

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Закоржевский Владимир Вячеславович

РАЗРАБОТКА СВС-ТЕХНОЛОГИЙ ПОРОШКОВ  
НИТРИДОВ Al, Si, Zr, Ti И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
д.т.н., профессор,  
чл. - корр. РАН Алымов М.И.

Черноголовка – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1.</b> Разработка научных и технологических основ получения порошков нитрида алюминия методом СВС.....	21
1.1. Нитрид алюминия: свойства, получение, применение.....	21
1.2. Получение микронных порошков нитрида алюминия.....	26
1.3. Получение субмикронного порошка нитрида алюминия.....	61
1.4. Технологические аспекты получения порошка нитрида алюминия повышенной чистоты для получения изотопа углерода <sup>14</sup> C.....	73
1.5. Влияние температуры синтеза на содержание кислорода в структуре нитрида алюминия.....	77
1.6. Разработка процесса СВС композиционного порошка на основе нитрида алюминия для спекания.....	91
<b>ГЛАВА 2.</b> Разработка СВС технологий порошков нитрида кремния.....	108
2.1. Нитрид кремния: структура, свойства, получение, применение.....	108
2.2. Синтез нитрида кремния с использованием газифицирующихся добавок.....	118
2.3. Синтез нитрида кремния с использованием газифицирующихся добавок и классифицированных порошков кремния.....	137
2.4. Синтез нитрида кремния с использованием классифицированных порошков кремния без газифицирующихся добавок.....	147
2.5. Разработка СВС технологии порошка альфа фазы нитрида кремния с равноосной формой частиц.....	158
2.6. Разработка СВС технологии композиционного порошка $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ·MgO..	174
<b>ГЛАВА 3.</b> Разработка СВС технологии азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов.....	202
3.1. Влияние начальных условий на содержание азота в продукте синтеза	203
3.2. Закономерности формирования фазового состава продуктов	

азотирования сплава ВнАл-1.....	205
3.3. Микроструктура азотированного сплава ВнАл-1.....	211
<b>ГЛАВА 4. Разработка СВС технологии порошка нитрида циркония.....</b>	<b>216</b>
4.1. Диаграмма состояния системы «цирконий-азот».....	216
4.2. Нитрид циркония: свойства, получение, применение.....	217
4.3. Закономерности СВС нитрида циркония.....	218
<b>ГЛАВА 5. Получение наноструктурированных порошков нитрида титана</b>	<b>237</b>
5.1. Диаграмма состояния системы «титан-азот».....	237
5.2. Нитрид титана: свойства, применение, получение.....	239
5.3. Закономерности СВС наноструктурированного порошка нитрида титана.....	241
<b>Общие выводы по работе.....</b>	<b>260</b>
<b>Условные обозначения.....</b>	<b>263</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>264</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>290</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Порошки нитридов благодаря сочетанию своих индивидуальных свойств нашли широкое применение в разных отраслях промышленности. Нитрид алюминия используется в электронной промышленности для производства теплопроводящей диэлектрической керамики, теплопроводящих клеев и компаундов. Нитрид кремния применяется для получения конструкционной и функциональной керамики, эксплуатируемой в условиях высоких температур и механических нагрузок, например, керамических подшипников, деталей теплового тракта газотурбинных двигателей, защитных чехлов термопар, пластин режущих инструментов, радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов и пр. Нитриды титана и циркония используются для нанесения износостойких, жаростойких и декоративных покрытий.

Открытие, сделанное в 1967 г. А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» стало основой нового метода получения неорганических соединений, который был назван самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1-3]. Особенность данного метода заключается в том, что синтез вещества осуществляется за счет взаимодействия компонентов исходной реакционной смеси с выделением энергии в режиме горения. В качестве горючего выступают металлы, а в качестве окислителя неметаллы, такие как углерод, бор, кремний, сера, азот, водород. Одним из первых направлений применения данного метода было получение керамических порошков, таких как карбиды, бориды, силициды, нитриды [4-8]. В дальнейшем, СВС-процессы были систематизированы и классифицированы на шесть технологических типов (ТТ) применения метода СВС [9, 10].

**ТТ-1. СВС в реакторе.** Продукт синтеза получается в виде спёка, который в дальнейшем подвергается дополнительной обработке: дроблению, измельчению, классификации, при необходимости химической обработке. Данный технологический тип направлен в основном на получение порошков. Однако, при получении лигатур, спёк может быть использован без измельчения.

**ТТ-2. СВС-спекание.** Сущность данной технологии заключается в формировании плотной заготовки изделия из исходной реакционной шихты. Условия проведения процесса должны обеспечить полное сохранение формы изделия с незначительным отклонением от исходных размеров. В ходе СВС происходит не только синтез соединения, но и спекание продукта.

**ТТ-3. Силовое СВС-уплотнение.** Процесс синтеза сочетается с приемами прессования. Горячие продукты горения подвергаются уплотнению для получения беспористого материала. Форма продуктов определяется видом матрицы или методом приложения нагрузки (прессование, экструзия, прокат, штамповка).

**ТТ-4. СВС-металлургия.** В этих методах используется высококалорийная шихта, позволяющая получать продукты горения в виде расплава, который может быть использован для литья. Процесс осуществляется в реакторах, (для получения слитков), на поверхности тела (нанесение покрытий), в устройствах центробежного действия (литые изделия и покрытия).

**ТТ-5. СВС-сварка.** Это процесс формирования неразъемного соединения высокотемпературных материалов, использующий выделяемую в результате СВС энергию и образующийся продукт. Процесс осуществляется в зазоре между изделиями, причем продукты горения являются сварочным материалом.

**ТТ-6. Газотранспортная СВС-технология.** Используется при получении тонких (толщиной 5-150 мкм) осажденных покрытий. Обработываемые детали и газотранспортный агент вводятся в шихту. В результате газотранспортного процесса, после прохождения волны горения, деталь покрывается тонким слоем конечного продукта.

Изначально получение порошков нитридов осуществляли в режиме фильтрационного горения шихт в газообразном азоте, в которых в качестве энергообразующего компонента использовали порошки таких химических элементов как Al, Ti, B, Si и др. В дальнейшем, было предложено в качестве азотирующего агента использовать не газообразный азот, а азид натрия. Применение твердого азотирующего агента позволило избежать фильтрационных затруднений

при синтезе нитридов. Кроме того, при разложении азидов натрия образуется металлический натрий, который является хорошим восстановителем. Это позволило в качестве исходного сырья использовать не порошки химических элементов, а более дешевые соли, обычно галогениды металлов. При реализации такого подхода синтез можно проводить при более низких температурах горения, чем из химических элементов. При этом продукт синтеза не спекается, что позволяет сразу после синтеза получать порошковые материалы. Процессы СВС с применением неорганических азидов были обозначены как СВС-Аз [11-14]. Однако порошки нитридов, получаемые по методу СВС-Аз загрязнены галогенидами натрия, что требует дополнительной обработки (отмывки) продукта синтеза для их удаления. Наиболее полная информация о возможностях технологии СВС-Аз изложена в монографии [15].

Другим направлением получения порошков тугоплавких соединений методом СВС, в том числе и нитридов, является магнийтермическое восстановление оксидов или галогенидов металлов. По данной схеме процесса горения одновременно происходит восстановление соли или оксида до металла и последующее его взаимодействие с другими компонентами шихты. В результате получается спёк полупродукта, который состоит из целевого продукта и оксида или галогенида магния. Данный способ получения порошков обозначен как СВС-М [16-18]. Преимуществом этого способа является использование дешевого сырья и возможность получения достаточно чистых порошков с широким диапазоном по дисперсности. Однако содержание синтезируемого соединения в полупродукте составляет 20-30 % масс. что снижает производительность процесса, а также требует дополнительной обработки в растворе кислоты или воде для удаления оксида или галогенида магния. Использование «мокрой» химии требует дополнительного оборудования для кислотного обогащения, что значительно усложняет и удорожает получение порошков методом СВС-М.

С точки зрения производительности процесса, синтез из химических элементов наиболее предпочтителен для получения порошков нитридов. Все стадии технологического процесса совершаются с сухими веществами, продукт

синтеза не требует дополнительной очистки. Такие недостатки как фильтрационные затруднения и высокие температуры горения можно минимизировать, оперируя такими параметрами как пористость шихты, содержание энергообразующего компонента, начальное давление азота, создание фильтрационных каналов в засыпке шихты и пр. Управление микроструктурой можно осуществлять за счет введения солевых добавок в состав шихты. Кроме того, можно использовать порошки исходных компонентов шихты с разной дисперсностью, что существенно влияет на параметры горения и соответственно характеристики продукта синтеза.

По сравнению с традиционными способами производства порошков нитридов, метод СВС имеет ряд преимуществ:

- не требуется дорогого специального оборудования, для проведения синтеза используется недорогой промышленный реактор СВС-30 с рабочим объемом 30 литров;
- гибкость производства, производительность одного реактора СВС-30 составляет от 2 до 10 кг нитрида за один синтез. Объем производства по технологии СВС определяется количеством реакторов и количеством синтезов за смену и не требует дополнительных затрат. При печном синтезе, чтобы обеспечить окупаемость, требуется полная загрузка печи и вывод ее на режим, с последующим ее охлаждением. Реактор СВС универсальный, что позволяет использовать один реактор для синтеза многих соединений. При печной технологии оборудование для синтеза проектируется только под одно соединение;
- низкие энергозатраты на проведение синтеза, поскольку синтез вещества осуществляется за счет тепла химической реакции и не требует подвода дополнительной энергии для нагревания реакционной смеси.

К недостаткам получения нитридов методом СВС из элементов можно отнести более высокую стоимость сырья, относительно высокое содержание примесей металлов в исходном сырье, ограниченные возможности по управлению процессом синтеза.

Указанные преимущества свидетельствуют о перспективности метода СВС для создания технологий получения порошков нитридов в режиме горения. В данной диссертации представлены результаты исследований получения порошков нитридов методом СВС, которые были использованы для разработки СВС технологий порошков нитридов из химических элементов.

### **Актуальность работы**

Порошки нитридов широко используются в разных отраслях промышленности в качестве исходного сырья. Материалы, получаемые из нитридов, применяются для создания наукоемких высокотехнологичных изделий. В настоящее время основными промышленными способами производства порошков нитридов являются печной и плазмохимический синтез. Так же в Японии разработана и применяется технология крупнотоннажного производства нитрида кремния методом синтеза и разложения диимида кремния [19, 20]. Организация производства порошков этими способами является очень затратной, так как требует больших капиталовложений на разработку и изготовление специального оборудования. Кроме того, сами технологические процессы требуют больших энергетических затрат, что в конечном итоге существенно повышает стоимость конечного продукта. Поэтому для окупаемости таких технологий, требуются достаточно большие объемы производства порошков. В отличие от традиционных способов получения порошков нитридов, метод СВС лишен этого недостатка. Синтез в режиме горения не требует дорогостоящего специального оборудования, экономически более выгоден за счет низких энергозатрат, высокой производительности, гибкости производства и простоте технологического цикла. Метод СВС позволяет проводить синтез карбидов, боридов, нитридов и др. используя одно и то же оборудование, реализуя процесс в широком диапазоне температур и давлений. Это дает возможность управлять процессом синтеза и получать порошки нитридов с заданными характеристиками. Указанные преимущества, а также научные и прикладные результаты, полученные за последние годы, позволяют считать, что метод СВС неорганических соедине-

ний является не только перспективным, но и уже хорошо зарекомендовавшим себя направлением при разработке технологии производства керамических порошков, в частности нитридов.

СВС метод очень подходит для развития в России собственной технологической базы получения тугоплавких керамических порошков, в том числе и нитридов в целях импортозамещения. На одном и том же оборудовании можно получать широкий ассортимент порошков. Это очень важно, особенно при небольших потребностях в порошках. СВС технологии экономически целесообразны при малых объемах производства, в отличие от печных технологий. Все указанные технологические и экономические достоинства метода СВС свидетельствуют о необходимости создания и развития в России отечественных СВС технологий получения тугоплавких керамических порошков, в том числе и нитридов.

### **Цель работы**

Целью работы является развитие научных и технологических основ получения порошков нитридов ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$ ) и композиций на их основе ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{AlN} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN-VN-V}_2\text{N}$ ) методом СВС, разработка научных методов и принципов управления морфологией, химическим и фазовым составом нитридов в процессах СВС, разработка СВС технологий порошков нитридов для их производства и практического применения в разных отраслях промышленности.

### **Задачи, решаемые в работе**

Для достижения заявленной цели, были поставлены и решены следующие задачи:

- экспериментальное изучение закономерностей фильтрационного горения шихт на основе  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ , а также  $\text{V}_3\text{Al}_2$  под давлением азота для получения соответствующих нитридов;
- изучение механизмов структурообразования и фазообразования при проведении СВС нитридов с солевыми и оксидными добавками;
- разработка методов управления морфологией частиц продуктов синтеза;

- разработка методов получения микронных и субмикронных порошков нитридов;
- разработка научных основ управления химическим и фазовым составом продуктов синтеза;
- создание СВС технологий для получения порошков нитридов с широким диапазоном свойств по химическому, фазовому и морфологическому составу;
- разработка технологий СВС композиционных порошков на основе нитридов кремния и алюминия;
- изготовление и испытание опытных партий порошков нитридов.

**Научная новизна** заключается в подробном изучении закономерностей процессов СВС при горении шихт на основе Al, Si, Zr, Ti, а также сплава ВнАл-1 ( $V_3Al_2$ ) под давлением азота в промышленном реакторе СВС и использовании полученных результатов для разработки СВС технологий получения порошков нитридов.

1. Разработаны научные основы управления морфологией частиц и фазовым составом нитрида кремния. Изучено влияние солевых добавок на механизм структурообразования и фазообразования. Показано, что управление морфологией частиц нитрида кремния можно осуществлять за счет введения в состав шихты солевых легкоплавких или газифицирующихся добавок (ГД). Установлено, что при введении в состав шихты ГД синтез нитрида кремния происходит в основном через газовую фазу с образованием частиц нитрида кремния в виде нитевидных кристаллов. При использовании легкоплавких солевых добавок (ЛСД) газофазный механизм подавляется благодаря образованию жидкой пленки на поверхности частиц кремния. При этом, формируются частицы равноосной формы.
2. Впервые изучено влияние температуры синтеза и примеси кислорода на формирование фазового состава при синтезе нитрида кремния и композиции  $Si_3N_4 \cdot MgO$ . Установлено, что при содержании примеси кислорода в исходном сырье более 2,0 %масс. температура фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода значительно снижается. При использовании чистых по кислороду компонентов

шихты температурный диапазон синтеза альфа-фазы нитрида кремния возрастает до 1800 °С.

3. Впервые показано, что при использовании классифицированных порошков кремния синтез альфа-фазы нитрида кремния можно осуществлять без участия ГД.
4. Впервые показано, что при использовании субмикронных порошков кремния температура горения шихты может быть ниже температуры плавления кремния, а процесс азотирования реализуется в диффузионном режиме (объемное тление) характерном для печного способа азотирования порошка кремния. Впервые был реализован синтез альфа фазы нитрида кремния без участия солевых добавок при температуре ниже температуры плавления кремния.
5. Разработаны научные основы управления морфологией частиц нитрида алюминия. Установлено, что использование ГД позволяет синтезировать нитрид алюминия с частицами равноосной или игольчатой формы.
6. Впервые предложен механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия. Показано, что образование субмикронных частиц нитрида алюминия происходит при организации горения пленок жидкого алюминия на поверхности частиц разбавителя.
7. Впервые изучено влияние ГД на содержание примеси кислорода в нитриде алюминия. Установлено, что при введении в состав шихты 1-2 %масс.  $\text{NH}_4\text{F}$  можно снизить содержание примеси кислорода в порошке  $\text{AlN}$  до 0,2-0,3 %масс.
8. Впервые изучено влияние температуры синтеза на содержание примеси кислорода, растворенной в структуре нитрида алюминия. Установлено, что поверхностная примесь кислорода в процессе СВС внедряется в кристаллическую структуру нитрида алюминия. Также установлено, что при введении в состав шихты фтористого аммония происходит очистка кристаллической решетки (КР)  $\text{AlN}$  от растворенного в ней кислорода.

9. Впервые разработаны научно-технологические основы получения композиционных порошков (КП)  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  на основе нитрида алюминия. Установлено, что при синтезе композиций происходит образование алюминатов иттрия, что способствует частичной очистке кристаллической решетки  $\text{AlN}$  от растворенного кислорода.
10. Впервые изучены закономерности горения шихт на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР с размером частиц менее 700 мкм. Определено оптимальное содержание порошка циркония в шихте как 60 %масс. Установлено, что для предотвращения коалесценции частиц циркония в зоне прогрева, необходимо использовать разбавитель с размером частиц менее 40 мкм. Впервые разработана СВС технология порошка нитрида циркония с чистотой 99,5 %масс.
11. Впервые изучены закономерности фазообразования при азотировании сплава ВнАл-1 ( $\text{V}_3\text{Al}_2$ ). Показано влияние начальных условий синтеза на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что при наличии фильтрационных затруднений продукт синтеза может иметь многофазный состав:  $\text{AlN-V}_2\text{N}$ ,  $\text{AlN-VN-V}_2\text{N}$ ,  $\text{AlN-VN-V}_2\text{N-V}$ . В отсутствие фильтрационных затруднений происходит полное азотирование до  $\text{AlN-VN}$ . Впервые разработана технология азотирования сплава ВнАл-1.
12. Впервые изучены закономерности горения порошка титана в азоте в присутствии хлористого аммония. Показано, что азотирование порошков титана в режиме горения с участием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  можно осуществлять при температурах значительно ниже температуры плавления титана. Разработана методика получения наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана.

### **Практическая значимость работы**

На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны технологии СВС получения нитрида алюминия пяти марок для различных областей применения. Разработаны технические условия ТУ 24.45.30-353-04860509-2019 Порошок нитрида алюминия СВС. Разработана технология по-

лучения субмикронного порошка нитрида алюминия. Разработаны технические условия ТУ 1798-338-04860509-2011 Порошок нитрида алюминия СВС субмикронный. Разработана технология СВС композиционного порошка со спекающей добавкой на основе нитрида алюминия общего состава  $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$ . Организовано изготовление опытных партий порошков нитрида алюминия разных марок, в количестве до 1500 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Постоянными потребителями порошков, получаемых по разработанным технологиям являются: АО «НПП «Исток» им. Шокина» г. Фрязино, ОАО «Плутон» г. Москва, АО «ГНИИХТЭОС» г. Москва, ООО «НТЛ Полисил-М» г. Москва, АО «Институт реакторных материалов» г. Заречный, АО «РКЦ «Прогресс» г. Самара, АО «НПП «Салют» г. Н. Новгород.

Разработаны технологии получения порошков альфа-фазы нитрида кремния ( $\alpha-Si_3N_4$ ) с волокнистой и равноосной формой частиц. Разработаны технические условия на эти порошки. ТУ 23.49.12 366-04860509-2021 Нитрид кремния (альфа) СВС, ТУ 24.45.30-365-04860509-2021 Нитрид кремния (альфа) равноосный СВС.

Разработана технология СВС получения композиционного порошка  $\alpha-Si_3N_4-MgO$ . Разработаны технические условия ТУ 1798-340-04860509-2013 Ультрадисперсные композиционные порошки на основе нитрида кремния (альфа) СВС. Разработана Технологическая инструкция ТИ 340-2012 Получение ультрадисперсных композиционных порошков на основе нитрида кремния (альфа) СВС. Налажено изготовление опытных партий порошков нитрида кремния, в количестве до 130 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Основным потребителем данных порошков является АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск.

Разработана технология СВС нитрида циркония и получения классифицированного порошка нитрида циркония, фракция 40-50 мкм, для плазменного нанесения жаростойких покрытий. Разработаны технические условия ТУ 1798-349-04860509-2016 Нитрид циркония СВС. Разработана технологическая ин-

струкция ТИ 348-2015 Получение порошка нитрида циркония в реакторе СВС-30. Налажено производство классифицированного порошка нитрида циркония, в количестве 200 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Потребителем классифицированного порошка нитрида циркония является АО «Воткинский завод» г. Воткинск.

Разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 ( $V_3Al_2$ ). Азотированный сплав (V-Al-N) используется в качестве азотирующего агента, при получении азотсодержащих лигатур с высоким содержанием азота, которые применяются для получения высокопрочных титановых сплавов. Разработаны технические условия ТУ 1761-052-25087982-2011 Азотированный сплав ванадий - алюминий. На АО «Уралредмет» проведены испытания азотированного сплава и внедрение его в технологию производства азотсодержащих лигатур для титановых сплавов. В ИСМАН организовано производство азотированного сплава до 4000 кг/год. Потребитель АО «Уралредмет» г. Верхняя Пышма.

Разработана методика получения наноструктурированного и субмикронного порошка нитрида титана.

По разработанным СВС технологиям в ИСМАН осуществляется производство вышеуказанных порошков нитридов для практического применения по заказам предприятий потребителей.

### **Основное оборудование и методы исследования**

Поскольку конечной целью данной работы являлось разработка промышленной СВС технологии, исследования проводили на промышленном реакторе СВС объемом 30 литров с полной загрузкой всего объема реакционной лодочки. Масса шихты составляла от 4 до 10 кг, в зависимости от ее пористости. Все операции с порошками производили в вытяжных шкафах. Компоненты шихты взвешивали на электронных весах с точностью 2 г. Смешивание шихты, а также предварительное измельчение осуществляли с помощью шаровых мельниц в барабанах объемом 12-16 литров. Дробление продуктов синтеза осуществляли в щековых дробилках ДЛЩ-80. При проведении исследований с

нитридом алюминия, для минимизации привнесения примесей использовали барабан, футерованный полиуретаном, и мелющие тела из керамики нитрида алюминия. Для классификации порошков использовали вибросита или струйную мельницу Hosokawa Alpine с приставкой классификатора 50АТР. Тонкое измельчение порошков также осуществляли на струйной мельнице Hosokawa Alpine с пневматическим измельчителем 100AFG. Сушку исходных компонентов шихты и продуктов синтеза, при необходимости производили в электрических сушильных шкафах.

Для получения достоверных результатов, были использованы традиционные, проверенные методы исследования СВС процессов и изучения продуктов синтеза. Для измерения температур и скоростей горения использовали термопарный метод (термопары ВР5/ВР20). Запись температурных кривых осуществляли с помощью блока аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с соответствующим компьютерным и программным обеспечением. Для изучения исходных материалов и продуктов синтеза были использованы методы рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, методы химического анализа, определение удельной поверхности методом БЭТ, гранулометрического состава порошков с помощью лазерного анализатора частиц. Регистрацию рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Морфологию продуктов синтеза исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss SMT AG Company. Гранулометрический состав порошков определяли с помощью лазерного анализатора «MicroSizer 201». Удельную поверхность определяли методом БЭТ по адсорбции азота с помощью прибора «Сорби-М» с точностью  $\pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

### **Положения, выносимые на защиту**

Результаты экспериментальных исследований по влиянию газифицирующихся и легкоплавких солевых добавок, дисперсности порошка кремния, примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав и процессы структурообразования при синтезе нитрида кремния и композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  в режиме фильтрационного горения.

Результаты экспериментальных исследований закономерностей синтеза нитрида алюминия, формирование химического и морфологического состава, механизма образования субмикронных частиц нитрида алюминия при горении алюминия в тонких пленках, влияние солевых и оксидных добавок на миграцию примеси кислорода при СВС нитрида алюминия и композиции  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ .

Результаты экспериментальных исследований по горению шихт на основе порошков циркония разной дисперсности в азоте, выбор сырья и оптимальные параметры синтеза.

Результаты экспериментальных исследований по азотированию сплава ВнАл-1 ( $\text{V}_3\text{Al}_2$ ), закономерности формирования фазового состава продуктов горения в условиях свободной фильтрации азота и фильтрационных затруднений.

Результаты экспериментальных исследований влияния хлористого аммония на параметры горения порошков титана при низком давлении азота, химический состав продуктов синтеза и процессы структурообразования.

СВС технологии получения порошков нитридов алюминия, кремния, циркония, разработанные на основе экспериментальных исследований горения шихт на основе Al, Si, Zr, Ti, а также азотированного сплава ВнАл-1 ( $\text{V}_3\text{Al}_2$ ) под давлением азота и методика получения наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана.

СВС технологии получения композиционных порошков  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MgO}$ , результаты их испытаний и применения для создания конструкционной и функциональной керамики.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались на Российских и международных конференциях. На V Международном симпозиуме по СВС (Москва, Россия, 1999), VII Международном симпозиуме по СВС, (Краков, Польша, 2003), VIII международном симпозиуме по СВС (Калгари, Италия, 2005г.), четвертой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, получение» (Жуковка, Крым, Украина, 2006г.), пя-

той международной конференции “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (Жуковка, Крым, Украина. 2008г.), На X международном симпозиуме по СВС (Цахкадзор, Армения, 2009г.), шестой международной конференции “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (п. Понизовка, Крым, Украина, 2010г.), XI международном симпозиуме по СВС (Анависсос, Аттика, Греция 2011г.), седьмой международной конференции “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (п.г.т. Кацивели, Крым, Украина, 2012г.), XXV всероссийской конференция «Современная химическая физика» (г. Туапсе 2013г.), VI международной конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения НППМ» (Волгоград, Россия 2014 г.), VI международном симпозиуме «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (NEPCAP 2014) (Сочи, Лоо, Россия, 2014г.), XX Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». (г. Обнинск, Россия, 2013г.), на XIII международном симпозиуме по СВС (СВС-2015), (Анталия, Турция, 2015г.), XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». (г. Обнинск, Россия, 2016г.), на XIV международном симпозиуме по СВС (СВС-2017), (Тбилиси, Грузия, 2017г.), Международной конференции «СВС-50», приуроченной к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» Черноголовка, Россия, 2017, Международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» SCPM-2018. (Черноголовка, Россия, 2018), XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, (Moscow, Russia, 2019). XXII международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, Россия, 2019). XXXII всероссийской конференции «Современная хи-

мическая физика» (г. Туапсе 2020г). 12-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (г. Минск, Беларусь 2021г). XXXIII всероссийской конференции «Современная химическая физика» (г. Туапсе 2021г). А также на ежегодных конкурсах научных работ ИСМАН.

**По материалам диссертации получено десять патентов:**

1. Патент № 2137708 Российская Федерация. Способ получения нитрида кремния с повышенным содержанием альфа-фазы: заявлен 13.03.1998. / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский, Л.П. Савенкова, Т.И. Игнатьева.
2. Патент № 2149824 Российская Федерация. Нитрид кремния с повышенным содержанием альфа-фазы: заявлен 13.03.1998. / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский, Л.П. Савенкова, Т.И. Игнатьева.
3. Патент №2061653 Российская Федерация. Способ получения нитрида металла: заявлен 10.06.1996. / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Н.С. Махонин, Л.П. Савенкова, В.В. Закоржевский.
4. Патент РФ №2091300 Российская Федерация. Способ получения нитрида алюминия: заявлен 27.06.1997 / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский, Л.П. Савенкова, Т.И. Игнатьева.
5. Патент № 2144010 Российская Федерация. Способ получения теплопроводной керамики на основе нитрида алюминия: заявлен 10.01.2000. / С.Ю. Шаривкер, И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский, В.П. Кобяков.
6. Патент № 2422246 Российская Федерация. Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов: заявлен 25.03.2010 / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, А.Я Дубровский, А.В. Зелянский, И.П. Паздников, В.И. Чумарёв.
7. Патент № 2531179 Российская Федерация. Способ получения нитрида алюминия в режиме горения: заявлен 28.03.2013. / И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский.

8. Патент № 2550882 Российская Федерация. Способ получения альфа фазы нитрида кремния методом СВС: заявлен 15.04.2015. / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская.
9. Патент № 2556931 Российская Федерация. Способ получения композиционных порошков на основе альфа фазы нитрида кремния методом СВС: заявлен 19.06.2015. / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская.
10. Патент № 2571757 Российская Федерация. Композиционный порошок на основе нитрида кремния: заявлен 25.11.2015. / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, И.Ю. Келина, Л.А. Чевыкалова, И.Л. Михальчик, А.В. Аракчеев.

Порошки нитридов, полученные по разработанным автором СВС технологиям, были представлены на международных и Российских выставках, где были удостоены следующих наград:

Международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед 2004» диплом и золотая медаль за разработку «Порошок СВС нитрида алюминия».

V Московский международный салон инноваций и инвестиций 2005г. диплом и серебряная медаль за разработку «Порошок СВС нитрида алюминия».

VI Московский международный салон инноваций и инвестиций 2006г. диплом и бронзовая медаль за разработку «Порошок СВС нитрида алюминия». Международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед 2006» диплом и золотая медаль за разработку «Порошок нитрида алюминия и теплопроводные изделия из него».

6-я международная специализированная выставка «Лаборатория Экспо 2008» диплом и медаль за разработку «Порошок СВС нитрида алюминия».

XV Юбилейный международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед 2012» диплом и бронзовая медаль за разработку «Азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов».

В 2010г. автор награжден дипломом и медалью лауреата премии губернатора Московской области «За достижения в области науки» (28 декабря 2010г.).

В 2019 году Решением Экспертного совета Минпромторга России ведущему научному сотруднику ИСМАН кандидату технических наук Закоржевскому Владимиру Вячеславовичу назначена стипендия за выдающиеся достижения в создании прорывных технологий и разработке современных образцов ВВСТ в интересах обеспечения обороны страны и безопасности государства.

В 2021 году ведущему научному сотруднику ИСМАН Закоржевскому Владимиру Вячеславовичу благодарность Губернатора Московской области «За многолетний добросовестный труд, высокий профессионализм и плодотворную научную деятельность в области естественных и технических наук».

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 32 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе Web of Science и Scopus, получено 10 патентов РФ. Материалы диссертации докладывались и опубликовались в трудах 22 международных и российских конференциях.

### **Личный вклад соискателя**

Автор осуществлял анализ литературных данных, постановку задач и разрабатывал план исследований по теме диссертации. Лично выполнял экспериментальную часть работы, проводил обработку, анализ и обобщение полученных результатов, создание научно-технических отчетов. Определял оптимальные технологические параметры синтеза и переработки продуктов синтеза. Участвовал в разработке технологической и технической документации. В большинстве публикаций по теме диссертации является основным автором.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, а также приложений на 11 страницах. Список цитированной литературы состоит из 262 наименований. Объем диссертации составляет 300 страниц. Диссертация содержит 28 таблиц и 184 рисунка.

## ГЛАВА 1. Разработка научных и технологических основ получения порошков нитрида алюминия методом СВС

### 1.1. Нитрид алюминия: свойства, получение, применение

Нитрид алюминия имеет гексагональную решетку типа вюрцита. В соединениях со структурой типа вюрцита каждый атом металла окружен четырьмя атомами неметалла, расположенными на равных расстояниях от него по вершинам правильного тетраэдра. На каждый атом алюминия приходится четыре равноценные связи, каждая из которых осуществляется  $s$ - $p$  электронами, поступающими по одному от каждого атома азота. Такие связи ковалентного типа, упрочненные наложенными на них ионными связями, приводят к высокой жесткости решетки. Это определяет малое значение коэффициента теплового расширения, высокие значения модуля упругости, характеристической температуры и фононной составляющей теплопроводности. В нитриде алюминия это несколько искажено. Сжатие тетраэдра вдоль оси  $c$  приводит к некоторому изменению правильного тетраэдрического расположения связей Al-N. Поэтому структура решетки нитрида алюминия немного отличается от идеальной структуры вюрцита. Отличие состоит в том, что у нитрида алюминия отношение  $c/a = 1,600$  вместо идеального 1,633, а расстояние Al – N вдоль тригональной оси вместо 0,386 равно 0,376 Å. Значение периодов решетки в зависимости от чистоты продукта по кислороду колеблется в пределах,  $a = 3,10-3,13$ ;  $c = 4,93-4,9816$  Å [21]. Хотя строение кристаллической решетки нитрида алюминия и отличается от идеальной, тем не менее он имеет очень высокий коэффициент теплопроводности, равный 320 Вт/(м·К) при 20 °С для монокристалла [22] и низкий коэффициент теплового расширения, равный  $\sim 4,3 \cdot 10^{-6}/\text{К}$  в интервале температур 20-200 °С, высокое электрическое сопротивление ( $>10^{13}$  Ом·см) и небольшую константу диэлектрических потерь (8,8 при 1 МГц) [23].

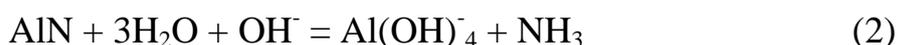
Азот практически не растворим ни в жидком, ни в твердом алюминии. При взаимодействии алюминия с азотом, образуется только стехиометрическое соединение AlN. Чистый порошок нитрида алюминия имеет белый цвет. Моно-

кристаллы прозрачны. В присутствии оксикарбида алюминия (4-7 %масс.) нитрид алюминия приобретает голубоватую окраску. Теоретическая плотность 3,26 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления составляет около 2500 °С при атмосферном давлении и сопровождается его разложением. Порошок нитрида алюминия является достаточно активным веществом. При хранении на открытом воздухе он адсорбирует пары воды и затем при хранении медленно разлагается с выделением аммиака и образованием оксигидроксида алюминия. При нагревании в 50 % растворе серной кислоты нитрид алюминия полностью разлагается за 4 дня по реакции:



При изучении взаимодействия порошка нитрида алюминия, полученного методом СВС с разбавленной соляной кислотой (0,05N и 0,025N) при 20 °С, было обнаружено, что продолжительность растворения порошка зависит от его чистоты по кислороду. Более высокое содержание кислорода увеличивает длительность растворения порошка нитрида алюминия [24].

Концентрированные горячие растворы щелочей разлагают нитрид алюминия с выделением аммиака:



Керамика из нитрида алюминия значительно более устойчива к действию кислот и щелочей чем порошок. Она устойчива при кипячении к концентрированной серной кислоте, трудно поддается воздействию кипящих азотной и соляной кислот. Устойчивость возрастает в разбавленных кислотах и растворах щелочей [25]. Керамика из нитрида алюминия обладает высокой стойкостью к окислению, (на воздухе до температуры 1400 °С), инертна по отношению ко многим расплавам металлов и солей [26].

Благодаря своим, свойствам, нитрид алюминия нашел широкое применение для создания различных диэлектрических теплопроводящих материалов для электроники и электротехники, заменив токсичный оксид бериллия. В электронике (подложки микросхем, платы высокоэнергетических устройств), в электротехнике (электроизоляторы и детали нагревательных печей) [27]. Высо-

кая коррозионная стойкость к расплавам металлов и солей позволяет использовать его для изготовления тиглей, например, для очистки, и выращивания монокристаллов арсенида галлия [28]. Помимо этого, порошок нитрида алюминия используется как основа для приготовления теплопроводящих компаундов и клеев, которые используются при изготовлении электронных приборов [29,30].

Наиболее распространенными способами промышленного производства нитрида алюминия является прямое азотирование порошка алюминия [31] и карботермическое восстановление оксида алюминия в атмосфере азота [32]. Оба эти метода используют дорогостоящее оборудование, являются технологически энергоемкими и длительными по времени. Технологический цикл, помимо непосредственно синтеза, включает в себя дополнительную обработку нитрида алюминия. При прямом азотировании порошка алюминия синтез осуществляется ступенчато, в течение нескольких часов с постоянным увеличением температуры до 1300 °С. Образующийся нитрид алюминия частично спекается с образованием агломератов. Вокруг не прореагировавших частиц алюминия образуется пленка AlN, которая затрудняет дальнейшее азотирование. Поэтому требуется промежуточное измельчение спека и дополнительный цикл азотирования, для того чтобы достичь максимальной степени превращения. После окончательной тепловой обработки нитрид алюминия измельчают и классифицируют. Основные примеси углерод, кремний и железо вносятся с исходным алюминием и при измельчении. При карботермическом синтезе, процесс азотирования также осуществляется в печи, при температурах 1500-1700 °С в течение нескольких часов. Конечный продукт загрязнен углеродом. Для удаления непрореагировавшего углерода производится дополнительная обработка в окислительной среде при температуре 800 °С, с последующим нагреванием продуктов синтеза в вакууме для отгонки кислорода. Карботермический метод позволяет получить хорошо спекаемый порошок нитрида алюминия с удельной поверхностью 2,5-4,0 м<sup>2</sup>/г.

Наиболее чистыми по содержанию примесей металлов являются порошки, полученные методом карботермического восстановления оксида алюминия.

Это объясняется использованием очень чистого исходного сырья. Параметры порошков нитрида алюминия, выпускаемые промышленностью, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики порошков нитрида алюминия от основных мировых производителей

Производитель	Химический состав, %масс.					$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	d <sub>50</sub> , мкм
	O <sub>2</sub>	Fe	C	Si	Ca		
ART, grade A 100	1,5-2,0	-	-	0,1-0,2	-	2,5-4,0	1 - 2
ART, grade A 200	1,1	0,1	0,1	0,1	-	2,5	1,6
H. C. Starck, grade C азотирование порошка алюминия	1,7	0,005	0,07	0,1-0,2	-	3,7	1,2
Toyo Aluminum, grade UF	1,0	0,005	0,03	0,006	-	4,3	2,0
Dow Chemical Co. grade XUS35548 карботермический	0,93	0,0015	0,05	0,0091	0,009	2,9	1,5
Dow Chemical Co. grade XUS35544	1,18	0,0013	0,05	0,0053	0,02	3,3	1,35
Tokuyama Soda, grade E карботермический способ	0,83	0,0005	0,027	0,0011	0,0015	3,3	1,0
Tokuyama Soda, grade H	0,83	0,0012	0,021	0,0043	0,023	2,6	1,13
Tokuyama Soda, grade F	0,9	0,001	0,06	0,003	0,008	3,2-3,5	1,4

Метод СВС может являться альтернативой как более простой и дешевый способ производства нитрида алюминия. Работы по синтезу нитрида алюминия методом СВС ведутся довольно длительное время [33]. В зависимости от области применения используются порошки с разными характеристиками по химическому и гранулометрическому составу. Наиболее сложным и приоритетным направлением является получение хорошо спекаемого порошка нитрида алюминия, для производства теплопроводящей диэлектрической керамики.

Электрофизические свойства алюмонитридной керамики во многом зависят

от характеристик исходного порошка нитрида алюминия и режима спекания. Основными факторами являются чистота исходного порошка нитрида алюминия по кислороду [22,34,35], чистота по примесям катионов металлов [36-38], гранулометрический состав, а также наличие спекающих добавок [37]. Кислород - наиболее определяющая примесь, особенно та его часть, которая растворена в кристаллической структуре нитрида алюминия. При замещении атомов азота атомами кислорода в кристаллической решетке AlN, образуются вакансии алюминия из-за различия в валентности между кислородом и азотом. Образование вакансий алюминия приводит к рассеиванию фононов и таким образом понижает теплопроводность керамики из AlN [39].

Исследования показали, для того чтобы получить керамику с теплопроводностью более 170 Вт/(м·К) общее содержание примеси кислорода в порошке AlN не должно превышать 0,8-0,9 %масс. а в кристаллической решетке не более 0,4 %масс [40,41]. Значительным фактором, влияющим на теплопроводность керамики, является плотность исходной заготовки, подготовленной для спекания. Уплотнение AlN порошка сильно зависит от размера и формы частиц. Как показали исследования по уплотнению и спеканию порошков со средним размером частиц в пределах 0,7-4,4 мкм при температурах от 1600 °С до 2000 °С наилучшим образом уплотняются самые тонкие порошки. Кроме того, при спекании, прессовки из мелких порошков достигают максимальной плотности при более низких температурах и за более короткое время [42,43]. Важно, чтобы частицы AlN не присутствовали в виде конгломератов и имели равноосную форму близкую к сферической. Наиболее оптимальным по содержанию кислорода и размеру частиц является порошок AlN производства Tokuyama Corporation (Япония), средний размер частиц  $d_{50}=1$  мкм и удельная поверхность 2,6-3,5 м<sup>2</sup>/г. Спекание такого порошка при температуре 1850 °С в течение 3 часов и последующем 2-х часовом отжиге при 1800 °С позволяет получить керамику с теплопроводностью 160-170 Вт/(м·К).

Для изготовления теплопроводящих клеев, герметиков и заливных компаундов требуются порошки нитрида алюминия с полидисперсным распре-

лением и максимальным размером частиц до 30-40 мкм. Для обеспечения максимальной теплопроводности компаундов, частицы AlN должны присутствовать в виде кристаллитов, а не спеченных конгломератов. Оптимальное распределение частиц обеспечивает наиболее плотную упаковку в компаунде.

Для изготовления высокотемпературных неорганических клеев используется порошок нитрида алюминия с частицами субмикронного размера и удельной поверхностью более 15 м<sup>2</sup>/г. Благодаря высокой удельной поверхности в клеевой композиции нитрид алюминия является отвердителем.

Таким образом, в зависимости от области применения требуются порошки нитрида алюминия с разными характеристиками по химическому и морфологическому составу. Для разработки технологии СВС высококачественных порошков нитрида алюминия, с заданными характеристиками (химический состав, размер и форма частиц), были изучены закономерности синтеза AlN в промышленном реакторе СВС с объемом 30 литров и разработаны научные методы управления процессом структурообразования и химического состава.

## **1.2. Получение микронных порошков нитрида алюминия**

В первых работах по синтезу нитрида алюминия были получены порошки нитрида алюминия с осколочной формой частиц и размером кристаллитов 2-20 мкм. Для их получения была использована шихта состава Al+AlN в разных пропорциях [11]. Продукт синтеза представлял собой жесткий спёк, который состоял из частично спеченных частиц нитрида алюминия. Позже в состав шихты начали вводить разрыхляющую добавку хлористого аммония в количестве 1-2 %масс. Это позволило получать более мягкий спёк нитрида алюминия и существенно облегчить такие технологические операции переработки спёка как дробление и измельчение [44]. В дальнейшем, в практику синтеза нитрида алюминия была введена добавка фтористого аммония [45]. Как показали исследования, солевые добавки оказывают более существенное влияние на процесс синтеза нитрида алюминия, чем снижение твердости спёка.

Основными характеристиками нитрида алюминия, получаемого при синтезе, являются химическая чистота (содержание основного вещества и приме-

сей), удельная поверхность, размер и форма частиц. Для порошка нитрида алюминия важными параметрами также являются средний диаметр частиц ( $d_{50}$ ) и гранулометрический состав. Поскольку частицы AlN в процессе синтеза образуют конгломераты, то средний размер синтезированных частиц лучше определять исходя из величины удельной поверхности порошков или визуально по результатам электронной микроскопии.

### **Влияние начальных условий на параметры синтеза и характеристики нитрида алюминия**

Синтез порошков в режиме горения осуществляется за счет тепла химической реакции взаимодействия компонентов шихты, в результате которой образуется целевой продукт. Формирование химического, морфологического и фазового состава зависит от начальных условий синтеза. Поскольку синтез протекает в замкнутом объеме реактора, то управлять процессом синтеза при горении шихты нельзя. Таким образом, параметры синтеза и соответственно характеристика конечного материала зависят от начальных условий, таких как состав шихты, пористость, давление азота, наличие регулирующих добавок и т.д. Начальные условия синтеза определяют параметры синтеза, такие как температура горения, скорость горения, состав газовой атмосферы и влияют на механизм структурообразования.

Исследования горения смесей порошков алюминия и нитрида алюминия разного состава под давлением азота показали, что удельная поверхность и соответственно размер синтезированных частиц AlN в основном зависит от состава шихты, но определяется температурой синтеза, рисунок 1, [46]. Как видно из рис.1, наибольшее значение удельной поверхности получено при минимальном содержании алюминия в шихте при температуре горения ( $T_{гор}=1477$  °С). Далее с ростом температуры синтеза удельная поверхность резко снижается и достигает минимального значения при содержании алюминия в шихте 50 %масс. и температуре горения около 2700 °С, которая превышает температуру плавления AlN под давлением азота [47-49]. Таким образом, изменение удельной поверхности нитрида алюминия связано с влиянием температуры синтеза

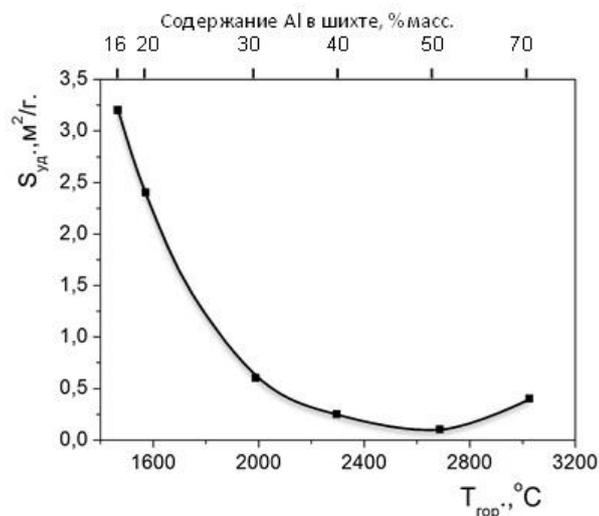
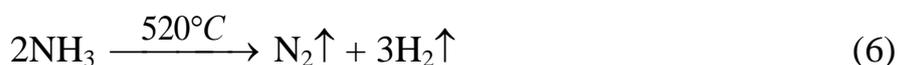
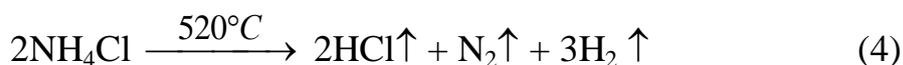


Рисунок 1 – Влияние температуры синтеза на удельную поверхность нитрида алюминия

на размер и форму частиц AlN. Образование частиц AlN при синтезе без добавок происходит по механизму «пар-кристалл» (ПК). В соответствии с механизмом азотирования (ПК), размер частиц AlN определяется порцией испаренного алюминия от капли жидкого алюминия и регулируется температурой горения [50]. При СВС AlN температуру горения можно регулировать разными способами: начальное давление азота, содержание порошка алюминия в шихте, наличие и количество солевых добавок. Исследования показали, что влияние начального давления азота на температуру горения наиболее эффективно проявляется в присутствии газифицирующихся добавок. На рисунке 2 показано влияние начального давления азота на температуру горения шихт разного состава. Синтез AlN с участием NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>F сопровождается сублимацией и разложением этих веществ в зоне прогрева и ведет к существенному снижению температуры горения в зависимости от их содержания. Реакции разложения добавок:



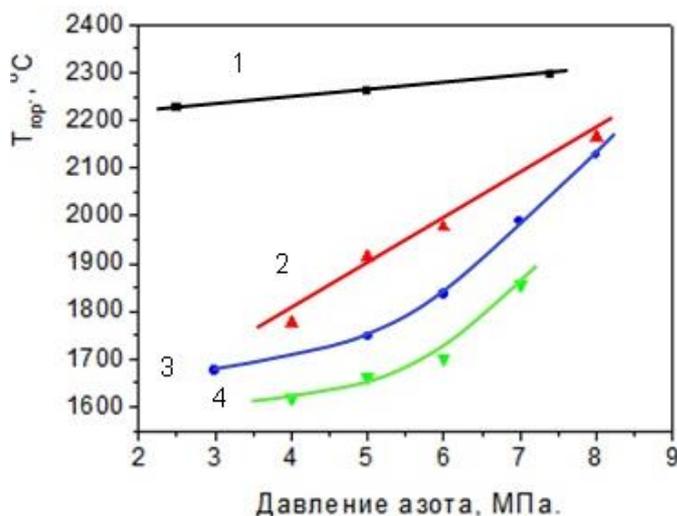


Рисунок 2 – Влияние начального давления азота на температуру горения при разном содержании солевых добавок в шихте. 1 - без солей; 2 -  $\text{NH}_4\text{F} = 4\%$  масс.; 3 -  $\text{NH}_4\text{Cl} = 5\%$  масс.; 4 -  $\text{NH}_4\text{Cl} = 10\%$  масс. Содержание алюминия в шихте 40 % масс

Роль добавок заключается не только в отборе тепла при газификации и их разложении, но и во влиянии газообразных продуктов разложения на доступ азота к фронту горения, что ведет к снижению скорости горения, рисунок 3.

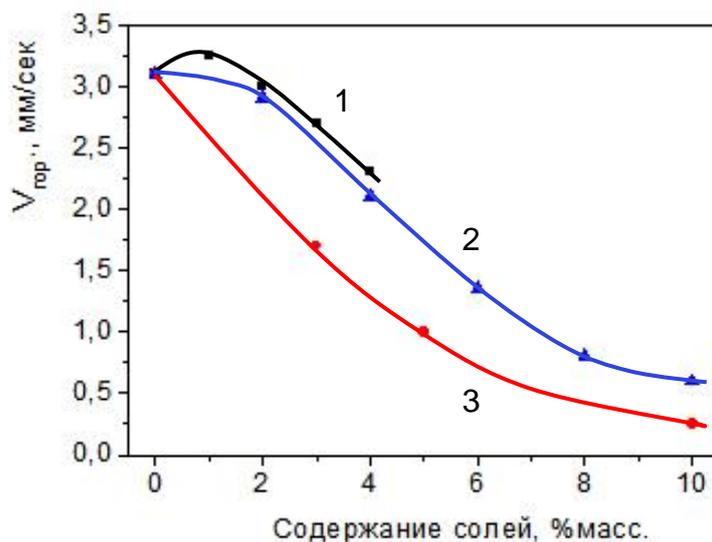


Рисунок 3 – Влияние солевых добавок на скорость горения шихты нитрида алюминия.  $P_{азота} = 6$  МПа. 1 -  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 2 -  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$ , соотношение 1:1; 3 -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Содержание алюминия в шихте 40 % масс

Наиболее эффективным способом регулирования температуры горения является содержание порошка алюминия в шихте. Изменяя содержание алюми-

ния в шихте можно регулировать температуру синтеза независимо от начального давления азота и количества ГД, рисунок 4. Наибольший эффект по регулированию (снижению) температуры горения достигается при изменении количества порошка алюминия в сочетании с ГД. При этом наличие ГД в сочетании с высоким, более 40 %масс., содержанием алюминия в шихте приводит к резкому снижению температуры и скорости горения ввиду возникновения фильтрационных затруднений, возникающих перед фронтом горения из-за влияния газообразных продуктов разложения ГД. При этом возможно неоднородное азотирование по высоте слоя шихты, а режим горения шихты может измениться от послойного к поверхностному. Изменение режима горения зависит от пористости шихты, начального давления азота, содержания алюминия и ГД в шихте. Однако при оптимальном соотношении ГД и порошка алюминия в шихте можно также провести синтез при низких температурах и скоростях горения, избегая фильтрационных затруднений и обеспечивая полное азотирование. Таким образом, можно реализовать синтез нитрида алюминия при одинаковых температурах изменяя соотношение алюминия и ГД в шихте. При снижении доли алюминия и соответственно ГД в шихте возрастает содержание инертного разбавителя, что ведет к уменьшению выхода товарного продукта. При увеличении доли ГД в шихте, также можно увеличить долю порошка алюминия в

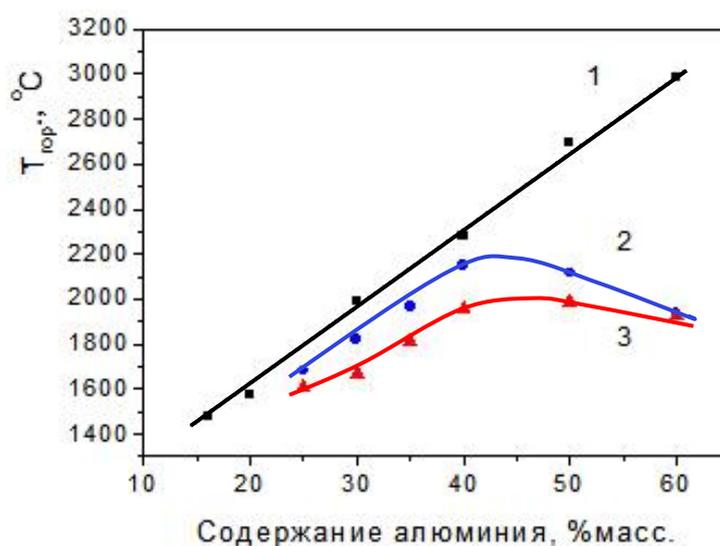


Рисунок 4 – Влияние содержания алюминия в шихте на температуру горения. Содержание ГД в шихте: 1 - без солей; 2 - 3 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ + 3 %масс.  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 3 - 5 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$

шихте, что ведет к увеличению выхода целевого продукта.

Если при синтезе AlN без ГД удельная поверхность зависит только от температуры синтеза, то есть от содержания порошка алюминия в шихте, то, как показано выше при введении в состав шихты ГД температуру синтеза в широком диапазоне можно регулировать начальным давлением азота и количеством газифицирующихся добавок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ). В этом случае удельная поверхность нитрида алюминия зависит не только от температуры горения, но и от наличия и количества ГД. На рисунке 5 показана зависимость удельной поверхности AlN от начального давления азота при разном содержании хлористого аммония в шихте. Как видно из рисунка наибольшее значение удельной поверхности  $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$  было получено при содержании в шихте 10 %масс. хлористого аммония и 40 %масс. порошка алюминия, при относительно низком начальном давлении азота 4 МПа. Температура горения составила  $1617 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, при синтезе AlN с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на величину удельной поверхности продукта синтеза влияет не только температура горения, но и количество ГД, что связано с влиянием продуктов разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на механизм структурообразования. Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено

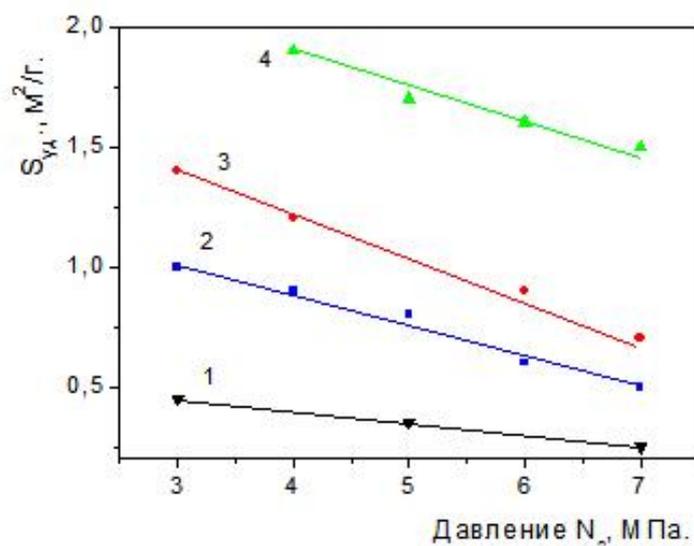
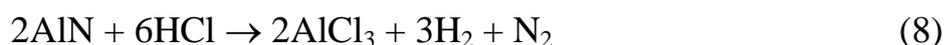
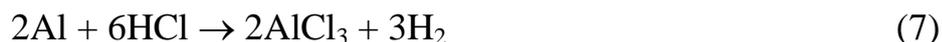


Рисунок 5 – Зависимость удельной поверхности AlN от начального давления азота, для разного содержания хлористого аммония в шихте:

- 1) без солей; 2) 3 %масс; 3) 5 %масс; 4) 10 % масс. Содержание порошка алюминия в шихте  $\text{Al} = 40 \text{ %масс}$

что при проведении синтезов с высоким, более 5 %масс., содержанием хлористого аммония образуется хлористый алюминий, который в виду низкой температуры сублимации частично концентрируется в объеме спёка и оседает на холодных стенках реактора. Это создает определенные трудности в обслуживании реактора при постоянной работе. Также в спёке зафиксирована фаза  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Образование хлористого алюминия, проходит по следующим реакциям:



Реакция 7 протекает перед фронтом горения после разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Реакция 8 реализуется в процессе остывания продукта синтеза. Поскольку хлористый алюминий и хлористый аммоний имеют относительно низкие температуры газификации (180 °С и 338 °С, соответственно), то видимо накопление их в  $\text{AlN}$  осуществляется по реакции (8) и за счет конденсации из газовой фазы во время остывания спёка. Наиболее интенсивные пики фаз  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{AlCl}_3$  были зафиксированы в приповерхностном слое спёка толщиной 1 см. Накопление хлоридов в спёке также подтвердилось с помощью химического анализа. В таблице 2 представлены данные о содержании хлора в порошках  $\text{AlN}$  в зависимости от условий их синтеза.

Таблица 2 – Содержание хлора в порошках нитрида алюминия

Содержание добавки в шихте, %масс.	Начальное давление азота, МПа.		
	4,0	5,0	7,0
	Содержание хлора в порошках $\text{AlN}$ , %масс.		
3	0,071	-	0,055
5	0,32	0,09	0,084
10	1,1	0,46	0,2

Если при использовании хлористого аммония побочными продуктами разложения являются газообразные вещества ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), то при введении в шихту добавки фтористого аммония образуется фтористый алюминий, кото-

рый частично испаряется и конденсируется на холодных стенках реактора, а основная его часть остается в объеме спека AlN.



При синтезе AlN с участием фтористого аммония также происходит рост удельной поверхности продукта синтеза при снижении начального давления азота и содержания алюминия в шихте. Однако увеличение добавки  $\text{NH}_4\text{F}$  более 2,5 %масс. ведет к снижению удельной поверхности AlN, рисунок 6, хотя по результатам исследований методом электронной микроскопии установлено, что размер частиц уменьшается. Это связано с увеличением доли  $\text{AlF}_3$ , который, остается в спеке AlN и распределяется в пространстве между частицами AlN с образованием плотных, беспористых конгломератов. В связи с этим удельная поверхность продукта синтеза мало зависит от размера частиц AlN.

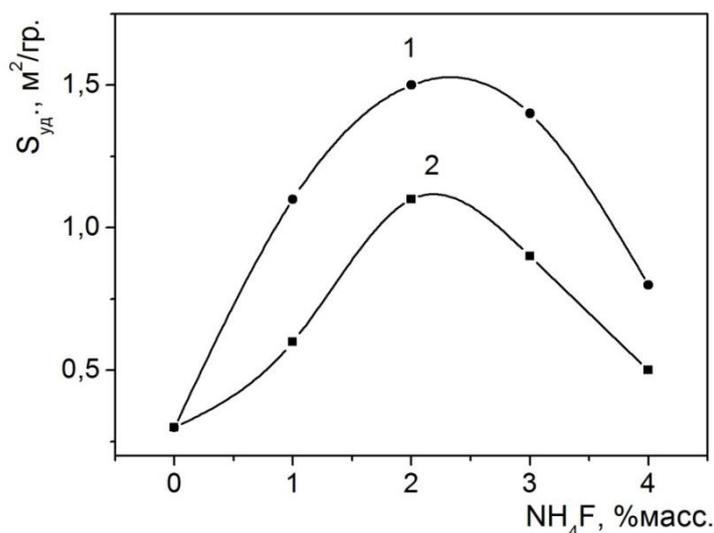


Рисунок 6 – Зависимость удельной поверхности AlN от содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте. 1 –  $P_{\text{азота}} = 3 \text{ МПа}$ ; 2 –  $P_{\text{азота}} = 5 \text{ МПа}$ . Содержание алюминия в шихте 40 %масс

Однако, если при использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  регулировать температуру синтеза изменением начального давления азота и/или содержанием алюминия в шихте при постоянном содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте не более 3 %масс, удельная поверхность AlN возрастает с понижением начального давления азота, рисунок 7, а доля  $\text{AlF}_3$  в AlN, как показали результаты РФА, снижается. Установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения СВС технологии получения порошков

нитрида алюминия микронного диапазона (до 10 мкм) является комплексное использование хлористого и фтористого аммония. С одной стороны, такой подход позволяет увеличить общее содержание ГД и тем самым максимально

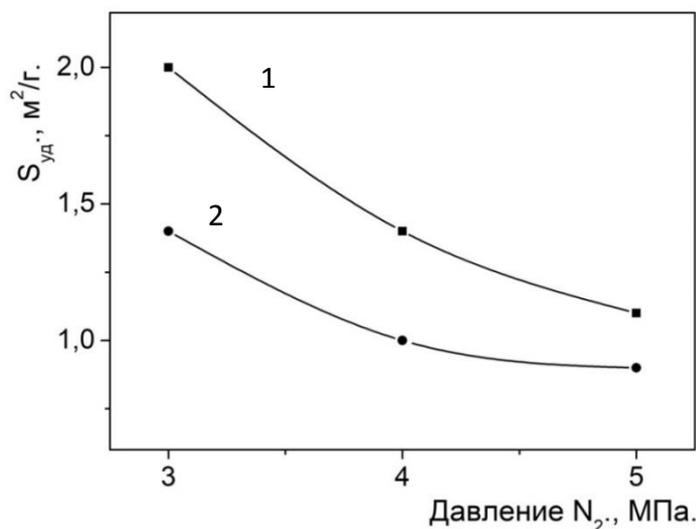


Рисунок 7 – Зависимость удельной поверхности AlN от начального давления синтеза 1- Al = 30 %масс; 2- Al = 40 %масс. Содержание NH<sub>4</sub>F в шихте 3 %масс

снизить температуру горения, с другой стороны снизить негативное влияние AlCl<sub>3</sub> и AlF<sub>3</sub> описанное выше.

Изучение совместного влияния ГД с общим содержанием до 10 %масс. показало, что с увеличением доли NH<sub>4</sub>F в шихте от 1 до 5 % масс. удельная поверхность AlN снижается, рисунок 8.

Рентгенофазовый анализ порошков AlN, полученных с использованием солевых добавок в равных долях не показал наличие фазы AlF<sub>3</sub>. Таким образом, с точки зрения чистоты продукта синтеза целесообразно использовать солевую добавку, в которой бы содержание фтористого аммония было меньше или равно содержанию NH<sub>4</sub>Cl. Экспериментально было установлено, чтобы не загрязнять спёк AlN фторидом и хлоридом алюминия, максимальное содержание ГД в шихте не должно превышать 6 %масс. Однако уменьшение доли ГД в шихте до 6 %масс. и менее ведет к существенному увеличению размера частиц нитрида алюминия и соответственно снижению удельной поверхности в виду роста температуры горения, что неприемлемо при получении тонкодисперсных по-

рошков для спекания, рисунок 9. Дальнейшие исследования показали, что увеличение удельной поверхности и чистоты порошков нитрида алюминия возможно и целесообразно обеспечивать путем одновременного снижения начального давления азота, уменьшения доли ГД и порошка алюминия в шихте.

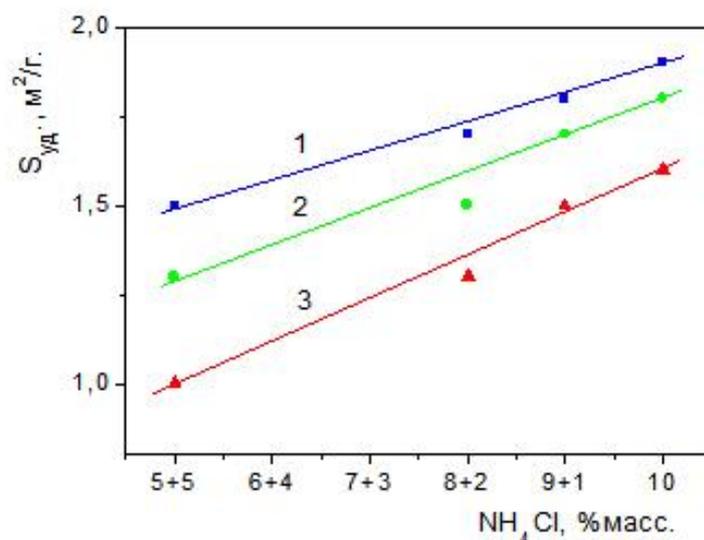


Рисунок 8 – Влияние соотношения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  на удельную поверхность нитрида алюминия при разном давлении азота: 1-  $P_{\text{азота}}=4$  МПа; 2-  $P_{\text{азота}}=5$  МПа; 3-  $P_{\text{азота}}=6$  МПа. Содержание алюминия в шихте 40 %масс

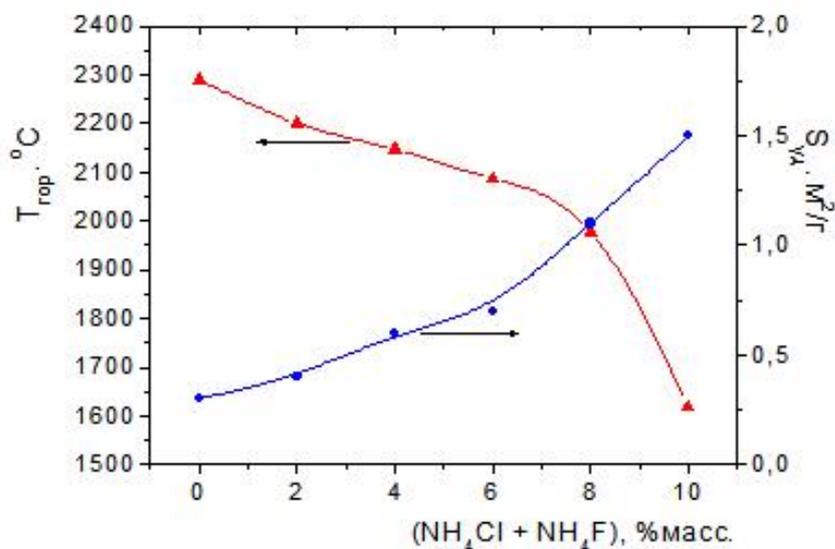


Рисунок 9 – Зависимость удельной поверхности  $\text{AlN}$  и температуры горения от содержания солей в шихте. Соотношение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  как 1:1.  $P_{\text{азота}}=6$  МПа. Содержание алюминия в шихте 40 %масс

те. При снижении содержания порошка алюминия в шихте до 16 %масс. и ГД до 2 %масс., данный подход позволил синтезировать нитрида алюминия с

удельной поверхностью  $2,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , рисунок 10-1. Синтез проводился при начальном давлении азота  $2,5 \text{ МПа}$  и на пределе горения по содержанию алюминия в шихте. После предварительного измельчения в шаровой мельнице и последующего диспергирования на струйной мельнице, удельная поверхность порошка  $\text{AlN}$  составила  $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , рисунок 10-2. Такой порошок подходит для целей спекания, однако горение шихты такого состава нестабильно и сопровождается недогоранием по периферии. С точки зрения технологии производства наиболее оптимальным является состав с содержанием алюминия  $20\text{-}22 \text{ \%масс.}$  После измельчения спёков  $\text{AlN}$  синтезированных при таких начальных условиях на струйной мельнице, были получены порошки с удельной поверхностью  $3,0\text{-}3,2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

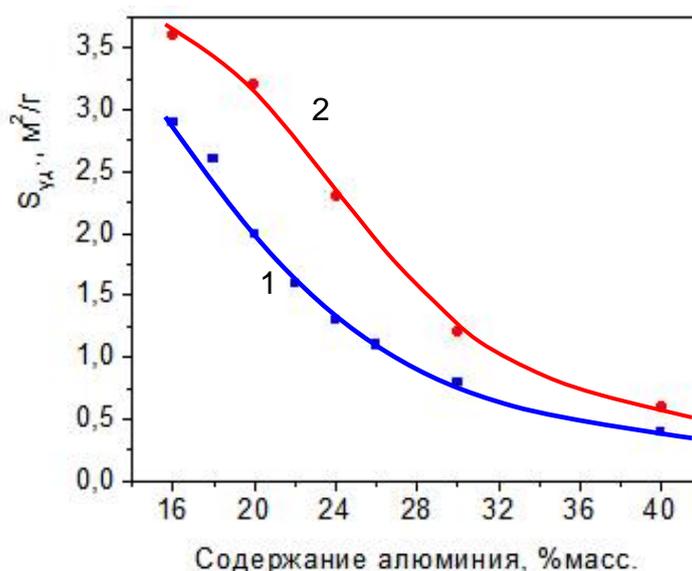


Рисунок 10 – Зависимость удельной поверхности  $\text{AlN}$  после синтеза-1 и диспергирования на струйной мельнице-2, от содержания порошка алюминия в шихте.  $P_{\text{азота}}=2,5 \text{ МПа}$ . Содержание ГД:  $1 \text{ \%масс.}$   $\text{NH}_4\text{Cl}+1 \text{ \%масс.}$   $\text{NH}_4\text{F}$

Помимо содержания порошка алюминия в шихте и ГД, на удельную поверхность и соответственно на размер частиц нитрида алюминия влияет дисперсность исходного порошка алюминия [51, 52].

Для определения влияния дисперсности порошка алюминия на удельную поверхность  $\text{AlN}$  была проведена серия экспериментов с минимальным содержанием порошка алюминия в шихте ( $16 \text{ \%масс.}$ ). Для экспериментов были использованы промышленные порошки алюминия марки АСД-1, АСД-4, АСД-6 с

разной дисперсностью. Средний диаметр частиц,  $d_{50}$ , соответственно составляет 17-20 мкм., 5-7 мкм., 3-4 мкм. Содержание ГД в шихте изменяли от 2 до 5 %масс. при соотношении 1÷1. Для приготовления шихты на каждый последующий эксперимент использовался порошок нитрида алюминия от предыдущего синтеза. Для повышения гомогенности шихты проводилось измельчение продукта синтеза в шаровой мельнице, шарами из карбида вольфрама в течение 1 часа, с целью разрушения конгломератов AlN, которые образуются при синтезе. На рисунке 11 показана зависимость удельной поверхности AlN от дисперсности порошка алюминия и содержания ГД. Как видно из рисунка 11, наиболее тонкие порошки AlN образуются при использовании самого мелкого порошка алюминия, марки АСД-6, в сочетании с газифицирующимися добав-

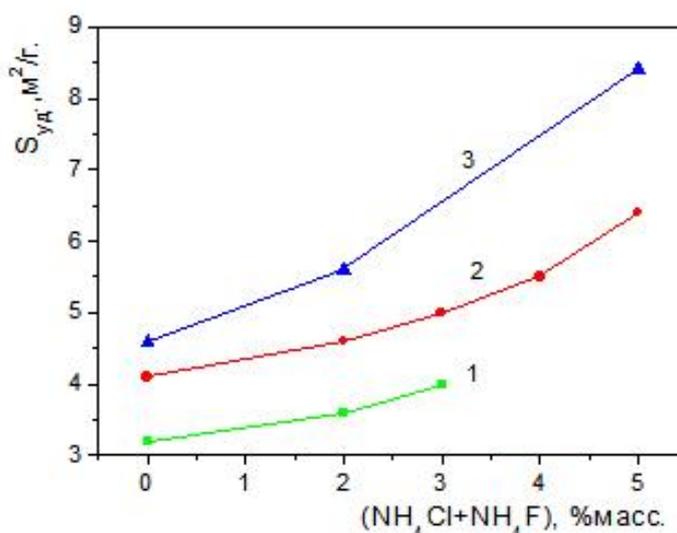


Рисунок 11 – Зависимость удельной поверхности нитрида алюминия от дисперсности порошка алюминия и содержания ГД после разрушения конгломератов. Содержание алюминия в шихте 16 %масс.;  $P_{азота}=2-2,5$ МПа. 1 - АСД-1; 2 - АСД-4; 3 - АСД-6

ками. Шихта на основе порошка алюминия марки АСД-1 с содержанием более 3 %масс. ГД не воспламенялась. Следует отметить, что горение смесей с максимальным содержанием ГД сопровождалось недогоранием шихты по периферии и остановкой горения. Это связано с накоплением продуктов разложения ГД в объеме реактора и снижением скорости горения до величины, при которой теплоотвод в объем реактора превышает тепловыделение при горении шихты.

При горении шихт, указанных на рисунке 11 минимальная скорость горения для всех марок порошков алюминия составила 0,12-0,15 мм/с.

Для получения порошков нитрида алюминия высокого качества очень важно знать влияние условий синтеза на наличие в продукте синтеза таких примесей как кислород, железо, кремний. Очевидно, что содержание примесей в нитриде алюминия зависит от чистоты исходного сырья, таблица 3. В порошке алюминия кислород присутствует на поверхности частиц в виде оксидной пленки. Железо и кремний распределены в объеме частиц. В нитриде алюминия примесь кислорода присутствует на поверхности зерен AlN в виде оксигидрооксида алюминия (AlOOH) и частично растворена в кристаллической решетке.

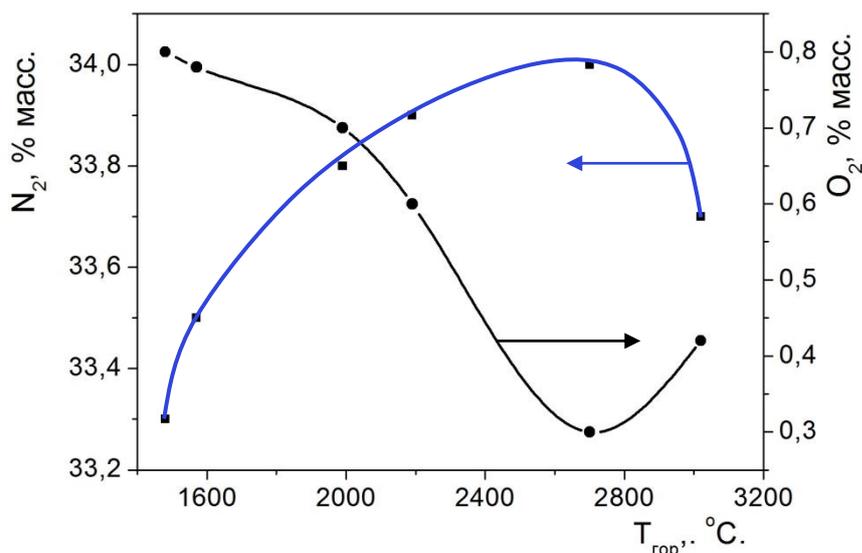
Таблица 3 – Содержание примесей в исходном сырье для СВС нитрида алюминия

№ п/п	Наименование сырья	Кислород, %масс.	Железо, %масс.	Кремний, %масс.
1	Порошок алюминия марки АСД-1 ТУ 1791-007-49421776-2011	0,1-0,13	0,06-0,12	0,06-0,12
2	Порошок алюминия марки АСД-4 ТУ 48-5-226-87	0,26	0,08-0,15	0,08-0,12
3	Порошок алюминия марки АСД-6 ТУ 1791-007-49421776-2011	0,4-0,5	0,09-0,11	0,08-0,12
4	Порошок алюминия марки ПАД-1СТО 22436138-006-2006	0,17-0,26	0,1-0,16	0,09-0,12
5	Порошок алюминия марки ПА-ВЧ ТУ 1791-99-020-98	0,04-0,08	0,0017-0,0028	0,003-0,005
6	Азот технический 1-й сорт	0,4 %об.	-	-

Помимо этого, важными факторами являются условия синтеза и возможность привнесения примесей при переработке спека AlN в порошок. Полнота азотирования порошка алюминия зависит от начальных параметров синтеза таких как начальное давления азота, содержание порошка алюминия в шихте, наличие и количество ГД, пористость шихты, дисперсность порошка алюминия.

Изучение влияния условий синтеза в системе Al-AlN-N<sub>2</sub> на примесный состав показало, что степень превращения алюминия в нитрид возрастает с

увеличением доли алюминия в шихте и достигает максимальной величины при содержании алюминия в шихте 50 %масс. ( $T_{\text{гор.}}=2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), рисунок 12. Одновременно с ростом степени превращения отмечается снижение содержания примеси кислорода до 0,3 %масс., которая достигает минимального значения при содержании алюминия в шихте 50 %масс. Небольшой прирост кислорода



Риснок 12 – Влияние температуры синтеза на содержание азота и кислорода в нитриде алюминия

при увеличении доли алюминия в шихте до 70 %масс, связан с увеличением доли свободного алюминия и его частичном окислении при взаимодействии с кислородом воздуха во время переработки спёка. Снижение содержания примеси кислорода в AlN с ростом температуры синтеза, происходит в связи с образованием летучих субоксидов алюминия. Остаточный кислород, растворен в структуре нитрида алюминия. Содержание железа в нитриде алюминия мало зависит от основного состава шихты и, следовательно, температуры синтеза. Наличие примеси железа определяется чистотой исходных компонентов и при-внесением железа при выполнении технологического цикла. В отличие от при-меси железа содержание примеси кремния в порошках AlN снижается с ростом температуры синтеза.

В таблице 4 показано содержание кремния в порошках AlN в зависимости от температуры синтеза, при использовании порошка алюминия с различной чистотой по кремнию.

Таблица 4 – Влияние температуры синтеза на чистоту AlN по кремнию

Содержание Si в порошке алюминия, %масс.	Температура синтеза, °С				
	1570	1707	1755	1870	2100
ПА-ВЧ 0,003	0,0015	-	0,0005	н/о	н/о
АСД-1 0,1	-	0,07	-	0,065	0,05

Привнесение примеси кремния в целевой продукт во время технологического цикла не обнаружено.

Газифицирующиеся добавки также оказывают влияние на примесный состав нитрида алюминия. Влияние хлористого аммония и начального давления азота на содержание кислорода в AlN показано на рисунке 13. Как видно из рисунка, содержание примеси кислорода снижается с ростом начального давления азота и, соответственно, с увеличением температуры горения. В данном случае, наиболее оптимальным режимом синтеза является использование шихты с

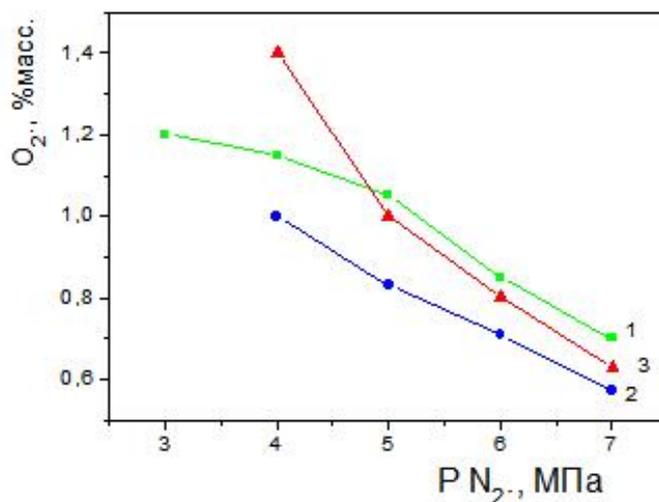


Рисунок 13 – Влияние хлористого аммония на содержание примеси кислорода в зависимости от начального давления азота. Содержание NH<sub>4</sub>Cl в шихте: 1- 3 %масс; 2 - 5 %масс; 3 - 10 %масс

5%масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Резкое увеличение содержания кислорода при введении 10 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , связано наличием значительного количества (более 1 %масс.) хлористого алюминия в продукте синтеза, который в силу своей высокой гигроскопичности интенсивно поглощает влагу из атмосферы, что в конечном итоге ведет к частичному гидролизу  $\text{AlN}$  в процессе переработки спёка.

Анализ исходной шихты и продуктов синтеза на содержание железа показал, что во всех случаях участие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  способствовало снижению доли Fe в  $\text{AlN}$ . Наиболее заметно это проявляется при высоком (6-7 МПа) начальном давлении азота. В зависимости от концентрации примеси железа в исходной шихте и условий синтеза изменялся цвет налета на стенках реактора и спёке, от светло-желтого до коричневого. Окрашивание налета происходит за счет образования  $\text{FeCl}_3$ . Влияние давления азота на содержание Fe в продукте синтеза связано с влиянием давления азота на температуру горения. В таблице 5 приведены обобщенные результаты по влиянию условий синтеза на содержание примеси железа в  $\text{AlN}$ .

Таблица 5 – Влияние добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и давления азота на содержание железа в порошках нитриде алюминия

Содержание $\text{NH}_4\text{Cl}$ в шихте, % масс.	Начальное давление азота, МПа.	Убыль Fe в спёке $\text{AlN}$ от содержания Fe в шихте, % отн.
3	7	51,5
3	6	48,9
3	5	27,1
3	4	21,0
5	7	54,7
5	6	43,6
5	5	32,4
10	7	26,2
10	6	17,0
10	5	11,4

Влияние фтористого аммония на чистоту синтезируемого  $\text{AlN}$  по кислороду показано на рисунке 14. Как видно из рисунка 14 введение уже 1 %масс  $\text{NH}_4\text{F}$  в

шихту позволяет эффективно влиять на чистоту AlN по кислороду. Снижение примеси кислорода происходит благодаря взаимодействию в зоне прогрева оксидной пленки на частицах порошка алюминия с фтороводородом, образовавшимся при разложении фтористого аммония и ее газификации по реакции:



Оксигидроксид алюминия, который присутствует на поверхности частиц нитрида алюминия, также взаимодействует с фтороводородом с образованием паров воды и фтористого алюминия.



Использование  $\text{NH}_4\text{F}$  позволяет синтезировать нитрид алюминия с низким со-

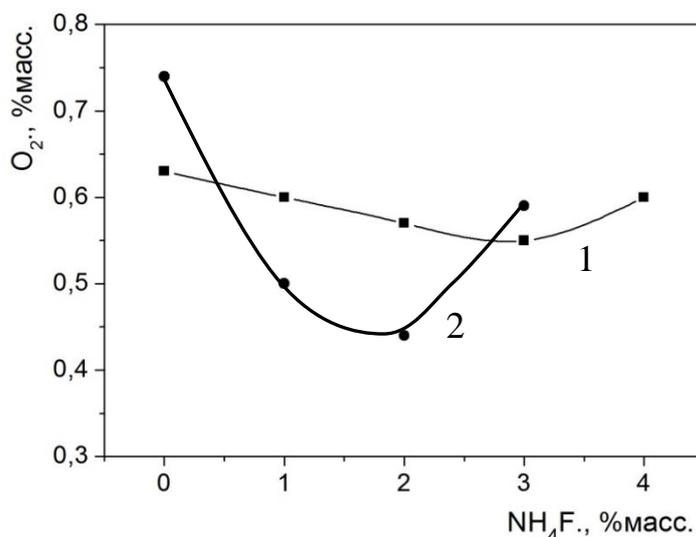


Рисунок 14 – Влияние фтористого аммония на содержание примеси кислорода. 1- Содержание Al в шихте=40 %масс.  $P_{\text{азота}}=5$  МПа.

2 - Содержание Al в шихте=30 %масс.  $P_{\text{азота}}=4$  МПа

держанием примеси кислорода в диапазоне температур от 1600 до 2200 °С. Это особенно важно при организации низкотемпературных режимов синтеза, что позволяет получать мелкодисперсный порошок нитрида алюминия с низким содержанием примеси кислорода. Такого результата не удалось достигнуть при использовании хлористого аммония. Однако при увеличении доли  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте более 2 %масс. происходит снижение содержания азота в продукте синтеза. Это связано с накоплением  $\text{AlF}_3$  в AlN и наблюдается при многократном проведении синтезов с добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$ . Таким образом, чтобы получить чистый, од-

нофазный продукт содержание  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте не должно превышать 1-2 %масс. Влияние фтористого аммония в количестве 1-4 %масс. на содержание примеси железа и кремния не обнаружено.

Изучение влияния и роли каждой из добавок на примесный состав показало, что хлористый аммоний снижает содержание примеси железа. Использование фтористого аммония позволяет значительно снизить содержание примеси кислорода. Для повышения качества порошков нитрида алюминия были проведены исследования по синтезу  $\text{AlN}$  с одновременным применением хлористого и фтористого аммония. Целью исследований являлось изучение влияния на химический состав  $\text{AlN}$  при совместном введении в шихту добавок  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , а также их соотношения.

Исследования показали, что при введении в состав шихты до 10 %масс. ГД в соотношении 1÷1 и содержании алюминия в шихте 45-50 %масс. содержание примеси кислорода составляет около 0,5 %масс. При этом по мере увеличения доли ГД в шихте содержание азота плавно снижается от 33,80 до 33,25 %масс. из-за накопления в продукте синтеза фтористого и хлористого алюминия. При снижении доли порошка алюминия в шихте до 25-30 %масс. и до 6 %масс. ГД, наблюдалось резкое снижение примеси кислорода до 0,25 - 0,3 %масс. и увеличение содержания азота до 33,9 %масс., рисунок 15. Как видно из рисунка 15, наиболее чистый  $\text{AlN}$  был получен при небольшом, 2-3 %масс., содержании ГД в шихте и начальном давлении азота 4 МПа. Дополнительно были проведены исследования по влиянию соотношения хлористого и фтористого аммония на основной и примесный состав нитрида алюминия. Содержание фтористого аммония составляло 1 или 2 %масс., а хлористого аммония изменялось от 1 до 5 %масс., содержание алюминия в шихте 25-30 %масс., рисунок 16. Как видно из рисунка 16, наиболее чистый по кислороду нитрид алюминия получается при содержании в шихте 2-3 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1 %масс.  $\text{NH}_4\text{F}$ , низком содержании алюминия и относительно низком начальном давлении азота. Хотя при таких начальных параметрах синтеза, температура горения

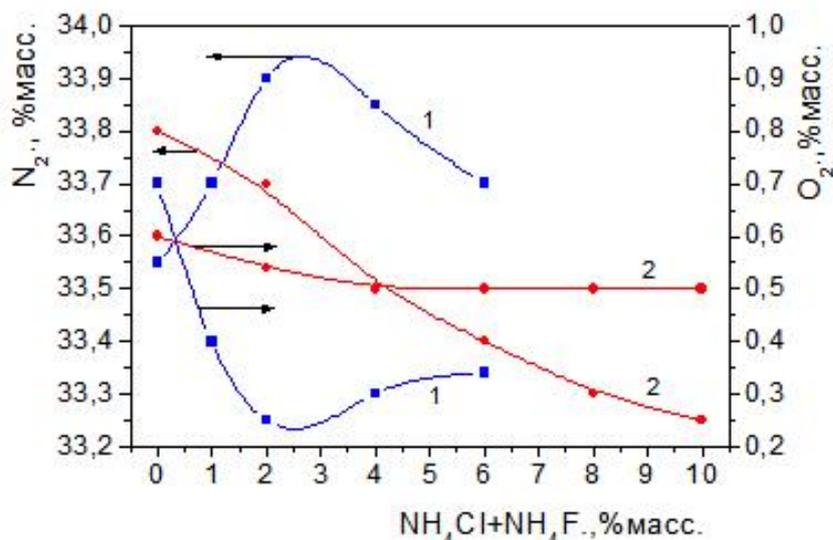


Рисунок 15 – Влияние ГД при соотношении 1÷1 на содержание азота и кислорода в продукте синтеза. 1 - Содержание Al в шихте=25-30 % масс.; P<sub>азота</sub>=4 МПа. 2 – Содержание Al в шихте=45-50 % масс.; P<sub>азота</sub>=7 МПа

составляет 1600-1800 °С, продукт синтеза имеет минимальное содержание примеси кислорода. Низкое содержание кислорода объясняется невысокой скоростью горения, что способствует более полной реализации химических реакций по удалению кислорода. Таким образом, можно отметить, что при использовании солевых добавок, чистота AlN по кислороду определяется количеством и соотношением NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>F и имеет оптимальные параметры, которые были определены и показаны на рисунке 16. Серия экспериментов по синтезу нитри-

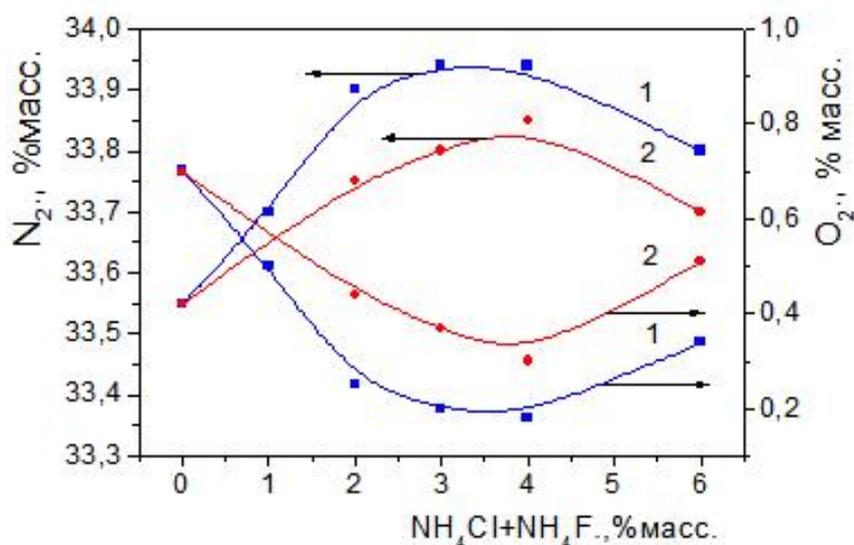


Рисунок 16 – Влияние соотношения хлористого и фтористого аммония на содержание азота и кислорода в продукте синтеза. Al=25-30 % масс.; P<sub>азота</sub>=4 МПа. 1- NH<sub>4</sub>F=1 % масс.; 2- NH<sub>4</sub>F=2 % масс

да алюминия в оптимальном режиме, в которой были получены порошки AlN с содержанием кислорода 0,2-0,3 %масс. была сопряжена с некоторыми техническими трудностями, связанными с сохранением AlN от привнесения примеси кислорода. Чтобы обеспечить стабильную и высокую чистоту AlN по кислороду все технологические операции необходимо проводить в сухой инертной атмосфере, поскольку нитрид алюминия хорошо адсорбирует пары воды из атмосферы и впоследствии подвергается гидролизу при переработке и хранении с образованием AlOOH [53,54]. Влияние атмосферного фактора на содержание и прирост кислорода в AlN не так значительно при содержании кислорода в AlN более 0,5 %масс. Многолетними наблюдениями установлено, что в летний период получить порошок нитрида алюминия с низким содержанием примеси кислорода гораздо сложнее чем зимой, в виду высокой влажности воздуха.

### **Влияние пористости шихты на параметры синтеза и характеристики продукта синтеза**

Синтез нитрида алюминия осуществляется в системе «твердое-газ». Для полного сгорания шихты необходимо обеспечить доступ достаточного количества азота к фронту горения. Скорость потребления азота зависит от содержания алюминия в шихте. Подвод азота к фронту горения регулируется такими параметрами как давление азота, пористость шихты и высота слоя шихты на подложке. При полной загрузке, высота засыпки шихты на лодочку составляет 120-130 мм. При изучении влияния пористости шихты на параметры синтеза и характеристики продукта синтеза основное внимание было уделено двум основным технологическим параметрам, которые имеют большое практическое значение и могут оказать сильное влияние на качество продукта синтеза. К ним относятся начальное давление азота и содержание алюминия в шихте.

Экспериментально установлено, что при синтезе AlN без ГД, пористость шихты изменяется от 84 до 55 % в зависимости от состава шихты и дисперсности порошка алюминия. С увеличением доли алюминия в шихте, пористость

шихты уменьшается. Это объясняется повышением температуры горения и как следствие увеличением размеров кристаллитов, образованием спеченных конгломератов и усадкой спёка. При измельчении такого спёка образуется крупнокристаллический порошок AlN. Установлено, что при увеличении доли алюминия в шихте от 20 до 50 % масс. насыпная относительная плотность порошка нитрида алюминия используемого для разбавления шихты возрастает от 22 до 46 %, а пористость шихты приготовленного на основе такого разбавителя уменьшается от 80 до 60 %.

При исследовании влияния пористости и состава шихты на скорость горения, установлено, что при содержании в шихте 50 % и 70 % масс. порошка алюминия, пористости шихты 62 и 55 % и начальном давлении азота 7 МПа максимальная скорость горения равна около 3 мм/с, рисунок 17(1-2). Продукт синтеза имел неоднородную структуру, содержал непрореагировавший алюминий, который коалесцировал в капли размером 0,5-2 мм. Причиной этого является высокое содержание алюминия в шихте и низкая пористость, это создает дефицит азота у фронта горения, и способствует возникновению фильтрационных затруднений и изменению режима горения от послойного к поверхностному, неполному сгоранию алюминия, что проявляется в неоднородности спёка по вертикальному сечению [55,56]. Толщина слоя азотирования составила 20-30 мм. Помимо этого, горение шихты в таком режиме сопровождается сильной усадкой продукта синтеза, что не позволяет реализовать режим догорания [57, 58]. Фильтрационные затруднения, можно устранить только существенно увеличив начальное давление азота [59] или пористость шихты. Установлено, что при увеличении пористости шихты более 70 %, скорость горения возрастает до 7 и 11 мм/с и стабилизируется на одном уровне, что свидетельствует об отсутствии фильтрационных затруднений и протекании процесса горения в кинетическом режиме, рисунок 17(1-2).

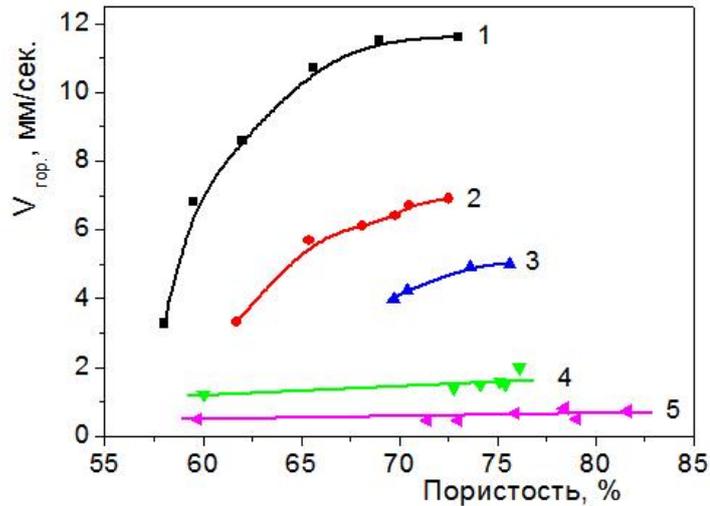


Рисунок 17 – Влияние пористости шихты на скорость горения.  $P_{\text{азота}} = 7 \text{ МПа}$ . Содержание Al в шихте, %масс.: 1- 70%; 2-50%; 3-40%; 4-30%; 5-20%

Также установлено, что при снижении доли горючей составляющей в составе шихты до 20-30 %масс. изменение пористости не оказывает критического влияния на скорость горения, поскольку потребление азота мало. Горение проходит в кинетическом режиме. О чем свидетельствует незначительное падение скорости горения при снижении пористости шихты от 80 до 60 %, рисунок 17(4-5). Понижение начального давления азота от 7 до 0,5 МПа для составов, содержащих 20 - 30 %масс. порошка алюминия так же не оказало отрицательного влияния на полноту сгорания. Содержание свободного алюминия в продукте синтеза не превысило 0,4 %масс., даже при снижении пористости шихты от 80 до 60%, что имеет большое практическое значение. Снижение доли горючей составляющей до 20-30 % позволяет снизить скорость потребления азота и таким образом исключить фильтрационные затруднения и за счет этого снизить начальное давление синтеза, при котором осуществляется полное сгорание шихты.

Высокая пористость шихты достигается за счет использования порошка нитрида алюминия (разбавителя) с низкой насыпной плотностью, который состоит из слабоспеченных агломератов с объемной микроструктурой состоящих из сферических агломератов и частиц игольчатой формы. Пористость синтези-

рованного нитрида алюминия (разбавителя) возрастает при снижении температуры синтеза.

При синтезе нитрида алюминия из шихты с низким содержанием алюминия и ГД образуется продукт синтеза в виде слабо спеченных спёков с размером частиц 0,5-3 мкм. Для выполнения последующих синтезов, часть полученного нитрида алюминия используется для приготовления шихты следующего синтеза. В процессе смешивания тонкодисперсных порошков алюминия и порошков AlN происходит агломерация компонентов шихты. При отделении шихты от смешивающих тел с помощью сетки, шихта ссыпается на поддон в виде пористых гранул размером 1-2 мм. Таким образом, структура шихты имеет два вида пористости, поры между гранулами и поры в гранулах. Благодаря такой структуре шихта AlN может иметь высокую пористость до 85 %, что позволяет избежать фильтрационных затруднений при снижении давления азота в реакторе до 0,5 МПа.

При синтезе нитрида алюминия с участием ГД важным параметром, который оказывает сильное влияние на полноту сгорания помимо пористости шихты и начального давления азота, является содержание ГД. При начальном давлении азота 7 МПа и использовании 40 %масс. Al и 6-10 %масс. ГД ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$ ) удалось достичь очень высокой степени превращения и равномерного азотирования при использовании шихты с пористостью более 71 %. При снижении пористости шихты менее 71 % наблюдалось неполное сгорание со стороны дна лодочки. Спёк AlN, имел неоднородный цвет и химический состав по высоте. При пористости 64 % режим горения переходит от послойного к поверхностному. Таким образом, при использовании газифицирующихся добавок пористость шихты является наиболее критичным параметром, который влияет на полноту сгорания шихты.

Снижение начального давления азота от 7 до 5 МПа при использовании шихт с 5 и 10 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и пористостью 62 и 68 % соответственно привело к затуханию процесса горения, сгорело только около 50 % шихты. Причиной такого поведения явилось накопление «инертных» газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ) в объеме реак-

тора и перед фронтом горения с постепенным переходом от кинетического режима горения к диффузионному, и последующим прекращением горения. Таким образом, при снижении начального давления азота, концентрация газообразных продуктов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) в объеме реактора возрастает, что и является причиной недогорания шихты. Однако, снижение доли порошка алюминия и ГД в шихте до оптимальных показателей позволяет провести полное сгорание шихты при давлении азота 3-4 МПа, что объясняется выделением меньших объемов продуктов разложения ГД.

На рисунке 18 представлена зависимость температуры и скорости горения от содержания порошка алюминия в шихте при пористости шихт 76 %, для состава, содержащего в сумме 6 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  в соотношении 1:1. Из рисунка следует, что наиболее оптимальное с точки зрения производительности и качества содержание алюминия в шихте должно составлять менее 40%масс. Увеличение доли алюминия более 45 %масс. ведет к возникновению фильтрационных затруднений, дефициту азота у фронта горения и как следствие снижению температуры и скорости горения. Неполное сгорание исходной смеси

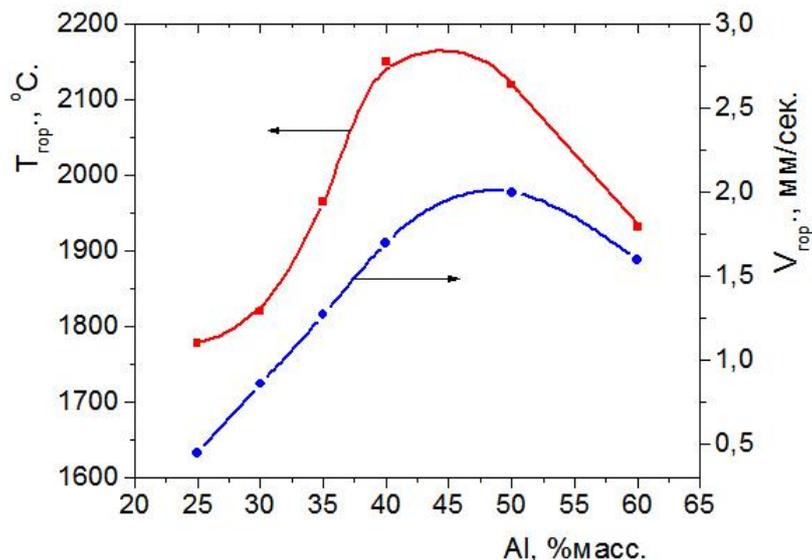


Рисунок 18 – Зависимость температуры и скорости горения от содержания алюминия в шихте.  $P_{азота}=6\text{МПа}$ . Содержание солей – 6 %масс. Пористость шихты 76%

как по высоте, так и по длине засыпки наблюдали, когда доля Al в шихте составляла 50 и 60 %масс.

Влияние ГД на процесс горения наиболее критично при низкой пористости шихты. Экспериментально установлено, что при пористости 62% шихта с содержанием 1 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 20 %масс. Al не воспламеняется при начальном давлении азота ниже 5 МПа., но без ГД шихта такого же состава полностью сгорает при давлении азота 1 МПа. При увеличении доли алюминия до 40 %масс. сгорает только поверхностный слой шихты толщиной около 1см.

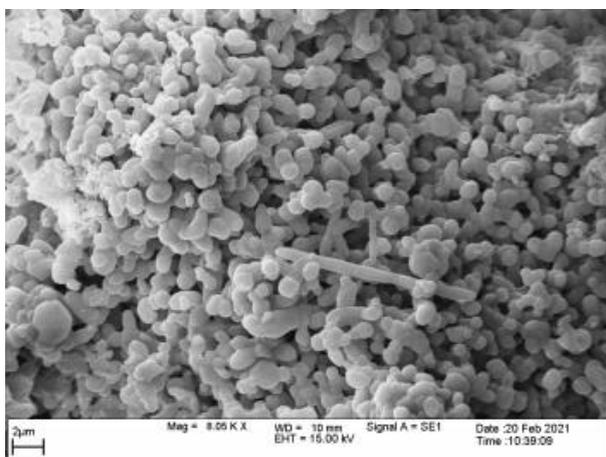
### **Влияние начальных условий синтеза на морфологию частиц нитрида алюминия**

Основным фактором, который влияет на процесс структурообразования при СВС нитрида алюминия являются температура синтеза и наличие солевых добавок. Солевые добавки не должны привносить примеси в целевой продукт, такие как кислород, углерод, железо и пр. Следы солей или продуктов их разложения должны легко удаляться из целевого продукта при сушке или прокаливании. На практике для синтеза нитрида алюминия в качестве добавки используются ГД (хлористый и фтористый аммоний) совместно или индивидуально, поскольку в процессе синтеза они разлагаются на газообразные продукты и не привносят примесь кислорода или углерода. Роль ГД заключается в создании оптимального температурного режима синтеза и участия самих добавок или продуктов их разложения в механизме структурообразования.

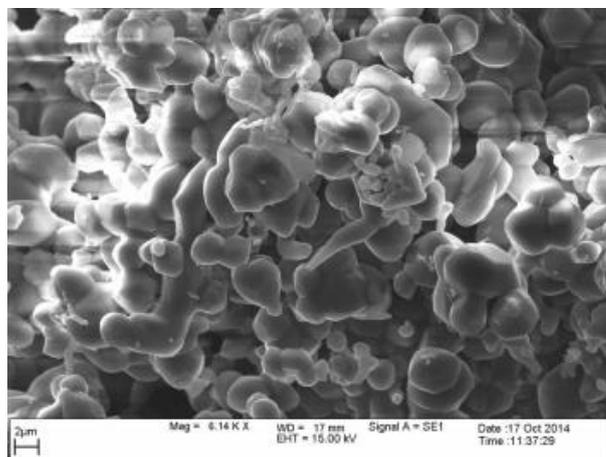
Ранее установлено, что образование частиц AlN при синтезе без ГД происходит по механизму пар-кристалл [60]. В соответствии с механизмом азотирования описанном в [61], размер частицы AlN определяется порцией испаренного алюминия от капли жидкого Al и регулируется температурой горения. В зависимости от содержания порошка алюминия в шихте, температура горения при давлении азота 7 МПа изменяется от 1470 до 3000 °С. Экспериментально установлено, что при содержании 16-20 %масс. Al ( $T_{\text{гор}}=1470-1580$  °С) в шихте

формируются частицы микронного и субмикронного размера, которые образуют слабоспеченные конгломераты, рисунок 19а. При увеличении содержания Al в шихте до 30 %масс температура горения возрастает до 2000 °С, в таких условиях нитрид алюминия формируется в виде конгломератов размером менее 20 мкм, которые состоят из равноосных частиц диаметром 2-5 мкм, рисунок 19б. При содержании в шихте 40 %масс. порошка алюминия температура горения составила около 2300 °С. Частицы нитрида алюминия также формируются в виде конгломератов, но состоящих из более крупных частиц AlN размером менее 10 мкм, рисунок 19в. При содержании в шихте 50 %масс. порошка алюминия температура горения превышает температуру плавления нитрида алюминия и равна около 2680 °С. Спёк AlN дает усадку по сравнению с исходной шихтой на 15-20 %, что свидетельствует о образовании жидкой фазы в процессе горения шихты. Излом спёка представляет собой плотный материал с бледно-зеленым оттенком. Микроструктура спёка состоит из однородных, ограниченных, спеченных между собой кристаллов AlN размером не более 30 мкм, рисунок 19г. Полное сгорание шихты было обеспечено благодаря использованию разбавителя с пористостью 70-75 %. Исходя из того, что размер частиц синтезированного AlN больше, чем размер частиц исходных компонентов шихты, следует, что при СВС AlN под давлением азота 7МПа, при температуре 2680°С диссоциация нитрида алюминия подавляется, а наряду с синтезом AlN происходит собирательная рекристаллизация. Нитрид алюминия в волне горения находится в жидком или пластичном состоянии [62]. Температура диссоциации нитрида алюминия при давлении азота 7 МПа около 3000 °С. При охлаждении расплава в процессе рекристаллизации частицы AlN формируются в виде ограниченных микрокристаллов шестигранной формы. Плавление нитрида алюминия наблюдалось ранее [63, 64], при СВС керамики из AlN под давлением азота 200-300 МПа. Плавление нитрида алюминия также наблюдалось при нагревании образцов нитрида алюминия электрической дуги [65] и мощным лазерным излучением [66]. В работе [65] показана возможность плавления нитрида алюминия под давлением азота 0,2-0,3 МПа. По данным [67] температура плавления

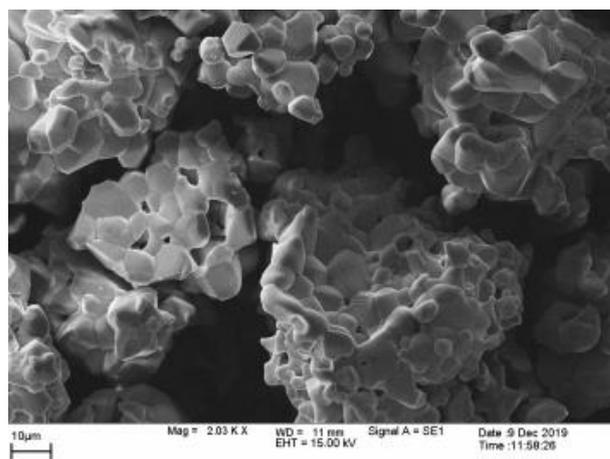
ния нитрида алюминия под давлением азота 10-50 МПа составляет  $2750 \pm 65$  °С, что очень близко к температуре синтеза AlN измеренной в данной работе.



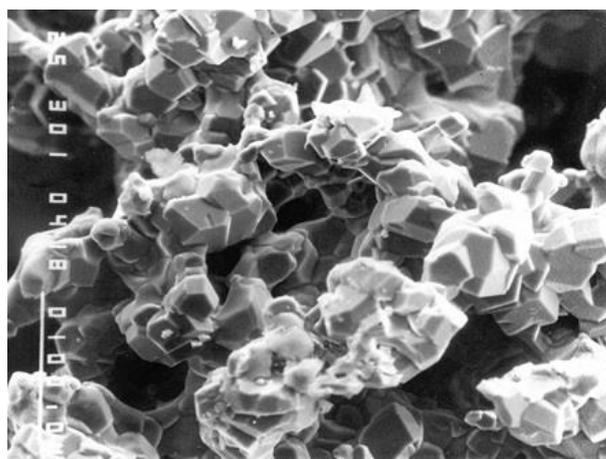
а



б



в



г

Рисунок 19 – Влияние состава шихты на морфологию частиц нитрида алюминия. Содержание порошка алюминия в шихте: а) Al=16-20 %масс.; б) Al=30 %масс.; в) Al=40 %масс.; г) Al=50 %масс

### **Влияние фтористого аммония на морфологию частиц нитрида алюминия**

В практике СВС нитрида алюминия для получения порошка с требуемыми характеристиками и создания оптимальных условий синтеза используются добавки хлористого и фтористого аммония по отдельности или совместно. Вве-

дение ГД в состав шихты позволяет влиять не только на параметры синтеза, но и на морфологию продуктов синтеза.

Исследования показали, что во время синтеза нитрида алюминия с участием фтористого аммония формируются в основном частицы AlN сферической формы, рисунок 20. Формирование частиц AlN с участием NH<sub>4</sub>F так же происходит по механизму «пар-кристалл» [60,61]. Влияние NH<sub>4</sub>F на форму частиц, связано с участием в механизме структурообразования фтористого алюминия образующегося в процессе горения шихты. Формирование частиц AlN сферической формы происходит благодаря образованию пленки AlF<sub>3</sub> на поверхности капли жидкого алюминия во время азотирования [68]. Толщина пленки AlF<sub>3</sub> и температура горения определяют размер частиц нитрида алюминия. Таким образом, размер частиц AlN зависит от содержания порошка алюминия и количества NH<sub>4</sub>F в шихте, то есть количества образовавшегося AlF<sub>3</sub> в зоне прогрева. Изучение морфологии частиц AlN полученных из шихты с разным содержанием фтористого аммония показало, что с увеличением доли NH<sub>4</sub>F в шихте размер частиц уменьшается. С ростом доли NH<sub>4</sub>F в шихте толщина пленки AlF<sub>3</sub> возрастает, а размер образующихся частиц AlN уменьшается. Сформированные частицы AlN образуют полый сферический конгломерат, который повторяет форму и размер исходной частицы алюминия, рисунок 20а. С увеличением температуры горения более 2000 °С роль пленки AlF<sub>3</sub> в формировании размера частиц AlN снижается, происходит полное испарение частицы алюминия и пленки AlF<sub>3</sub> с последующим азотированием и образованием спеченных конгломератов, рисунок 20б. Установлено, при снижении температуры горения ниже 1800 °С и высокой концентрации AlF<sub>3</sub> из частиц алюминия диаметром более 20 мкм формируются сферические конгломераты, состоящие из иглоподобных частиц AlN, рисунок 21. Изменение формы частиц, видимо связано с изменением условий азотирования. Ввиду высокой концентрации AlF<sub>3</sub> создается диффузионный барьер из паров AlF<sub>3</sub> который препятствует доступу азота к поверхности частицы алюминия и соответственно быстрому азотированию капли алюминия. Поскольку температура достаточно низкая, порции испаренного алюминия ма-

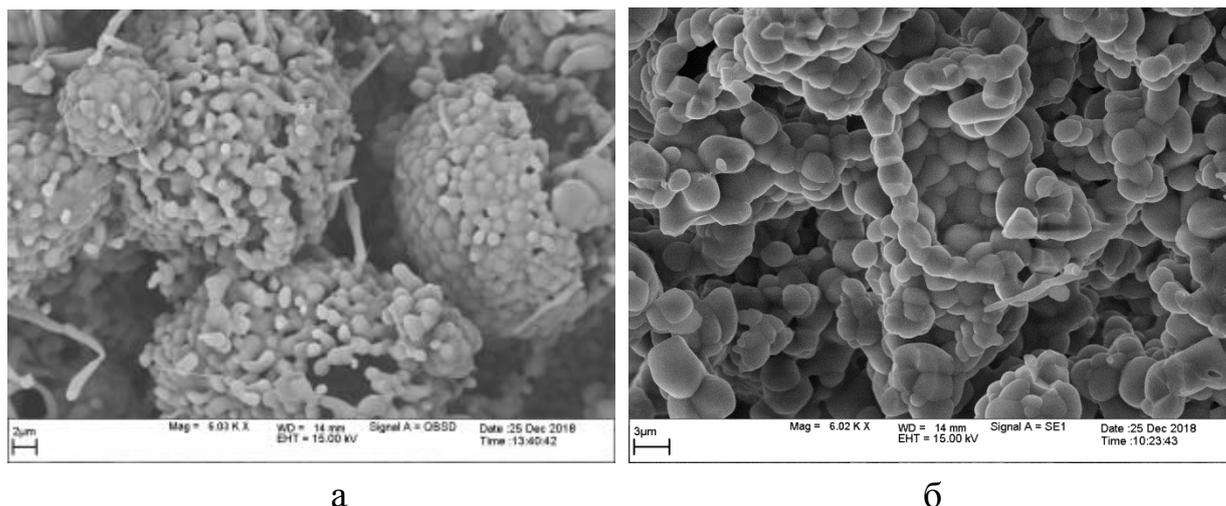


Рисунок 20 – Морфология частиц нитрида алюминия полученного при разных начальных условиях синтеза. а) Al-25 %масс.; NH<sub>4</sub>F-4 %масс.; P<sub>азота</sub>=4 МПа. б) Al-40 %масс.; NH<sub>4</sub>F-1 %масс.; P<sub>азота</sub>=5 МПа

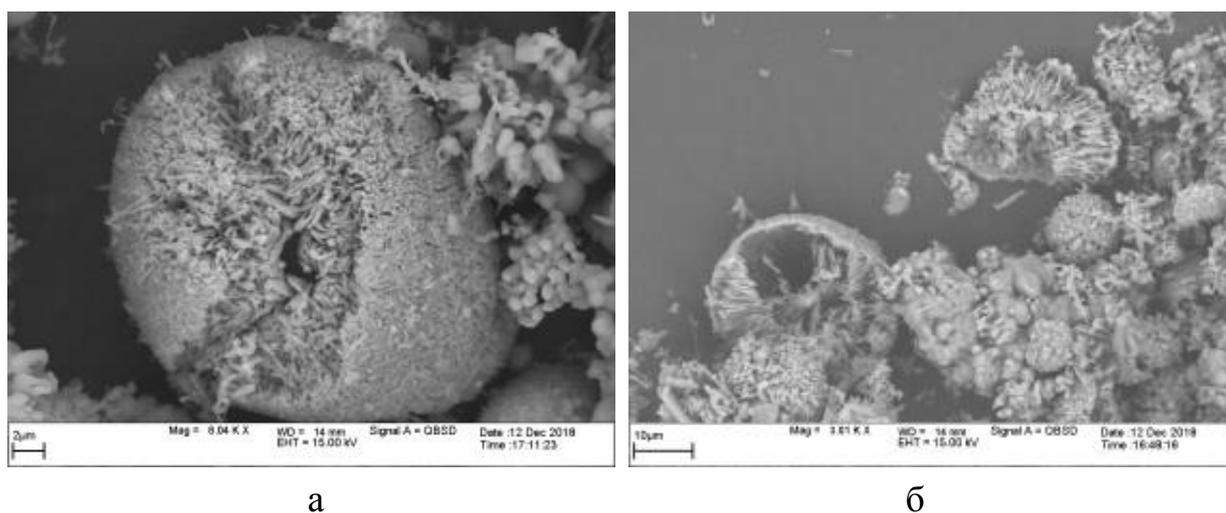


Рисунок 21 – Морфология игольчатых конгломератов нитрида алюминия Al-22 %масс.; NH<sub>4</sub>F-4 %масс.; P<sub>азота</sub>=4 МПа. а) Общий вид. б) Внутреннее строение

лы. В связи с этим внутри оболочки частицы алюминия растут игольчатые кристаллы AlN. Направление роста к центру исходной частицы алюминия. В процессе роста игольчатых частиц капля алюминия расходует и уменьшается в размере до полного азотирования. Поскольку реализация вышеописанного механизма с ростом игольчатых кристаллов требует большего времени, чем при образовании сферических частиц, данный механизм реализуется не только в волне горения, но и в процессе догорания и остывания продуктов синтеза. Изу-

чение морфологии частиц нитрида алюминия полученного в разных условиях синтеза (температура горения, содержание  $\text{NH}_4\text{F}$ ) показало, что образование игольчатых кристаллов внутри оболочки из сферических частиц  $\text{AlN}$  происходит, если размер частиц порошков исходного алюминия более 20 мкм при температуре менее 1800 °С. Частицы алюминия диаметром менее 10 мкм азотируются полностью с образованием полых оболочки из  $\text{AlN}$ .

Таким образом, при СВС нитрида алюминия с использованием добавки фтористого аммония размер частиц  $\text{AlN}$  зависит от температуры горения и количества  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте. С ростом доли  $\text{NH}_4\text{F}$  в шихте содержание  $\text{AlF}_3$  возрастает, а размер образующихся частиц  $\text{AlN}$  уменьшается. С уменьшением температуры горения, размер частиц  $\text{AlN}$  так же уменьшается. С увеличением температуры синтеза роль пленки  $\text{AlF}_3$  в формировании частиц  $\text{AlN}$  снижается, поскольку она испаряется одновременно с каплями алюминия. В таких условиях формируются крупные частицы  $\text{AlN}$  сферической формы, но без образования конгломератов.

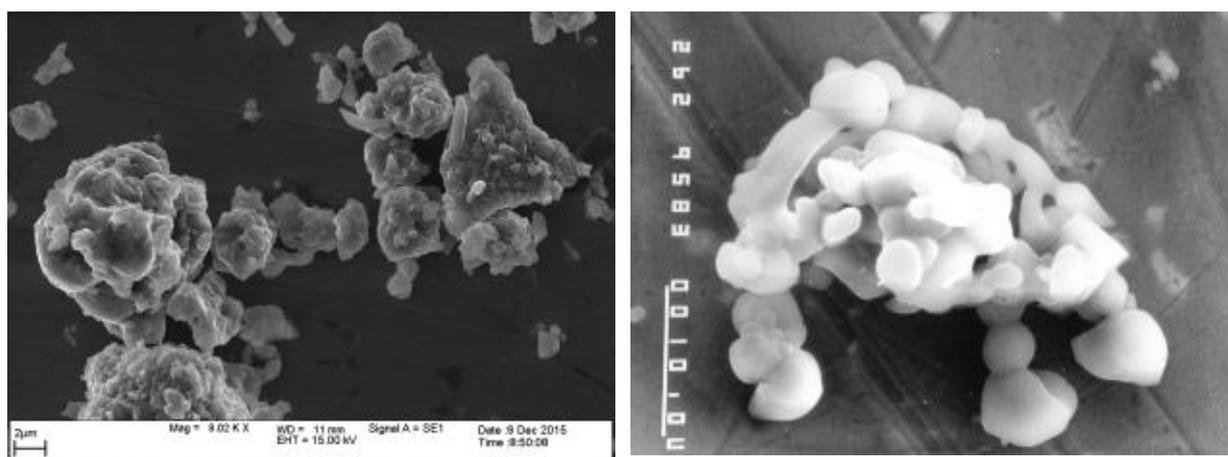
### **Влияние хлористого аммония на морфологию частиц нитрида алюминия**

Первоначально, добавку хлористого аммония использовали для повышения качества нитрида алюминия и вводили в состав шихты в количестве 0,5-2 %масс. Использование  $\text{NH}_4\text{Cl}$  позволило повысить содержание азота в продукте синтеза, но не оказало влияния на морфологический состав нитрида алюминия. Также уменьшилась твердость спёка, что упростило операцию дробления и измельчения. Температура горения составляла более 2100 °С. При таких температурах синтеза, частицы нитрида алюминия спекались. После измельчения спёка, порошок  $\text{AlN}$  состоял из частиц осколочной формы, рисунок 22а [33]. Дальнейшие исследования влияния более высоких концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте, показали, что добавка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может оказывать влияние на процесс структурообразования [69].

При синтезе AlN с участием хлористого аммония,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  возгоняется, и частично разлагается согласно реакциям:



Установлено, что при содержании в шихте 3-5 % масс  $\text{NH}_4\text{Cl}$  формируются спекшиеся частицы равноосной формы которые имеют гладкую поверхность, рисунок 22б. При температуре синтеза более  $1700^\circ\text{C}$ , формирование частиц AlN происходит по механизму «пар-кристалл». Хлористый аммоний и продукты его разложения при таких температурах принимают незначительное участие в процессе роста зерен AlN.



а

б

Рисунок 22 – Морфология частиц порошка нитрида алюминия, полученного при разном содержании хлористого аммония в шихте.

а) 1 % масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; б) 5% масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Наибольшее влияние хлористого аммония на размер и форму частиц AlN проявляется при содержании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте более 10 % масс., при минимальной температуре и скорости горения. В таких условиях, частицы нитрида алюминия формируются в виде нитевидных кристаллов. Переход формирования от равноосных частиц к образованию нитевидных кристаллов, связан с изменением механизма структурообразования. Основными параметрами, которые влияют на механизм структурообразования, являются низкая температура горения и высо-

кая концентрация продуктов разложения хлористого аммония. Формирование игольчатых частиц AlN происходит с участием продуктов разложения NH<sub>4</sub>Cl через газовую фазу. Первоначально в зоне прогрева происходит разогрев частицы алюминия, разрушение оксидной оболочки и вытекание жидкого алюминия на поверхность частицы через трещины. Затем происходит взаимодействие капель алюминия с хлороводородом с образованием хлористого алюминия, который азотируется с образованием нитевидных кристаллов AlN по реакциям:



Температура горения составляет 1550-1600 °С, скорость горения 0,15-0,2 мм/с. Такие параметры синтеза обеспечиваются низким давлением азота и минимальным содержанием алюминия в реакционной шихте.

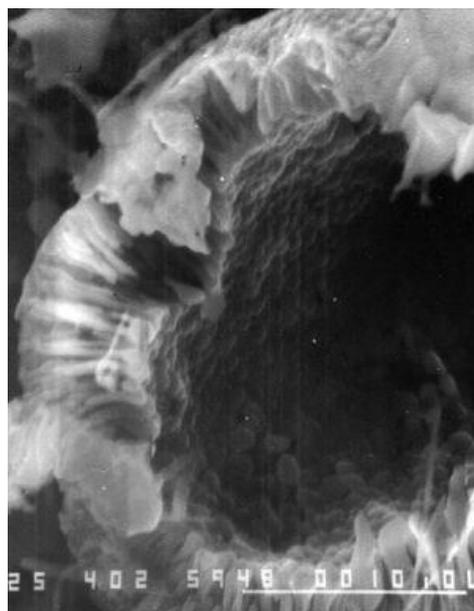
Таким образом, механизм структурообразования при СВС AlN с участием NH<sub>4</sub>Cl реализуется благодаря созданию оптимальных условий, которые способствуют росту нитевидных кристаллов. Эти условия таковы: а) минимальная температура горения - предотвращает оплавление и спекание отдельных частиц нитрида алюминия; б) низкая скорость горения - продлевает изотермические условия в зоне реакции; в) высокая концентрация продуктов разложения NH<sub>4</sub>Cl - обеспечивает реализацию газофазного механизма структурообразования.

На формирование морфологического состава большое влияние оказывает гранулометрический состав порошка алюминия. Установлено, что при проведении синтеза на пределе по горению с использованием порошка алюминия марки АСД-4 со средним диаметром частиц 5 мкм преимущественно образуются нитевидные кристаллы AlN, толщиной 0,5-1,0 мкм и длиной до 20 мкм, рисунок 23а. При использовании порошка алюминия марки АСД-1 со средним диаметром частиц 20 мкм наряду с нитевидными кристаллами формируются сферические образования размером более 20 мкм с неразвитой внешней поверхностью, рисунок 23б. Сферические образования состоят из множества удлиненных частиц толщиной около 0,5 мкм, которые ориентированы к центру

частицы. Эти частицы плотно прилегают друг к другу и образуют полую составную частицу, размер которой соизмерим с размером исходной частицы алюминия. Структура таких частиц очень похожа на аналогичные частицы, полученные с участием фтористого аммония. Но, исходя из разных условий протекания процесса, можно предположить, что рост частиц с участием продуктов разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  происходит по газофазному механизму структурообразования.



а



б

Рисунок 23 – Морфология частиц нитрида алюминия, полученного при содержании 10 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте. а) Нитевидные кристаллы, полученные из мелкой фракции порошка алюминия; б) Составная частица  $\text{AlN}$  сформировавшаяся из крупной фракции порошка алюминия

Образование сферических конгломератов происходит при горении полидисперсного порошка алюминия в котором первоначально во фронте горения с азотом взаимодействуют мелкие частицы алюминия с  $d_{50} < 5 \mu\text{м}$ , при этом достигается температура около  $1520\text{-}1620^\circ\text{C}$ , это обеспечивает достаточные тепловые условия для дальнейшего азотирования более крупных частиц алюминия в режиме догорания.

Таким образом, оптимальная комбинация таких начальных параметров синтеза как давление азота, содержание алюминия и ГД в шихте, пористость

шихты, дисперсность исходных компонентов, являются эффективным инструментом управления процессом СВС для получения порошков нитрида алюминия высокого качества с широким диапазоном характеристик по химическому составу, дисперсности и морфологии частиц.

### **Прикладные результаты исследований закономерностей СВС нитрида алюминия**

По результатам исследований СВС нитрида алюминия разработан ряд технологических режимов синтеза нитрида алюминия, для получения порошков с заданными характеристиками в зависимости от области применения. В процессе разработки СВС технологий и технологических режимов, определяли начальное давление азота и оптимальный состав шихты, (содержание порошка алюминия и наличие солевых добавок), при горении которой создаются условия для формирования частиц нитрида алюминия с заданным химическим составом и морфологией. Определены режимы предварительного измельчения продуктов синтеза в шаровых мельницах, а также режимы тонкого измельчения и классификации на струйной мельнице. Загрузка реактора от 6 до 10 кг шихты. Производительность – 2,4-4,0 кг/синтез. Содержание основного вещества в продукте синтеза составляет до 99 %масс.

По разработанным технологиям, в ИСМАН организовано опытное производство порошков нитрида алюминия объемом до 1500 кг в год. Разработанные порошки внедрены в производство. Постоянными потребителями порошков СВС нитрида алюминия являются:

1. АО «ГНИИХТЭОС» г. Москва. - Изготовление теплопроводящих компаундов и клеев герметиков на основе кремний органических смол. Используется при производстве радиоэлектронной аппаратуры.
2. ООО «НТЛ Полисил-М» г. Москва. - Изготовление теплопроводящих компаундов и клеев герметиков на основе кремний органических смол. Используется при производстве радиоэлектронной аппаратуры.

3. ОАО «Плутон» г. Москва. - Изготовление теплонагруженных вакуумных элементов конструкции электронных приборов (СВЧ).
4. ОАО «НПЦ» Полус» г. Томск. - Изготовление теплопроводящих компаундов и клеев герметиков.
5. АО «НПП «Исток им. «Шокина» г. Фрязино. - Изготовление теплопроводящей диэлектрической керамики для СВЧ техники.
6. АО «ИРМ» г. Заречный. Изготовление радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ .
7. АО «НПП «Салют» г. Нижний Новгород. Изготовление теплопроводящей диэлектрической керамики для СВЧ техники.

Разработаны технические условия на порошки нитрида алюминия ТУ 24.45.30.-353-04860509-2019 Порошок нитрида алюминия СВС. Порошки предназначены для спекания высокотеплопроводной керамики, как наполнитель полимеров в клеях-герметиках, заливных компаундах и пастах, для получения радиоактивного изотопа углерода (в препаратах с мечеными атомами) и других целей.

В зависимости от области применения, производятся порошки нитрида алюминия следующих марок:

СК- 1, СК-2- для получения спеченной керамики;

НП-1, НП-2- как наполнитель в клеях-герметиках, заливных компаундах, для изготовления радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ ;

СК-Ш - для спекания керамики, с формованием исходных заготовок методом шликерного литья.

Характеристики порошков представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав и дисперсность порошков нитрида алюминия

Наименование параметра	Наименование марок порошков нитрида алюминия СВС				
	СК-1	СК-2	СК-III	НП-1	НП-2
Содержание азота, % масс.	33,3-33,5	33,0-33,3	33,3-33,5	33,5-33,9	32,5-33,0
Содержание кислорода, не более, % масс.	1,0	1,3	1,0	0,8	1,5
Содержание железа, не более, % масс.	0,08	0,1	0,06	0,06	0,2
Содержание углерода, не более, % масс.	0,05	0,05	0,05	0,01	0,05
Содержание кремния, не более, % масс.	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	-
Размер частиц, не более, мкм	d <sub>50</sub> 1,5–2,0	d <sub>50</sub> 1–1,5	d <sub>50</sub> , 3–10	d <sub>97</sub> 40	d <sub>97</sub> 40
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	2,3–3,5	4–6	0,5–1,8	0,5–0,8	0,5–0,8
Содержание основного вещества, % масс.	97,5-98,0	96,7-97,5	97,5-98,0	98,0-99,3	95,2-96,7

### 1.3. Получение субмикронного порошка нитрида алюминия

Одной из областей применения порошков нитрида алюминия является использование их в качестве отвердителя и одновременно теплопроводящего компонента высокотемпературных неорганических клеев. Для изготовления таких клеев необходим порошок нитрида алюминия с удельной поверхностью не менее 15 м<sup>2</sup>/г. Обычно для таких целей используются порошки, полученные методом плазмохимического синтеза. В предыдущем параграфе было показано, что при СВС AlN удельная поверхность зависит от содержания алюминия в шихте, температуры горения и наличия газифицирующихся добавок. Максимальная удельная поверхность AlN достигнутая с помощью такого подхода составила 3,5 м<sup>2</sup>/г. Дальнейшее увеличение дисперсности порошка достигалось за счет измельчения и классификации. Для получения порошка нитрида алюминия с частицами субмикронного размера методом СВС был использован но-

вый подход, основанный на организации горения алюминия в тонких пленках. Для этих целей использовано свойство жидкого алюминия, смачивать поверхность нитрида алюминия. Известно, что жидкий алюминий не смачивает нитрид алюминия до 1100 °С, а с увеличением температуры до 1250 °С, его контактный угол смачивания уменьшается и составляет 15° то есть алюминий практически растекается по поверхности AlN [70]. Это явление было использовано для синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия. Для реализации данного подхода необходимо выполнение нескольких условий: минимальная температура горения, минимальная скорость горения, подготовленная поверхность смачивания, фильтрация азота к фронту горения. Для обеспечения вышеуказанных условий, синтез осуществляли на пределе по горению. Для экспериментов была использована шихта состава Al+AlN с содержанием алюминия 18 %масс. Для приготовления шихты были использованы порошок алюминия марки АСД-1 и два типа порошков СВС нитрида алюминия, крупнодисперсный и тонкодисперсный. В качестве крупнодисперсного разбавителя использовали фракцию порошка нитрида алюминия с размером частиц более 5 мкм равноосной формы, рисунок 24б. Параллельно были проведены эксперименты с использованием тонкодисперсного разбавителя со средним размером частиц  $d_{50}=2$  мкм, рисунок 24а. Исследования проводили в промышленном реакторе СВС-30, с рабочим объемом 30 литров. Начальные условия синтеза обеспечивали минимальную температуру горения. Реакционная шихта содержала 18 %масс. порошка алюминия и 82 %масс. порошка нитрида алюминия (разбавитель). Давление азота в реакторе поддерживали на уровне 1,0 МПа. Были проведены сравнительные эксперименты. Тонкодисперсный разбавитель-№1 был использован для подтверждения ранее полученных результатов, пористость шихты – 78%. Крупнодисперсный разбавитель-№2 был выбран для лучшей смачиваемости его жидким алюминием, пористость шихты – 59%. Характеристики исходных компонентов представлены в таблице 7.

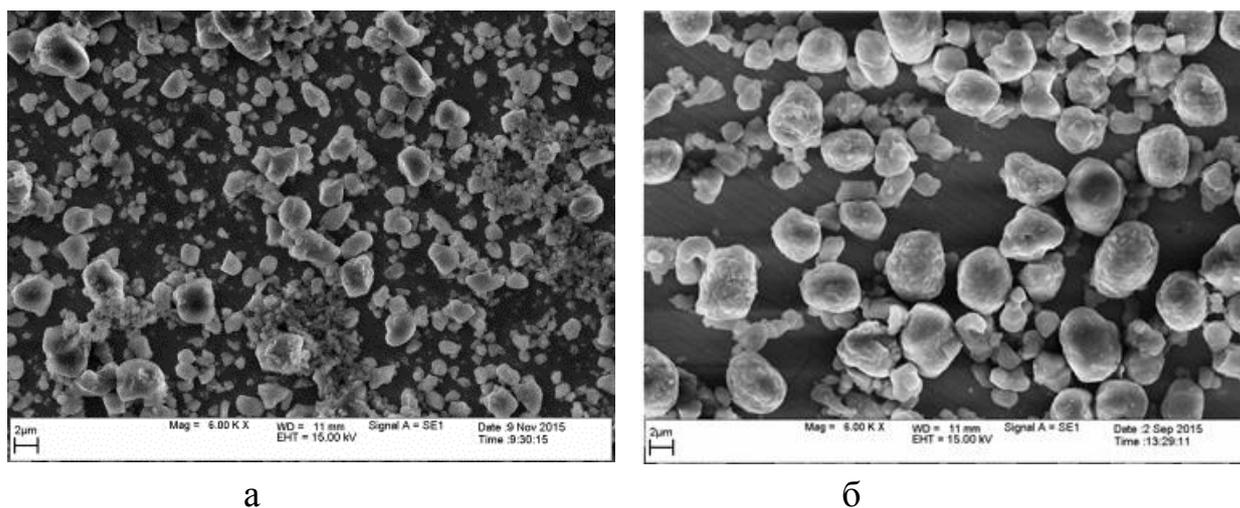


Рисунок 24 – Морфология частиц разбавителя. а) Разбавитель-№1,  $d_{50}=2$  мкм;  $S_{уд.}=1,8$  м<sup>2</sup>/г. б) Разбавитель-№2,  $d_{50}=8$  мкм;  $S_{уд.}=0,8$  м<sup>2</sup>/г

Таблица 7 – Характеристика исходных компонентов шихты

Параметр	$d_{50}$ , мкм	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г.	$N_2$ , % масс.	$O_2$ , % масс.	Пористость шихты, %
Порошок алюминия	22,0	0,13	-	0,12	-
Разбавитель - №1	2,0	1.8	33,3	0,8	78
Разбавитель - № 2	8,0	0,4	33,4	0,64	59

Масса реакционной шихты с пористостью 78% - 6 кг. Масса реакционной шихты с пористостью 59% - 10 кг. Реакционные смеси имели разную массу, но одинаковый объем.

### Влияние пористости шихты на параметры синтеза

Измерение температур горения шихт одинакового состава и разной пористостью показало, что температура горения состава №1 с тонкодисперсным разбавителем составила 1622 °С, а скорость горения 0,44 мм/сек. Температура горения состава №2 с крупнодисперсным разбавителем составила 1600 °С, скорость горения 0,17 мм/сек, рисунок 25. Анализ термограмм показал, что при го-

рении шихты №1 с пористостью 78 % наблюдается относительно быстрый рост температуры, достижение максимума, поддержание максимальной температуры в течение 110 с и затем медленное снижение температуры. Такой характер кривой свидетельствует об отсутствии фильтрационных затруднений, а азотирование крупной фракции порошка алюминия происходит в режиме догорания.

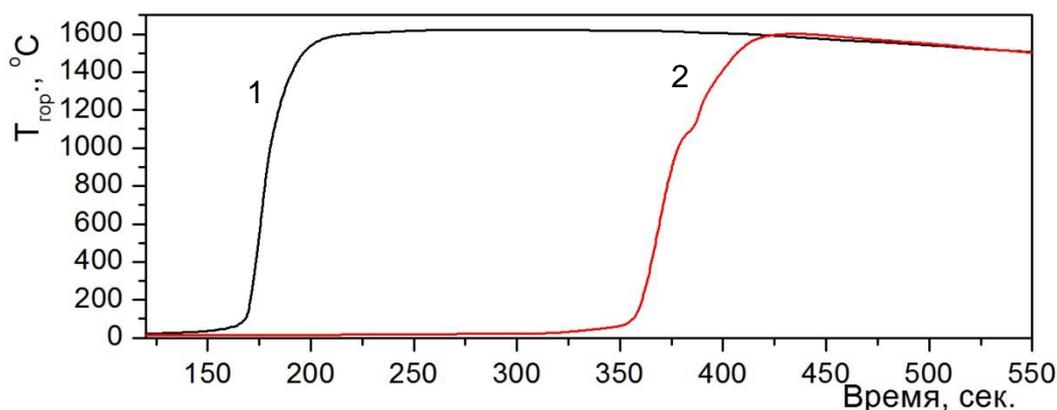
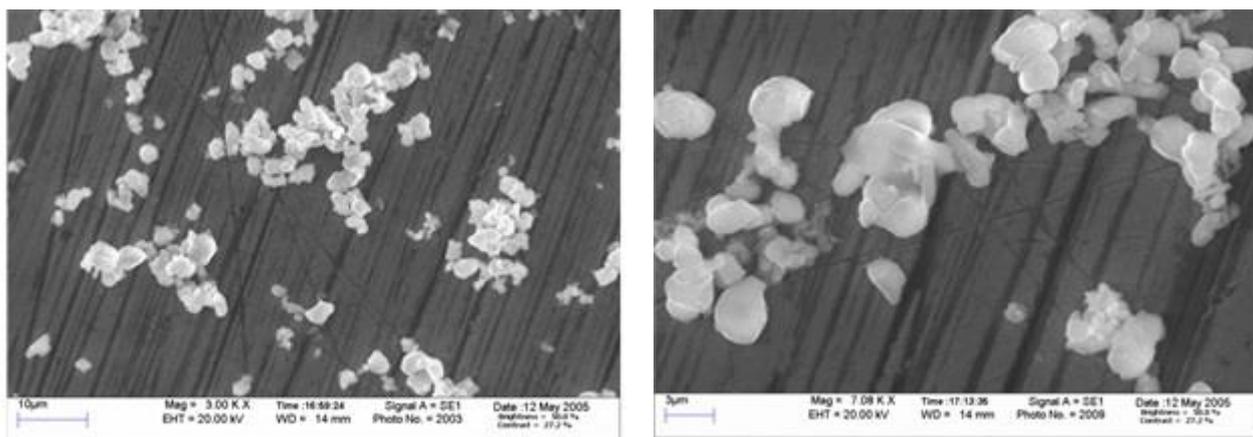


Рисунок 25 – Температурные профили при горении шихты с использованием разбавителя разной дисперсности. 1- разбавитель-1 с  $d_{50}=2$  мкм.  
2-разбавитель-2 с  $d_{50}=8$  мкм

При горении шихты №2 с пористостью 59% наблюдается более медленный рост температуры в зоне прогрева, прохождение через максимум и последующее снижение температуры. Прогиб на термограмме при температуре около 1100 °С видимо связан с процессом смачивания частиц разбавителя жидким алюминием и последующим воспламенением пленки жидкого алюминия с поверхности частиц разбавителя. Таким образом, образование пленки жидкого алюминия предшествует ее воспламенению. Низкая скорость горения свидетельствует о наличии фильтрационных затруднений. Снижение температуры после прохождения максимума, говорит о том, что при горении шихты с низкой пористостью имеются высокие удельные теплотери в шихту (зона прогрева) и газовый объем реактора. Азотирование началось при температуре ниже 1600°С и частично протекало в зоне прогрева т.е. при достижении максимальной температуры горения значительная часть алюминия прореагировала.

## Влияние пористости шихты на характеристики продуктов синтеза

Продукт синтеза, полученный из шихты №1 с использованием тонкодисперсного разбавителя, представляет собой мягкий, пористый, легкоразрушаемый спёк, состоящий из частиц нитрида алюминия равноосной формы размером 0,5-3 мкм и имеет удельную поверхность 1,8 м<sup>2</sup>/г, сопоставимую с удельной поверхностью разбавителя, рисунок 26.



а

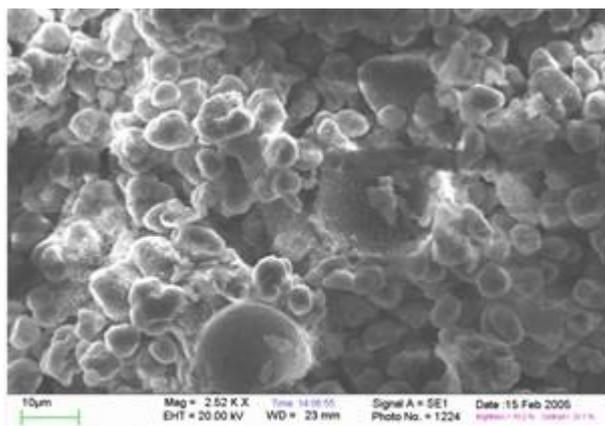
б

Рисунок 26 – Морфология частиц порошка нитрида алюминия, полученного с участием разбавителя №1, при разном увеличении

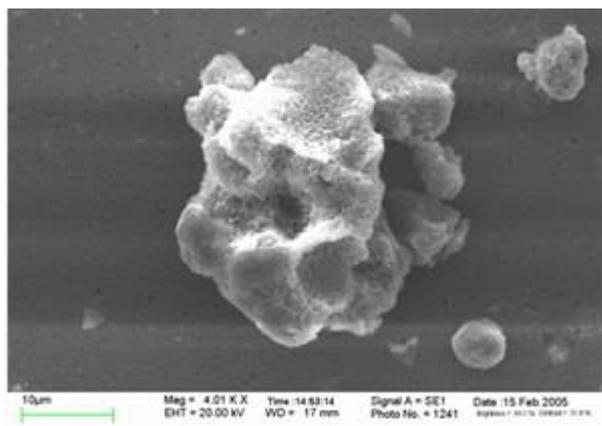
Продукт синтеза, полученный из шихты №2 с использованием крупнодисперсного разбавителя, представляет собой плотный, хрупкий спёк.

Изучение излома спёка, полученного из шихты №2 показало наличие трех типов частиц. Частицы равноосной формы (разбавителя) размером 3-10 мкм, нитевидные кристаллы диаметром около 50 нм и длиной до 2 мкм, которые находятся в порах спёка, частицы равноосной формы диаметром менее 0,5 мкм, которые покрывают частицы разбавителя, рисунок 27.

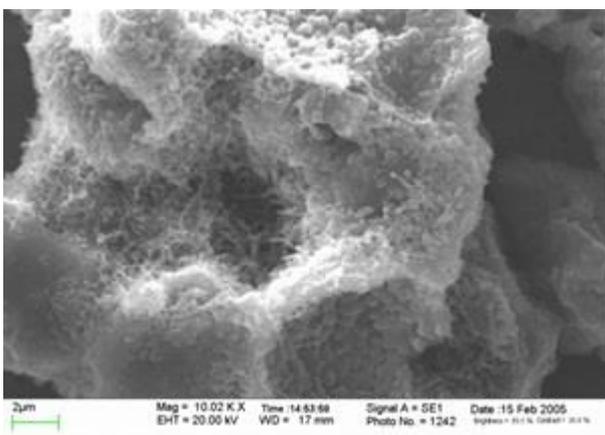
Порошок нитрида алюминия, полученный после измельчения продукта синтеза в шаровой мельнице в течение 30 минут, при соотношении шары-продукт как 5-1, состоит из крупных частиц разбавителя размером 3-10 мкм и синтезированных частиц диаметром менее 0,5 мкм, рисунок 28. Удельная поверхность порошка составляет 3 м<sup>2</sup>/г, что в 7,5 раз превышает удельную поверхность исходного разбавителя. Химический состав продуктов синтеза



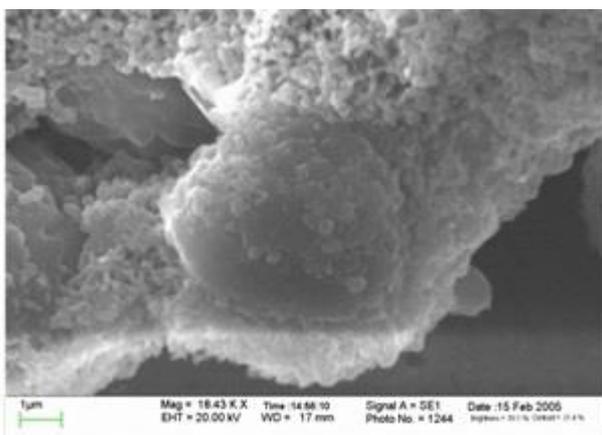
а



б

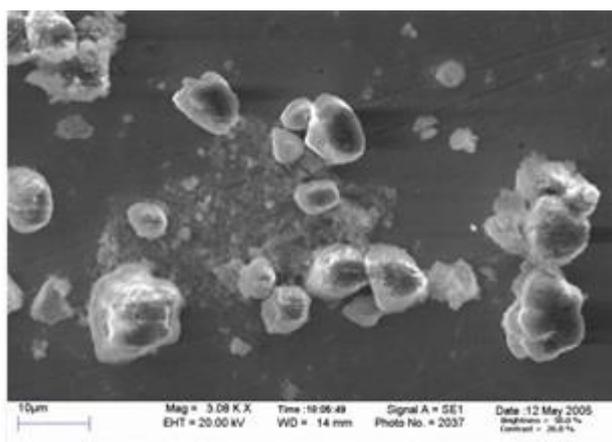


в

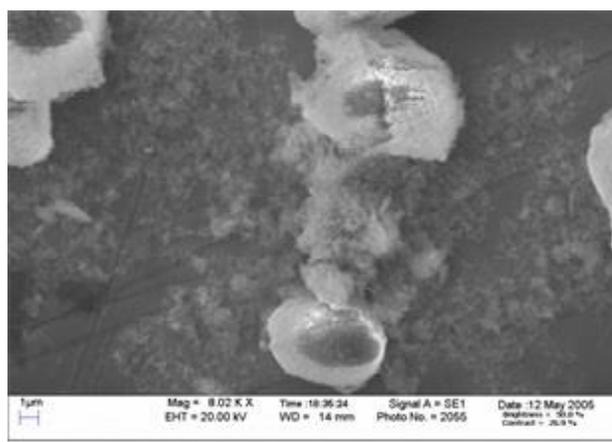


г

Рисунок 27 – Микроструктура излома спека, полученного с использованием разбавителя №2 при разном увеличении



а



б

Рисунок 28 – Морфология частиц порошка нитрида алюминия, полученного с использованием разбавителя №2 при разном увеличении

незначительно отличается между собой. Характеристики продуктов синтеза представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристика продуктов синтеза

Наименование	Синтезированный AlN.			Разбавитель, $S_{уд},$ $M^2/Г.$
	$N_2,$ % масс.	$O_2,$ % масс.	$S_{уд},$ $M^2/Г.$	
Тонкозернистый разбавитель №1	32,9	0,86	1,8	1,8
Крупнозернистый разбавитель №2	33,2	0,82	3,0	0,4

Таким образом, несмотря на то, что синтез в обоих случаях протекает в одинаковых условиях и практически при одинаковых температурах, продукты синтеза существенно отличаются по морфологическому составу, что связано с разными условиями структурообразования. Отличающимися параметрами являются пористость реакционной шихты и дисперсность разбавителя.

### **Механизм структурообразования субмикронных частиц нитрида алюминия**

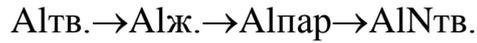
Известно, что алюминий химически активный металл, частицы алюминия покрыты оксидной пленкой, которая защищает их от полного окисления на воздухе, но и создает определенные затруднения при азотировании. В связи с этим, процесс азотирования частиц алюминия начинается при температуре около 1000-1100 °С. При достижении этой температуры происходит разрушение оксидной оболочки, при этом капельки алюминия вытекают через трещины в оксидной оболочке и начинают взаимодействовать с азотом.

В шихте №1 с высокой пористостью (78%), частицы алюминия не имеют плотного контакта с частицами разбавителя. Согласно известному механизму азотирования («пар-кристалл»), при разрушении оксидной оболочки частицы алюминия, капли жидкого алюминия через трещины в оксидной оболочке вытекают в межзеренное пространство разбавителя и далее происходит азотирование. Из-за высокой скорости горения и роста температуры в зоне прогрева

процесс разрушения оксидной оболочки и последующего азотирования происходит очень быстро, в течение нескольких секунд. Азотирование протекает при температуре горения около  $1600^{\circ}\text{C}$ . Ввиду высокой пористости шихты капли алюминия имеют слабый контакт с частицами разбавителя, поэтому образующиеся частицы AlN распределяются между зёрнами разбавителя. Размер образовавшихся частиц AlN определяется температурой горения.

В шихте № 2, с низкой пористостью (59%) частицы алюминия и разбавителя имеют плотный контакт. Из профиля термограммы, следует, что в зоне прогрева при температуре  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  происходит разрушение оксидных оболочек частиц алюминия [71]. После разрушения оксидных оболочек жидкий алюминий вытекает в межзеренное пространство разбавителя (AlN), контактирует с частицами разбавителя, смачивает их, образуя вокруг них тонкие пленки. Затем происходит воспламенение и азотирование жидких пленок алюминия в режиме горения [72-74]. Поскольку шихта № 2 имеет низкую пористость, то при горении возникают фильтрационные затруднения, доступ азота к фронту горения ограничен. Вследствие чего, скорость горения шихты № 2 значительно ниже, чем шихты № 1, а время азотирования дольше, что в свою очередь дает время для смачивания частиц разбавителя жидким алюминием в зоне прогрева. Пленка жидкого алюминия после окончания реакции синтеза превращается в тонкостенную оболочку, состоящую из субмикронных частиц AlN вокруг частиц разбавителя. Оболочка состоит из частиц AlN равноосной формы диаметром  $300-500$  нм. Диаметр частиц, сопоставим с толщиной пленок жидкого алюминия на поверхности частиц разбавителя. В крупных порах, нитрид алюминия формируется в виде нитевидных кристаллов, ввиду наличия свободного объема.

На основании полученных результатов разработан механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия при горении тонких пленок жидкого алюминия в азоте, согласно которому, формирование субмикронных частиц происходит по схеме:



1) перед фронтом горения, в зоне прогрева частицы алюминия плавятся, затем при температуре 1000-1100 °С происходит разрушение оксидной оболочки; 2) при температуре выше 1250 °С расплавленный алюминий растекается в межзеренном пространстве разбавителя и смачивает частицы AlN, образуя вокруг них тонкие пленки, т.е, происходит капиллярное смачивание частиц разбавителя расплавленным алюминием с образованием тонких пленок; 3) воспламенение пленок алюминия на поверхности частиц разбавителя и азотирование в режиме горения. Температура во фронте горения достигает 1600 °С, при этом пленки жидкого алюминия после окончания синтеза превращается в тонкостенную оболочку из мелких частиц AlN вокруг зерна разбавителя. Оболочка состоит из зерен AlN равноосной формы диаметром 300-500 нм. В крупных порах нитрид алюминия кристаллизуется из газовой фазы в виде нитевидных кристаллов, рисунок 29.

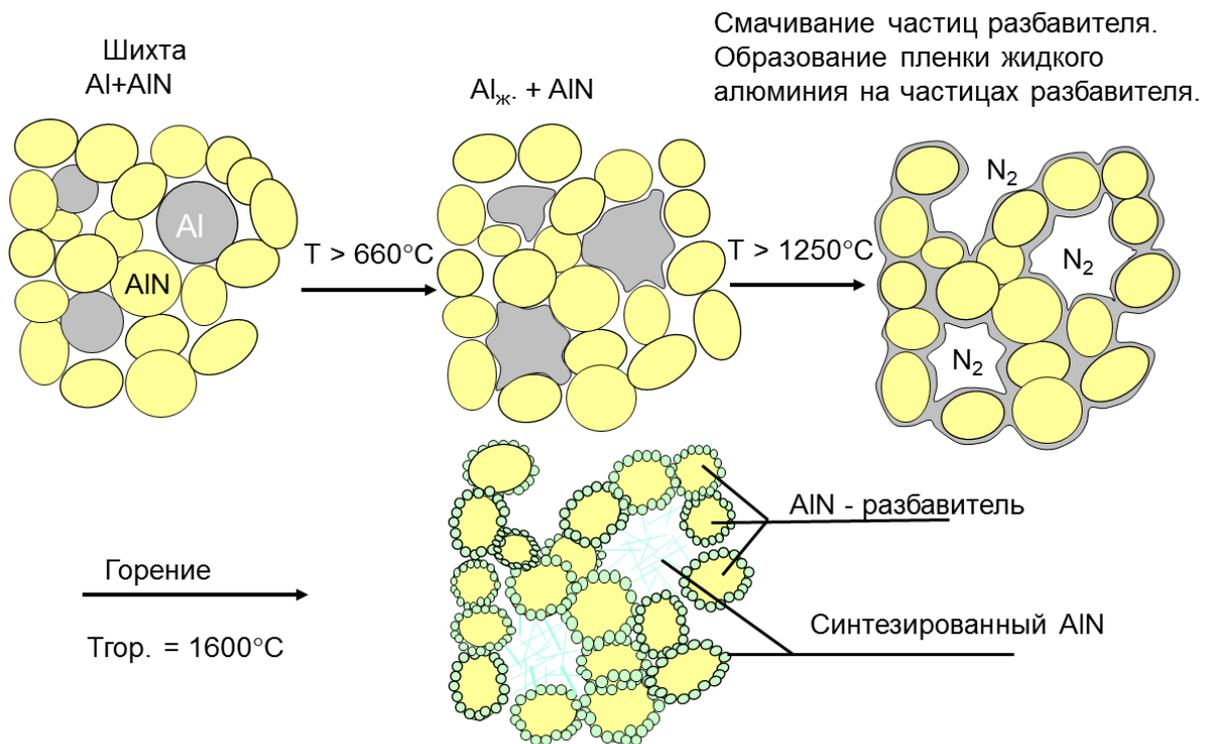


Рисунок 29 – Механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия при горении тонких пленок жидкого алюминия в азоте

В предложенном механизме, разбавитель является не только регулятором температуры горения, но и носителем, на поверхности которого реализуется синтез субмикронных частиц нитрида алюминия.

На основании полученных данных разработана технология получения тонкодисперсного порошка нитрида алюминия, основанная на предварительном разрушении конгломератов с последующим отделением тонкой фракции порошка AlN методом воздушной классификации. При классификации происходит отделение синтезированных субмикронных частиц AlN от частиц разбавителя, которые возвращаются обратно в технологический цикл, рисунок 30.

Таким образом, при организации горения алюминия в тонких пленках об-

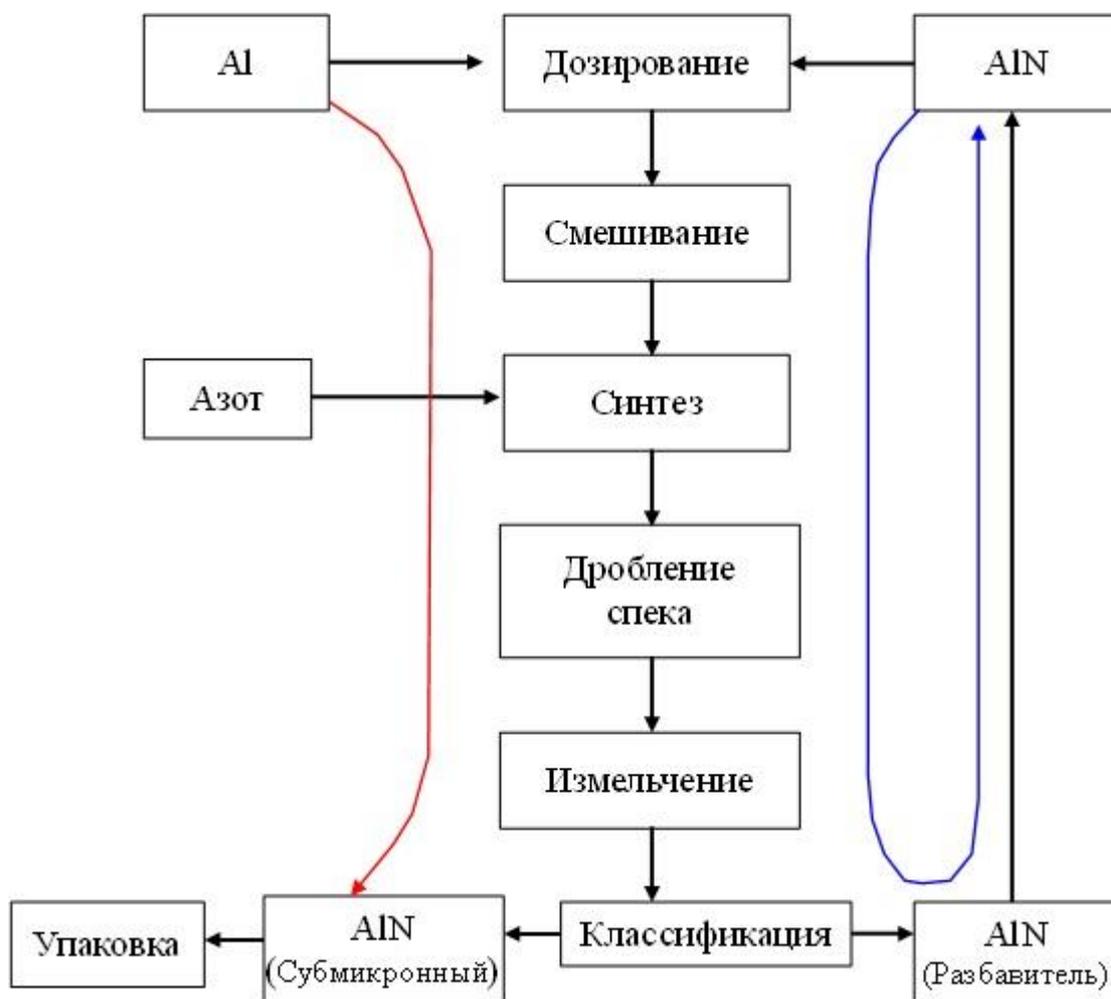


Рисунок 30 – Технологическая схема получения субмикронного порошка нитрида алюминия методом СВС

разованных, на поверхности частиц разбавителя за счет смачивания и капиллярного растекания, были получены порошки нитрида алюминия с удельной поверхностью 12-13 м<sup>2</sup>/г, с содержанием азота более 32,3 %масс., кислорода 2,1 %масс., содержанием основного вещества не менее 94,6 %масс., рисунок 31.

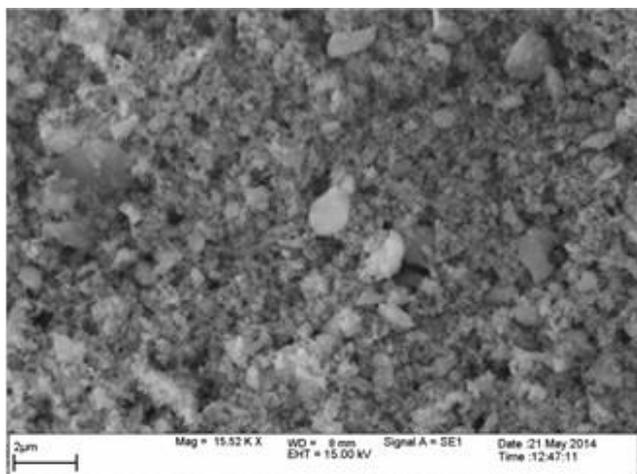


Рисунок 31 – Морфология частиц порошка нитрида алюминия синтезированного из шихты с пористостью 59% после отделения крупной фракции разбавителя

В 2011 г. была проведена НИР для РКК «Энергия» г. Королев по теме «Оптимизация технологии СВС субмикронного порошка нитрида алюминия и изготовление опытных партий порошков». При выполнении НИР экспериментально установлено, что введение добавок  $AlF_3$  или  $Na_3AlF_6$  в состав шихты в количестве 0,25 - 1,0 %масс. привело к увеличению удельной поверхности порошков нитрида алюминия. Добавки фторидов растворяют оксидные пленки ( $Al_2O_3$ ) на поверхности частиц порошка алюминия и разбавителя и способствуют улучшению смачиваемости частиц разбавителя жидким алюминием. Наилучший результат получен при введении в состав шихты 0,5 %масс.  $Na_3AlF_6$ . Была изучена зависимость удельной поверхности синтезированного нитрида алюминия от удельной поверхности разбавителя. Для экспериментов использовали три вида разбавителя с удельной поверхностью 0,5, 1,0 и 1,3 м<sup>2</sup>/г, которые отличались между собой средним размером частиц. Эксперименты показали, что удельная поверхность синтезированного порошка нитрида алюминия возрастает при уменьшении удельной поверхности разбавителя в исследованном диапазоне. Из полученных результатов следует, что при увеличении размера частиц разбавителя поверхность контакта между зернами разбавителя

уменьшается и, наоборот, возрастает свободная поверхность зерен разбавителя. Это позволяет формироваться более тонкой пленке алюминия и, соответственно, образованию более тонких частиц нитрида алюминия.

По результатам исследований, была разработана СВС технология субмикронного порошка нитрида алюминия с удельной поверхностью до  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , как альтернатива импортному порошку, полученному методом плазмохимического синтеза (ПХС), производства ОАО «Neomat», г. Рига. Изготовлены и переданы на испытания опытные партии порошков. Разработаны технические условия ТУ 1798-338-04860509-2011 Порошок нитрида алюминия СВС субмикронный. Получен патент РФ № 2531179 «Способ получения нитрида алюминия в режиме горения». Порошок  $\text{AlN}$  прошел испытания с положительным результатом в составе высокотемпературной клеевой композиции. ТУ 1798-338-04860509-2011 введены в штатную документацию АО «РКК «Энергия». С 2016 года постоянным потребителем данного порошка также является АО РКЦ «Прогресс» г. Самара. Результаты исследования клеевой композиции ВКФ-15(СВС) с использованием порошков нитрида алюминия, полученного по технологии СВС, при склеивании образцов «титан-титан» при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  показаны в таблице 9. Исследования проводили по основным технологическим показателям, таким как жизнеспособность клеевой композиции и прочность при отрыве клеевого соединения.

Таблица 9 – Результаты испытания клеевой композиции с использованием порошков нитрида алюминия, полученного по технологии СВС

Характеристика порошка	Содержание порошка в наполнителе, %	Время жизнеспособности, минуты	Время полного отверждения, часы	Средняя прочность при отрыве, $\text{кг}/\text{см}^2$
$\text{AlN}$ СВС $S_{\text{уд.}}=17,8 \text{ м}^2/\text{г}$	10	40-45	24	46,7
$\text{AlN}$ СВС $S_{\text{уд.}}=12,5 \text{ м}^2/\text{г}$	10	45-50	24	45,3
$\text{AlN}$ ПХС ОАО «Neomat», г. Рига. $S_{\text{уд.}}=30,0 \text{ м}^2/\text{г}$	10	20-30	24	48,2

Испытания показали, что характеристики клеевого соединения полученного на основе порошка AlN CBC соответствуют необходимым требованиям в интервале температур от 20 до 200 °С.

#### **1.4. Технологические аспекты получения порошка нитрида алюминия повышенной чистоты для получения изотопа углерода $^{14}\text{C}$**

CBC-порошки нитрида алюминия нашли применение для получения радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ , который синтезируется при облучении нейтронами атомов азота. Традиционно, благодаря довольно простому выделению углерода, нитрат кальция является наиболее широко используемым азотсодержащим материалом. Однако, использование нитрида алюминия позволяет почти вдвое увеличить объемную плотность азота в облучаемой мишени [75]. Кроме того, AlN характеризуется относительно высокой термической и радиационной стойкостью. Таким образом, эффективность производства  $^{14}\text{C}$  в реакторе может быть значительно увеличена при использовании как большего объема облучаемой мишени и более высоких потоков нейтронов при соответственно повышенных тепловых и радиационных нагрузках. Радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$  получают из азота реакцией  $^{14}\text{N} (n, p) \rightarrow ^{14}\text{C}$  путем облучения тепловыми нейтронами в ядерных реакторах. В результате, после облучения атомы азота в нитриде алюминия частично превращаются в атомы изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ .

Важнейшими требованиями к нитриду алюминия при этом являются содержание азота, близкое к стехиометрическому и минимальное содержание примеси стабильного изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Стабильный углерод приводит к разбавлению радиоактивного углерода при химическом выделении. Нитрид алюминия, полученный карботермическим синтезом непригоден для этих целей из-за высокого содержания углерода (до 0,4 %масс.). Поэтому удельная активность получаемого  $^{14}\text{C}$  очень низкая, кроме того требуется очень большое время облучения, что неприемлемо. Нитрид алюминия, полученный методом CBC, удовлетворяет этим требованиям. Сравнение характеристик наработки изотопа

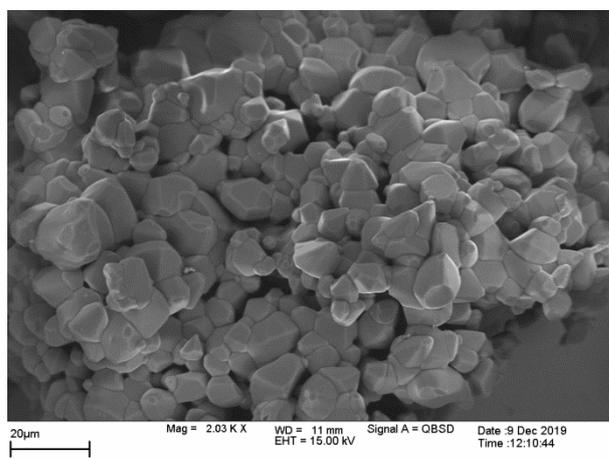
углерода  $^{14}\text{C}$  из нитридов алюминия, полученных карботермическим синтезом и методам СВС показано в [76].

Для максимального выхода целевого продукта изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  необходимо получить максимально высокую концентрацию азота, как в химическом соединении, так и в компактном образце. Нитрид алюминия для этой цели подходит наилучшим образом, поскольку содержит более 33,5 %масс. азота. Ввиду специфики применения, порошок  $\text{AlN}$  должен соответствовать ряду требований по химическому и гранулометрическому составу. Чтобы обеспечить безопасность персонала при работе с облученными образцами  $\text{AlN}$  и минимизировать вторичное излучение, порошок нитрида алюминия должен содержать не более 0,005 %масс. кобальта и не более 0,06 %масс. железа. Для максимального выхода целевого продукта  $^{14}\text{C}$  порошок нитрида алюминия должен содержать не более 0,016 %масс. стабильного изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Порошок  $\text{AlN}$  должен иметь полидисперсное распределение и максимальный размер частиц не более 50 мкм.

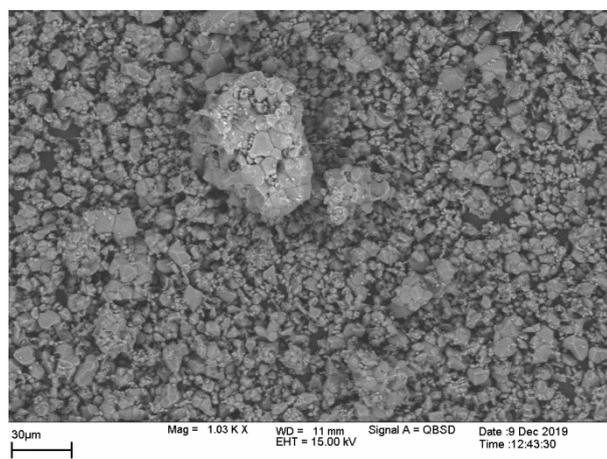
Однако порошки нитрида алюминия, получаемые по ранее разработанной СВС технологии, имели относительно высокое содержание кобальта, около 0,06 %масс, что усложняло процесс переработки облученного материала. В результате облучения в нитриде алюминия накапливается на 1 Ки  $^{14}\text{C}$  около 30 Ки  $^{60}\text{Co}$ . Это приводит к ужесточению требований по радиационной защите при его радиохимической переработке и образованию высокоактивных отходов. Установлено, что причиной появления примеси кобальта в порошке нитрида алюминия является использование мелющих тел из керамики ВК8, в которой в качестве связки используется кобальт.

Для синтеза порошка нитрида алюминия методом СВС с низким содержанием углерода и примесей металлов, была проведена оптимизация СВС технологии порошков  $\text{AlN}$  и разработан ряд мер технологического характера по всем операциям, которые позволили получить порошок удовлетворяющий предъявляемым требованиям. Основной задачей являлось снижение примесей углерода и металлов ( $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ) в процессе синтеза и предотвращение привнесе-

ния примесей на всех последующих стадиях технологической цепочки. Для решения этой задачи был использован порошок алюминия высокой чистоты марки ПА-ВЧ в сочетании с порошком алюминия марки АСД-1. Такой подход позволил снизить содержание примесей металлов ниже допустимого значения. Порошок алюминия марки ПА-ВЧ имеет размер частиц не более 150 мкм, это позволило синтезировать более крупные кристаллиты AlN. Экспериментально был определен состав шихты и режим измельчения спёка, которые обеспечили формирование частиц AlN размером 5-15 мкм и оптимальное распределение частиц после измельчения. Содержание порошка алюминия в шихте изменяли от 25 до 35 %масс. Установлено, что с увеличением содержания порошка алюминия в шихте насыпная плотность порошка AlN возрастает. При содержании порошка алюминия в шихте 35 %масс. происходит рост частиц нитрида алюминия и их консолидация. Микроструктура спёка представлена беспористыми конгломератами, состоящими из слабо спеченных частиц, рисунок 32а. Для предотвращения намола металлов, измельчение выполняли в шаровой мельнице керамическими мелющими телами из нитрида алюминия. Стенки барабана были покрыты износостойким полиуретаном. В процессе измельчения происходило разрушение конгломератов на монокристалльные частицы. При этом доля разрушенных частиц была незначительна. Мягкие условия измельчения из-за



а



б

Рисунок 32 – Морфология нитрида алюминия. а) спёк; б) порошок. Время измельчения 6 часов. Содержание алюминия в шихте-35%масс

низкой плотности мелющих тел позволили получить порошок нитрида алюминия с насыпной плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$  и максимальным размером частиц  $d_{97}=48\text{-}50 \text{ мкм}$ , рисунок 33. При дальнейшем уплотнении порошка AlN на вибростоле, плотность составила  $1,41 \text{ г/см}^3$ . Морфология порошка AlN представлена монокристаллическими частицами и отсутствием полых составных частиц, рисунок 32б. Плотность прессованного при давлении  $2900 \text{ кг/см}^2$ , компакта составила  $1,85\text{-}1,9 \text{ г/см}^3$  (пористость 42-43 %). Такие параметры обеспечили максимальное содержание азота в единице объема по сравнению с другими азотсодержащими соединениями.

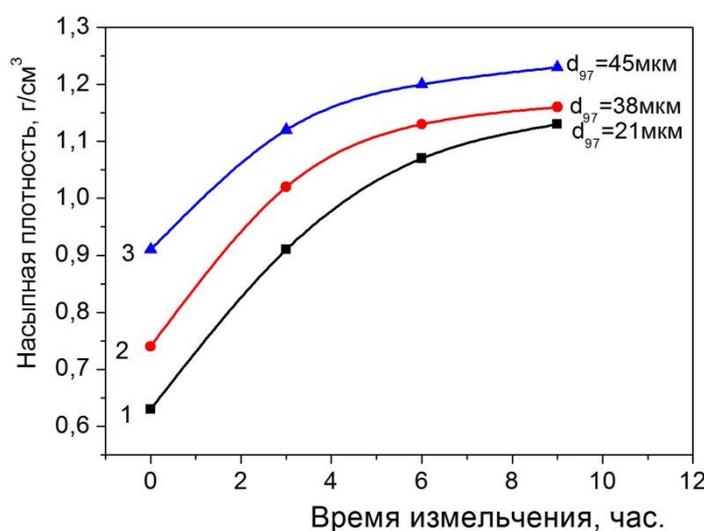


Рисунок 33 – Влияние состава шихты и времени измельчения на насыпную плотность порошка нитрида алюминия. Содержание порошка алюминия в шихте: 1 - 25 %масс.; 2 - 30 %масс.; 3 - 35 %масс

В результате исследований была разработана СВС технология получения порошка нитрида алюминия с низким содержанием металлов, следующего химического состава:

- азот не менее 33,8 %масс.;
  - кислород 0,5-0,8 %масс.;
  - железо не более 0,03 %масс.;
  - кобальт менее 0,004 %масс.;
  - углерод не более 0,016 %масс.
- содержание основного вещества не менее 99,0 %масс.

После доработки техпроцесса содержание примеси Со снижено до уровня 1 ppm. В результате удалось изменить категорию радиоактивных отходов, образующихся после выделения  $^{14}\text{C}$ , с высокоактивных на среднеактивные. Разработанный порошок используется в АО «ИРМ» г. Заречный для получения изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  [77]. Испытания показали, что при использовании порошка AlN, полученного по разработанной СВС технологии удельная активность накопленного углерода  $^{14}\text{C}$  примерно на 60-100% выше, чем при использовании порошка AlN, полученного карботермическим методом при одинаковом флюенсе тепловых нейтронов, рисунок 34.

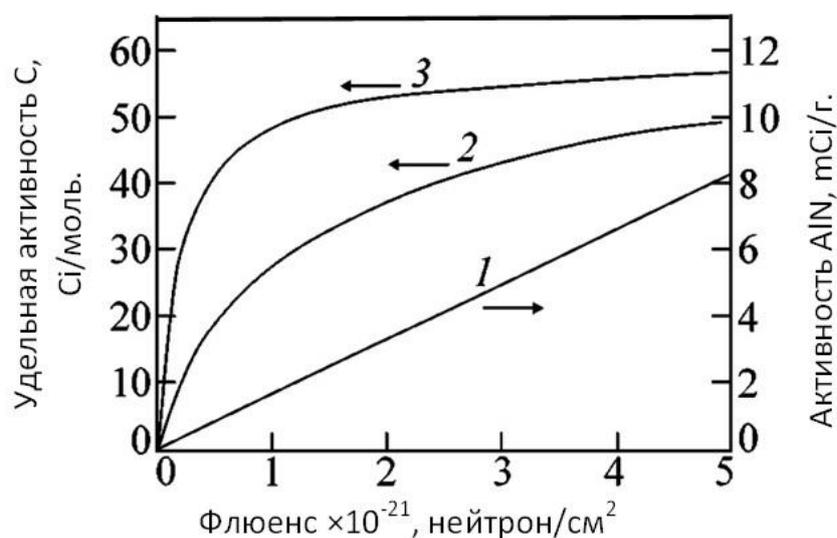


Рисунок 34 – (1) Накопление изотопа  $^{14}\text{C}$  в 1 г. AlN и удельная активность углерода в AlN полученного (2) карботермическим методом и (3) СВС методом под влиянием флюенса тепловых нейтронов [76]

### 1.5. Влияние температуры синтеза на содержание кислорода в структуре нитрида алюминия

#### Синтез в системе Al+AlN+N<sub>2</sub>

Как было описано выше, кислород, растворенный в структуре нитрида алюминия является наиболее значимым фактором который влияет на теплопроводность керамики [40, 41].

Известно, что при внедрении атомов кислорода в структуру AlN уменьшается параметр решетки  $c$ . Таким образом, значение параметра кристаллической решетки  $c$  коррелирует с концентрацией примеси кислорода растворенного в нитриде алюминия и, соответственно, с теплопроводностью керамики из AlN [78-80]. Экспериментально определенная зависимость между теплопроводностью и содержанием кислорода в спеченном AlN показана на рисунке 35 и в работах [41, 81-83].

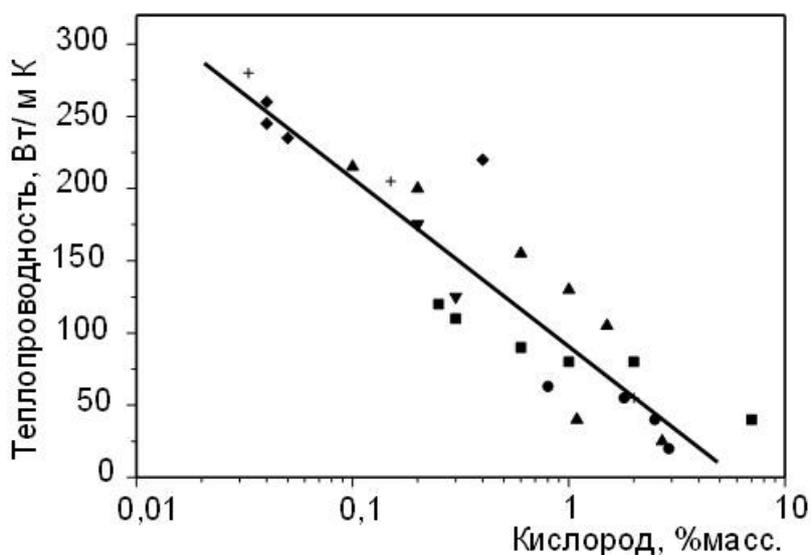


Рисунок 35 – Зависимость теплопроводности от содержания кислорода в спеченном AlN[41]

Поскольку присутствие атомов кислорода, растворенного в решетке AlN, влияет на параметр  $c$ , это может являться количественным индикатором содержания кислорода в кристаллической структуре AlN и, соответственно, позволит прогнозировать величину теплопроводности керамики AlN. Так, порошок нитрида алюминия производства японской фирмы Tokuyama Soda, AlN Grade F при общем содержании кислорода 0,8-0,9 % масс. содержит 0,4 % масс. растворенного кислорода. При спекании такого порошка в течение 5 часов по рекомендованному режиму при температуре 1850 °C получается керамика с теплопроводностью 160-170 Вт/(м·К). При этом в процессе спекания, содержание растворенного кислорода в спеченном AlN снижается до 0,2 % масс. Таким образом,

для повышения теплопроводности керамики из нитрида алюминия важно синтезировать порошок нитрида алюминия с низким содержанием растворенного кислорода.

Наличие примеси кислорода в порошках AlN определяется чистотой сырья и условиями синтеза. Поскольку, очистка AlN от растворенного кислорода – процесс диффузионный и протекает очень медленно, то к основным параметрам, влияющими на очистку, относятся восстановительная среда, температура и длительность протекания процесса синтеза. При печном синтезе методом прямого азотирования или карботермического восстановления оксида алюминия в азоте синтез проводят в течение нескольких часов при температуре 1500-1600 °С. Этого времени достаточно, чтобы получить порошок AlN с содержанием растворенного кислорода 0,4-0,5 % масс. [84,85]. Синтез порошков нитрида алюминия в режиме горения, процесс быстротекущий, который характеризуется быстрым достижением максимальной температуры синтеза и быстрым охлаждением продуктов синтеза. Время нахождения синтезированного нитрида алюминия при температурах более 1400 °С составляет от 1 до 5 минут, в зависимости от начальных условий синтеза. Однако, максимальная температура горения может достигать 2200 °С, что значительно выше температуры печного синтеза. Таким образом, представляет большой интерес влияние температуры синтеза и длительности охлаждения на содержание примеси кислорода, в структуре нитрида алюминия, получаемого методом СВС.

Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 литров. Навеска шихты – 3,0 кг. Начальное давление азота 2,0 МПа. Реакционная шихта состояла из смеси порошков алюминия и разбавителя - порошка нитрида алюминия, который вводили в состав шихты для обеспечения необходимого температурного режима синтеза. Содержание порошка алюминия в шихте изменяли от 18 до 24 % масс.

Для приготовления реакционной шихты были использованы порошок алюминия марки АСД-1 и два вида порошков СВС нитрида алюминия, крупнодисперсный (СВС-1) и тонкодисперсный (СВС-2). Поскольку процесс удаления

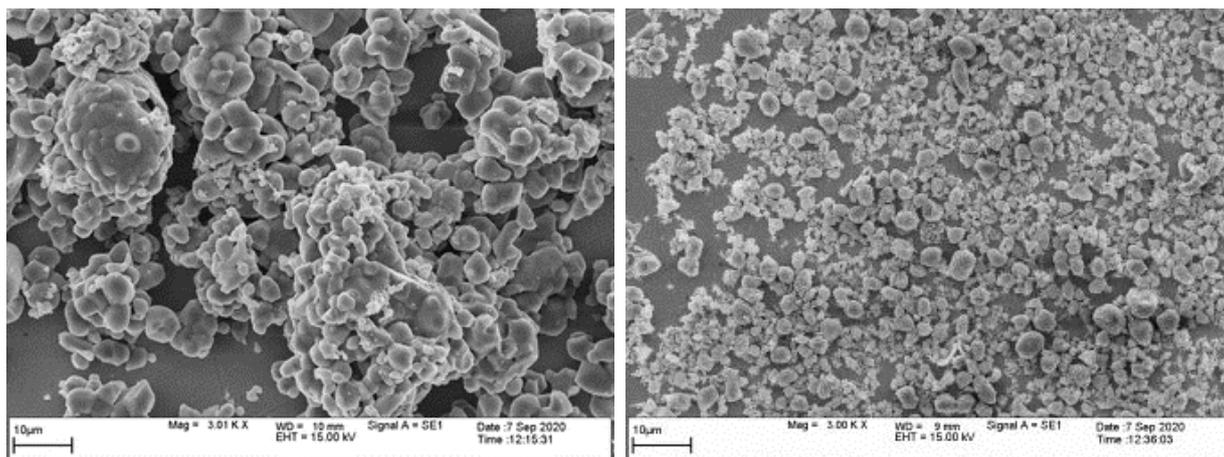
примеси кислорода из структуры AlN диффузионный, размер частиц нитрида алюминия является важным параметром. Крупнодисперсный порошок AlN (СВС-1) представлен частицами размером 2-5 мкм, объединёнными в конгломераты размером 10-20 мкм, рисунок 36а. Тонкодисперсный порошок AlN (СВС-2) состоит из отдельных частиц размером 0,5-3,0 мкм, рисунок 36б. Для минимизации привнесения примеси кислорода в систему Al+AlN+N<sub>2</sub> использовали азот марки ОСЧ. Для определения количества кислорода, растворенного в структуре AlN, был построен график зависимости параметра  $c$  от содержания растворенного кислорода на основе данных из публикаций, в которых изучалась зависимость теплопроводности от параметра КР  $c$  и теплопроводности от содержания кислорода в керамике AlN [22, 41, 78, 79, 81-83, 86, 87], рисунок 37.

Характеристики исходных компонентов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристика компонентов исходной шихты

№	Сырье	Кислород общ. % масс.	Кислород в растворенный в AlN. % масс.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г.	Средний диаметр частиц d <sub>50</sub> , мкм	Параметры КР, Å
1	Al (АСД-1)	0,2		0,1	22,0	
2	AlN (СВС-1)	0,9	0,4	1,2	8,8	a=3,1114(1) c=4,97995(20)
3	AlN (СВС-2)	1,1	0,4	3,5	2,2	a=3,1113(1) c=4,9800(1)
4	Азот марки ОСЧ	0,0001%об.				

Из таблицы видно, что помимо растворенного кислорода в разбавителе присутствует примесь кислорода, которая находится на поверхности частиц разбавителя в виде оксигидроксида алюминия (AlOOH), который образуется в процессе гидролиза при контакте нитрида алюминия с атмосферной влагой. Содержание поверхностного кислорода выше у более мелкого порошка нитрида алюминия.



а

б

Рисунок 36 – Морфология порошков нитрида алюминия, использованных в качестве разбавителя. а) AlN CBC-1; б) AlN CBC-2.

Порошки исходных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение 1 часа. Полученную шихту загружали на реакционную лодочку и помещали в реактор. Реактор продували азотом марки ОСЧ для удаления кислорода воздуха, затем заполняли азотом до необходимого давления и инициировали воспламенение шихты. После охлаждения, спёк продукта синтеза, извлекали из реактора и направляли на исследование и переработку.

Для определения параметра  $c$  КР AlN регистрацию рентгенограмм прово-

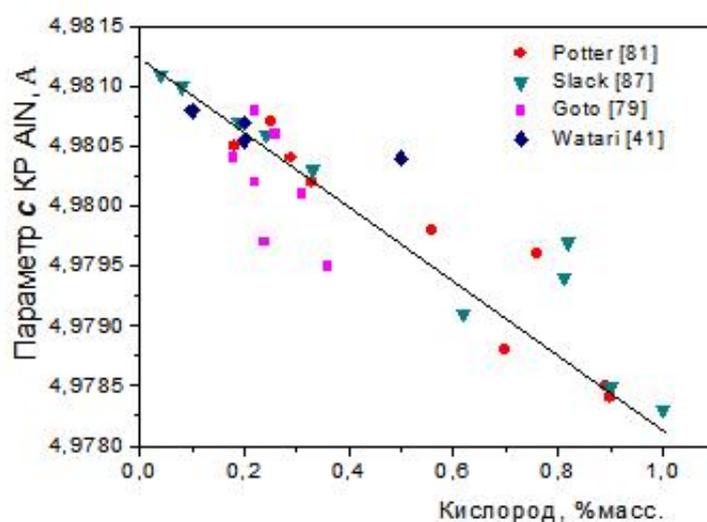


Рисунок 37 – Зависимость параметра  $c$  от содержания кислорода, растворенного в кристаллической решетке нитрида алюминия

дили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) с шагом по углу  $0.02^\circ$  и временем экспозиции 1 секунда. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе «Crystallographica Search-Match». В качестве эталона в образцы добавлялось 15 % масс. кремния. Расчет параметров ячейки проводился в программном комплексе «Буревестник». Для расчета параметров ячейки AlN (гексагональная сингония, пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) использовались следующие отражения: (103), (200), (112), (201), (202), (210), (211), (114), (212), (105), (300), (213), (302). Пробы образцов AlN отбирали из района расположения спая термопары.

На рисунке 38 показаны температурные профили горения шихт с минимальным содержанием алюминия. Из рисунка 38 видно, что при низком (18 % масс.) содержании алюминия в шихте максимальная температура синтеза равна  $1460\text{-}1500^\circ\text{C}$  и сохраняется на одном уровне около 30 секунд и затем плавно снижается, для составов с крупным и мелким разбавителем. Охлаждение спёков AlN полученных из составов, содержащих 24 % масс. порошка алюминия более медленное, а время пребывания при максимальной температуре ( $1950\text{-}2050^\circ\text{C}$ ) составляет около 50 секунд, рисунок 39 Таким образом, нитрид

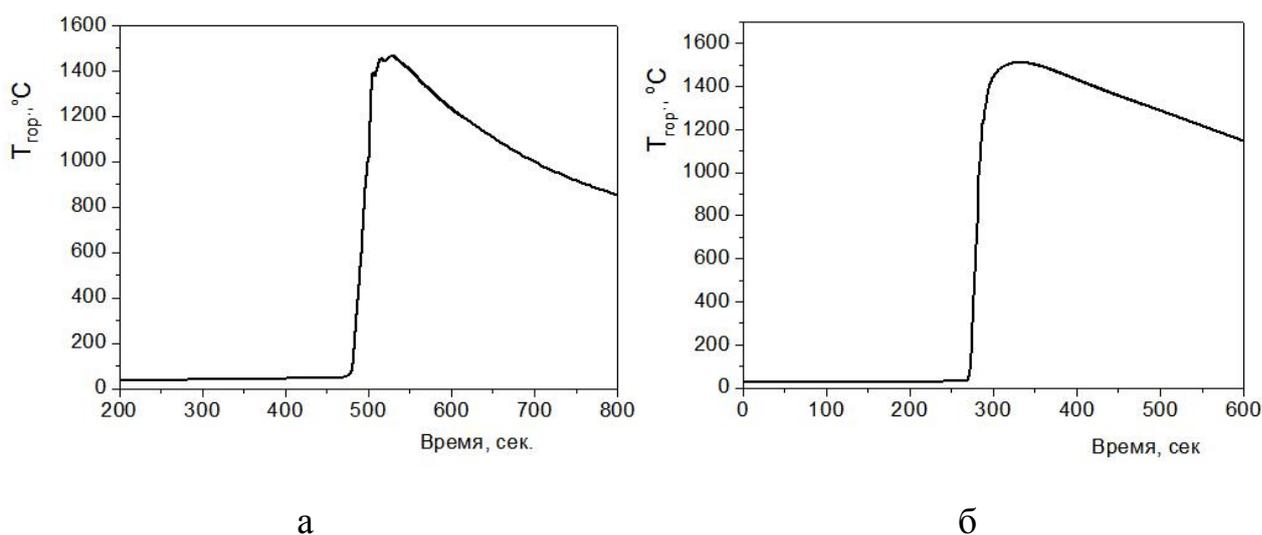


Рисунок 38 – Температурные профили горения шихт с содержанием 18% масс. алюминия. Разбавитель: а) AlN CBC-1; б) AlN CBC-2

алюминия, синтезированный из шихты с 24 %масс. порошка алюминия, подвергается более длительному тепловому воздействию по сравнению с низкотемпературными составами. Время пребывания при температуре выше 1500 °С составляет около 300 секунд для состава с мелкодисперсным разбавителем и 200 секунд для состава с крупным разбавителем.

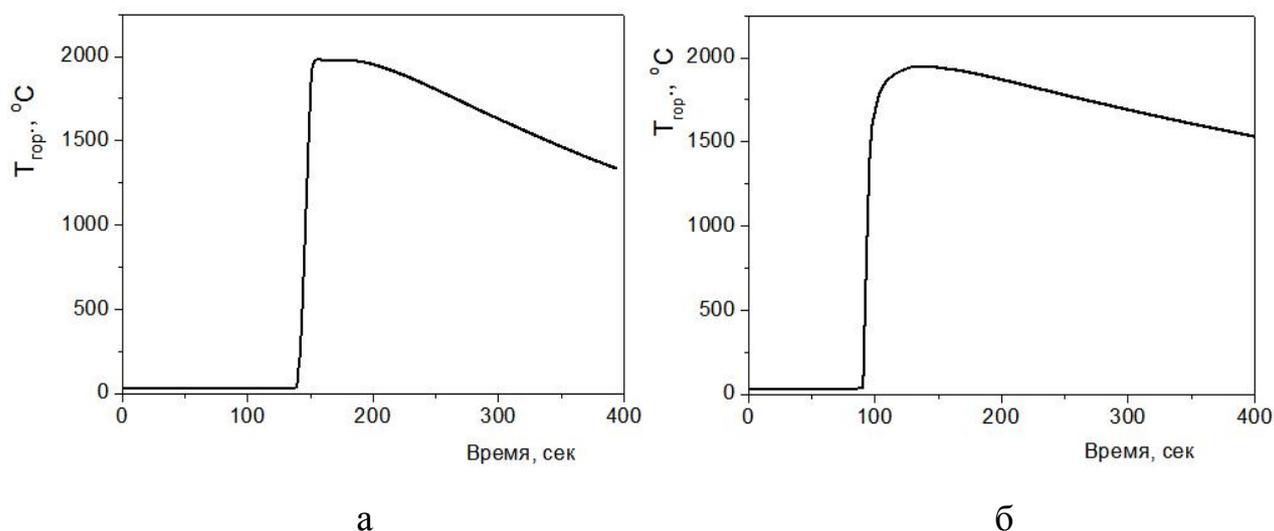


Рисунок 39 – Температурные профили горения шихт с содержанием 24 %масс. алюминия, разбавитель: а) AlN CBC-1; б) AlN CBC-2

Значительная разница между минимальными и максимальными температурами синтеза и временами воздействия температуры существенно повлияла на концентрацию примеси кислорода, растворенного в AlN. Определение параметра  $c$  КР AlN показало, что при синтезе AlN в режиме горения без восстановительной атмосферы с ростом температуры синтеза параметр  $c$  снижается, а, следовательно, содержание примеси кислорода растворенной в AlN, возрастает, рисунок 40. Это значит, что без восстановительной атмосферы или иной среды, которая бы создавала отрицательный градиент концентрации кислорода между поверхностью частицы AlN и ее внутренним объемом, происходит диффузия поверхностной примеси кислорода в объем частицы нитрида алюминия.

Из рисунка 40 видно, что при использовании более мелкого разбавителя, снижение параметра  $c$  более значительно по сравнению с использованием крупного разбавителя, что можно объяснить большей площадью взаимодействия поверхностной примеси кислорода с поверхностью частиц нитрида

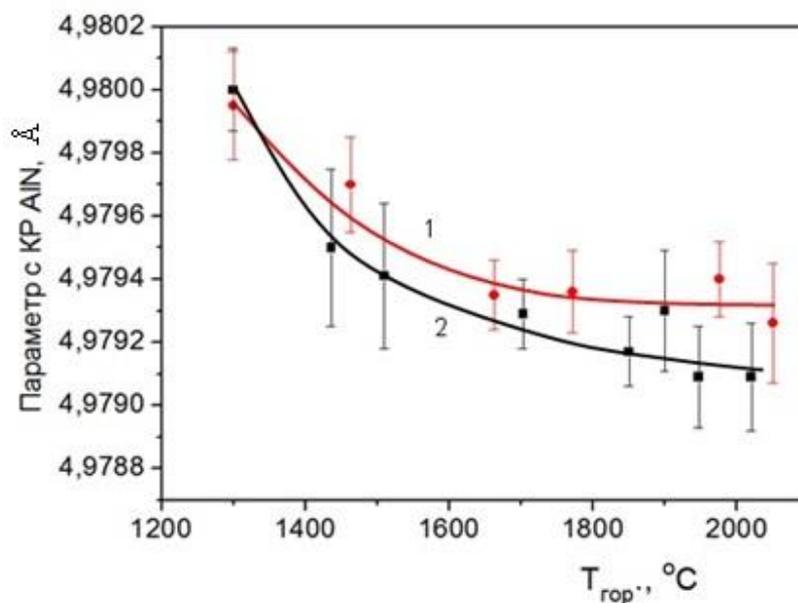
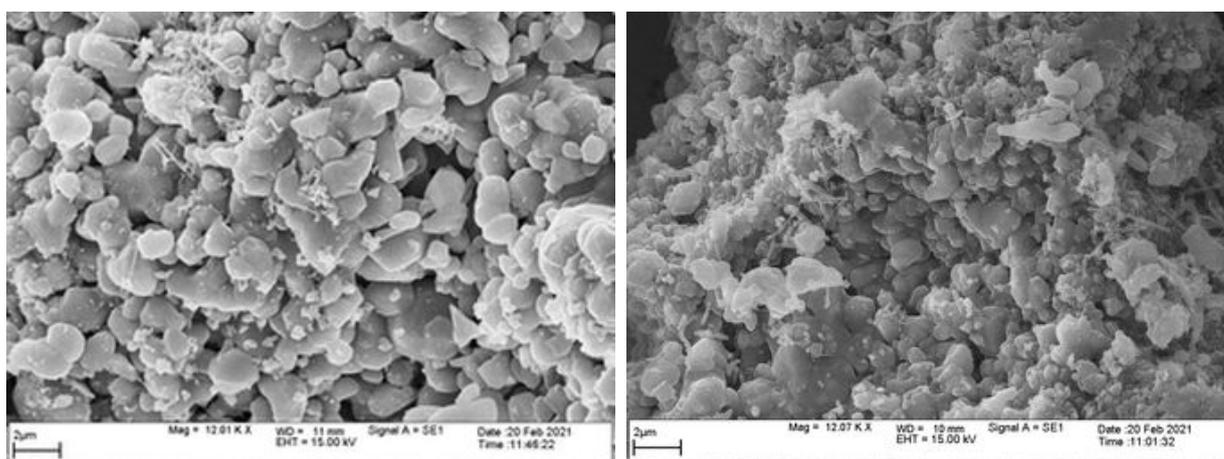


Рисунок 40 – Зависимость параметра  $c$  КР AlN от температуры синтеза.  
Разбавитель: 1- AlN CBC-1; 2- AlN CBC-2

алюминия. Сопоставление рассчитанных параметров  $c$  (рисунок 40) с графиком на рисунке 37 показало, что при максимальных температурах синтеза, содержание примеси кислорода, растворенной в AlN возросло с 0,4 до 0,6 %масс. и 0,7 %масс. при использовании крупного и мелкого разбавителя соответственно. Химический анализ образцов нитрида алюминия полученных при максимальной температуре синтеза показал снижение содержания общего кислорода до 0,7 и 0,9 %масс. соответственно. Таким образом, общее содержание кислорода в AlN снизилось, а растворенного возросло. Из рисунка 40 видно, что при температуре выше 1900 °C кривая 1 вышла на горизонталь, это означает, что вся примесь кислорода содержащаяся на поверхности частиц AlN в виде AlOОН и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности частиц порошка алюминия, перешла в объем синтезированных частиц нитрида алюминия. Это также подтверждается совпадением результатов химического анализа и оценки по калибровочному графику. Снижение общего содержания кислорода произошло за счет образования нового, более чистого по кислороду нитрида алюминия.

Нитрид алюминия, полученный из шихты с 18 %масс. порошка алюминия, представляет собой мягкие, легко разрушаемые спёки. Микроструктура спёков в основном состоит из слабоспеченных частиц нитрида алюминия равноосной формы размером 1-4 мкм, а также субмикронных частиц иглоподобной и равноосной формы, рисунок 41. Условия синтеза не повлияли на морфологию частиц исходного разбавителя. Исходя из снижения параметра  $c$  КР AlN можно предположить, что в процессе горения частиц алюминия в азоте, возрастание содержания примеси кислорода в КР AlN происходит за счет диффузии поверхностного кислорода разбавителя в объем частицы нитрида алюминия. При горении шихты с 24 %масс. алюминия, температура синтеза близка к температуре плавления оксида алюминия и составила 2000-2050 °С. Произошла усадка



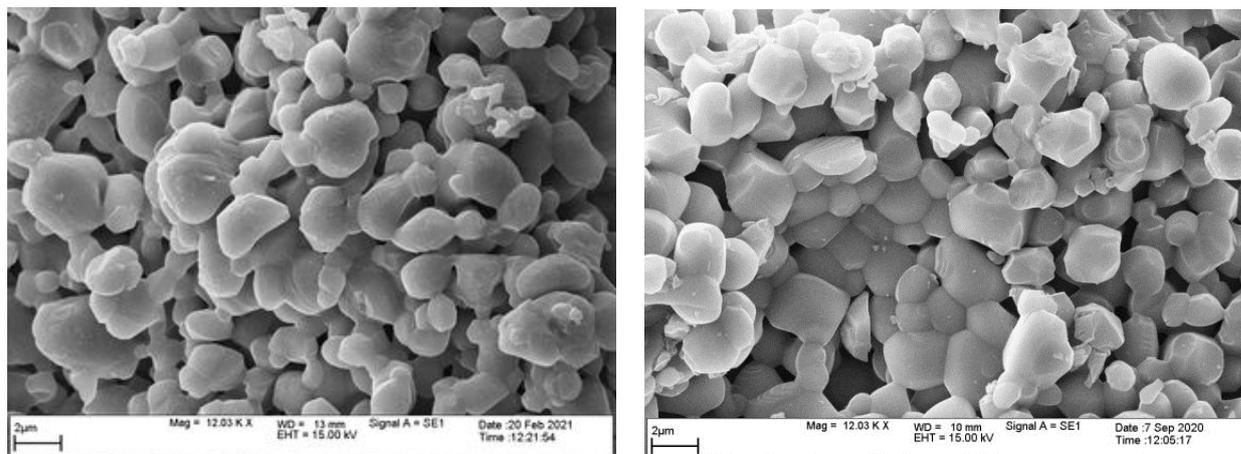
а

б

Рисунок 41 – Морфология частиц нитрида алюминия, полученного из шихты с содержанием 18%масс. алюминия, разбавитель: а) AlN CBC-1; б) AlN CBC-2

продукта синтеза на 10 %. Спёки представляют собой достаточно прочный материал. Морфология частиц нитрида алюминия, синтезированного при данной температуре, представляет спеченные, хорошо сформированные, ограниченные частицы, рисунок 42. Форма и размер частиц порошков, полученных с мелким и крупным разбавителем похожи между собой. Обращает на себя внимание отсутствие субмикронных частиц. Для образцов, полученных при температуре синтеза 2000-2050 °С, характерно укрупнение, изменение морфологии с обра-

зованием однотипных частиц AlN равноосной формы, независимо от гранулометрического состава исходного разбавителя, что свидетельствует о начальной



а

б

Рисунок 42 – Морфология частиц нитрида алюминия полученного из шихты с содержанием 24% масс. алюминия, разбавитель: а) AlN CBC-1; б) AlN CBC-2

стадии собирательной рекристаллизации нитрида алюминия, это также подтверждается наличием между частицами хорошо сформированных тонких границ и ступеней роста, рисунок 43. Параметр  $c$  для данных образцов имеет самые низкие значения. Таким образом, при температуре синтеза около 2050 °С во время процесса рекристаллизации AlN происходит активное внедрение примеси кислорода в структуру нитрида алюминия. Более высокое содержание примеси кислорода в решетке AlN при использовании разбавителя с удельной поверхностью 3,5 м<sup>2</sup>/г. обусловлено большим содержанием поверхностного

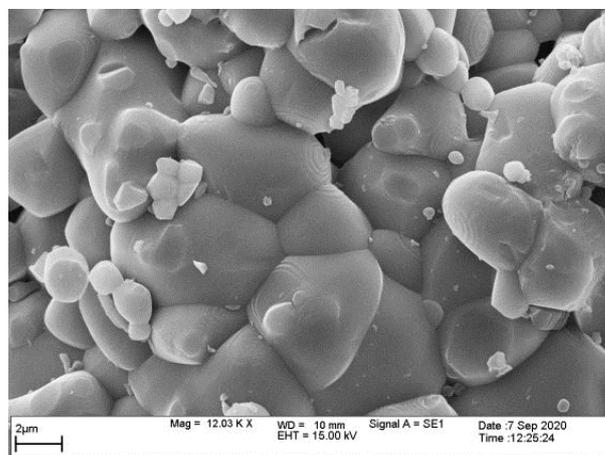


Рисунок 43 – Сросшиеся микрокристаллы нитрида алюминия, полученного при температуре 2050 °С

кислорода в исходном разбавителе. Таким образом, что при низких температурах синтеза внедрение атомов кислорода в структуру AlN происходит путем диффузионного взаимодействия поверхностного кислорода разбавителя и нитрида алюминия, а при температурах 2000-2050 °С происходит растворение оксида алюминия в нитриде алюминия в процессе рекристаллизации.

Полученные результаты согласуются с результатами исследования по диффузионному взаимодействию между пластинами керамики из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN [88]. В этой работе показано, что при температурах 1400-1600 °С происходит насыщение нитрида алюминия кислородом до 2 %ат. при дальнейшем повышении температуры от 1600 до 1950 °С происходит растворение кислорода в структуре AlN с образованием  $\gamma$ -AlON. Коэффициент диффузии кислорода в AlN возрастает от  $2,5 \times 10^{-15}$  до  $1,9 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с. Средний размер зерен нитрида алюминия в спеченной керамике 20 мкм. В работе [89] показано, что коэффициент диффузии атомов кислорода в нитрид алюминия также зависит от размера частиц нитрида алюминия. Показано, что при маленьком размере частиц (3-5 мкм) коэффициент диффузии в интервале температур 1700-1900 °С изменяется от  $9,5 \times 10^{-10}$  до  $1,78 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. А для крупных частиц (более 10 мкм) в интервале температур 1600-1900 °С коэффициент диффузии находится в интервале от  $3,43 \times 10^{-14}$  до  $1,43 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. Время прокаливания образцов 0,5-1,0 часа. Изменение коэффициента диффузии в таком широком диапазоне авторы объясняют насыщением поверхностного слоя частиц нитрида алюминия кислородом и снижением скорости диффузии. Таким образом, количественные параметры диффузии кислорода в решетке нитрида алюминия зависят от температуры, времени воздействия и размера частиц нитрида алюминия. Аналогичные процессы протекают при СВС нитрида алюминия без добавок.

Изучено влияние температуры синтеза при СВС AlN на параметр  $c$  КР AlN и содержание растворенного кислорода. Установлено, что с ростом температуры синтеза параметр  $c$  уменьшается, а, следовательно, содержание растворенного в AlN кислорода возрастает. При СВС AlN в интервале температур 1460-2050 °С происходит внедрение поверхностного кислорода в структуру

AlN. В исследованном диапазоне температур, снижение параметра  $c$  больше у нитрида алюминия, синтезированного при использовании разбавителя с более тонким размером частиц. Это объясняется маленьким размером частиц (1 - 2 мкм), большей поверхностью взаимодействия  $Al_2O_3$  с AlN и большим содержанием поверхностной примеси кислорода в разбавителе. Из полученных результатов следует, что высокая температура синтеза при СВЧ AlN не обеспечивает очистки AlN от растворенного кислорода. Для получения чистого по кислороду нитрида алюминия в системе  $Al+AlN+N_2$  необходимо исключить привнесение примеси кислорода на разных стадиях технологического процесса и использовать компоненты шихты с низким содержанием примеси кислорода.

### **Поведение примеси кислорода при синтезе AlN в системе $Al+AlN+NH_4Cl+NH_4F+N_2$**

Как было показано выше, с увеличением температуры синтеза общее содержание примеси кислорода, в продукте синтеза снижается, но содержание кислорода растворенного в объёме частиц AlN возрастает. При использовании чистых по кислороду компонентов шихты были получены порошки нитрида алюминия с содержанием кислорода 0,5 %масс. Однако ввиду высокой температуры синтеза, спёки AlN имели высокую прочность, а размер кристаллитов составлял 10-15 мкм. Для получения порошка требуемой дисперсности, спёки подвергали дроблению и интенсивному измельчению в шаровой мельнице с последующей классификацией и домолом крупной фракции. Полученные таким образом порошки нитрида алюминия содержали 1,0-1,2 %масс. кислорода и повышенное содержание примесей металлов. Керамика, спеченная из таких порошков, имела низкую теплопроводность, около 120 Вт/(м·К).

Чтобы минимизировать привнесение примесей при измельчении и классификации, необходимо синтезировать нитрид алюминия с размером частиц 0,5-2 мкм, а синтез AlN проводить при температурах 1500-1700 °С. Для снижения концентрации примеси кислорода, растворенной в AlN, в состав шихты

необходимо вводить добавки, которые способствуют восстановлению оксида алюминия или переводу поверхностного кислорода в газовую фазу. Ранее было показано, что введение в состав шихты газифицирующихся добавок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) позволяет влиять на морфологию получаемого нитрида алюминия и существенно снижать содержание примеси кислорода, рисунок 16.

Для изучения влияния ГД на содержание кислорода в КР AlN был проведен ряд последовательных синтезов, в которых в качестве разбавителя использовали нитрид алюминия от предыдущего синтеза. Исходный разбавитель (AlN) содержал 1,2 %масс.  $\text{O}_2$ . Также использовали порошок алюминия марки ПА-ВЧ (0,05 %масс.  $\text{O}_2$ ) и технический азот, который может содержать до 0,4 %об. кислорода. Перед синтезом осуществляли продувку реактора для удаления кислорода воздуха. Начальное давление азота 5,0 МПа. Содержание алюминия в шихте 26 %масс. Соотношение  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NH}_4\text{F} = 1,5:1$ . Результаты экспериментов представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Изменение содержания примеси кислорода в нитриде алюминия при последовательном синтезе

№ синте- за	Распределение кислорода в нитриде алюминия, %масс.			Параметры КР, Å
	Кислород общий	Кислород поверхностный	Кислород, рас- творенный в AlN	
1	1,10	0,79	0,31	a=3,1116(1) c=4,9803(4)
2	0,80	0,59	0,21	a=3,1118(1) c=4,9806(4)
3	0,50	0,42	0,08	a=3,1118(2) c=4,9810(5)
4	0,34	0,32	0,02	a=3,1120(3) c=4,9812(6)

Как видно из таблицы 11, при синтезе нитрида алюминия с использованием в составе шихты газифицирующихся добавок с каждым последующим синтезом содержание кислорода общего и растворенного в AlN снижалось, в отличие от синтеза без ГД. Уменьшение содержания примеси кислорода происходит за

счет взаимодействия продуктов разложения ГД (HCl, HF, NH<sub>3</sub>) с оксидной составляющей компонентов шихты (AlOOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в зоне прогрева, перевод их в газовую фазу H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> и удаление из зоны реакций.



Пары воды и хлористый алюминий конденсировались на холодных стенках реактора, а фтористый алюминий оставался в продукте синтеза в виде пленки на поверхности частиц AlN. Очистка AlN от растворенного кислорода происходит благодаря влиянию жидкой пленки AlF<sub>3</sub>, которая, в данном случае, выполняет роль спекающей добавки. Фториды металлов такие как CaF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> хорошо себя проявили в качестве спекающей добавки для низкотемпературного жидкофазного спекания нитрида алюминия [90-93].

Обращает на себя внимание очень низкое содержание кислорода общего и растворенного. В данном случае, это является недостатком. Поскольку для реализации жидкофазного спекания и рекристаллизации (роста зерен) нитрида алюминия необходим определенный объем вторичной фазы, которая образуется при взаимодействии спекающей добавки и оксида алюминия. Для получения беспористой керамики с теплопроводностью более 170 Вт/(м·К) оптимальное содержание алюминатов иттрия должно составлять 5-10 %об. В отсутствии необходимого количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образование нужного объема вторичной фазы не происходит. При спекании такого порошка получается керамический материал с высокой пористостью, несовершенной микроструктурой и низкой теплопроводностью [94-96].

По описанной выше методике были изготовлены опытные партии порошков AlN для спекания теплопроводной керамики. Для синтеза использовали порошок алюминия марки АСД-1 и технический азот. Характеристики порошка AlN показаны в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристика порошка AlN, изготовленного для АО НПП «Салют» г. Н. Новгород

№	Организация	Марка порошка алюминия	Характеристики порошка AlN					Коеф. теплопроводности керамики, $\lambda$ Вт/(м·К)
			О общ. %масс.	О растворенный. %масс.	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г.	Размер частиц $d_{50}$ , мкм	Параметры КР, Å	
1	АО НПП «Салют» г. Н. Новгород	АСД-1	0,9	0,4	2,5	2,1	a=3,1108(1) c=4,9799(5)	194

При спекании данного порошка на АО НПП «Салют» г. Н. Новгород показатель теплопроводности керамики составил 194 Вт/(м·К). В качестве спекающей добавки использовали 3,0 %масс. оксида иттрия. Образцы изготавливались методом горячего литья под давлением. Результат был достигнут за счет соблюдения и четкого контроля всех технологических операций - приготовления шликера, литья, выжига связки и спекания. Нарушения по любой из этих операций сразу ухудшали результаты по теплопроводности и другим параметрам [97].

### 1.6. Разработка процесса СВС композиционного порошка на основе нитрида алюминия для спекания

Традиционно, процесс получения теплопроводной керамики осуществляется путем спекания механической смеси порошка нитрида алюминия и спекающей добавки. Обычно в качестве спекающей добавки используется порошок оксида иттрия. Достигнутые при массовом производстве показатели теплопроводности керамики 150-180 Вт/(м·К) не всегда могут удовлетворить современные потребности электронной промышленности. В настоящее время все больше востребована диэлектрическая керамика с теплопроводностью 200-220 Вт/(м·К) и более. Продолжительность спекания получаемых сейчас образцов керамики с теплопроводностью 220-240 Вт/(м·К) составляет 20-24 часа при температуре 1850-1900 °С, вместо 3-5 часов и 1800-1850 °С, что экономически нецелесообразно [98]. В связи с этим разработка научных основ и новых методов и подхо-

дов для получения диэлектрической керамики с теплопроводностью более 200 Вт/(м·К) является очень актуальным в настоящее время направлением в науке. Одной из составляющей данного направления является разработка относительно дешевых способов получения диэлектрической керамики на основе нитрида алюминия с теплопроводностью более 220 Вт/(м·К). Качество AlN керамики в основном зависит от характеристик исходного порошка нитрида алюминия (наличие примесей, размер и форма частиц, количество и качество спекающих добавок), от режима и условий спекания (температура, длительность, атмосфера) [38]. В конечном итоге, теплопроводность AlN керамики в основном определяется совершенством микроструктуры и количеством примесей металлов и кислорода в кристаллической решетке. Поэтому работы по повышению теплопроводности AlN керамики ведутся по нескольким направлениям:

а) Использование нитрида алюминия с низким содержанием примесей. Совершенствуются технологии получения особо чистых порошков нитрида алюминия. Наибольшего успеха в этом направлении добилась японская фирма Tokuyama Corp. Наличие примесей металлов (Fe, Ca, Si) в промышленных порошках составляет 2-10 ppm. Содержание кислорода в кристаллической решетке AlN составляет 0,3-0,4 %масс.

б) Поиск новых спекающих добавок, которые бы позволили снизить температуру спекания и сократить время спекания. В качестве спекающих добавок исследуются фториды иттрия, кальция, алюминия [90, 95, 99]. А также оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, таких как CaO, Li<sub>2</sub>O [100,101], комплексные добавки [102] и другие редкоземельные оксиды [103,104].

в) Использование нанопорошков спекающих добавок.

г) Использование гранулированных порошков. Это позволяет избежать проблем, возникающих при прессовании и получить исходную заготовку с однородной плотностью по всему объему. Благодаря этому при спекании происходит одинаковая усадка, а спеченный керамический материал имеет одинаковую теплопроводность по всему объему.

д) Новые методы спекания, например, искровое плазменное спекание (SPS) или микроволновое спекание [105, 106].

### **Влияние состава шихты на параметры синтеза и характеристики композиции $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$**

Процессы спекания, рекристаллизация и очистка  $\text{AlN}$  от растворенного кислорода являются диффузионными и происходят с участием жидкой фазы в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  с образованием межзеренных фаз  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ ,  $\text{AlYO}_3$ ,  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ .

Метод СВС позволяет проводить синтез нитрида алюминия с разным содержанием примеси кислорода в широком диапазоне температур (1550-2300°C). В связи с этим определенный интерес представляет возможность получения композиции общего состава  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в процессе синтеза нитрида алюминия. Введение в состав реакционной шихты ( $\text{Al+AlN}$ ) оксида иттрия позволит частично реализовать при синтезе нитрида алюминия процессы, протекающие при спекании и снизить содержание примеси растворенного кислорода в синтезируемом нитриде алюминия. Очистка решетки  $\text{AlN}$  при СВС композиции  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволит повысить величину теплопроводности керамики полученной при спекании композиции или сократить время спекания. Источником оксида алюминия является примесь кислорода, содержащаяся в кристаллической решетке нитрида алюминия и пленка оксида алюминия на поверхности частиц исходных компонентов. Указанный подход повышения теплопроводности керамики из  $\text{AlN}$  путем синтеза композиционных порошков в системе  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  еще не изучен и представляет определенный интерес, как с научной, так и практической точки зрения.

Для разработки технологии СВС получения композиционного порошка  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  проведены исследования по влиянию состава реакционной шихты на температуру горения, микроструктуру и фазовый состав композиции. Определена взаимосвязь между температурой синтеза, содержанием примеси

кислорода в исходных компонентах шихты и параметрами кристаллической решетки AlN.

Синтез композиций осуществляли в одну стадию. Такой подход важен с точки зрения однородного распределения вторичных фаз, формирования межзеренной фазы на этапе синтеза и предотвращения образования крупных скоплений стеклофазы в синтезируемом материале [107-109].

Экспериментальные исследования проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 литров. Навеска шихты – 3,0 кг. Начальное давление азота 3,0 МПа. Реакционная смесь для синтеза композиции состояла из порошков алюминия, нитрида алюминия, оксида иттрия. Характеристики порошков представлены в таблице 13. Состав шихты рассчитывался таким образом, чтобы содержание оксида иттрия в композиции составляло 5,0 % масс.

Таблица 13 – Характеристика компонентов исходной шихты

№ п/п	Наименование	Кислород, %масс.	Кислород растворенный в КР AlN, %масс.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр частиц d <sub>50</sub> , мкм	Параметры КР, Å
1	Al (АСД-1)	0,2		0,1	22,0	
2	AlN	1,2	0,9	3,5	1,7	a=3,1111(1) c=4,9785(2)
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,0	5,5	
4	Азот чистый ГОСТ 9392-74	н/б 0,4%об.				

Порошки исходных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение 1 часа. Полученную шихту загружали на реакционную лодочку и помещали в реактор. Реактор продували азотом для удаления кислорода воздуха, затем заполняли азотом до необходимого давления и осуществляли воспламенение шихты. После охлаждения спёк композиции AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> извлекали из реактора и направляли на исследование и переработку.

Для изучения влияния температуры горения на формирование микроструктуры, состав оксидной фазы, параметры кристаллической решетки при синтезе композиций AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяли содержание порошка алюминия в реакционной шихте от 18 до 24 %масс. В исследованном диапазоне по содер-

жанию порошка алюминия в шихте, температура горения возросла от 1553 до 2132 °С, рисунок 44. Максимальная температура горения значительно превысила типичную (1800-1850 °С) температуру спекания порошка нитрида алюминия.

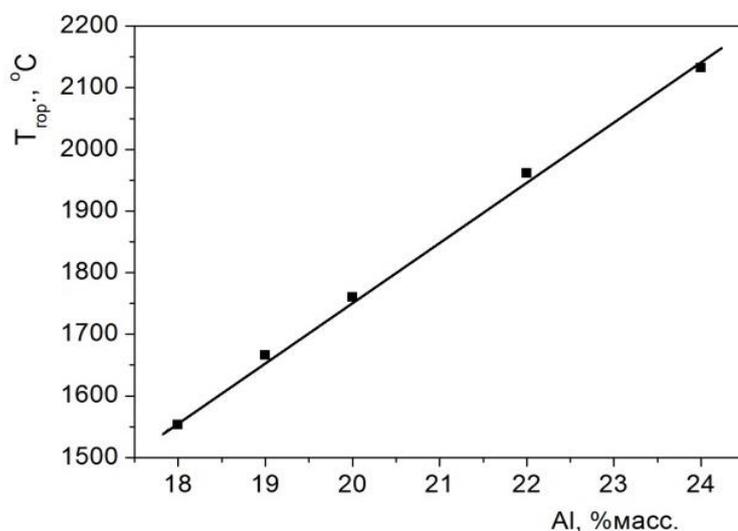


Рисунок 44 – Влияние состава шихты на температуру синтеза

На рисунке 45 показаны температурные профили горения шихт с разным содержанием алюминия, которые показывают максимальную температуру синтеза и время остывания продукта синтеза, которые являются важными параметрами для процесса диффузионной очистки зерен нитрида алюминия от растворенного в AlN кислорода.

Композиции, полученные из шихты с содержанием алюминия 18 и 19 %масс., представляли собой мягкие, легко разрушаемые спёки. При содержании в шихте 20 и 22 %масс. алюминия периферия спёков рассыпчатая, центр твердый с раковинами. Увеличение твердости и образование раковин, свидетельствует о формировании жидкой фазы системы Al-Y-O. Мягкая периферия спёка объясняется наличием градиента температур между центром и поверхностью спёка. Продукт синтеза, полученный из шихты с содержанием 24%масс. алюминия дал усадку около 10%. Спёк жесткий, излом спёка белого цвета с бледно-голубым оттенком. Появление голубого оттенка свидетельствует об изменении микроструктуры нитрида алюминия происшедшей в процессе синтеза.

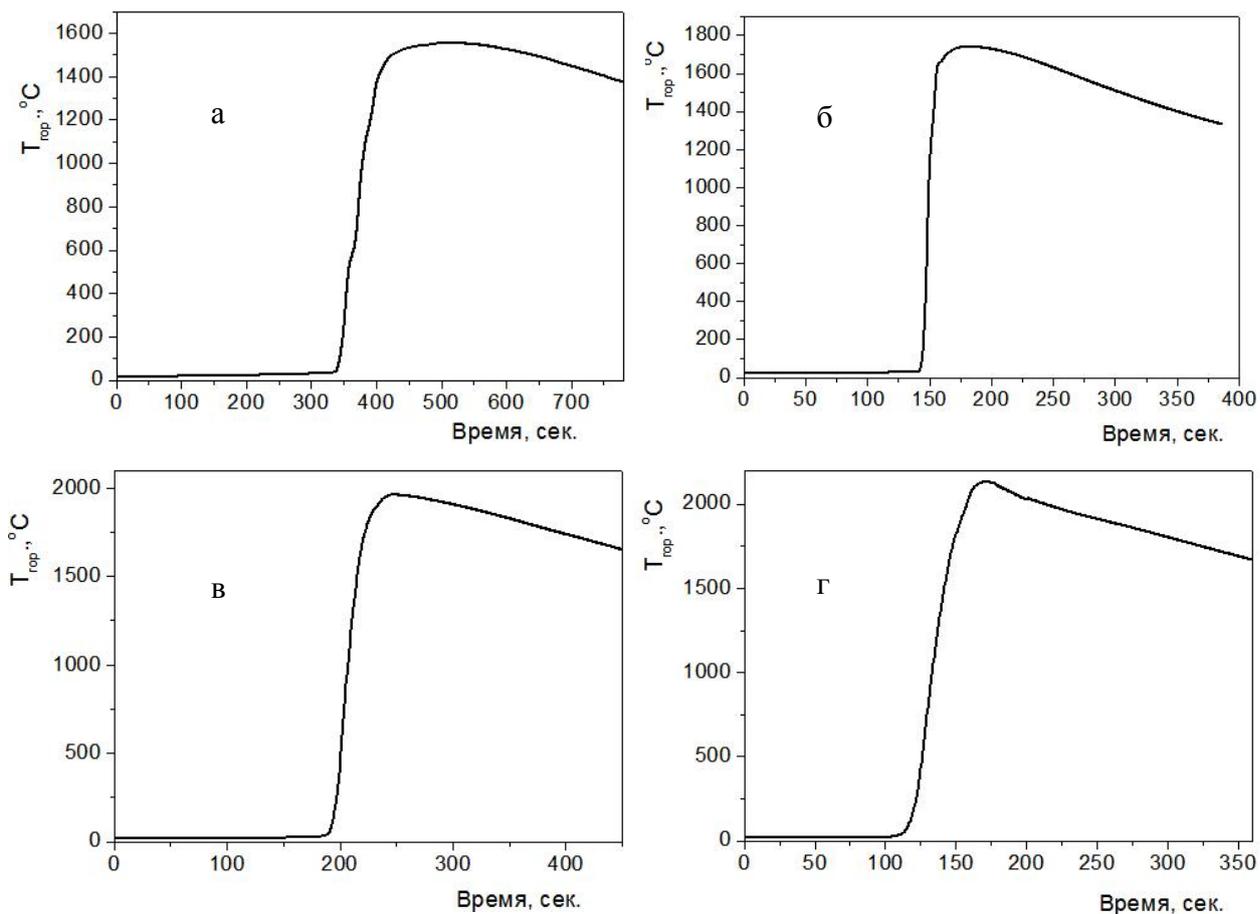
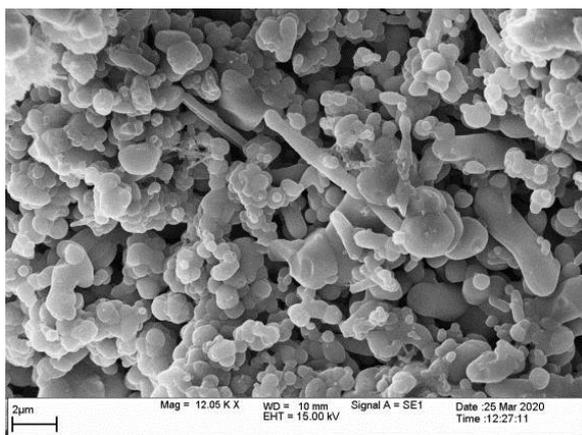
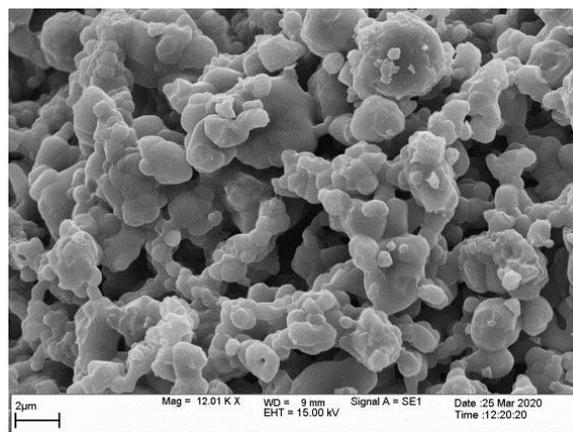


Рисунок 45 – Температурные профили горения шихт с разным содержанием алюминия. а) Al=18 %масс.; б) Al=20 %масс.; в) Al=22 %масс.; г) Al=24 %масс

Пробы композиций отбирали из области, в которой производилось измерение температуры горения. Образцы разминали агатовым пестиком и протирали через сито с размером ячейки 100 мкм. Изучение микроструктуры показало, что образцы полученные при температуре горения 1553 и 1666 °С представляют собой пористые, слабоспеченные структуры, состоящие из частиц округлой формы размером 1-3 мкм, как и исходный разбавитель, рисунок 46а. При увеличении доли алюминия в шихте до 20 %масс. происходит частичное спекание частиц нитрида алюминия с образованием конгломератов, рисунок 46б. При содержании 22 и 24 %масс. алюминия в шихте температура горения составила 1966 и 2132 °С соответственно. Микроструктура продуктов синтеза состоит из спеченных частиц нитрида алюминия с отдельными крупными порами (рис.47).

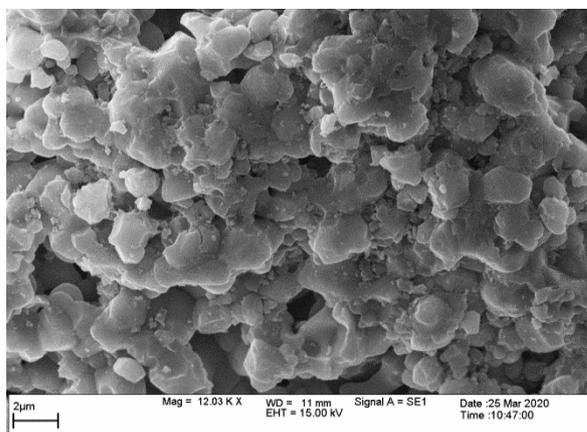


а

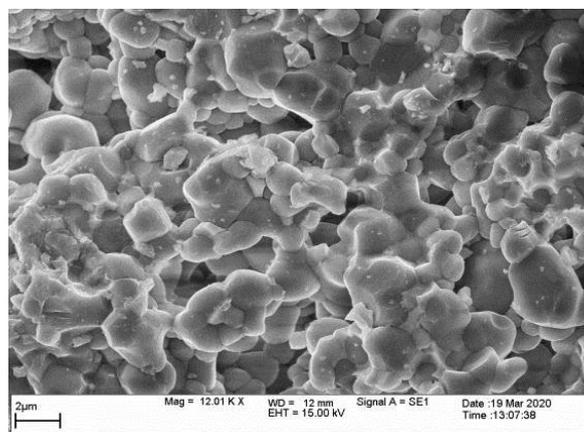


б

Рисунок 46 – Морфология композиций, полученных при температуре синтеза: а) 1553 °С; б) 1666 °С



а



б

Рисунок 47 – Морфология композиций, полученных при температуре синтеза: а) 1966 °С; б) 2132 °С

В структуре спёка появились частицы ограненной формы. Спекание происходит благодаря высокой температуре синтеза, при которой образуется жидкая фаза общего состава Al-Y-O. Изучение образцов в режиме отраженных электронов позволило изучить распределение оксидной иттрий содержащей фазы в продуктах синтеза. На фотографиях она отображается белым цветом. Установлено, что при температуре синтеза 1553-1760°С оксидная фаза имеет неоднородное распределение между зернами нитрида алюминия и представлена в виде отдельных скоплений, рисунок 48. Такое распределение объясняется низкой температурой горения и крупным размером частиц используемого оксида иттрия. В соответствии с диаграммой состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , таких температур

недостаточно для образования жидкой фазы системы Al-Y-O. В связи с этим, происходит локальное образование оксидной фазы системы Al-Y-O в месте

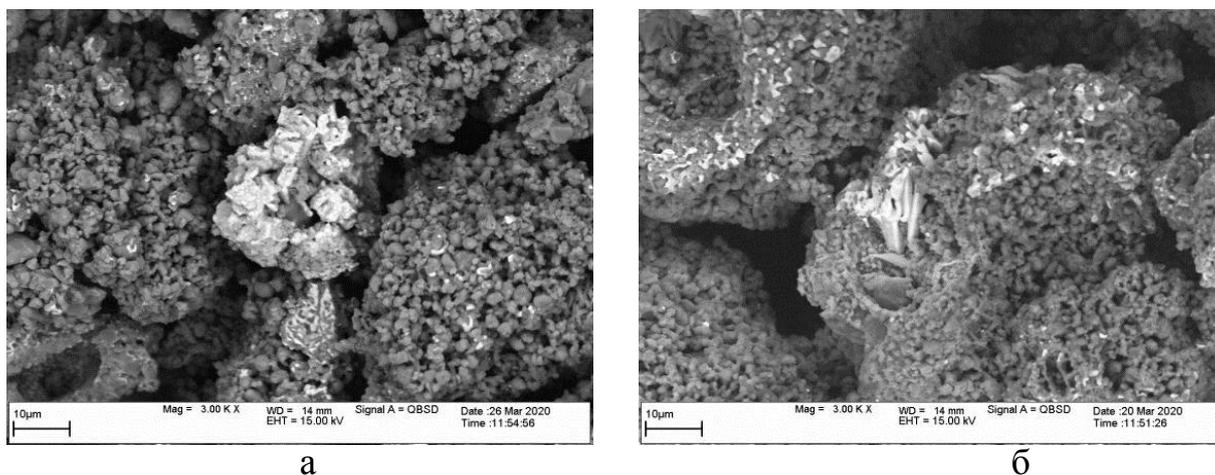


Рисунок 48 – Распределение оксидной фазы между частицами нитрида алюминия, полученного при температуре синтеза: а) 1553 °С; б) 1760 °С

нахождения частицы  $Y_2O_3$  без растекания ее между частицами нитрида алюминия. При повышении температуры горения до 1966 и 2132 °С оксидная фаза однородно распределена между частицами, рисунок 49, а сами зерна нитрида алюминия приобретают огранку, что является признаком протекания процессов рекристаллизации. Температуры горения превышают температуры плавления алюминатов иттрия  $AlYO_3 + Al_2Y_4O_9$ . Это способствует образованию расплавов алюминатов иттрия и их распределению между зернами нитрида алюминия. Таким образом, установлено, что для получения композиции  $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$  с

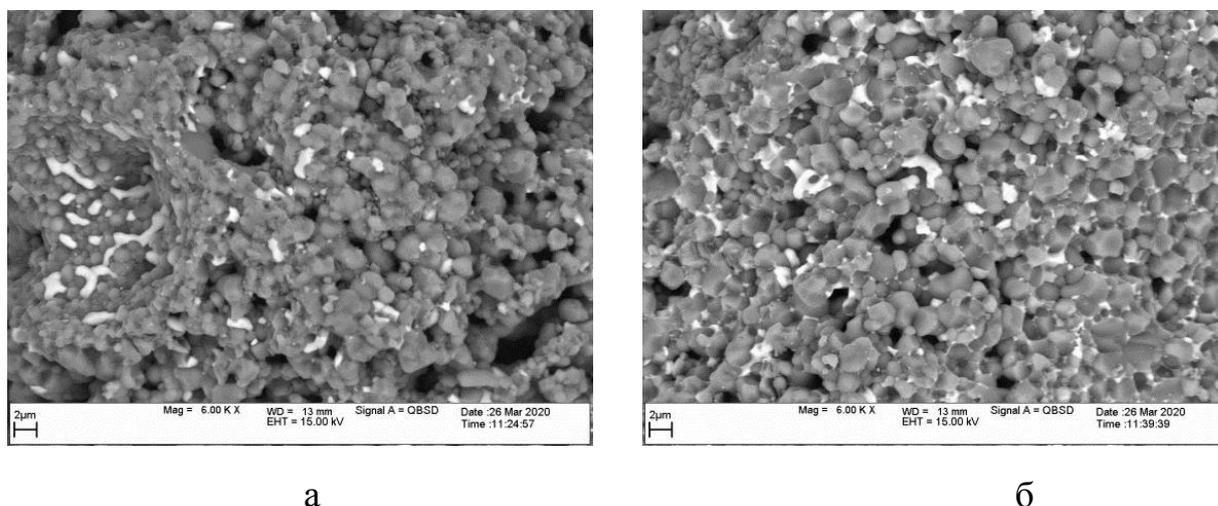


Рисунок 49 – Распределение оксидной фазы между частицами нитрида алюминия, полученного при температуре синтеза: а) 1966 °С; б) 2132 °С

однородным распределением оксидной составляющей содержание порошка алюминия в шихте должно составлять не менее 22 %масс.

### **Влияние температуры синтеза на фазовый состав композиции и параметр $c$ КР AlN**

Рентгенофазовый анализ композиционных порошков, полученных при разных температурах синтеза, показал, что композиции представлены основной фазой нитрида алюминия и вторичными фазами алюминатов иттрия  $AlYO_3$ ,  $Al_2Y_4O_9$ . Количество и соотношение оксидных фаз изменялось в зависимости от температуры синтеза, таблица 14.

Таблица 14 – Состав оксидной фазы и параметры КР AlN в зависимости от температуры синтеза

№ п/п	Содержание алюминия в шихте, %масс.	Температура горения, °С	Состав оксидной фазы. Интенсивность пиков, %	Параметры КР AlN, Å
1	18	1553	$AlYO_3$ -7,2	a=3,1114(1) c=4,9786(3)
2	19	1666	$AlYO_3$ -6,9 $Al_2Y_4O_9$ -3,1	a=3,1115(1) c=4,9792(3)
3	20	1760	$AlYO_3$ -7,9 $Al_2Y_4O_9$ -3,6	a=3,1114(8) c=4,9795(2)
4	22	1960	$AlYO_3$ -11,9	a=3,1117(1) c=4,9797(4)
5	24	2132	$AlYO_3$ -9,6 $Al_2Y_4O_9$ -2,2	a=3,1119(1) c=4,9792(3)

Из таблицы 14 видно, что при температуре 1553 °С происходит образование фазы  $AlYO_3$ , однако, параметр  $c$  практически не отличается от параметра  $c$  разбавителя. Это значит, что при низких температурах синтеза оксид иттрия взаимодействует только с поверхностным кислородом компонентов шихты. С ростом температуры синтеза от 1553 до 1960 °С, количество оксидных фаз увеличивается, а общее содержание кислорода в них возрастает. Это видно по увеличению интенсивностей пиков вторичных фаз.

Из результатов РФА следует, что в процессе синтеза и остывания спека AlN, вследствие образования межзеренной фазы из алюмината иттрия, в приповерхностном слое зерен нитрида алюминия создается дефицит атомов кислорода, что является движущей силой диффузии атомов кислорода к поверхности частиц нитрида алюминия. С ростом температуры синтеза процесс диффузии усиливается, а количество вторичной фазы возрастает. В связи с тем, что размер частиц нитрида алюминия составляет 1-2 мкм, то достигнутых температур синтеза и времен пребывания продукта синтеза при данных температурах видимо достаточно для частичной очистки зерен нитрида алюминия от растворенного кислорода. Но при температуре 2132 °С происходит небольшое снижение интенсивностей пиков вторичных фаз. Видимо, когда температура горения превышает температуру плавления оксида алюминия, происходит обратный процесс, внедрение атомов кислорода в КР нитрида алюминия. Сопоставление параметра  $c$  КР AlN и температуры синтеза показало увеличение параметра  $c$  с ростом температуры от  $c=4,9786(3)$  Å при 1553 °С до  $c=4,9797(4)$  Å при 1960 °С что свидетельствует о снижении содержания кислорода в решетке AlN. Эти данные подтверждают результаты определения содержания оксидной фазы методом РФА. При увеличении температуры горения до 2132 °С происходит некоторое уменьшение параметра  $c$  до  $c=4,9792(3)$  Å, рис.49, это коррелирует со снижением интенсивности пиков оксидных фаз. Следует отметить, что исходный разбавитель-порошок нитрида алюминия имел параметр КР  $c=4,9785(2)$ Å, что соответствует содержанию растворенного кислорода около 0,9 %масс. согласно (рисунок 37) и [87]. Из рисунка 50 видно, что максимальное значение параметра  $c$  соответствует температуре синтеза в интервале 1850-1900 °С. Данный температурный интервал синтеза композиции совпадает с традиционной температурой спекания керамики AlN с добавкой оксида иттрия и является наиболее оптимальным для этой системы. Максимальное значение параметра  $c$  для данного интервала температур равно  $c=4,9798$  Å. В соответствии с графиком на рисунке 37 и данными представленными в [87], содержание кислорода растворенного в AlN составляет 0,45 %масс. Таким образом,

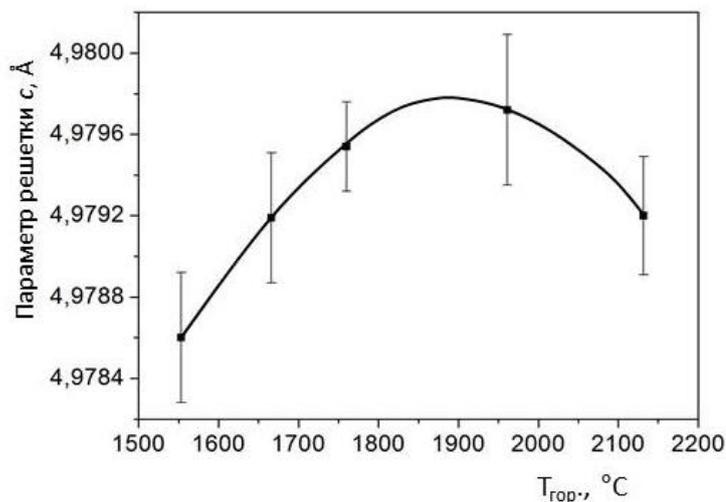
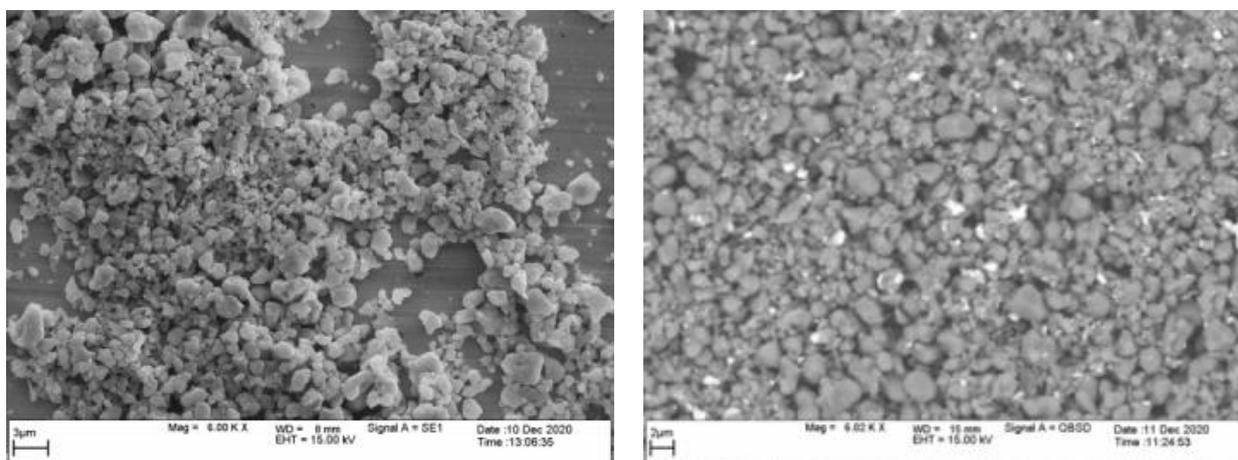


Рисунок 50 – Зависимость параметра КР AlN  $c$  от температуры синтеза

наиболее оптимальный температурный режим синтеза КП достигается при содержании 22 %масс. порошка алюминия в шихте. Исходя из концентрации растворенного кислорода в AlN при спекании данного композиционного порошка по стандартному режиму, можно получить керамику с теплопроводностью не менее 180-190 Вт/(м·К) [110].

После измельчения спёков и классификации порошков был получен композиционный порошок (КП) на основе нитрида алюминия. Морфология композиционного порошка представлена частицами равноосной формы. Средний размер частиц 1,5-2,0 мкм, рисунок 51а. Изучение КП на сканирующем элек-



а

б

Рисунок 51 – а) Морфология композиционного порошка AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
б) Распределение оксидной фазы между частицами нитрида алюминия

троном микроскопе в режиме отраженных электронов показало, что оксидные фазы ( $\text{AlYO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ ) однородно распределены между частицами  $\text{AlN}$  и представлены частицами размером менее 1 мкм, рисунок 51б. Образование субмикронных частиц алюминатов иттрия произошло за счет формирования межзеренных границ при синтезе композиции и последующем их разрушении на отдельные зерна при измельчении спёков.

В АО «НПП «Исток» им. Шокина» проведено спекание опытной партии композиционного порошка  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  для отработки технологии изготовления теплопроводной керамики с целью замещения импортного сырья. Была отработана технология изготовления пресс порошка, прессования и выжига связки. Усовершенствована технология спекания. Определены оптимальные параметры спекания заготовок. По усовершенствованной технологии из композиционного порошка на основе нитрида алюминия изготовлена серия пластин с теплопроводностью 185 Вт/(м·К) [111]. При спекании композиционных порошков установлено, что полученный уровень теплопроводности достигается уже через два часа выдержки при температуре 1870 °С и не требует дополнительного отжига.

Как показано выше, исследования по влиянию оксида иттрия на содержание растворенного в  $\text{AlN}$  кислорода проводили с использованием разбавителя с высоким содержанием (0,9 %масс.) растворенного кислорода. По результатам исследований установлено, что с ростом температуры синтеза количество растворенного кислорода, который переходит в оксидную фазу возрастает. Для определения максимального показателя очистки решетки  $\text{AlN}$  от растворенного кислорода в условиях СВС была выполнена серия экспериментов с использованием в качестве разбавителя порошка нитрида алюминия с более низким содержанием растворенного кислорода при прочих равных условиях. Содержание алюминия в шихте изменяли от 18 до 24 %масс. Полученные спёки нитрида алюминия измельчали и классифицировали, с целью получения порошка пригодного для спекания. Параметр  $c$  определяли для готового порошка. Характеристика исходных компонентов шихты показана в таблице 15.

Таблица 15 – Характеристика исходных компонентов шихты

№ п/п	Наименование компонента	Кислород общий, %масс.	Кислород растворенный в КР AlN, %масс.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр частиц d <sub>50</sub> , мкм	Параметры КР, Å
1	Al (АСД-1)	0,2		0,1	22,0	
2	AlN	1,1	0,55	3,5	1,7	a=3,1112(1) c=4,9795(4)
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,0	5,5	
4	Азот чистый ГОСТ 9392-74	н/б 0,4%об.				

В результате экспериментов установлено, что при минимальном содержании алюминия в шихте (18 %масс.) параметр  $c$  возрастает относительно разбавителя от  $c=4,9795$  Å до значения  $c=4,9800$  Å. При 20-21 %масс. Al  $c=4,9803$  Å и далее стабилизируется на этом показателе в плоть до 24 %масс. Al., рисунок 52.

Содержание растворенного в AlN кислорода составляет около 0,3%масс. Отсутствие дальнейшей очистки с ростом температуры видимо связано с низкой концентрацией атомов кислорода в структуре AlN, что требует гораздо больших времен для диффузии атомов кислорода к поверхности частицы нитрида алюминия, а также, возможно, наличие примеси кислорода в азоте. Таким образом, для оптимального состава шихты температуры синтеза и времени

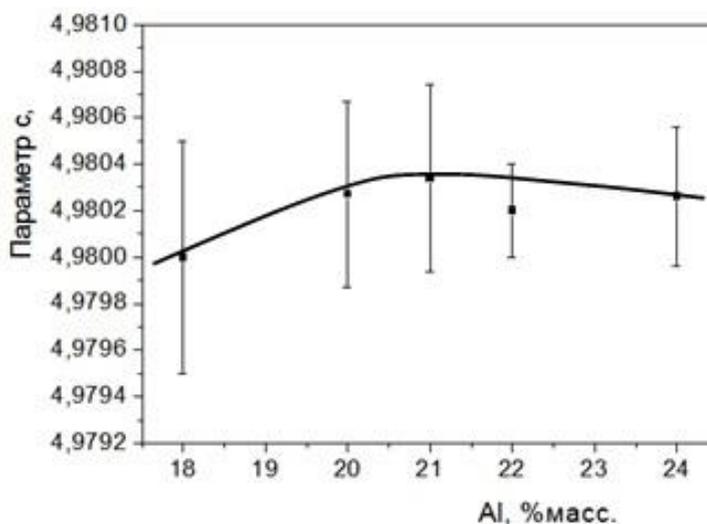


Рисунок 52 – Зависимость параметра  $c$  порошка AlN от содержания алюминия в шихте. Параметр  $c$  разбавителя равен  $c=4,9795(4)$  Å

остывания характерных для СВС процесса недостаточно для большей очистки КР AlN от растворенного кислорода. Как было показано в предыдущем параграфе, большей очистки КР AlN от кислорода можно добиться только, используя очень чистые по кислороду компоненты шихты и азот марки ОСЧ.

В АО «НПП «Исток» им. Шокина» проведено спекание экспериментальных образцов композиционного порошка AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с низким содержанием растворенного кислорода. Температура спекания 1850 °С, время спекания 1 час. Осуществлялся ступенчатый нагрев до температуры спекания в течение 5 часов, выдержка 1 час и медленное охлаждение. Весь цикл спекания составил 12 часов. Определение теплопроводности проводили в ООО «ТВИНН» г. Москва, на измерителе теплопроводности КИТ-2Ц производства КБ «Теплофон». Измерения показали, что теплопроводность керамики находится в интервале 191-202 Вт/(м·К). При исследовании микроструктуры образцов керамики установлено, что рекристаллизация зерен нитрида алюминия не завершена. Об этом свидетельствует овальная форма зерен AlN и наличие широких границ (100-200 нм) межзеренной фазы. Относительно высокий показатель теплопроводности, видимо, достигнут благодаря низкому содержанию растворенного кислорода в структуре нитрида алюминия исходного композиционного порошка. Полученные результаты свидетельствуют о том, что испытанные образцы порошков имеют потенциал повышения теплопроводности керамики при увеличении температуры спекания и длительности спекания.

Исследования показали, что синтез AlN со спекающей добавкой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в оптимальных температурных условиях позволяет существенно снизить концентрацию примеси растворенного в нитриде алюминия кислорода. Это дает возможность спекать керамику AlN с более высокими показателями теплопроводности. Полученные результаты по влиянию температуры синтеза AlN на концентрацию растворенного кислорода в нитриде алюминия согласуются между собой по таким параметрам, как изменение фазового состава оксидной составляющей и параметра *c*.

Сравнение технологий спекания смесевых составов порошков на основе нитрида алюминия и композиционного СВС порошка показывает преимущество использования КП  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , которое заключается в более коротком и простом технологическом цикле.

Чтобы достигнуть однородного распределения оксида иттрия между зернами  $\text{AlN}$ , при использовании традиционных смесевых составов  $\text{AlN+Y}_2\text{O}_3$ , используется дорогой нанопорошок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и длительное время смешивания (24 часа) в жидкой среде с последующей сушкой пульпы. При синтезе композиции достаточно использовать более дешевый микропорошок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью более  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ . В процессе синтеза образуются алюминаты иттрия, которые распределяются между зернами нитрида алюминия в спёке. При последующем измельчении спёка происходит разрушение межзеренной фазы с образованием субмикронных частиц алюминатов иттрия, которые равномерно распределяются между частицами порошка нитрида алюминия. Все процессы происходят без использования жидкой среды.

В процессе синтеза композиции происходит частичная очистка КП  $\text{AlN}$  от растворенного кислорода с образованием межзеренных фаз в виде алюминатов иттрия. Снижение концентрации растворенного в  $\text{AlN}$  кислорода дает возможность сократить время спекания, чтобы достигнуть нужной теплопроводности или получить керамику с более высоким показателем теплопроводности при том же времени спекания. При использовании смеси  $\text{AlN+Y}_2\text{O}_3$  фазы алюминатов иттрия образуются только в процессе спекания, что требует дополнительного времени. Учитывая, что температура спекания керамики из нитрида алюминия равна  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ , сокращение времени спекания позволит существенно увеличить ресурс работы печей спекания.

### **Выводы к главе 1**

1. Исследованы закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитрида алюминия в промышленном реакторе. Установле-

но влияние начальных условий на параметры синтеза и характеристики продуктов синтеза.

2. Установлено, что при горении смесей порошков состава  $Al+AlN$  под давлением азота удельная поверхность и соответственно размер частиц нитрида алюминия зависят от содержания алюминия в шихте, и определяется температурой синтеза. Наибольшее значение удельной поверхности получено при минимальном содержании алюминия в шихте. Начальное давление азота не оказывает существенного влияния на температуру горения. Пористость шихты более 60% не влияет на процесс горения при содержании алюминия в шихте до 30% масс.
3. Показано, что введение в состав шихты газифицирующихся добавок ( $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ) позволяет существенно влиять на температуру и скорость горения, процессы структурообразования. Установлено, что в присутствии газифицирующихся добавок начальное давление азота является эффективным способом регулирования температуры горения. Удельная поверхность нитрида алюминия определяется не только температурой горения, но и количеством газифицирующихся добавок. Показано, что продукты разложения газифицирующихся добавок влияют на механизм структурообразования. Установлено, что при использовании хлористого аммония формируются частицы  $AlN$  игольчатой формы, фтористый аммоний способствует образованию частиц сферической формы. Определено оптимальное соотношение и количество ГД для синтеза нитрида алюминия с удельной поверхностью 2,5-3,5 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что ГД способствуют частичной очистке нитрида алюминия от примесей железа и кислорода.
4. Результатом исследований по СВС нитрида алюминия явилась разработка ряда технологических режимов синтеза порошков нитрида алюминия для получения порошков с заданными характеристиками по химическому составу и дисперсности в зависимости от области применения. Разработана СВС технология порошков нитрида алюминия с содержанием основного

вещества до 99,2% масс. Организовано опытное производство порошков нитрида алюминия различного назначения в количестве до 1500 кг в год.

5. Предложен механизм образования субмикронных частиц нитрида алюминия путем организации горения тонких пленок жидкого алюминия на поверхности частиц разбавителя. Разработана СВС технология субмикронного порошка нитрида алюминия с удельной поверхностью до 20 м<sup>2</sup>/г. Порошок внедрен в производство на РКК «Энергия» г. Москва и РКЦ «Прогресс» г. Самара.
6. Изучено влияние температуры синтеза на содержание кислорода растворенного в структуре нитрида алюминия. Установлено, что при горении шихты состава Al+AlN в азоте происходит внедрение поверхностного кислорода в структуру синтезированного нитрида алюминия. Показано, что при введении в состав шихты фтористого аммония происходит очистка нитрида алюминия от растворенного кислорода благодаря газификации поверхностного кислорода и удалении его из зоны реакции. Определены режимы синтеза нитрида алюминия с содержанием растворенного кислорода 0,1-0,2 % масс.
7. Установлено, что при введении спекающей добавки оксида иттрия в состав шихты, происходит очистка нитрида алюминия от примеси растворенного кислорода с образованием вторичных фаз в виде алюминатов иттрия (AlYO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>). Определено, что оптимальная температура синтеза равна 1850-1900 °С. Установлено, что при данных температурах расплав алюминатов иттрия равномерно распределяется между зернами нитрида алюминия. Разработана технология получения композиционного порошка общего состава AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для спекания теплопроводящей диэлектрической керамики.

## ГЛАВА 2. Разработка СВС технологий порошков нитрида кремния

### 2.1. Нитрид кремния: структура, свойства, получение, применение

Нитрид кремния существует в виде трех полиморфных модификаций:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , которые отличаются друг от друга строением кристаллической решетки.  $\alpha$  модификация кристаллизуется в тригональной сингонии,  $\beta$  модификация в гексагональной. Обе имеют одинаковый структурный тип фенакита ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), в структуре которого атомы бериллия замещены на атомы кремния, а атомы кислорода на атомы азота. Гамма модификация нитрида кремния кристаллизуется в кубической сингонии.

Элементарной ячейкой структуры  $\alpha$  и  $\beta$  нитрида кремния является тетраэдр  $\text{SiN}_4$ , в котором каждый атом кремния окружен четырьмя атомами азота. Один атом азота связывает три таких тетраэдра, которые располагаются под углом  $120^\circ$  друг к другу. Разница между модификациями  $\alpha$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  состоит только в сочленении тетраэдров по оси  $c$  и, соответственно, неодинаковым количеством формульных единиц в элементарной ячейке, рисунок 53.

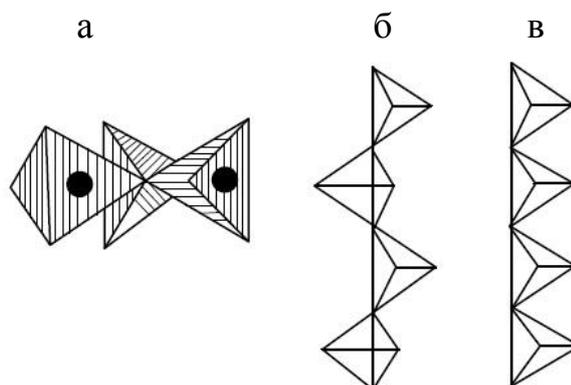


Рисунок 53 – Структура нитрида кремния. а) тройка из тетраэдров  $\text{SiN}_4$ ; б) схема расположения тетраэдров вдоль оси  $c$  в  $\alpha$ -фазе; в) схема расположения тетраэдров вдоль оси  $c$  в  $\beta$ -фазе.

В структуре  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (пространственная группа  $P6_3/m$ ) ячейки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  соединяются общими углами таким образом, что каждый атом азота является общим для всех тетраэдров. Структура  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  может быть представлена в форме

восьми членных колец  $\text{Si}_3\text{N}_4$  соединенных между собой в последовательности АВАВАВ... рисунок 54. В структуре  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (пространственная группа  $R\bar{3}1_c$ ) рисунок 55 атомы кремния тетраэдрически координированы атомами азота. Каждый атом азота координирован тремя атомами кремния, лежащими в одной плоскости. Структура  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  может быть описана последовательностью ABCDABCD... плоскостей содержащих атомы кремния[112, 113 ].

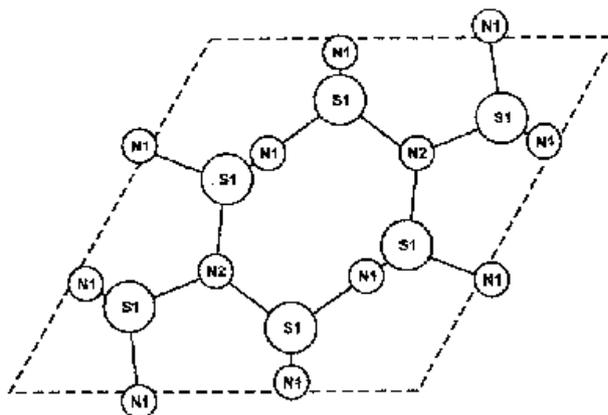


Рисунок 54 – Элементарная ячейка  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

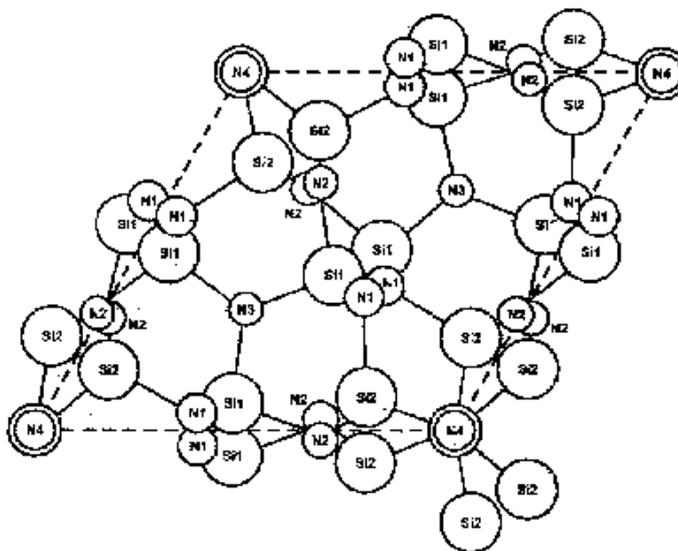


Рисунок 55 – Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Альфа фаза нитрида кремния благодаря своему пространственному строению является термодинамически неустойчивой. При температуре около 1450 °С начинается  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение. Поскольку  $\beta$ -фаза нитрида кремния обладает большой термодинамической устойчивостью, то обратного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  не происходит. Температура  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода непостоянна, и зависит от чистоты нитрида кремния и давления при котором происходит тепловая обработка. Основным фактором, влияющим на температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения является наличие кислорода [114]. Так, выдержка монокристалла  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре 2150 °С под давлением азота 74 МПа в течение 5 часов не оказала никакого воздействия на фазовый состав. Содержание кислорода в образце составляло 0,27 %масс. Однако после прокаливании аналогичного образца с порошком оксида иттрия при температуре 2150 °С в течение 1 часа образовалась 100% -ная  $\beta$  фаза нитрида кремния. Авторы делают вывод, что  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение может иметь место только в присутствии жидкой фазы, а в основе  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения лежит механизм, который осуществляется через жидкую фазу и контролирует диффузию кремния или азота [115]. Высокотемпературную стабильность монокристалла  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  объясняют отсутствием оксидной пленки  $\text{SiO}_2$ , которая присуща порошкам  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , потому что  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  взаимодействуют с образованием жидкой фазы уже при температуре 1700 °С [116]. Поскольку модификации нитрида кремния отличаются расположением тетраэдров  $\text{SiN}_4$  по оси  $c$ , то  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение сводится к изменению взаимного расположения групп атомов (тетраэдров), а структура внутри групп остается неизменной, рисунок 53 б,в. Таким образом, фазовое превращение нитрида кремния осуществляется за счет миграции атомов кремния из заполненных тетраэдров в пустые. Перестройка кристаллической структуры происходит в режиме диффузии и более предпочтительна, чем простое перемещение или разрыв связей. Поскольку строение кристаллической решетки нитрида кремния во многом похоже на структуру силикатов ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ), при введении оксидных добавок в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  происходит изоморфное замещение атома азота на атом кислорода, что, в

свою очередь улучшает подвижность атома кремния. В связи с этим присутствие кислорода или оксидных добавок в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  очень сильно интенсифицирует процесс  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения.

Изучение энтальпии образования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $\text{Si}_3\text{N}_4$  показало, что  $\alpha$  и  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеют одинаковую энтальпию образования ( $-850,2 \pm 8,7$  КДж/моль). Однако это верно только для чистого  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в котором нет примесей кислорода. Когда количество кислорода в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  возрастает, энергетическая стабильность альфа-фазы снижается. Энтальпия образования для  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  содержащего 1,08%  $\text{O}_2$ , определена как  $-824,4 \pm 13,6$  кДж/моль. Растворенный в решетке  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  кислород образует метастабильный твердый раствор, в котором кислород замещает азот в структуре. Именно наличие этого метастабильного твердого раствора, по мнению авторов, является движущей силой  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения [117]. Следует добавить, что с ростом примеси кислорода в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  изменяются параметры решетки, для  $a$  - от 7,7543 до 7,7558 Å и для  $c$  - от 5,6210 до 5,6223 Å.

Теоретическое значение теплопроводности монокристалла бета-фазы нитрида кремния составляет 320 Вт/(м·К) [118]. Однако оно, как и для нитрида алюминия, существенно зависит от содержания примеси растворенного в решетке кислорода [119]. Теплопроводность керамики бета-фазы нитрида кремния также зависит еще и от совершенства микроструктуры [120]. Максимальный показатель теплопроводности бета-фазы нитрида кремния, достигнутый в настоящее время составляет 177 Вт/(м·К). Последние исследования в этой области позволяют считать спеченную керамику из нитрида кремния перспективным теплопроводящим материалом [121,122].

На рисунке 56 показана диаграмма состояния кремний-азот, рассчитанная для давления 0,1 МПа [123]. Из диаграммы следует, что при давлении 0,1 МПа нитрид кремния плавится при температуре 1900 °С с разложением. Температура диссоциации нитрида кремния зависит от давления азота. Экспериментальное определение температуры плавления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при высоких давлениях азота показало, что в области давлений 120-198 МПа она меняется от 2290 до 2500 °С,

причем, характер плавления был инконгруэнтным [124]. На температуру диссоциации нитрида кремния влияет также содержание примеси кислорода. Установлено, что с увеличением содержания примеси кислорода, температура диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  снижается [125,126]. На рисунке 57 показана температурная зависимость давления диссоциации нитрида кремния в зависимости от содержания примеси кислорода [127]. Таким образом, наличие кислорода в нитриде кремния является дестабилизирующим фактором, который сильно влияет на высокотемпературную устойчивость и фазовую стабильность.

Благодаря наличию ковалентных связей нитрид кремния имеет высокое

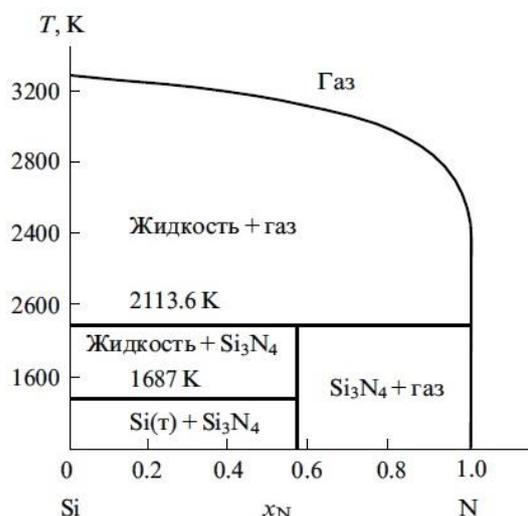


Рисунок 56 – Диаграмма состояния кремний-азот, рассчитанная для давления 0,1 МПа. [123]

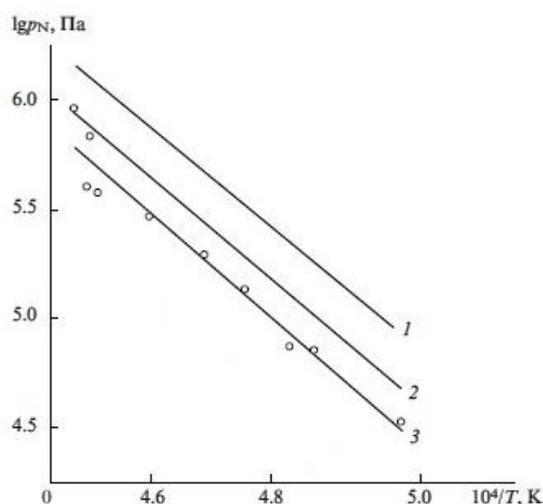


Рисунок 57 – Зависимость температуры диссоциации нитрида кремния от давления азота при различном содержании кислорода в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 1 - 1,6 %масс.  $\text{O}_2$ ; 2 - 1,25 %масс.  $\text{O}_2$ ; 3 - 0,5 %масс.  $\text{O}_2$ . [127]

электрическое сопротивление, около  $10^{13}$  -  $10^{14}$  Ом·см, которое быстро падает до  $2 \cdot 10^8$  Ом·см с повышением температуры до 300 °С. Благодаря сильным ковалентным связям между атомами, нитрид кремния обладает высокой твердостью и малым коэффициентом термического расширения. Энергетическая обособленность входящих в его состав групп атомов вызывает диссоциацию нитрида кремния до плавления [21]. Основные свойства нитрида кремния приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Основные свойства нитрида кремния [26]

Характеристика	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [128]
Кристаллическая структура	Гексагональная	Гексагональная	Куб.
Периоды решетки, Å:			
a	7,76	7,59	7,738
c	5,64	2,92	
c/a	0,727	0,335	
Плотность, г/см <sup>3</sup> :			
рентгеновская	3,184	3,187	3,93
пикнометрическая	3,19	3,21	
Температура плавления, К	2173	2173	-
Теплота образования, КДж/моль	850,2 ± 8,7	850,2 ± 8,7	-
Теплоемкость (298-900К), Кал/моль·град	16,83+23,6·10- 3Т	16,83+23,6·10- 3Т	-
Теплопроводность, Вт/(м·К) монокристалл керамика	-	320 80-177	-
Коэффициент термического расширения (298-1273К), ×10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	2,75	2,75	3,16
Энтропия, (S <sup>0</sup> 298), Дж/град·моль	96,6	96,6	-
Удельное электросопротивление, (293К), ом·см	1013-1014	1013-1014	-
Диэлектрическая константа, (298К)	9,4	9,4	
Микротвердость, ГПа	33,37±1,20	33,37±1,20	33-43
Модуль упругости, ГПа	116-145	116-145	300
Коэффициент излучения (λ=0,655мкм) 1073-1873К	0,77	0,77	-

**Химические свойства.** Порошок и, соответственно, керамика из нитрида кремния имеют высокую химическую стойкость к горячим растворам кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) и щелочей различных концентраций. В контакте с расплавленными солями и щелочами нитрид кремния начинает разлагаться при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Высокую устойчивость нитрид кремния проявляет по отношению к расплавленным металлам. Наиболее высокую устойчивость он проявляет при контакте с расплавами алюминия, цинка, свинца, олова. Несколько менее устойчив он к действию расплавленного магния при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Нитрид кремния имеет высокую устойчивость к окислению на воздухе, особенно компактные образцы. Заметное окисление начинается при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . На поверхности образца образуется пленка  $\text{SiO}_2$ , которая образует защитный слой и резко замедляет процесс окисления до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Использование многокомпонентных оксидных добавок, позволяет уменьшить окисляемость керамики из нитрида кремния [113]. Изучение влияния технологии получения керамики из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  показало, что наилучшей стойкостью к окислению обладают материалы, полученные осаждением из газовой фазы, затем горячепрессованная керамика и наихудшую стойкость проявляет керамика, полученная реакционным спеканием.

Для производства керамики используют  $\alpha$  модификацию нитрида кремния. Это объясняется тем, что  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  является метастабильным соединением и при температуре более  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  при наличии определенных условий (длительность обработки, каталитические добавки) начинает переходить в стабильную  $\beta$ -фазу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В ходе  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода происходит не только перестройка кристаллической структуры нитрида кремния, но и перестройка микроструктуры самого материала в результате чего, образуются удлиненные зерна  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и параллельно происходит уплотнение материала, что в итоге придает высокие механические свойства спеченным деталям. Бета-фаза нитрида кремния также показала хорошую спекаемость [129], однако при спекании  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  никаких заметных микроструктурных изменений не происходит. Полученный материал

состоит из равноосных зерен, немного более крупных чем исходные частицы порошка и имеет невысокие механические свойства [129,130]. Поэтому в основном производство нитрида кремния сосредоточено на синтезе  $\alpha$  модификации.

Для получения высококачественной керамики необходимо использовать очень чистый порошок нитрида кремния. Такой порошок должен иметь размер частиц ( $<1$  мкм), узкое распределение частиц по размерам и равноосную морфологию для того, чтобы получить наиболее плотную упаковку зерен при прессовании заготовки [131]. Другими важными качествами являются низкое содержание примесей металлов ( $< 500$  ppm) [132, 133] и фазовый состав. Чтобы обеспечить высокую спекаемость и качественную микроструктуру порошок нитрида кремния должен иметь высокое содержание  $\alpha$  фазы более 95 и низкое содержание кислорода ( $<1$  %) и свободного углерода ( $<0,1$  %) [134]. Качество порошка нитрида кремния во многом определяется способом его производства.

Наиболее распространенные способы промышленного производства порошков  $\alpha$  нитрида кремния приведены ниже. К ним относятся:

1. Плазмохимический синтез [135,136]. Процесс проводят в потоке азотной плазмы при температурах 6000-10000 °С. В качестве сырья используют чистый порошок кремния с узким распределением частиц 10-30 мкм. Использование полидисперсного порошка кремния ухудшает характеристики нитрида кремния. Возрастает содержание кислорода и свободного кремния в продукте синтеза.

2. Прямое азотирование порошка кремния [137-139].



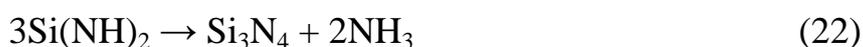
Процесс проводят в печах при температурах 1400-1500 °С. Для предотвращения коалесценции кремния, его смешивают с нитридом кремния. Для ускорения азотирования вводят катализатор, обычно соли железа. В качестве азотирующего агента используют азот или аммиак.

3. Карботермическое восстановление диоксида кремния [140-142].



Реакция диоксида кремния и углерода в потоке азота происходит при температурах 1300-1500 °С. Время реакции обычно составляет от 5 до 10 часов. Чистота и дисперсность синтезированного нитрида кремния определяется чистотой и дисперсностью двуокиси кремния и углерода. Избыток углерода в нитриде кремния удаляют путем прокаливания на воздухе при температуре 500-600 °С. Ввиду дешевизны исходного сырья, данный метод считается коммерчески наиболее привлекательным.

4. Синтез и разложение диимида кремния [143-145].



Самый качественный порошок нитрида кремния получают методом синтеза и разложения диимида кремния, в котором четыреххлористый кремний взаимодействует с жидким аммиаком в среде органического растворителя при пониженной температуре, в результате образуется диимид кремния и хлористый аммоний. Затем диимид кремния отделяют от хлористого аммония, очищают и направляют на кальцинацию, где при температуре 1000 °С он разлагается с образованием порошка ультратонкого (размер частиц менее 10 нм) аморфного нитрида кремния. Ультратонкий аморфный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  превращают в  $\alpha$ -модификацию прокаливанием при температуре 1430 °С. Последний шаг - разделение порошка  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  по фракциям методом седиментации в центрифуге. Наиболее ответственной стадией производства является кальцинация диимида кремния. Было установлено, чтобы получить ультратонкие частицы порошка аморфного нитрида кремния равноосной формы, кальцинацию необходимо проводить в режиме быстрого нагрева и резкого охлаждения. Медленное проведение этого процесса ведет к укрупнению частиц и росту их в виде нитевидных кристаллов, что отрицательно влияет на свойства конечного материала и усложняет технологический цикл.

Указанные способы позволяют получать хорошо спекаемые порошки альфа-фазы нитрида кремния, но они имеют свои преимущества и недостатки.

Так при печном азотировании кремния конечный продукт загрязнен примесями железа, которое вносится с исходным кремнием и при измельчении нитрида кремния в мельницах. Нитрид кремния, полученный карботермическим способом, характеризуется высоким содержанием углерода и кислорода. Плазмохимический синтез позволяет получать порошок нитрида кремния с размером частиц около 100 нм, но этот способ имеет низкую производительность и высокую стоимость. Метод синтеза и разложения диимида кремния имеет очень сложный технологический цикл.

В таблице 17 представлены характеристики порошков нитрида кремния полученных различными способами.

Таблица 17 – Характеристики порошков нитрида кремния

Свойства	Способы производства			
	Карботермический	Азотирование кремния	Плазмохимический	Диимидный
Кислород, % масс	0,8-2,5	0,5-2,4	0,5-5,0	0,8-2,0
Железо, % масс	0,007-0,01	0,005-0,2	<0,005-0,05	0,005-0,01
Углерод, % масс	0,8-0,9	0,2-0,5	0,05-0,2	0,1-0,2
SiC, % масс	<2,5	0,5		<0,2
Хлор, % масс	<0,001	0,004		0,005-0,01
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /гр	6-12	6-18	40-80	5-11
D <sub>50</sub> , мкм	0,9	0,7-1,0	0,1-0,4	0,55-0,7
α фаза, % масс	>95	>94	70-90	>95

Керамика из нитрида кремния имеет уникальные свойства по сравнению с другими керамическими материалами, такими как оксид алюминия, оксид циркония, карбид кремния. Низкая плотность, небольшой коэффициент теплового расширения, хорошая прочность, высокая твердость, превосходная устойчивость к тепловому удару, высокотемпературные механические свойства и хорошая коррозионная устойчивость к расплавам металлов и окислению. Разнообразие свойств определяет широкий диапазон применения нитрида кремния. Нитрид кремния используется для изготовления узлов и деталей, работающих в

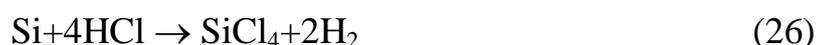
условиях жесткой тепловой и механической нагрузки, например, режущие пластины, шарикоподшипники, роторы турбин, броневые элементы, радиопрозрачная керамика [146-150]. В последнее время нитрид кремния стал рассматриваться как перспективный теплопроводящий материал. Так, благодаря развитию техники высокотемпературного спекания, развитию технологии ориентации микроструктуры и применению чистых по кислороду порошков  $\alpha$  нитрида кремния были получены материалы из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с максимальной теплопроводностью при комнатной температуре 155-177 Вт/(м·К), что соответствует среднему уровню для теплопроводящей керамики из нитрида алюминия [121,151]. Но в отличие от нитрида алюминия высокая теплопроводность нитрида кремния сочетается с превосходными механическими свойствами.

## **2.2. Синтез нитрида кремния с использованием газифицирующихся добавок**

Получение нитрида кремния методом СВС очень перспективно. Основной проблемой, которую надо при этом решить является создание режима горения, который бы позволял обеспечить синтез только  $\alpha$  модификации нитрида кремния. Для решения этой задачи процесс синтеза необходимо проводить при температуре во фронте горения не более 1600 °С, так как при более высоких температурах существенно возрастает доля  $\beta$ -фазы в получаемом нитриде кремния. Учитывая тот факт, что температура плавления кремния 1420 °С, осуществить синтез в таких условиях достаточно сложно. Образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при горении кремния в азоте протекает по механизму пар - кристалл (ПК) [152,153]. Лимитирующей стадией процесса получения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в режиме горения является испарение кремния [154]. Это значит, что температура в зоне синтеза должна значительно превышать температуру плавления кремния, чтобы испарить достаточное количество кремния для поддержания СВС процесса. Установлено, что при горении полидисперсного порошка кремния с разбавлением на пределе горения содержание альфа-фазы не превышало 70 %, а минимальная

температура горения 1750 °С [155]. Для перевода кремния в газовую фазу при более низких температурах было предложено использовать химически активные солевые газифицирующиеся добавки (ГД).

Использование газифицирующихся добавок при синтезе альфа-фазы нитрида кремния обусловлено необходимостью снижения температуры горения шихты до минимальных значений, при которых можно обеспечить высокое содержание альфа-фазы. Впервые использование ГД для синтеза альфа модификации нитрида кремния в режиме горения было заявлено в [156-158]. В качестве газифицирующихся добавок использовали хлористый и фтористый аммоний в соотношении 1:1, содержание порошка кремния в шихте 70 %масс. Было установлено, что при использовании газифицирующихся добавок снижение температуры горения происходит за счет их сублимации и разложения. Продукты разложения солей участвуют в образовании промежуточных соединений, из которых формируется альфа-фаза нитрида кремния [159]. Основные процессы, которые протекают при СВС нитрида кремния с участием галогенидов аммония, представлены ниже:



Как видно из уравнений химических реакций, синтез  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  происходит с участием газовой фазы через стадию образования и разложения диимида кремния. Однако содержание альфа-фазы в нитриде кремния, полученном при горении кремния в азоте с участием газифицирующихся добавок, составило 70-80% [160], а выход целевого продукта - около 50 % от веса исходной шихты.

Для увеличения производительности технологического процесса и повышения содержания альфа-фазы были проведены исследования по изучению закономерностей синтеза нитрида кремния с участием инертного разбавителя. Чтобы обеспечить оптимальный температурный диапазон синтеза альфа-фазы в состав шихты дополнительно ввели разбавитель - порошок нитрида кремния с высоким содержанием альфа-фазы. Благодаря волокнистой форме частиц разбавителя, пористость шихты возросла от 60 % (без разбавителя) до 87 %, что позволило минимизировать фильтрационные затруднения возникающие при разложении ГД. Оптимальное содержание разбавителя в шихте составляет не менее 55-60 %масс., исходя из максимальной пористости. Введение в состав шихты разбавителя, позволило снизить содержание солей до 10 %масс., увеличить загрузку шихты на реакционную подложку от 1,0 до 4,0 кг, снизить начальное давление азота от 10 до 6 МПа и обеспечить полное сгорание шихты. Содержание альфа-фазы в продукте синтеза возросло до 90-92 % [161].

С целью оптимизации СВС технологии альфа-фазы нитрида кремния проведены исследования по влиянию ГД на параметры синтеза и содержание альфа-фазы в продукте синтеза. В процессе исследований, содержание ГД в шихте снижали от 10 до 4 %масс. Для приготовления шихты использовались: разбавитель - порошок нитрида кремния, ГД - порошки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  в соотношении 1÷1, порошок кремния с удельной поверхностью 3 - 4 м<sup>2</sup>/г со средним диаметром частиц  $d_{50}=3,3-3,8$  мкм, рисунок 58. Массовое содержание альфа-фазы определяли после переработки и усреднения спектра по методике предложенной в [162].

Основной целью исследований являлось определение оптимального состава шихты по содержанию кремния и ГД, которое бы обеспечивало низкотемпературный режим синтеза, полное сгорание шихты и максимальное содержание альфа-фазы в продукте синтеза. Установлено, что содержание альфа-фазы возрастает при увеличении доли ГД в шихте или снижении содержания порошка кремния, рисунок 59. Соотношение этих компонентов также влияет на полноту сгорания шихты. На рисунке 59 показано, что при начальном давлении

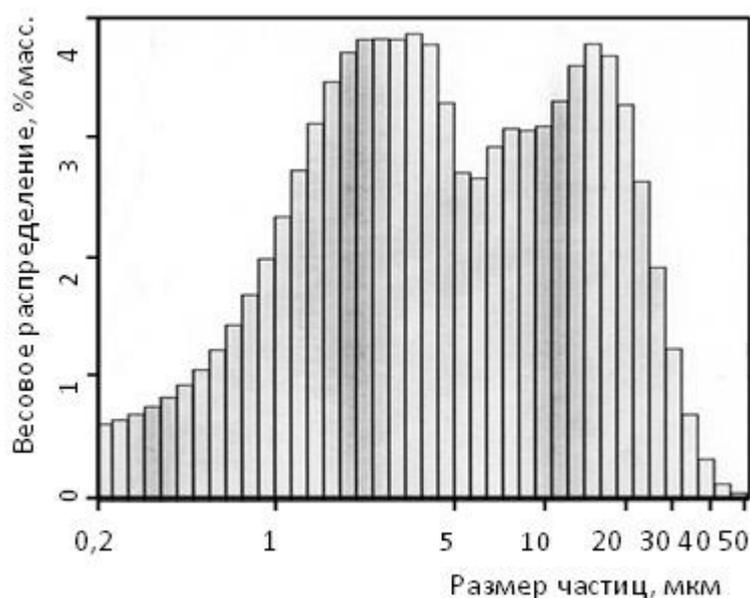


Рисунок 58 – Распределение частиц порошка кремния по размерам азота в реакторе 6 МПа, максимальное содержание альфа-фазы 98-100 %масс. образуется при минимальном содержании порошка кремния в шихте для всех показанных составов. Однако в этом случае синтез происходит на пределе горения и по мере накопления в объеме реактора продуктов разложения ГД процесс горения затухает (область II). Происходит недогорание шихты по длине засыпки шихты, которое составляет от 30 до 50 %, что с точки зрения технологии производства неприемлемо. В области I показаны составы, которые обеспечивают полное сгорание шихты. Как видно из рисунка 59, максимальный выход альфа-фазы наблюдается при содержании в шихте 34-36 %масс. порошка кремния и 8-10 %масс. ГД. Увеличение доли кремния в шихте ведет к резкому снижению количества альфа-фазы, особенно для составов с низким содержанием ГД.

Поскольку при горении составов с ГД в объеме реактора накапливаются продукты разложения ГД ( $H_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $SiF_4$ ), которые с одной стороны препятствуют процессу горения шихты, а с другой стороны способствуют увеличению

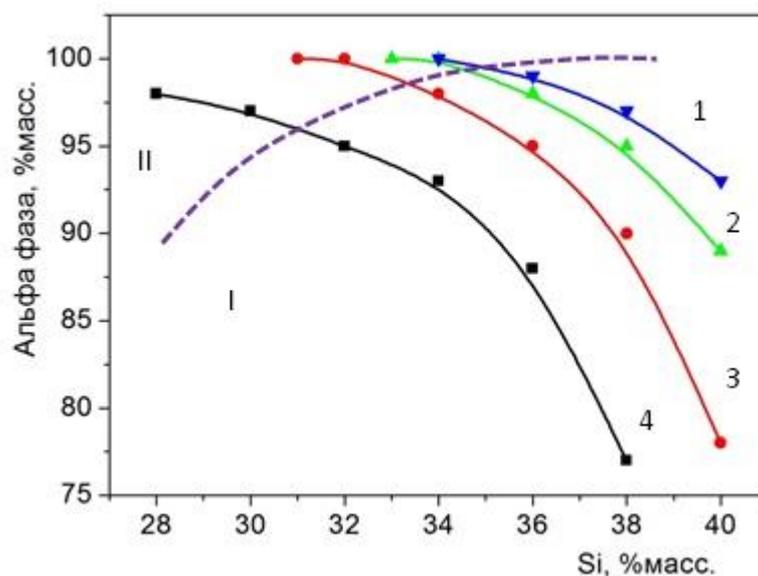


Рисунок 59 – Влияние состава шихты на содержание альфа фазы в продукте сгорания при  $P_{\text{азота}}=6,0$  МПа. Содержание ГД в шихте: 1-10 %масс.; 2-8 %масс.; 3-6 %масс.; 4-4 %масс. I-область полного сгорания шихты. II-область неполного сгорания шихты

количества альфа-фазы, было изучено влияние состава шихты на содержание альфа-фазы при снижении начального давления азота до 4,5 МПа. На рисунке 60 показаны два крайних варианта с содержанием ГД в шихте 4 и 10 %масс. Как видно из рисунка 60, при снижении давления до 4,5 МПа при неполном

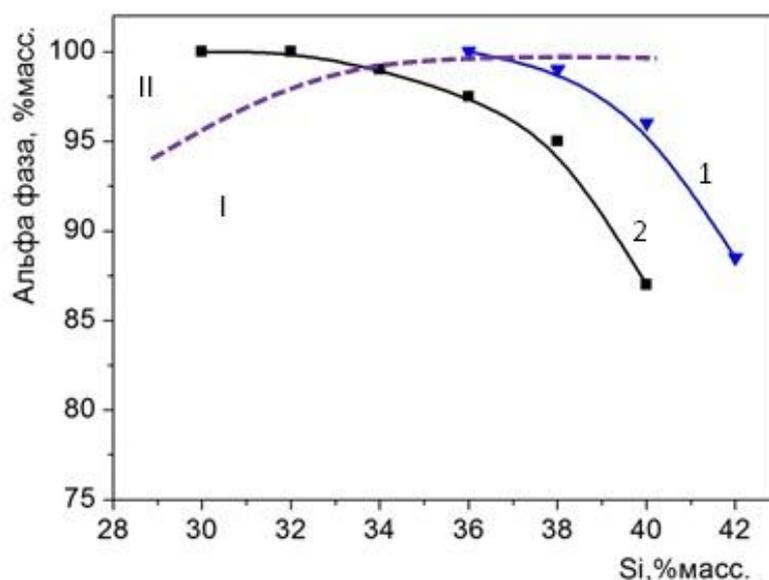


Рисунок 60 – Влияние состава шихты на содержание альфа фазы в продукте сгорания при  $P_{N_2}=4,5$  МПа. Содержание ГД: 1-10 %масс.; 2-4 %масс. I-область полного сгорания шихты. II-область неполного сгорания шихты

сгорания шихты (область II) в обоих случаях выход альфа-фазы составил около 100 %масс. При полном сгорании шихты (область I) разница в содержании альфа-фазы для составов с 4 и 10 %масс. ГД существенно сократилась с 6 до 2% масс., а количество кремния в шихте увеличилось на 2 %масс. Практически значимые составы содержат 34-36 %масс. Si для 4 %масс. ГД и 38-40 %масс. Si для 10 %масс. ГД. Такие соотношения компонентов позволяют обеспечить полноту сгорания шихты и высокое, (до 96-99 %масс.), содержание альфа-фазы в продукте синтеза. Дальнейшее увеличение доли кремния в шихте ведет к резкому снижению содержания альфа-фазы.

На рисунке б1 показано влияние начального давления азота на содержание альфа-фазы для шихты с 36 %масс. кремния и разным содержанием (4-10 %масс.) ГД. Из полученных результатов следует, что при снижении начального давления азота в реакторе выход альфа-фазы для всех составов возрастает. Максимальный рост содержания альфа-фазы наблюдается для состава с самым низким содержанием ГД, что очень важно, с точки зрения технологии производства и экологии. Так как значительно снижается количество выбросов вредных веществ в атмосферу и содержание коррозионно-активных газов в ра-

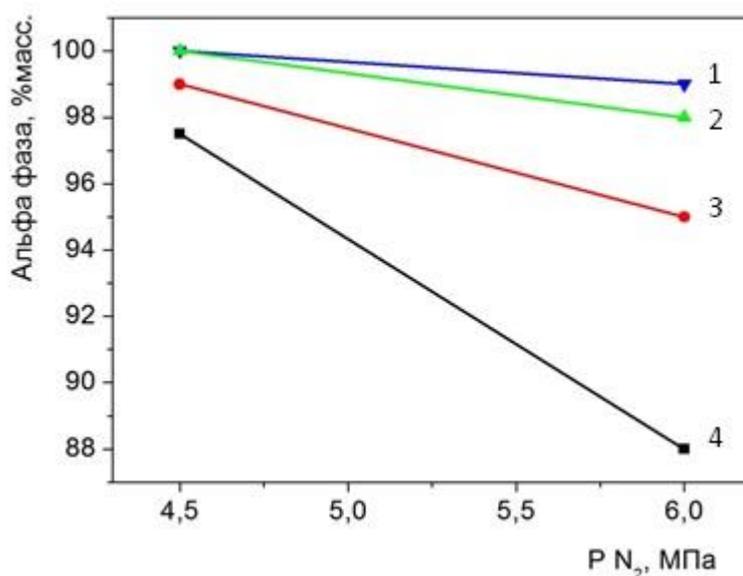


Рисунок б1 – Влияние начального давления азота на содержание альфа-фазы в продукте синтеза при Si=36масс. Содержание ГД: 1-10 %масс.; 2-8 %масс.; 3-6 %масс.; 4-4 %масс

бочей зоне. Полученные результаты показали, что начальное давление азота является эффективным инструментом для управления фазовым составом нитрида кремния при синтезе с низким содержанием газифицирующихся добавок.

Измерением температур горения установлено, что при синтезе на пределе горения по поперечному сечению шихты формируется градиент температур между центральной частью шихты и поверхностью, величина которого зависит от начальных условий синтеза. На рис.61 показаны температурные профили горения шихты с содержанием 36 %масс. Si и 6 %масс. ГД по вертикальному сечению. Из рисунка видно, что максимальная температура горения в центральной части шихты около 1730 °С, рисунок 62а. Значение температуры свидетельствует о том, что основная энергетика процесса в центральной части шихты осуществляется за счет реакции горения кремния в азоте. На расстоянии 40 мм от поверхности шихты максимальная температура горения составила 1560 °С, рисунок 62б. В данной области шихты реализуется два механизма азотирования кремния, газофазный механизм - с участием продуктов разложения ГД и механизм «пар-кристалл»  $\text{Si} + \text{N}_2$ . В приповерхностном слое шихты температура горения равна около 1300 °С, что ниже температуры плавления кремния, рисунок 62в. При такой температуре самостоятельный процесс горения не реализуем. Источником энергии является центральная область горячей шихты, которая выполняет роль химической печки и подогревает приповерхностный слой шихты. Продукты разложения галогенидов аммония ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) в виде горячих газов выходят из внутренней области волны горения и распространяются к периферии спёка. По ходу движения эти газы прогревают шихту и, таким образом, осуществляется энергетическая поддержка, которая позволяет реализовать низкотемпературный газофазный механизм синтеза нитрида кремния. Таким образом, при горении порошка кремния с участием галогенидов аммония реализуется целый комплекс параллельных и последовательных химических реакций, в результате чего создается сложный тепловой режим горения, который позволяет провести синтез  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в диапазоне температур 1300 – 1800 °С.

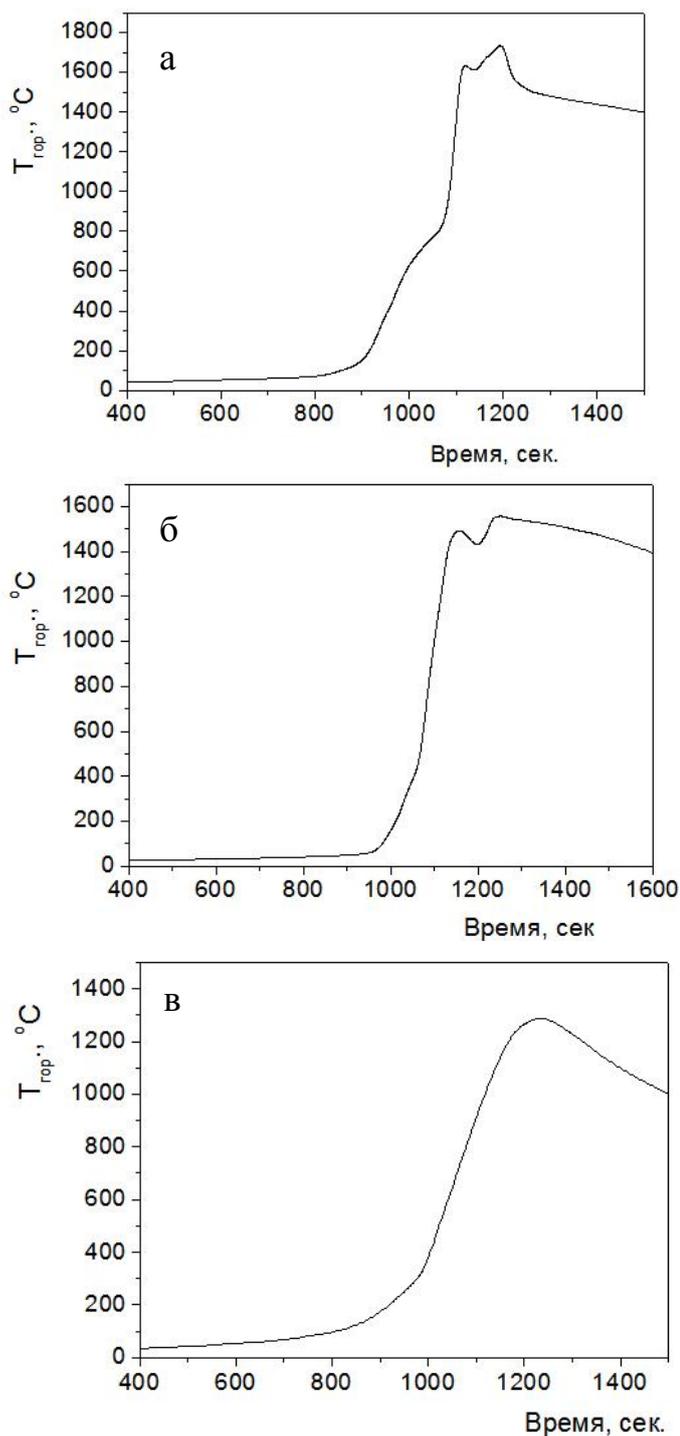


Рисунок 62 – Температурные профили горения шихты нитрида кремния по вертикальному сечению. а) центральная область шихты; б) 40 мм от поверхности шихты; в) приповерхностный слой шихты

Содержание альфа-фазы в нитриде кремния зависит от температуры горения шихты и характерных времен продолжительности горения. Распределение альфа-фазы по сечению спёка формируется согласно градиенту температур. Эта закономерность справедлива для разных составов шихты. Что видно из ри-

сунка 63, где верхние прямые показывают изменение температуры горения в центре шихты в зависимости от содержания кремния. Показаны крайние точки. Нижние прямые показывают изменение температуры горения в приповерх-

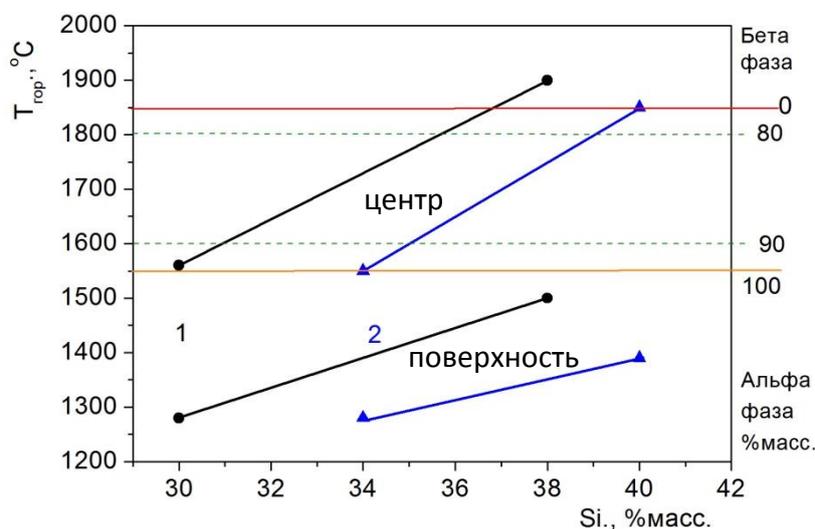


Рисунок 63 – Влияние состава шихты на градиент температур и содержание альфа фазы по вертикальному сечению спёка.  $P_{\text{азота}}=6$  МПа.

Содержание ГД в шихте: 1-4 %масс.; 2-10 %масс

ностном слое шихты на глубине около 5 мм. Градиент температур возникает ввиду низкой скорости горения (0,08-0,12 мм/с) и относительно высоких удельных теплотерь в объем реактора, рисунок 64. Эксперименты показали, что процесс синтеза  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  настолько чувствителен к теплотерям, что изменением расхода охлаждающей воды можно управлять скоростью горения. Интенсивная подача воды на охлаждение реактора приводила к затуханию процесса горения. При снижении скорости горения градиент температур уменьшается, максимальная температура горения снижается, но температура поверхностного слоя шихты сохраняется на одном уровне - около 1280-1300 °C. За счет этого обеспечивается однородное распределение альфа-фазы по всему объему спёка.

Снижение начального давления азота способствует не только увеличению доли альфа-фазы нитрида кремния в продукте синтеза, но и ее однородному распределению по сечению спёка. Это связано с уменьшением градиента температур между центром и поверхностью спёка. Происходит снижение тем-

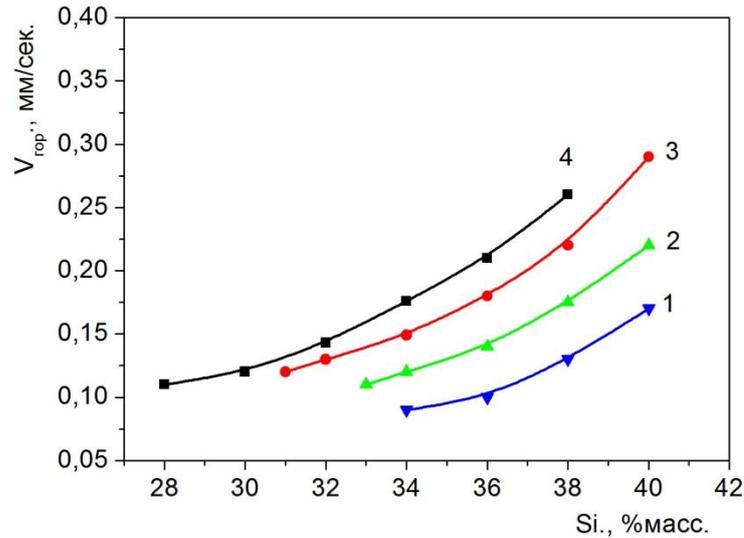


Рисунок 64 – Влияние состава шихты на скорость горения при  $P_{\text{азота}}=6,0$  МПа. Содержание ГД: 1-10 %масс.; 2-8 %масс.; 3-6 %масс.; 4-4 %масс

пературы горения в центральной области шихты до 1500-1550 °С и переход в низкотемпературный режим горения, рисунок 65.

Как следует из полученных результатов, для получения нитрида кремния с максимальным содержанием альфа-фазы, синтез необходимо проводить в

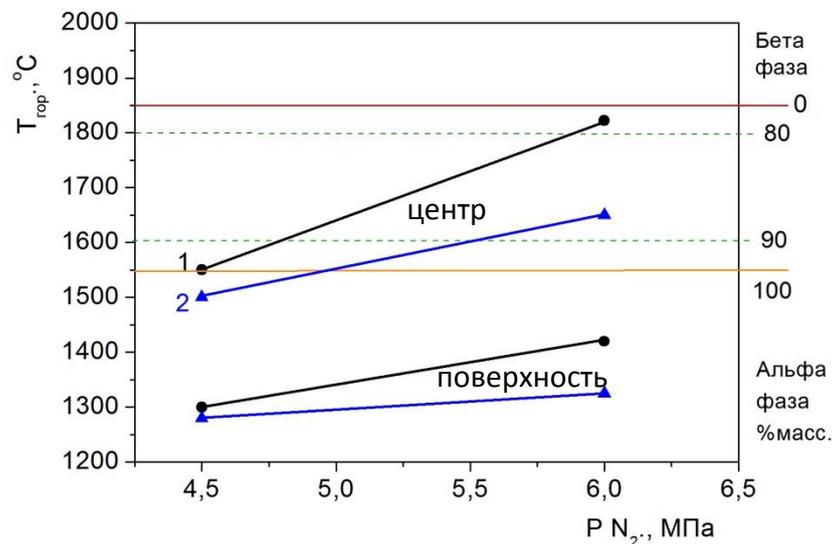


Рисунок 65 – Влияние начального давления азота на градиент температур и содержание альфа фазы по вертикальному сечению спёка. Si=36%масс. Содержание ГД: 1-4%масс.; 2-10%масс

условиях близких к пределу по горению. Скорость горения шихты в таких условиях очень низка, рисунок 64. Поэтому, процесс горения шихты очень чув-

ствителен к теплотерям во внешнюю среду. В таких условиях, важную роль играет масштабный фактор. Сильное влияние на полноту сгорания оказывает масса и высота засыпки шихты, а также параметры охлаждения реактора. Оптимальная высота засыпки шихты для состава с 10 %масс. ГД составляет 100-130 мм при снижении высоты слоя шихты ниже критического значения происходит затухание процесса горения вследствие высоких удельных теплотерь. Избыточная высота засыпки шихты также приводит к затуханию процесса горения, вследствие фильтрационных затруднений, связанных с отводом «инертных» газов - продуктов разложения солей и с подводом азота к фронту горения, то есть возникновением диффузионного режима горения. При снижении доли ГД в шихте до 4 %масс. происходило полное сгорание шихты при максимальной высоте засыпки до 160 мм. При выполнении модельных экспериментов в лабораторном реакторе объемом 2 литра с использованием навесок шихты оптимального состава и малого веса (до 0,3 кг), не удалось провести синтез  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , так как шихта не воспламенялась, из-за высоких удельных теплотерь. Увеличение доли горючей составляющей привело к значительному снижению альфа-фазы в продукте синтеза. Начальные параметры синтеза, такие как состав шихты, начальное давление азота, пористость шихты и высота слоя оказывают очень сильное влияние на тепловой режим синтеза. Оптимальное сочетание этих параметров обеспечивает полноту сгорания шихты, то есть производительность процесса и высокое содержание альфа-фазы в продукте синтеза.

Важной характеристикой порошка нитрида кремния является удельная поверхность, которая зависит от размера и формы частиц. При синтезе альфа-фазы нитрида кремния с участием ГД реализуется два механизма структурообразования «газофазный» и «пар-кристалл». Газофазный механизм осуществляется при взаимодействии частиц кремния с продуктами разложения ГД. Нитрид кремния образуется посредством синтеза и разложения промежуточных соединений с образованием альфа-фазы [161]. При реализации газофазного механизма частицы нитрида кремния формируются в виде нитевидных кристаллов с тонковолокнистой морфологией. Данный механизм осуществляется при темпе-

ратурах 1300-1550 °С свойственных для горения приповерхностного слоя шихты. При увеличении температуры горения более 1550 °С роль газофазного механизма азотирования частиц кремния снижается. Азотирование осуществляется в основном по механизму «пар-кристалл» при температуре более 1600 °С характерной для центральной области горячей шихты. Нитрид кремния образуется за счет испарения частиц кремния и их последующего азотирования. Изменение механизма структурообразования влияет на морфологию частиц нитрида кремния. По механизму «пар-кристалл» формируются более крупные частицы удлиненной формы. Установлено, что удельная поверхность нитрида кремния зависит от соотношения долей порошка кремния и ГД в шихте, (рисунок 66) и коррелирует с температурой горения, рисунок 67. При определении зависимости удельной поверхности от температуры синтеза образцы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  отбирали из спёка в точках измерения температуры. Изучение морфологии нитрида кремния, полученного при горении шихты с содержанием ГД 4 %масс. показало, что в приповерхностном слое преимущественно образуются нитевидные кристаллы  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  толщиной 0,2-0,5 мкм и длиной до 10 мкм, рисунок 68а. Удельная поверхность нитрида кремния составляет до 6-7 м<sup>2</sup>/г. В центральной горячей части спёков преобладают более крупные частицы удлиненной формы

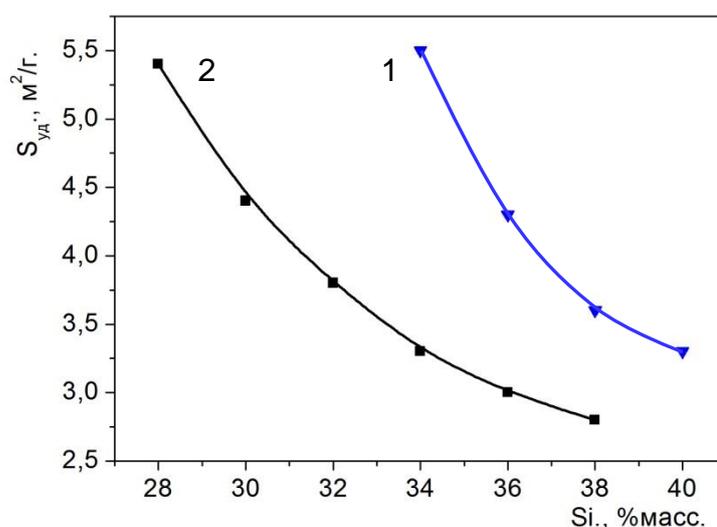


Рисунок 66 – Влияние состава шихты на удельную поверхность нитрида кремния при  $P_{азота}=6,0$  МПа. Содержание ГД: 1-10 %масс.; 2-4 %масс

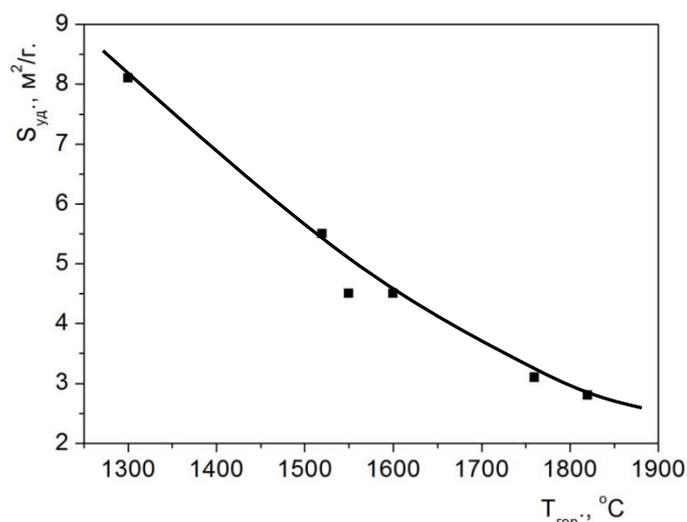
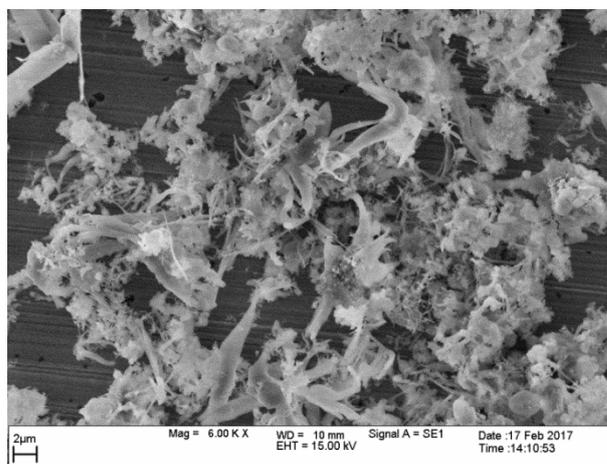
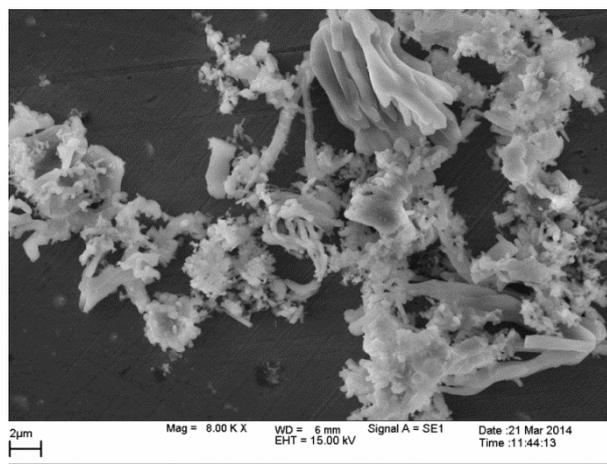


Рисунок 67 – Зависимость удельной поверхности нитрида кремния от температуры синтеза

толщиной 0,5-1,0 мкм и длиной до 10 мкм, рис. 67б. Удельная поверхность нитрида кремния составляет 3-4 м²/г. При увеличении содержания ГД в шихте до 10 %масс. наблюдается рост удельной поверхности нитрида кремния до 8 м²/г. ввиду образования большего количества нитевидных кристаллов. Частицы из центральной области спёка также имеют более тонкую морфологию, рисунок 69 а,б. Установлено, что снижение температуры горения за счет уменьшения доли порошка кремния в шихте также способствует формированию более тонкой микроструктуры и росту удельной поверхности.

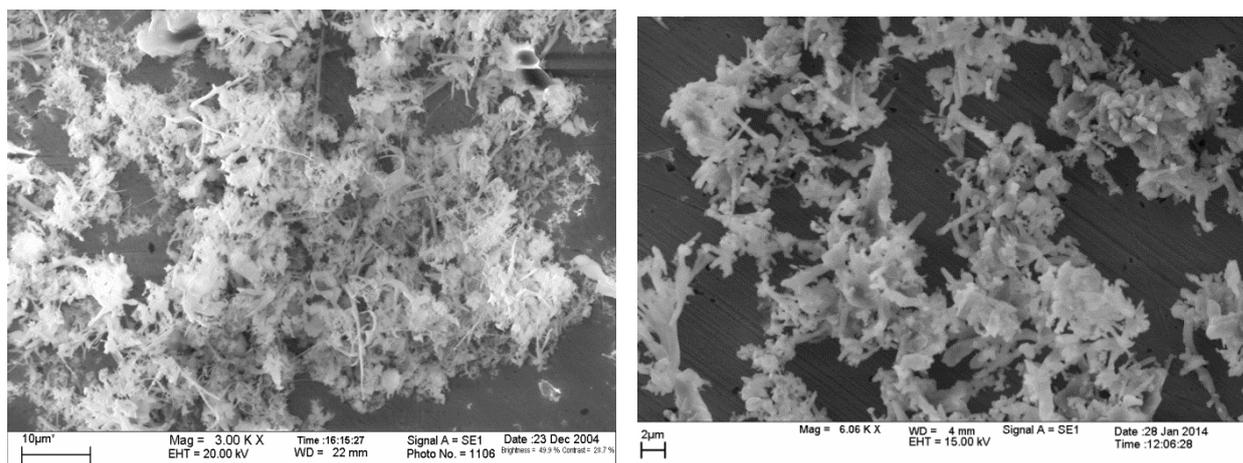


а



б

Рисунок 68 – Морфология частиц нитрида кремния. Содержание ГД-4% масс.  
а) приповерхностный слой; б) центр спёка



а

б

Рисунок 69 – Морфология частиц нитрида кремния. Содержание ГД-10%масс.  
а) приповерхностный слой; б) центр спёка

Увеличение температуры горения ведет к укрупнению частиц синтезируемого  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что при содержании порошка кремния в шихте более 42 %масс. азотирование в основном происходит по механизму «пар-кристалл» независимо от количества ГД в шихте, а продукт синтеза имеет высокое содержание бета-фазы. Удельная поверхность нитрида кремния снижается до 2,5-3,0  $\text{м}^2/\text{г}$ . Таким образом, при увеличении температуры горения влияние ГД на формирование микроструктуры и фазового состава нитрида кремния уменьшается.

В процессе исследований определены оптимальные начальные условия синтеза, которые позволили снизить содержание ГД в шихте с 10 до 4 %масс., а начальное давление азота с 6,0 до 4,5 МПа с сохранением качества продукта синтеза по фазовому составу и удельной поверхности. Помимо этого, максимальное давление азота в реакторе снизилось с 9,5 МПа до 6,5 МПа, что очень важно с точки зрения безопасности эксплуатации оборудования. Также снижение максимального давления позволяет снизить металлоемкость корпуса реактора и, в конечном итоге, стоимость данного оборудования. Химический анализ образцов приповерхностного слоя спёка показал содержание свободного кремния 1,5-2,0 %масс. При изучении морфологии частиц нитрида кремния, полученного при температуре ниже 1400 °С установлено наличие не полностью прореагировавших частиц кремния, рисунок 70а. На рисунке 70б показана ча-

стица кремния размером около 10 мкм покрытая волокнистыми частичками  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Поскольку порошки кремния имеют полидисперсное распределение (рисунок 58), крупная часть фракции кремния не успевает прореагировать с продуктами разложения ГД за время прохождения волны горения. Наличие непрореагировавших частиц кремния существенно снижает удельную поверхность нитрида кремния и загрязняет целевой продукт свободным кремнием.

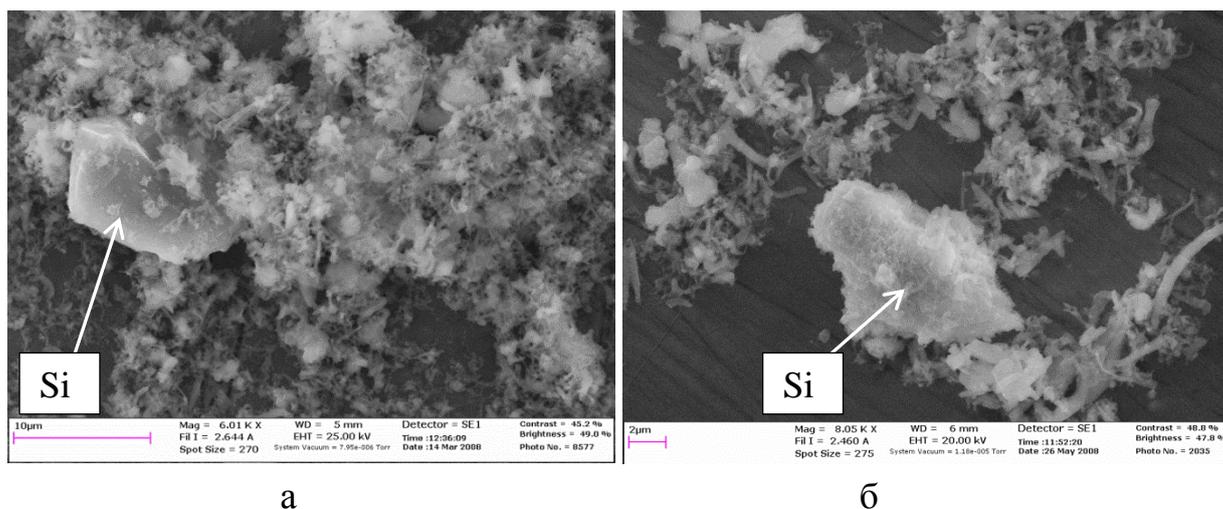


Рисунок 70 – Не полностью прореагировавшие частицы кремния. Приповерхностный слой. Содержание ГД-10 %масс

Хорошо известно, что количество вещества, образующегося при гетерогенной реакции, зависит от величины поверхности взаимодействия [163]. Поэтому, дисперсность порошка кремния является очень важным параметром, который определяет какая часть нитрида кремния будет синтезирована через газовую фазу. Анализ условий синтеза нитрида кремния с использованием ГД показал, что основную роль в реализации газофазного механизма синтеза играют частицы кремния размером менее 1 мкм. Первоначально, в зоне прогрева частицы кремния микронного и субмикронного размера взаимодействуют с продуктами разложения ГД ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ) с последующим синтезом нитевидных кристаллов по газофазному механизму. Малый размер частиц позволяет перевести кремний в газовую фазу и обеспечить низкотемпературный режим синтеза. Частицы кремния крупной доли фракции также принимают участие в газо-

фазном механизме, но не успевают полностью прореагировать с HF, HCl и перейти в газовую фазу, поэтому основная их масса азотируется по механизму «пар-кристалл» с образованием более крупных, удлинённых частиц, рисунок 71. В связи с этим, основная энергетика процесса осуществляется за счет реакции  $\text{Si} + \text{N}_2$  в центральной части шихты. Существование градиента температур обеспечивает реализацию двух механизмов реакции азотирования кремния одновременно. Изотермические условия, которые существуют во внутренней части горячей шихты, позволяют в течение нескольких (3 - 6) минут осуществить азотирование основной массы крупной доли фракции порошка кремния. Однако в некоторых образцах и в центральной части спека были обнаружены не полностью прореагировавшие частицы кремния, рисунок 72. Это свидетельствует, что полное азотирование кремния зависит не только от температуры горения, но и от размера частиц кремния. Установлено, что при снижении температуры горения наблюдается увеличение содержания свободного кремния в продукте синтеза. Для полного азотирования крупной фракции порошка кремния необходимо повышение температуры горения шихты, что ведет к снижению содержания альфа-фазы в продукте синтеза.

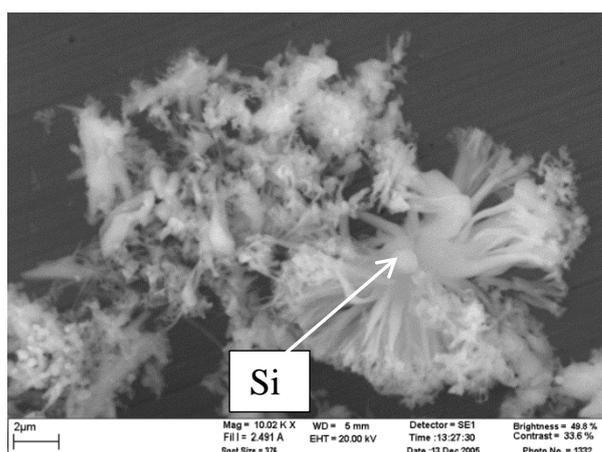


Рисунок 71 – Морфология частиц нитрида кремния, образовавшихся из крупной фракции порошка кремния

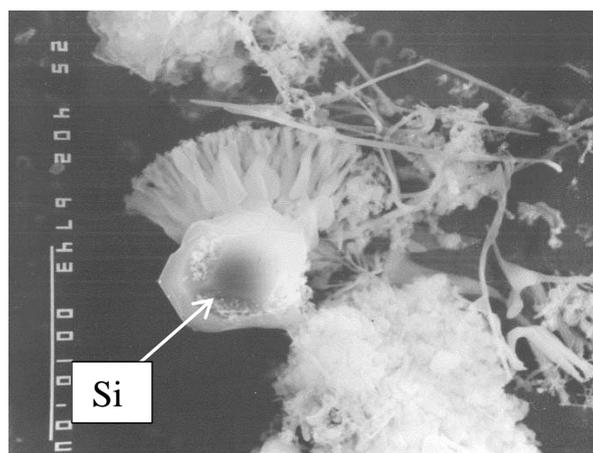


Рисунок 72 – Не полностью прореагировавшая частица кремния

Таким образом, при синтезе нитрида кремния с газифицирующимися добавками дисперсность порошка кремния является важным фактором для синтеза  $\alpha$ -фазы нитрида кремния при низких температурах. Фазовый состав и удельная поверхность порошка нитрида кремния зависят от температурного режима синтеза и гранулометрического состава используемого порошка кремния. Исследования показали, что использование полидисперсного порошка кремния с удельной поверхностью 3-4 м<sup>2</sup>/г нельзя реализовать в полной мере газофазный механизм азотирования. Для максимальной реализации газофазного механизма синтеза  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> необходимо использовать тонкодисперсные порошки кремния после соответствующей оптимизации состава шихты и условий синтеза.

Важной характеристикой порошков нитрида кремния является химический состав. Основными показателями являются содержание примесей кислорода, железа и свободного кремния. Установлено, что содержание примесей кислорода и железа зависят от температуры синтеза и чистоты исходных компонентов. На рисунке 73 показано изменение содержания кислорода и азота в зависимости от температуры синтеза.

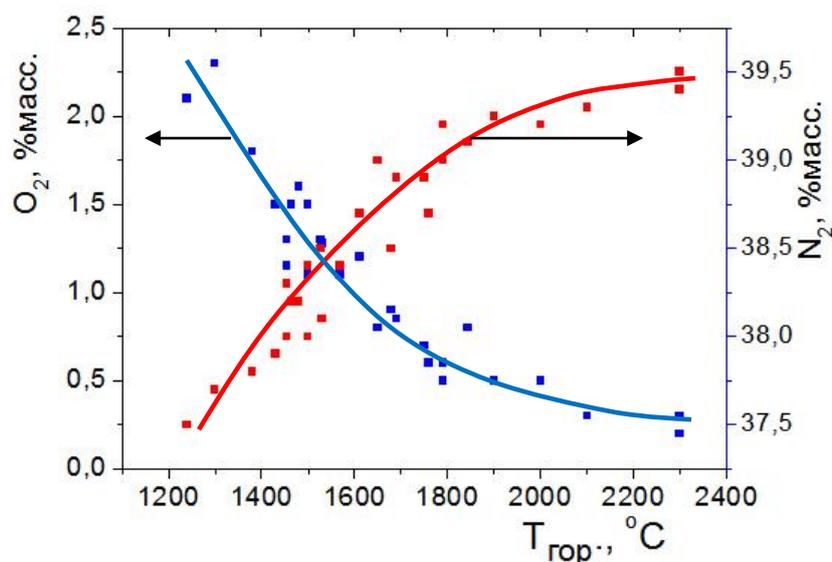


Рисунок 73 – Влияние температуры синтеза на содержание азота и примеси кислорода в нитриде кремния

Как видно из рисунка 73, с увеличением температуры горения содержание кислорода снижается, а азота возрастает. Увеличение температуры синтеза приводит к очистке продукта синтеза от примеси кислорода. Разброс точек связан с разным содержанием примеси кислорода в исходных компонентах шихты и в азоте. Так как при горении шихты по сечению спёка существует градиент температур, то примесь кислорода имеет неоднородное распределение по объёму спёка. Установлено, что минимальное количество примеси кислорода содержится в центре спёка. Количество примеси кислорода в нитриде кремния также зависит от чистоты исходного кремния по кислороду.

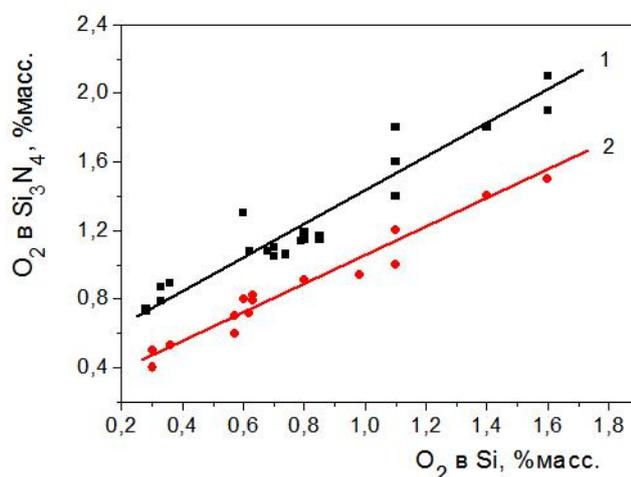


Рисунок 74 – Зависимость содержания примеси кислорода в нитриде кремния от чистоты по кислороду исходного порошка кремния при разных температурах синтеза. 1-  $T_{гор.}=1400-1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 -  $T_{гор.}=1700-1800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из рисунка 74, при снижении содержания кислорода в порошке кремния также снижается содержание примеси кислорода в синтезируемом нитриде кремния. Однако, поскольку синтез  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  через газовую фазу происходит при температуре ниже  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то, чтобы синтезировать нитрид кремния с высоким содержанием альфа-фазы и низким содержанием кислорода (менее  $1,0\text{ \%масс.}$ ), в первую очередь необходимо использовать чистые по кислороду исходные компоненты шихты.

Исследования показали, что при СВС нитрида кремния содержание примеси кислорода в компонентах шихты влияет на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что при уменьшении содержания примеси кислорода в

исходных компонентах шихты менее 1,0 %масс. выход альфа-фазы при СВС  $\text{Si}_3\text{N}_4$  повышается, а температурный диапазон возрастает до 1800 °С [164]. Экспериментально подтверждено, что при использовании компонентов шихты с содержанием кислорода 0,5-0,7 %масс. можно осуществить синтез нитрида кремния методом СВС с содержанием  $\alpha$ -фазы до 95 %масс. при температурах 1800-1850 °С.

Наличие примеси железа в нитриде кремния может быть вызвано двумя причинами: 1) присутствием примеси железа в порошке кремния; 2) привнесение примеси железа в процессе подготовки шихты и переработки спёка нитрида кремния. При высоком содержании примеси железа основное влияние оказывает первый фактор, но, как показали исследования, при снижении содержания железа в порошке кремния до 0,03 %масс. содержание железа в синтезированном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  снижается до 0,02 %масс., чистота нитрида кремния по железу зависит от привнесения примесей. Возможность привнесения примеси железа определяется свойствами используемого оборудования. Влияние температуры синтеза на содержание примеси железа в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не обнаружено. Установлено, что большое влияние на чистоту  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по железу оказывают ГД в процессе СВС. Примесь железа взаимодействует с продуктами разложения солей аммония ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) и в виде  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeF}_3$  уходит из зоны синтеза и конденсируется на холодной стенке реактора совместно с хлористым аммонием. В связи с этим цвет налета хлористого аммония может изменяться от белого до коричневого в зависимости от исходного содержания примеси железа.

Содержание свободного кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  зависит от температуры синтеза и дисперсности исходного порошка кремния, рисунок 75. Как видно из рисунка, наибольшее содержание свободного кремния  $\text{Si}_{\text{своб}}$  наблюдается при низкотемпературном режиме синтеза. При возрастании температуры до 1750 °С содержание  $\text{Si}_{\text{своб}}$  выравнивается и практически не зависит от дисперсности исходного порошка кремния.

По результатам исследований закономерностей СВС альфа-фазы нитрида кремния с участием газифицирующихся добавок определены оптимальные

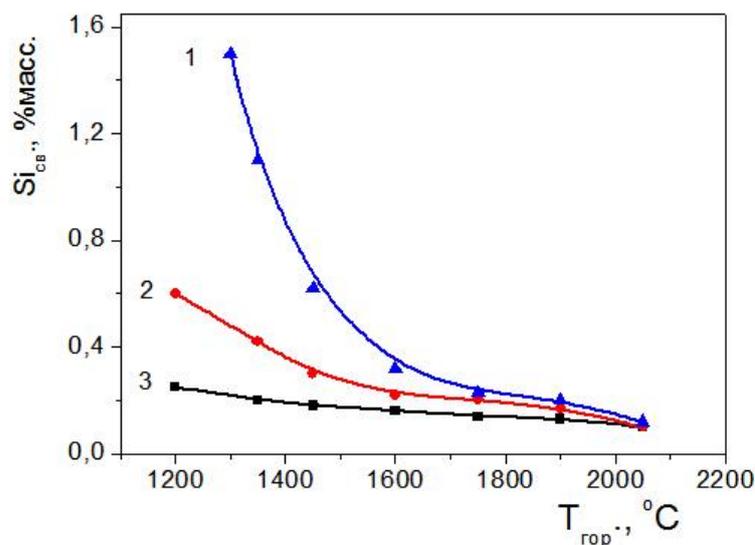


Рисунок 75 – Содержание свободного кремния в  $Si_3N_4$  в зависимости от температуры синтеза. 1-  $Si\ d_{50}=3,8\text{мкм}$  (изм. 20 ч.); 2-  $Si\ d_{50}=1,7\text{мкм}$  (изм. 40 ч.); 3-  $Si\ d_{50}=0,9\text{мкм}$  (изм. 60 ч.)

условия синтеза. Разработана СВС технология нитрида кремния в промышленном реакторе объемом 30 литров со следующими характеристиками:

- кислород, не более 1,5 %масс.;
- кремний свободный  $Si_{своб.}$ , не более 0,2 %масс.;
- железо, не более 0,06%масс.;
- удельная поверхность, 3- 5  $m^2/g$ ;
- альфа-фаза, 90-95 %масс.
- Содержание основного вещества, не менее 96,5 %масс.

Разработаны технические условия ТУ 317-2004 Нитрид кремния (альфа) СВС.

### 2.3. Синтез нитрида кремния с использованием газифицирующихся добавок и классифицированных порошков кремния

Для выполнения исследований были использованы классифицированные порошки кремния с удельной поверхностью 6,0-6,5  $m^2/g$  и 10,0-12,0  $m^2/g$ , рисунок 76. В процессе классификации отделялись частицы кремния размером более 5 и 10 мкм. Классификацию порошков кремния выполняли на струйной

мельнице фирмы «Nosokawa Alpine» с приставкой классификатора 50АТР, рисунок 77.

В качестве инертного разбавителя использовали порошок альфа модификации нитрида кремния ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) с удельной поверхностью в интервале 5,7-6,4 м<sup>2</sup>/г.

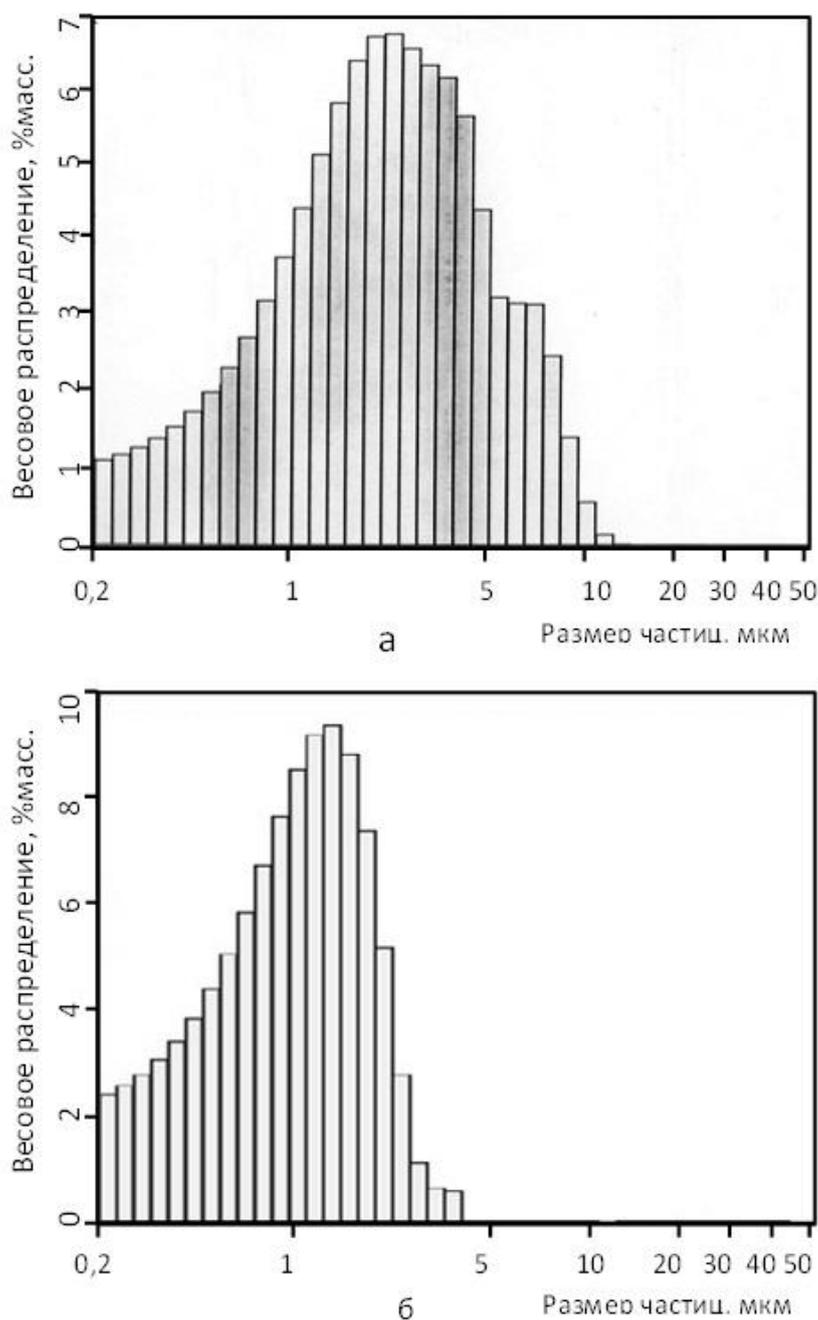


Рисунок 76 – Распределение частиц порошка кремния по размерам.

а)  $S_{уд.}=6,0-6,5$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{50}=1,7$  мкм,  $O_2=0,6-0,7$  %масс.

б)  $S_{уд.}=10,0-12,0$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{50}=0,9$  мкм,  $O_2=1,1-1,6$  %масс



Рисунок 77 – Струйная мельница с приставкой классификатора 50АТР

Сравнение температурных профилей, полученных при горении шихт одинакового состава при начальном давлении азота 6 МПа с использованием полидисперсного и классифицированного порошка кремния показало, что температура горения шихты на основе классифицированного порошка выше на 50°C, чем полидисперсного. Температурная кривая характеризуется быстрым ростом температуры до максимального значения, стабилизацией температуры в течение 100 секунд и плавным ее снижением. При горении полидисперсного порошка кремния наблюдаются колебания температуры в районе максимальных значений в течение 200 секунд и затем плавное снижение, что свидетельствует о догорании крупных частиц кремния, рисунок 78.

Таким образом, при синтезе альфа-фазы нитрида кремния для обеспечения оптимального температурного режима синтеза необходимо изменение состава шихты в сторону более низкого содержания кремния, что связано с отсутствием крупной фракции частиц в классифицированных порошках кремния и более высокой поверхностью взаимодействия частиц кремния с азотом и продуктами разложения ГД.

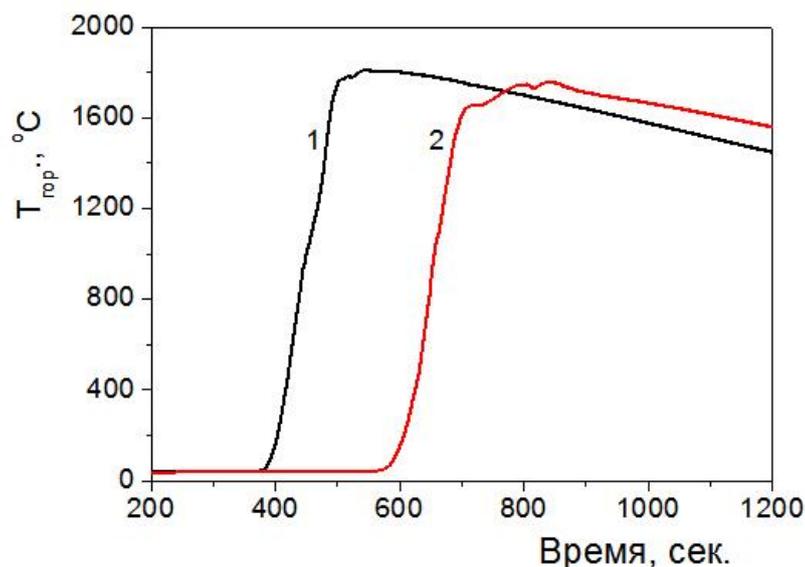


Рисунок 78 – Температурные профили горения шихт на основе классифицированного и полидисперсного порошка кремния. Содержание кремния- 32 %масс. Содержание ГД-6 %масс.  $P_{\text{азота}}=6$  МПа.  
1-  $S_{\text{уд. Si}}=12$  м<sup>2</sup>/г, 2-  $S_{\text{уд. Si}}=4$  м<sup>2</sup>/г

Изучение закономерностей горения классифицированных порошков кремния показало, что предел горения по содержанию кремния в шихте снизился до 24 и 26 %масс. при содержании 2 %масс. ГД. Это объясняется отсутствием крупных частиц кремния размером 10-40 мкм и, следовательно, достаточно более низких температур для реализации самоподдерживающегося режима горения и полного азотирования частиц кремния. Изучение влияния granulометрического состава используемых порошков кремния на фазовый состав продуктов синтеза показало, что горение шихты на основе классифицированных порошков кремния дает практически одинаковые зависимости по содержанию альфа-фазы, рисунок 79. Это свидетельствует о подобных температурных режимах синтеза. При этом по сравнению с полидисперсным порошком кремния ( $d_{50}=3,8$  мкм), содержание альфа-фазы снизилось с 100 до 94-96 %масс., для одинаковых условий синтеза (32 %масс. Si и 4 %масс. ГД). Наиболее оптимальное содержание порошков кремния в шихте (28 %масс. для Si с  $S_{\text{уд.}}=11,0$  м<sup>2</sup>/г и 30 %масс. для Si с  $S_{\text{уд.}}=6,5$  м<sup>2</sup>/г) которое позволяет обеспечить

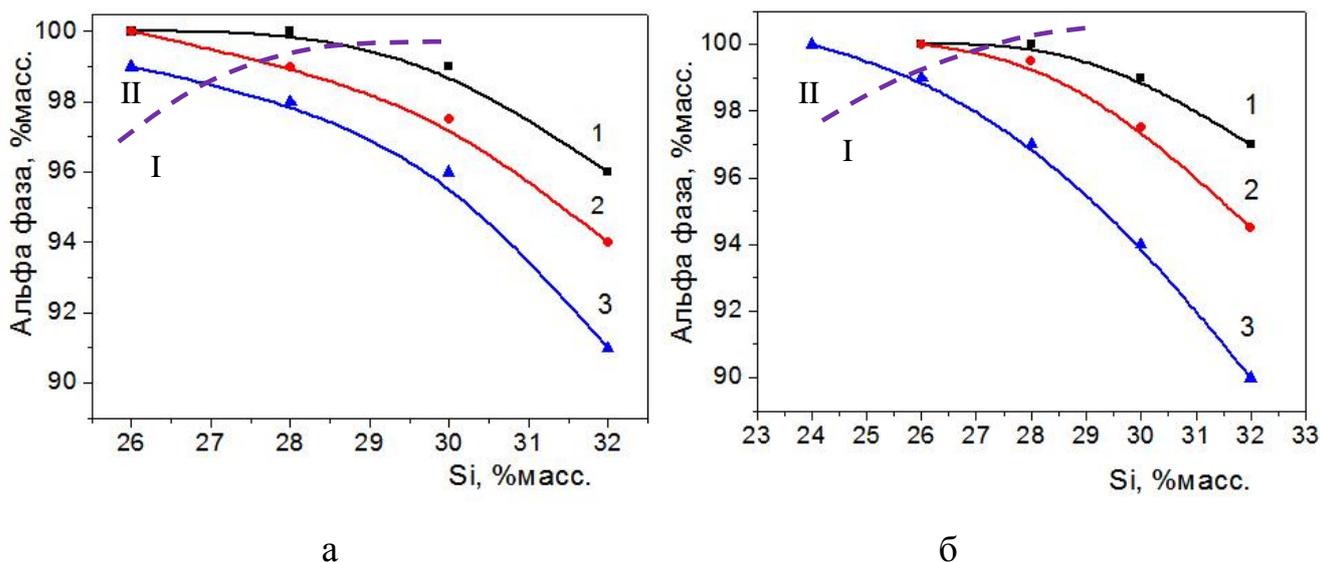


Рисунок 79 – Влияние состава шихты на содержание альфа фазы в продукте сгорания при  $P_{\text{азота}}=4,5$  МПа. Порошок кремния: а)  $S_{\text{уд. Si}}=6,5$  м<sup>2</sup>/г.; б)  $S_{\text{уд. Si}}=11$  м<sup>2</sup>/г. Содержание ГД: 1- 6 %масс.; 2-4 %масс.; 3-2 %масс. I-область полного сгорания шихты. II-область неполного сгорания шихты

полное сгорание шихты и получить целевой продукт с содержанием альфа-фазы 96-99 %масс. При увеличении содержания кремния в шихте до 36-38 %масс. температура горения в центральной части спёка достигает 1820-1850°C. При этом по всей длине центральной части спёка формируется сердцевина, состоящая из бета-фазы нитрида кремния. Аналогичное явление наблюдалось при горении шихты на основе полидисперсного порошка кремния при содержании кремния в шихте 40-42 %масс.

Скорость горения шихт на основе классифицированных порошков кремния выше, чем порошков кремния с широким распределением частиц, для одинаковых начальных условий, рисунок 80. Однако при проведении синтеза на пределе горения по содержанию кремния в шихте, скорости горения близки и составляют 0,09-0,12 мм/с в зависимости от содержания газифицирующихся добавок.

Установлено, что при использовании порошков кремния с удельной поверхностью 6 и 12 м<sup>2</sup>/г, с увеличением доли ГД в шихте удельная поверхность продукта синтеза возрастает до 9,0 и 12,6 м<sup>2</sup>/г, соответственно, рисунок 81.

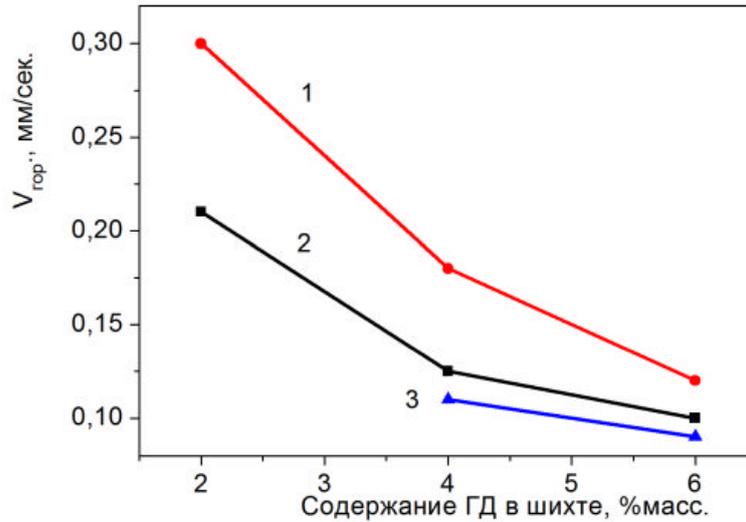


Рисунок – 80. Влияние ГД на скорость горения шихты.  $P_{\text{азота}}=4,5 \text{ МПа}$ . Порошок кремния: 1-  $S_{уд. Si}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2-  $S_{уд. Si}=6,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 3-  $S_{уд. Si}=4,0 \text{ м}^2/\text{г}$

Исследование спёков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  показало, что при минимальном содержании (2 %масс.) ГД в шихте, в объеме одного спёка из-за наличия градиента температур между поверхностью и центром спёка, наблюдается различие по содержанию альфа-фазы и величине удельной поверхности нитрида кремния, как по длине, так и по высоте спёка. При увеличении доли ГД в шихте неоднородность по этим показателям снижается. При содержании в шихте 6 %масс. ГД продукт синтеза имел практически одинаковое содержание альфа-фазы и удельную поверхность по всему объему спёка.

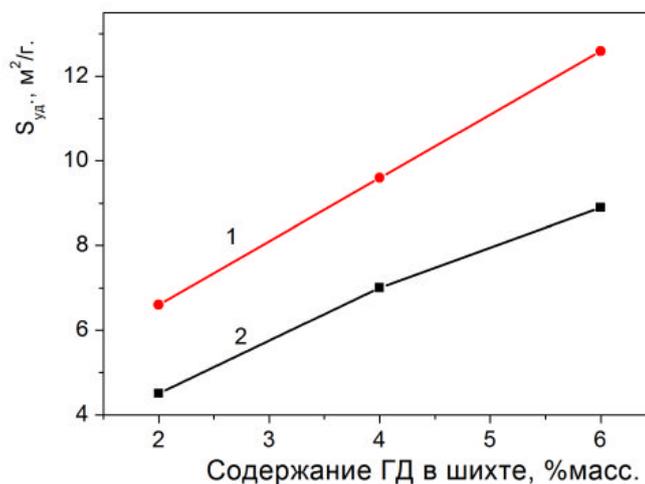


Рисунок 81 – Влияние ГД на удельную поверхность нитрида кремния.  $P_{\text{азота}}=4,5 \text{ МПа}$ . Порошок кремния: 1-  $S_{уд. Si}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2-  $S_{уд. Si}=6,5 \text{ м}^2/\text{г}$

Следует обратить внимание, что удельная поверхность нитрида кремния, полученного из порошка кремния с удельной поверхностью  $6 \text{ м}^2/\text{г}$ , составляет  $9 \text{ м}^2/\text{г}$  и превышает удельную поверхность исходного порошка кремния в 1,5 раза. А удельная поверхность нитрида кремния, полученного из порошка кремния с удельной поверхностью  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ , составляет  $12,6 \text{ м}^2/\text{г}$ . То есть роста удельной поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по отношению к исходному порошку кремния не произошло.

Анализ экспериментальных данных по синтезу альфа-фазы нитрида кремния, проведенных с использованием полидисперсных и классифицированных порошков кремния с разной удельной поверхностью и участием ГД показал, что при низкой удельной поверхности исходных порошков кремния ( $2,5\text{-}6,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ), образованный из них нитрида кремния имеет более высокую удельную поверхность ( $4\text{-}9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), чем исходный порошок кремния. Прирост удельной поверхности нитрида кремния по отношению к удельной поверхности исходного порошка кремния при тех же условиях синтеза снижается с уменьшением размера частиц кремния. А при удельной поверхности порошка кремния  $12 \text{ м}^2/\text{г}$  продукт синтеза имеет такую же удельную поверхность, как и исходный порошок кремния.

Изучение микроструктуры излома спёка нитрида кремния, полученного из порошка кремния с удельной поверхностью  $12,0 \text{ м}^2/\text{г}$ , показало наличие крупных составных частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , размер которых превышает максимальный размер используемых частиц кремния, рисунок 82. Это косвенно свидетельствует о неоднородности использованных порошковых смесей. Предполагалось, что при смешивании шихты будут формироваться гомогенные смеси  $\text{Si-Si}_3\text{N}_4\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{F}$ . При горении таких смесей в азоте из каждой частицы кремния, за счет реализации газофазного механизма, должна образовываться одна или несколько частиц нитрида кремния, (рисунок 83а), что приведет к значительному увеличению удельной поверхности полученного нитрида кремния. Однако, наличие крупных частиц нитрида кремния в продукте синтеза свидетельствует о том, что при используемом режиме смешивания не была получена

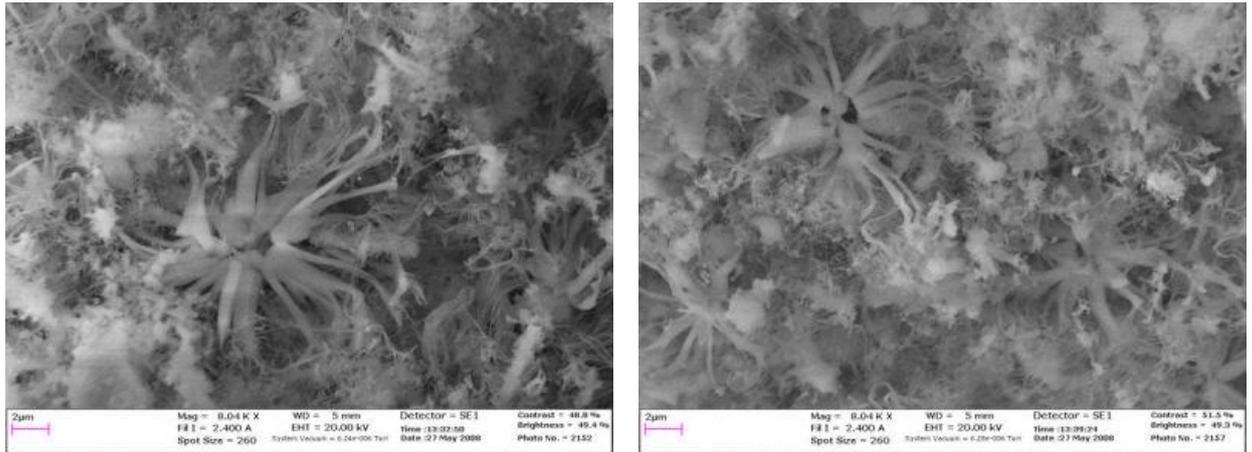


Рисунок 82 – Микроструктура излома спека с составными частицами нитрида кремния, образованными из скоплений субмикронных частиц кремния. Исходный порошок кремния  $S_{уд.} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ .  
Нитрид кремния  $S_{уд.} = 12,6 \text{ м}^2/\text{г}$

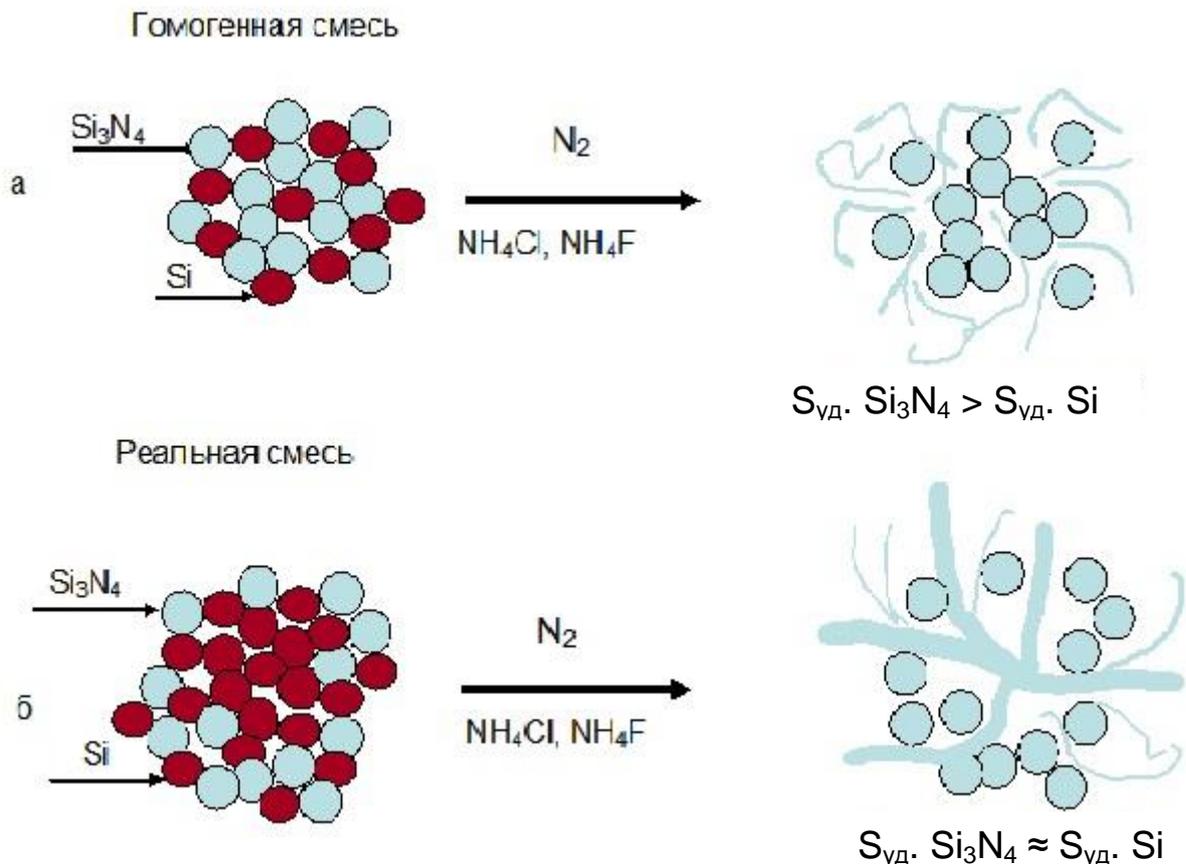
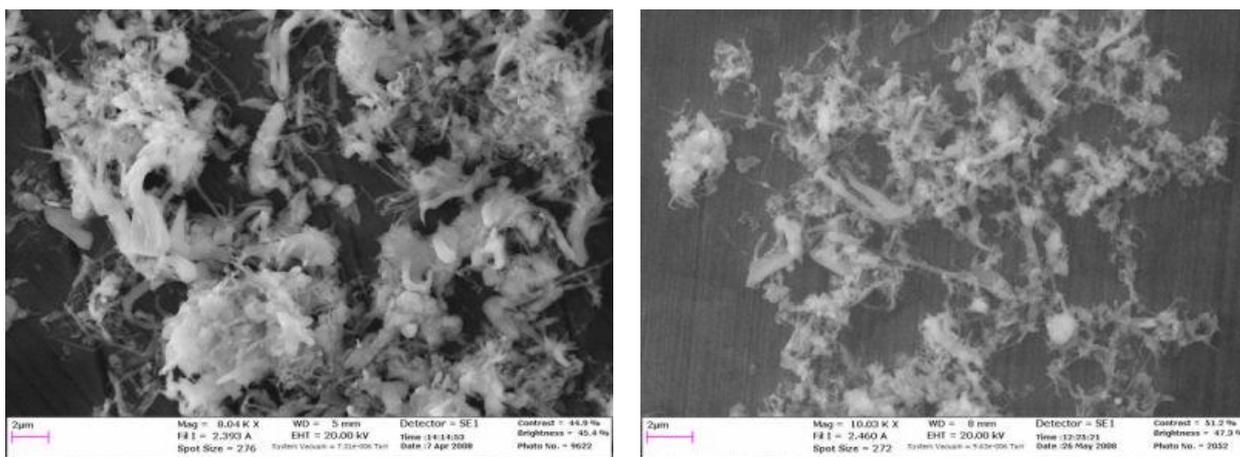


Рисунок 83 – Предполагаемый (рис. 83а) и реальный (рис. 83б) механизмы формирования микроструктуры при горении порошка кремния с удельной поверхностью  $12 \text{ м}^2/\text{г}$

гомогенная смесь Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в результате чего из скоплений субмикронных частиц кремния образовывались отдельные, крупные частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рисунок 83б), что привело к значительному снижению удельной поверхности конечного продукта синтеза.

Влияние ГД на удельную поверхность нитрида кремния связано с реализацией газофазного механизма структурообразования и образованием нитевидных кристаллов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При увеличении доли ГД в шихте, количество нитевидных кристаллов в продукте синтеза возрастает. Уменьшается количество крупных частиц. Данная закономерность справедлива и при использовании классифицированных порошков кремния с удельной поверхностью 6 и 12 м<sup>2</sup>/г. Изучение морфологии порошков нитрида кремния, полученных после диспергирования на струйной мельнице, показало, что при использовании порошка кремния с удельной поверхностью 12 м<sup>2</sup>/г при 6 %масс. ГД в шихте, продукт синтеза состоит в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1-0,5 мкм и длиной до 3 мкм. При уменьшении содержания ГД до 2 %масс. наряду с нитевидными кристаллами образуются более крупные частицы толщиной до 2 мкм и длиной до 6 мкм, рисунок 84. В порошках Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> полученных из порошка кремния с удельной поверхностью 6 м<sup>2</sup>/г при снижении доли ГД в шихте до 2 %масс.



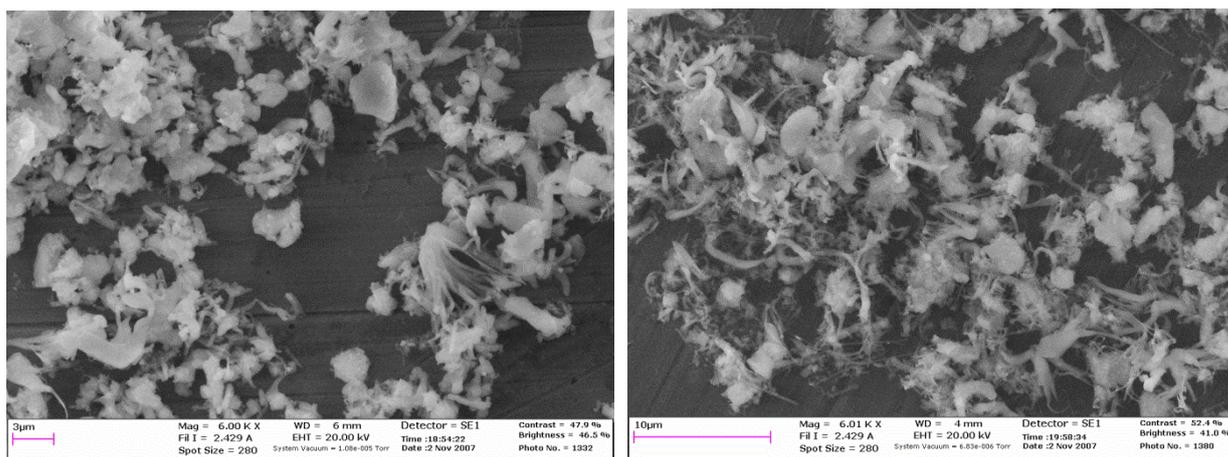
а

б

Рисунок 84 – Морфология порошков нитрида кремния, полученных с разным содержанием ГД после диспергирования на струйной мельнице.

S<sub>уд</sub>· Si = 12 м<sup>2</sup>/г. а) 2 %масс. ГД; б) 6 %масс. ГД

наблюдается значительное количество частиц равноосной формы размером до 3 мкм, рисунок 85. Очевидно, что при снижении содержания ГД в шихте до 2 %масс. азотирование кремния происходит в основном по механизму «пар-кристалл». Изменение механизма азотирования приводит к укрупнению частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и уменьшению удельной поверхности синтезированного нитрида кремния.



а

б

Рисунок 85 – Морфология порошков нитрида кремния, полученных с разным содержанием ГД, после диспергирования на струйной мельнице.  $S_{уд. Si} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$ . а) 2%масс. ГД; б) 6%масс. ГД

Таким образом, использование классифицированных порошков кремния позволило снизить долю ГД в шихте и существенно улучшить характеристики нитрида кремния по таким показателям, как содержание альфа-фазы и удельная поверхность. Показано, что параметры реакционной шихты, такие как содержание кремния, гранулометрический состав порошка кремния, количество ГД, гомогенность смеси, существенно влияют на характеристики нитрида кремния. Оптимальное соотношение этих параметров позволяет синтезировать порошки нитрида кремния с удельной поверхностью 9 -12  $\text{м}^2/\text{г}$  и содержанием альфа-фазы 96-98 %масс.

По результатам исследований по синтезу нитрида кремния с использованием классифицированных порошков кремния и газифицирующихся добавок была разработана технология СВС нитрида кремния с удельной поверхностью

9-12 м<sup>2</sup>/г и содержанием альфа фазы более 96 %масс. Разработаны технические условия ТУ 23.49.12-366-04860509-2021 Нитрид кремния (альфа) СВС.

#### **2.4. Синтез нитрида кремния с использованием классифицированных порошков кремния без газифицирующихся добавок**

Как было показано выше, при использовании полидисперсного порошка кремния, чтобы реализовать низкотемпературный режим синтеза и получить нитрид кремния необходимого качества, в состав шихты вводят газифицирующиеся добавки (6-10 %масс.). В результате чего, синтез нитрида кремния осуществляется через образование ряда промежуточных соединений. Однако данный подход имеет существенный недостаток. Образуются побочные коррозионно-активные и экологически вредные газообразные продукты, такие как HCl, HF, SiF<sub>4</sub>. Использование классифицированных порошков кремния, позволило снизить содержание ГД в шихте до не более 2 %масс. и улучшить характеристики синтезированного нитрида кремния. В связи с этим большой интерес представляет синтез  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> без участия газифицирующихся добавок с использованием в качестве энергообразующего компонента классифицированных порошков кремния и инертного разбавителя ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Для экспериментов также были использованы классифицированные порошки кремния со средним диаметром частиц  $d_{50}=0,9$  мкм, ( $S_{уд}=10-12$  м<sup>2</sup>/г,  $O_2=1,1-1,6$  %масс.) и  $d_{50}=1,7$  мкм ( $S_{уд}=6,0-6,5$  м<sup>2</sup>/г,  $O_2=0,6-0,7$  %масс.). В качестве инертного разбавителя использовали порошок  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с удельной поверхностью в интервале 5,7-6,4 м<sup>2</sup>/г, содержанием кислорода 1,5-1,6 %масс. Смешивание компонентов шихты проводили в шаровой мельнице в течение 1 часа. Установлено, что при смешивании компонентов шихты без ГД, шихта комкуется и налипает на стенки барабана. После отделения шаров с помощью сетки с размером ячейки 2 мм шихта формируется в виде гранул диаметром 1-1,5 мм. Пористость шихты составила 84-89 %, начальное давление азота 4 МПа, масса

шихты 3,0 кг. Эксперименты проводили в промышленном СВС реакторе объемом 30 л.

Поскольку для получения нитрида кремния с высоким содержанием альфа-фазы синтез необходимо проводить при минимальных температурах, содержание кремния в шихте снижали, чтобы достигнуть предела по горению. Начальное содержание кремния в шихте составляло 30% масс. для кремния с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$  и 28% масс. для Si с  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для минимизации теплотерь в окружающую среду, шихту по всей периферии покрывали слоем теплоизолятора (порошок  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) толщиной 3-4 мм, рисунок 86.

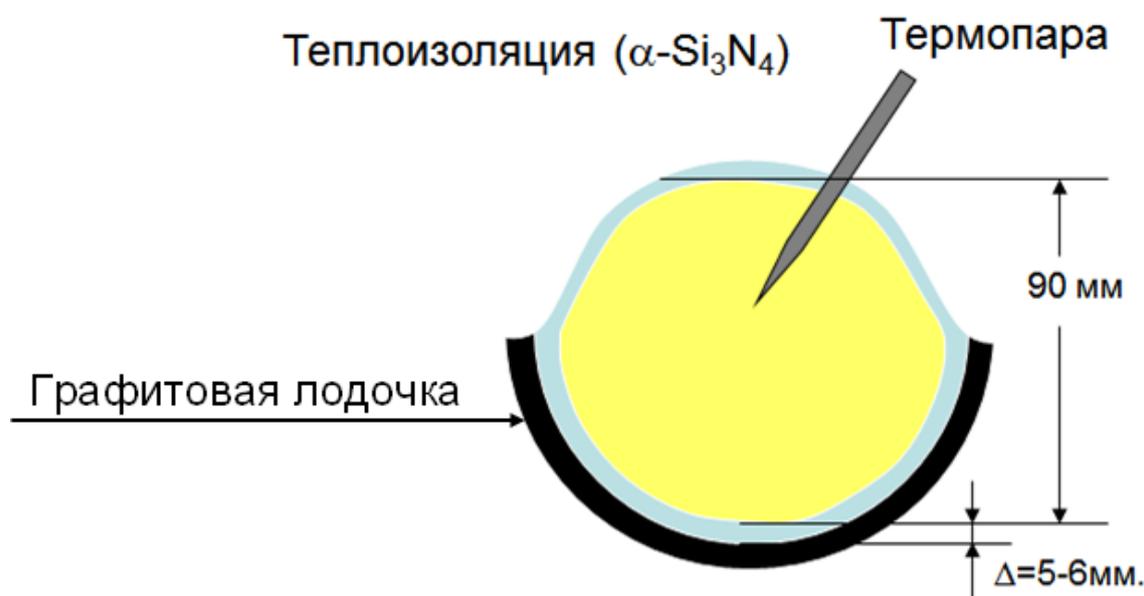


Рисунок 86 – Расположение термодатчика и шихты на лодочке

Экспериментально определено, что при увеличении удельной поверхности порошка кремния предел горения по содержанию кремния в исходной смеси снижается и составляет 24 %масс. для кремния с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$  и 21 %масс. для кремния с  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Скорость горения смесей для исследованных концентраций кремния снижалась от 0,45 до 0,1 мм/с, рисунок 87. При максимальном разбавлении скорости горения равны скоростям горения, достигнутым при использовании газифицирующихся добавок.

Измерение температур горения шихт различного состава также показало наличие градиента температур между поверхностью и центром горячей шихты.

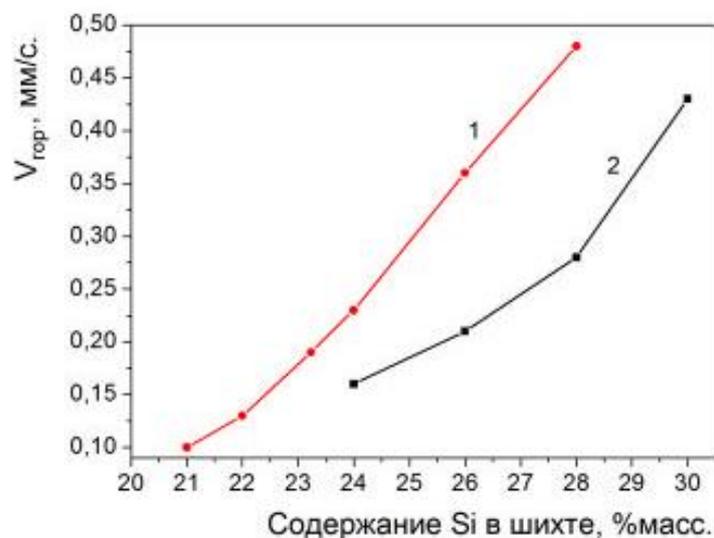


Рисунок 87 – Зависимость скорости горения от содержания кремния в шихте. 1- Si,  $S_{уд}=12$  м²/г., 2- Si,  $S_{уд}=6$  м²/г

На рисунке 88 показана зависимость температуры горения от состава шихты при погружении термопары на глубину 18-20 мм. Минимальная температура горения составила 1437°С для кремния с  $S_{уд}=6$  м²/г и 1320°С для кремния с  $S_{уд}=12$  м²/г. Из рисунка 88 видно, что при горении шихты на основе кремния с  $S_{уд}=12$  м²/г, температура горения была ниже температуры плавления кремния (1420° С).

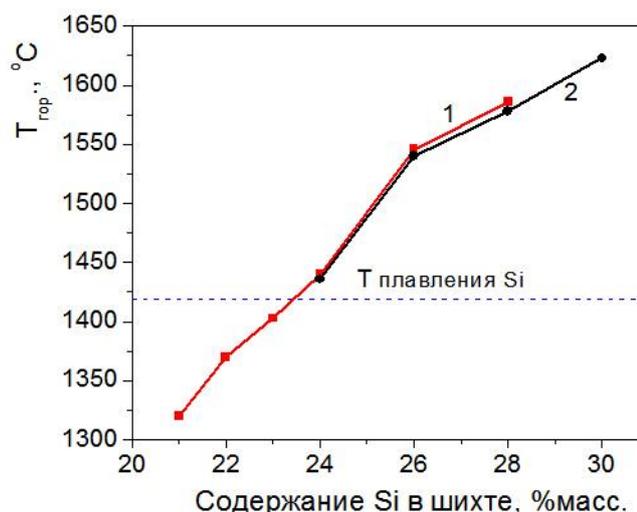


Рисунок 88 – Зависимость температуры горения от содержания кремния в шихте. Глубина погружения термопар в шихту 18-20мм.  
1- Si,  $S_{уд}=12$  м²/г. 2- Si,  $S_{уд}=6$  м²/г

Низкая температура горения, видимо, обусловлена наличием нанодракции в порошке кремния. Определенное влияние на реализацию данного процесса оказала теплоизоляция по периферии шихты, которая позволила свести к минимуму теплопотери. Следует отметить, что зависимость температуры горения от содержания кремния в шихте, показанная на рисунке 88, имеет ломаный вид. Это также связано с разной пористостью шихты, которая изменялась для каждой смеси в пределах 84-89 % для Si с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$  и 86-88% для Si с  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для определения величины градиента температур были измерены температуры горения в центральной части шихты при минимальном и максимальном содержании кремния в шихте. Установлено, что при горении шихт без ГД градиент температур увеличивается при снижении доли кремния в шихте, рисунок 89. Причиной этого является отсутствие исходящих горячих газов (продуктов разложения ГД), которые прогревали верхний слой шихты и способствовали выравниванию температуры между центром и поверхностью. В отсутствие ГД, наблюдается обратный процесс. Азот при фильтрации к центральной и нижней части шихты частично прогревается, отбирая тепло от приповерхностного слоя горячей шихты. Из рисунка 89 следует, что при горении шихты на основе кремния с  $S_{уд} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$  основная масса шихты азотируется при температуре ни-

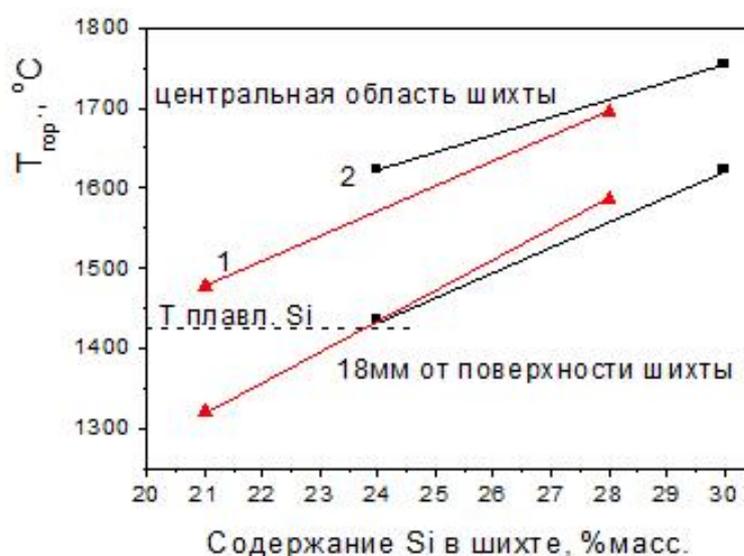


Рисунок 89 – Влияние состава шихты на градиент температур по вертикальному сечению горячей шихты.  $P_{азота}=4 \text{ МПа}$ .

1- Si  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ . 2- Si  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$

же температуры плавления кремния. Следовательно, изменяется механизм азотирования. Азотирование происходит в диффузионном режиме аналогично прямому азотированию порошка кремния при печном синтезе. Данный способ реализации самоподдерживающегося режима горения порошка кремния стал возможен благодаря высокой поверхности взаимодействия субмикронных частиц кремния с азотом и минимальным теплотерям.

Изучение термограмм показало, что при снижении доли кремния в шихте происходит изменение режима горения от стационарного (рисунок 90а) к не стационарному (рисунок 90б), который характеризуется широкой зоной прогрева и длительным временем догорания. Изучение структуры спёков показало, что при содержании порошка кремния в шихте 28-24 %масс., происходит послойное горение шихты, что проявляется в слоистой структуре спёков, рисунок 91. При реализации синтеза на пределе по горению, (21-22 %масс. Si) температурный профиль имеет ступенчатую форму, (рисунок 90б), а излом спёка не имеет слоистой структуры, рисунок 92. Поскольку используемая шихта была представлена в виде гранул, а не порошка, то вероятнее всего, распространение горения происходило по границам наибольшей плотности (контакта гранул)

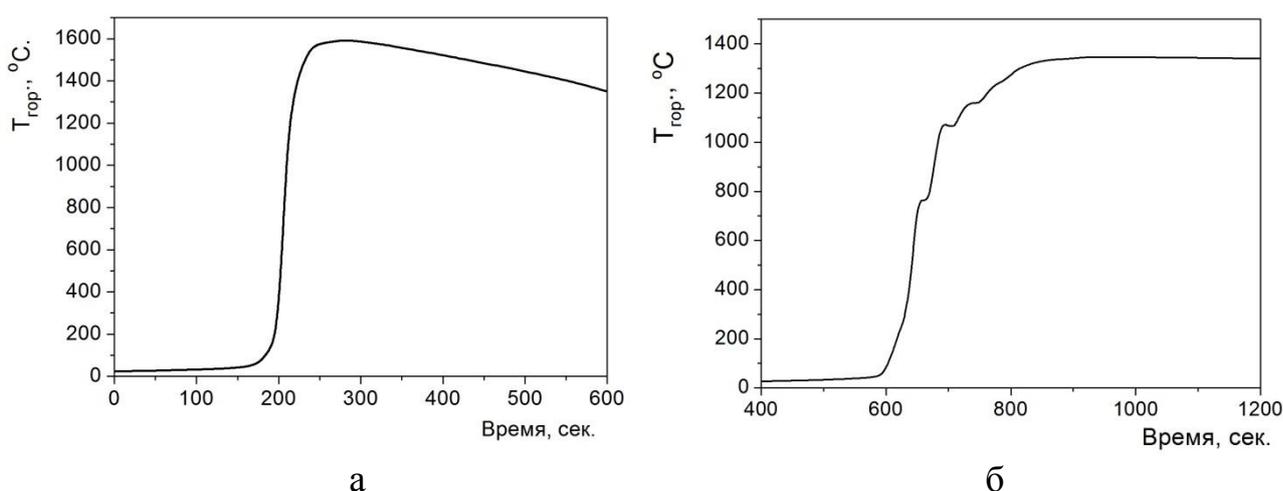


Рисунок 90 – Температурные профили горения шихты на основе порошка кремния с удельной поверхностью  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание кремния в шихте:  
а) 28 %масс.; б) 21 %масс



Рисунок 91 – Структура спека полученная при горении шихты содержащей 28 %масс. кремния с  $S_{уд.}=12 \text{ м}^2/\text{г}$



Рисунок 92 – Структура спека полученная при горении шихты содержащей 21 %масс. кремния с  $S_{уд.}=12 \text{ м}^2/\text{г}$

шихты вследствие её неоднородности. То есть, имело место многоочаговое горение. Таким образом, при использовании классифицированного порошка кремния с удельной поверхностью  $12,0 \text{ м}^2/\text{г}$  впервые был проведен синтез нитрида кремния в режиме горения при температуре, ниже температуры плавления кремния.

Исследование продуктов синтеза показало, что при содержании кремния в шихте 28-30 %масс. как по длине, так и по высоте спека существует градиенты по содержанию альфа-фазы и удельной поверхности, которые обусловлены температурой горения. Снижение доли кремния в шихте показало уменьшение

неоднородности по этим показателям. Продукт синтеза, полученный в условиях близких к пределу по горению, имел практически одинаковое содержание альфа-фазы и удельную поверхность по всему объему спека. Данный результат может быть объяснен сочетанием постоянного давления азота при синтезе и низкими температурами горения.

Влияние состава шихты на удельную поверхность нитрида кремния показано на рисунке 93. При использовании кремния с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $12 \text{ м}^2/\text{г}$  максимальная удельная поверхность  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составила  $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $9,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно, что существенно ниже показателей удельной поверхности, полученных при использовании ГД.

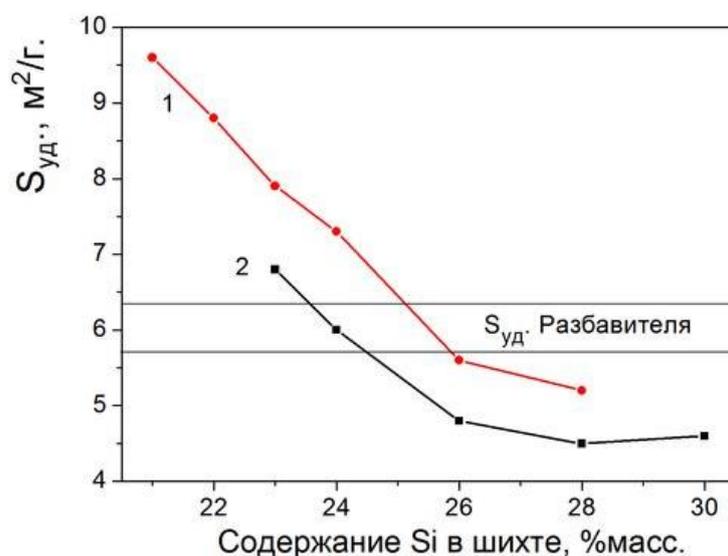


Рисунок 93 – Зависимость удельной поверхности нитрида кремния от содержания кремния в шихте. 1) Si с  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ . 2) Si с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$

Важным показателем при синтезе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  без ГД, с точки зрения технологии, является незначительный рост давления в реакторе. На рисунке 94 показана зависимость изменения максимального давления в реакторе от содержания кремния в шихте. Из рисунка видно, что при увеличении доли кремния в шихте до максимальных значений (28 и 30 %масс.) давление в реакторе возросло на 0,4 и 0,7 МПа, а при снижении до предела по горению практически не отличалось от начального давления. Небольшой рост давления относительно начального давления способствует формированию продукта синтеза с однородными

показателями по удельной поверхности, фазовому и химическому составу в объеме спека.

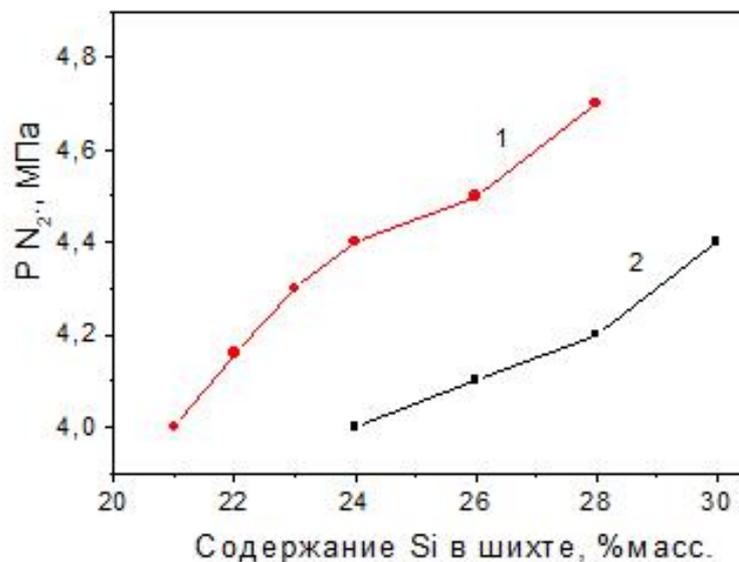


Рисунок 94 – Зависимость максимального давления в реакторе от содержания кремния в шихте.  $P_{\text{азота нач.}}=4,0$  МПа. 1- Si с  $S_{\text{уд.}}=12$  м<sup>2</sup>/г, 2- Si с  $S_{\text{уд.}}=6$  м<sup>2</sup>/г

Морфология частиц нитрида кремния, полученных из порошков кремния с  $S_{\text{уд.}}=6$  м<sup>2</sup>/г и с  $S_{\text{уд.}}=12$  м<sup>2</sup>/г представлена частицами равноосной и удлиненной формы, рисунки 95, 96. По мере снижения температуры синтеза, размер частиц уменьшается, увеличивается доля частиц удлиненной формы. Частицы нитрида кремния синтезированные при минимальной температуре горения (1440°С) из кремния с  $S_{\text{уд.}}=6$  м<sup>2</sup>/г преимущественно имеют удлиненную форму толщиной 0,5-1 мкм и длиной до 5 мкм. (рисунок 95б). Нитрид кремния, синтезированный при минимальной температуре горения (1320 °С) из кремния с  $S_{\text{уд.}}=12$  м<sup>2</sup>/г, состоит из двух типов частиц: а) частиц удлиненной формы размером 0,5-3 мкм, присущие инертному разбавителю и б) частиц игольчатой формы толщиной 0,2-0,3 мкм и длиной до 3 мкм. вновь синтезированных, (рисунок 96б). Игольчатая форма частиц присуща нитриду кремния, полученному печным методом при прямом азотировании порошка кремния. Видимо, при синтезе ниже температуры плавления кремния происходит изменение механизма азотирования, при котором реализуется газофазный синтез с участием оксидной пленки (SiO<sub>2</sub>)

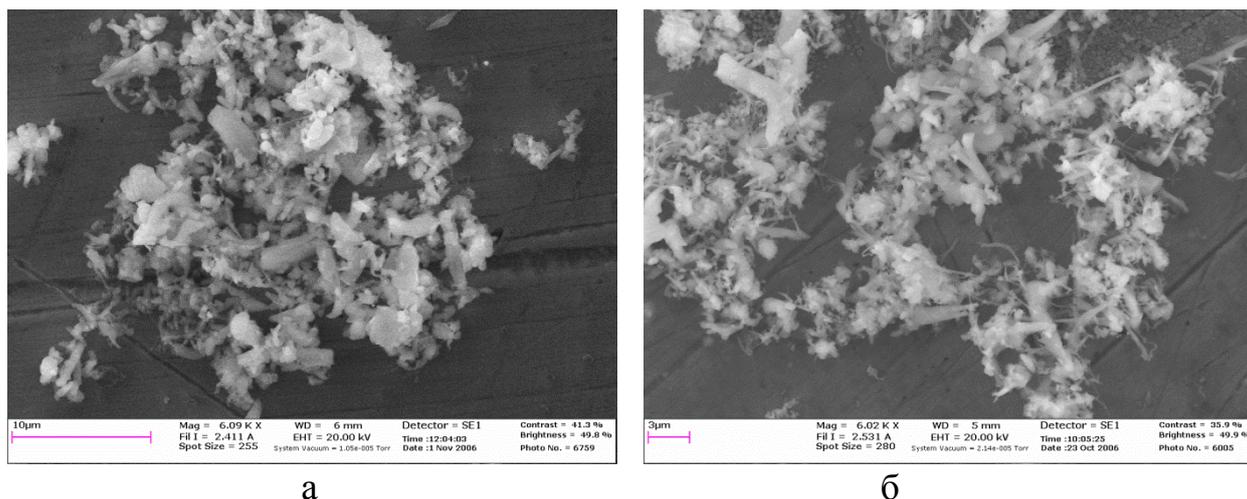


Рисунок 95 – Морфология порошков нитрида кремния, полученных из порошка кремния с  $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание кремния в шихте: а) 30 %масс.; б) 24 %масс

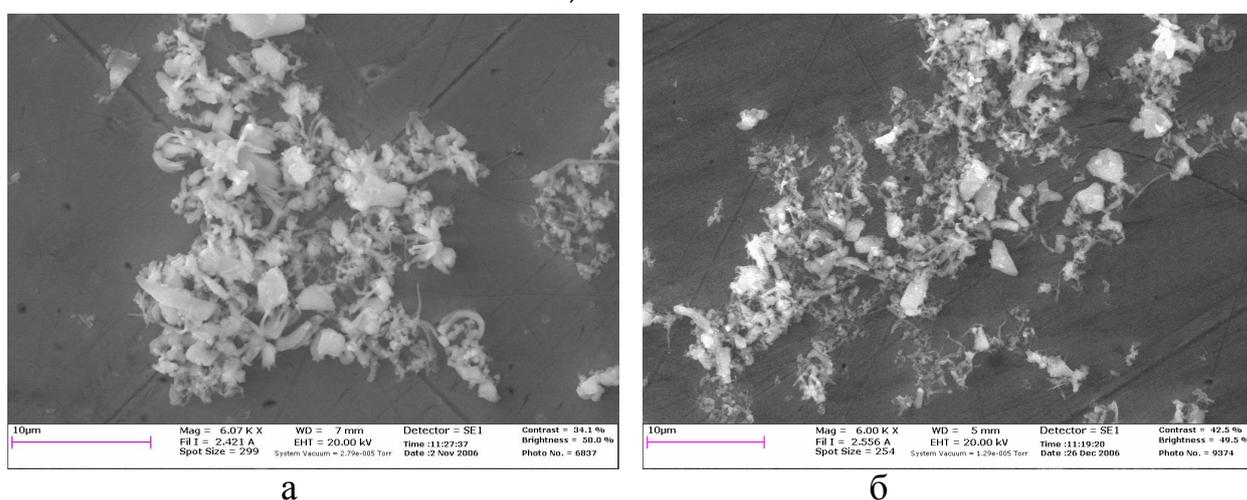
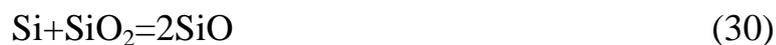


Рисунок 96 – Морфология порошков нитрида кремния, полученных из порошка кремния с  $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание кремния в шихте: а) 28 %масс.; б) 21 %масс

на поверхности частиц кремния, характерный для печного синтеза нитрида кремния [165-168]. В общем виде процесс газофазного механизма азотирования можно представить следующими реакциями:



В таблице 18 представлен химический и фазовый состав продуктов синтеза.

Таблица 18 – Химический и фазовый состав порошков нитрида кремния, полученных из классифицированных порошков кремния без использования газифицирующихся добавок

№ п/п	Содержание кремния в шихте, % масс.	Химический состав, %масс.				Содержание альфа-фазы, %масс.
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Si <sub>св</sub>	Fe	
1	Si S <sub>уд</sub> = 6 м <sup>2</sup> /Г 30	38,0	1,9	0,3	0,04	96,5
2	28	38,0	1,8	0,3	0,07	97,0
3*	26	38,5	1,3	0,26	0,02	97,6
4*	24	38,7	1,28	0,25	0,02	98,0
5	Si S <sub>уд</sub> = 12м <sup>2</sup> /Г 28	38,0	1,6	0,24	0,05	96,5
6	26	37,8	2,1	0,24	0,05	97,7
7	24	38,0	2,05	0,22	0,06	98,0
8	23	38,1	1,93	0,12	0,07	98,4
9	22	38,2	1,72	0,18	0,07	98,7
10	21	38,0	1,85	0,17	0,07	99,0

Образцы для анализа отбирали после усреднения спёков. Как видно из таблицы, во всем исследованном диапазоне порошок нитрида кремния имеет приблизительно одинаковый состав. Относительно высокие показатели содержания примеси кислорода определяются чистотой по кислороду исходных компонентов шихты и азота. Поскольку для приготовления шихты использовали разбавитель (порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> от предыдущего синтеза), то содержание кислорода в разбавителе для первого опыта повлияло на содержание кислорода в последующих образцах. Показатели, отмеченные звездочкой (образцы № 3 и 4), имеющие более низкое содержание кислорода, были получены при резком сбросе давления азота из реактора сразу после окончания синтеза. Данный технический прием показал возможность частичной очистки нитрида кремния от примеси кислорода. При резком сбросе давления примесь кислорода частично

удаляется из объема спёка в виде летучего монооксида кремния, который образуется в процессе реализации газофазного механизма структурообразования, указанного выше. Использовать данный прием при синтезе с ГД нельзя, поскольку пары  $\text{NH}_4\text{Cl}$  конденсируются на холодных стенках газовых трубок и запорной арматуры, что приводит к их закупориванию. Следует отметить, что при сбросе давления из реактора также значительно снизилось содержание примеси железа.

Благодаря использованию классифицированных порошков кремния, синтезированные порошки нитрида кремния, полученные в температурном диапазоне 1750-1320 °С, имеют низкое содержание свободного кремния. Содержание низкотемпературной модификации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (альфа фазы) в продукте синтеза оставалось на одном уровне 96-99 % масс. для всего исследованного диапазона. Содержание основного вещества составляет 96,5-97,0 %масс.

Изучение особенностей горения классифицированных тонкодисперсных порошков кремния в азоте позволило реализовать низкотемпературный режим синтеза и синтезировать порошки нитрида кремния с высоким содержанием альфа-фазы и высокой удельной поверхностью без использования газифицирующих добавок.

Высокая химическая активность нанофракции порошка кремния позволила впервые осуществить СВС нитрида кремния при температуре ниже температуры плавления кремния, что позволило избежать протекания процессов сплавления частиц кремния в волне горения и достичь корреляции размеров частиц исходных компонентов с размером частиц продукта синтеза.

Использование процессов горения в азоте тонкодисперсных порошков может являться перспективным технологическим направлением в практике СВС для получения тугоплавких нитридных соединений с размером частиц аналогичного масштаба.

## 2.5. Разработка СВС технологии порошка альфа-фазы нитрида кремния с равноосной формой частиц

Во многом прочностные свойства керамики зависят от характеристик исходных порошков нитрида кремния. В зависимости от технологии получения керамического материала используются порошки с разным химическим и морфологическим составом частиц. Одним из важных параметров влияющим на свойства керамики являются размер и форма частиц. Для получения керамики методом горячего прессования используются порошки с высокой удельной поверхностью (10-15 м<sup>2</sup>/г) и равноосной формой частиц. При спекании порошков нитрида кремния, для получения заготовок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом шликерного литья предпочтительно использовать более крупные порошки с удельной поверхностью 5-7 м<sup>2</sup>/г, чтобы увеличить степень наполнения шликера. Чтобы предусмотреть объёмную усадку керамики при спекании также необходимо использовать порошки с равноосной формой частиц. Однако при производстве длиномерных заготовок методом шликерного литья желательно использовать порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с удлиненной или волокнистой формой частиц. Так как при впрыске шликера с такими частицами в форму, они ориентируются в одном направлении. При спекании формируется микроструктура преимущественно с однонаправленным расположением зерен бета-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Такая структура керамики дает повышенные прочностные характеристики на изгиб. Таким образом, форма частиц также важна, как химический и фазовый состав.

Традиционно, для получения порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц выполняются операции измельчения и классификации продуктов синтеза. Как было показано выше, при получении альфа-фазы нитрида кремния методом СВС, морфология частиц нитрида кремния в основном представлена нитевидными кристаллами и имеет тонковолокнистую микроструктуру. Такая микроструктура формируется за счет реализации газофазного механизма структурообразования, в котором участвуют газообразные продукты разложения NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>F. При получении альфа-фазы нитрида кремния с исполь-

зованием классифицированного порошка кремния без добавок  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  также реализуется газофазный механизм структурообразования, в котором участвуют оксид и субоксид кремния. При этом образуются частицы удлиненной формы. Для получения порошков нитрида кремния с равноосной формой частиц также требуется длительное измельчение и классификация. Поскольку частицы нитрида кремния удлиненной формы образуются в результате газофазных реакций, то для получения частиц равноосной формы необходимо создать условия синтеза, которые препятствуют реализации газофазного механизма структурообразования.

Впервые для получения порошков нитрида кремния с равноосной формой частиц методом СВС было предложено вводить в состав шихты (45-52 %масс.  $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$ ) порошок цинка или соли цинка ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ) в количестве 3-15 %масс. Выход частиц сферической формы составил 85-97% [169-170]. Однако данный способ не нашел практического применения, так как продукт синтеза содержал 95-100% фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , помимо этого он был загрязнен соединениями цинка.

В настоящее время не изучено влияние легкоплавких, пленкообразующих (т.е. не газифицирующихся) солевых добавок на процесс структурообразования при СВС  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В работах по синтезу порошков нитрида кремния методом СВС-Аз, при котором в качестве побочного продукта образуются  $\text{NaF}$  или  $\text{NaCl}$ , не описано влияние галогенидов натрия на фазовый состав и микроструктуру нитрида кремния [15].

С целью разработки технологии СВС порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц были проведены исследования по влиянию добавок легкоплавких солей на морфологию частиц и фазовый состав нитрида кремния. Для выполнения исследований использовали базовый состав шихты  $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$  на основе классифицированного порошка кремния. В качестве добавок были использованы бескислородные водорастворимые легкоплавкие соли. Характеристики исходных компонентов шихты представлены в таблице 19.

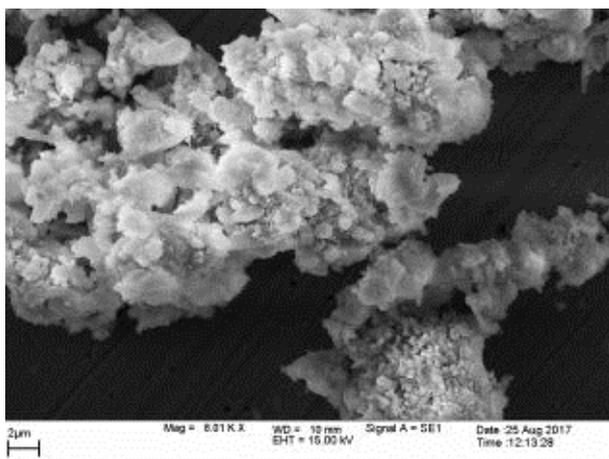
Таблица 19 – Характеристика исходных компонентов шихты

Наименование компонента	$T_{пл}$ , °С	$T_{кип}$ , °С	$d_{50}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г.	$\alpha$ -фаза, %масс.	Кислород, %масс.
Si	1419		1,7-2,0	6,0-6,5		0,8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900возг	1900возг		3-4	97	1,4
NaF	992	1704	200			
NaCl	801	1465	200			
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	570разл.		200			

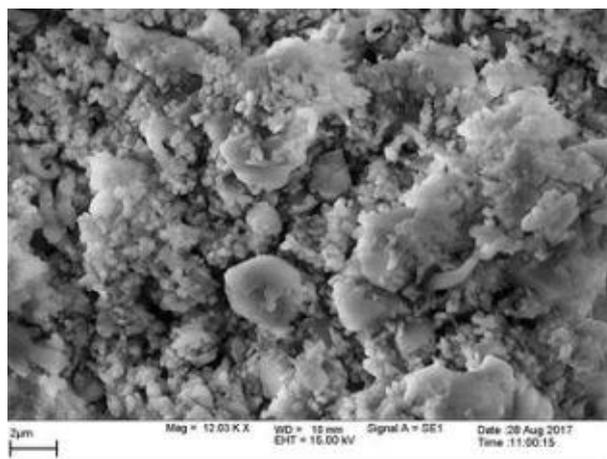
Исследования проводили в промышленном СВС реакторе объемом 30 л. Начальное давление азота 4 МПа. Масса шихты 3 кг.

### **Влияние фтористого натрия на морфологию частиц и фазовый состав нитрида кремния**

При изучении влияния фтористого натрия на морфологию частиц полученного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и параметры синтеза установлено, что при введении 1,0 %масс. NaF в состав шихты продукт синтеза формируется в виде конгломератов, которые состоят из частиц равноосной формы размером 0,5-3,0 мкм, рисунок 97а. При снижении содержания кремния в шихте от 28 до 24 % масс. температура горения снижается от 1849 °С до 1713 °С. Количество частиц размером менее 1 мкм возрастает, а диапазон размеров частиц составляет 0,3-3,0 мкм, рисунок 97б. При содержании кремния в шихте 23 %масс., температура горения составила 1515 °С. Продукт синтеза так же состоит из равноосных частиц размером 0,3-3 мкм, но имеет более однородный гранулометрический состав. Который в основном представлен частицами размером 0,5-2 мкм, рисунок 98. Не смотря на уменьшение размера частиц удельная поверхность после синтеза для всех образцов составила 3,4-3,6 м<sup>2</sup>/г из-за консолидации частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фтористым натрием.



а



б

Рисунок 97 – Морфология частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте:  
а) 28 %масс. Si и 1 %масс. NaF; б) 24 %масс. Si и 1 %масс. NaF

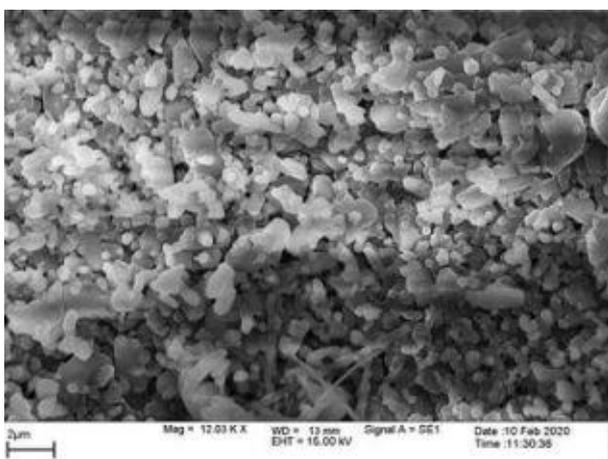


Рисунок 98 – Морфология частиц  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте:  
23%масс. Si и 1 %масс. NaF

Содержание альфа-фазы при 28 %масс. кремния снизилось с 97 до 96 %масс., а для 23- 24 %масс. кремния возросла до 98 %масс. При увеличении солевой добавки до 3% масс., температура горения составила 1773 °С. Содержание альфа-фазы в продукте синтеза значительно уменьшилось с 97 до 91 %масс. Продукт синтеза состоял из конгломератов образованных в основном равноосными частицами размером 0,5-3 мкм, с преобладанием частиц размером более 1 мкм. Так же присутствуют удлиненные частицы, которые имеют огранку присущую бета-фазе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , рисунок 99. Удельная поверхность порошка составила 2,6 м<sup>2</sup>/г. РФА не показал наличия NaF в продукте синтеза. Поскольку основные пики NaF совпадают с пиками альфа-фазы нитрида кремния и их нельзя выделить отдельно. Однако, элементный анализ, проведенный методом

энерго-дисперсионного рассеивания, показал наличие в образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  атомов фтора и натрия в количестве 0,7-1,3 %масс. Наличие  $\text{NaF}$  зафиксировано в точке измерения температуры, на глубине 40 мм, так и в приповерхностном, более холодном слое спёка. В центральной области спёка, на глубине 60 мм от поверхности спёка сформировалась микроструктура со столбчатой формой частиц, рисунок 100. Поскольку при СВС нитрида кремния по сечению спёка существует градиент температур, то температура горения в центральной области превысила  $1773\text{ }^\circ\text{C}$ , что привело к формированию столбчатых частиц бета-фазы нитрида кремния. Содержание альфа-фазы составило 51 %масс.

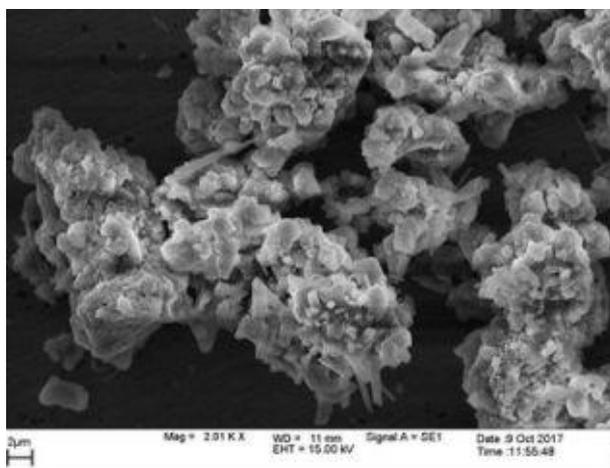


Рисунок 99 – Морфология частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 26 %масс. Si и 3%масс.  $\text{NaF}$ .  
 $T_{\text{гор.}}=1773\text{ }^\circ\text{C}$

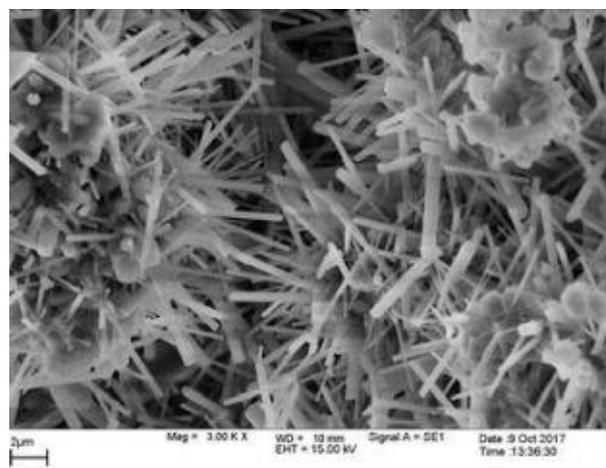


Рисунок 100 – Морфология частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  центральной части спёка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 26 %масс. Si и 3%масс.  $\text{NaF}$ .  
 $T_{\text{гор.}}>1773\text{ }^\circ\text{C}$

Элементный анализ проведенный методом энерго-дисперсионного рассеивания, не показал в центральной части спёка наличия атомов натрия и фтора, поскольку температура горения значительно превысила температуру кипения  $\text{NaF}$ . Расчет равновесного состава продуктов синтеза с помощью программы «Thermo» для условий синтеза ( $T_{\text{гор.}}=1773\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 %масс.  $\text{NaF}$ ) показал образование фаз  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_{\text{жидк}}$ ,  $\text{Na}_{\text{газ}}$  и  $\text{SiF}$ , а также жидкой фазы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Силикат натрия видимо образуется в виде пленки на поверхности частиц кремния при взаимодействии  $\text{NaF}$  с оксидной пленкой кремния по реакции  $\text{Si}+\text{SiO}_2+\text{NaF}=\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{SiF}$ . Силикат натрия имеет более высокую температуру

плавления (1089 °С) и кипения, чем фтористый натрий. Пленка  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  на поверхности частиц кремния оказала влияние на механизм структурообразования, препятствуя реализации газофазного механизма синтеза. Кроме того, поскольку силикат натрия содержит атомы кислорода, он так же способствует фазовому  $\alpha \rightarrow \beta$  переходу.

Следует отметить, что микроструктура столбчатых частиц бета-фазы нитрида кремния, образовавшихся с участием фтористого натрия, отличается от частиц  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , получаемых с участием ГД. Частицы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , полученные с участием  $\text{NaF}$ , имеют более тонкую морфологию: толщина 0,3-1,0 мкм, длина до 10 мкм, соотношение длины к толщине  $1 \div 10 - 1 \div 15$ , рисунок 101. Частицы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , полученные в присутствии ГД имеют толщину 1,0-1,5 мкм, длину до 10 мкм и соотношение длины к толщине  $1 \div 5 - 1 \div 10$ , рисунок 102. Причиной образования более тонкой микроструктуры  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  является наличие жидкой фазы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , которая обеспечивает реализацию механизма фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода и роста кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

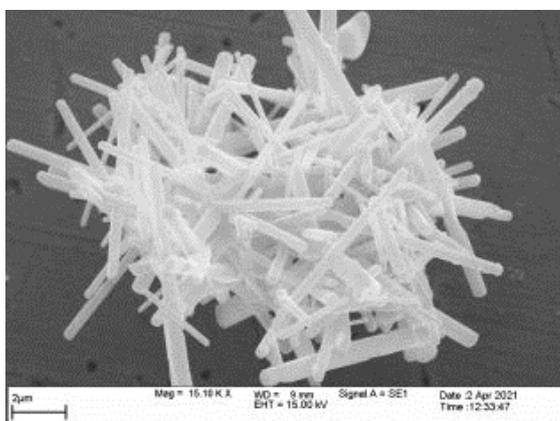


Рисунок 101 – Морфология  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  полученного в присутствии 3% масс.  $\text{NaF}$

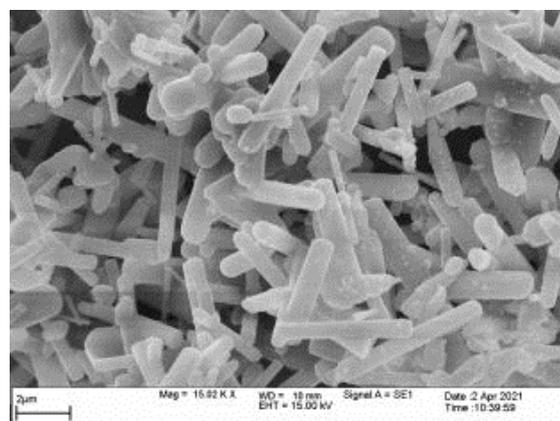


Рисунок 102 – Морфология  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  полученного с участием ГД

Изучение термограмм показало, что при содержании порошка кремния в шихте 26-28 % масс. происходит быстрый рост температуры горения со стабилизацией максимальной температуры в течение около 90 секунд и последующим снижением температуры, рисунок 103а,б. Высокая температура горения и

относительно высокая скорость горения приводят к сплавлению частиц кремния в зоне прогрева и последующему азотированию крупных капель кремния с образованием частиц нитрида кремния, размер которых превышает размер частиц исходного порошка кремния. Коалесценция частиц кремния является причиной укрупнения образовавшихся частиц нитрида кремния. Ввиду того, что температура горения таких составов превышает температуру кипения NaF, добавка фтористого натрия испаряется и ее влияние на процесс структурообразования минимально. При снижении доли кремния в шихте до 23 %масс. максимальная температура горения составила 1515 °С, что значительно ниже температуры кипения NaF. На термограмме, в зоне прогрева заметна ступенька, которая примерно соответствует температуре плавления NaF, рисунок 103в. Это предполагает образование жидкой пленки NaF на поверхности частиц кремния. При достижении максимальной температуры формируется плато в течение 150 секунд. В течение этого времени происходит азотирование частиц кремния с участием пленки NaF. При этом формируются частицы нитрида кремния равноосной формы размером, примерно соответствующим размеру частиц исходного порошка кремния. Порошок нитрида кремния, полученный в таких условиях не имеет крупных скоплений частиц и спеченных частиц. Таким образом, более мягкие условия синтеза позволили получить порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с равноосной формой частиц и однородной микроструктурой.

По результатам исследований по влиянию добавки фтористого натрия на фазовый и морфологический состав порошков нитрида кремния, установлено:

- а) введение NaF в состав шихты предотвращает реализацию газофазного механизма структурообразования и способствует формированию частиц нитрида кремния равноосной формы;
- б) увеличение добавки NaF с 1,0 до 3,0 %масс. ведет к укрупнению частиц нитрида кремния;
- в) увеличение добавки NaF с 1,0 до 3,0 %масс. способствует снижению содержания альфа-фазы;
- г) при увеличении добавки NaF в шихте до 3 %масс. происходит уменьшение температуры фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза представлены в таблице 20.

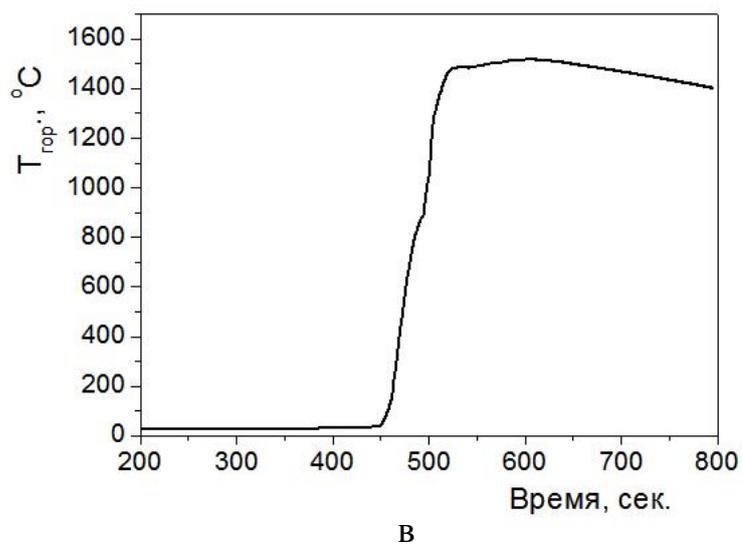
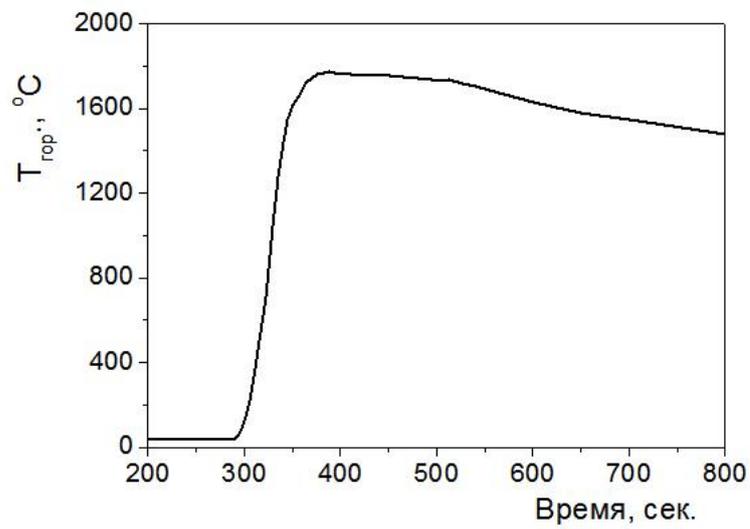
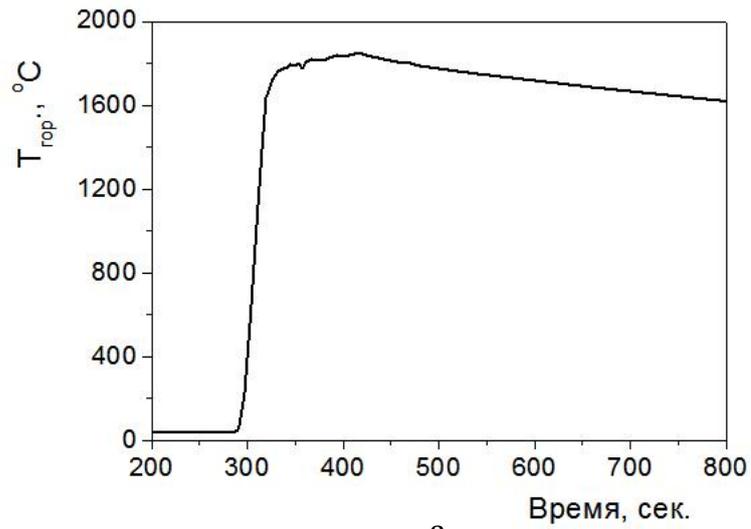


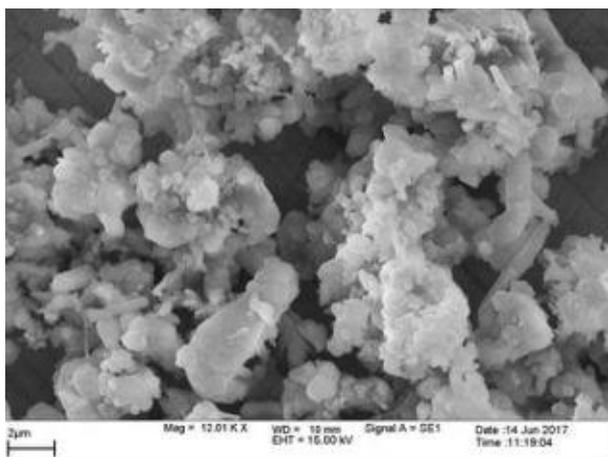
Рисунок 103 – Температурные профили горения шихт с добавкой NaF.  
а) Si=28 %масс., NaF=1 %масс.; б) Si=26 %масс., NaF=3 %масс.;  
в) Si=23 %масс., NaF=1 %масс

Таблица 20 – Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза, полученного с добавкой фтористого натрия

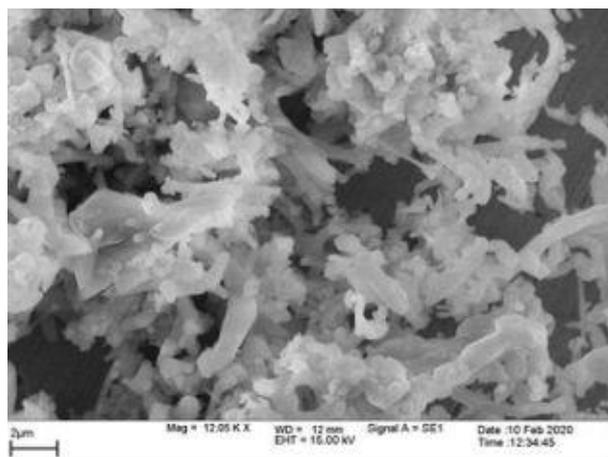
Si, %масс.	NaF, %масс.	T <sub>гор</sub> , °C	Скорость горения, мм/сек	Альфа- фаза, %масс.	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм
28	1	1849	0,38	96	3,4	0,5-3,0
26	1	1784	0,31	98	3,4	0,5-3,0
24	1	1713	0,24	98	3,4	0,3-3,0
23	1	1515	0,2	98	3,6	0,3-3,0
26	3	1773	0,33	91	2,0	0,5-3,0

### **Влияние гексафторсиликата натрия на морфологию частиц и фазовый состав нитрида кремния**

В отличие от фтористого натрия, который плавится при температуре 992°C, гексафторсиликат натрия разлагается при температуре 570 °C с образованием фтористого натрия и газообразного SiF<sub>4</sub>. В итоге, при разложении 1%масс. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в шихте остается 0,45 % масс. NaF. При содержании 26 %масс. кремния в шихте, температура синтеза составила 1808 °C, содержание альфа-фазы незначительно снизилось по сравнению с исходной шихтой с 97 до 93 % масс. Изучение морфологии частиц продуктов синтеза показало, что в центральной части спека продукт синтеза состоит преимущественно из частиц равноосной формы, размером 0,5-3 мкм, а также присутствуют частицы столбчатой формы, присущие бета-фазе нитрида кремния, рисунок 104а. Однако морфология Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в периферийной части спека представлена в основном частицами удлиненной формы, рисунок 104б. Образование удлиненных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> объясняется высокой температурой синтеза, которая превышает температуру кипения NaF и относительно низким содержанием NaF, который образовался при разложении 1,0 %масс. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. При снижении доли кремния в шихте до



а



б

Рисунок 104 – Морфология  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 26% масс. Si и 1% масс.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . а) центральная часть спека; б) периферия спека

23 % масс., температура горения составила 1610 °С. Содержание альфа-фазы возросло с 97 % до 98 % масс. Конгломераты  $\text{Si}_3\text{N}_4$  состоят из равноосных частиц размером 0,3-3 мкм., рисунок 105. Удельная поверхность возрасла с 3,2 до 3,6 м<sup>2</sup>/г. Морфология частиц порошка нитрида кремния, полученного из шихты содержащей 26 % масс. кремния и 3 % масс.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , в основном представлена частицами равноосной формы размером 0,5-3 мкм с преобладанием частиц размером более 1 мкм, также присутствуют частицы столбчатой формы, рисунок 106.

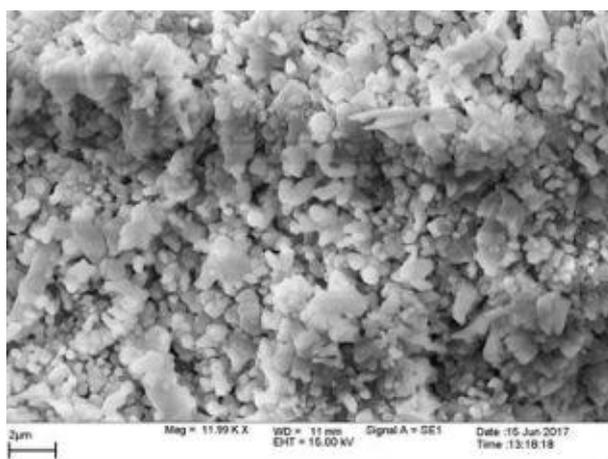


Рисунок 105 – Морфология частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 23 % масс. Si и 1 % масс.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

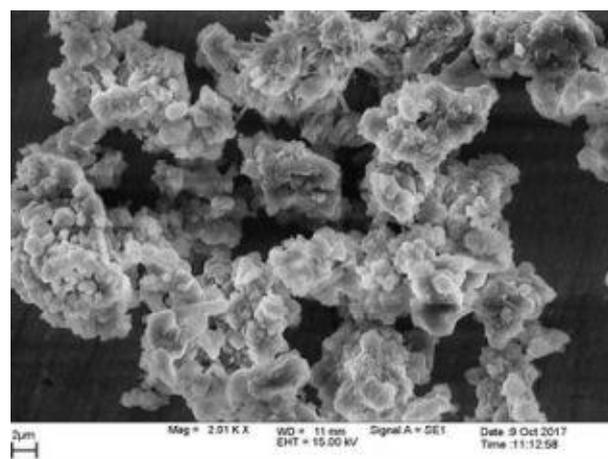


Рисунок 106 – Морфология частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 26 % масс. Si и 3 % масс.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

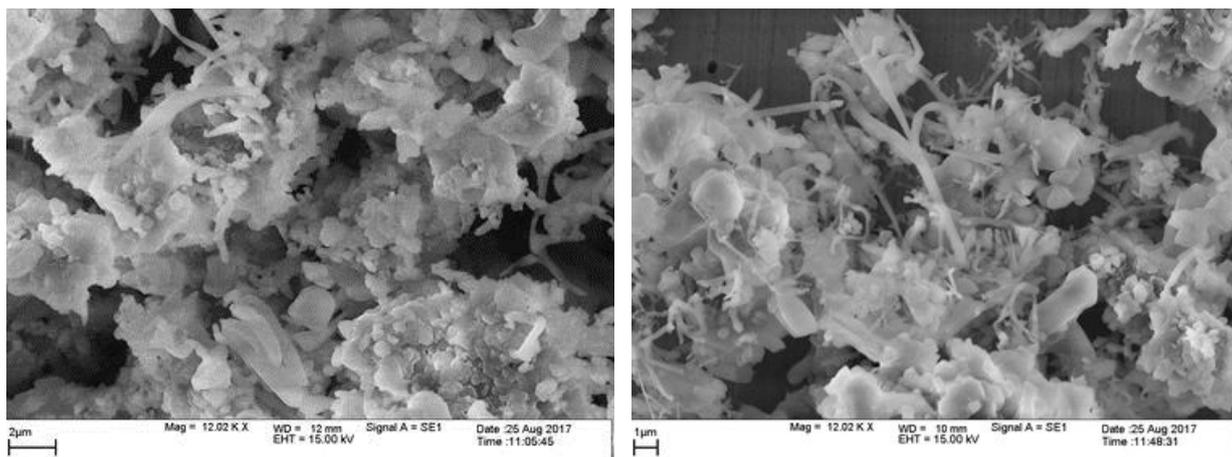
Частичное образование бета-фазы произошло из-за высокой температуры горения (1750 °С) и относительно высокого содержания солевой добавки. РФА показал снижение содержания альфа-фазы в продукте синтеза по сравнению с исходной шихтой, с 97 % до 95 % масс. Удельная поверхность уменьшилась до 2,3 м<sup>2</sup>/г. Поэлементный анализ, проведенный методом энерго-дисперсионного рассеивания, показал наличие натрия в количестве 0,66 % масс. Результаты исследования показали, что влияние добавки гексафторсиликата натрия на фазовый и морфологический состав нитрида кремния, аналогично влиянию фтористого натрия. Температурные профили, зафиксированные для вышеуказанных составов с участием гексафторсиликата натрия подобны температурным кривым, полученным с участием фтористого натрия. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза представлены в таблице 21.

Таблица 21. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза, полученного с добавкой гексафторсиликата натрия

Si, %масс.	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , %масс.	T <sub>гор</sub> , °С	Скорость горения, мм/сек	Альфа фаза, %масс.	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г.	Размер частиц, мкм
26	1	1808	0,3	93	3,2	0,5-3,0
23	1	1610	0,26	98	3,6	0,3-3,0
26	3	1750	0,19	95	2,3	0,5-3,0

### **Влияние хлористого натрия на морфологию частиц и фазовый состав нитрида кремния**

При введении в состав шихты 1% масс. хлористого натрия температура горения изменялась от 1677 до 1615 °С для 26 и 24 %масс. Si, соответственно. Микроструктура представлена частицами равноосной и удлиненной формы, рисунок 107а. При снижении температуры горения, содержание частиц удлиненной формы возрастает, рисунок 107б.



а

б

Рисунок 107 – Морфология  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте: а) 26 %масс. Si и 1 %масс. NaCl; б) 24 %масс. Si и 1 %масс. NaCl

Содержание альфа-фазы возросло на 2 %масс. по сравнению с исходной шихтой. При введении 3 % масс. NaCl в шихту, температура горения составила 1802 °С для 26 % масс. Si. Содержание альфа-фазы не изменилось по сравнению с исходной шихтой. Морфология  $\text{Si}_3\text{N}_4$  так же представлена частицами равноосной и удлинённой формы, рисунок 108. Удельная поверхность порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при использовании хлористого натрия в количестве 1-3 %масс., в интервале температур горения 1615-1802 °С для всех образцов находилась в диапазоне 3,7-4,2 м<sup>2</sup>/г. Размеры и форма частиц не изменились. РФА показал наличие NaCl во всех образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что NaCl присутствует только в поверхностном слое спёка. Видимо, в процессе горения шихты, NaCl испаряется в центральной более горячей области волны горения и конденсируется в приповерхностном, более холодном слое спёка.

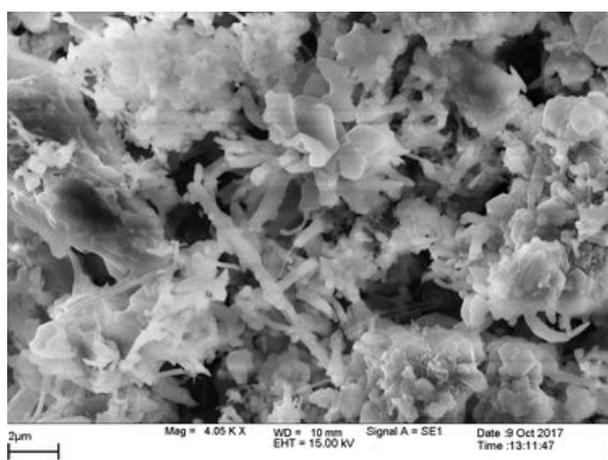


Рисунок 108 – Морфология  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при содержании в шихте 26 %масс. Si и 3 %масс. NaCl

Образование нитевидных кристаллов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  свидетельствует о реализации газофазного механизма структурообразования [171]. Расчет равновесного состава с участием хлористого натрия для условий синтеза, помимо нитрида кремния, показал наличие  $\text{Na}_{\text{газ}}$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_{\text{жидк}}$ , которые, способствуют частичной реализации газофазного механизма структурообразования. Из-за низкой температура кипения  $\text{NaCl}$  возможна реакция  $\text{NaCl}_{\text{газ}} + \text{Si}_{\text{жидк}} = \text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}}$ , которая в атмосфере азота обеспечивает синтез частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в газовой фазе по реакции  $\text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}} + \text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{NaCl}_{\text{газ}}$  с образованием частиц игольчатой формы. При этом пары  $\text{NaCl}$  мигрируют к периферии спёка и конденсируется в приповерхностном слое, что подтверждено методом РФА и визуально. Приповерхностный слой спёка (1-1,5см) имеет розовый оттенок. Таким образом, установлено, что добавка в состав шихты хлористого натрия: а) способствует реализации газофазного механизма структурообразования; б) не оказывает влияние на фазовый состав продукта синтеза; в) повышение температуры горения до  $1800^\circ\text{C}$  не оказывает влияние на фазовый состав нитрида кремния. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза, полученного с добавкой хлористого натрия

Si, %масс.	NaCl, %масс.	$T_{\text{гор}},$ $^\circ\text{C}$	Скорость горения, мм/с	Альфа- фаза, %масс.	$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, мкм
26	1	1677	0,22	97	3,7	0,5-3,0
24	1	1610	0,15	99	4,2	0,3-3,0
26	3	1802	0,24	97	3,7	0,5-3,0

По результатам исследований влияния легкоплавких добавок  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaCl}$  на морфологию частиц и фазовый состава нитрида кремния установлено, что частицы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равноосной формы формируются при введении в состав шихты фторсодержащих солей  $\text{NaF}$  или  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Увеличение содержания

этих солей в шихте приводит к снижению содержания альфа-фазы. Размер частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  уменьшается при снижении температуры синтеза. При увеличении содержания добавки от 1 до 3 % масс. увеличивается доля частиц с размером более 1 мкм. Наиболее мелкие частицы нитрида кремния формируются при содержании 1 % масс. добавки в шихте. Размер частиц порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученных с солевыми легкоплавкими добавками, соизмерим с размером частиц исходного порошка кремния. Образование частиц равноосной формы, происходит вследствие низкой температуры плавления и высокой температуры кипения  $\text{NaF}$ , а также образования жидкого силиката натрия на поверхности частиц кремния. Пленка жидкого  $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  на поверхности капли кремния препятствует реализации синтеза в газовой фазе, а процесс азотирования протекает в диффузионном режиме в объеме капли кремния.

При использовании добавки  $\text{NaCl}$  формируются частицы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равноосной и игольчатой формы. При снижении температуры горения содержание частиц игольчатой формы возрастает. Образованию игольчатых частиц способствует низкая ( $1465\text{ }^\circ\text{C}$ ) температура кипения  $\text{NaCl}$ , благодаря которой реализуется газофазный механизм структурообразования по реакции  $\text{NaCl}_{\text{газ}} + \text{Si}_{\text{жидк}} = \text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}}$ ,  $\text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}} + \text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{NaCl}$ . Увеличение содержания  $\text{NaCl}$  в шихте до 3 % масс. не приводит к снижению содержания альфа-фазы.

Из полученных результатов следует, что для получения порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц значительное влияние оказывает добавка 1 % масс. фторида натрия или гексафторсиликата натрия в шихту.

Поскольку образцы порошков нитрида кремния, полученные с участием  $\text{NaF}$  или  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , содержали некоторое количество фторида натрия, для отделения  $\text{NaF}$  они были измельчены керамическими шарами в воде в течение 1 часа для разрушения конгломератов и перевода фтористого натрия в раствор. Нитрид кремния отделили от раствора  $\text{NaF}$  с помощью вакуум-фильтра и промыли дистиллированной водой. После сушки нитрид кремния дезагломерировали на струйной мельнице. Конечный продукт представляет собой порошок с равноосной формой частиц и узким распределением частиц по размерам, рисунки

109 и 110. Средний размер частиц составил 1,2-1,5 мкм., удельная поверхность 5-6 м<sup>2</sup>/г. Содержание кислорода 0,8-1,4 %масс. Содержание основного вещества 97-98 %масс.

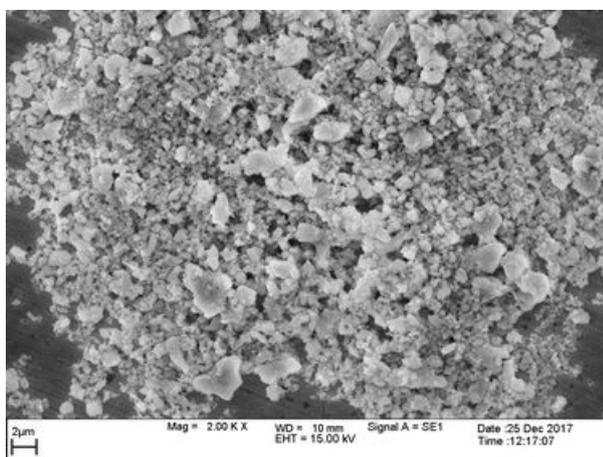


Рисунок 109 – Морфология частиц порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после отмывки и дезагломерации

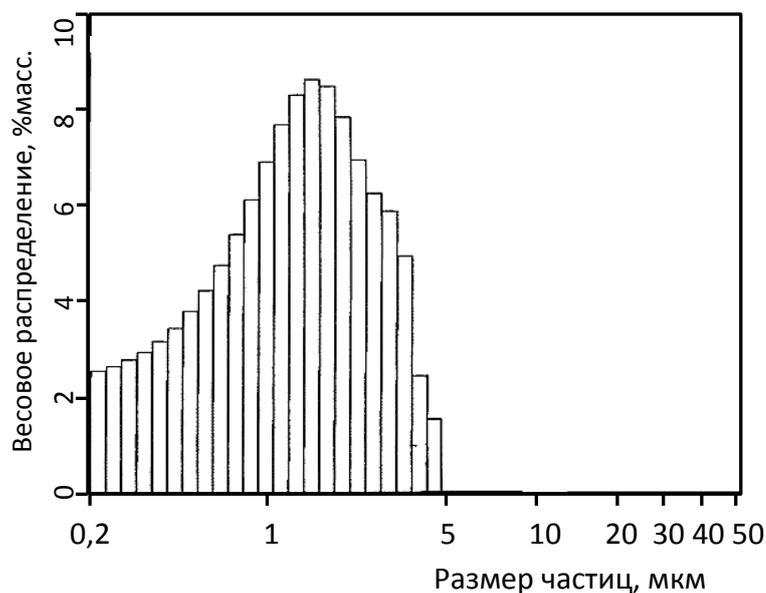


Рисунок 110 – Распределение частиц порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по размерам после отмывки и дезагломерации

На основе полученных результатов разработана СВС технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц, которая включает в себя такие основные операции как синтез, измельчение, отмывка в воде, фильтрация, сушка, диспергирование на струйной мельнице. Производительность 3 кг/синтез.

Получен патент РФ № 2550882 от 15.04.2015 г. В.В. Загоржевский, И.П. Боровинская «Способ получения альфа фазы нитрида кремния методом СВС». Разработаны технические условия ТУ 24.45.30-365-048605509-2021 Нитрид кремния (альфа) равноосный СВС. Изготовлены и переданы на АО «ОНПП» Технологии» им. А.Г. Ромашина» опытные партии порошка нитрида кремния равноосного в количестве 37,0 кг. для проведения испытаний в качестве основы для получения высокотемпературной керамики. На рисунках 111 и 112 показаны спёки нитрида кремния после синтеза и упаковки с порошком нитрида кремния.



Рисунок 111 – Спёки нитрида кремния с равноосной формой частиц



Рисунок 112 – Упаковки порошков нитрида кремния с равноосной формой частиц

## 2.6. Разработка СВС технологии композиционного порошка $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$

Одной из задач создания конструкционных материалов является обеспечение их высокотемпературной (при 1500 -1700 °С) прочности, высокой твердости и износостойкости. Для реализации высоких свойств необходимо добиться формирования однородной мелкозернистой микроструктуры спеченой керамики. В настоящее время наметились два пути совершенствования микроструктуры: создание композиционных материалов, армированных нитевидными кристаллами  $\text{SiC}_w$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4_w$  [172] и использование добавок нанопорошков  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ , которые ограничивают рост зерен  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  при получении керамики [173, 174]. Активирующие спекание, армирующие и упрочняющие добавки традиционно смешиваются с порошком нитрида кремния в атриторах, шаровых или планетарных мельницах, что не позволяет получить гомогенную смесь, тогда как однородность распределения добавок между частицами  $\text{Si}_3\text{N}_4$  оказывает большое влияние на микроструктуру и, в конечном итоге, на механические свойства керамики [175].

Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики на основе нитрида кремния, является использование композиционных порошков (КП) на основе нитрида кремния с оксидной составляющей. Керамика, полученная горячим прессованием композиционных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , синтезированных методом плазмохимического синтеза, имеет очень высокие прочностные свойства до температуры 1400 °С [176]. Однако эти композиционные порошки крайне дороги, что значительно повышает стоимость керамических материалов и, соответственно, ограничивает область их использования. В связи с этим перспективна разработка СВС технологии получения композиционных порошков в системе  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -оксид. Технология СВС получения порошков нитрида кремния показала свою эффективность благодаря высокой производительности процесса и низкой себестоимости продукции. [161]. Введение оксидной добавки в состав реакционной смеси позволяет осуществить синтез композиции в одну стадию. Такой подход важен с точки зрения однородного распределения вторичных фаз, формирования межзеренной

фазы на этапе синтеза порошка в виде тугоплавких силикатов и предотвращения образования крупных скоплений стеклофазы в спекаемом материале [108,175,177].

Дальнейшим направлением по повышению высокотемпературных прочностных характеристик керамики из нитрида кремния является снижение количества примеси кислорода в исходном композиционном порошке. Поскольку примесь кислорода оказывает большое влияние на фазовую и термическую стабильность нитрида кремния [178,179]. При разработке СВС технологии КП  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -MgO предварительно было изучено влияние примеси кислорода и оксида магния на формирование фазового состава КП  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -MgO при разных температурах синтеза.

#### **Влияние примеси кислорода на формирование фазового состава продуктов синтеза при СВС композиции $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -MgO**

Исследования проводили на основе шихты общего состава Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO. Содержание оксида магния в шихте составляло 5-6 %масс., что соответствует 4-5 %масс. MgO в конечном продукте синтеза. Для проведения экспериментов использовали компоненты шихты с разным содержанием примеси кислорода. Характеристики исходных компонентов представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Исходные компоненты шихты

Наименование компонента	Химический состав, %масс.		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
	O <sub>2</sub>	Fe	
Si	0,6-2,2	0,02-0,1	5,0-12,0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5-2,7	0,05-0,09	2,5-7,5
MgO	-	-	12,0
SiO <sub>2</sub>	-	-	4,0
Азот технический ГОСТ 9293-74	н/б 0,4 %об.		

Температуру синтеза регулировали содержанием порошка кремния в шихте. Для реализации низкотемпературного режима синтеза применили ранее разра-

ботанную методику синтеза порошков альфа-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с использованием классифицированных порошков кремния [180].

Смешивание компонентов шихты проводили в шаровой мельнице в течение 1 часа. Начальное давление азота составляло 4 МПа, масса шихты 3 кг. Эксперименты выполняли в промышленном СВС реакторе объемом 30 л.

Оксид магния является активатором спекания нитрида кремния и, соответственно, катализатором  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода в  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, который начинается при температуре около 1450 °С. Поэтому, первоначально была проведена серия экспериментов в низкотемпературном режиме синтеза с использованием компонентов шихты с содержанием примеси кислорода от 0,5 до 2,7 %масс. На рисунке 113 показана зависимость содержания альфа-фазы в композиции нитрида кремния от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты при реализации синтеза в низкотемпературном режиме (1400-1550°С). Из рисунка видно, что при увеличении примеси кислорода от 0,3 до 2,7 %масс. содержание альфа фазы снижается с 98 до 83 %масс. в указанном диапазоне тем-

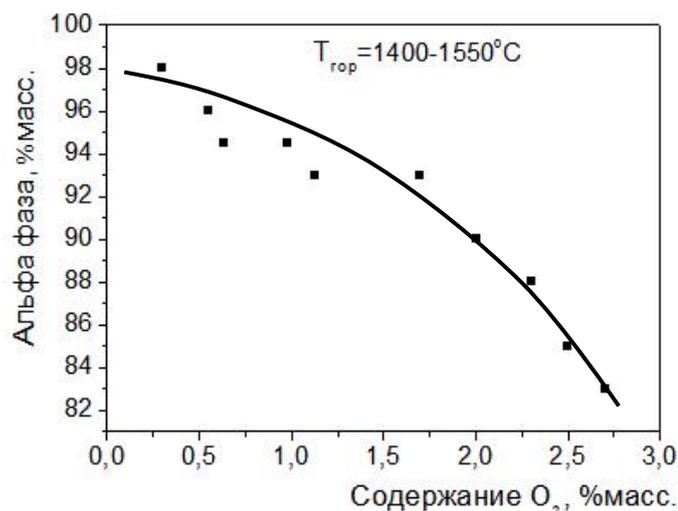


Рисунок 113 – Содержание альфа-фазы нитрида кремния в зависимости от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты при реализации синтеза в низкотемпературном режиме (1400-1550°С)

ператур. При увеличении температуры синтеза, содержание альфа-фазы в продуктах синтеза также снижалось. Особенно сильно снижение содержания  $\alpha$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  происходило при содержании примеси кислорода более 2,5 %масс. На рисунке 114 показано влияние температуры синтеза на фазовый состав композиции в зависимости от содержания примеси кислорода. Из рисунка видно, что снижение альфа-фазы наиболее заметно при концентрации примеси кислорода более 2,0 %масс. и температуре более 1550 °С. С другой стороны, уменьшение

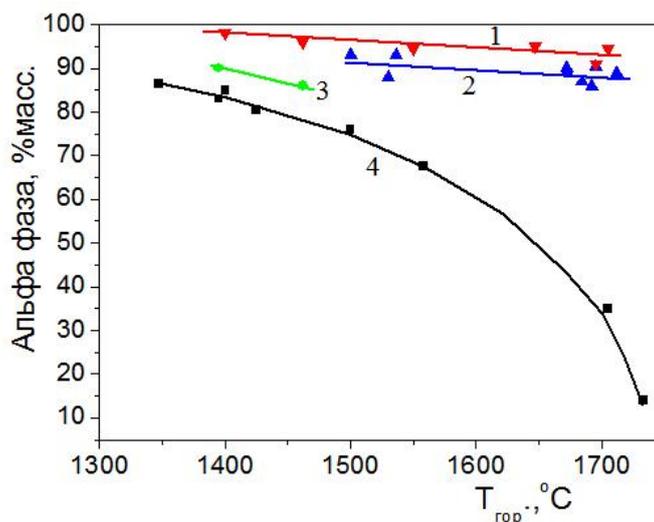


Рисунок 114 – Фазовый состав композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$  в зависимости от температуры синтеза и содержания примеси кислорода. 1-  $\text{O}_2 = 0,3-0,6\%$ масс. 2-  $\text{O}_2 = 0,7-1,3\%$ масс. 3-  $\text{O}_2 = 1,7-2,3\%$ масс. 4-  $\text{O}_2 = 2,5-3,0\%$ масс

содержания примеси кислорода менее 1 %масс. приводит к незначительному снижению содержания альфа-фазы в продуктах синтеза при температуре до 1700 °С. Следует отметить, что количество вещества, претерпевающего фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$  переход, зависит не только от температуры, но и от длительности температурного воздействия. Поэтому, представленная зависимость содержания альфа-фазы от температуры синтеза и содержания примеси кислорода, также определяется характерными для СВС процесса временами протекания реакции синтеза и остывания продуктов синтеза. В данном случае, продукты синтеза находились при температуре более 1450 °С в течение 3-5 минут, в зависимости от максимальной температуры горения шихты.

Чтобы выяснить, что больше влияет на фазовую стабильность нитрида кремния в композиции, содержание примеси кислорода или наличие активатора спекания, полученные результаты были сопоставлены с данными полученными

в работе [179] по влиянию содержания примеси кислорода на фазовый состав порошков нитрида кремния, рисунок 115, где показаны два крайних случая, с самым низким и самым высоким содержанием примеси кислорода. Как видно из рисунка 115, при содержании примеси кислорода в компонентах шихты 0,3-0,6 %масс. и введении активатора спекания (5-6 %масс. MgO) содержание альфа-фазы в композиции снижается примерно на 3 % в интервале температур 1400-1700 °С рисунок 115(2), а при содержании примеси кислорода 2,5-3,0 %масс. содержание альфа-фазы снижается на 15 % для  $T=1400-1550$  °С и

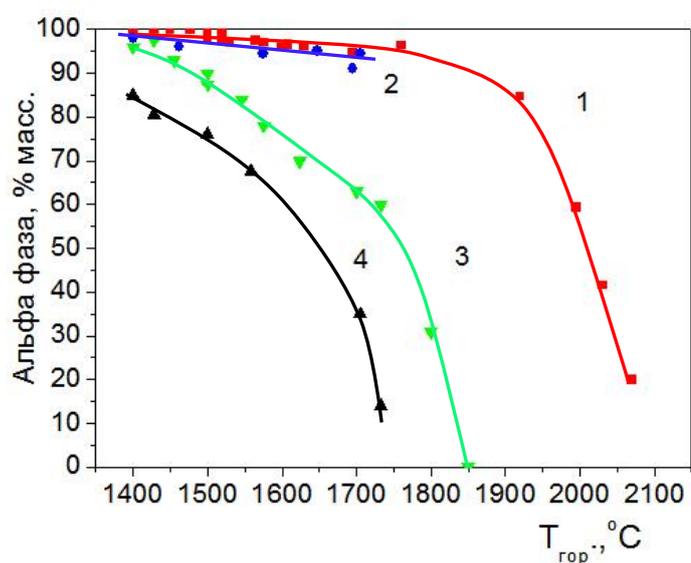


Рисунок 115 – Сравнение влияния примеси кислорода и оксида магния на содержание альфа фазы в зависимости от температуры синтеза. 1-  $Si_3N_4$   $O_2=0,5-0,7$  %масс. 2 -  $Si_3N_4 + MgO$   $O_2 = 0,3-0,6$  %масс. 3 -  $Si_3N_4$   $O_2 = 2,0-2,5$  %масс. 4 -  $Si_3N_4 + MgO$   $O_2 = 2,5-3,0$  %масс

около 50 % при 1700 °С, рисунок 115 (4). Таким образом, влияние активатора спекания на фазовое превращение возрастает при увеличении содержания примеси кислорода, а температурный диапазон фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода сужается. Из полученных результатов следует, что решающую роль в формировании фазового состава играет содержание примеси кислорода. Снижение температуры фазового перехода при высоком содержании примеси кислорода свидетельствует о том, что оксид магния начинает участвовать в процессе фазообразования на стадии взаимодействия кремния с азотом и формировании частиц  $\alpha$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$ . В результате максимальное содержание альфа-фазы составляет около 80%масс. даже при минимальных температурах синтеза.

Рентгенофазовый анализ композиций, полученных из шихт с содержанием примеси кислорода менее 1,5 %масс., показал наличие фаз нитрида кремния и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , рисунок 116. При увеличении содержания примеси кислорода до 2,5 %масс. зафиксирована дополнительная фаза силиката магния -  $\text{MgSiO}_3$ , рисунок 117. Оксидные фазы состоят из форстерита и энстатита. Таким образом, состав вторичных фаз зависит от количества примеси кислорода в компонентах шихты и содержания оксида магния, вводимого в шихту.

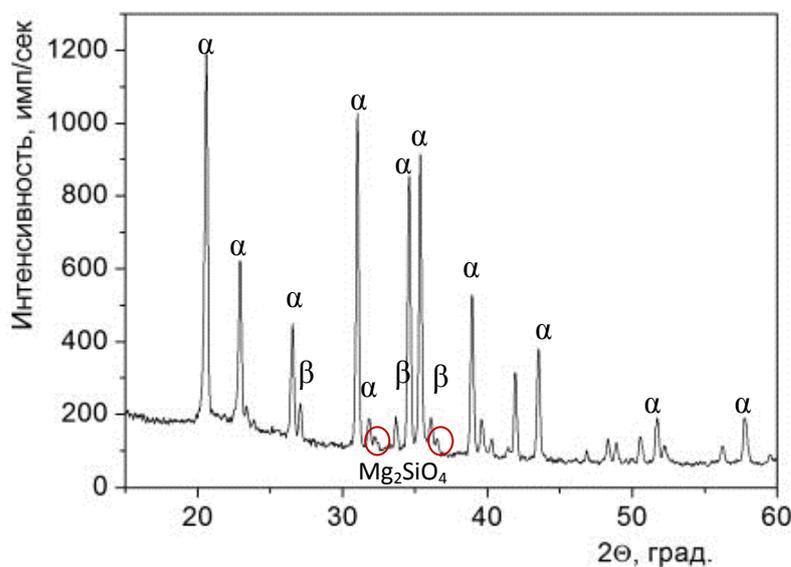


Рисунок 116 – Рентгенограмма композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , полученной из сырья с содержанием примеси кислорода 1,0 %масс

Поскольку примесь кислорода представлена оксидной пленкой  $\text{SiO}_2$  на поверхности частиц исходных компонентов и растворенного кислорода в решетке нитрида кремния, который присутствует в виде оксинитрида кремния  $\text{Si}_{12}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$  [181], то образование оксидной фазы при синтезе композиции  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  можно представить следующим образом:

При низком содержании примеси кислорода происходит связывание поверхностного кислорода и образование форстерита по реакции:



При высоком содержании примеси кислорода происходит связывание растворенного в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кислорода с образованием энстатита по реакции:

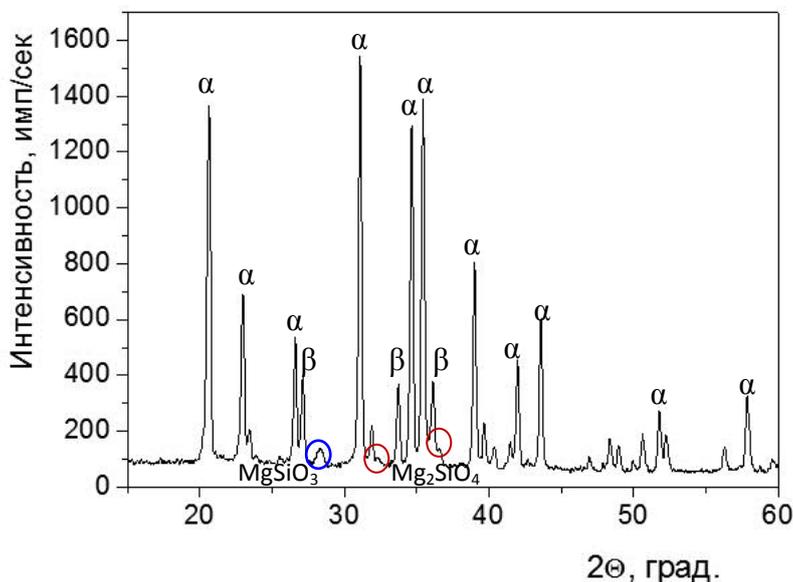


Рисунок 117 – Рентгенограмма композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MgO}$ , полученной из сырья с содержанием примеси кислорода 2,5 %масс

Дополнительное введение  $\text{SiO}_2$  в состав шихты и проведение модельных экспериментов с содержанием примеси кислорода 4-6 %масс. показало, что оксидные фазы формируются в виде форстерита и оксинитрида кремния, рис.117. Образование оксинитрида кремния может привести к появлению легкоплавкой псевдобинарной системы состава  $17\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-83\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , с температурой плавления эвтектики  $1525^\circ\text{C}$  [182]. Это отрицательно сказывается на высокотемпературной прочности керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

На формирование состава оксидных фаз большое влияние оказывает температура синтеза. Так, при температуре  $1350^\circ\text{C}$  образуются фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{MgSiO}_3$ , рисунок 118а. При возрастании температуры горения до  $1700^\circ\text{C}$  на рентгенограмме не зафиксировано пиков фаз  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{MgSiO}_3$ , а интенсивность пиков фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  значительно снизилась, рисунок 118б. На малых углах появилось гало, которое свидетельствует об образовании аморфной фазы. Видимо, в таких условиях при взаимодействии оксинитрида кремния

и форстерита образовался стеклоподобный метасиликат магния  $\text{MgSiO}_3$ . Содержание альфа-фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  снизилось с 97 до 89 %масс.

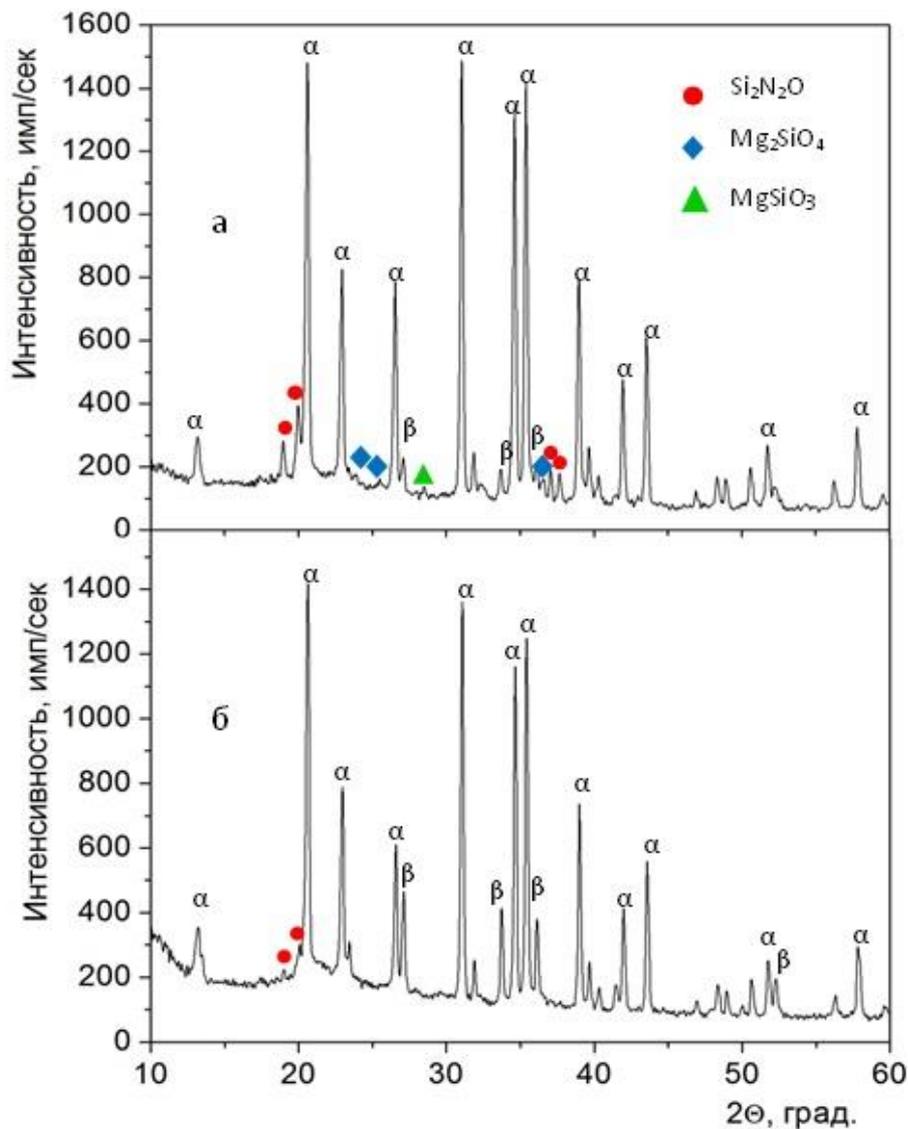


Рисунок 118 – Рентгенограммы композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , полученных из сырья с содержанием примеси кислорода 4,0 %масс. при разных температурах синтеза. а)  $T_{\text{гор.}}=1350^\circ\text{C}$ ; б)  $T_{\text{гор.}}=1700^\circ\text{C}$

Как видно из рисунка 115, при проведении СВС композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , с низким содержанием примеси кислорода воздействие оксида магния на фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$  переход начинается при температуре более низкой, чем температура плавления форстерита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   $T_{\text{пл}}=1890^\circ\text{C}$ ). При этом содержание альфа-фазы снижается на 3-5 % относительно синтеза чистого нитрида кремния, рисунок

115(2). Причиной частичного фазового перехода при низкой температуре синтеза является первоначальное образование легкоплавкой фазы силиката магния  $\text{MgSiO}_3$  ( $T_{\text{пл}}=1552^\circ\text{C}$ ) в волне горения в качестве промежуточного соединения. Затем образуется более тугоплавкий форстерит. При этом фазовое превращение останавливается. Данный процесс можно представить следующим образом:

- а) первоначальное взаимодействие оксидных пленок компонентов шихты с оксидом магния  $\text{SiO}_2 + \text{MgO} = \text{MgSiO}_3$  - начало фазового перехода;
- б) окончательное взаимодействие  $\text{MgSiO}_3 + \text{MgO} = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  - остановка фазового перехода.

С возрастанием количества примеси кислорода более 2,5 %масс. помимо форстерита образуется легкоплавкая фаза  $\text{MgSiO}_3$ . При этом увеличивается объемное содержание жидкой фазы, это способствует ускорению фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода по механизму растворение-пересадение и росту кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , рисунок 115 (4). На рисунке 119 показана микроструктура композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  с содержанием примеси кислорода 3,2 %масс. На рисунке видны участки оплавленного вещества, предположительно стеклофаза  $\text{MgSiO}_3$ , из которой растут кристаллы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Полученные данные подтверждают, что содержание альфа-фазы в продукте синтеза при СВС композиции  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  в большей мере зависит от количества примеси кислорода и соотношения  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , а не оксидной добавки.

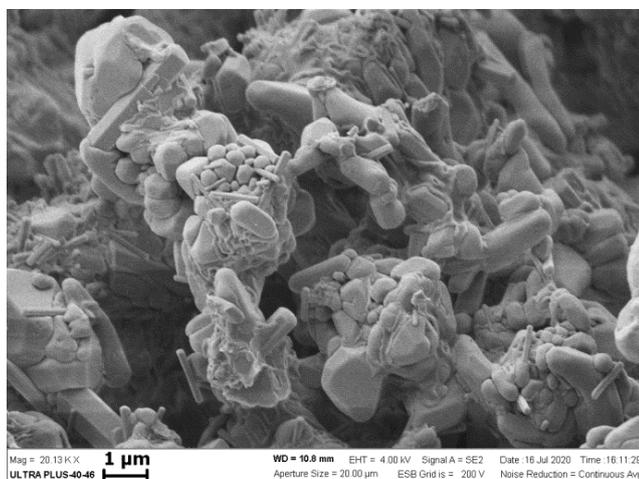


Рисунок 119 – Микроструктура композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  с содержанием примеси кислорода 3,2 %масс

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание альфа-фазы в композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  зависит не только от температуры синтеза, но и в значительной мере от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты. Установлено, что добавка 5-6 %масс. MgO в состав реакционной шихты незначительно влияет на фазовый состав продуктов синтеза при содержании примеси кислорода в компонентах шихты менее 1 %масс. Роль оксида магния, как катализатора фазового альфа-бета перехода, возрастает при увеличении концентрации примеси кислорода до 2,5 %масс. и более. Таким образом, при синтезе композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  методом СВС на фазовый состав продуктов синтеза в основном влияет не оксид магния, а примесь кислорода в порошке кремния и разбавителе (нитриде кремния). Для получения КП с высоким содержанием альфа-фазы, достаточно использовать классифицированный порошок кремния с удельной поверхностью 5-6 м<sup>2</sup>/г и содержанием кислорода не более 0,6 %масс. Использование сырья с низким содержанием примеси кислорода позволило расширить температурный диапазон синтеза композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  от 1400-1550 °С до 1700 °С и увеличить содержание альфа-фазы от 90 до 95 %масс. Это значительно упростило технологический процесс на операции синтеза.

### **Закономерности СВС композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$**

Для обеспечения высоких прочностных характеристик керамики, оптимальное содержание оксида магния в композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  составляет 4-5 %масс. В процессе синтеза оксид магния взаимодействует с примесным кислородом с образованием силикатов магния -  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . После синтеза в составе композиции оксид магния должен быть представлен фазой форстерита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , имеющей температуру плавления  $T_{\text{пл}} = 1890$  °С). В связи с этим, максимальное содержание примеси кислорода в исходных компонентах шихты (порошки кремния и нитрида кремния) не должно превышать 1,6-2,0 %масс. При превышении этого показателя будет образовываться легкоплавкий силикат магния  $\text{MgSiO}_3$ , что недопустимо, поскольку приведет к снижению прочност-

ных характеристик керамики при высоких температурах. Для обеспечения необходимого содержания примесного кислорода в продукте синтеза использовали компоненты шихты с низким содержанием примеси кислорода. Порошок кремния с содержанием кислорода не более 0,6 %масс., получали путем дробления, измельчения и классификации кремния высокой чистоты (99,9999 %масс.). Разбавитель (порошок нитрида кремния) синтезировали из классифицированного порошка кремния. Содержание кислорода 1,2-1,4 %масс. Также проводили предварительную обработку исходных компонентов шихты. Оксид магния прокаливали при температуре 750 °С для разложения примесей гидроксида и карбоната магния. Нитрид кремния сушили при температуре 200°С для удаления адсорбированных паров воды и кислот (HCl, HF).

В процессе исследований по разработке технологии получения КП  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -MgO определяли оптимальные параметры синтеза и переработки спека. Основное внимание уделялось примесям кислорода, железа и содержанию альфа-фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Исследовано влияние содержания кремния в шихте (22-28 %масс.) на температуру и скорость горения, а также содержание альфа-фазы. Установлено, что предел горения по кремнию составляет 23 %масс. Si.

Обнаружено, что на воспламенение и горение шихты большое влияние оказывает пористость шихты. Так шихта насыпной плотности с содержанием 23 %масс. кремния и пористостью 90% не воспламенялась обычным способом. Для воспламенения потребовался мощный тепловой импульс. При этом происходило неполное сгорание шихты. После уплотнения шихты до пористости 81% смесь воспламенялась обычным способом. Происходило полное сгорание шихты. При увеличении доли кремния в шихте до 25 %масс. и более, уплотнения шихты для надежного воспламенения не требовалось. Сложности воспламенения шихты объясняются низкой скоростью горения и высокими удельными теплотерями. Проведение модельных экспериментов в условиях минимальных теплотерь подтвердило данное предположение. При обсыпке шихты теплоизолятором, порошком  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , слоем 5-8 мм, реакционная смесь воспламенялась обычным способом и полностью сгорала. При изменении содержания

кремния в шихте от 23 до 28 %масс. скорость горения возрастала от 0,2 до 0,45мм/с. Установлено, что при горении шихты с содержанием кремния 23 %масс. скорость горения в центре шихты выше, чем у поверхности, рисунок 120а. При увеличении доли кремния в шихте до 28 %масс. скорости горения в

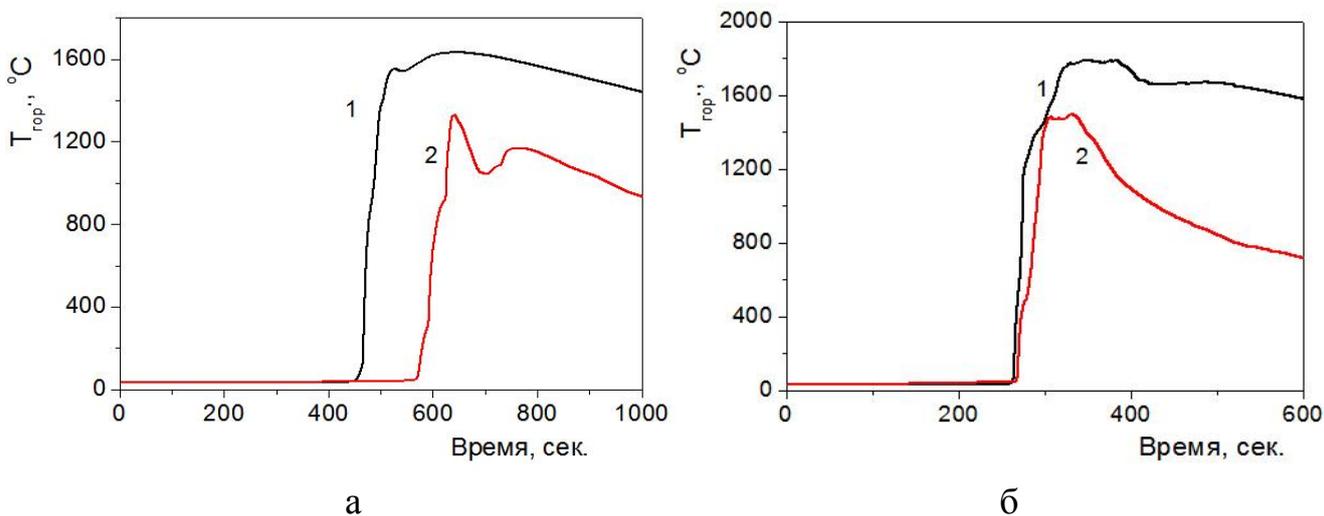


Рисунок 120 – Температурные профили горения шихт при синтезе композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  в центре шихты (1) и в приповерхностном слое (2). Содержание кремния в шихте: а) 23 %масс.; б) 28 %масс

центре шихты и в приповерхностном слое выравниваются, рисунок 120б. Также, измерение температур горения в центре и в приповерхностном слое шихты показало, что при синтезе композиции по вертикальному сечению спека возникает градиент температур, аналогично синтеза  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Разница температур в центре спека и в приповерхностном слое составляет 340-360 °С в зависимости от содержания кремния в шихте. Большое значение градиента температур существенно влияет на общее содержание альфа-фазы в спеке. Как видно из рисунка 121, максимальный выход альфа-фазы достигается при содержании кремния в шихте 23-24 %масс. Следует отметить, что при горении шихты с содержанием кремния 23-24 %масс. спек имеет низкую прочность и однородную структуру, рисунок 122. При увеличении доли кремния в шихте до 25 %масс. и более происходит усадка продукта синтеза на 5-10 % по высоте и расслоение спека, рисунок 123. Данное поведение свидетельствует о процессах неполного спекания в связи с повышением температуры горения более 1750 °С и, соответственно,

ускорения процессов фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода и формирования более крупных кристаллов бета-фазы нитрида кремния. В связи с этим содержание альфа-фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  снижается, а прочность спека возрастает. С точки зрения переработки спека в порошок, состав шихты с содержанием 23-24 %масс. кремния также более предпочтителен.

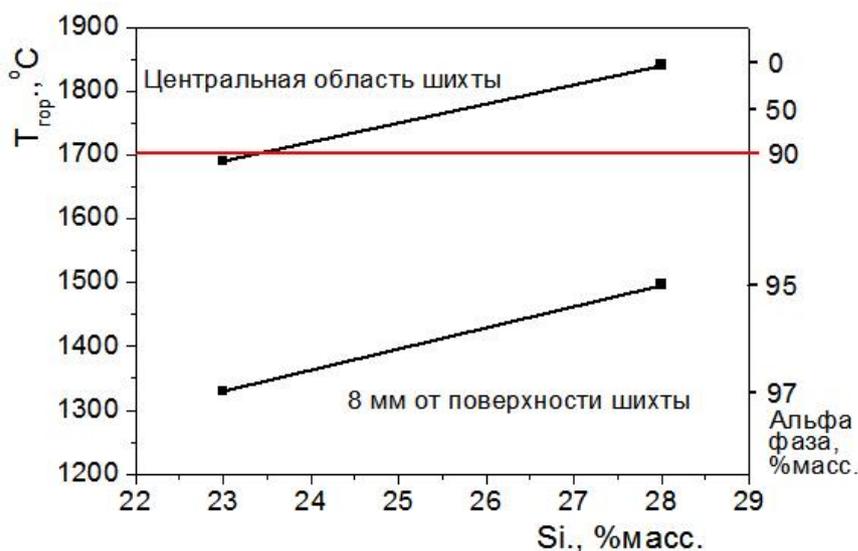


Рисунок 121 – Влияние содержания кремния в шихте на градиент температур между центральной областью шихты и приповерхностным слоем



Рисунок 122 – Спе́к композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , полученный из шихты с содержанием кремния 23 %масс



а



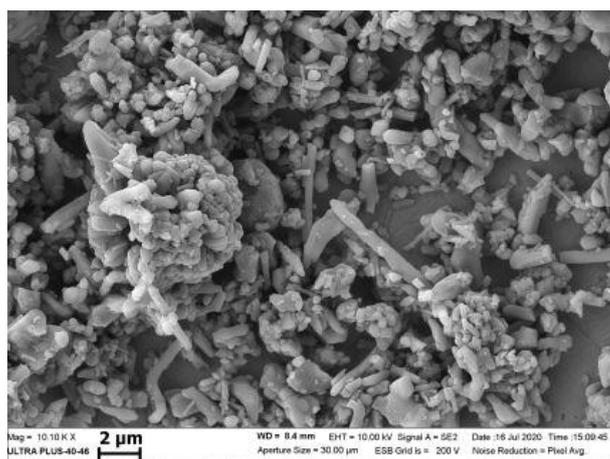
б

Рисунок 123 – Спёк композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , полученный из шихты с содержанием кремния 28 %масс. а) после синтеза; б) после зачистки поверхности спёка от недогоревшей шихты

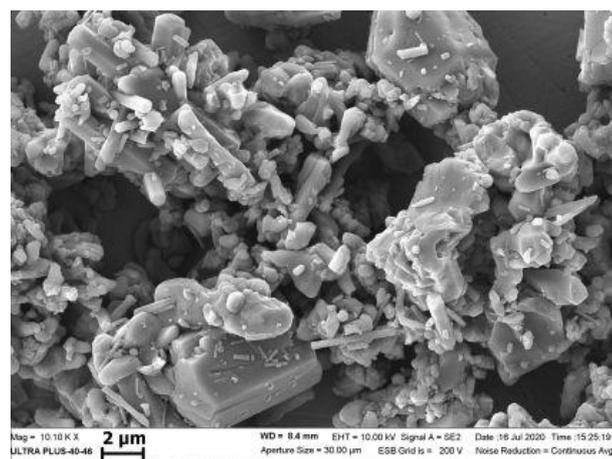
Экспериментально установлено, что при изменении начального давления азота в реакторе от 5,0 до 1,5 МПа горение шихт вышеуказанного состава происходит стабильно. Однако снижение начального давления азота в реакторе ниже 4,0 МПа нецелесообразно в связи с возникновением дефицита азота в объеме реактора для связывания кремния.

### Влияние температуры синтеза на морфологию частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$

При синтезе композиции в оптимальном температурном диапазоне (1400-1700 °С) кристаллы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  формируются в виде слабо спеченных конгломератов, которые состоят из частиц равноосной формы размером 0,5-3,0 мкм и частиц удлиненной формы толщиной 0,3-0,6 мкм и длиной до 5,0 мкм, рисунок 124а. Содержание альфа-фазы составляет около 95 %масс. При увеличении температуры горения до 1750 °С происходит укрупнение частиц равноосной формы альфа-фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и формирование столбчатых кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , размер которых сопоставим с частицами  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , рисунок 124б. При температуре синтеза более 1850 °С продукт синтеза состоит только из кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , рисунок 124в.



а



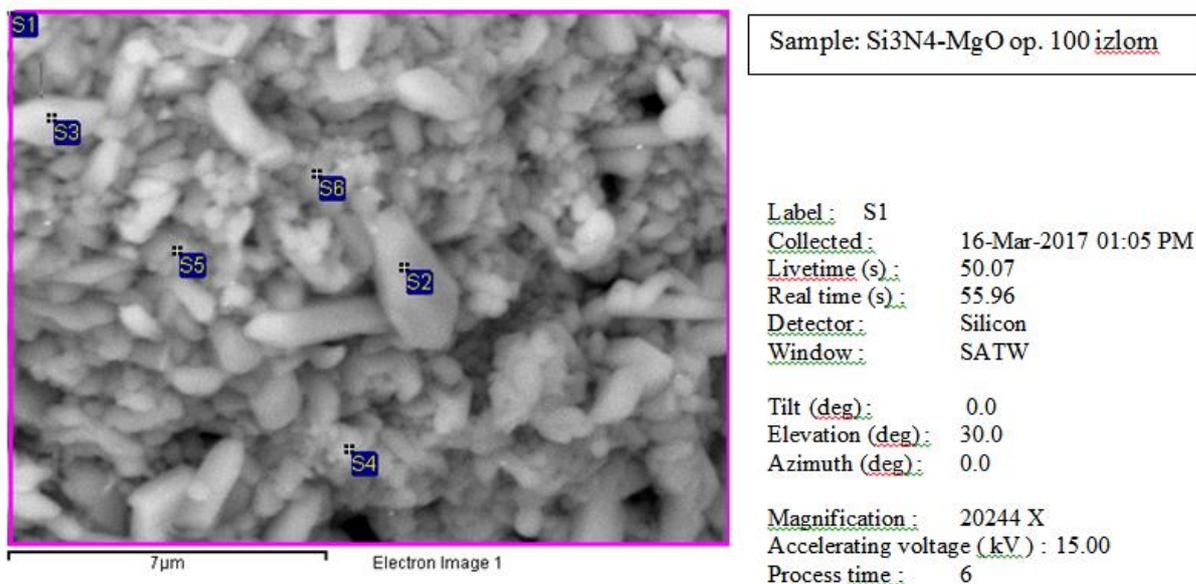
б



в

Рисунок 124 – Морфология частиц композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ , полученной при разных температурах синтеза. а) 1600 °С; б) 1750 °С; в) 1850 °С

Энерго-дисперсионный анализ излома спека на распределение магния в композиции показал, что магниесодержащая фаза присутствует на поверхности отдельных частиц нитрида кремния и в межчастичном пространстве, рисунок 125. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно однородном распределении оксидной фазы в объеме спека, что очень важно для получения беспористой керамики.



Processing option: All elements analysed (Normalised). All results in weight %

Spectrum	In stats.	N	O	Mg	Si	Total
S1	Yes	29.14	6.33	2.39	62.13	100.00
S2	Yes	17.28	4.01	0.43	78.28	100.00
S3	Yes	29.31		1.40	69.30	100.00
S4	Yes	29.34	5.46	4.48	60.72	100.00
S5	Yes	35.66	7.74	2.61	53.99	100.00
S6	Yes	43.51	13.36	1.97	41.16	100.00
Max.		43.51	13.36	4.48	78.28	
Min.		17.28	4.01	0.43	41.16	

Рисунок 125 – Распределение магния на изломе спека композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO

Микроструктура спека композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO представляет собой микропористый материал, состоящий из слабоспеченных частиц нитрида кремния связанных между собой оксидной фазой, рисунок 126а. После предварительного измельчения в шаровой мельнице порошок КП состоит из составных частиц и отдельных зерен нитрида кремния, рисунок 126б. Увеличение времени измельчения в шаровых мельницах с целью разрушения составных частиц ведет к

существенному намолу примеси железа и материала мелющих тел. Чтобы не допустить внесения примесей в КП и одновременно обеспечить необходимую дисперсность КП, были проведены исследования по диспергированию предварительно измельченного КП на струйной мельнице фирмы Hosokawa Alpine

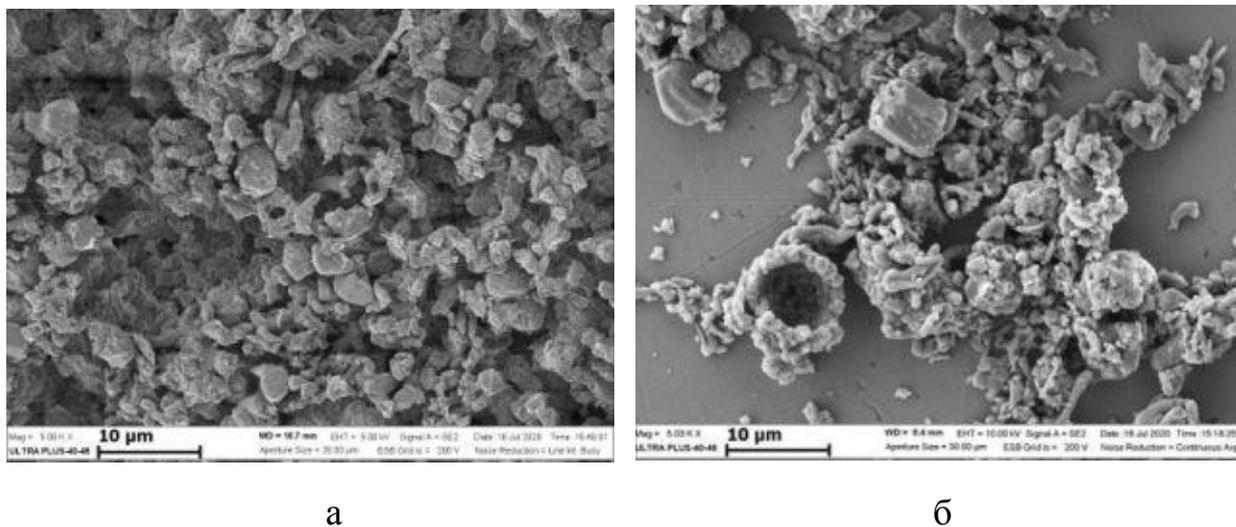


Рисунок 126 – Морфология частиц композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ : а) излом спёка; б) порошок после предварительного измельчения 100AFG, рисунок 127. Принцип работы данной мельницы заключается в формировании встречных пылевых потоков, которые образуются при подаче сжатого воздуха в камеру измельчителя. При взаимодействии встречных вихревых, потоков, происходит разрушение составных частиц. Максимальный размер частиц регулируется за счет изменения скорости вращения колеса классификатора. Таким образом, процесс самоизмельчения исключает привнесение примесей материала мельницы в измельчаемый продукт, а наличие колеса классификатора позволяет регулировать максимальный размер частиц. Данное оборудование хорошо подходит для измельчения и классификации, агломерированных или слабоспеченных порошков, таких как КП на основе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . По результатам исследований была определена зависимость удельной поверхности и среднего диаметра частиц от скорости вращения колеса классификатора, рисунок 128. Как видно из графика, при скорости вращения колеса классификатора более 11000 об/мин были получены композиционные порошки с удельной поверхностью более  $6 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц менее 1,5 мкм.



Рисунок 127 – Струйная мельница Hosokawa Alpine 100AFG

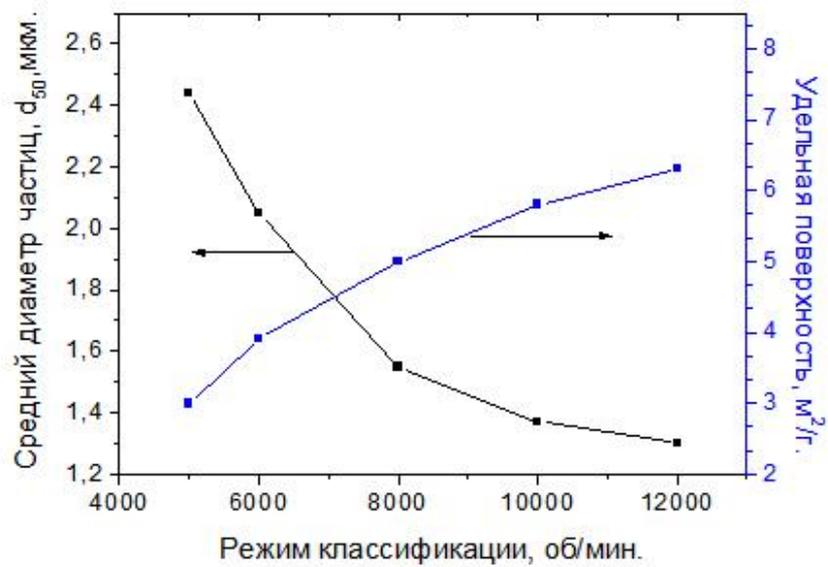


Рисунок 128 – Зависимость удельной поверхности порошков и среднего диаметра частиц КП от скорости вращения колеса классификатора

Исследования закономерностей СВС композиции  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  выполнены в рамках СЧ НИР «Градиент-2» по техническому заданию АО «ОНПП «Технология» по теме: «Разработка порошковых материалов на основе тугоплавких нитридов и технологии их производства». НИР проводилась в два этапа с промежуточным испытанием керамики, полученной из КП методом горячего прессования. Характеристика композиционных порошков  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  полученных на первом и втором этапах исследований показана в таблице 24.

Таблица 24 – Характеристика композиционных порошков  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$

Состав КП	Средний размер частиц, $d_{50}$ , мкм	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ .	Содержание альфа фазы, %масс.	Содержание примесей, % масс.				Прочность керамики на изгиб, МПа, $\sigma_{изг}$
				Si <sub>св.</sub>	Al	O	Fe	
Требования $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$	0,5-2,0	6-12	$\geq 90$	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$	$\leq 2,0$	$\leq 0,1$	-
Результат $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 1 этап	1,4-1,6	6-7	90-93	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$	1,5-2,0	0,08-0,1	850
Результат $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 2 этап	1,3-1,6	6-7	92-96	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$	0,7-1,0	0,05-0,07	920

Из таблицы видно, что после оптимизации технологического процесса содержание примеси кислорода снизилось до 1 %масс., а содержание альфа-фазы возросло до 96 %масс. Это отразилось на прочности керамического материала. Она возросла с 850 до 920 МПа. Композиционный порошок представлен частицами равноосной формы с узким (1-3 мкм) распределением частиц, рисунок 129.

По результатам исследований разработана СВС-технология композиционного порошка на основе альфа-фазы нитрида кремния состава  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ . Производительность одного реактора 3 кг/синтез. Работа выполнена с целью импортозамещения композиционного порошка производства ОАО «Neomat», г.

Рига. Подготовлены и утверждены технологическая инструкция ТИ 340-2012 и технические условия ТУ 1798-340-048605009-2013 Ультрадисперсные композиционные порошки на основе нитрида кремния (альфа) СВС.

В ИСМАН организовано опытное производство композиционного порошка, рисунок 130. Получено два патента. Патент РФ №2556931 от 19.06.2015г. Патент РФ №2571757 от 25.11.2015. Композиционный порошок  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$  внедрен в производство на АО «ОНПП «Технология» г. Обнинск.

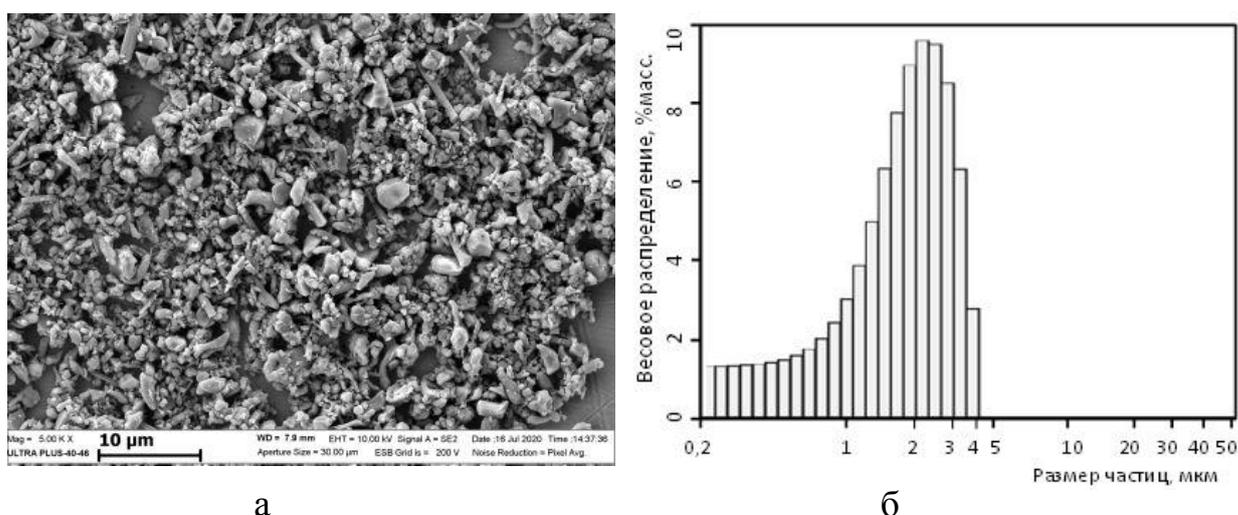


Рисунок 129 – Композиционный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ . а) морфология частиц; б) распределение частиц по размерам



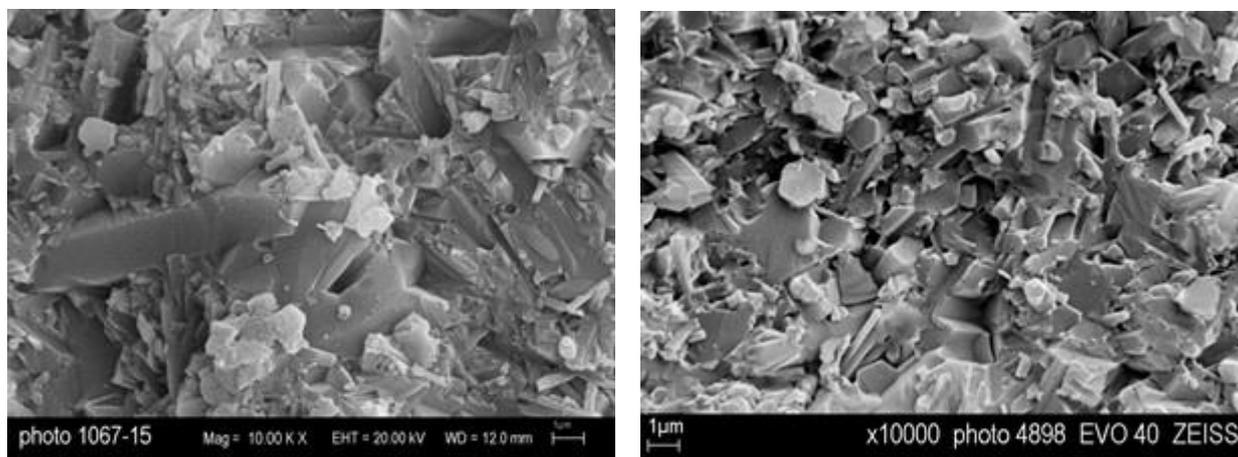
Рисунок 130 – Упаковки с композиционным порошком  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$

На основе разработанного композиционного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$  в АО «ОНПП «Технология» им. Ромашина» в рамках НИР «Градиент» разработаны и

паспортизованы два керамических материала: материал конструкционный жаропрочный керамический ОТМ-929 (ТУ 1-596-495-2014) и в системе «нитрид кремния - нитрид бора» – материал конструкционный жаропрочный керамический ОТМ-930 (ТУ 1-596-496-2014).

Образцы керамики получали методом горячего прессования в графитовых прессформах при температурах 1600-1750 °С в среде азота. Давление прессования 10-15 МПа. Первые эксперименты по спеканию композиционных порошков  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·MgO показали, что уплотнение завершается при 1600 °С. Изучение микроструктуры и рентгенофазовый анализ образцов показал, что данной температуры недостаточно для полного завершения  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода. Содержание альфа-фазы в образцах керамики составляло от 54 до 21 % масс. Неполное фазовое превращение объясняется низким содержанием примеси кислорода. Полный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход произошел с повышением температуры горячего прессования до 1750 °С. При этом, микротвердость керамики уменьшилась от 27 до 17 ГПа, что также свидетельствует о завершении фазового перехода, так как микротвердость фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> значительно выше, чем у фазы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

В образцах керамики, полученных по оптимальному температурному режиму основная кристаллическая фаза представлена  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Использование узкой фракции мелкодисперсного композиционного порошка обеспечило формирование более однородной структуры керамики с меньшим размером зерна, рисунок 131.



а

б

Рисунок 131 – Сравнение микроструктуры керамики. а) ОТМ-922 (смесь  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+MgO); б) ОТМ-929 (композиционный порошок  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·MgO)

Микроструктура керамики состоит из крупных (3-10 мкм) и мелких (0,5-1,5 мкм) зерен призматической формы, которые равномерно распределены между собой. В структуре материала наблюдается формирование зерен удлиненной призматической формы, рисунок 132. Разрушение образца носит сме-

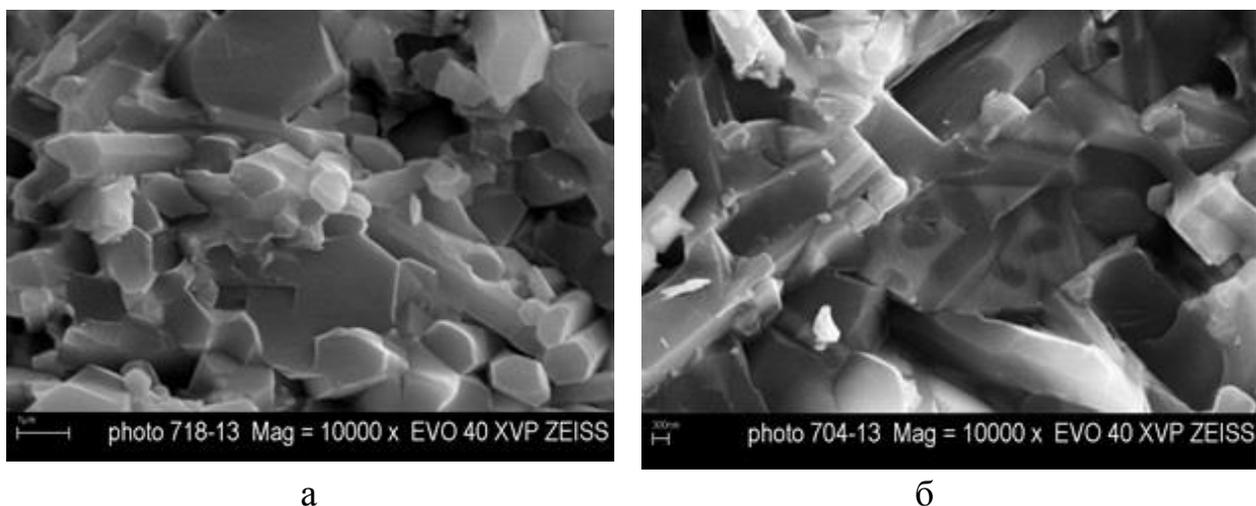


Рисунок 132 – Микроструктура керамики ОТМ-929. а) - ||; б) –  $\perp$  направлению горячего прессования  
 шанный характер. На отдельных участках наблюдается преимущественно транскристаллитное разрушение, так как зерна максимально плотно контактируют друг с другом, а на отдельных участках – отмечается смешанное, транс- и интеркристаллитное разрушение. По границам зерен наблюдаются мелкие поры размером  $\leq 0,5$  мкм. РСМА показал, что магний распределяется преимущественно между зернами мелкой фракции, рисунок 133.

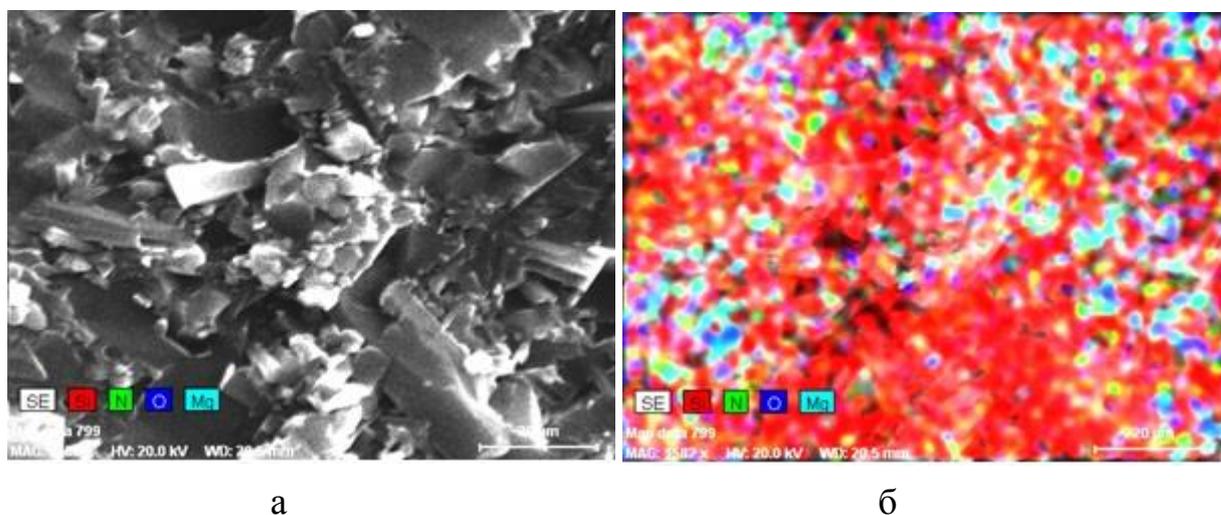


Рисунок 133 – Участок микроструктуры (а), в котором сделан анализ РСМА по распределению элементов (б)

Разработанный на основе КП  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$  материал ОТМ-929 имеет высокие значения прочности на изгиб при комнатной температуре, которые находятся в интервале 670 - 920 (среднее значение 760 МПа), что превышает нижний уровень значений у разработанного ранее материала ОТМ-922 на основе смеси  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и MgO. Оценка параметров распределения Вейбулла методом максимального правдоподобия для выборки объемом 30 образцов показала, что значения модуля Вейбулла варьируются от 7,6 до 13,3 (среднее значение 10).

Критический коэффициент интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ) при комнатной температуре также достигает высоких значений 6,2 - 9,1 МПа·м<sup>1/2</sup> (среднее значение 7,3 МПа·м<sup>1/2</sup>). Микротвердость материала находится в интервале 15610-17040 МПа (среднее значение 16320 МПа).

При температуре 1200 °С прочность при изгибе падает до уровня 300-460 (среднее значение 360 МПа), а  $K_{Ic}$  повышается до значений 8,1 - 9,4 (среднее значение 9 МПа·м<sup>1/2</sup>); при температуре 1400 °С эти значения уменьшаются до 275 МПа и 4,4 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно. Высокий уровень вязкости разрушения при температурах 1200-1300 °С превышает аналогичные значения для лучшего высокотемпературного материала ОТМ-914 полученного из композиционного порошка состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  плазмохимическим методом, [183], но уровень высокотемпературной прочности уступает материалу ОТМ-917 полученному из композиционного порошка в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  плазмохимического синтеза [176]. Таким образом, для нового, материала ОТМ-929 температуры 1200-1300 °С являются рабочими, а эксплуатация при более высоких температурах возможна, но при меньших нагрузках или кратковременно.

Повышение однородности структуры и уменьшение размера зерна положительным образом повлияло на стабилизацию диэлектрических свойств нового материала: диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) составляет 7,73 – 7,92 в интервале температур 20-1200 °С, а тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta\cdot 10^4$ ) 16-27 при комнатной температуре и 132-150 с ростом температуры до 1200 °С. Сравнительные характеристики образцов керамических материалов, получен-

ных на основе ультрадисперсного композиционного порошка плазмохимического синтеза (ОТМ-917) и композиционного порошка полученного методом СВС состава  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot 5\% \text{MgO}$  (ОТМ-929), представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Физико-механические свойства образцов керамики, полученной из композиции  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot \text{MgO}$

Свойства керамики	ОТМ-922 (Смесь $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot \text{MgO}$ ) ИСМАН	ОТМ-917 (КП ПХС) «Neo- mat», г. Рига.	ОТМ-929 (КП $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot \text{MgO}$ ) ИСМАН
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,00 – 3,20	3,17 – 3,24	3,10 – 3,16
Открытая пористость, %	0,5 – 1,0	0,0	до 1,6
Предел прочности при изгибе, МПа при			
20°С	470 – 700	340 – 830	670 – 920
1000°С	-	-	470 – 510
1200 °С	-	440 - 740	300 – 460
1400 °С	-	-	265 – 285
Критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м <sup>1/2</sup> при			
20 °С	6,0 – 7,5	5,5 – 8,5	6,6 – 8,0
1200 °С	–	4,5 – 6,5	8,1 – 9,4
1400 °С	–	–	4,0 – 4,8
Микротвердость, МПа	14000 – 16000	13800 – 14100	15640 – 17710 15610 – 17040
$\epsilon$ при 20 °С	7,8 – 7,9	7,6 - 7,8	7,7 – 7,8
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ при 20 °С	110 – 126	до 25	16 – 27
Рабочая температура, °С	500 - 800	1200 - 1300	1200 – 1300 1400 (кратковременно)

Из таблицы видно, что материал ОТМ-929 по своим характеристикам значительно превосходит керамику ОТМ-922, полученную из смеси СВС нитрида кремния и оксида магния и не уступает по своим характеристикам керамическому материалу ОТМ-917, полученному из КП плазмохимического синтеза. По заключению специалистов АО «ОНПП «Технология», разработанный

материал ОТМ-929 по совокупности свойств обладает хорошими физико-механическими и стабильными диэлектрическими свойствами и может быть использован для изготовления ударопрочных и радиопрозрачных изделий конструкционного назначения, а также изделий триботехнического назначения [184].

## **Выводы к главе 2**

1. Экспериментально исследованы закономерности синтеза  $\alpha$ -модификации нитрида кремния с содержанием газифицирующихся добавок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) 4-8 %масс. Показано, что масштабный фактор, (высота слоя, масса и пористость шихты) оказывает критическое влияние на возможность синтеза нитрида кремния с содержанием альфа-фазы более 95 %масс.
2. Экспериментально определено, что при синтезе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  по вертикальному сечению шихты формируется градиент температур между центральной частью шихты и поверхностью, величина которого зависит от начальных условий синтеза. Установлено, что содержание альфа-фазы и удельная поверхность нитрида кремния зависят от соотношения порошка кремния и ГД в шихте и коррелируют с температурой горения. Распределение альфа-фазы по сечению спека формируется согласно градиенту температур.
3. В процессе исследований определены оптимальные начальные условия синтеза, которые позволили снизить содержание ГД в шихте с 10 до 4 %масс., а начальное давление азота от 6,0 до 4,5 МПа с сохранением качества продукта синтеза по фазовому составу и удельной поверхности. Установлено, что начальное давление азота является эффективным инструментом для управления фазовым составом нитрида кремния при синтезе с низким содержанием газифицирующихся добавок в шихте.
4. Экспериментально установлено, что при использовании компонентов шихты с содержанием кислорода 0,5-0,7 %масс. возможно осуществить синтез нитрида кремния методом СВС с содержанием  $\alpha$ -фазы 95 %масс. при температуре до 1800 °С.

5. Показано, что при синтезе нитрида кремния с газифицирующимися добавками дисперсность порошка кремния является важным фактором для синтеза  $\alpha$ -фазы нитрида кремния. Впервые проведены исследования по использованию классифицированных порошков кремния для синтеза альфа-фазы нитрида кремния. Установлено, что использование классифицированных порошков кремния позволяет снизить долю ГД в шихте до 2% масс. и существенно улучшить характеристики нитрида кремния по таким показателям, как содержание альфа-фазы и удельная поверхность. Впервые разработана технология СВС нитрида кремния с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью 9-12 м<sup>2</sup>/г и содержанием альфа-фазы 96-98 % масс.
6. Впервые проведены исследования по использованию классифицированных порошков кремния для синтеза альфа-фазы нитрида кремния без участия ГД. Экспериментально определено, что при увеличении удельной поверхности порошка кремния предел горения по содержанию кремния в шихте снижается и составляет 24 % масс. для кремния с  $S_{уд}=6$  м<sup>2</sup>/г и 21 % масс. для кремния с  $S_{уд}=12$  м<sup>2</sup>/г.
7. При использовании классифицированного порошка кремния с удельной поверхностью 12 м<sup>2</sup>/г впервые реализован синтез нитрида кремния в режиме горения при температуре ниже температуры плавления кремния. Азотирование происходит в диффузионном режиме благодаря высокой поверхности взаимодействия субмикронных частиц кремния с азотом и минимизации теплопотерь. Установлено, что при сбросе давления непосредственно после окончания синтеза, содержание примеси кислорода в продукте синтеза снижается на 25-30 % масс. Данный технический прием показал возможность частичной очистки нитрида кремния от примеси кислорода. Впервые разработана технология СВС нитрида кремния без использования газифицирующихся добавок с содержанием альфа-фазы 96-98% масс. и удельной поверхностью 8-9 м<sup>2</sup>/г.

8. Проведены исследования по влиянию добавок легкоплавких солей NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и NaCl на морфологию частиц и фазовый состав нитрида кремния. Установлено, что добавка в состав шихты хлористого натрия: а) способствует реализации газофазного механизма структурообразования; б) не оказывает влияние на фазовый состав продукта синтеза.
9. Установлено, что введение в состав шихты 1,0 %масс. NaF или Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> предотвращает реализацию газофазного механизма структурообразования и способствует формированию частиц нитрида кремния равноосной формы. Увеличение добавок от 1,0 до 3 %масс. ведет к укрупнению частиц нитрида кремния, снижению содержания альфа-фазы и температуры фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода.
10. Установлено, что образование частиц равноосной формы, происходит вследствие низкой температуры плавления и высокой температуры кипения NaF, а также образования пленки жидкого силиката натрия на поверхности частиц кремния, которые препятствует реализации синтеза через газовую фазу. Процесс азотирования протекает в диффузионном режиме в объеме капли кремния. Размер частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученных с участием NaF и Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> соизмерим с размером частиц исходного порошка кремния.
11. Впервые разработана СВС - технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц, удельной поверхностью 6-7 м<sup>2</sup>/г и содержанием альфа-фазы 96-98 %масс. Содержанием основного вещества 97-98 %масс. Изготовлены и переданы на испытания опытные партии порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц.
12. Проведены исследования по синтезу композиции в системе  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO. Установлено, что основную роль в формировании фазового состава композиции играет температура синтеза и количество примеси кислорода в компонентах шихты. Влияние оксида магния на фазовый состав нитрида кремния возрастает при увеличении содержания примеси кислорода более 2,0 %масс., при этом температура фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода снижается.

13. Показано, что для синтеза композиции с высоким содержанием альфа-фазы, достаточно использовать классифицированный порошок кремния с удельной поверхностью  $6 \text{ м}^2/\text{г}$  и содержанием кислорода  $0,6 \text{ \%масс.}$  Использование сырья с низким содержанием примеси кислорода позволило расширить температурный диапазон синтеза композиции  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$  от  $1400\text{-}1550 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $1400\text{-}1700 \text{ }^\circ\text{C}$  и увеличить содержание альфа-фазы от  $90$  до  $95 \text{ \%масс.}$  Это значительно упростило технологический процесс на операции синтеза.
14. Экспериментально установлено, что максимальный выход альфа-фазы достигается при содержании кремния в шихте  $23\text{-}24 \text{ \%масс.}$  Горение шихт этих составов происходит стабильно при снижении давления азота до  $1,5 \text{ МПа.}$  При СВС композиции формируются частицы равноосной формы с однородным распределением оксидной фазы в объеме спека.
15. Впервые разработана СВС-технология получения композиционного порошка на основе альфа-фазы нитрида кремния состава  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$ . Установлено, что при снижении примеси кислорода в исходном КП от  $1,5\text{-}2,0$  до  $0,7\text{-}1,0 \text{ \%масс.}$  прочность керамики на изгиб, полученной методом горячего прессования, возросла от  $850$  до  $920 \text{ МПа.}$  Композиционный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$  внедрен в производство на АО «ОНПП «Технология» г. Обнинск.

### **ГЛАВА 3. Разработка СВС технологии азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов**

Титановые сплавы благодаря высоким физико-механическим и химическим свойствам нашли широкое применение в качестве конструкционного материала при создании авиационной и ракетно-космической техники, в химической промышленности, судостроении, машиностроении, автомобилестроении, медицине [185-186]. Эти свойства достигаются за счет введения в титановый сплав легирующих добавок. Одной из легирующих добавок является азот, который является элементом внедрения и способствует повышению прочности и твердости титановых сплавов. [187-189].

Легирование титановых сплавов азотом позволяет создавать сплавы с очень высоким уровнем механической прочности и износостойкости. Одним из таких сплавов является высокопрочный деформируемый титановый сплав ВТ6. Данный сплав обладает высокой удельной прочностью при температурах до 400°C и хорошей коррозионной стойкостью. Это основной титановый сплав который используется в авиакосмической отрасли.

Для легирования титановых сплавов азотом используют азотсодержащую лигатуру V-Al-N. Основу лигатуры составляет сплав V-Al, который получают методом алюмотермического восстановления оксида ванадия. Для введения азота в состав азотсодержащей лигатуры обычно используют нитрат натрия или нитрид алюминия. Содержание азота в лигатуре при этом составляет 0,3-0,6 %масс. Одним из основных требований, предъявляемым к азотсодержащей лигатуре, является содержание азота и равномерность распределения его по объему слитка. Наилучшие показатели по данным параметрам были получены при использовании нитрида ванадия в качестве азотсодержащего реагента. Порошок нитрида ванадия получали на АО «Уралредмет» путем азотирования электролитического порошка ванадия в печах. Однако, ввиду прекращения производства электролитического порошка ванадия, в качестве азотирующего реагента начали использовать порошок нитрида алюминия. В настоящее время

для получения высокопрочных сплавов возникла потребность в лигатуре V-Al-N с содержанием азота более 0,6 %масс., что в свою очередь требует разработки новых азотирующих реагентов и технологий ее получения.

В ИСМАН проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования лигатуры марки ВнАл-1 методом СВС для получения азотсодержащего материала состава V-Al-N с содержанием азота 15-20 % масс., как альтернатива нитриду ванадия. В отличие от металлического ванадия, лигатура марки ВнАл-1 хрупка и легко измельчается.

Цель работы - изучение влияния начальных параметров синтеза (давление азота, дисперсность исходных компонентов, состав шихты) на химический и фазовый состав продуктов синтеза. Определение оптимальных параметров азотирования сплава ВнАл-1 в режиме горения. Разработка эффективной технологии СВС азотсодержащего материала на основе тугоплавких нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов с высоким содержанием азота.

### 3.1 Влияние начальных условий на содержание азота в продукте синтеза

Процесс азотирования проводили в промышленном реакторе СВС-30 в режиме горения. В качестве азотируемого вещества использовали лигатуру марки ВнАл-1, содержащую 70-76 %масс. ванадия и 24-30 %масс. алюминия и представленную фазой  $V_3Al_2$ , рисунок 134.

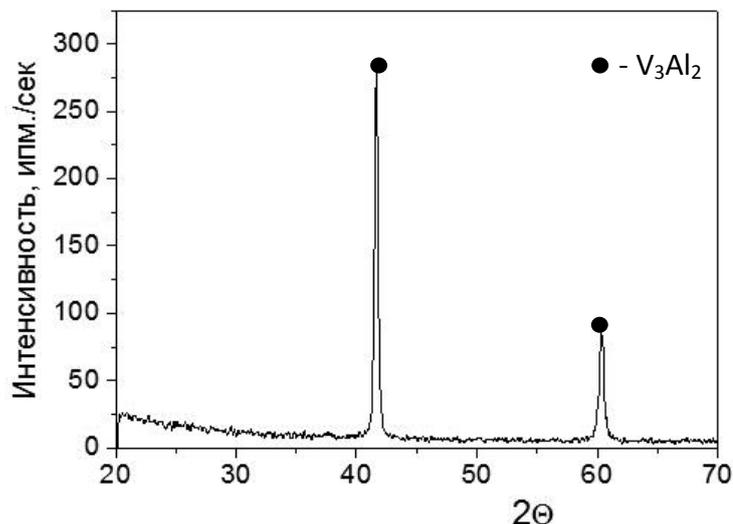


Рисунок 134 – Рентгенограмма исходного сплава ВнАл-1

Для экспериментов использовали фракцию с размером частиц менее 100, 200 и 400 мкм. Порошки сплава нужной фракции помещали на графитовую лодочку слоем высотой 40-70 мм. Загрузка на один синтез составляла от 10 до 15кг. Затем лодочку со сплавом помещали в СВС-реактор. Реактор герметизировали, продували азотом для удаления кислорода из объема реактора, затем реактор заполняли азотом до необходимого давления, после чего с помощью электрической спирали инициировали процесс горения. По мере поглощения азота из объема реактора, осуществляли поддув азота для поддержания постоянного давления в реакторе. В процессе синтеза проводили измерение температуры горения, фиксировали время горения и изменение давления в реакторе.

Основным показателем азотсодержащего материала V-Al-N является содержание азота. Изучено влияние дисперсности порошка сплава, давления синтеза и разбавления на содержание азота в продукте синтеза. Установлено, что при проведении синтеза под давлением 5 МПа максимальное содержание азота (20,8 % масс.) содержится в продукте синтеза, полученном из сплава с размером частиц менее 200 мкм. При использовании сплава с размером частиц до 400 мкм содержание азота снижается до 17,0 % масс. Изучение структуры спека показало, что в центральной части находится оплавленный непрореагировавший исходный материал. Это связано с относительно высокой скоростью горения, из-за которой возникает дефицит азота перед фронтом горения в нижней части засыпки сплава. При азотировании сплава с размером частиц менее 100 мкм горение происходило в поверхностном режиме, ввиду низкой фильтрационной способности порошка  $V_3Al_2$ . Для предотвращения коалесценции и повышения содержания азота исходный порошок сплава разбавляли конечным продуктом - азотированным сплавом V-Al-N. Содержание разбавителя изменяли от 5 до 30 % масс. Установлено, что при введении разбавителя в сплав содержание азота в продукте синтеза возрастает. Максимальное содержание составило 23 % масс. при разбавлении 25 % масс. Цвет спеков также изменялся от светло-серого до коричневого. При разбавлении 30 % масс. содержание азота снизилось до 21,9 % масс., рисунок 135. На рисунке 136 показано влияние

начального давления азота в диапазоне от 3 до 7 МПа на содержание азота в продукте синтеза при азотировании сплава с размером частиц менее 400 мкм без разбавления. Исследования показали, что с увеличением давления азота в реакторе, содержание азота в продукте синтеза возрастает от 15,6 до 21,2 % масс.

Таким образом, установлено, что наиболее оптимальным, с точки зрения производительности и технологии азотирования, является использование порошка сплава ВнАл-1 с дисперсностью менее 400 мкм без разбавления при начальном давлении азота 6-7 МПа и высоте засыпки не более 40 мм.

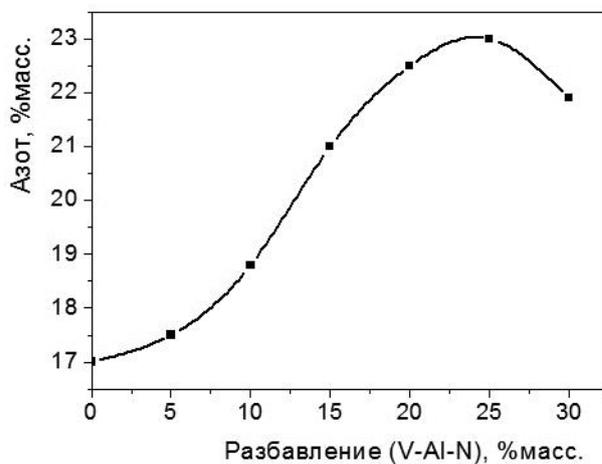


Рисунок 135 – Влияние разбавления на содержание азота в продукте синтеза

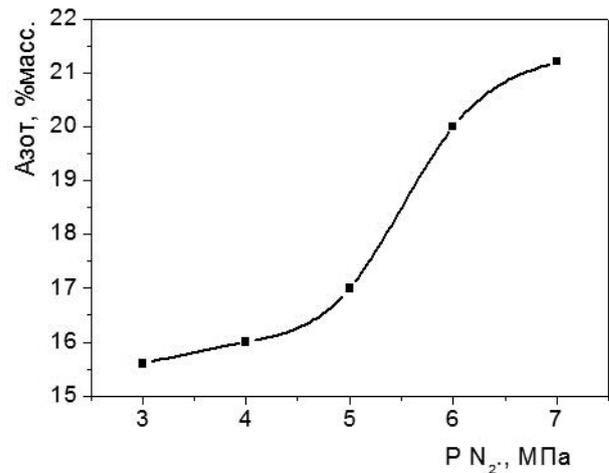


Рисунок 136 – Влияние начального давления азота на содержание азота в продукте синтеза

### 3.2. Закономерности формирования фазового состава продуктов азотирования сплава ВнАл-1

На рисунке 137 показана диаграмма состояния системы «ванадий-азот». Из рисунка видно, что существуют две фазы нитрида ванадия: кубическая модификация  $VN_{1-x}$  и гексагональная  $V_2N_{1-x}$ . Кубическая фаза нитрида ванадия  $VN_{1-x}$  при комнатной температуре имеет узкую область гомогенности (46-50% ат. N), однако при нагревании до 2000 °С эта область расширяется до составов, близких к  $VN_{0.7}$ . Выше 2000 °С граница области гомогенности резко идет в сто-

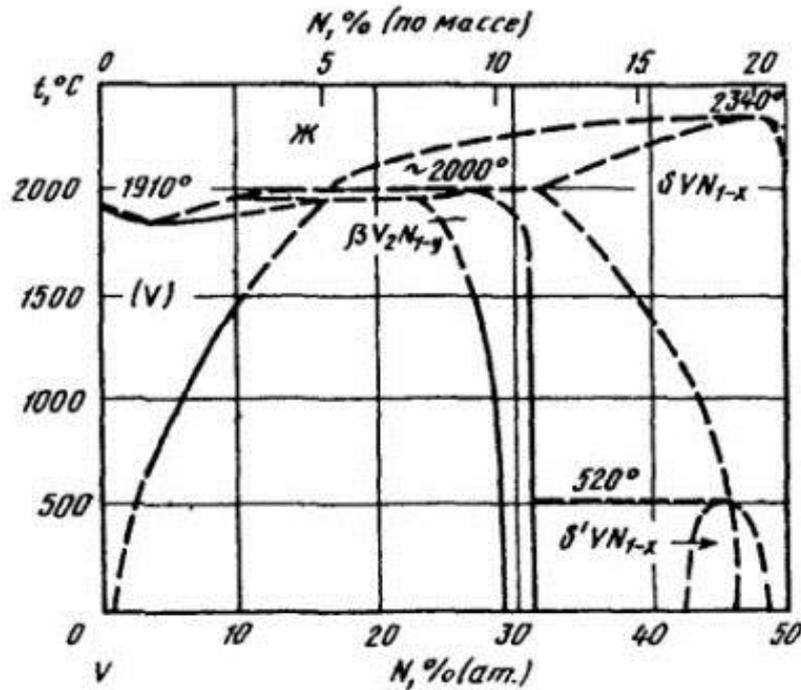


Рисунок 137 – Диаграмма состояния «Ванадий-азот» [191]

рону стехиометрического состава  $VN_1$ , который плавится с разложением при  $2340\text{ }^\circ\text{C}$ . Гексагональная фаза  $V_2N_{1-x}$  имеет более узкую область гомогенности от 29 до 31 %ат. N и плавится при  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  с перитектическим разложением на жидкий ванадий и высокотемпературную фазу  $VN_{1-x}$ . При температуре ниже  $520\text{ }^\circ\text{C}$  существует низкотемпературная фаза  $V_{32}N_{26}$ , которая при нагревании выше  $520\text{ }^\circ\text{C}$  претерпевает перитектоидное разложение на смесь нитридов  $VN_{1-x}$  и  $V_2N_{1-x}$ . Растворимость азота в ванадии возрастает от 2,6%ат. при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  до 10,7%ат. при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  [190-191].

Изучена последовательность фазообразования при азотировании сплава ВнАл-1 без разбавления конечным продуктом в режиме горения при организации оптимальных условий синтеза. Осуществлялась остановка горения методом сброса давления азота из объема реактора. Экспериментально установлено, что при горении сплава ВнАл-1 в азоте с ростом температуры происходит ряд последовательных химических реакций. На рисунке 138 показано изменение фазового состава продуктов синтеза с ростом температуры горения. На первой стадии азотирования при  $1600\text{-}1700\text{ }^\circ\text{C}$  осуществляется азотирование сплава

ВнАл-1 с образованием нитрида алюминия и изменением состава исходного сплава от  $V_3Al_2$  до  $V_3Al$ . Также частично образуются нитриды ванадия  $VN$  и  $V_2N$ , рисунок 138а. С ростом температуры горения до 1800-2000 °С фаза  $V_3Al$  преимущественно азотируется до  $V_2N$ , рисунок 138б. При дальнейшем росте температуры синтеза более 2100 °С интенсивность пиков фазы  $V_2N$  уменьшается, а интенсивность пиков фазы  $VN$  возрастает, что объясняется перитектическим плавлением и разложением нитрида ванадия  $V_2N$  с образованием жидкого ванадия и нитрида ванадия  $VN$  в соответствии с диаграммой состояния системы V-N. Образовавшийся при разложении  $V_2N$  ванадий азотируется до  $VN$ . Измеренная максимальная температура горения составила 2360 °С (рисунок 139) и близка к температуре диссоциации нитрида ванадия (2340 °С) с учетом давления азота (7 МПа). Плато при максимальной температуре горения свидетельствует о протекании процесса диссоциации. Скорость горения составила 0,6 мм/с. Рентгенофазовый анализ данного образца показал, что конечным продуктом синтеза преимущественно являются  $AlN$  и  $VN$ , рисунок 138в.

На рисунке 140 показан участок спека после остановки фронта горения методом сброса давления азота из реактора. Из рисунка видно, что правая часть спека имеет золотисто коричневый цвет и состоит из  $AlN$  и  $VN$ . Левая часть спека (участок затухания) имеет темно фиолетовый цвет и состоит по результатам РФА из фаз  $AlN$  и  $V_2N$ . При измерении температур горения использовали термопары Вр5-Вр20 градуировка А-1. Чтобы предотвратить разрушение термопар и обеспечить корректное измерение температуры, спай термопары помещали в чехол из керамики нитрида бора, рисунок 141.

При азотировании сплава ВнАл-1 одним из реагентов является газообразный азот, поэтому процесс синтеза осуществляется в режиме фильтрационного горения. Температура горения и состав продуктов горения определяются начальными параметрами синтеза: давлением азота, пористостью и дисперсностью твердого реагента, а также высотой слоя.

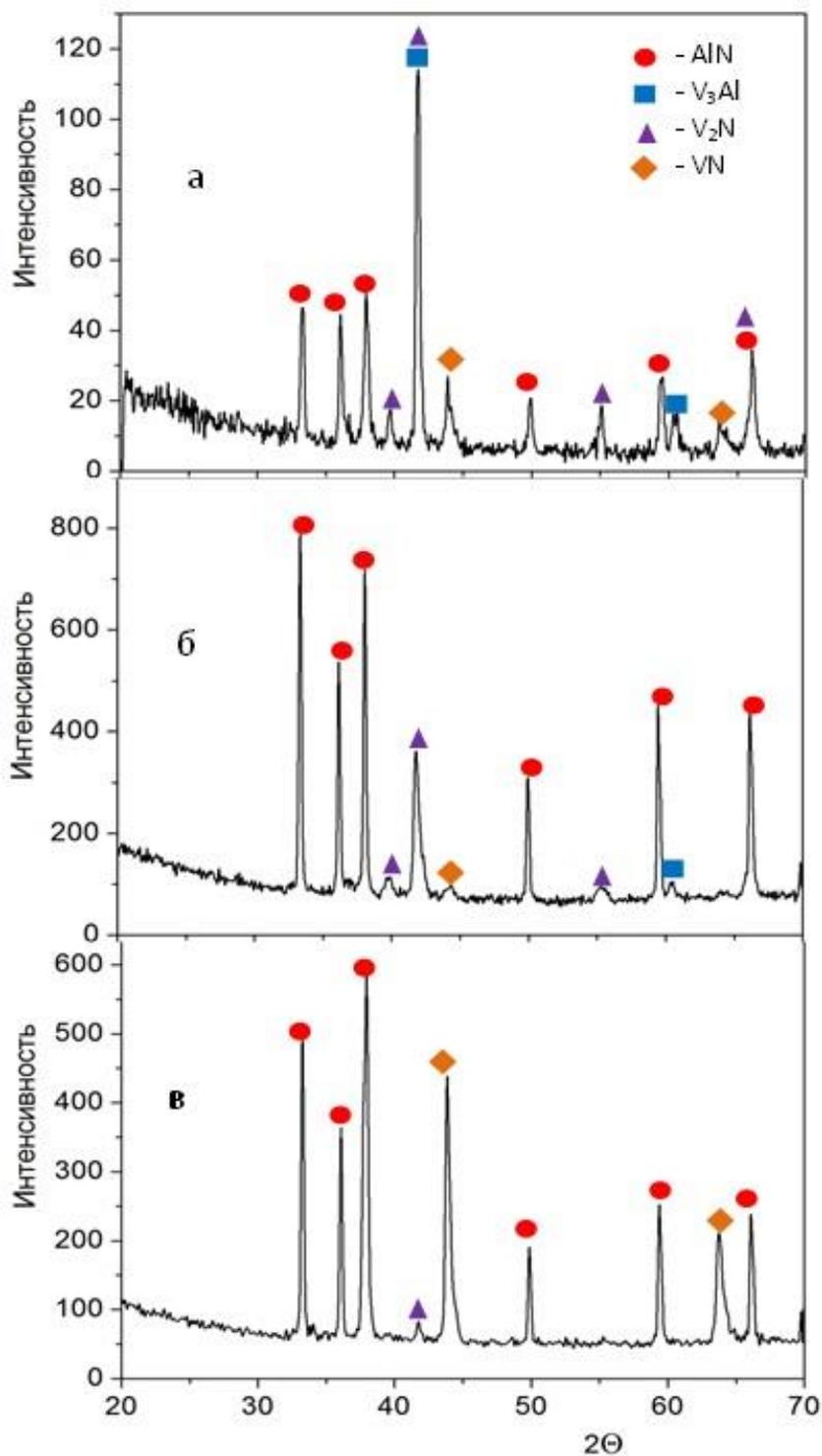


Рисунок 138 – Последовательность фазообразования при горении сплава ВНАЛ-1

а)  $T_{гор.} = 1600-1700\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $T_{гор.} = 1800-2000\text{ }^\circ\text{C}$ ; в)  $T_{гор.} = 2360\text{ }^\circ\text{C}$

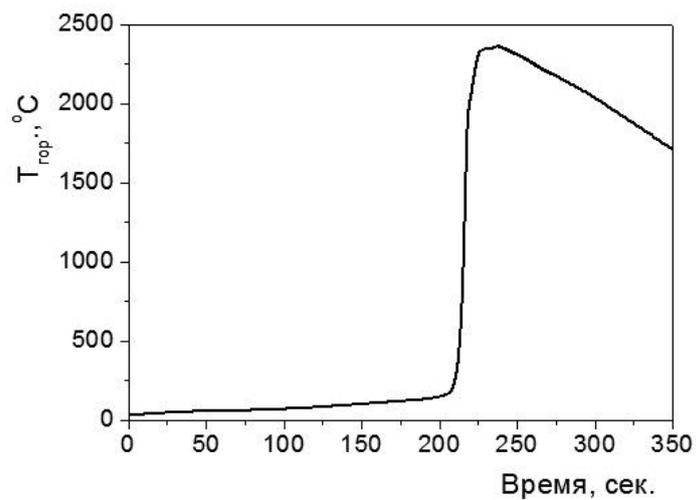


Рисунок 139 – Температурный профиль горения сплава ВнАл-1 без фильтрационных затруднений



Рисунок 140 – Участок спёка после остановки горения



Рисунок 141 – Чехол термопары из керамики нитрида бора в спёке азотированного сплава ВнАл-1

Описанная ранее последовательность фазообразования наблюдалась при отсутствии фильтрационных затруднений. Установлено, что при снижении начального давления азота до 5 МПа возникают фильтрационные затруднения, а продукт синтеза имеет неоднородный состав по вертикальному сечению. При изучении продольной структуры спёков установлено, что после воспламенения горение сплава начинается в послойном режиме, а затем переходит в поверхностное горение, рисунок 142. Доступ азота к фронту горения ограничен, при этом создается дефицит азота перед фронтом горения в средней и нижней части засыпки сплава. Это приводит к блокировке доступа азота к нижнему слою засыпки исходного сплава. Измеренная температура горения во внутренней части засыпки была выше температуры диссоциации  $V_2N$  и составила  $2180\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако, при этом не происходило азотирования ванадия, который образуется при перитектическом плавлении нитрида ванадия  $V_2N$ . Конечными продуктами синтеза в этом случае были зафиксированы нитрид алюминия, нитриды ванадия ( $V_2N$  и  $VN$ ), а также металлический ванадий, рисунок 143. Спёк имел двухслойную структуру. Внешний слой коричневого цвета состоял из  $AlN$  и  $VN$ , а центральная часть серого цвета из  $AlN$ ,  $V_2N$ ,  $VN$  и  $V$ .



Рисунок 142 – Продольный излом спёка. Переход от послойного горения к поверхностному

Таким образом, при горении сплава ВнАл-1 без разбавления могут возникать фильтрационные затруднения, которые приводят к формированию неоднородного температурного поля во фронте горения, и как следствие формированию

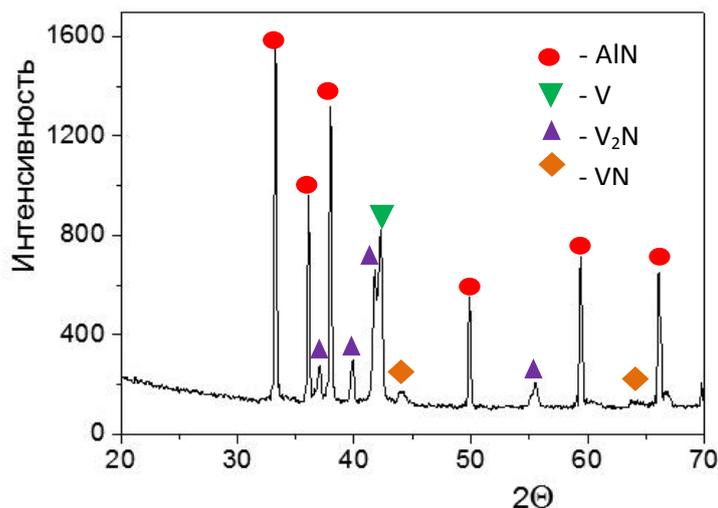


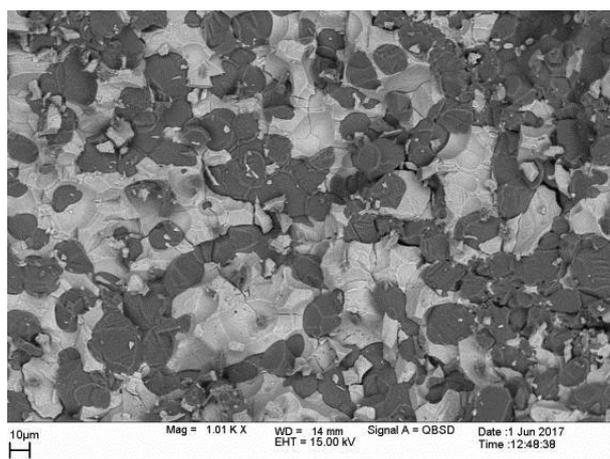
Рисунок 143 – Рентгенограмма азотированного сплава V-Al-N полученного в условиях фильтрационных затруднений,  $T_{гор} = 2180^{\circ}\text{C}$

неоднородного фазового состава продуктов синтеза в объеме спека. Основное влияние на полноту азотирования в центральной части засыпки оказывает высота слоя, а так же наличие газопроницаемой подсыпки, на которую помещается порошок сплава. При толщине подсыпки около 5 мм азот к фронту горения поступает сверху и снизу азотируемого материала. При этом скорость горения в верхней части засыпки и со стороны газопроницаемой подсыпки примерно одинакова. При высоте засыпки 30-40 мм и давлении азота в реакторе 7 МПа происходит полное азотирование сплава. При увеличении высоты засыпки сплава ВнАл-1 до 50 мм или снижении давления азота до 5-6 МПа полное азотирование происходит в верхней части засыпки и со стороны газопроницаемой подсыпки, а центре спека образуется многофазный продукт синтеза.

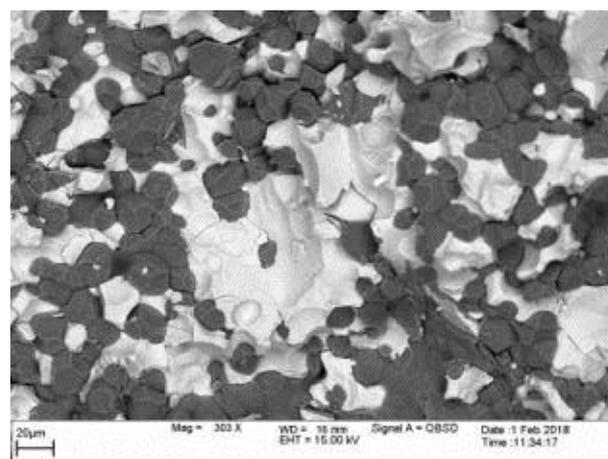
### 3.3. Микроструктура азотированного сплава ВнАл-1

Микроструктура образцов азотированного сплава была изучена методами сканирующей электронной микроскопии в режиме отраженных электронов. Это позволило исследовать распределение нитридов алюминия и ванадия в образцах. На фотографиях более тяжелый элемент выделяется ярким цветом. Изучение микроструктуры образцов, полученных без фильтрационных затруднений, состоящих из фаз AlN и VN, показало, что частицы AlN кристаллизуются в ви-

де оплавленных зерен равноосной формы размером 10-20 мкм. Такая форма частиц AlN обусловлена высокой температурой горения (2360°C), которая близка к температуре диссоциации нитрида алюминия и выше температуры плавления нитрида ванадия VN. Согласно последовательности фазообразования частицы нитрида алюминия формируются в расплаве  $V_3Al$  и ванадия. Поскольку кристаллизация происходит в жидкой фазе, частицы AlN имеют равноосную форму. Фаза нитрида ванадия не представлена частицами определенной формы и является матрицей, в которой распределены зерна нитрида алюминия, рисунок 144а. По результатам энерго-дисперсионного анализа, содержание азота в матрице нитрида ванадия составляет 16-17 %масс. Нестехиометрическое содержание азота подтверждает наличие двух фаз нитрида ванадия VN и  $V_2N$  (рисунок 138в) ввиду узкой области гомогенности этих нитридов при комнатной температуре.



а

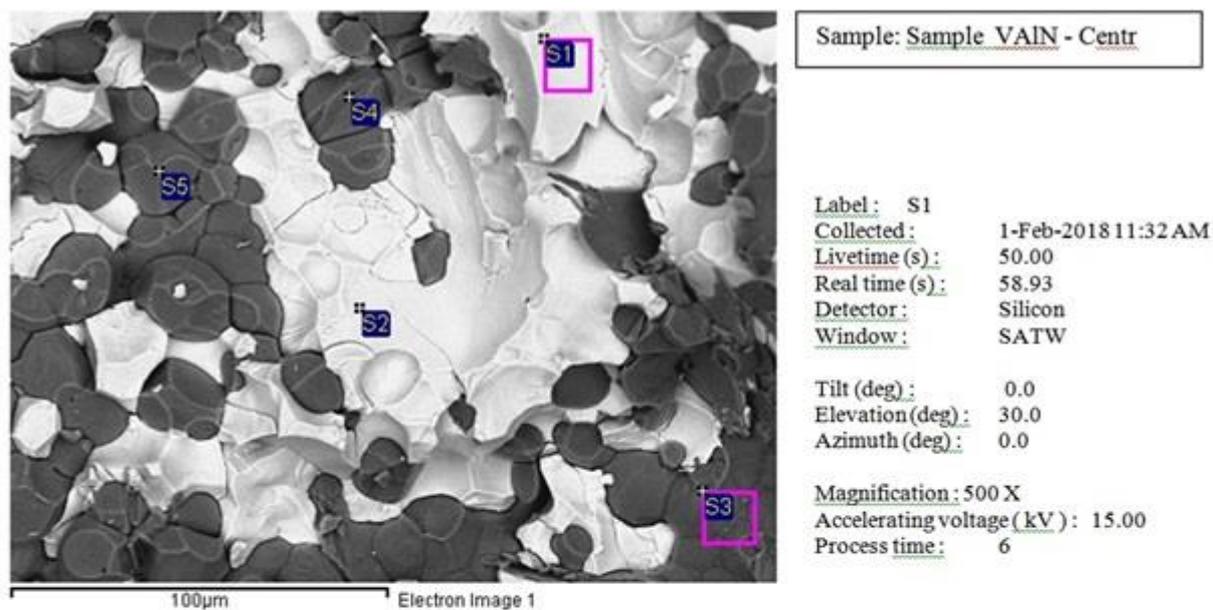


б

Рисунок 144 – Микроструктура азотированного сплава, полученного:  
а) без фильтрационных затруднений,  $T_{гор}=2360$  °С. б) в условиях фильтрационных затруднений,  $T_{гор}=2180$  °С

Изучение микроструктуры образцов состава AlN, VN,  $V_2N$  и V, полученных в условиях фильтрационных затруднений, показало, что AlN также кристаллизуется в виде ограниченных зерен равноосной формы размером 10-20 мкм. Фазы ванадия и нитридов ванадия являются матрицей, в которой распределены зерна AlN, рисунок 144б. Энерго-дисперсионный анализ излома спека показал, что матрица азотированного сплава состоит из участков состава V-Al и V-Al-N,

рисунок 145. Содержание азота составляет по разным измерениям от 3 до 6 %масс., алюминия - от 2 до 9 %масс. Полученные результаты хорошо согласуются с диаграммой состояния «ванадий-азот». В соответствии с диаграммой V-N, сплав с содержанием азота менее 9,3 %масс. ( $VN_{0,37}$ ) состоит из двух фаз ( $\alpha$  твердый раствор азота в ванадии и  $V_2N$ ). Наличие алюминия позволяет также допустить трехфазное равновесие  $AlN + (V) + V_2N_y$  [192,193].



rocessing option: All elements analysed (Normalised) All results in weight%

Spectrum	In stats.	N	O	Al	V	Total
S1	Yes	3.58		2.14	94.28	100.00
S2	Yes			4.54	95.46	100.00
S3	Yes	31.34	4.65	62.97	1.04	100.00
S4	Yes	35.97		62.82	1.22	100.00
S5	Yes	16.79		81.27	1.94	100.00
Max.		35.97	4.65	81.27	95.46	
Min.		3.58	4.65	2.14	1.04	

Рисунок 145 – Поэлементный состав центральной части спекла, полученного в условиях фильтрационных затруднений

На основе проведенных исследований в ИСМАН была разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 [194]. В зависимости от начальных условий синтеза, содержание азота в азотсодержащем материале V-Al-N может составлять от 16 до 21 %масс. Производительность одного реактора 15 кг/синтез. Получен патент РФ № 2422246 от 27.06.2011г «Способ получения

азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов». Разработаны технические условия ТУ1761-052-25087982-2011 Азотированный сплав ванадий-алюминий. Организовано опытное производство объемом до 4000 кг/год.

На рисунке 146 показаны фотографии спёков и кусков азотсодержащего материала V-Al-N, подготовленные для дробления. В АО «Уралредмет» проведены испытания азотированного сплава ВнАл-1 в качестве азотирующего компонента для производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота. Испытания показали, что при использовании в качестве азотирующего компонента азотированного сплава V-Al методом алюмотермии может быть получена азотсодержащая лигатура состава V-Al-N с содержанием азота до 2,0 %масс. Усвояемость азота из азотированного сплава V-Al составила более 70 %масс. Данные результаты существенно превосходят значения, полученные при использовании в качестве азотирующего компонента порошка нитрида алюминия.



Рисунок 146 – Спёки и куски азотсодержащего материала состава V-Al-N

Используемый ранее для получения азотсодержащей лигатуры порошок нитрида алюминия позволяет достигнуть содержания азота не более 0,8 % масс., а усвояемость азота менее 50%. На основе нового, азотсодержащего материала в АО «Уралредмет» разработан метод производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота для получения высокопрочных титановых сплавов. Метод производства лигатуры согласован с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА».

Разработанная в ИСМАН СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 позднее также была успешно применена для азотирования отходов производства лигатуры VAl с содержанием ванадия 60-75 % масс. с целью их утилизации и получения азотсодержащего материала состава V-Al-N.

### **Выводы к главе 3**

1. Проведены исследования по определению оптимальных параметров азотирования сплава ВнАл-1 в режиме горения. Установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения технологии азотирования, является использование порошка сплава ВнАл-1 с дисперсностью менее 400 мкм без разбавления. При начальном давлении азота 6-7 МПа и высоте засыпки не более 40 мм. Показано, что для предотвращения коалесценции частиц сплава и обеспечения полноты азотирования, порошок сплава необходимо помещать на газопроницаемую подсыпку.

2. Впервые разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 в промышленном реакторе. Разработана технология азотирования отходов производства лигатуры VAl с содержанием ванадия 60-75 % масс. с целью их утилизации и получения азотсодержащего материала состава V-Al-N.

## ГЛАВА 4. Разработка СВС технологии порошка нитрида циркония

### 4.1. Диаграмма состояния системы «цирконий-азот»

Цирконий существует в двух кристаллических модификациях, низкотемпературной  $\alpha$ -Zr – гексагональная сингония и высокотемпературной  $\beta$ -Zr – кубическая сингония. Переход  $\alpha$ -Zr в  $\beta$ -Zr осуществляется при температуре 863°C. Согласно диаграммы состояния системы Zr-N (рисунок 147) растворимость азота в  $\alpha$ -Zr составляет при температуре образования  $\alpha$  твердого раствора 4,8 %масс. (25 %ат.) и понижается с уменьшением температуры, достигая 4 %масс. при 600 °С.

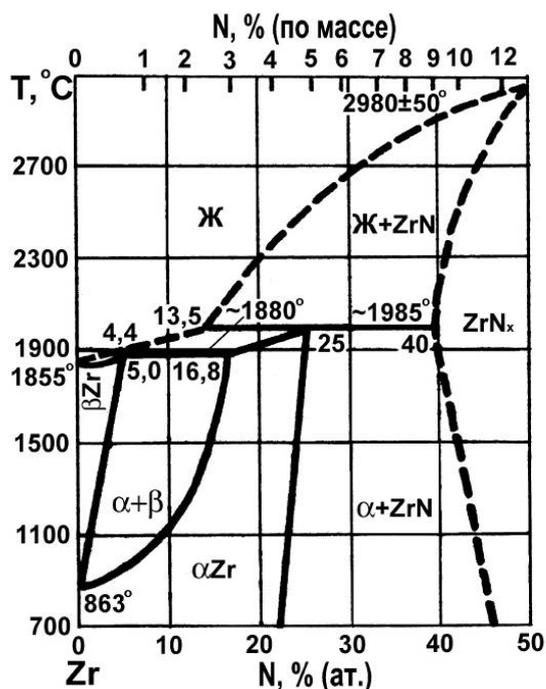


Рисунок 147 – Диаграмма состояния «цирконий-азот» [191]

Максимальная растворимость азота в  $\beta$ -Zr составляет 0,8 %масс. (5,0 % ат.) при температуре перитектической реакции и снижается до нуля при температуре  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения циркония, равной 863 °С. Максимальная растворимость азота в  $\alpha$ -Zr составляет около 25 %ат. Увеличение содержания азота в  $\alpha$ -Zr стабилизирует  $\alpha$  модификацию циркония, повышая температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения,  $\alpha$  твердый раствор образуется при температуре 1985 °С. Нижняя граница области гомогенности находится при температуре 1985 °С и содержа-

нии азота 9,0 %масс. (40 %ат.). Установлено существование одного стабильного нитрида - ZrN (13,31 %масс. N) [195]. Этот нитрид имеет кубическую структуру типа NaCl с параметрами решетки,  $a=(4,579-4,575 \text{ \AA})$  при содержании азота 43-49,5 %ат. [196]. Область гомогенности фазы ZrN определяется составами  $ZrN_{0,55}-ZrN_{1,00}$  [197]. При растворении азота в  $\alpha$ -Zr увеличиваются параметры гексагональной решетки этой модификации циркония. При увеличении содержания азота от 1 до 18% ат. параметры КР изменяются:  $a=3,24-3,26 \text{ \AA}$  и  $c=5,15-5,21 \text{ \AA}$  [198]. Нитрид циркония плавится без разложения. Температура плавления стехиометрического ZrN была принята равной  $2980\pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако, экспериментальные данные в сочетании с термодинамическими расчетами показали, что ZrN с 48 %ат. азота плавится конгруэнтно при  $3670 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении азота более 6 МПа, а при содержании азота 46 %ат. ZrN плавится инконгруэнтно при  $3410 \text{ }^\circ\text{C}$  и 0,1 МПа [198]. Также было установлено, что температура плавления нитрида циркония значительно снижается, если в кристаллической решетке содержится даже очень малое количество кислорода.

#### 4.2. Нитрид циркония: свойства, получение, применение

Нитрид циркония устойчив к воздействию холодных минеральных кислот. При нагревании растворимость нитрида циркония в кислотах и их смесях резко возрастает. Устойчив к воздействию щелочей даже при нагревании. Нитрид циркония один из наиболее устойчивых нитридов к окислению кислородом воздуха, он начинает окисляться при  $1000-1370 \text{ }^\circ\text{C}$ . [199, 200]. Окисление нитрида циркония усложняется образованием тетрагональной двуокиси  $ZrO_2$  при высоких температурах, главным образом выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , и моноклинной при низких температурах [201]. Нитрид циркония не взаимодействует с тугоплавкими металлами, такими как тантал, вольфрам, молибден, ниобий до температуры  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Основной областью применения нитрида циркония является его использование в качестве жаростойкого материала в связи с высокой температурой плавления и значительной стойкостью против окисления. Поро-

шок нитрида циркония благодаря своим уникальным свойствам (высоким твердости, износостойкости, термостойкости, электропроводности) нашел широкое применение в качестве компонента при получении металлокерамики, для нанесения жаростойких и износостойких защитных покрытий, антифрикционного покрытия на металле, твердого покрытия режущего инструмента, декоративных покрытий под цвет золота и других целей [202-204].

В настоящее время в мире основным способом промышленного производства порошков нитрида циркония является метод карботермического восстановления оксида циркония в атмосфере азота или аммиака при температуре 1300-1500 °С с последующим окислением остаточного углерода и прямое азотирование порошка циркония в печах [205-210]. Помимо карботермического метода, предложено большое количество других способов получения микронных, субмикронных и нанопорошков нитрида циркония. К ним относятся микроволновый плазменный метод, бензен-термический метод, методом алюмотермического и магний термического восстановления механохимический синтез [211-216]. Нитрид циркония может быть получен методом химического газового осаждения (CVD) при 900–1200 °С из хлорида циркония ( $ZrCl_4$ ) и азота или аммиака в качестве источника азота [217].

Методом СВС нитрид циркония впервые был получен при изучении горения пористых образцов циркония в газообразном азоте при давлениях 0,1-5 МПа [218-222]. Также нитрид циркония был получен в режиме горения с применением твердых азотирующих агентов [223-225].

### **4.3. Закономерности СВС нитрида циркония**

До настоящего времени в промышленности использовался порошок нитрида циркония, получаемый печным способом по ТУ 6-09-450-75. Производитель – Донецкий завод химически реактивов. По результатам анализа, проведенного в ИСМАН, типичный порошок нитрида циркония, произведенный по ТУ 6-09-450-75 имел следующие характеристики.

Химический состав на содержание элементов:

азот – 10,6 %масс;

кислород – 1,1 %масс.

Гранулометрический анализ показал, что средний диаметр частиц  $d_{50}=18,4$  мкм;  $d_{100}<150$  мкм. РФА помимо основной фазы ZrN показал наличие фазы оксида циркония, металлического циркония и  $Zr_2N$ , рисунок 148. Как следует из полученных результатов, порошок нитрида циркония, полученный по ТУ6-09-450-75, не удовлетворяет современным требованиям.

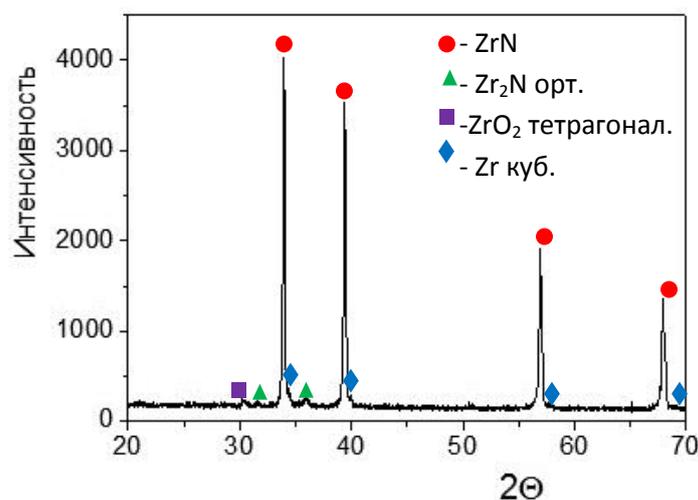


Рисунок 148 – Рентгенограмма нитрида циркония, полученного по ТУ6-09-450-75

### Характеристика сырья

Для проведения исследований по синтезу нитрида циркония методом СВС были использованы азот марки ОСЧ, порошки циркония двух марок: марки ПЦрК-I по ТУ 48-4-234-84, полученный методом кальций-термического восстановления  $ZrO_2$ , и марки ПЦЭ-ЗР по ТУ 95-259-99, полученный методом электрохимического осаждения. По данным РФА в порошке циркония марки ПЦрК-I присутствует вторичная фаза гидрида циркония  $ZrH_2$ , содержание которой, относительно интенсивности 100 %-ного пика циркония составляет 12-13 %. В порошке циркония марки ПЦЭ-ЗР фаза гидрида циркония присутствует на уровне фона (~2 %), рисунок 149.

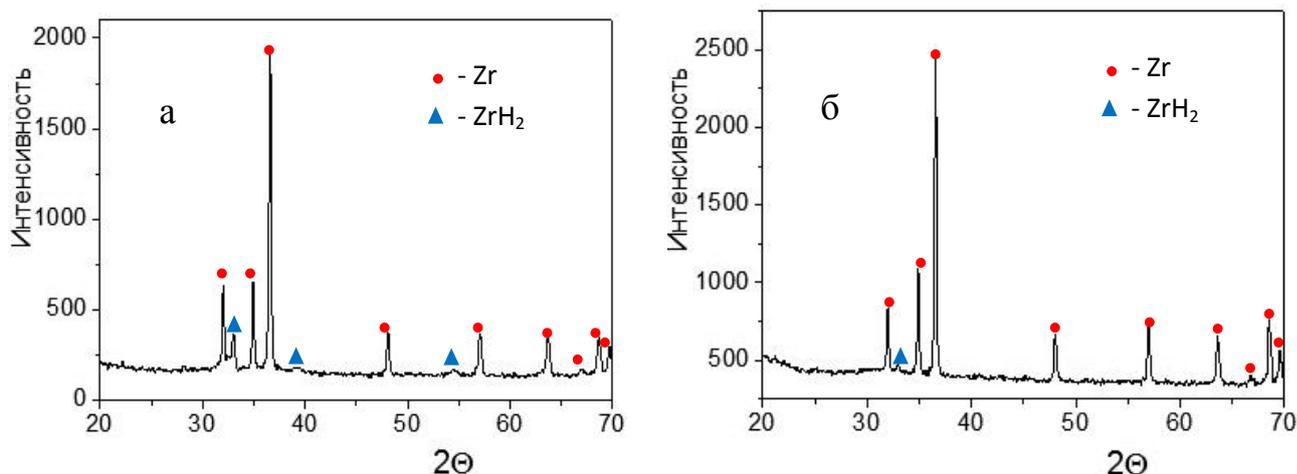


Рисунок 149 – Рентгенограммы исходных порошков циркония: а) ПЦрК-1; б) ПЦЭ-ЗР

Основные характеристики порошков циркония представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Основные характеристики порошков циркония

№ п/п	Марка порошка циркония	Содержание элемента, %масс.						Размер частиц, мкм	Вторичная фаза ZrH <sub>2</sub> , % масс.
		Zr	O	Fe	Ca	Cl	C		
1	ПЦрК-1 ТУ 48-4-234-84	96,4- 97,6	0,9- 1,2	0,04 - 0,05	0,05	0,001	0,01	<50	12-13
2	ПЦЭ-ЗР ТУ 95 259-99	99,8	0,1	0,01	0,01	0,003	0,01	<700	~2

Как видно из таблицы, наиболее чистым является порошок марки ПЦЭ-ЗР. Особенностью этого порошка является крупный размер частиц и низкое содержание примеси кислорода. Порошок марки ПЦрК-1 имеет маленький размер частиц (менее 50 мкм).

#### **Отработка методики безопасной работы с порошками циркония**

Поскольку порошки циркония являются пирофорными и легко воспламеняются не только от огня, но и от удара или трения, а влажный порошок горит со взрывом (наиболее опасен порошок с влажностью 5-10 %). Перед началом

экспериментов по синтезу нитрида циркония, опытным путем была определена наиболее безопасная методика смешивания шихты состава  $Zr+ZrN$ . Экспериментально проверены два варианта смешивания - сухое и мокрое.

Мокрое смешивание: сырой порошок циркония протирали через сетку с размером ячейки 2 мм и помещали в барабан для смешивания. Туда же добавляли сухой разбавитель. При мокром смешивании шихта комкуется и формируется в виде гранул диаметром 2-3 мм. После смешивания сырую шихту загружали на лодочку и сушили на лодочке. После сушки лодочку с шихтой помещали в реактор и проводили синтез. При сжигании такой шихты продукт синтеза также формируется в виде гранул, которые имеют неоднородную структуру. РФА показал образование фазы  $ZrN$  и метастабильной фазы  $\alpha-Zr_2N$  с орторомбической структурой, которая впервые была получена в результате дегидрирования гидронитрида циркония  $ZrN_{0,35}H_{0,35}$  [226]. Образованию фазы  $\alpha-Zr_2N$ , видимо, способствует наличие значительного количества гидрида циркония в исходном порошке циркония марки ПЦрК-1 и структура гранул шихты. Установлено, что в центре гранулы шихты находится ядро из частиц циркония, а поверхность гранул состоит из разбавителя - нитрида циркония. После сушки гранулы частично разрушаются, но такая структура гранул сохраняется. Таким образом, горение гранулированной шихты с неоднородным распределением циркония в гранулах способствует образованию дополнительной фазы  $\alpha-Zr_2N$ . Для гомогенизации шихты, смешанной в сыром виде, требуется дополнительная операция по разрушению гранул в сухом виде. Механическое воздействие на сухой порошок циркония даже в смеси с разбавителем нежелательно.

Второй подход - предварительная сушка порошка циркония и последующее сухое смешивание компонентов шихты без использования смешивающих тел. Несмотря на то, что после сушки порошок циркония остается в агломерированном состоянии, при сухом смешивании под воздействием частиц разбавителя эти комочки разрушаются и получается шихта с однородным распределением компонентов. Пересыпание, с точки зрения безопасности, является единственным допустимым механическим воздействием на порошок циркония при

сухом смешивании. На основании проведенной работы, с точки зрения безопасности и эффективности технологии, была выбрана методика сухого смешивания.

### Методика проведения экспериментов

Для отработки параметров синтеза разработана конструкция реактора для СВС нитрида циркония с рабочим объемом 30 литров. Конструкция реактора отличается от традиционной меньшим внутренним диаметром и увеличенной длиной, рисунок 150. Данные изменения были необходимы, чтобы обеспечить максимальную загрузку реактора и оптимальную высоту слоя шихты. Реакционную шихту засыпали в графитовую лодочку слоем высотой 50-60 мм, рисунок 151.



Рисунок 150 – Реактор СВС-30

Лодочку предварительно покрывали слоем из порошка нитрида циркония, который выполнял функцию теплоизолятора и защитного барьера от прямого контакта шихты с графитом. Затем лодочку с шихтой помещали в реактор. Реактор герметизировали, продували азотом для удаления кислорода из объема реактора, а затем заполняли азотом до необходимого давления, далее осуществляли иницирование. В процессе синтеза фиксировали время горения и изменение давления в реакторе.



Рисунок 151 – Реакционная шихта в лодочке

После охлаждения спёк извлекали из реактора и подвергали зачистке, дроблению и измельчению. Измельчение проводили поэтапно, в щековой дробилке, конусной дробилке и в барабане из нержавеющей стали, футерованном пластинами из карбида вольфрама, с использованием шаров из карбида вольфрама. После каждого измельчения отсевали узкую фракцию 40-50 мкм.

### **Влияние состава шихты на содержание азота в нитриде циркония**

Для определения оптимального состава шихты были проведены эксперименты по синтезу нитрида циркония с разным содержанием порошка циркония. Содержание циркония марки ПЦрК-1 в шихте изменяли от 60 до 30 %масс. Начальное давление азота 5,0 МПа. Установлено, что при снижении доли порошка циркония в шихте от 60 до 50 %масс. содержание азота возрастает и достигает максимального значения 11,6 %масс. При дальнейшем снижении доли циркония в шихте содержание азота снижается и при 30 %масс. шихта не воспламеняется. Таким образом, наиболее оптимальной является шихта с содержанием порошка циркония 50 %масс., рисунок 152-1.

Для определения оптимального состава шихты на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР ввиду крупного размера частиц синтез проводили при

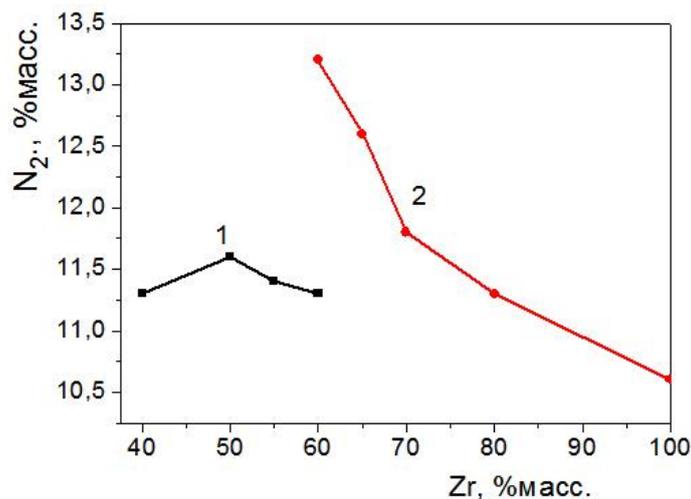


Рисунок 152 – Влияние состава шихты на содержания азота в нитриде циркония. 1- цирконий марки ПЦрК-1; 2- цирконий марки ПЦЭ-ЗР начальном давлении азота 8,0 МПа, а содержание циркония в шихте снижали от 100 %масс до 50 %масс. Установлено, что при снижении доли порошка циркония в шихте происходит увеличение содержания азота в продукте синтеза. Максимальное содержание азота 13,1 %масс. было достигнуто при содержании циркония 60 %масс. При дальнейшем снижении циркония в шихте до 55 %масс. процесс горения не инициировался, что объясняется крупным размером частиц порошка циркония, рисунок 152-2.

#### **Влияние начального давления азота на содержание азота в нитриде циркония**

Для изучения влияния начального давления азота на степень азотирования были использованы составы с оптимальным содержанием порошка циркония. Начальное давление азота изменяли от 3,0 до 9,3 МПа. Эксперименты показали, что с увеличением начального давления азота степень азотирования порошка циркония возрастает. Максимальное содержание азота в ZrN, полученном из порошка циркония марки ПЦрК-1, составило 12,0 %масс. при начальном давлении синтеза 8,0 МПа. Максимальное содержание азота в ZrN, полученном из порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, составило 13,1 %масс. при том же давлении и 13,2 %масс. при 9,3 МПа, рисунок 153. Дальнейшее увеличение начального давления азота нецелесообразно, так как горение шихты сопровождается значительным ростом давления в реакторе, рисунок 154.

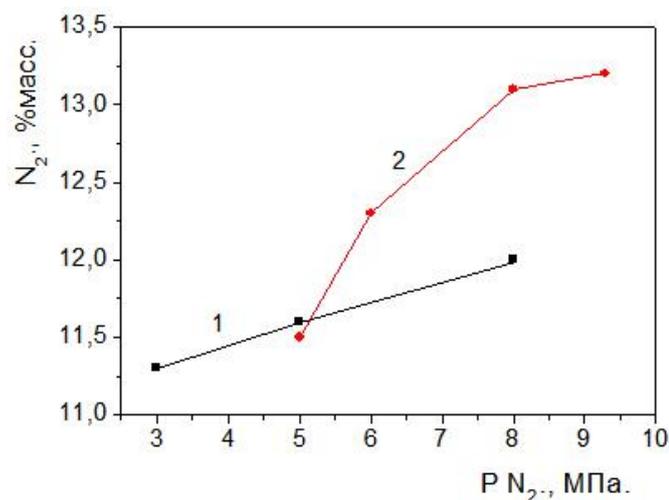


Рисунок 153 – Влияние начального давления азота в реакторе на содержание азота в нитриде циркония. 1-Zr марки ПЦрК-1; 2- Zr марки ПЦЭ-ЗР

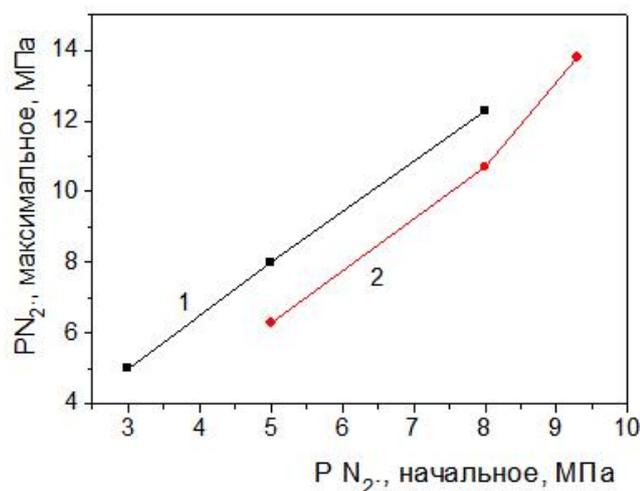


Рисунок 154 – Влияние начального давления азота в реакторе на максимальное давление. 1 - загрузка 2 кг шихты на основе циркония марки ПЦрК-1; 2 - загрузка 10 кг шихты на основе циркония марки ПЦЭ-ЗР

Как видно из рисунка 154, при загрузке в реактор 10 кг шихты на основе электролитического циркония максимальное давление составляет 13,8 МПа. А при загрузке 2 кг шихты на основе циркония марки ПЦрК-1 максимальное давление в реакторе возрастает до 12,3 МПа. Аномальный рост давления происходит из-за разложения гидроксида циркония в процессе синтеза. Модельный эксперимент по сжиганию шихты оптимального состава на основе порошка циркония марки ПЦрК-1 в реакторе высокого давления показал, что при начальном давлении азота 30 МПа, содержание азота в продукте синтеза практически не увеличилось и составило 12,2 %масс. Таким образом, причиной низкого содер-

жания азота является высокое содержание примесей (~5 %масс.) в исходном порошке циркония.

Помимо состава шихты и начального давления азота большое влияние на величину азотирования оказывает газопроницаемость (пористость) шихты. Пористость шихты насыпной плотности в данном случае зависит от размера частиц и гранулометрического состава исходных компонентов. При использовании одного и того же порошка циркония, пористость шихты зависит от дисперсности порошка разбавителя (нитрида циркония). Установлено, что при горении шихты оптимального состава на основе циркония марки ПЦрК-1 и использовании разбавителя с размером частиц до 100 мкм продукт синтеза имеет неоднородную структуру, рисунок 155а. Цвет спёка изменяется от светло-желтого сверху до фиолетового снизу, что свидетельствует о неполном азотировании. Неоднородность азотирования видимо связана с фильтрационными затруднениями, возникающими при горении шихты состоящей из тонкодисперсных компонентов. Среднее содержание азота в нитриде циркония после усреднения составило 11,6 %масс. При использовании разбавителя с размером частиц менее 500 мкм спёк имел светло-желтый цвет по всему сечению, а содержание азота в продукте синтеза возросло до 12,0 %масс., рисунок 155б. Это объясняется более высокой пористостью шихты. Таким образом, при использовании мелкодисперсного порошка циркония для обеспечения хорошей газопроницаемости шихты необходимо использовать крупнодисперсный порошок разбавителя.

Порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР характеризуется крупным размером частиц (до 700 мкм) в отличие от порошка марки ПЦрК-1 (имеющего размер частиц менее 50 мкм). Исследования показали, что несмотря на высокую газопроницаемость шихты, при использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР и крупнодисперсного разбавителя происходит неполное азотирование циркония.



а

б

Рисунок 155 – Излом спёка полученный из шихты с использованием порошка циркония марки ПЦрК-1 и разбавителя: а) размер частиц менее 100 мкм; б) размер частиц менее 500 мкм

В центральной части спёка образуются раковины и оплавленный продукт светло-серого цвета. Образование раковин и оплавление можно связать с неоднородностью шихты при использовании крупнозернистых компонентов. Ввиду крупности разбавителя, в зоне прогрева одновременно с азотированием мелкой фракции циркония, происходит плавление и коалесценция крупных частиц циркония, что приводит к неполному азотированию и образованию нестехиометрического нитрида циркония состава  $ZrN_x$ . Методом РФА определен параметр кристаллической решетки,  $a_{ZrN_x}$ , равный  $4,577(1) \text{ \AA}$ , что соответствует содержанию азота 47 %ат. [227]. Введение в состав разбавителя 30 %масс. порошка нитрида циркония с размером частиц менее 40 мкм позволило предотвратить процесс коалесценции крупных частиц циркония и получить спёк  $ZrN$  с однородным составом. Содержание азота возросло до 13,2 %масс. Параметр КР  $a=4,575(1) \text{ \AA}$ , что соответствует содержанию азота 49,5 %ат. Таким образом, для того чтобы синтезировать нитрид циркония с максимальным содержанием азота, при использовании крупного порошка циркония, важно обеспечить однородное распределение крупных частиц циркония в шихте с использованием мелкодисперсного разбавителя.

Установлено, что содержание примеси кислорода в продукте синтеза зависит от состава шихты и чистоты исходных компонентов, рисунок 156.

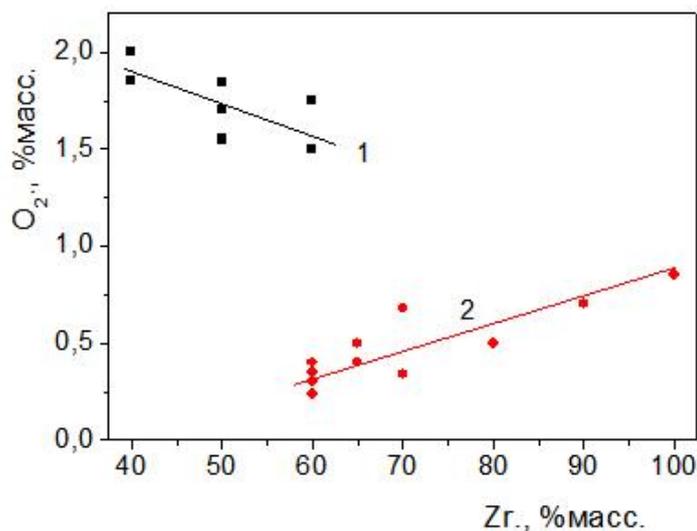


Рисунок 156 – Влияние состава шихты на содержание примеси кислорода в нитриде циркония, полученном из порошок циркония марки: 1-ПЦрК-1; 2- ПЦЭ-ЗР

Начальное давление азота не влияет на этот параметр. Из рисунка видно, что при горении шихты на основе порошка циркония марки ПЦрК-1 с увеличением доли циркония в шихте от 40 до 60 %масс., содержание примеси кислорода снижается от 2,0 до 1,5 %масс., то есть с ростом температуры горения. Увеличение температуры горения способствует удалению примеси кислорода из объема шихты. Однако при горении крупнодисперсного порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР содержание примеси кислорода уменьшается от 0,8 до 0,25 %масс. при снижении доли циркония в шихте от 100 до 60 %масс. В этом случае процесс очищения связан с предотвращением коалесценции циркония и возникновению хорошей газопроницаемости продукта синтеза. Удаленная в процессе горения шихты примесь кислорода концентрируется на поверхности спёка в виде налета черного или серого цвета, рисунок 157. РФА налета показал наличие значительного количества оксидов циркония моноклинной и тетрагональной сингонии, рисунок 158. Таким образом, благодаря высокой температуре горения происходит частичная очистка нитрида циркония от примеси кислорода. Следует отметить, что при горении шихты из порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, содержащей 90 и 100 %масс. Zr, налета на спёках не наблюдалось.



Рисунок 157 – Налет на поверхности спека нитрида циркония

Видимо, в процессе горения и одновременной коалесценции циркония, примесь кислорода растворялась в продукте синтеза.

Расчетные температуры горения шихт с содержанием 50 и 60 %масс. циркония равны 3354 и 3426 °С. То есть выше температуры плавления нитрида циркония. Изучение микроструктуры показало образование оплавленных частично спеченных частиц нитрида циркония с дендритной структурой.

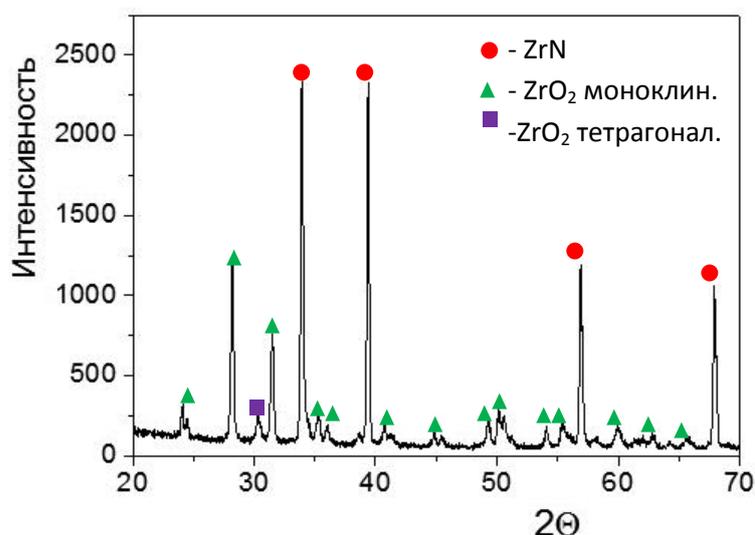
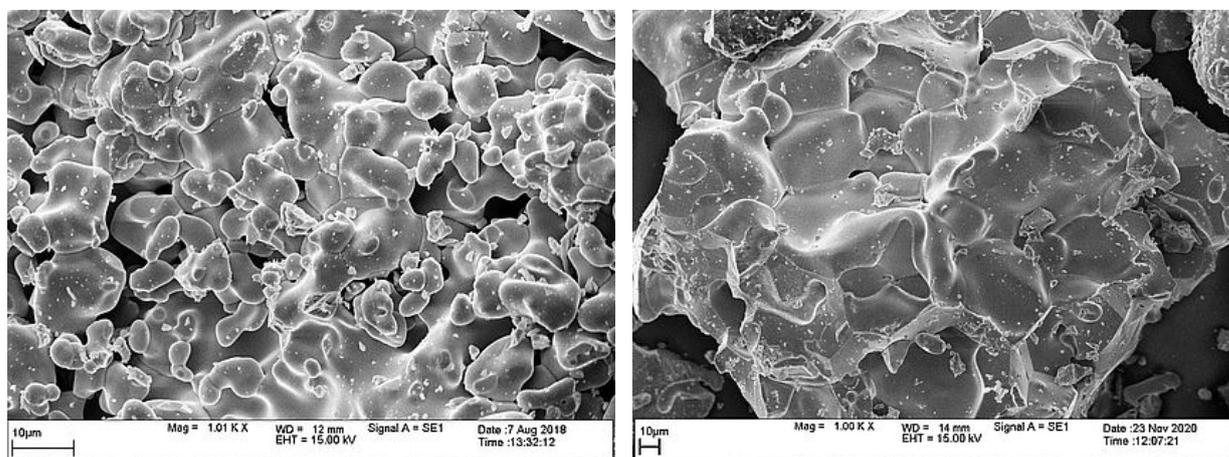


Рисунок 158 – Рентгенограмма черного налета на спеках нитрида циркония

Микроструктура нитрида циркония, полученного из порошка циркония марки ПЦрК-1, имеет более тонкое строение по сравнению с микроструктурой

ZrN, полученного из Zr марки ПЦЭ-ЗР из-за значительной разницы в дисперсности исходных порошков циркония. Размер кристаллитов ZrN полученного из порошка циркония марки ПЦр-К-1 составляет 5-20 мкм, а из ПЦЭ-ЗР достигает 100мкм, рисунок 159.



а

б

Рисунок 159 – Морфология нитрида циркония, полученного из порошков циркония разных марок: а) ПЦрК-1; б) ПЦЭ-ЗР

Сравнительный анализ порошков, полученных в оптимальных условиях, по таким параметрам, как: содержание азота, кислорода, фазовый состав и морфология, показал, что ZrN, полученный из порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, имеет наилучшие показатели по химическому составу и морфологии (содержание азота 13,1 %масс., кислорода 0,35 %масс., отсутствие вторичных фаз), рисунок 160а. Крупный размер кристаллитов, (до 100 мкм) позволяет получить большой выход фракции 40-50 мкм в процессе переработки. В то же время наилучший порошок ZrN, полученный из порошка циркония марки ПЦрК-1, содержит 12,0 %масс. азота, 1,6 %масс. кислорода, а также вторичную фазу ZrO<sub>2</sub>, рисунок 160б. Начальные условия синтеза и характеристики продуктов синтеза приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Сравнительная характеристика порошков нитрида циркония, полученных из разного сырья

Марка порошка циркония	Начальное давление азота, МПа	Химический состав, % масс.		Вторичная фаза - интенсивность, %
		N	O	
ПЦрК-1	8,0	12,0	1,6	ZrO <sub>2</sub> - 8,5 %
ПЦЭ-ЗР	8,0	13,1	0,35	-
ZrN Донецкого завода химических реактивов	Печной способ	10,6	1,1	ZrO <sub>2</sub> - 2,5 % Zr - 3,0 % Zr <sub>2</sub> N – 2,0%

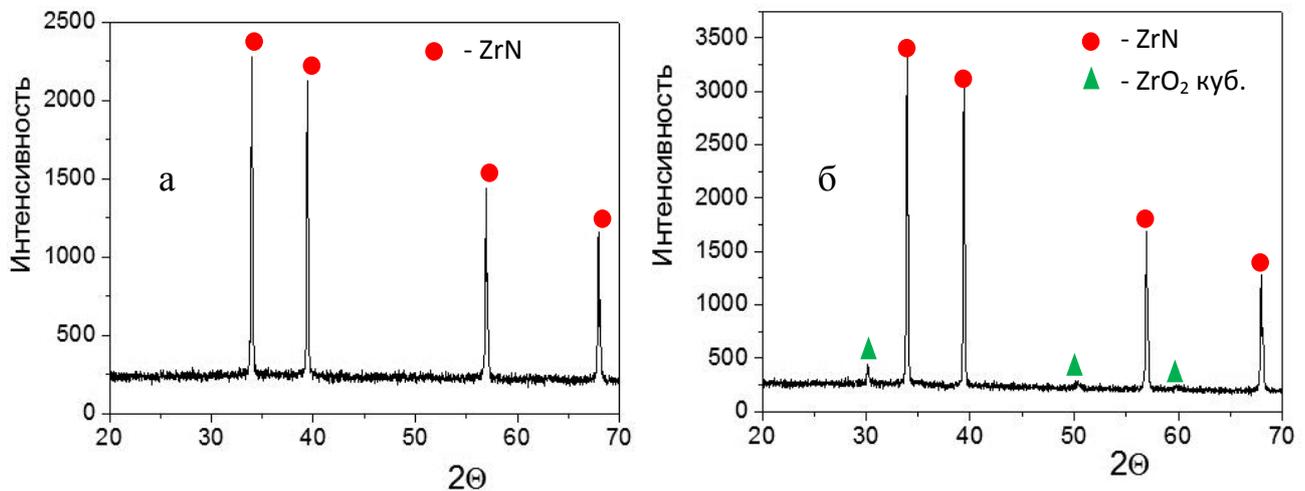


Рисунок 160 – Рентгенограммы порошков нитрида циркония, полученных в оптимальном режиме из порошка циркония марок: а) ПЦЭ-ЗР; б) ПЦрК-1

Для получения порошка нитрида циркония узкой фракции (40-50 мкм) была разработана технология переработки спёков, которая включает в себя такие операции, как дробление спёка в щековой дробилке, тонкое дробление крошки ZrN в конусной дробилке, отсев фракции 40-50 мкм, домол крупной фракции порошка нитрида циркония в шаровой мельнице. Для выполнения данных операций было использовано соответствующее оборудование: щековая дробилка ЩД-6 (рисунок 161), конусная дробилка ВКМД-6, (рисунок 162), двухситовое вибросито СВ-0,6Н с питателем ПГ-1, (рисунок 163). Для выделения требуемой фракции использовали сетки с размером ячейки 50 и 40 мкм. Подачу исходного порошка на вибросито осуществляли с помощью питателя.



Рисунок 161 – Щековая  
дробилка ЩД-6



Рисунок 162 – Конусная  
дробилка ВКМД-6



Рисунок 163 – Вибросито СВ-0,6Н с питателем ПГ-1

Для получения порошка ZrN с размером частиц менее 50 мкм проводили дополнительное измельчение фракции +50 мкм в шаровой мельнице, представляющей собой стальной барабан объемом 10 л, футерованный пластинами из карбида вольфрама (сплав ВК6). Мелющие тела - шары из карбида вольфрама (сплав ВК8) диаметром 10 мм. Установлено, что оптимальное время измельчения крупной фракции нитрида циркония в барабане составляет 15 мин. После чего производится рассев измельченного материала. После отсева крупная фракция опять возвращалась на повторное измельчение в шаровой мельнице. Таким образом, кратковременное измельчение производится несколько раз. Такой подход обеспечивает максимальный выход фракции с размером зерна 40-50 мкм. Порошок с размером частиц менее 40 мкм направляется на приготовление реакционной шихты. Морфология частиц классифицированного порошка нитрида циркония представлена монолитными, беспористыми частицами осколочной формы размером 40-50 мкм, рисунок 164. Монолитность частиц ZrN получена благодаря использованию крупнозернистого порошка циркония и высокой температуры горения, превышающей температуру плавления нитрида циркония. Отсутствие в порошке ZrN частиц размером 10 мкм и менее обеспечивает порошку хорошую сыпучесть, что важно для обеспечения равномерной подачи порошка в плазмотрон.

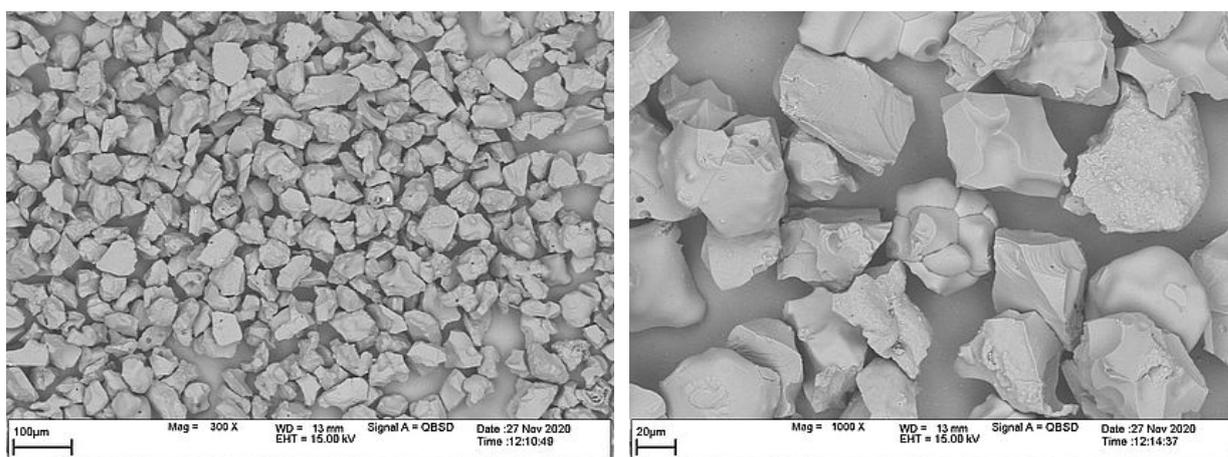


Рисунок 164 – Морфология частиц классифицированного порошка нитрида циркония, при разном увеличении

В процессе выполнения исследования, по синтезу нитрида циркония методом СВС в промышленном реакторе определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Установлено, что для получения требуемого качества нитрида циркония необходимо использовать порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР. На основе полученных результатов исследований разработана СВС технология нитрида циркония. Производительность реактора – 7 кг/синтез. Также разработана технология производства классифицированного порошка нитрида циркония узкой фракции 40-50 мкм для плазменного нанесения жаростойких покрытий. Классифицированный порошок ZrN имеет следующие характеристики:

содержание циркония – 85 – 87 %масс.;

содержание азота – не менее 13,1 %масс.;

содержание примесей – не более 0,6 %масс.;

содержание основного вещества – не менее 99 %масс.

дисперсность – 40- 50 мкм;

В ИСМАН организовано опытное производство классифицированного порошка нитрида циркония производительностью до 16 кг/месяц. Изготовлены и переданы потребителю партии порошка ZrN в количестве 240 кг. Порошок прошел успешные испытания на АО «Воткинский завод», г. Воткинск. В настоящее время осуществляются серийные поставки данного порошка потребителю. На рисунке 165 показаны упаковки по 4 кг классифицированного порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм с контрольными пробами. Разработаны технические условия ТУ 24.45.30.390-348-04860509-2017 Нитрид циркония СВС и технологическая инструкция ТИ 348-2019 Получение порошка нитрида циркония СВС.

Исследования выполнены в 2014-2015 гг. в рамках СЧ ОКР «Металлокерамика-ИСМАН» по техническому заданию АО «Композит» г. Королев, по теме: «Разработка технологических режимов и изготовление установки для производства порошка нитрида циркония».



Рисунок 165 – Упаковки с классифицированным порошком нитрида циркония

Цель работы – разработка промышленной СВС технологии получения порошка нитрида циркония для плазменного нанесения жаростойких покрытий на металл, а также изготовление опытных образцов порошков нитрида циркония. Исследования проводились с целью импортозамещения порошка нитрида циркония производства Донецкого завода химических реактивов, а также повышения качества порошка.

#### **Выводы к главе 4**

1. Проведены исследования по синтезу нитрида циркония из элементов. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Установлено, что наиболее чистый нитрид циркония образуется при использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР. Показано, что дисперсность разбавителя оказывает существенное влияние на полноту сгорания порошка циркония. Установлено, чтобы минимизировать фильтрационные затруднения и предотвратить коалесценцию циркония при горении шихт состава  $Zr+ZrN$ , необходимо, при использовании крупнодисперсного порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, применять мелкодисперсный разбавитель, а при использовании тонкодисперсного порошка циркония марки ПЦр-К-1, необходим крупнодисперсный разбавитель.

2. Впервые разработана СВС - технология нитрида циркония с содержанием основного вещества более 99 %масс. и размером кристаллитов до 100 мкм. Разработана технология получения порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм, состоящего из монокристалльных частиц, для плазменного нанесения жаростойких покрытий.

## ГЛАВА 5. Получение наноструктурированных порошков нитрида титана

### 5.1. Диаграмма состояния системы «титан-азот»

Азот с  $\alpha$ - и  $\beta$ -титаном образуют сплавы типа твердых растворов внедрения. По отношению к титану азот является  $\alpha$ -стабилизатором, повышающим температуру полиморфного превращения ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) титана [228]. Растворяясь в титане, азот повышает не только температуру его полиморфного превращения, но и температуру плавления, которая при 50 %ат. азота достигает 3290 °С, рисунок 166. При этой температуре плавится кубический нитрид титана  $TiN_x$  (фаза  $\delta$ ). Этот нитрид имеет широкую область гомогенности, которая при температуре 2350 °С находится в диапазоне от 28 до 50 %ат. N, что соответствует формулам  $TiN_{0,6}$  и  $TiN_{1,0}$  [229]. При температуре  $2020 \pm 25$  °С протекает перитектическая реакция  $Ж + (\alpha Ti) \rightarrow (\beta Ti)$ , а содержание азота изменяется от 4 до 12,5 %ат. При температуре  $2350 \pm 25$  °С протекает перитектическая реакция  $Ж + \delta \rightarrow (\alpha Ti)$ . Перитектическая горизонталь находится в интервале от 15 до 28 %ат. N [230, 231].

При температуре 2350 °С в  $\beta$ -Ti растворяется 20,5 %ат. азота. При содержании 33 %ат. азота и температуре 1050-1100 °С образуется нитрид титана  $Ti_2N$  (фаза  $\epsilon$ ).

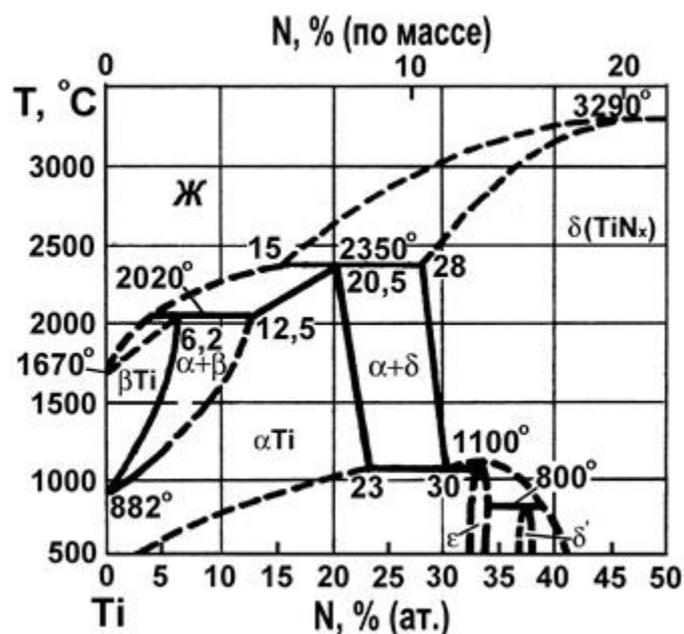


Рисунок 166 – Диаграмма состояния титан-азот [191]

Азот, как отмечено выше, повышает температуру  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения титана и снижает область существования  $\beta$ -раствора. При температуре перитектики растворимость азота в  $\beta$ -Ti составляет около 5 %ат. При температуре второй перитектики 2350 °С растворимость азота в  $\alpha$ -Ti составляет ~22 ат.%. Начиная с температуры реакции образования  $Ti_2N$ , равной 1050 °С, растворимость азота в  $\alpha$ -Ti резко снижается. При температурах 600 °С и ниже она составляет менее 10 %ат. Ограниченная растворимость азота в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане, обусловлена значительным различием атомных радиусов этих элементов, составляющим 51.5 % (атомные радиусы титана и азота равны 1.467 и 0.740 Å, соответственно). За двухфазными областями  $\alpha+\beta$  и  $\epsilon+\delta$  имеется широкая область твердых растворов титана в TiN, обозначенная областью  $\delta$ -фазы. Эта область простирается от ~30 до 50 %ат. азота, т.е. до состава моонитрида титана TiN. Область твердых растворов титана в TiN и область твердых растворов азота в TiN рассматривается как растворы внедрения с избытком атомов титана в решетке TiN и растворы внедрения с избытком атомов азота в решетке TiN [231]. Уменьшение или увеличение содержания атомов азота в TiN вызывает изменение параметра решетки TiN в одном направлении, в обоих случаях параметр решетки уменьшается [232]. Нитрид титана TiN - типичный пример образования фаз внедрения, где атомы азота расположены в октаэдрических пустотах, число их в пустотах этого типа равно числу атомов металла. Следовательно, нитрид титана стехиометрического состава имеет предельный стехиометрический состав TiN. Этому соединению, как и карбиду титана, присущи металлические свойства.

Кристаллическая структура фазы  $\delta$  относится к типу NaCl. Параметр  $a$  решетки фазы  $\delta$  зависит от степени отклонения от стехиометрии и изменяется от  $a=0,4209$  нм для 29 %ат. N до  $a=0,4246$  нм для 50 %ат. N [232]. Фаза  $\epsilon$  имеет тетрагональную решетку с параметрами:  $a=0,49445$  нм,  $c=0,30355$  нм.

## 5.2. Нитрид титана: свойства, применение, получение

Нитрид титана имеет низкое удельное электрическое сопротивление при 20 °С, равное  $22 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. С уменьшением содержания азота в нитриде титана, электрическое сопротивление возрастает. При сверхнизких температурах (менее 5,5 К) нитрид титана переходит в сверхпроводящее состояние. Твердость нитрида титана по шкале Мооса составляет 8-9 единиц. Плотность нитрида титана стехиометрического состава равна 5,2 г/см<sup>3</sup>.

Окисление порошка нитрида титана на воздухе начинается при температурах выше 700-800 °С. Компактные образцы окисляются при 1100 °С. Нитрид титана стехиометрического состава устойчив по отношению к СО, но при недостатке азота легко разлагается СО и СО<sub>2</sub>. При температуре более 300 °С нитрид титана взаимодействует с газообразным хлором, а при 600 °С с хлороводородом, с образованием TiCl<sub>4</sub>. Нитрид титана при комнатной температуре устойчив к воздействию серной, соляной, фосфорной и хлорной кислот, а также к смесям хлорной и соляной, щавелевой и серной кислот. Кипящие кислоты, соляная, серная и хлорная, слабо взаимодействуют с нитридом титана. Нитрид титана растворяется в горячих щелочных растворах с выделением аммиака. Нитрид титана устойчив к воздействию расплавов олова, висмута, свинца, кадмия, цинка. При высокой температуре нитрид титана разрушается оксидами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, SiO<sub>2</sub> и стеклом [26,233].

Нитрид титана используется для создания износостойких покрытий металлорежущего инструмента, а также для нанесения декоративных покрытий для имитации золотого цвета. Применяется как жаропрочный материал, в частности из него делают тигли для плавки металлов в бескислородной атмосфере [234-236]. Используется в микроэлектронике в качестве диффузионного барьера совместно с медной металлизацией и др. Субмикронный и нанопорошок нитрида титана используется в составе керамики на основе нитрида кремния и сиалонов для повышения твердости и прочности данных материалов [237,238].

Предложено достаточно большое количество способов получения нитрида титана. Однако основными способами получения порошков нитрида титана является карботермическое восстановление оксида титана в атмосфере азота и прямое азотирование порошка титана [112, 239]. Эти способы позволяют получать порошки нитрида титана с размером частиц до 50 мкм в промышленных масштабах. Субмикронные и нанопорошки получают методом плазмохимического синтеза [240] или из газовой фазы восстановлением паров четыреххлористого титана аммиаком при температуре 900-1000 °С [241]. Нанопорошки нитрида титана с размером частиц 15-50 нм были получены в автоклаве из смеси  $TiCl_4$ ,  $NH_4Cl$  и  $Na$  при температуре 500 °С в атмосфере азота [242]. Однородные порошки  $TiN$  со средним размером частиц 15 нм получены из  $TiCl_4$  и  $NaNH_2$  при температуре 500 °С [243]. Порошки с размером частиц 50 нм были синтезированы реакцией тетрахлорида титана с азидом натрия в автоклаве в среде бензола в течение 8 ч при температуре 350-380 °С. [244]. При восстановлении оксида титана магнием в присутствии хлористого аммония в автоклаве при температуре 650 °С формировались частицы нитрида титана размером 20-40 нм объединенные в агломераты [245]. Нанокристаллический порошок нитрида титана был получен прямым восстановлением двуоксида титана в токе аммиака при температурах 700-1100 °С. Размер частиц изменялся от 20 до 72 нм [246]. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитрид титана впервые был получен при сжигании порошков титана в атмосфере азота [1,2,3,55]. Ввиду высокой температуры синтеза (2200-2500 °С) нитрид титана формировался в виде пористых спёков состоящих из спеченных кристаллитов размером до 100 мкм. Методом СВС-Аз. были получены наноструктурированные порошки нитрида титана с частицами нановолокнистой структуры с диаметром волокон 50-100 нм и нанокристаллической структурой со средним размером кристаллитов 100-200 нм. Для их получения в качестве азотируемого агента был использован не порошок титана, а гексафтортитанат аммония, а в качестве азотирующего реагента азид натрия. В этом случае, процесс образова-

ния нитрида титана проходил в газовой фазе при температурах 710-1080 °С [247,248].

Анализ литературных данных показывает, чтобы синтезировать нанопорошки нитрида титана, необходимо создать низкотемпературные условия синтеза (500-900 °С), а восстановление и азотирование источника титана проводить на молекулярном уровне, то есть в газовой фазе, либо в среде инертного растворителя.

В связи с этим, для получения субмикронных и нанопорошков нитрида титана в промышленных масштабах используют технологии плазмохимического синтеза и осаждения из газовой фазы. Одним из вариантов получения субмикронных порошков является синтез и измельчение наноструктурированного порошка нитрида титана, полученного методом СВС. Данный подход является более простым с точки зрения технологии и не требует специального оборудования. Для получения субмикронного или нанопорошка нитрида титана методом СВС необходимо получить кристаллиты TiN соответствующего размера. Для этого необходим иной подход к СВС нитрида титана, который заключается в снижении температуры горения реакционной смеси и создании реакционной атмосферы в реакторе. Известно, что использование газифицирующихся добавок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ ) при СВС, таких соединений как нитрид алюминия и нитрид кремния, позволяет существенно снизить температуру горения и получать продукты синтеза с более тонкой микроструктурой [249,250]. Такой же подход был использован при разработке процесса получения наноструктурированного порошка нитрида титана методом СВС.

### **5.3. Закономерности СВС наноструктурированного порошка нитрида титана**

Использование метода классического СВС нитрида титана из смеси порошков Ti+TiN под давлением азота не позволяет получить наноразмерные порошки нитрида титана, так как из-за высокой температуры синтеза, более 2200°С, формируются кристаллиты размером 10-30 мкм, а сам продукт синтеза



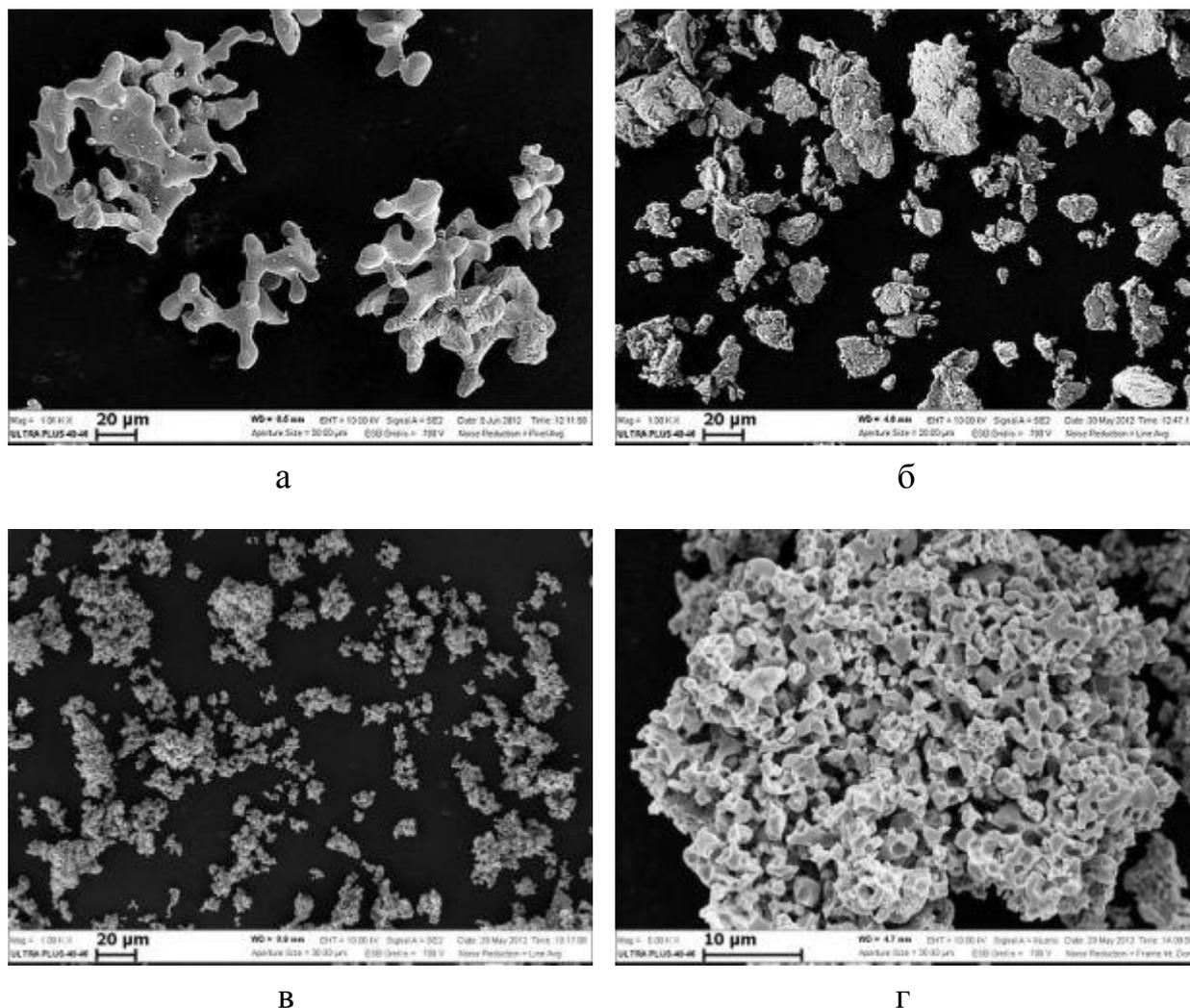


Рисунок 168 – Морфология порошков титана: а) ПТМ; б) ПТХ7-1; в) ТМ-2; г) ТМ-2 при большем увеличении

Смешивание сухих компонентов шихты проводили в барабане в течение 30 минут без использования мелющих тел. Масса навески 0,5 кг. Шихту насыпной плотности помещали в графитовую лодочку. Эксперименты проводили в СВС реакторе объемом 30 л. Термодинамические расчеты показали, что приемлемый диапазон температуры горения смеси  $Ti+NH_4Cl+0,5N_2$  может быть реализован при содержании  $NH_4Cl$  от 40 до 60 %масс, рисунок 169. Таким образом, для экспериментов использовали реакционные смеси состава  $Ti+NH_4Cl$  с содержанием  $NH_4Cl$  40, 50, 60 %масс. Начальное давление азота составляло 0,6 МПа. При горении порошков титана в присутствии хлористого аммония при низком давлении азота продукт синтеза образуется в виде мягких, легкоразрушаемых,

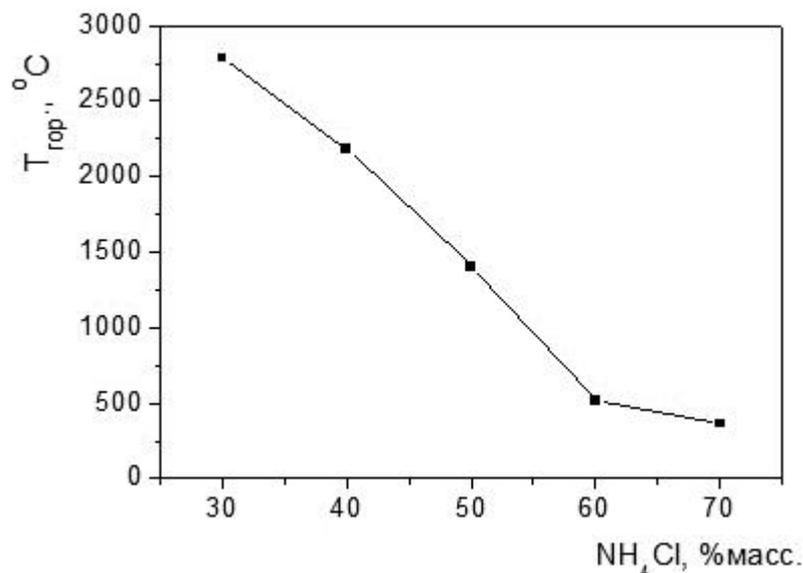


Рисунок 169 – Расчетная температура горения смесей Ti+NH<sub>4</sub>Cl в азоте

пористых спёков. Мягкость спёков возрастает с увеличением доли NH<sub>4</sub>Cl в шихте. Цвет продуктов синтеза меняется от желтого при 40 %масс. NH<sub>4</sub>Cl до черного для 60 %масс. NH<sub>4</sub>Cl. На стенках реактора и реакционной лодочки оседает налет черного цвета при содержании Ti 60 %масс. в шихте, темно-зеленого цвета при 50% Ti и белого цвета - при 40% Ti. РФА налетов показал наличие хлористого аммония и нитрида титана в образцах, полученных при содержании 60 и 50 %масс. Ti в шихте. В налете белого цвета присутствовал только хлористый аммоний. Масса налета составляла 5-10 %масс. от массы навески шихты. Наличие фазы нитрида титана в налете, свидетельствует о реакции синтеза TiN в газовой фазе, которая происходит при взаимодействии частиц титана с продуктами разложения хлористого аммония по реакциям:



Следует отметить, что при извлечении лодочки с охлажденным спёком из реактора, сразу после открытия реактора, наблюдалось самовоспламенение продуктов синтеза, которое сопровождалось выделением дыма белого цвета и появления очагов горения ярко-желтого цвета. Чтобы предотвратить самовос-

пламенение, лодочку со спёком извлекали из реактора через 15-20 минут после открытия реактора. Во время выдержки в реакторе, происходила пассивация продуктов синтеза кислородом воздуха.

Измерение температур горения смесей порошков титана и хлористого аммония показало, что на температуру горения влияет примесь кислорода. Наибольшие температуры горения зафиксированы при горении шихты из наиболее чистого порошка титана марки ПТМ. Наименьшие температуры горения зафиксированы при горении шихты на основе порошка титана марки ТМ-2, наиболее загрязненного примесью кислорода, рисунок 170.

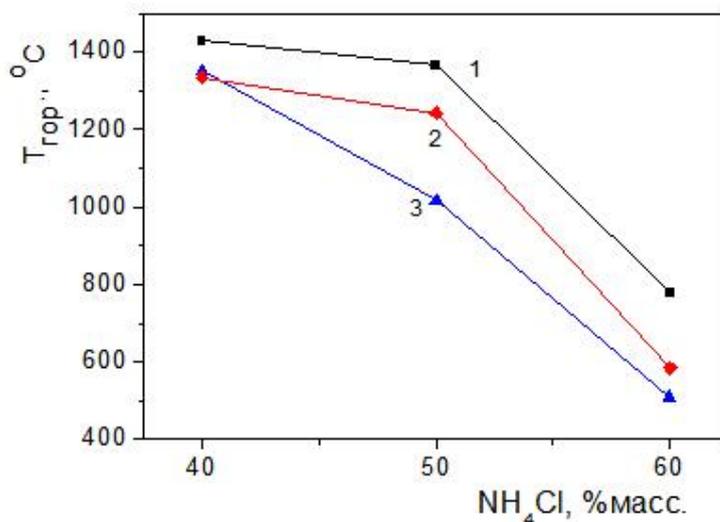


Рисунок 170 – Изменение температуры горения смесей  $\text{Ti}+\text{NH}_4\text{Cl}$  в азоте в зависимости от содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для порошков титана марок: 1-ПТМ; 2- ПТХ 7-1; 3-ТМ-2

Скорость горения снижается с увеличением доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте (рисунок 171) и существенно зависит от морфологии порошков титана. При содержании 40 и 50 % масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  наибольшая скорость горения у смесей на основе порошка титана марки ТМ-2, который имеет более развитую поверхность по сравнению с порошками титана марок ПТХ 7-1 и ПТМ. Однако при достижении предела по горению (60 % масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), скорости горения выравниваются. Но, тем не менее, температура горения шихт на основе порошка титана марки ТМ-2 ниже, по сравнению с порошком марки ПТМ, из-за высокого содержания примеси кислорода (3,5 % масс.).

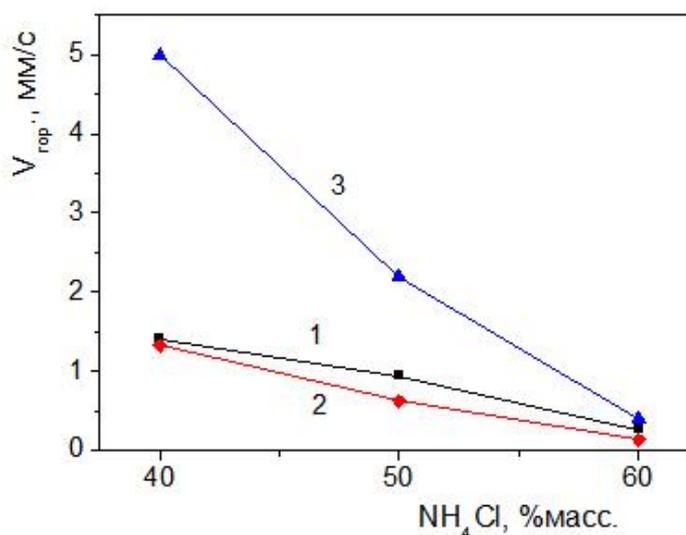


Рисунок 171 – Изменение скорости горения смесей  $\text{Ti}+\text{NH}_4\text{Cl}$  в азоте в зависимости от содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для порошков титана марок: 1-ПТМ; 2- ПТХ 7-1; 3-ТМ-2

Температурные профили существенно отличаются между собой в зависимости от марки порошка титана, рисунок 172. При горении порошка титана марки ТМ-2, который имеет тонкое строение микроструктуры, наблюдается быстрый рост температуры, достижение максимального значения и охлаждение, рисунок 172а. Сгорание частиц титана происходит в волне горения. При содержании в шихте 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  возникает узкая зона догорания. По мере увеличения размера структурной единицы частиц порошка титана (ПТМ, ПТХ 7-1), зона догорания появляется при содержании 40 и 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , рисунок 172б. Наиболее широкая зона догорания у порошка марки ПТМ с удельной поверхностью  $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , рисунок 172в., поскольку размер структурной единицы порошка титана марки ПТМ (рисунок 168а) приблизительно в 10 раз больше размера структурной единицы порошка титана марки ТМ-2, (рисунок 168в).

Установлено, что температуры горения составов, содержащих 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , превышают расчетную температуру горения, (рисунок 170). Это связано с реализацией механизма горения. Можно предположить, что в зоне прогрева происходит испарение (сублимация) хлористого аммония без разложения, а затем азотирование титана продолжается в режиме догорания, в результате чего температура горения повышается выше расчетной. Температура горения составов, содержащих 40 и 50 %масс  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ниже расчетной, что, объясняется

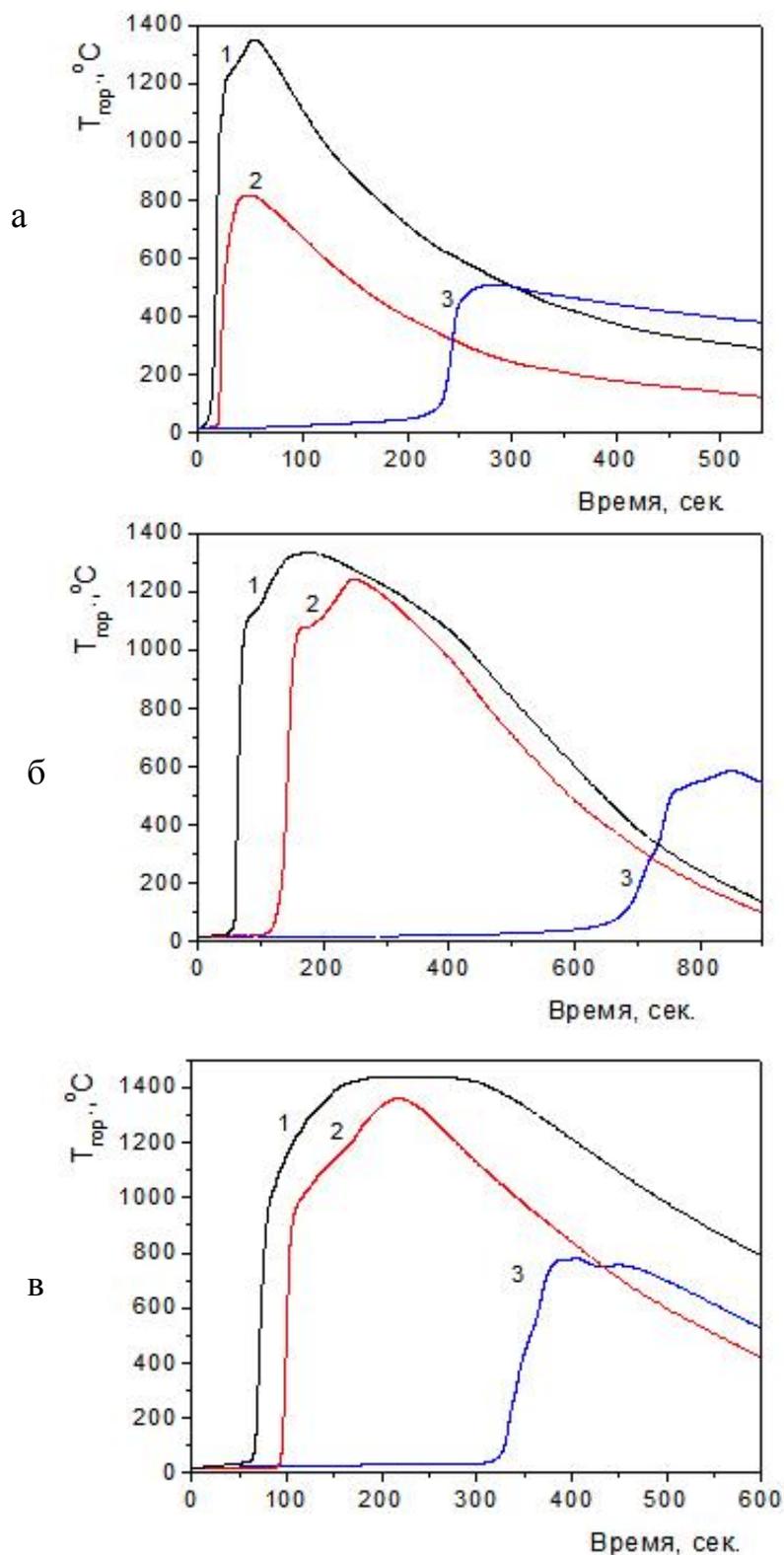


Рисунок 172. Температурные профили горения смесей  $\text{Ti}+\text{NH}_4\text{Cl}$  в азоте различного состава по титану для порошка титана марок: а) ТМ-2; б) ПТХ 7-1; в) ПТМ. 1 - 60 %масс. Ti; 2 - 50 %масс. Ti; 3 - 40 %масс. Ti

протеканием дополнительных эндотермических реакций разложения хлористого аммония (34) и взаимодействия хлороводорода с титаном (35). Таким обра-

зом, температура горения выше у более чистого по кислороду порошка титана. Скорость горения выше у порошка титана с более развитой поверхностью. Следовательно, на температуру и скорость горения помимо  $\text{NH}_4\text{Cl}$  оказывают влияние такие параметры порошков титана, как морфология частиц и примесь кислорода. Изучение продуктов синтеза показало, что при увеличении доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте происходит рост удельной поверхности синтезированного нитрида титана, рисунок 173, что обусловлено значительным снижением температуры синтеза от 1400 до 500 °С, рисунок 174. Причиной увеличения удельной поверхности является изменение морфологии нитрида титана.

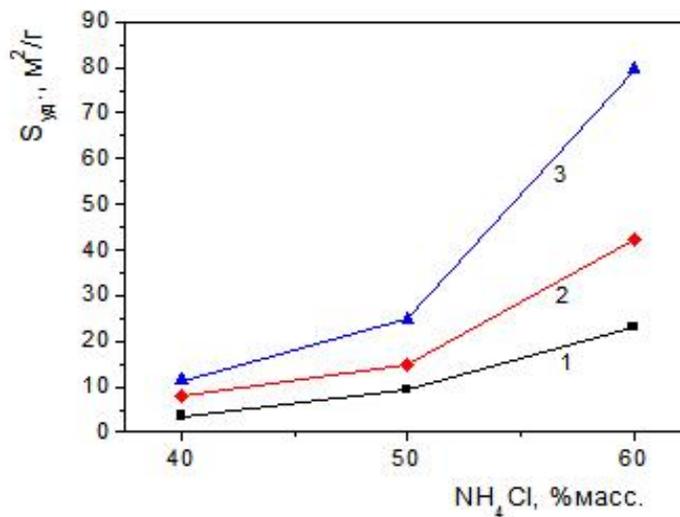


Рисунок 173 – Изменение удельной поверхности нитрида титана в зависимости от содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 1-ПТМ; 2- ПТХ 7-1; 3-ТМ-2

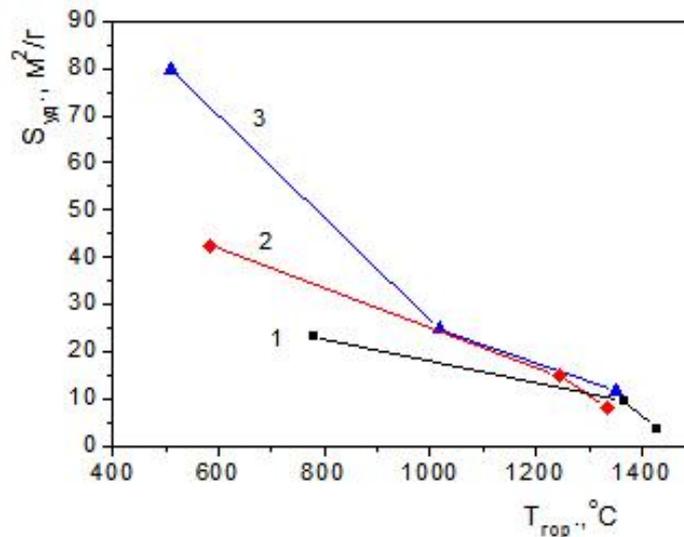


Рисунок 174 – Зависимость удельной поверхности нитрида титана от температуры синтеза. 1-ПТМ; 2- ПТХ 7-1; 3-ТМ-2

Методом электронной микроскопии установлено, что продукты синтеза, полученные из смеси, содержащей 40 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и порошков титана с похожей морфологией (ПТМ и ПТХ7-1) представляют собой полые наноструктурированные частицы нитрида титана, повторяющие форму частиц исходного порошка титана, но состоящие из ограниченных частиц нитрида титана равноосной формы размером 100-500 нм, рисунок 175. При увеличении доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте до 50%масс. удельная поверхность наноструктурированных порошков  $\text{TiN}$  возрастает, а размер структурной единицы снижается до 50-200 нм, рисунок 176. Микроструктура порошков  $\text{TiN}$ , полученных из порошка титана марки ТМ-2 с 40 и 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  представляет собой дендритные структуры с разветвленной поверхностью, состоящие из частиц равноосной формы размером 200 и 100 нм соответственно, рисунок 177.

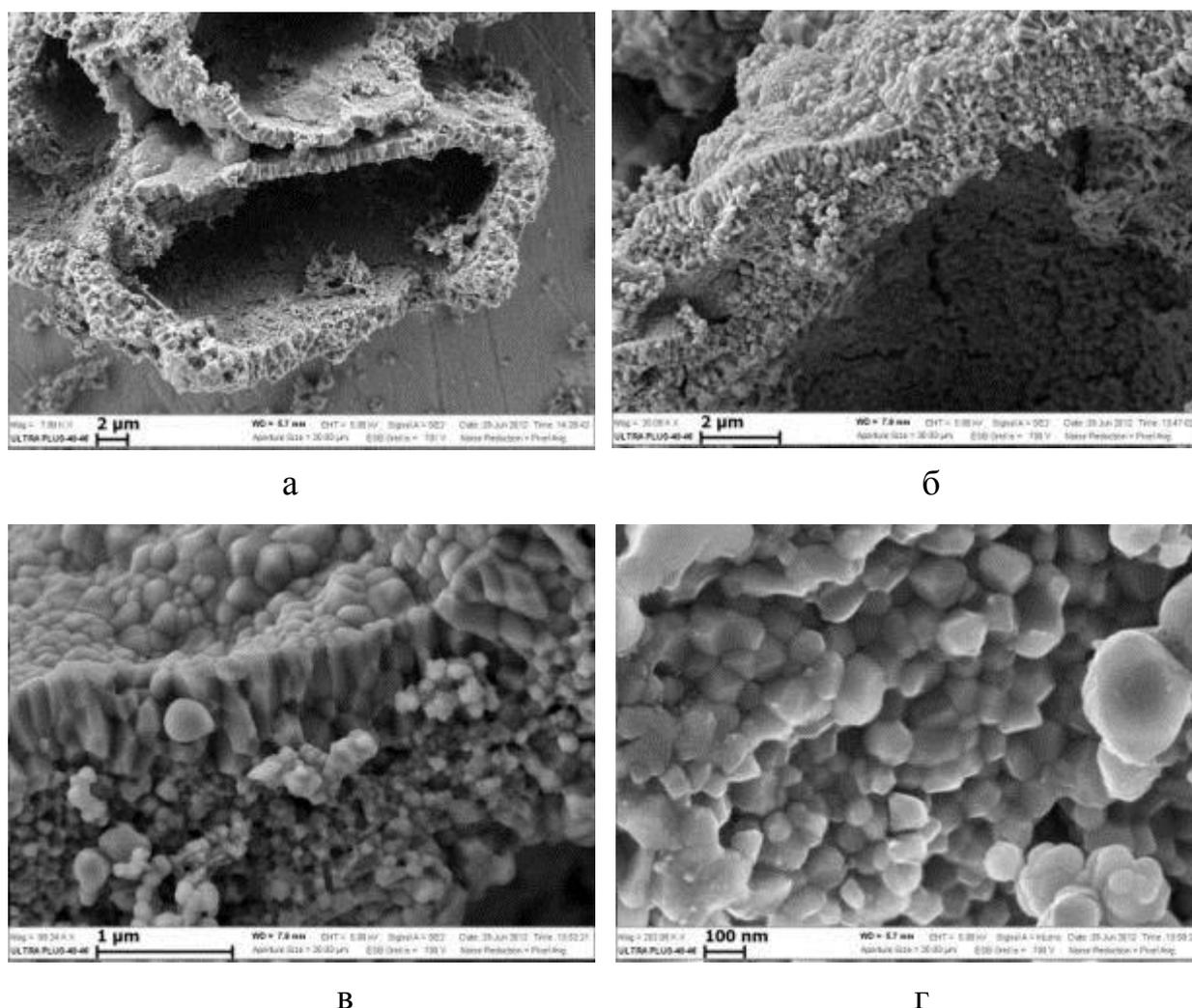
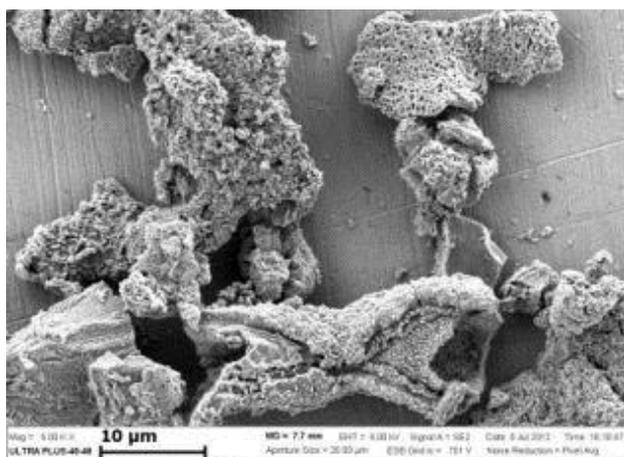
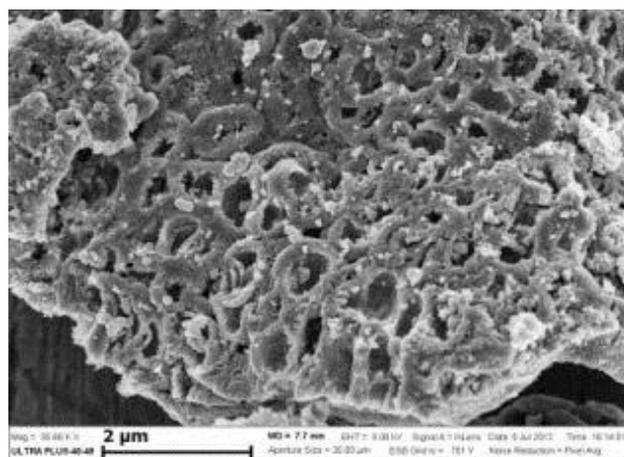


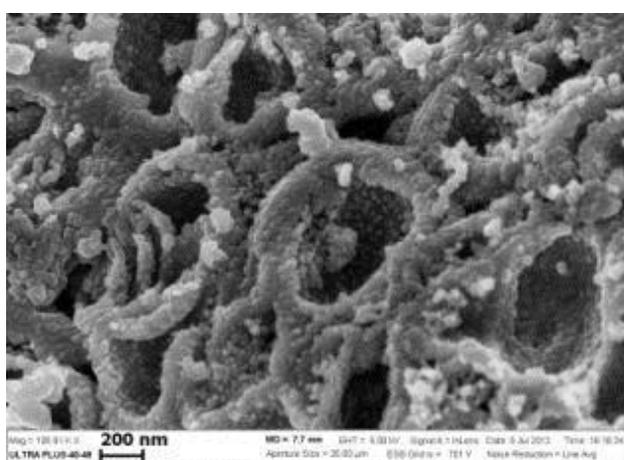
Рисунок 175 – Микроструктура наноструктурированных частиц  $\text{TiN}$  при разном увеличении, полученных с 40 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$



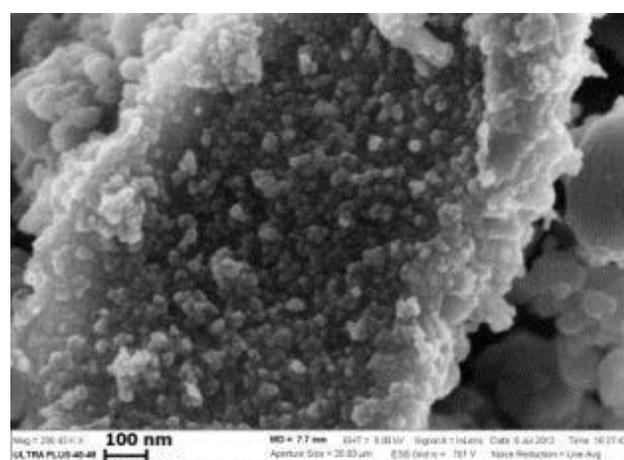
а



б

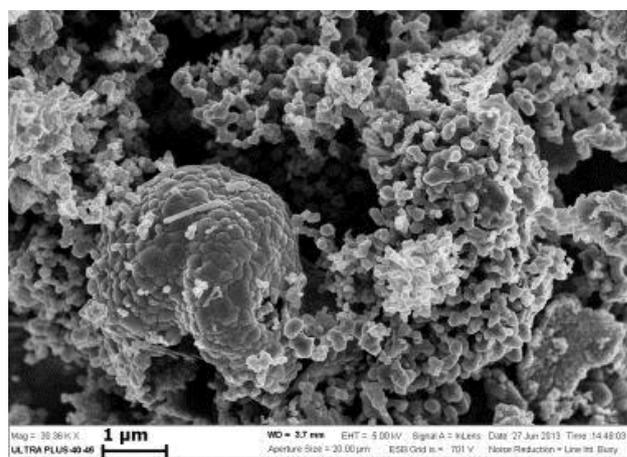


в

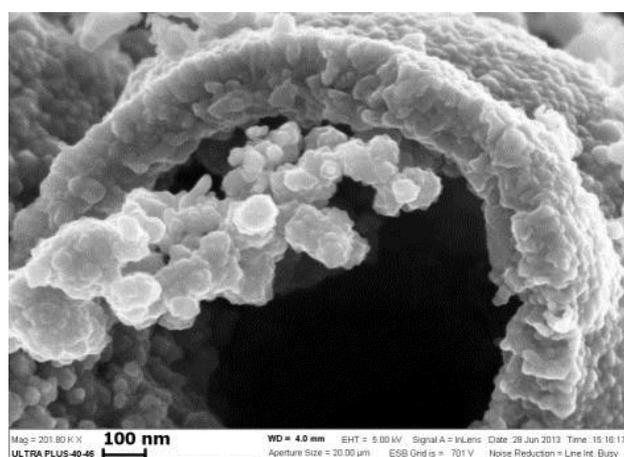


г

Рисунок 176 – Микроструктура наноструктурированных частиц TiN при разном увеличении, полученных с 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$



а



б

Рисунок 177 – Микроструктура наноструктурированных частиц TiN полученных из порошка титана марки ТМ-2. а) 40 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; б) 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Такие структуры TiN формируются благодаря исходной морфологии порошка титана, рисунок 168. При увеличении доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте до 60 %масс. изменяется характер структуры продуктов синтеза для всех марок используемого порошка титана. В процессе азотирования характерно образование многочисленных трещин на частице TiN или расслоение, рисунок 178. Формируются не наноструктурированные частицы, а нанопористые слоистые частицы нитрида титана. Толщина слоя составляет около 100 нм, размер пор между слоями также около 100 нм, рисунок 178б.

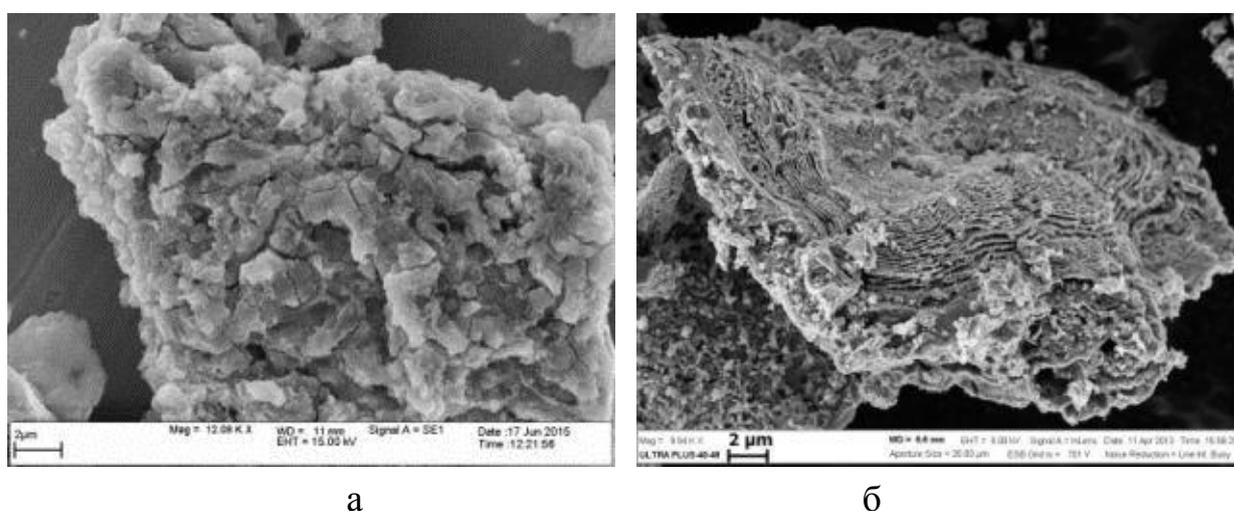
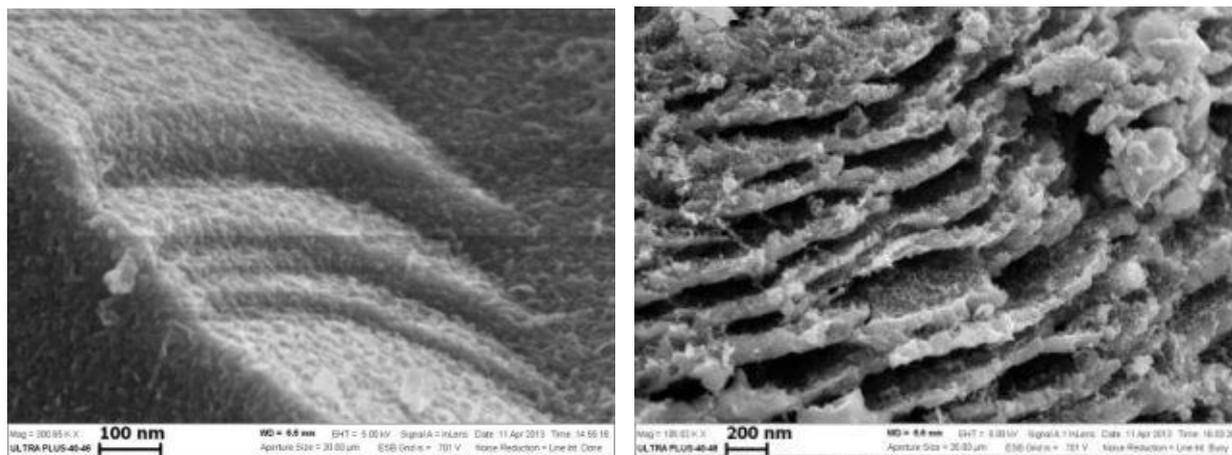


Рисунок 178 – Микроструктура частиц нитрида титана, полученных с 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . а) растрескивание частиц TiN; б) расслоение частиц TiN

Причиной образования трещин и расслоения частиц нитрида титана, видимо, является увеличение объема, образовавшегося TiN на 8% по отношению к объему исходной частицы титана в процессе азотирования. Изучение трещины в частице TiN при увеличении  $\times 300000$  показало, что рельеф поверхности представлен структурными единицами размером 10-15 нм, рисунок 179. Взаимодействие частиц титана с азотом в присутствии хлористого аммония, видимо, происходит в режиме реакционной диффузии. В зоне прогрева при повышении температуры до  $400^\circ\text{C}$  происходит газификация хлористого аммония, начинается растворение оксидной пленки и химическая активация поверхности частиц титана.



а

б

Рисунок 179 – Микроструктура поверхности частиц нитрида титана, полученных с 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . а) поверхность трещины, увеличение  $\times 300000$ ; б) поверхность расслоенной частицы, увеличение  $\times 100000$

Происходит нарушение структуры поверхностной пленки, в результате чего взаимодействие титана с азотом интенсифицируется, что повышает скорость азотирования частиц титана в несколько раз [251]. При температуре  $650\text{-}700^\circ\text{C}$  диффузия азота в титан резко активизируется [252]. Константа скорости азотирования возрастает в 10 раз [253]. Азотирование проходит в режиме реакционной диффузии по дефектам кристаллического строения частиц титана. Реализация данного механизма приводит к образованию наночастиц нитрида титана [254-256].

Таким образом, удельная поверхность и размер структурной единицы наноструктурированных порошков нитрида титана зависят от удельной поверхности исходного порошка титана и содержания газифицирующейся добавки, которая определяет температуру горения реакционной смеси. Наибольшая удельная поверхность порошков нитрида титана была достигнута при использовании порошка титана марки ТМ-2 с развитой поверхностью и дендритной микроструктурой частиц. В изученном диапазоне концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  были получены наноструктурированные порошки нитрида титана с удельной поверхностью до  $79,6\text{ м}^2/\text{г}$ . Наноструктурированные частицы  $\text{TiN}$  сохраняют форму исходной частицы титана и состоят из плотноупакованных

микро- и наночастиц нитрида титана. Удельная поверхность наноструктурированных порошков нитрида титана, полученных из шихты с 40 и 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , хорошо согласуется с размерами кристаллитов, из которых они состоят. Однако, удельная поверхность наноструктурированных порошков  $\text{TiN}$ , полученных из шихты с 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гораздо ниже предполагаемой и не согласуется с размером кристаллитов. Исходя из строения микроструктуры данных порошков  $\text{TiN}$ , можно заключить, что удельная поверхность в данном случае определяется не размером структурной единицы (кристаллита), а количеством и размером микро- и нанопор в наноструктурированных частицах.

Налет ( $\text{TiN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), осевший на поверхность лодочки и стенки реактора, был отмыт в холодной воде от хлористого аммония, отфильтрован и промыт водой и ацетоном. На рисунке 180 показана морфология частиц нитрида титана, выделенного из налета, который оседал на холодных частях лодочки и стенках реактора. Как видно из рисунка 180 частицы  $\text{TiN}$  синтезированные через газовую фазу не являются наноструктурированными, а представляют собой агломераты, состоящие из отдельных частиц равноосной формы размером 50-100 нм. Удельная поверхность такого порошка составила  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ .

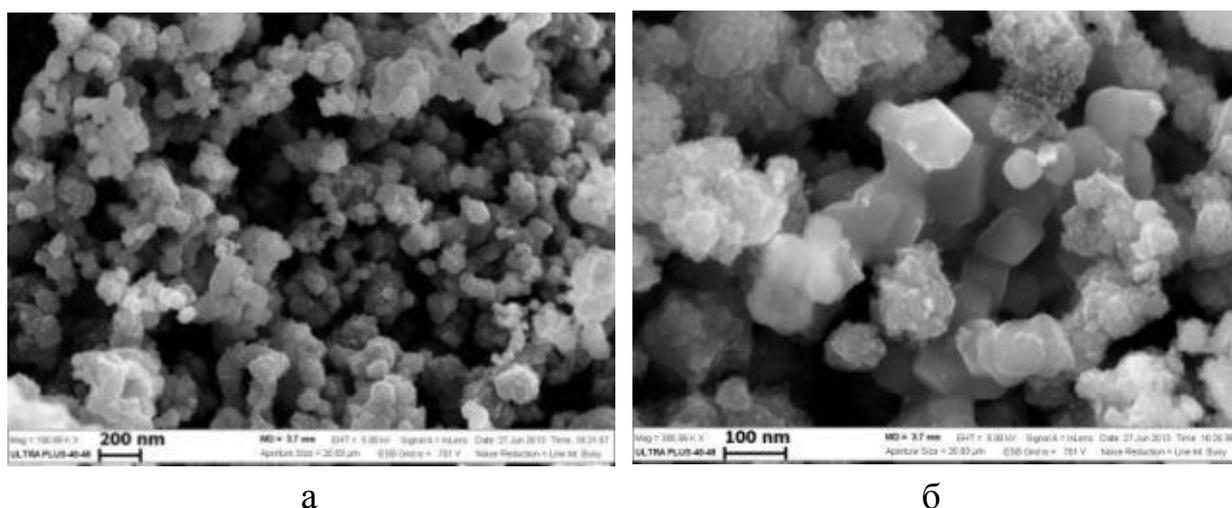


Рисунок 180 – Морфология частиц нитрида титана, выделенных из налета, при разном увеличении

### Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Анализ рентгенограмм показал, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте происходит уширение линий спектра для всех образцов нитрида титана, рисунок 181. Причиной такого явления может служить возникновение дефектов в кристаллической решетке нитрида титана или уменьшение размера зерна. Поскольку деформационному воздействию синтезированные порошки нитрида титана не подвергались, то причиной уширения является уменьшение размера зерна. Наиболее сильное уширение наблюдалось у образца TiN, полученного при минимальной температуре синтеза ( $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) из порошка титана

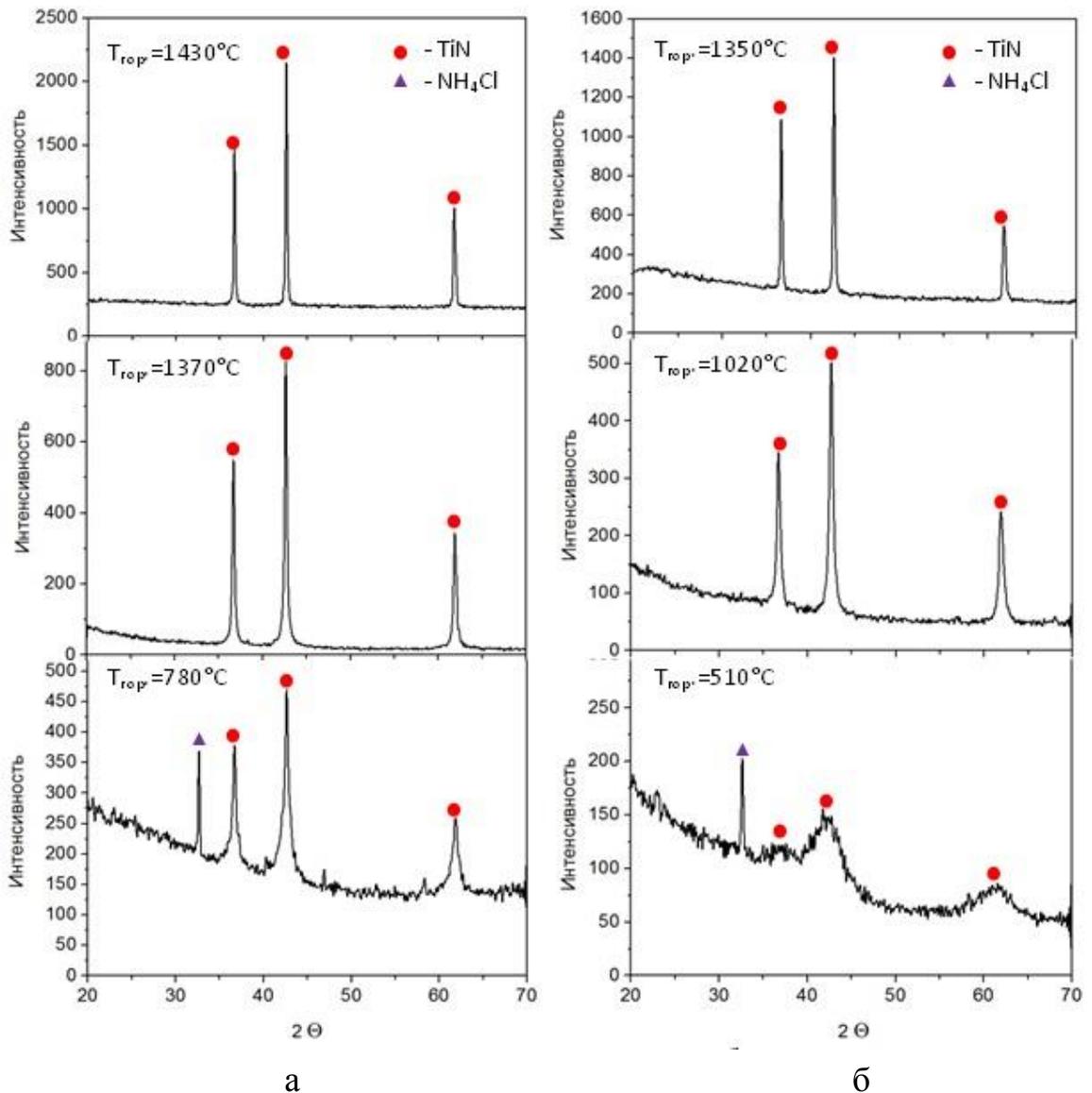


Рисунок 181 – Уширение линий спектра наноструктурированных порошков нитрида титана, полученных из разных исходных порошков титана.

а) ПТМ; б) ТМ-2

марки ТМ-2. Минимальное уширение линий спектра у TiN, синтезированного с 60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $T_{\text{гор}} = 780\text{ }^\circ\text{C}$ ) из порошка титана марки ПТМ. Аналогичное уширение линий спектра наночастиц нитрида титана показано в работе [257]. Размер частиц нитрида титана, полученных исследователями в интервале температур 700-1000  $^\circ\text{C}$  составил 7-20 нм. Похожие результаты также получены в работе [258]. При температуре 1000-1200  $^\circ\text{C}$  были синтезированы частицы нитрида титана со средним диаметром 26-43 нм.

Проведены расчеты области когерентного рассеивания (ОКР), которая может характеризовать размер кристаллитов, из которых состоят наноструктурированные частицы нитрида титана.

В результате обработки экспериментального профиля линий спектра были получены значения углового положения ( $2\theta$ ), интенсивности ( $I$ ) и полуширины рефлексов ( $w$ ). Для учета инструментального уширения линий использовался эталон  $\text{LaB}_6$  (SRM 660A). Из-за отсутствия деформационного воздействия вклад микронапряжений в уширение линий нитрида титана не учитывался. Расчет был сделан в предположении влияния на уширение линий только размеров области когерентного рассеивания (ОКР). Расчет размера ОКР проводился по формуле Шерера.

На рисунке 182 показана зависимость рассчитанных размеров ОКР ча-

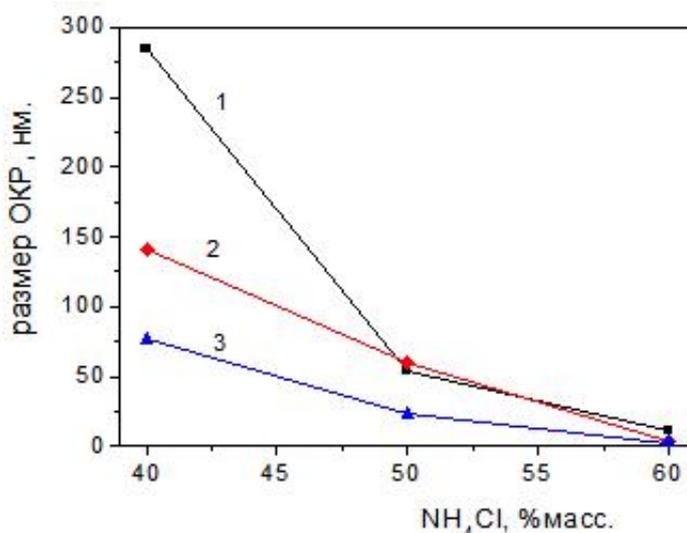


Рисунок 182 – Зависимость рассчитанных размеров ОКР нитрида титана от количества добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходной шихте из титана марок: 1-ПТМ; 2- ПТХ 7-1; 3-ТМ-2

стиц нитрида титана от количества добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходной шихте. Из рисунка видно, что характер зависимостей одинаков для всех используемых марок титана – размер ОКР уменьшается при увеличении содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходной шихте. Следует отметить значительную разницу в размерах ОКР частиц нитрида титана для разных марок титана (75 нм для ТМ-2 и 285 нм для ПТМ) при минимальном содержании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходной шихте. Поскольку разница в температуре горения между крайними показателями небольшая ( $100^\circ\text{C}$ ), то причиной значительной разницы ОКР является морфология частиц исходных порошков титана. У наноструктурированных частиц  $\text{TiN}$ , полученных из порошка титана с высокой удельной поверхностью (ТМ-2), величина ОКР в четыре раза меньше, чем у частиц  $\text{TiN}$ , полученных из порошка ПТМ. Однако при увеличении доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до 60 %масс., минимальный размер ОКР для всех марок титана сближается и составляет 3 нм для ТМ-2 и 12 нм для ПТМ, но разница ОКР сохраняется. Полученные значения ОКР очень хорошо коррелируют с размерами кристаллитов, определенных по фотографиям микроструктуры (рисунки 175-179) и значениям удельной поверхности для составов с 40 и 50 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Размер ОКР и размеры кристаллитов, определенных по фотографиями микроструктуры образцов, полученных из шихты с содержанием 60%масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , также хорошо согласуются. Однако удельная поверхность этих порошков значительно ниже, чем должна быть при таких размерах кристаллитов. Данный результат также подтверждает, что удельная поверхность наноструктурированного порошка  $\text{TiN}$ , полученного в интервале температур  $510\text{-}780^\circ\text{C}$ , определяется не размером структурной единицы (кристаллита), а количеством и размером микро- и нанопор в наноструктурированных частицах.

### **Химический состав продуктов синтеза**

Изучение химического состава продуктов синтеза, показало, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте, содержание азота снижается. Одновременно наблюдалось увеличение содержания примеси кислорода в порошках нитрида титана. При содержании 40 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в шихте, наибольшее содер-

жание азота (21,9 %масс.) было обнаружено в нитриде титана, полученном из наиболее чистого по кислороду порошка титана марки ПТМ. Минимальное содержание азота (18,4 %масс.) зафиксировано в нитриде титана, полученном из порошка титана марки ТМ-2, в котором содержание кислорода составляло 3,5 %масс. При содержании 60 %масс  $\text{NH}_4\text{Cl}$  происходит значительное снижение содержания азота и увеличение содержания примеси кислорода. Это происходит в связи с частичным окислением наночастиц нитрида титана на воздухе при пассивации. Также причиной возрастания примеси кислорода может быть частичный гидролиз  $\text{TiN}$  при его отмывке в воде. Основные характеристики исходного сырья и характеристика продуктов синтеза представлены в сводной таблице 28.

Таблица 28 – Условия синтеза, характеристики сырья и продуктов синтеза

Со- дер- жа- ние $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %масс.	Порошок титана марки ТМ-2				Порошок титана марки ПТХ-7				Порошок титана марки ПТМ			
	Суд=7,0 м <sup>2</sup> /г О <sub>2</sub> -3,5%масс.				Суд=3,0 м <sup>2</sup> /г О <sub>2</sub> -2,5%масс.				Суд=0,6 м <sup>2</sup> /г О <sub>2</sub> -0,5%масс.			
	Температуры синтеза и характеристики $\text{TiN}$											
	Тгор. °С	Суд. м <sup>2</sup> /г.	N % масс.	O % масс.	Тгор. °С	Суд. м <sup>2</sup> /г.	N % масс.	O % масс.	Тгор. °С	Суд. м <sup>2</sup> /г.	N % масс.	O % масс.
40	1351	11,4	18,4	4,9	1335	8,9	19,2	2,5	1430	3,6	21,9	0,6
50	1017	24,8	17,0	6,0	1243	17,8	17,8	5,3	1366	9,3	20,2	1,5
60	510	79,6	10,6	20,0	585	32,3	12,4	16,5	780	23,0	18,2	7,8

Определен параметр  $a$  КР наиболее чистых наноструктурированных порошков нитрида титана, полученных из порошка титана марки ПТМ. Установлено, что параметр  $a$  одинаков для всех образцов (40-50-60 %масс.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и составляет  $a=4,241\text{Å}$ , что соответствует формуле  $\text{TiN}$ . Таким образом, в интервале температур горения 1430-780 °С в присутствии хлористого аммония осуществляется полное азотирование порошков титана. Уменьшение содержания азота и возрастание примеси кислорода связано с окислением наночастиц  $\text{TiN}$  на воздухе и частичным гидролизом при отмывке от  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Для получения порошка нитрида титана проводили измельчение наноструктурированного порошка TiN, полученного из наиболее чистого порошка титана марки ПТМ с 50% NH<sub>4</sub>Cl. Измельчение проводили в шаровой мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 часов. После измельчения был получен порошок нитрида титана с удельной поверхностью 18,2 м<sup>2</sup>/г и содержанием азота 19,8 %масс. Морфология частиц порошка представлена частицами равноосной формы, рисунок 183. Средний диаметр частиц, d<sub>50</sub>=1,0 мкм, рисунок 184. Однако, учитывая, что используемый лазерный седиментограф измерял и рассчитывал распределение частиц по размерам начиная с 0,2 мкм, то реально, с учетом фракции менее 0,2 мкм, средний размер частиц порошка TiN значительно меньше 1,0 мкм.

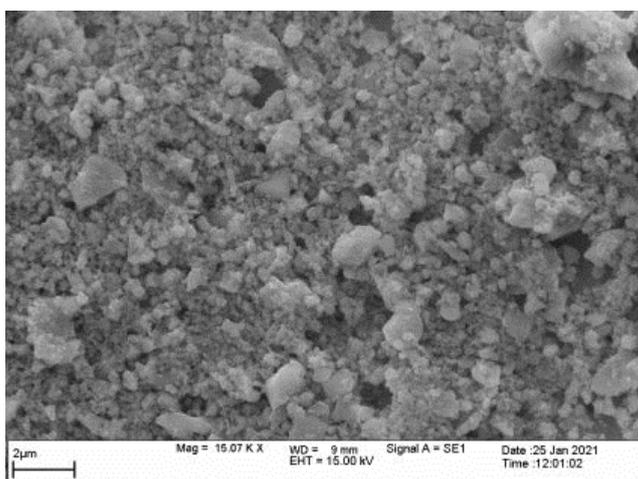


Рисунок 183 – Морфология частиц порошка нитрида титана после измельчения наноструктурированного порошка TiN в изопропиловом спирте в течение 10 часов

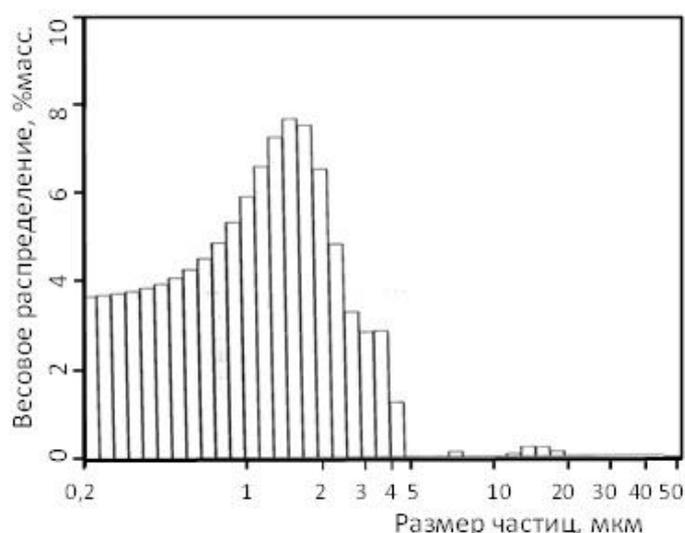


Рисунок 184 – Распределение частиц нитрида титана после измельчения наноструктурированного порошка TiN в изопропиловом спирте в течение 10 часов

Изучено влияние полученного субмикронного порошка нитрида титана на свойства сиалоновой керамики. Методом электроимпульсной консолидации порошка  $\beta$ - $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  с 20-40 %масс. порошка  $\text{TiN}$  удалось получить высокоплотную композиционную керамику  $\text{SiAlON-TiN}$  при температуре спекания  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  с относительной плотностью 96 %. Увеличение относительной плотности данных материалов, привело к возрастанию прочности на 40 % относительно керамики из чистого сиалона, полученной в тех же условиях [259-261].

### **Выводы к главе 5**

1. Изучено влияние хлористого аммония на горение порошков титана в азоте. Экспериментально установлено, что в присутствии хлористого аммония возможно реализовать синтез нитрида титана в режиме горения при температурах до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, что при горении порошков титана совместно с хлористым аммонием продукт синтеза формируется в виде наноструктурированных или нанопористых слоистых частиц нитрида титана. Установлено, что величина удельной поверхности наноструктурированного порошка нитрида титана зависит от морфологии частиц исходного порошка титана и содержания газифицирующей добавки. Установлено, что наноструктурированные порошки, полученные в системе  $\text{Ti}+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{N}_2$  с содержанием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  50-60 %масс, обладают высокой химической активностью, поэтому требуют специальных условий для работы с ними.
2. Впервые разработана методика синтеза наноструктурированного порошка нитрида титана методом СВС. Разработана методика получения субмикронного порошка нитрида титана.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработаны научные и технологические основы получения порошков нитрида алюминия методом СВС. Установлено, что при горении смесей порошков состава  $Al+AlN$  под давлением азота удельная поверхность и, соответственно, размер частиц нитрида алюминия зависят от содержания порошка алюминия в шихте, и определяется температурой синтеза. Установлено, что введение в состав шихты газифицирующихся добавок ( $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ) позволяет влиять на температурный режим синтеза, морфологию и химический состав нитрида алюминия. Показано, что при введении в состав шихты фтористого аммония содержание примеси кислорода, растворенной в структуре нитрида алюминия, уменьшается.
2. Разработаны СВС-технологии порошков нитрида алюминия с содержанием основного вещества до 99,2 %масс. для различных областей применения. Впервые разработана СВС технология субмикронного порошка нитрида алюминия с удельной поверхностью до  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Организовано опытное производство порошков нитрида алюминия различного назначения объемом 1500 кг/год. Впервые разработана СВС технология композиционных порошков состава  $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$  для спекания теплопроводящей диэлектрической керамики. Получены образцы керамики с теплопроводностью  $200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .
3. Впервые разработана СВС-технология нитрида кремния с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью  $9-12 \text{ м}^2/\text{г}$  и содержанием альфа-фазы 96-98 %масс. Показано, что синтез  $\alpha$ -модификации нитрида кремния можно осуществить при снижении в составе шихты газифицирующихся добавок ( $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ) до 2 %масс.
4. Показано, что при использовании классифицированных порошков кремния альфа фазу нитрида кремния можно синтезировать без применения газифицирующихся добавок. Впервые разработана СВС-технология нитрида кремния без использования газифицирующихся добавок с содержанием альфа-фазы 96-98 %масс. и удельной поверхностью  $8-9 \text{ м}^2/\text{г}$ . Впервые

разработана СВС-технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц, содержанием альфа-фазы 96-98 %масс., удельной поверхностью 6-7 м<sup>2</sup>/г. и содержанием основного вещества 97-98 %масс. Изготовлены и переданы на испытания опытные партии порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц.

5. Впервые разработана СВС-технология композиционного порошка на основе альфа фазы нитрида кремния состава  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$ . Установлено, что основную роль в формировании фазового состава композиции играет температура синтеза и количество примеси кислорода в компонентах шихты. Организовано опытное производство композиционного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$  объемом до 150 кг/год. Композиционный порошок испытан на АО «ОНПП «Технология» г. Обнинск и внедрен в производство.
6. Впервые разработана СВС-технология азотирования сплава ВнАл-1 в промышленном реакторе. Установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения технологии азотирования, является использование порошка сплава ВнАл-1 с дисперсностью менее 400 мкм без разбавления, при начальном давлении азота 6-7 МПа и высоте засыпки не более 40 мм. Показано, что для предотвращения коалесценции частиц сплава и обеспечения полноты азотирования, порошок сплава необходимо помещать на газопроницаемую подсыпку. Разработана СВС-технология азотирования отходов производства лигатуры VAl с содержанием ванадия 60-75 %масс. с целью их утилизации и получения азотсодержащего материала состава V-Al-N. Азотированный сплав внедрен в качестве азотирующего агента для получения азотсодержащей лигатуры на АО «Уралредмет» г. Верхняя Пышма.
7. Впервые разработана СВС-технология нитрида циркония с размером кристаллитов до 100 мкм и содержанием основного вещества более 99%масс. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Установлено, что наиболее чистый нитрид циркония образуется при использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР. Показано, что дисперсность разбавителя оказывает

существенное влияние на полноту сгорания порошка циркония. Разработана технология получения классифицированного порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм, состоящего из монокристаллических частиц, для плазменного нанесения жаростойких покрытий. В ИСМАН организовано опытное производство объемом 200 кг/год. Порошок используется на АО «Воткинский завод», г. Воткинск.

8. Впервые разработана методика синтеза наноструктурированного порошка нитрида титана методом СВС. Разработана методика получения субмикронного порошка нитрида титана. Показано, что при горении порошков титана совместно с хлористым аммонием продукт синтеза формируется в виде наноструктурированных или нанопористых слоистых частиц нитрида титана. Установлено, что величина удельной поверхности наноструктурированного порошка нитрида титана зависит от морфологии частиц исходного порошка титана и содержания газифицирующейся добавки.

### Условные обозначения

- СВС – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез  
СВС-Аз – Процессы СВС с применением неорганических азидов  
СВС-М – Процессы СВС с магнийтермическим восстановлением оксидов или галогенидов металлов.  
ГД –газифицирующиеся добавки  
ЛСД – легкоплавкие солевые добавки  
НИР – Научно исследовательская работа  
ТУ – Технические условия;  
ТИ – Технологическая инструкция;  
КП –композиционный порошок  
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ  
ПК – механизм роста «пар-кристалл»  
ПЖК – механизм роста «пар-жидкость-кристалл»  
РФА – рентгенофазовый анализ  
КР – кристаллическая решетка  
ОКР – область когерентного рассеяния

### Список литературы

1. Открытие СССР № 287 от 5.07.67. Явление волновой локализации авто- тормозящихся твердофазных реакций: опубл. Открытия. Изобретения. 1984, № 32 / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.
2. А.с. 255221 СССР, С01G 1/00. Способ синтеза тугоплавких неорганиче- ских соединений: заявлено ОИХФ АН СССР - Опубл. 1971. Бюл. № 10 / Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотем- пературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 366-369.
4. А.с. № 325803 СССР, С 01 В 21/064. Способ получения нитрида бора: опубл. 1970 / Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И., Энман В.К. – Заявлено ОИХФ АН СССР.
5. А.с. № 509037 СССР, С 01 В 31/30, 1972. Способ получения карбида нио- бия. / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Мартыненко В.М. - Заявлено ОИХФ АН СССР.
6. Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный син- тез нитридов: дис. канд. хим. наук / Боровинская Инна Петровна. - ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1972.
7. Прокудина В.К., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Техноло- гия карбидов титана: сборник «Процессы горения в химической техноло- гии и металлургии». Черноголовка, 1973. - С 61.
8. А.с. № 465544 СССР, С 01 В 35/00, 1973. Способ получения боридов пере- ходных металлов. // Бюл. изобр. 1975, № 12. / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Новиков Н.П. - Заявлено ИСМАН.
9. Мержанов А.Г. Основные черты СВС-технологии: монография «Саморас- пространяющийся высокотемпературный синтез». / под ред. Ю.М. Мак- симова. - Томск Издательство Томского университета. 1991. – 195 с.

10. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов: монография. – Черногоровка: Изд-во ИСМАН, 1998. – 512 с.
11. А.с. 685084 СССР, 1978. Способ получения нитридов тугоплавких элементов. /Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф., Мержанов А.Г.
12. А.с. № 738242 СССР. 1978. Способ получения карбонитридов. /Косолапов В.Т. и др.
13. А.с. № 805591 СССР. 1979. Способ получения нитридов или карбонитридов элементов. / Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф. Марков Ю.М.
14. Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф. Марков Ю.М. Синтез нитридов алюминия, титана, циркония и гафния в режиме горения: тезисы докладов «Вторая всесоюзная конференция по технологическому горению» – Черногоровка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1978. С. 129-130.
15. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография. - М.: Машиностроение-1, 2007. - 374 с.
16. Боровинская И.П., Мамян С.С. Закономерности горения СВС систем с восстановительной стадией: сборник « Первый всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике». - Алма-Ата, 1984. С. 133-136.
17. Mamyan S.S., Vershinnikov V.I. // Int. J. SHS. 1992. V.1. №3. P. 392.
18. Мамян С.С. Исследование возможности получения порошка карбида бора методом СВС с восстановительной стадией: сборник «Проблемы технологического горения Т.2.». –Черногоровка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1981. С. 25-29.
19. Yamada T. Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method // Am. Ceram. Soc. Bull. 1993. V.72. №5. P. 99-106.

20. Yamada T., Kohtoku Y. Industrialization of the Production of Highly Pure Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method // Jpn. Chem. Ind. Assn. Mon. 1989. V. 42. №12. P. 8-13.
21. Самсонов Г.В. и др. Получение и методы анализа нитридов / Киев: Наукова думка, 1978. - 317с.
22. Slack G.A. Tanzilli R.A. Pohl R.O. and Vandersande J.W. The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 7. P. 641-647.
23. Knudsen Arne K. Aluminum Nitride // Am. Ceram. Soc. Bul. 1995. V. 74. № 6. P. 97-101.
24. Barba F., Ortega P., Bermudo J., Osendi M.I. & Moya J.S.. Effect of Oxygen Content on the Corrosion of AlN Powder in Diluted Acid Solution // Journal of the European Ceramic Society 1994 №13.
25. Лютая М.Д., Буханевич В.Ф. Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов III группы // ЖНХ. 1962, №7. С.2487.
26. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969 - 380с.
27. Sheppard Laurel M. Aluminum Nitride: A versatile but Challenging Material // Ceramic Bulletin. 1990. V.69. №11. P. 1801-1812.
28. Fletcher A. Aluminum Nitride. 2<sup>nd</sup> Edition. / Oxford. Elsevier Advanced Technology. 1994. P. 227.
29. Научно-технические разработки в области СВС: справочник. - Черноголовка: ИСМАН, 1999. 196с.
30. Сивков А.А., Ивашутенко А.С., Тимощенко Н.В., Закоржевский В.В. Разработка наполненного высокотеплопроводящего заливочного компаунда. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. №10. С. 6-14.
31. Hotta N. Kimura I. Tsukuno A. Saitto N. And Matsuo S. Synthesis of AlN by the Nitridation of the Floating Al Particles in N<sub>2</sub> Gas // Yogyo Kyokaishi. 1987. V. 95. № 2. P. 274.
32. Lokesh Chandra Pathak, Ajoy Kumar Ray, Samar Das, Sivaramakrishnan C.S., and Ramachandrarao P. Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Powders // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 1. P. 257-260.

33. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К., Шестакова Т.В. Исследование и разработка технологии получения нитрида алюминия в режиме СВС: отчет – Черноголовка: - ОИХФ АН СССР, 1982. 77с.
34. Sakai T. Et. all. Effects of the Oxygen Impurity on the Sintering on the Thermal Conductivity of AlN Polycrystal // *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1978. V.86. №4. P.174-1179.
35. Buhr H., Muller G., Wiggers H., Aldinger F., Roosen A. Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of AlN(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Ceramics // *J. Am. Seram. Soc.* 1991. V.74. №4. P.718-723.
36. Baranda P.S., Knudsen A.K., Rah E. Effect of Silica on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 7. P. 1761-1771.
37. Watari K., Valecillos M.C., Brito M.E., Toriyama M., Kanzaki S. Densification and Thermal Conductivity of AlN Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and Li<sub>2</sub>O // *J. Am. Seram. Soc.* 1996. V.79. №12. P.3103-3108.
38. Kaori Sakuma, Akira Okada, and Hiroshi Kawamoto. Effect of Cation Impurities on Thermal Conductivity of Ytria-Dopped Aluminum Nitride // *J. Mater. Syn. and Proc.* 1998. V. 6. №5. P. 315-321.
39. Watari K., Ishizaki K. and Tsuchiya F., Phonon-scattering and thermal conduction mechanisms of sintered aluminum nitride ceramics // *J. Mater. Sci.* 1993 V. 28. P.3709-3714.
40. Watari Koji and all. Influence of Powder characteristics on Sintering Process and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics // *J. Cer. Soc. Jap.*, 1995. V. 103. №9. P. 891-900.
41. Watari Koji, Kawamoto Mitsuru, Ishizaki Kozo. Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Mat. Sc.* 1991. V.26. P.4727-4732.
42. Qiu J. Y. et al., Influence of Powder Characteristics on Sintering of AlN Ceramics // *Key Engineering Materials*. 2005. V. 280-283, P. 1409-1412.

43. Hoshina, T., Tatami, J., Meguro, T., Komeya, K., Tsuge, A., Kuibira, A., & Nakata, H. Effect of coarser grains on sintering of AlN // Key Engineering Materials. 2003. V. 247. P. 87-90.
44. Прокудина В.К., Шестакова Т.В., Боровинская И.П., Кузнецова И.Г., Грачева Н.А., Неделько Э.И. Получение нитрида алюминия марки СВС и высокоплотной керамики на его основе: сборник «Проблемы технологического горения». Т.2. Черноголовка. 1981. С. 5-8.
45. Патент № 2061653 Российская Федерация, МПК C01 B 21/072. Способ получения нитрида металла: № 94000938/26: заявл. 11.01.1994: опубл. 10.06.1996 / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С., Савенкова Л.П., Закоржевский В.В.
46. В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+ AlN // Неорг. Материалы. 2002. Т.38. №11. С. 1340-1350.
47. Дьячков Л.Г., Жилияков Л.А., Костановский А.В. Плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. №7. С. 115-117.
48. Борец-Первак И.Ю. Лазерное плавление нитридов алюминия, кремния и бора // Квантовая электроника. 1997. Т.24. №3. С. 265-268.
49. Виноградов В.Л., Костановский А.В., Кириллин А.В. Определение параметров плавления нитрида алюминия // Теплофизика высоких температур. 1992. Т.30. №4. С.731-737.
50. Kexin Chen, Changchun Ge et al. Microstructure and Thermokinetics Analysis of Combustion synthesized AlN // J. Mater. Res. 1999. V.14. №5. P.1944-1948.
51. Alan Wilmański, Mirosław M. Bućko, Zbigniew Pędzich, Jacek Szczerba. Salt-Assisted SHS Synthesis of Aluminium Nitride Powders for Refractory Applications // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2014. №2. P. 26-31. Published Online October 2014 in Sci. Res.

52. Zakorzhevski V.V. and Borovinskaya I.P. Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN at Low Nitrogen Pressure // *Int. J. SHS*. 1998. V.7. №2. P.199-208.
53. Jinwang Li, Masaru Nakamura, Takashi Shirai, Koji Matsumaru, Chanel Ishizaki and Kozo Ishizaki. Mechanism and Kinetics of Aluminum Nitride Powder Degradation in Moist Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V.89. № 3. P. 937–943.
54. Andraz Kocjan , Ales Dakskobler, Kristoffer Krnel, Tomaz Kosma. The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. V. 31. P. 815–823.
55. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // *Доклады АН СССР*. 1972. Т.206. №4. С.905-908.
56. Боровинская И.П., Ивлева Т.П., Лорян В.Э., Шкадинский К.Г. Естественное изменение пористости реагирующего спрессованного вещества и неоднородные режимы фильтрационного горения // *ФГВ*. 1995. Т. 31. №2. С.47-58.
57. Мукасян А.С., Мартыненко В.М., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Блинов М.Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // *Физика горения и взрыва*. 1986. №5. С.44-49.
58. Мукасян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте: дисс. канд. физ.-мат. наук. 1985 / Мукасян Александр Сергеевич.- Черноголовка: ОИХФ АН СССР.
59. Gano I. G., Borovinskaya I.P., Rodriguess M.A., and Grachev V. Effect of Dilution and Porosity on Self-Propagating High- Temperature Synthesis of Silicon Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V.85. №9. P. 2209-2211.
60. Kexin Chen, Chan Gchun Ge et all. Microstructure and Thermokinetics Analysis of Combustion synthesized AlN // *J. Mater. Res.*, 1999. V.14. №5. P. 1944-1948.

61. Jiang-Tao, Kexin Chen, Chang- Chun Ge. Structural Formation and Mechanism in Combustion Synthesis of Nitrogen Ceramics (AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN-SiC) // Key Engineering Materials. 2002. V.217. P. 173-184.
62. Коидзуми М. Химия синтеза сжиганием. - Москва. Мир. - 248с.
63. Loryan V.E., Borovinskaya I.P. On Melting at SHS of Nitride Ceramics at High Nitrogen Pressure: Abstracts.VI International Symposium of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - Haifa. Israel, 2001. P.112.
64. Loryan V.E., Borovinskaya I.P. Combustion of Aluminum under Nitrogen Pressure up to 300 МПа (Mechanism, Synthesis, of Items and Properties): Abstracts. V International Symposium of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Moscow, 1999, P. 21-22.
65. Дьячков Л.Г., Жилияков Л.А., Костановский А.В. Плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. №7. С. 115-117.
66. Борец-Первак И.Ю. Лазерное плавление нитридов алюминия, кремния и бора // Квантовая электроника. 1997. Т.24. №3. С. 265-268.
67. Виноградов В.Л., Костановский А.В., Кириллин А.В. Определение параметров плавления нитрида алюминия // Теплофизика высоких температур. 1992. Т.30. №4. С.731-737.
68. В.В. Закоржевский, Н.И. Мухина. Влияние солевых добавок на процессы структурообразования при СВС нитрида алюминия. Сборник тезисов Международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» SCPM-2018 23-26 октября 2018 г. С.294-299.
69. V.V. Zakorzhevski and I.P. Borovinskaya. Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN at Low Nitrogen Pressure // Int. J. SHS. 1998. V.7. №2. P. 199-208.
70. Панасюк А.Д., Нешпор И.П., Струк Л.И. Закономерности смачивания материалов на основе нитрида алюминия никелевыми сплавами // Порошковая металлургия. 1993. №11/12. С. 73-77.

71. Локенбах А.К., Запорина Н.А., Книпеле А.З., Строд В.В., Лепинь Л.К. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха // ФГВ. 1985. Т.21. №1. С.73-82.
72. Гуревич М.А., Лапкина К.И., Озеров Е.С. Предельные условия воспламенения частицы алюминия // ФГВ. 1970. №2. С. 172-176.
73. Гуревич М.А., Озерова Г.Е., Степанов А.М. Гетерогенное воспламенение алюминиевой частицы в кислороде и водяном паре // ФГВ. 1970. №3. С.326-335.
74. Гуревич М.А., Озеров Е.С., Юринов А.А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // ФГВ. 1978. №4. С. 50-55.
75. Levin V.I., Получение радиоактивных изотопов. Москва. Атомиздат 1973. С. 110 -112.
76. Злоказов С.Б., Гевирц В.Б., Коренкова А.В., Замятина А.А. Котельников Н.А., Марков С.Ю., Трубин К.С. Получение  $C^{14}$  облучением нитрида алюминия в ядерном реакторе // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 1. С. 57- 60.
77. Джанелидзе А.А., Котельников Н.А., Глазырина М.Ю., Загоржевский В.В. Оптимизация качества сырьевого материала для производства радиоизотопа С-14. сборник тезисов «IX Российская конференция «Радиохимия 2018». - Санкт-Петербург, 2018.- 536 с.
78. Kobayashi R., Moriya Y., Imamura M., Oosawa K., Oh-Ishi M. Relation between oxygen concentration in AlN lattice and thermal conductivity of AlN ceramics sintered with various sintering additives // J. Ceram. Soc. Jap. 2011. V. 119. № 4. P. 291-294.
79. Goto Y., Ueno F., Kasori M. and Horiguchi A. The relation between oxygen content of aluminum nitride and its thermal conductivity // Proc. An. Meet. Ceram. Soc. Jap. 1990. P. 10.
80. Pedro Sainz de Baranda, Arne K. Knudsen, Edwin Ruh. Effect of Yttria on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // J. Am. Ceram. Soc. V.77. № 7. P. 1846-1850. 1994.

81. Potter G. E., Knudsen A.K., Tou J.C., Choudhury A. Measurement of the oxygen and impurity distribution in polycrystalline aluminum nitride with secondary ion mass spectrometry // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V.75. №12. P. 3215-3224.
82. Kumashiro Yukinobu. *Electric Refractory Materials*. ISBN 9780824700492 CRC Press. Published August 24. 2000. 776 Pages.
83. Weimer A.W. (Ed.) *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. // Chapman & Hall. 1997. 671 Pages.
84. Pathak Lokesh Chandra, Ray Ajoy Kumar, Das Samar, Sivaramakrishnan C.S., and Ramachandrarao P. Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Powders // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 1. P. 257-260.
85. Takayuki Ide, Katsutoshi Komeya, Takeshi Meguro, and Junichi Tatami. Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Reduction-Nitridation of Various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders with CaF<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V.82. № 11. P. 2993-2998.
86. Kasori Mitsuo, Ueno Fumio. Thermal Conductivity Improvement of YAG Added AlN Ceramics in the Grain boundary Elimination Process // *Journal of the European Ceramic Society*. 1995. V. 15. P. 435-443.
87. Slack G. A. Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 1973. V. 34. P. 321-335.
88. Sternitzke Martin and Muller Gerd. EELS Study of Oxygen Diffusion in Aluminum Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V.77. № 3. P. 737-742.
89. Solmon Helene, Robinson David and Dieckmann Rudiger. Oxygen Transport in Aluminum Nitride Substrates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V.77. № 11. P. 2841-2848.
90. Yan Xiong, Hao Wang, Zhengyi Fub. Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF<sub>2</sub> additive // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. V. 33. P. 2199-2205.
91. Jarrige J., Lecompte J. P., Mullot J., and Miille G. Effect of Oxygen on the Thermal Conductivity of Aluminium Nitride Ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 1997. V.17. P. 1891-1895.

92. Yaocheng Liu, Heping Zhou, Liang Qiao, Yin Wu. Low-temperature sintering of aluminum nitride with  $YF_3 + CaF_2$  binary additive // *Journal of Materials Science Letters*. 1999. V. 18. P. 703-704.
93. Hundere Aase Marie, Einarsrud Mari-Ann. Effects of Reduction of the Al-Y-O Containing Secondary Phases During Sintering of AlN with  $YF_3$  Additions // *Journal of the European Ceramic Society*. 1996. V.16. P. 899-906.
94. Virkar Anil V., Jackson Barrett T., and Cutler Raymond A. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989. V. 72. № 11. P. 2031-2042.
95. By Hyun Min Lee, Kamala Bharathi and Do Kyung Kim. Processing and Characterization of Aluminum Nitride Ceramics for High Thermal Conductivity // *Advanced Engineering Materials*. 2014. P. 1-15.
96. Jackson T. Barrett, and Virkar Anil V., More Karren L., and Dinwiddie Ralph B., Jr. High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997. V. 80. № 6. P. 1421–1435.
97. Кузьмичев А.Г. и др. Высокотеплопроводная изолирующая и поглощающая керамика на основе нитрида алюминия: тезисы докладов «XIX Координационный научно-технический семинар по СВЧ технике». г. Нижний Новгород. 2017 г. 05 - 07 сентября.
98. Daith de Faoite, David J. Browne, Franklin R. Chang-Díaz, Kenneth T. Stanton. A. Review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics // *Journal of Materials Science*. Special Section. December 2011. P.27.
99. Liang Qiao, Heping Zhou, Renli Fu. Thermal Conductivity of AlN Ceramics Sintered with  $CaF_2$  and  $YF_3$  // *Ceramics International*. 2003. V. 29. №8: P.893–896.
100. Molisani A.L., Goldenstein H., Yoshimura H.N. The role of CaO additive on sintering of aluminum nitride ceramics // *Ceramics International* 2017 V. 43. Issue 18. P. 16972-16979.

101. Liang Qiao, Heping Zhou, Kexin Chen, Renli Fu. Effects of Li<sub>2</sub>O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V. 23. P. 1517-1524.
102. Hyun Min Lee, Do Kyung Kim. High-strength AlN ceramics by low-temperature sintering with CaZrO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-additives // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V. 34. Issue 15. №12. P. 3627-3633.
103. Xueli Dua, Mingli Qin, Akhtar Farid, Islam S. Humail, Xuanhui Qua. Study of rare-earth oxide sintering aid systems for AlN ceramics // Materials Science and Engineering. 2007. A 460-461 P. 471-474.
104. Yukio Makino<sup>1</sup>, Takashi Yoshioka, Hiromi Nakano, Toshiyuki Ueno, Shoji Miyake. Roles of rare earth oxide additives in millimeter-wave sintering of AlN // Journal of Rare Earths. 2008. V. 26. №. 2. P. 141-145.
105. Paweł J. Rutkowski, Dariusz Kata. Thermal properties of AlN polycrystals obtained by pulse plasma sintering method // Journal of Advanced Ceramics. 2013. №2. 180–184.
106. Cheng-Yu Hsieh, Chun-Nan Lin, Shyan-Lung Chung<sup>b</sup>, Jiping Cheng<sup>c</sup>, Dinesh K. Agrawal. Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method // Journal of the European Ceramic Society 2007. V.27. P. 343–350.
107. Wang L., Roy S., Sigmund W., Aldinger F. In situ incorporation of sintering additives in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder by a combustion process // J. Europ. Ceram. Soc. 1999. V.19. №1. P. 61-65.
108. Zakorzhevski V. V., Sharivker S. Yu., Borovinskaya I. P. Specific features of self-propagating high-temperature synthesis of the AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and some properties of the final products // Int. J. SHS. 1999. V. 8. № 2. P. 165-176.
109. Pampuch R., Lis J., Stoberski L. Ermer E. Improvement sinterability and microstructure of covalent ceramics by solid combustion synthesis // Int. J. SHS. 1993. V. 2. № 3. P. 49-55.
110. Junior A.F., Shanafield D.J., Thermal conductivity of polycrystalline nitride (AlN) ceramics // Ceramica. 2004. V.50. № 9. P. 247-253.

111. Монов С.С. Разработка технологии прессования керамических пластин из нитрида алюминия отечественного производства с повышенной теплопроводностью в обеспечение программы импортозамещения: тезисы докладов. «Девятая научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина». г. Фрязино. 18-19 апреля 2019. С. 27-28.
112. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова Думка. 1978. 317 с.
113. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. Москва. Металлургия. 1984. 136 с.
114. Messier D.R. Riley F.L Brook R.J. The  $\alpha/\beta$  Silicon Nitride Phase Transformation // J. Mater. Sci. 1978. V.13. P.1199-1205.
115. Suematsu H., Mitchel T.E., Fukunaga O. and all. The  $\alpha \rightarrow \beta$  Transformation in Silicon Nitride Single Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. №3. P.615-620.
116. Gausckler L.J., Hohnke H., and Tien T.Y. The System  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V.63. P.35-37.
117. Liang Jian-jie, Topor L., and Navrotsky A. Silicon Nitride: Enthalpy of formation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -polymorphs and the effect of C and O impurities // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 5. P. 1959-1968.
118. Haggerty J.S., Lightfoot A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics through improved processing // Ceramic Engineering and Science Proceedings. 1995. V. 16. Issue 4. P. 475-487.
119. Mikito Kitayama. Thermal Conductivity of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ : II Effect of Lattice Oxygen // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 1985-1992.
120. Wei Xu , Xiao-shan Ning, He-ping Zhou, Yuan-bo Lin. Study on the thermal conductivity and microstructure of silicon nitride used for power electronic substrate // Materials Science and Engineering. 2003. B99. P. 475-478.

121. Kiyoshi Hirao, You Zhou, Hideki Hyuga, Tatsuki Ohji, and Dai Kusano. High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2012. V. 49. № . P. 380-384.
122. You Zhou, Hideki Hyuga, Dai Kusano<sup>1</sup>, Yu-ichi Yoshizawa, Tatsuki Ohji, Kiyoshi Hirao. Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2015. №3. P. 221-229.
123. Hillert M., Jonsson S. CALPHAD. Comput. Coupling Phase Diagr. // *Thermochem*. 1992. V. 16. P.199.
124. Костановский А.В., Евсеев А.В. Экспериментальные исследования параметров плавления нитрида кремния // *Теплофизика высоких температур*. 1994. Т32. №1. С.26-30.
125. Андриевский Р.А., Хромов Ю.Ф. и др., Диссоциация нитрида кремния // *Журнал физической химии*. 1994. Т68. №1. С.5-8.
126. Андриевский Р.А., Лютиков Р.А. Высокотемпературная диссоциация нитрида кремния // *Журнал физической химии*. 1996. Т70. №3. С.567-569.
127. Андриевский Р.А. Нитрид кремния-синтез и свойства // *Успехи химии*. 1995. Т.64. №4. С. 31-329.
128. Elisabeta Horvath-Bordon, Ralf Riedel, Andreas Zerr, Paul F. McMillan, Gudrun Auffermann, Yurii Prots, Welf Bronger, Rüdiger Kniep and Peter Kroll. High-pressure chemistry of nitride-based materials // *Chem. Soc. Rev*. 2006. V. 35. P. 987-1014.
129. Lis J., Majorowski S., Puszynski J., Hlavacek V. Densification of Combustion-Synthesized Silicon Nitride // *Ceram. Bull. (ACerS)* 1991. V.70. №2. P. 244-250.
130. Dong-Dak Lee, Suk- Joong Kang L., Gunter Petzov, and Duk N. Yoon // *J. Am. Ceram. Soc*. 1990. V.73. №3. P.767-769.
131. Lujie Wang, Xiao Yang, Xuejian Liu<sup>2</sup>, Zheng Jiao and Zhengren Huang. Effects of Particle Size on Densification Behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics // *Key Engineering Materials*. 2016. V. 697. P. 182-187.

132. Richerson D.W. Effect of Impurities on the High-Temperature Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride.// Am. Ceram. Soc. Bull. 1972. V.52. P.560-569.
133. Iskoe J., Lange F.F., Diaz G. Effect of Selected Impurities on the High-Temperature Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride // J. Mater. Sci. 1976. № 11. P. 908-912.
134. Vandeneede V., Leriche A., Cambier F., Pickup H., and Brook R.J. Sinterability Silicon Nitride Powders and Characterization of Sintered Materials. Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics. / Edited by S. Hampshire. Elsevier Applied Science. London. U.K. 1986. P.53-58.
135. Schulz O., Hausner H.. Plasma Synthesis of Silicon Nitride Powders. 1. RF-Plasma System for the Synthesis of Ceramic Powders // Ceram. Int. 1992. V.17. P.177.
136. Soucy J., Jurewicz J.W., Boulos M.I. Parametric Study of the Plasma Synthesis of Ultra-Fine Silicon Nitride Powders // J. Mater. Sci. 1995. V.39. №8. P.2008.
137. Messier D.R., Wong P., Ingram A.E.. Effect of Oxygen Impurities on the Nitridation of High-Purity Silicon // J. Am. Ceram. Soc. 1973. V.56. №3. P.171-172.
138. Atkinson A.J. Moulson E.W. Roberts. Nitridation of High Purity Silicon // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V.59. №3. P.285-289.
139. Paavarajarm V., Kimura S. Catalytic Effects of Metals on Direct Nitridation of Silicon // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V.84. №8. P.1669-1674.
140. Zhang S.C., Cannon W.R.. Preparation of Silicon Nitride from Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V.67. №10. P.691-695.
141. Vlasova M.V., Bartnitskaya T.S., Sukhikh L.L., Krushinskaya L.A., Tomila T.V., Artyuch S.Yu. Mechanism of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Nucleation during Carbothermal Reduction of Silica // J. Mater. Sci. 1995. V.30. P. 5263-5271.
142. Ekelund M., Forslund B., Zheng J. Control of Particle Size in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Powders Prepared by High-Pressure Carbothermal Nitridation // J. Mater. Sci. 1996. V.21. №21. P.5749 .

143. Yamada T., Kawahito T., Iwai T. Crystallization of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Prepared by the Thermal decomposition of  $\text{Si}(\text{NH})_2$  // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V.2. №6. P.275-278.
144. Yamada T. Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method // Am. Ceram. Soc. Bull. 1993. V.72 №5. P. 99-106.
145. Yamada T., Kohtoku Y. Industrialization of the Production of Highly Pure Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method // Jpn. Chem. Ind. Assn. Mon. 1989. V.42. №12. P.8-13.
146. G. Heinrich, H. Krüner. Silicon Nitride Materials or Engine Applications // DKG. 1995. V.72. №4. P.167-175.
147. Klemm Hagen. Silicon Nitride for High-Temperature Applications // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V.93. №6. P. 1501-1522.
148. Stefan Strobla, Tanja Lubeb, Peter Supancicb, Martin Stoisera, Oskar Schöppl, Robert Danzer. Mechanical properties of silicon nitride rolling elements in dependence of size and shape // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V.34. P. 4167-4176.
149. Berroth K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Tech. 2005. V. 65. P. 70-77.
150. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники (обзор) // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ» 2016. №5.
151. Koji Watari and Subhash L. Shinde High Thermal Conductivity Materials // MRS Bulletin. 2001. №6. P.440-441.
152. Chang-Chun Ge, Jiang-Tao Li, and Yuan-Luo Xia, “On the Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Int. J. SHS. 1996. V.5. №2. P.107-116.

153. Мукасян А.С., Мартыненко В.М., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Блинов М.Ю. О механизмах и закономерностях горения кремния в азоте // ФГВ.1986. Т.4. №5. С.43-49.
154. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // ФГВ.1990. №1. С.45-52.
155. Грачев В.В., Шаталов Б.Н., Боровинская И.П. Характеристики процесса горения порошка кремния в газообразном азоте: сборник статей Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». 2002. Москва 24-27 июня. С.89-93.
156. Патент № 1696385 Российская Федерация, МПК C01B 21/068 (2006.01), C04B 35/591 (2006.01). Способ получения нитрида кремния. №4422423: заявл. 24.05.1988: опубл. 07.12.1991/ Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Попов Л.С., Махонин Н.С., Кустова Л.В.
157. А.с. № 1533215 Российская Федерация. Способ получения нитрида кремния: опубл. 1983г. / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Мартыненко В.М. - Заявлено ИСМАН
158. Patent № 5032370 US. Method of Preparing Silicon Nitride With a High Alpha-Phase Content. / Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Popov L.S., Ma-khonin N.S., and Kustova L.V. - Заявлено ИСМАН.
159. Borovinskaya I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials // Pure & Appl. Chem. 1992.V. 64. №7. P. 919-940.
160. ТУ 88-1-143-90 Порошок нитрида кремния СВС  $\alpha$ -модификации / Разработчик ТУ ИСМАН.
161. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. Some Regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Synthesis in a Commercial SHS Reactor // Int. J. SHS. 2000. V.9. №2. P.171-191.
162. Per-Olov Käll. Quantitative Phase Analysis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – based Materials // Chemica Scripta. 1988. V.28. P.439-446.

163. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. –Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. 102с.
164. Закоржевский В. В. Влияние примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав продуктов при получении  $\text{Si}_3\text{N}_4$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 370-374.
165. Lindley, M. W., D. P. Elias, B. F. Jones and K. C. Pitman. The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength, structure and composition of reaction-sintered silicon nitride // J. Mater. Sci. 1979. V.14. P. 70-85.
166. Varong Pavarajarn, Tananya Vongthavorn, Piyasan Praserttham. Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing // Ceramics International. 2007. V. 33. P. 675–680.
167. Varong Pavarajarn and Shoichi Kimura. Roles of Hydrogen and Oxygen in the Direct Nitridation of Silicon // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 2434-2440.
168. Guisheng Yao, Yong Li, Peng Jiang, Xiuming Jin, Menglong Long, Haixia Qin, R. Vasant Kumar. Formation mechanisms of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  in silicon powder nitridation // Solid State Sciences. 2017. V.66. P. 50-56.
169. Патент № 1836287 Российская Федерация, МПК C01B21/068. Шихта для получения нитрида кремния в режиме горения в атмосфере азота: № 4908237/26 заявл. 10.01.1991: опубл. 23.08.93. /Бунин В. М., Карпов В. В., Чемагин Э. В., Максимов А. А., Миронов А.М., Аникин В.Н.
170. Патент № 1838233 Российская Федерация, МПК C01B21/068. Шихта для получения нитрида кремния в азотсодержащем газе: №4901696/26 заявл. 11.01.1991: опубл. 30.08.93. / Бунин В. М., Карпов В. В., Чемагин Э. В.
171. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304с.
172. Young-Hang Koh, Hae-Won Kim, Hyoun-Ee Kim. Microstructural evolution and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ —SiC (nanoparticle)— $\text{Si}_3\text{N}_4$  (whisker) composites // J. Mater. Res. 2000. V.15. № 2. P. 364-368.

173. Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A., Glatz F. Search for superhard materials: nanocrystalline composites with hardness exceeding 50 GPa // *Nanostructured Mater.* 1998. V.10. № 5. P. 679-689.
174. Rongcan Zhou, Zhongchao Feng, Yong Liang, et al. Reactions between SiC and sintering aids in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanocomposites and their consequences // *Ceram. Int.* 2001. № 27. P. 571-576.
175. Wang L., Roy S., Sigmund W., Aldinger F. In situ incorporation of sintering additives in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder by a combustion process // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999. V.19. P. 61-65.
176. Келина И.Ю. Ершова Н.И., Дробинская В.А., Плясункова Л.А. Горяче-прессованные материалы на основе нитрида кремния // *Наука-производству.* 1999. № 9. С. 17-22.
177. Pampuch R., Lis J., Stoberski L. Ermer E. Improvement sinterability and microstructure of covalent ceramics by solid combustion synthesis // *Int. J. SHS.* 1993. V. 2. № 3. P. 49-55.
178. Jian-jie Liang, Topor L., and Navrotsky A. Silicon Nitride: Enthalpy of formation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -polymorphs and the effect of C and O impurities // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14. № 5. P. 1959-1968.
179. Загоржевский В. В. Влияние примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав продуктов при получении Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорганические материалы.* 2018. Т. 54, № 4. С. 370-374.
180. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. Combustion Synthesis of Silicon Nitride Using Ultrafine Silicon Powders // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2009. V. 48. № 7-8. P. 375-380.
181. Wild S., Grieveson P., and Jack K. H. The Crystal Structures of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides // *In Special Ceramics.* Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association. Stoke-on-Trent. U.K. 1972. V. 5. P. 385-395.
182. Lange F.F. *Intern. Metals // Reviews.* 1980. №1. P.1-20.

183. Келина И. Ю., Ткачева И. И., Аракчеев Д. В. и др. Горячепрессованные керамические материалы конструкционного назначения // Огнеупоры. 1992. - № 3. С. 28-30.
184. Чевыкалова Л. А., Келина И.Ю., Михальчик И. Л., Плясункова Л. А., Аракчеев А. В., Закоржевский В. В., Лорян В. Э. «Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС // Новые огнеупоры. 2014. №10. С. 31-36.
185. Моисеев В.Н. Высокопрочные титановые сплавы в самолетостроении // Технология легких сплавов. 2002. №4. С. 95-105.
186. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении: монография: - М.: Машиностроение. 1990. - 400 с.
187. Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности: справочное пособие. - Л.: Химия, 1978. - 200с.
188. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах: монография / пер. с нем. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
189. Хорев, М.А., Хорев А.И. Титановые сплавы, их применение и перспективы развития. // Материаловедение. 2005. №7. С.25-34.
190. Massalski, T. V. Binary alloy phase diagrams - Ohio: ASM Int. Materials Park, 1990.- 3589 p.
191. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т.3. Кн.1. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001.- 872с.
192. Schuster J.C., Nowotny H. Phase Relationships in the Ternary Systems (V, Cr, Mo, W, Mn, Re)-Al-N // J. Mater. Sci. 1985. V.20. №8. P. 2787-2793. (Experimental, Phase Relations, 30).
193. Schuster, J.C., Bauer, J., Nowotny H. Applications to Materials Science of Phase Diagrams and Crystal Structures in the Ternary Systems Transition Metal-Aluminium-Nitrogen // Rev. Chimie Minerale. 1985. V.22. №4. P. 546-554. (Review, Phase Relations, 20).

194. Патент № 2422246. Российская Федерация, МПК В22F 3/23 (2006.01), С22С 29/16 (2006/01) / Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов: №2010111351/02 Заявл. 25.03.2010: опубл. 27.06. 2011 / Загоржевский В. В., Боровинская И. П., Дубровский А. Я., Зелянский А. В., Паздников И. П., Чумарёв В. М.
195. Ерoньян М.А., Аварбэ Р.Г., Никольская Т.А. Влияние давления азота на температуру плавления  $ZrN_x$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 2. С. 247-249.
196. Eronyan, M.A., Avarbe, R.G.: Izv. // Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 1974. №10. P. 2156.
197. Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник. - М.: Металлургия, 1987.- 368 с.
198. Gribaudo L., Arias, D., Abriata, J. // J. Phase Equilibria. 1994. №15. P. 441-449.
199. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем: монография / А.Е. Вол - М.: Физматгиз, 1959.
200. Хейг Дж. Р., Линч Дж. Ф., Рудник А., Хоулден Ф. С. и Дакуорт У. Х. Огнеупоры для космоса: справочник. пер. с англ. - М.: Металлургия, 1967. - 266 с.
201. Harrison Robert W. and Lee William Edward. Mechanism and Kinetics of Oxidation of ZrN Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V.98. №7. P. 2205–2213.
202. Schwarz K., Williams A.R., Cuomo J.J., Harper J.H.E., Hentzell H.T.G. Zirconium nitride-a new material for Josephson junctions // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 1985. V.32. P. 8312-8316.
203. Adachi J., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal and electrical properties of zirconium nitride // J. Alloy. Compd. 2005. V.399. P. 242-244.
204. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // Adv. Appl. Ceram. 2016. V.115. P. 294-307.

205. Harrison R., Rapaud O., Pradeilles N., Maotre A. and Lee W. E. On the fabrication of  $ZrC_xNy$  from  $ZrO_2$  via two-step carbothermic reduction-nitridation // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V.35. P. 1413-1421.
206. David J., Trolliard G., Gendre M. and Maitre A. TEM study of the reaction mechanisms involved in the carbothermal reduction of zirconia // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. №1. P. 165-179.
207. Fu B., Gao L., Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reduction–nitridation of zirconium oxide // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 696-698.
208. Beng Jit, T., Youming, X., Francis, S. G. & Steven, L. S. Thermodynamic analysis and synthesis of zirconium nitride by thermal nitridation of sol gel zirconium oxide // Chem. Mater. 1994. №6. P. 918-926.
209. Sugunakar Reddy R., Kamaraj M., Kamachi Mudali U., Chakravarthy S. R. and Sarathi R. Generation and characterization of zirconium nitride nanoparticles by wire explosion process // Ceram. Int. 2012. V.38. P. 5507-5512.
210. El-Eskandarany M. S. and Ashour A. H. Mechanically induced gas-solid reaction for the synthesis of nanocrystalline ZrN powders and their subsequent consolidations // J. Alloy. Compd. 2000. V.313. P. 224-234.
211. Chau J. L. H. and Kao C. C. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders // Mater. Lett. 2007. V.61. P. 1583-1587.
212. Gu Y., Guo F., Qian Y., Zheng H. and Yang Z. A benzene-thermal synthesis of powdered cubic zirconium nitride. // Mater. Lett. 2003. V.57. P. 1679-1682.
213. Yin L. and Jones M. I. Synthesis of ZrN powders by aluminum-reduction nitridation of  $ZrO_2$  powders with  $CaCO_3$  additive // Ceram. Int. 2017. V.43. P. 3183-3189.
214. Chen Y., Deng C., Yu C., Ding J. and Zhu H. Molten-salt nitridation synthesis of cubic ZrN nanopowders at low temperature via magnesium thermal reduction // Ceram. Int. 2018. V.44. P. 8710-8715.

215. Bo Fu and Lian Gao Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Nitride Powders by Reduction–Nitridation of Zirconium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V.87. №4. P. 696-698.
216. Puclin T., Kaczmarek W. A. Formation of zirconium nitride via mechanochemical processing // *J. of Mater. Sc. Let.* 1996. V.15. P. 1799-1800.
217. Yajima A. Segawa Y. Matsuzaki R. Saeki Y. Reaction Process of Zirconium Tetrachloride with Ammonia in the Vapor Phase and Properties of the Zirconium Nitride Formed // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. V.56. P.2638-2642.
218. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин И.П. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // *Доклады академии наук СССР.* 1972. Т. 206. №4. С. 905-908.
219. Merzhanov A.G. and Borovinskaya I.P., Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1972. V. 204. № 2.
220. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющиеся процессы образования твердых растворов в системе цирконий-азот // *Доклады академии наук СССР.* 1976. Т. 231. №4. С. 911-914.
221. Боровинская И.П., Лорян В.Э. // *Порошковая металлургия.* 1978. №11. С.42-45.
222. Vadchenko S., Grigor'ev Yu., and Merzhanov A. High-temperature nitriding of titanium and zirconium // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.* 1979. V. 2. P. 186-192.
223. Косолапов В.Т., Левашов А.Ф., Марков Ю.М., Бичуров Г.В. Синтез нитридов титана, циркония в режиме горения с применением твердых азотирующих агентов. // *Тугоплавкие нитриды: сб. науч. тр. - Киев: Наукова думка, 1983. - С.27-37.*
224. Трусков Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана и циркония с применением азидов натрия и комбинаций элементного и оксидного сырья: дис. канд. техн. наук. – Самара, 2005.- 159 с.

225. Xiaoming Wua, Guanghua Liuc, Jiaqi Lia, Zengchao Yanga, Jiangtao Lia. Combustion synthesis of ZrN and AlN using Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN as solid nitrogen sources // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P.11914-11917.
226. Хидиров И., Эм В.Т., Каримов И., Лорян В.Э. // *Физика металлов и металловедение*. 1987. Т.64. №6. С.1218-1221.
227. Eronyan M.A., Avarbe R.G. // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1974. №10. P. 2156.
228. Palty A.E., Margolin H., Nielsen J.F. // *Trsns ASM*. 1954. V.46. P. 312-328.
229. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // *Успехи химии*.1997. Т. 66. №1. С. 57-77.
230. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы свойства, металлохимия и применение. - М.: Наука, 1975. - 310 с.
231. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем Т. 1. М. Гос. изд. физ.-матем. литер. 1959. 756 с. 1962.Т.2. 983 с.
232. Wriedt H.A., Murray J.L. The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1987. V. 8. № 4.
233. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. - М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
234. Russias J., Cardinal S., Aguni Y., Fantozzi G., Bienvenu K., Fontaine J., Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2005. V.23. P. 358-362.
235. Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.H. Ion implantation of titanium based biomaterials // *Prog. Mater. Sci*. 2011. V.56. 1137-1177.
236. Vaz F., Cerqueira P., Rebouta L., Nascimento SMC, Alves E., Goudeau P., et al. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films // *Thin Solid Films* 2004. V.44. №7. P.448. 449-454.
237. Bläß U.W., Barsukova T., Schwarza M.R., Köhlera A., Schimpf C., Petruscha I.A., Mühle U., Rafaja D., Kroke E. Bulk titanium nitride ceramics – Significant enhancement of hardness by silicon nitride addition, nanostructuring and high

- pressure sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V.35 P. 2733-2744.
238. А. С. Лысенков, К. А. Ким, Ю. Ф. Каргин, М. Г. Фролова Д. Д. Титов, С. Н. Ивичева Н. А. Овсянников, А. А. Коновалов, С. Н. Перевислов. Композиты  $Si_3N_4-TiN$ , полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 324-328
239. White G.V., Mackenzie K.J.D., Jonston L.H. Carbotermal synthesis of titanium nitride // *Journal of Materials Science*. 1992. V.27. January P.4287-4304 .
240. Kiesler D., Bastuck T., Theissmann R., Kruis F. E. Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium // *J. Nanopart Res*. 2015. 17:152.
241. Dekker J.P., van der Put P.J., Veringa H.J., and Schoonman J. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder // *J. Mater. Chem*. 1994. V. 4. № 5. P. 689-694.
242. Yang X., Li C., Yang L., Yan Y., and Qian Y. Reduction-nitridation synthesis of titanium nitride nanocrystals // *J. Am. Ceram. Soc*. 2003. V. 86.№ 1. P. 206-208.
243. Guo Q., Xie Y., Wang X., Lv S., Hou T., and Bai C. Synthesis of uniform titanium nitride nanocrystalline powders via a reduction-hydrogenation-dehydrogenation-nitridation route // *J. Am. Ceram. Soc*. 2005. V. 88. № 1. P. 249-251.
244. Hu J., Lu Q., Tang K., Yu S., Qian Y., Zhou G., and Liu X. Low-temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride via a benzene-thermal route // *J. Am. Ceram. Soc*. 2000. V. 83. № 2. P. 430-432.
245. Jianhua Ma, Meining Wu, Yihong Du, Suqin Chen, Guoxing Li, Jianbo Hu. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.476. № 1-2. P. 603-605.
246. Jingguo Li, Lian Gao, Jing Sun, Qinghong Zhang, Jingkun Guo, and Dongsheng Yan. Synthesis of Nanocrystalline Titanium Nitride Powders by Direct Nitridation of Titanium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc*. 2001. V.84. №12. P. 3045-3047.

247. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Титова Ю.В., Шиганова Л.А. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония - азид натрия». // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. №3. С.111-116.
248. Shiganova L. A., Bichurov G. V., Amosov A. P., Titova Yu.V., Ermoshkin A. A. and Bichurova P. G. The Self Propagating High Temperature Synthesis of a Nanostructured Titanium Nitride Powder with the Use of Sodium Azide and Haloid Titanium Containing Salt // Russian Journal of Non Ferrous Metals. 2011. V. 52. № 1. P. 91-95.
249. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN at Low Nitrogen Pressure // Int. J. SHS. 1998. V.7. №2. P. 199-208.
250. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. SHS of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from Fine Si Powders in the Presence of Blowing Agents // Int. J. SHS. 2011. V. 20, №3. P. 156-160.
251. Khan J. A., Bhat T., R. // J. Less-Common Metals. 1965. №9. P. 388.
252. Гвоздов С.П., Журенкова А.А. // Научные доклады Высшей школы. Серия Металлургия. 1958. №3. С.32.
253. Gulbransen E., Andrew K. // J. Metals. 1949. 187,741; 1950, 188, 568.
254. Лобанов М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина- Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 100 с.
255. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // Композиты и наноструктуры. 2009. №2. С. 4-24.
256. Tkachuk O., Matychak Ya., Pohrelyuk I., and Fedirko V. Diffusion of Nitrogen and Phase-Structural Transformations in Titanium // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2014. V. 36. № 8. P. 1079-1089.

257. Kaskel S., Schlichte K., Chaplais G. and Khanna M. Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 1496-1499.
258. Mariusz Drygas, Cezary Czosnek, Robert T. Paine, and Jerzy F. Janik. Two-Stage Aerosol Synthesis of Titanium Nitride TiN and Titanium Oxynitride TiOxNy Nanopowders of Spherical Particle Morphology // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 13.
259. Smirnov K.L., Grigoryev E.G., Nefedova E.V. SiAlON-TiN Ceramic Composites by Electric Current Assisted Sintering // *Materials Science Forum.* V. 946. P.53-57.
260. Smirnov K.L., Grigoryev E.G., Nefedova E.V. Current-Assisted Sintering of Combustion-Synthesized  $\beta$ -SiAlON Ceramics // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2019. V. 28. №1. P. 28-33.
261. Smirnov K.L., Grigoryev E.G., Nefedova E.V.  $\beta$ -SiAlON-Based Ceramic Composites from Combustion-Synthesized Raw Materials by Spark Plasma Sintering // *Advanced Materials and Technologies.* 2018. №3. P.26-28.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1



### АКТ о внедрении разработок ИСМАН РАН

В период 2012-2013 годы в рамках СЧ НИР «Градиент-2» по техническому заданию от ОАО «ОИП «Технология» в ИСМАН РАН разработаны ультрадисперсные композиционные порошки на основе нитрида кремния (альфа) СВС ТУ 1798-340-048605009–2013 с целью импортозамещения. На их основе в ОАО «ОИП «Технология» в период 2013-2014 годы в рамках НИР «Градиент» разработаны и паспортизованы два керамических материала на основе нитрида кремния - материал конструкционный жаропрочный керамический ОТМ-929 (ТУ 1-596-495-2014, паспорт № 273) и в системе нитрид кремния - нитрид бора - материал конструкционный жаропрочный керамический ОТМ-930 (ТУ 1-596-496-2014, паспорт № 274).

Материал ОТМ-929 является аналогом материала ОТМ-917, разработанного в 1991 году с использованием композиционных порошков производства ОАО «Neomat», г.Рига.

Разработанные материалы ОТМ-929 и ОТМ-930 по совокупности свойств обладают хорошими физико-механическими и стабильными диэлектрическими свойствами и могут быть использованы для изготовления ударопрочных и радиопрозрачных изделий конструкционного назначения.

В целях импортозамещения материала ОТМ-917 в период с января по март 2015 года запланировано проведение предварительных испытаний материалов ОТМ-929 или ОТМ-930 применительно к разработке радиопрозрачного антенного узла (комплекта изоляторов) для специальной техники..

Директор НПК «РПО» - главный конструктор

М.Ю.Русин

Начальник лаборатории 18

И.Ю.Келина

04.02.2015

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

ОАО «Уралпредмет»

Зелянский А.В.

«29» Июля 2016

### Акт испытаний азотированного сплава ВнАл-1 в технологии выплавки лигатуры ванадий-алюминий-азот

Проведены испытания азотированного сплава V-Al в качестве азотирующего компонента для производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота. Технология азотирования разработана в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН при выполнении НИР по договору № 745/09 от 17.08.2009г. «Отработка технологии азотирования сплава ванадий-алюминий с изготовлением опытных партий порошка сплава V-Al-N в количестве 150кг.» ответственный исполнитель с.н.с. Закоржевский В.В.

Испытания показали, что при использовании в качестве азотирующего компонента азотированного сплава V-Al методом алюмотермии получена лигатура с содержанием азота до 2,0% масс. Усвояемость азота из азотированного сплава V-Al составляет более 70%. Полученные результаты существенно превосходят значения полученные при использовании в качестве азотирующего компонента порошка нитрида алюминия. Используемый ранее нитрид алюминия для получения азотсодержащей лигатуры позволяет достигнуть содержания азота не более 0,8%, а усвояемость азота из нитрида алюминия менее 50%. На основании выполненного исследования по использованию азотированного сплава ВнАл-1 в технологии выплавки лигатуры V-Al-N разработан метод производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота.

Начальник ПТО

 Алексин А.П.

Гл.технолог

 Трубачев М.В.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ:  
Генеральный директор

ОАО «Уралредмет»

  
Зелянский А.В.  
«29» Ноябрь 2016

#### АКТ о внедрении разработки ИСМАН РАН

В процессе выполнения НИР по договору № 745/09 от 17.08.2009г. «Отработка технологии азотирования сплава ванадий-алюминий с изготовлением опытных партий порошка сплава V-Al-N в количестве 150кг.», по техническому заданию от ОАО «Уралредмет», в ИСМАН РАН была разработана технология азотирования сплава «ванадий-алюминий» с содержанием азота 15-20%масс. Ответственный исполнитель с.н.с. Закоржевский В.В. Получен патент РФ №2422246, авторы: Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Дубровский А.Я., Зелянский А.В., Паздников И.П., Чумарев В.Н. В ОАО «Уралредмет» проведены успешные испытания азотированного сплава V-Al в качестве азотирующего компонента для производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота. Разработаны технические условия ТУ 1761-052-25087982-2011 «Азотированный сплав ванадий-алюминий». На основе данного сплава в ОАО «Уралредмет» разработан метод производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота, которая используется для производства высокопрочных титановых сплавов. Метод производства согласован с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА».

Внедрение разработки ИСМАН РАН не предусматривает создание объекта интеллектуальной собственности и не предполагает авторское вознаграждение за него.

Начальник ПТО  Алешин А.П.

Гл. технолог  Трубачев М.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

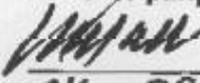
ОТ : УРАЛРЕДМЕТ

ФАКС NO. : 8 34368 44090

ИОН. 04 2008 14:13 СТР1

Захаржевскому В.В.

УТВЕРЖДАЮ:  
Главный инженер  
ОАО «Уралредмет»

  
И.П.Паздников  
04» 06 2008г.

## А К Т

результатов проведенных испытаний технологии  
выплавки лигатуры ванадий-алюминий-азот  
с использованием в шихте алюминотермической плавки  
нитрида алюминия (ТУ 1798-322-04860509004)  
производства ИСМАН

В соответствии с планом и программой, утвержденной главным инженером, на участке алюминотермического производства лигатур цеха №2 проведена выплавка лигатуры ванадий-алюминий-азот по нижеуказанной шихте:

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al	CaO	AlN	CaF <sub>2</sub>	отход лигатуры ВнАл-3	вес слитка
116,0	80,0	27,0	5,5	2,0	35,0	135,8 кг

Выплавленные слитки лигатуры соответствуют требованиям технических условий на лигатуру ванадий-алюминий-азот (ТУ 1761-022-2508798298).

Химический состав приведен в таблице 1.

Лигатура, выплавленная с введением AlN, использована для выплавки слитков титанового сплава (ВТ-6) на предприятии ВСМПО-АВИСМА (слиток № 7020).

1. Химический состав слитка №7020 сплава Ti-6 Al-4V+N) соответствует требованиям ASTM B348.
2. Механические свойства исследуемого слитка соответствуют ASTM B348.

На основании выполненного исследования нитрида алюминия в технологии выплавки лигатуры V-Al-N разработан метод производства лигатуры V-Al-N с использованием AlN для введения лигатуры в титановый сплав. Метод производства согласован с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА».

/ Начальник ОНИТ

Зам.главного инженера  
по новой технике



Шаповалов А.Г.



Дубровский А.Я.



### Результаты испытаний.

Целью данной работы являлась замена порошка нитрида алюминия (Латвия) на аналогичный порошок отечественного производства в составе неорганического клея.

Сравнительная характеристика марок порошка приведена в таблице.

Таблица 1.

№ п/п	Марка порошка нитрида алюминия	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	N %	Al <sub>своб.</sub> %	Si %	Fe %	Содержание основного вещества %
1	ПХС	30±3	33±0,2	0,5±0,2	0,01	0,01	98,0
2	СВС	20,0	32,0	0,5	0,07	0,1	94,0

В ходе работы проведен сравнительный анализ порошка нитрида алюминия, полученного по СВС-технологии с порошком (ПХС) нитрида алюминия (Латвия) по основным технологическим показателям: водостойкости, жизнеспособности клеевой композиции, прочностных характеристик образцов.

В процессе отработки использовалась штатная клеевая композиция, в состав которой вместо порошка (ПХС) нитрида алюминия в том же процентном соотношении вводился исследуемый СВС-порошок нитрида алюминия.

Были определены следующие основные характеристики: прочность при отрыве, водостойкость и жизнеспособность клеевой композиции.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

№ п/п	Марка порошка нитрида алюминия	Прочность при отрыве, кг/см <sup>2</sup>	Жизнеспособность, мин - час	Время полного отверждения, ч
1	ПХС	47	55мин – 1ч.10мин	24
2	СВС	44	1ч.15мин – 1ч.20мин	24
3	По документации	20	30– 40мин	24

В результате проведенной работы установлено, что:

- прочностные характеристики при отрыве клея с содержанием порошка нитрида алюминия (ПХС) и порошка нитрида алюминия (СВС) близки по значению.

Таким образом, подтверждена возможность применения отечественного порошка (ИСМАН) нитрида алюминия (СВС) в составе клея.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6



PKK S.P. Korolev  
RSC ENERGIЯ  
ИМ. С.П. Королева

05.06.13

---

**Протокол испытания № 086/332**  
**прочности при равномерном отрыве клеевого соединения**  
**ВКФ-15 (СВС) с сплавом титана при 150 С**

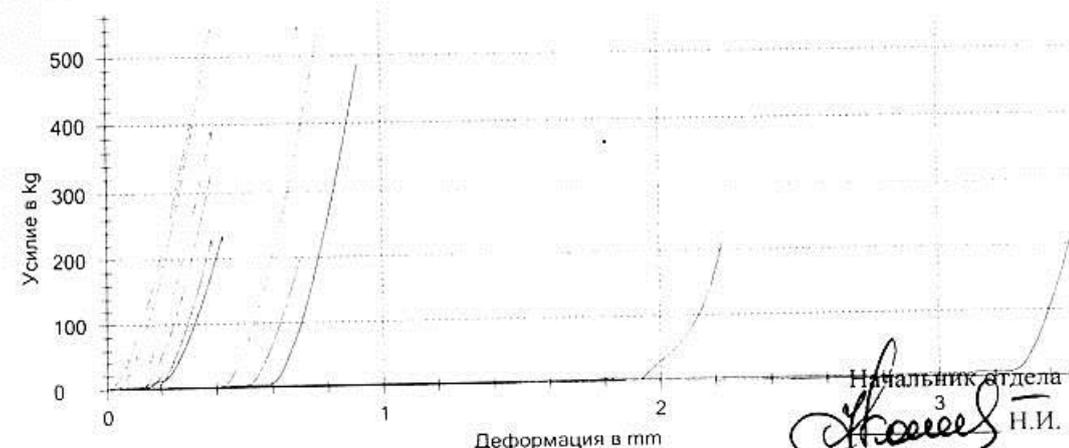
Стандарт испытания : ОСТ 92-1476-78  
 Материал : клей ВКФ-15 (СВС), сушка порошка при 300С, т/о при 120С, + сплав титана  
 Тип образца : грибки Ti-Ti  
 Оператор : Федотенко А.В.  
 Данные машины : Zwick Z150

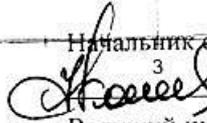
Преднагрузка : 1 kg  
 Скорость испытания : 5 mm/min

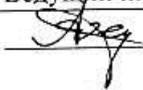
**Результаты испытания:**

№	Fmax	$\sigma_m$	F	Комментарий
	kg	kg/cm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	
1	210,68	18,7	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
2	326,71	28,8	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
3	489,36	43,1	1134,11	разрушение когезионное
4	378,04	34,7	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
— 5	18,62	1,71	1134,11	разрушение когезионное
6	540,73	47,8	1134,11	разрушение когезионное
— 7	10,99	0,969	1134,11	разрушение когезионное
— 8	7,53	0,664	1134,11	разрушение когезионное
9	199,03	17,5	1134,11	разрушение когезионное
10	230,89	20,4	1134,11	разрушение когезионное
11	408,35	36,0	1134,11	разрушение когезионное
12	225,68	20,7	1134,11	разрушение когезионное
13	218,14	20,2	1134,11	разрушение когезионное
14	562,42	49,6	1134,11	разрушение когезионное
— 15	-	0,161	1134,11	разрушение когезионное

**График серии:**



Начальник отдела 086  
 Н.И. Копылов  
 Ведущий инженер-технолог

 А.В. Федотенко

-1-

## ПРИЛОЖЕНИЕ 7



01.10.13

Рязань, 111070, Аэропорт, Московская обл., г. Аэропорт, 4

г. Ленинград, Санкт-Петербург, 111270, Москва/Рязань, Рязань

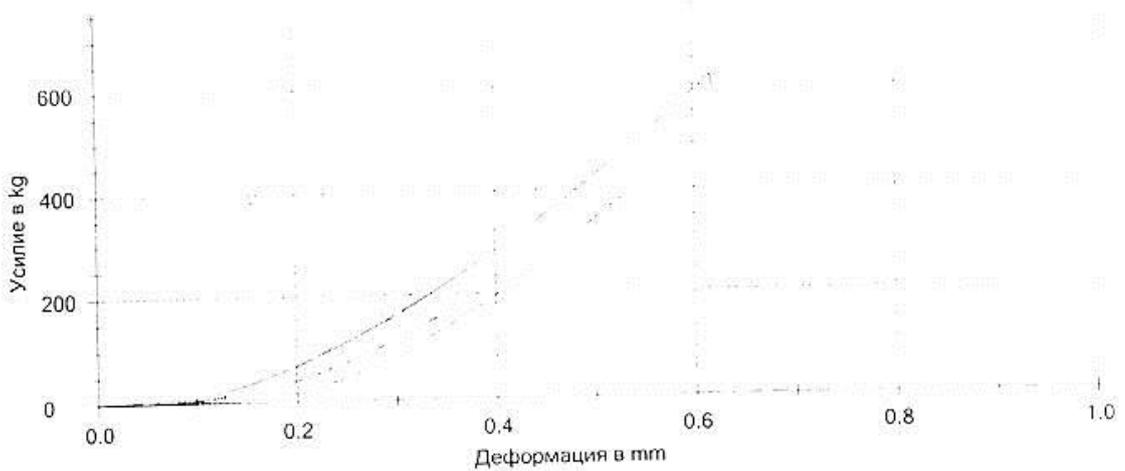
## Протокол испытания № 52617274 прочности при равномерном отрыве клеевого соединения ВКФ-15 (СВС) с сплавом титана при 200 С

Стандарт испытания : ОСТ 92-1476-78  
 Материал : клей ВКФ-15 (СВС) + сплав титана  
 Тип образца : грибки Ti - ВКФ-15 (СВС) - Ti  
 Оператор : Федотенко А.В.  
 Данные машины : Zwick Z150  
 Преднагрузка : 1 kg  
 Скорость испытания : 10 mm/min

### Результаты испытания:

№	Fmax kg	$\sigma_m$ kg/cm <sup>2</sup>	F mm <sup>2</sup>	Комментарий
1	370,77	33,8	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
2	262,98	23,2	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
3	532,08	49,3	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
4	599,98	54,8	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
5	223,59	19,7	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
6	245,61	22,5	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
7	753,52	66,4	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
8	610,66	53,8	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное
9	565,55	50,7	1134,11	разрушение смешанное когезионно-адгезионное

### График серии:



## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Государственный научный центр Российской Федерации  
Акционерное общество  
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский  
институт химии и технологии элементоорганических соединений»



«Утверждаю»  
Временный генеральный директор  
АО «ГНИИХТЭОС»,  
академик РАН

П.А.Стороженко

« 9 » декабря 2019г.

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

« 9 » декабря 2019г.

г.Москва

Настоящим Актом подтверждаем, что на основании договора от 10.09.2019г. № 090919-01 АО ГНИИХТЭОС получены и испытаны опытные партии порошка нитрида алюминия марки ТЧ-1 ТУ 88-1-200-92 от ИСМАН.

Данные порошки нитрида алюминия марки ТЧ-1 были использованы в качестве теплопроводного наполнителя для изготовления теплопроводных кремнийорганических композиций в виде эластомеров и компаундов.

Применение полученных порошков нитрида алюминия (СВС) марки ТЧ-1 по ТУ 88-1-200-92 со стабильными показателями качества порошка : содержанием основного вещества более 96,0 % масс. и основным гранулометрическим составом размеров частиц порошка менее 40 мкм, позволяют нам получать надежно высокие электроизоляционные и теплофизические характеристики кремнийорганических продуктов: теплопроводных клея-герметика Эласил137-182 и пасты 131-179 и добиться коэффициента теплопроводности более 2,0 Вт/м·°К.

Кремнийорганический теплопроводный клей-герметик «Эласил 137-182» и кремнийорганическая теплопроводная паста 131-179, выпускаемые АО ГНИИХТЭОС с гарантированно высокими теплофизическими, электроизоляционными и физико-механическими свойствами, имеют широкое применение в отечественной электронной промышленности для создания эффективных теплоотводящих узлов в современных элементах электронной, компьютерной и специальной технике.

Главный инженер

Начальник цеха 17

А.Б.Яценко

Б.Е.Кожевников

## ПРИЛОЖЕНИЕ 9

**ООО НТФ “ ПОЛИСИЛ-М “**

Адрес: 111123, г. Москва, ш. Энтузиастов 38, тел/факс. (095) 273-71-26, 273-72-27

Руководителю Научного центра  
СВС ИСМАН

профессору Боровинской И.П.

**А К Т**

использования продуктов СВС - синтеза, разработанных ИСМАН РФ

Научно-техническая фирма ПОЛИСИЛ-М в течение 6 лет использует получаемые в ИСМАН по СВС технологии порошки нитрида алюминия и нитрида кремния  $\alpha$ -формы в составах высокотеплопроводных, электроизоляционных силиконовых материалов.

Благодаря высокому качеству изготовления порошковых нитридов высокой степени чистоты с требуемым дисперсным составом, удалось получить отечественные материалы - клеи герметики "Эластосил-137-182", "Эластосил 137-242", заливочный компаунд 137-312, пасту 131-179 и тд. – с уровнем теплопроводности 1,8 – 2,5 Вт/м.К превышающем зарубежные аналоги.

Получаемые высокоэффективные теплопроводные материалы используются для нужд электроники, машиностроения, газовой и нефтяной индустрии, а также для космической и военной техники. Область применения этих материалов постоянно расширяется, и объем потребления возрастает.

Директор НТФ Полисил-М, к.т.н.

*И. Кузнецов*

