

На правах рукописи

Закоржевский Владимир Вячеславович

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

Специальность 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Черноголовка – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный консультант

Алымов Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор, чл. -корр. РАН,
директор ИСМАН

Официальные оппоненты

Амосов Александр Петрович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий
кафедрой металловедение, порошковая металлургия, наномате-
риалы, Федеральное государственное бюджетное образователь-
ное учреждение высшего образования Самарский государствен-
ный технический университет, г. Самара.

Зиятдинов Мансур Хузиахметович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лабора-
тории высокоэнергетических материалов, Федеральное государ-
ственное автономное образовательное учреждение высшего об-
разования Национальный исследовательский Томский государ-
ственный университет, г. Томск.

Касимцев Анатолий Владимирович

доктор технических наук, директор, Общество с ограниченной
ответственностью «Метсинтез», г. Тула.

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «**Национальный исследова-
тельский технологический университет «МИСиС»**», г. Москва.

Защита диссертации состоится « 22 » июня 2022 года в 10.00 на заседании диссертационного со-
вета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:

http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/zakorzhevskii.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипья-
на, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). 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.

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. 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 соединений 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 (AlN , Si_3N_4 , ZrN , TiN) и композиций на их основе ($Si_3N_4 \cdot MgO$, $AlN \cdot Y_2O_3$, $AlN-VN-V_2N$) 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 Al, Si, Zr, Ti, а также V_3Al_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. NH_4F можно снизить содержание примеси кислорода в порошке 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) 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 КР AlN от растворенного кислорода.
10. Впервые изучены закономерности горения шихт на основе порошка циркония марки ПЦЭ-3Р 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 (V_3Al_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 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 NH_4Cl 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 получения 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 $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. 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 ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) 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 α - 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 инструкция 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 спёков 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 термодатный 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 (V_3Al_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 (V_3Al_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.), пятой 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, Атика, Греция 2011г.), седьмой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии

производства и утилизации изделий” (п.г.т. Кацевели, Крым, Украина, 2012г.), XXV всероссийской конференция «Современная химическая физика» (г. Туапсе 2013г.), VI международной конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ» (Волгоград, Россия 2014 г.), VI международном симпозиуме «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (NEPCAR 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 химическая 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.

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 Загоржевскому 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 Загоржевскому 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены преимущества СВС технологии перед печным способом синтеза нитридов. Показана актуальность разработки СВС технологий в России. Сформулированы цели работы и задачи, решаемые в процессе исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе показаны результаты исследований по разработке научных и технологических основ получения порошков нитрида алюминия. Изложены основные свойства нитрида алюминия способы получения и область применения. Показано, что наиболее сложным и приоритетным направлением является получение хорошо спекаемого порошка нитрида алюминия, для производства теплопроводящей диэлектрической керамики. Основными показателями такого порошка являются относительно высокая удельная поверхность (2,5-4,0 м²/г) и минимальное содержание примеси кислорода и металлов.

Показано влияние начальных условий на параметры синтеза и характеристики нитрида алюминия. 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. Для исследований использовали порошок алюминия марки АСД-1 со средним диаметром частиц 18-20 мкм.

Исследования по синтезу нитрида алюминия в системе Al+AlN+N₂ показали, что удельная поверхность и соответственно размер частиц AlN зависит от состава шихты, но определяется температурой синтеза, рисунок 1. Установлено, что при снижении температуры синтеза, удельная поверхность нитрида алюминия возрастает. Максимальные значения получены при содержании алюминия в шихте 16-20 %масс. и температуре горения 1500-1600 °С.

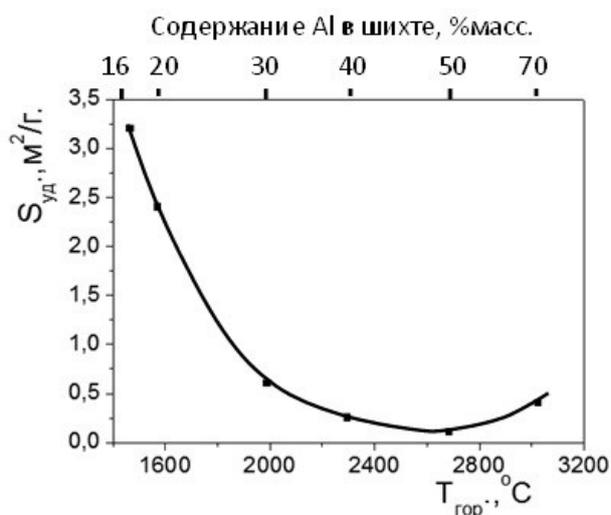


Рисунок 1 – Влияние температуры синтеза на удельную поверхность нитрида алюминия

При введении в состав шихты газифицирующихся добавок (ГД) NH_4Cl , NH_4F , температуру горения можно регулировать начальным давлением азота, содержанием порошка алюминия в шихте и количеством ГД. Установлено, что в присутствии газифицирующихся добавок наиболее эффективным способом влияния на температуру горения является начальное давление азота, рисунок 2.

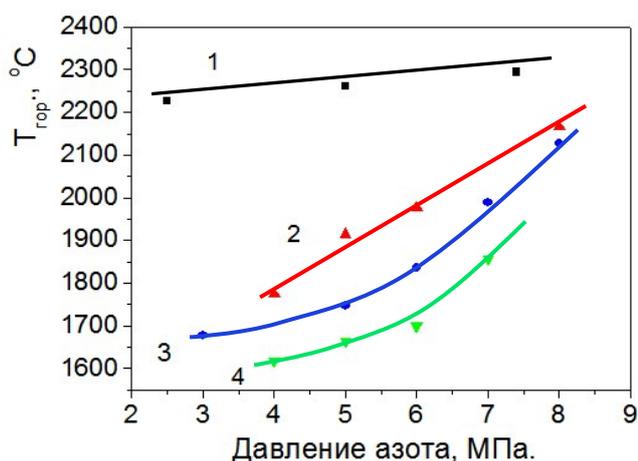


Рисунок 2 – Влияние начального давления азота на температуру горения при разном содержании солевых добавок в шихте. 1 - без солей; 2 - $NH_4F = 4\%$ масс.; 3 - $NH_4Cl = 5\%$ масс.; 4 - $NH_4Cl = 10\%$ масс. Содержание алюминия в шихте 40 %масс.

Показано, что при введении в состав шихты ГД удельная поверхность нитрида алюминия зависит не только от температуры горения, но и от количества ГД, рисунок 3. Введение в состав шихты ГД позволяет увеличить не только удельную поверхность нитрида алюминия, но и долю алюминия в шихте, а следовательно производительность процесса синтеза. Как видно из рисунка 3 наибольшее значение удельной поверхности $1,9 m^2/g$ было получено при содержании в шихте 10 %масс. хлористого аммония и 40 %масс. порошка алюминия, при относительно низком начальном давлении азота 4 МПа. Рост удельной поверхности связан с влиянием продуктов разложения NH_4Cl на механизм структурообразования.

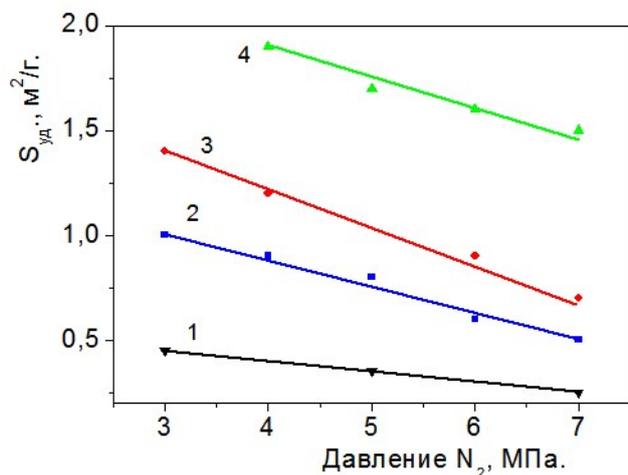


Рисунок 3 – Зависимость удельной поверхности AlN от начального давления азота, для разного содержания хлористого аммония в шихте:

1 - без солей; 2 - 3 %масс; 3 - 5 %масс; 4 - 10 % масс. Содержание порошка алюминия в шихте Al = 40 %масс.

Однако, снижение температуры горения путем введения значительного (>5%масс.) количества ГД в шихту не целесообразно, так как происходит загрязнение продукта синтеза галогенидами алюминия. При использовании хлористого аммония образуется хлорид алюминия. При использовании фтористого аммония образуется фторид алюминия. Хлористый алюминий оседает на поверхности спёка и стенках реактора. Происходит зарастание стенок реактора хлористым алюминием. Фтористый алюминий в основном остается в продукте синтеза. Экспериментально установлено, чтобы не загрязнять спёк AlN фторидом и хлоридом алюминия, необходимо комплексное использование хлористого и фтористого аммония. Максимальное содержание ГД в шихте не должно превышать 6 %масс. Однако уменьшение доли ГД в шихте до 6 %масс. и менее ведет к снижению удельной поверхности AlN в виду роста температуры горения, рисунок 4.

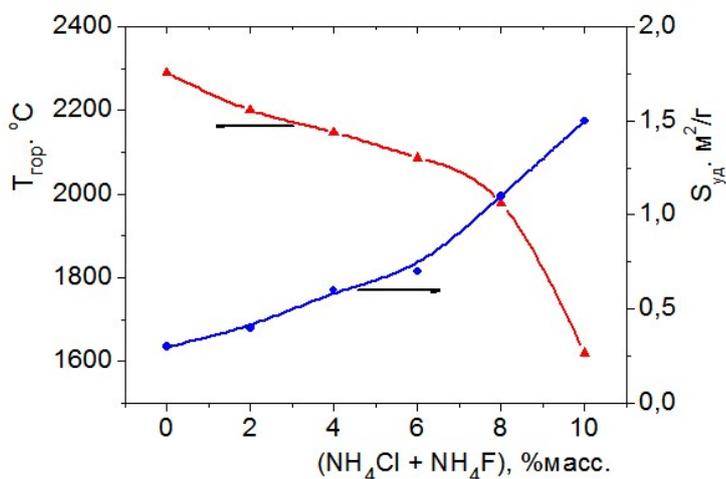


Рисунок 4 – Влияние NH₄Cl и NH₄F на температуру горения и удельную поверхность нитрида алюминия.

Соотношение солей 1:1, P_{азота} = 4 МПа; Al=40 %масс.

Изучено влияние состава шихты на такие технологические параметры процесса как максимальное давление в реакторе и производительность (масса шихты), рисунки 5, 6. Установлено, что при содержании 5-10 %масс. ГД в шихте максимальное давление в реакторе может достигать 20 МПа. Это ограничивает вес максимальной загрузки шихты и начальное давление азота. С точки зрения технологичности, экономики и безопасности производства это неприемлемо. Таким образом, увеличение удельной поверхности и чистоты порошков нитрида алюминия возможно и целесообразно обеспечивать путем одновременного снижения начального давления азота, доли ГД и порошка алюминия в шихте. При снижении содержания порошка алюминия в шихте от 40 до 16 %масс. и ГД до 1 %масс., данный подход позволил синтезировать нитрида алюминия с удельной поверхностью до 2,9 м²/г.

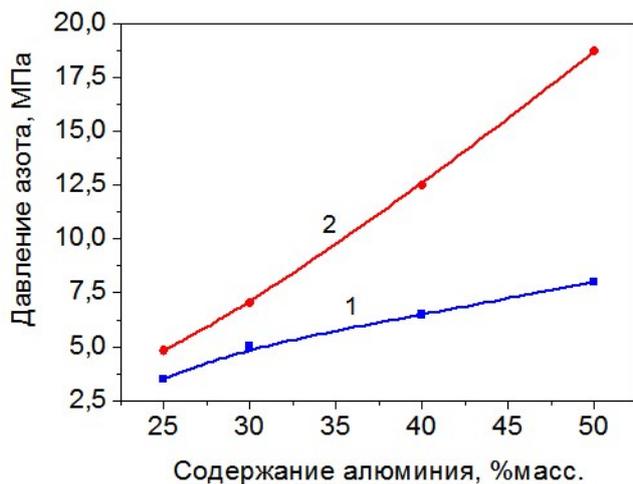


Рис. 5

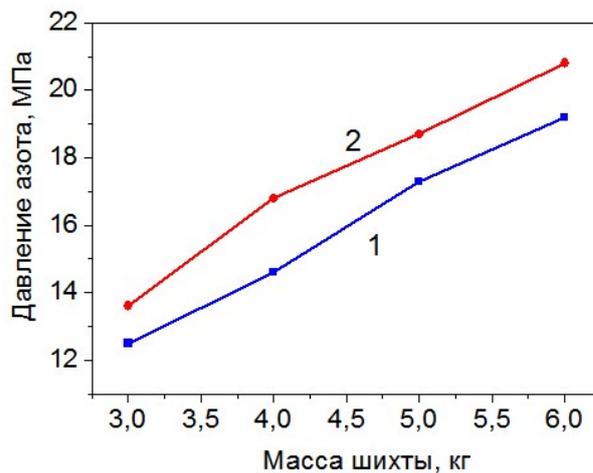


Рис. 6

Рисунок 5 – Изменение максимального давления в реакторе в зависимости от содержания алюминия в шихте. Масса шихты 3кг. Содержание ГД в шихте – 5 %масс. $\text{NH}_4\text{Cl}+5$ %масс. NH_4F . 1 – начальное давление азота; 2 – максимальное давление в реакторе.

Рисунок 6 – Изменение максимального давления в реакторе от массы шихты. Начальное давление азота: 1 – 7 МПа; 2 – 8 МПа.

После диспергирования получены порошки с удельной поверхностью $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Наиболее оптимальным является состав с содержанием алюминия 20-22 %масс. После диспергирования спёков AlN , синтезированных при таких начальных условиях, на струйной мельнице, были получены порошки с удельной поверхностью $3,0-3,2 \text{ м}^2/\text{г}$, рисунок 7.

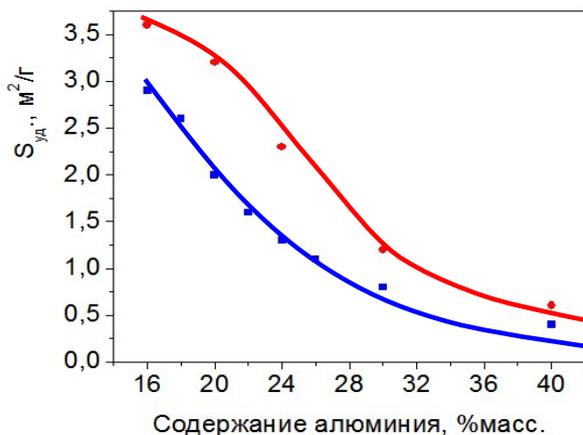


Рисунок 7 – Зависимость удельной поверхности AlN от содержания порошка алюминия в шихте. 1-после синтеза; 2- диспергирования на струйной мельнице. $P_{\text{азота}}=2,5$ МПа. Содержание ГД: 1 %масс. $\text{NH}_4\text{Cl}+1$ %масс. NH_4F . Загрузка реактора 6 кг шихты.

Изучено влияние условий синтеза на содержание примеси кислорода в нитриде алюминия. Установлено, что при синтезе без ГД содержание кислорода в AlN снижается с ростом температуры горения, рисунок 8. При использовании хлористого аммония содержание кислорода также снижается с ростом температуры горения. Но в связи с высокой гигроскопичностью хлористого алюминия, в процессе переработки спёка происходит поглощение влаги из атмосферы, что приводит к частичному гидролизу AlN в процессе его переработки с образованием оксигидрооксида алюминия (AlOOH).

Установлено, что введение уже 1 %масс NH_4F в шихту позволяет эффективно влиять на чистоту AlN по кислороду. Снижение примеси кислорода происходит благодаря газификации оксигидрооксида алюминия, который присутствует на поверхности частиц нитрида алюминия, а также оксидной пленки на частицах порошка алюминия, при взаимодействии с фтороводородом в зоне прогрева.

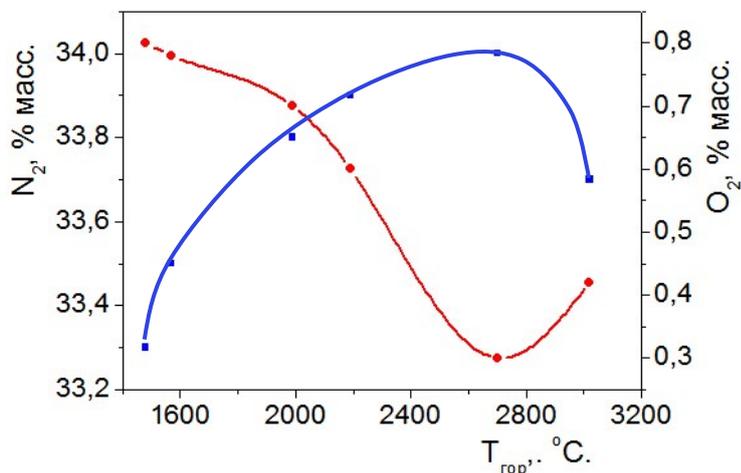


Рисунок 8 – Влияние температуры синтеза на содержание азота и кислорода в нитриде алюминия.

Использование NH_4F позволяет синтезировать нитрид алюминия с содержанием примеси кислорода 0,4-0,5 %масс. в диапазоне температур от 1600 до 2200 °С.

Наилучшие результаты по снижению примеси кислорода в AlN получены при совместном использовании ГД. Наиболее чистый по кислороду порошок нитрида алюминия получен при содержании в шихте 2-3 %масс. NH_4Cl и 1 %масс. NH_4F , низком содержании алюминия и относительно низком начальном давлении азота, рисунок 9. Таким образом, чистота AlN по кислороду определяется количеством и соотношением NH_4Cl и NH_4F и имеет оптимальные параметры.

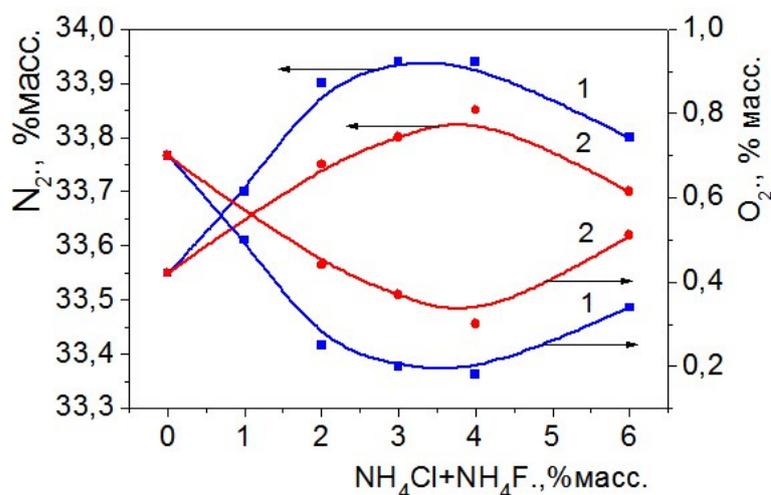
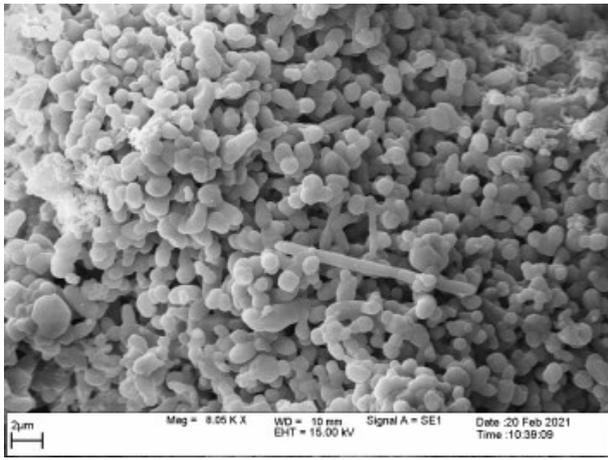


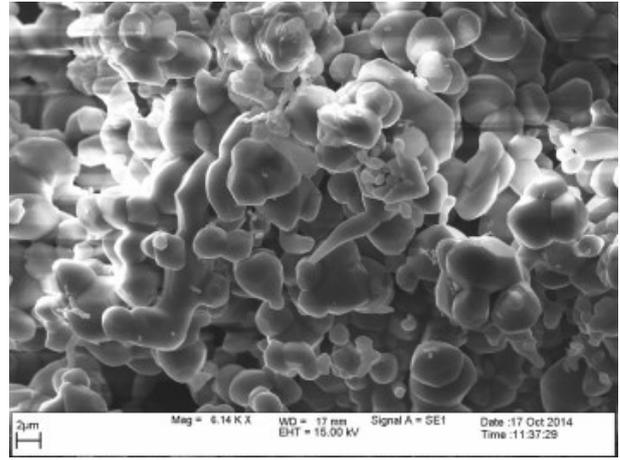
Рисунок 9 – Влияние соотношения NH_4Cl и NH_4F на содержание азота и кислорода в нитриде алюминия. $\text{Al}=30$ %масс.; $P_{\text{азота}}=4$ МПа. 1- $\text{NH}_4\text{F}=1$ %масс.; 2- $\text{NH}_4\text{F}=2$ %масс.

Основным фактором, который влияет на процесс структурообразования при СВС нитрида алюминия являются температура синтеза и наличие солевых добавок. Образование частиц AlN при синтезе без ГД происходит по механизму пар-кристалл. В соответствии с механизмом азотирования, размер частицы AlN определяется порцией испаренного алюминия от капли жидкого Al и регулируется температурой горения. Экспериментально установлено, что при содержании 16-20 %масс. Al ($T_{\text{гор}}=1500-1600$ °С) в шихте формируются частицы микронного и субмикронного размера, которые образуют слабоспеченные конгломераты, рисунок 10а. По мере роста температуры синтеза происходит укрупнение образующихся частиц нитрида алюминия, рисунок 10б.

Исследования показали, что при синтезе нитрида алюминия с участием фтористого аммония формируются в основном частицы AlN сферической формы, рисунок 11.

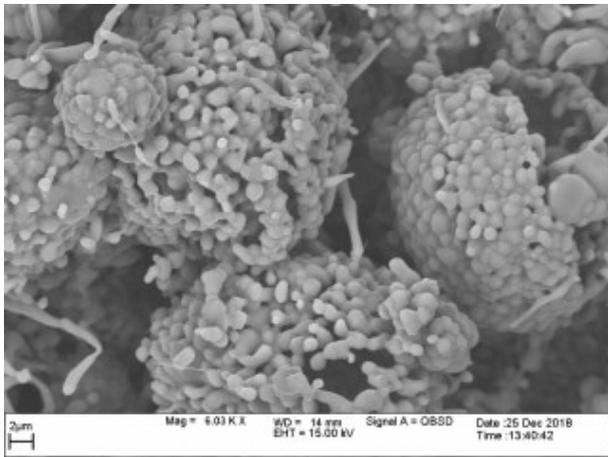


а

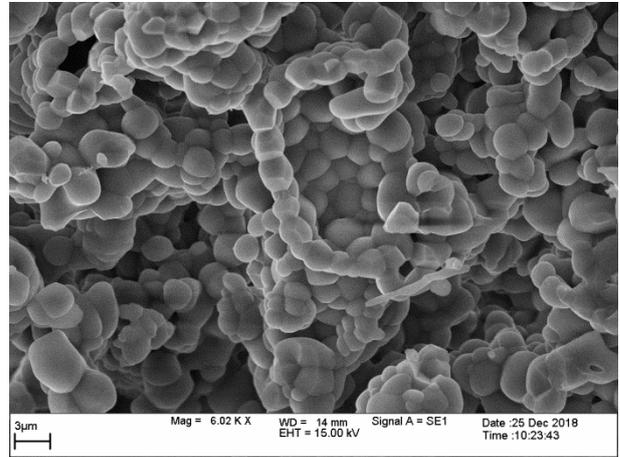


б

Рисунок 10 – Влияние состава шихты на морфологию частиц нитрида алюминия. Содержание порошка алюминия в шихте: а) Al=16 %масс.; б) Al=30 %масс.



а



б

Рисунок 11 – Влияние фтористого аммония на морфологию частиц нитрида алюминия. Температура синтеза: а) $T_{гор.} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Al-25 %масс.; NH_4F -4 %масс.; $P_{азота} = 4\text{ МПа.}$; б) $T_{гор.} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, Al-40 %масс.; NH_4F -1 %масс.; $P_{азота} = 5\text{ МПа.}$

Формирование частиц AlN с участием NH_4F так же происходит по механизму «пар-кристалл». Влияние NH_4F на форму частиц, связано с участием в механизме структурообразования фтористого алюминия, который образуется в процессе горения шихты. Формирование частиц AlN сферической формы происходит благодаря образованию пленки AlF_3 на поверхности капли жидкого алюминия во время азотирования. С увеличением температуры синтеза, также происходит укрупнение частиц AlN.

При синтезе AlN с участием хлористого аммония, морфология частиц зависит от количества NH_4Cl в шихте и температуры горения. При содержании 1%масс. после измельчения спёков образуются частицы осколочной формы. При содержании в шихте 3-5 %масс NH_4Cl образуются частицы равноосной формы, рисунок 12а. Формирование частиц AlN происходит по механизму «пар-кристалл». Хлористый аммоний и продукты его разложения не оказывают влияние на механизм структурообразования. Наибольшее влияние хлористого аммония на размер и форму частиц AlN проявляется при содержании NH_4Cl в шихте более 10 % масс., при минимальной температуре горения, 1550-1600 $^{\circ}\text{C}$. В таких условиях, частицы нитрида алюминия формируются в виде нитевидных кристаллов, рисунок 12б. Формирование нитевидных кристаллов AlN свидетельствует о

реализации газофазного механизма структурообразования и происходит с участием продуктов разложения NH_4Cl .

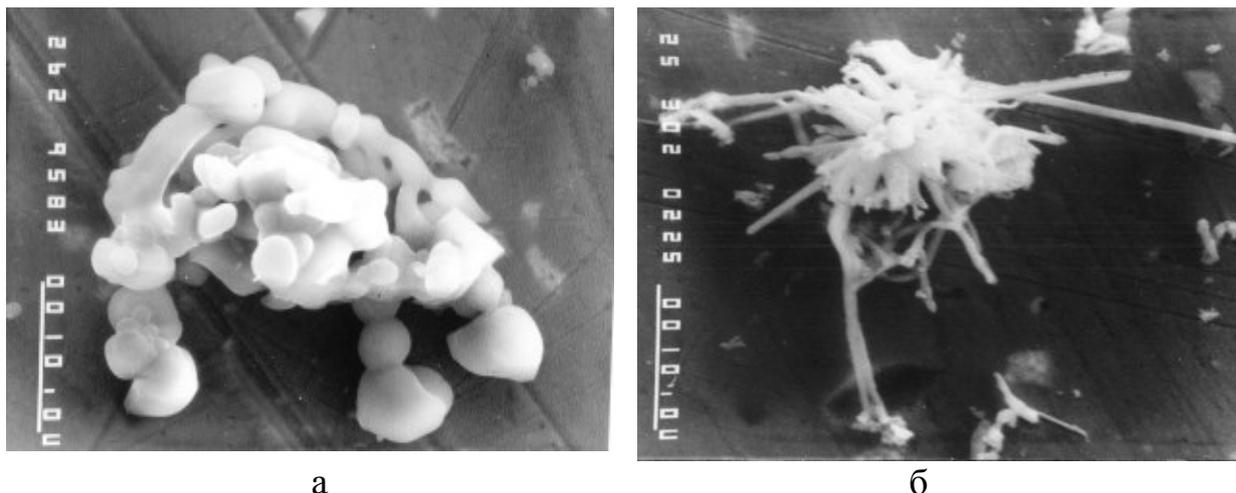


Рисунок 12 – Влияние хлористого аммония на морфологию частиц нитрида алюминия. Температура синтеза: а) 5%масс. NH_4Cl $T_{\text{гор}}=1700^\circ\text{C}$; б) 10%масс. NH_4Cl ; $T_{\text{гор}}=1550-1600^\circ\text{C}$

По результатам исследований СВЧ нитрида алюминия разработан ряд технологических режимов синтеза нитрида алюминия и переработки спёков, для получения порошков с заданными характеристиками в зависимости от области применения. Определены начальные условия синтеза, режимы предварительного измельчения продуктов синтеза, 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 96-99 %масс.

По разработанным технологиям, в ИСМАН организовано опытное производство порошков нитрида алюминия производительностью до 1500 кг/год. Разработаны технические условия «Порошок нитрида алюминия СВЧ» ТУ 24.45.30-353-04860509-2019.

Разработанные порошки внедрены в производство. Постоянными потребителями порошков СВЧ нитрида алюминия являются:

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

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

ОАО «Плутон» г. Москва. - Изготовление теплонагруженных вакуумных элементов конструкции электронных приборов (СВЧ).

ОАО «НПЦ» Полус» г. Томск. - Изготовление теплопроводящих компаундов и клеев герметиков.

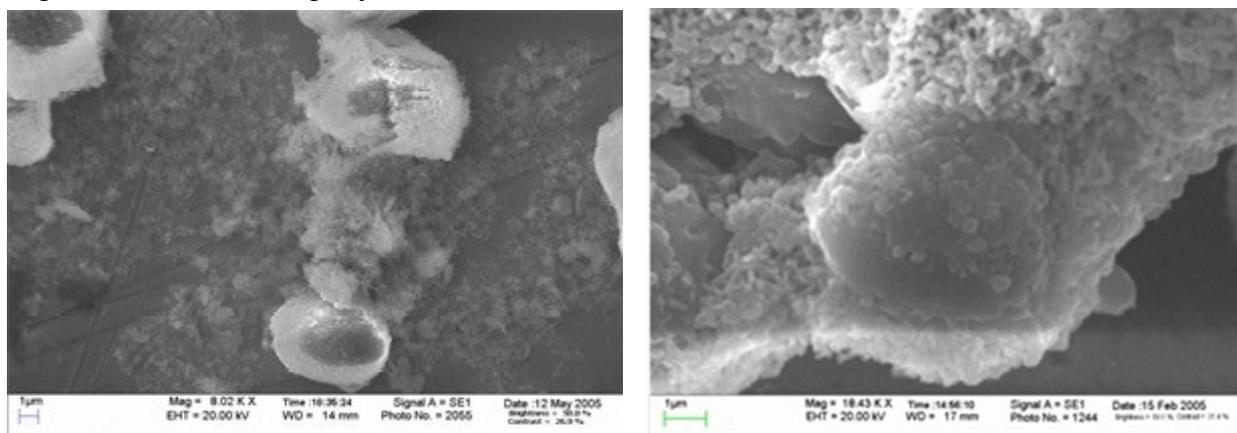
АО «НПП «Исток им. «Шокина» г. Фрязино. - Изготовление теплопроводящей диэлектрической керамики для СВЧ техники.

АО «ИРМ» г. Заречный. Изготовление радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .

АО «НПП «Салют» г. Нижний Новгород. Изготовление теплопроводящей диэлектрической керамики для СВЧ техники.

Проведены исследования по синтезу субмикронных частиц нитрида алюминия. Для получения порошка нитрида алюминия с частицами субмикронного размера методом СВЧ был использован новый подход, основанный на организации горения алюминия в тонких пленках. Для этих целей использовано свойство жидкого алюминия, смачивать поверхность нитрида алюминия

при температуре выше 1250 °С. Для экспериментов была использована шихта состава Al+AlN с содержанием алюминия 18 %масс. Установлено, что при использовании разбавителя со средним размером частиц $d_{50} = 8 \mu\text{м}$, порошок нитрида алюминия состоит из крупных частиц разбавителя размером 3-10 мкм и синтезированных частиц диаметром менее 0,5 мкм, рисунок 13а. Изучение излома спёка показало, что частицы разбавителя покрыты частицами равноосной формы диаметром менее 0,5 мкм, рисунок 13б.



а

б

Рисунок 13 – Морфология частиц порошка нитрида алюминия синтезированного с участием крупнозернистого разбавителя. а) порошок после предварительного измельчения; б) участок излома спёка

На основании полученных результатов разработан механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия. Согласно которому - 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; 3) воспламенение пленок алюминия на поверхности частиц разбавителя и их азотирование в режиме горения. При этом пленки жидкого алюминия после окончания синтеза превращаются в тонкостенную оболочку из частиц равноосной формы AlN размером 300-500 нм вокруг частиц разбавителя.

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.

Таким образом, при организации горения алюминия в тонких пленках были получены порошки нитрида алюминия с удельной поверхностью 12-13 м²/г с содержанием азота 32,3 %масс., кислорода 2,1 %масс.

С целью увеличения удельной поверхности нитрида алюминия выполнена НИР для АО РКК «Энергия» г. Королев по теме: «Оптимизация технологи СВС субмикронного порошка нитрида алюминия и изготовление опытных партий порошков». Для увеличения удельной поверхности AlN в состав шихты вводили добавки AlF₃, Na₃AlF₆ которые разрушают оксидную пленку частиц алюминия и улучшают смачиваемость частиц нитрида алюминия. В результате, удалось получить порошки нитрида алюминия с удельной поверхностью до 20м²/г.

Разработаны технические условия ТУ 1798-338-04860509-2011 Порошок нитрида алюминия СВС субмикронный. Получен патент РФ № 2531179 «Способ получения нитрида алюминия в режиме горения». Испытания показали, что прочность клеевого соединения деталей из титана на основе СВС AlN не уступает прочности соединения на основе порошка AlN полученного методом ПХС в интервале температур 20-300 °С. 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. Работа выполнена с целью импортозамещения порошка AlN ПХС производства ОАО «Neomat», г. Рига.

Проведены исследования по влиянию температуры синтеза на содержание кислорода в структуре нитрида алюминия.

Примесь кислорода, растворенная в структуре нитрида алюминия, является наиболее значимым фактором, который влияет на теплопроводность керамики. Известно, что при внедрении атомов кислорода в структуру AlN уменьшается параметр решетки c . Таким образом, значение параметра c кристаллической решетки (КР) коррелирует с концентрацией примеси кислорода растворенного в нитриде алюминия и соответственно с теплопроводностью керамики. Параметр c , может являться количественным индикатором содержания кислорода в кристаллической структуре синтезированного AlN и соответственно позволит прогнозировать величину теплопроводности керамики AlN.

Установлено, что с ростом температуры синтеза, происходит укрупнение частиц нитрида алюминия. При этом параметр c , синтезированного AlN уменьшается, рисунок 14. При максимальных температурах синтеза, содержание примеси кислорода растворенной в AlN возросло с 0,4 до 0,6 %масс. и 0,7 %масс. То есть, примесь кислорода, которая присутствует на поверхности исходных частиц алюминия и нитрида алюминия внедряется в структуру синтезированного нитрида алюминия. Таким образом установлено, что при синтезе нитрида алюминия в системе Al+AlN+N₂ не происходит удаление примеси кислорода из КР AlN. Для получения чистого по кислороду нитрида алюминия в системе Al+AlN+N₂ необходимо исключить привнесение примеси кислорода на разных стадиях технологического процесса и использовать компоненты шихты с низким содержанием примеси кислорода.

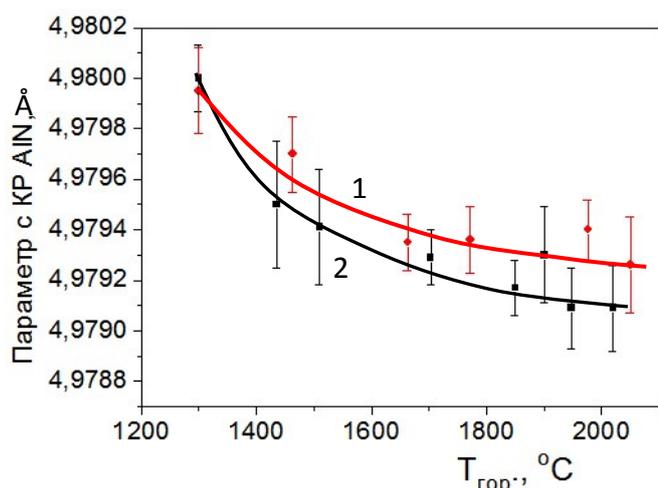
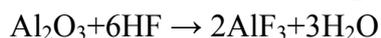
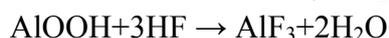
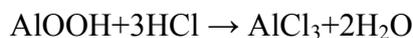


Рисунок 14 – Влияние температуры синтеза на параметр c КР AlN.

1 - разбавитель $d_{50}=8,8$ мкм; $c= 4,97995(20)\text{Å}$;
2 - разбавитель $d_{50}=2,2$ мкм; $c= 4,9800(1)\text{Å}$.

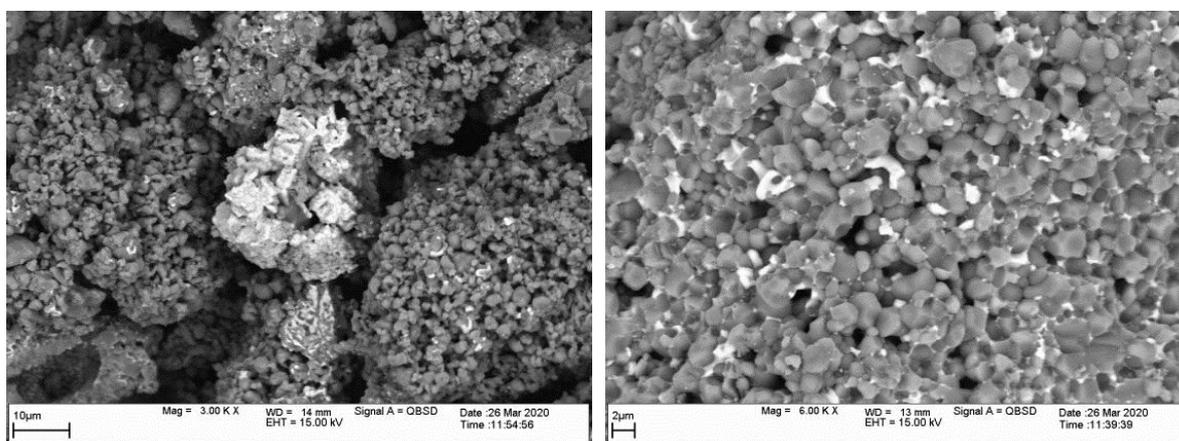
Проведены исследования по поведению примеси кислорода при синтезе нитрида алюминия с участием ГД. Установлено, что при синтезе нитрида алюминия с участием ГД параметр c КР AlN возрастает, содержание растворенного в структуре AlN кислорода снижается. Снижение концентрации растворенной примеси кислорода происходит благодаря взаимодействию продуктов разложения ГД (HCl, HF), в зоне прогрева, с оксидной составляющей компонентов шихты (AlOOH, Al₂O₃), перевод их в газовую фазу H₂O, AlCl₃, AlF₃ и удаление из зоны реакции.



Таким образом, установлено, что при получении порошка нитрида алюминия для спекания, синтез необходимо проводить с участием газифицирующихся добавок.

Проведены исследования по синтезу композиции общего состава $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе синтеза нитрида алюминия. Изучено влияние состава реакционной шихты на температуру горения, микроструктуру и фазовый состав композиции. Показано, что введение в состав реакционной шихты ($\text{Al}+\text{AlN}$) 5 %масс. оксида иттрия позволило частично реализовать при синтезе нитрида алюминия процессы, протекающие при спекании и снизить содержание примеси растворенного кислорода в синтезируемом нитриде алюминия.

Установлено, что при температурах синтеза 1553-1760 °С происходит локальное образование оксидной фазы системы $\text{Al}-\text{Y}-\text{O}$ в месте 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 AlN , а сами зерна нитрида алюминия приобретают огранку, что является признаком протекания процессов рекристаллизации, рисунок 15.



а

б

Рисунок 15 – Распределение оксидной фазы между частицами нитрида алюминия.

а) $T_{\text{гор.}}=1550-1750$ °С; б) $T_{\text{гор.}}=1960-2130$ °С

Рентгенофазовый анализ композиций, полученных при разных температурах синтеза, показал, что композиции представлены основной фазой нитрида алюминия и вторичными фазами алюминатов иттрия AlYO_3 , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. Количество и соотношение оксидных фаз изменялось в зависимости от температуры синтеза. С ростом температуры синтеза от 1553 до 1960 °С, интенсивность пиков оксидных фаз увеличивается, а общее содержание кислорода в них возрастает. При этом с ростом температуры синтеза также возрастает параметр c , рисунок 16. Происходит удаление примеси кислорода из КР AlN . Оптимальная температура синтеза 1850-1900 °С, совпадает с типичной температурой спекания керамики AlN . При использовании разбавителя с высоким содержанием (0,9 %масс., $c=9785$ Å) растворенного кислорода содержание примеси кислорода в структуре AlN снизилось до 0,45 %масс. При использовании порошка нитрида алюминия с более низким (0,55 %масс., $c=4,9795$ Å) содержанием растворенного кислорода, содержание кислорода в КР AlN снизилось до 0,3 %масс.

После измельчения спёков и классификации порошков были получены композиционные порошки (КП) на основе нитрида алюминия с разным содержанием растворенного кислорода.

В АО «НПП «Исток» им. Шокина» проведено спекание опытных образцов композиционных порошков $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ для отработки технологии изготовления теплопроводной керамики с целью замещения импортного сырья. Получена керамика с теплопроводностью 185-202 Вт/(м·К).

Исследования показали, что синтез AlN со спекающей добавкой Y_2O_3 в оптимальных

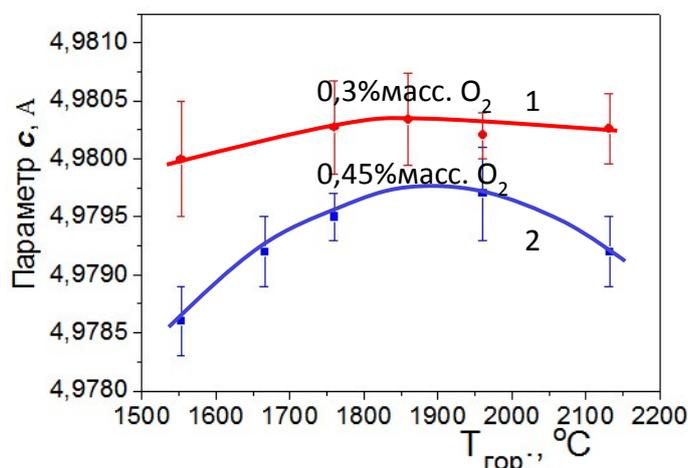


Рисунок 16 – Влияние температуры синтеза на параметр c КР AlN в композиции $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1-разбавитель $c = 4,9795(2) \text{ \AA}$;
2-разбавитель $c = 4,9785(1) \text{ \AA}$.

температурных условиях позволяет существенно снизить содержание кислорода в структуре нитрида алюминия. Это дает возможность спекать керамику AlN с более высокими показателями теплопроводности.

Во второй главе изложены основные свойства нитрида кремния, способы получения и область применения. Представлены результаты исследований закономерностей синтеза альфа модификации нитрида кремния. Показано влияние состава шихты, начального давления азота, дисперсности порошка кремния на параметры синтеза и характеристики конечного продукта.

Для проведения исследований, использовали шихту в состав которой входил полидисперсный порошок кремния, разбавитель – нитрид кремния и газифицирующиеся добавки, хлористый аммоний и фтористый аммоний. Благодаря введению разбавителя, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в состав шихты, ее пористость возросла до 85-87 %.

Установлено, что при увеличении доли ГД в шихте или снижении содержания порошка кремния, содержание альфа-фазы возрастает, рисунок 17. Соотношение этих компонентов также влияет на полноту сгорания шихты, поскольку в процессе горения шихты, происходит накопление продуктов разложения ГД (H_2 , HCl , HF , SiF_4) в объеме реактора. Это приводит к неполному сгоранию шихты по длине засыпки, которое составляет от 30 до 50 %, что с точки зрения технологии производства неприемлемо. Максимальный выход альфа-фазы наблюдается при содержании в шихте 34-36 %масс. порошка кремния и 8-10 %масс.ГД.

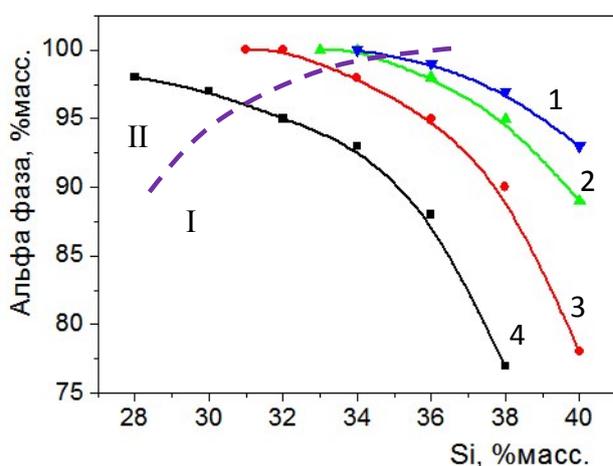
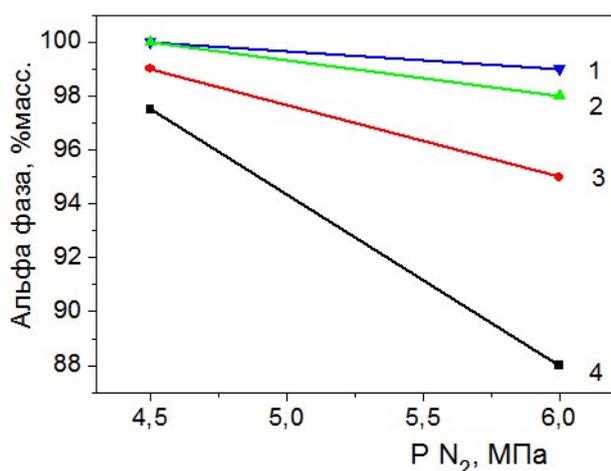


Рисунок 17 – Влияние состава шихты на содержание альфа фазы в продукте сгорания при $P_{\text{азота}} = 6,0 \text{ МПа}$. Содержание ГД в шихте: 1-10 %масс.; 2-8 %масс.; 3-6 %масс.; 4-4 %масс. I-область полного сгорания шихты. II-область неполного сгорания шихты

При снижении доли ГД в шихте до 4 %масс., содержание альфа фазы также снижалось. Однако при снижении начального давления азота в реакторе с 6,0 МПа до 4,5 МПа выход альфа-фазы для всех составов возрастает, рисунок 18. Максимальный рост содержания альфа-фазы наблюдается для состава с содержанием 4%масс. 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 рабочей зоне. Полученные результаты показали, что начальное давление азота является эффективным инструментом для управления фазовым составом нитрида кремния при синтезе с низким содержанием газифицирующихся добавок. Практически значимые составы содержат 34-36 %масс. Si для 4 %масс. ГД.



Измерением температур горения установлено, что в процессе синтеза по вертикальному сечению шихты формируется градиент температур между центральной частью шихты и поверхностью, величина которого зависит от начальных условий синтеза, рисунок 19. Градиент температур возникает ввиду низкой скорости горения (0,08-0,12 мм/с) и относительно высоких удельных теплотерьер в объем реактора. Согласно градиенту температур формируется фазовый состав нитрида кремния по вертикальному сечению спёка. Эта закономерность справедлива для разных составов шихты. Установлено, что снижение начального давления азота способствует не только увеличению доли альфа-фазы нитрида кремния в продукте синтеза, но и ее однородному распределению по сечению спёка. Ввиду наличия градиента температур при синтезе нитрида кремния реализуется два механизма азотирования кремния, газофазный механизм - с участием продуктов разложения ГД и механизм «пар-кристалл» Si+N₂. Основная энергетика процесса в центральной части шихты осуществляется за счет реакции горения кремния в азоте. В промежуточной области реализуется оба механизма азотирования. В приповерхностном слое шихты синтез альфа фазы происходит по газофазному механизму. Источником энергии является центральная область горячей шихты, которая выполняет роль химической печи и подогревает приповерхностный слой шихты.

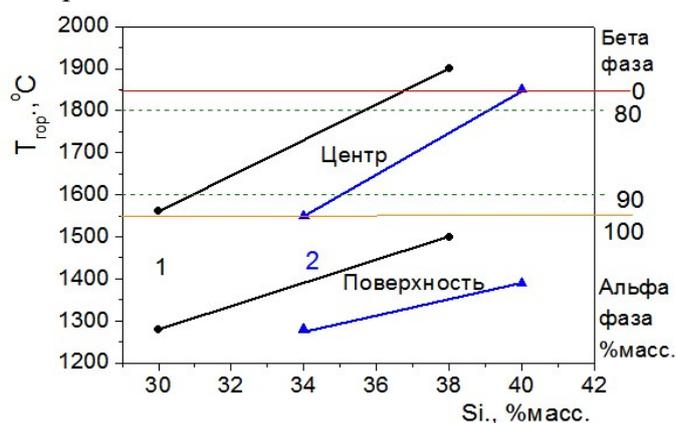


Рисунок 19 – Влияние состава шихты на градиент температур и содержание альфа фазы по вертикальному сечению спёка. P_{азота}=6 МПа. Содержание ГД в шихте: 1-4 %масс.; 2-10 %масс.

Продукты разложения галогенидов аммония (HCl , HF , NH_3 , H_2) в виде горячих газов выходят из внутренней области волны горения и распространяются к поверхности 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, ввиду наличия градиента температур, реализуется целый комплекс химических реакций, в результате чего создается сложный тепловой режим горения, который позволяет провести синтез $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Содержание альфа-фазы в нитриде кремния зависит от температуры горения шихты и характерных времен продолжительности горения. 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 синтезе альфа фазы нитрида кремния, важную роль играет масштабный фактор. Сильное влияние на полноту сгорания оказывает масса и высота засыпки шихты. Установлено, что оптимальная высота засыпки шихты для состава с 10 %масс. ГД составляет 100-130 мм. При снижении высоты слоя шихты ниже данного значения происходит затухание процесса горения вследствие высоких удельных теплотер. Избыточная высота засыпки шихты также приводит к затуханию процесса горения, вследствие фильтрационных затруднений связанных с отводом «инертных» газов - продуктов разложения солей из зоны прогрева и 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. 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.

Изучено влияние условий синтеза на удельную поверхность нитрида кремния. Установлено, что удельная поверхность нитрида кремния зависит от содержания порошка кремния и ГД в шихте, (рисунок 20) и коррелирует с температурой горения, рисунок 21.

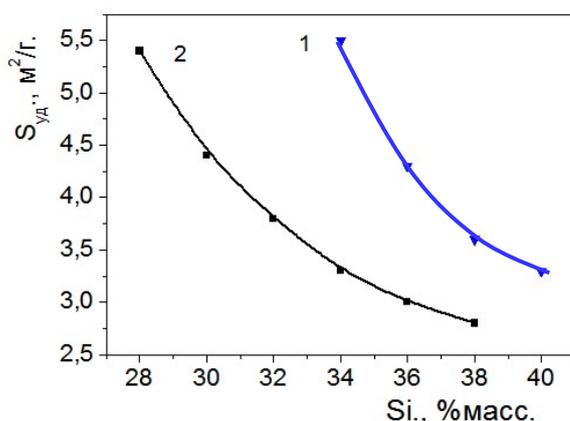


Рис. 20

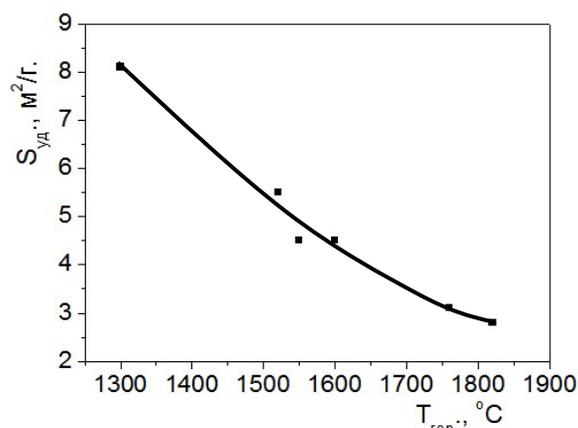


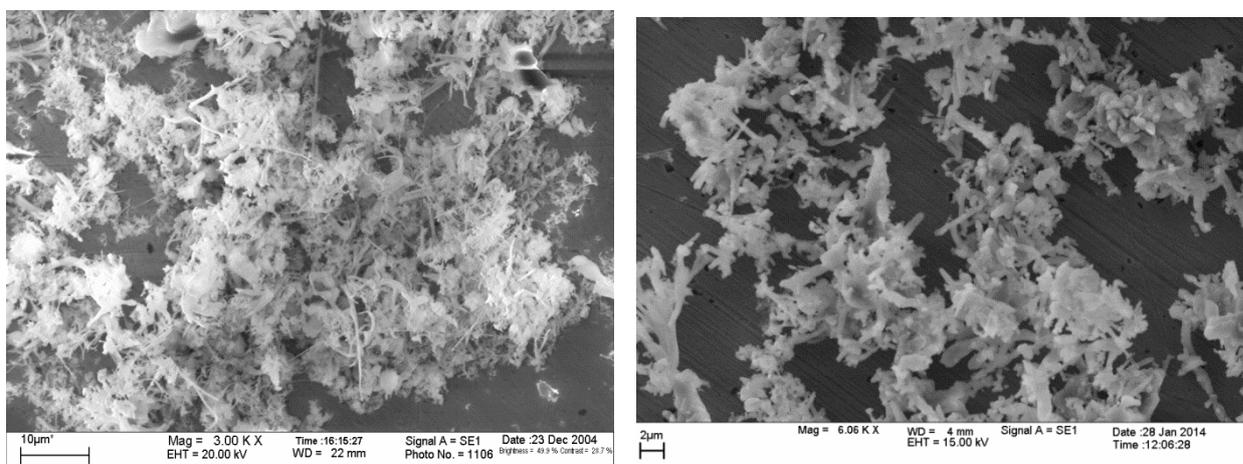
Рис. 21

Рисунок 20 – Влияние состава шихты на удельную поверхность нитрида кремния при $P_{\text{азота}} = 6$ МПа. Содержание ГД: 1-10 %масс.; 2-4 %масс.

Рисунок 21 – Зависимость удельной поверхности нитрида кремния от температуры синтеза

При определении зависимости удельной поверхности от температуры синтеза образцы Si_3N_4 отбирали из спёка в точках измерения температуры.

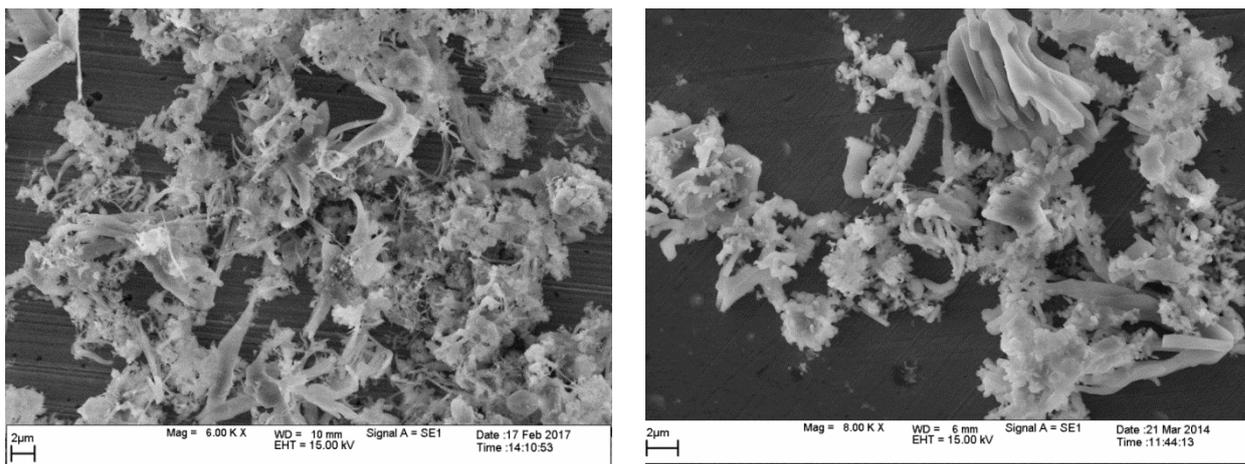
Установлено, что морфология частиц нитрида кремния зависит от температуры синтеза и содержания ГД в шихте. Показано, что при содержании в шихте 10 %масс. ГД, в приповерхностном слое преимущественно образуются нитевидные кристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, рисунок 22а. В центральной более горячей части спёка формируются более крупные частицы Si_3N_4 удлиненной формы рисунок 22б. Удельная поверхность нитрида кремния снижается от $8 \text{ м}^2/\text{г}$ до $3\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$. При снижении доли ГД в шихте до 4 %масс. происходит укрупнение частиц синтезируемого Si_3N_4 , удельная поверхность также снижается, рисунок 23. 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 составляет $2,5\text{-}3,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, при увеличении температуры горения влияние ГД на формирование микроструктуры и фазового состава нитрида кремния уменьшается.



а

б

Рисунок 22 – Морфология частиц нитрида кремния. Содержание ГД-10 %масс.
а) Приповерхностный слой; б) Центр спёка



а

б

Рисунок 23 – Морфология частиц нитрида кремния. Содержание ГД-4 % масс.
а) Приповерхностный слой; б) Центр спёка

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.

Установлено, что при использовании полидисперсного порошка кремния, происходит не полное реагирование крупных (>20мкм) частиц кремния, рисунок 24. Содержание свободного кремния в приповерхностном слое спёка может достигать 1,5-2,0 %масс., что приводит к загрязнению продукта синтеза свободным кремнием, рисунок 25. Для полного азотирования крупной фракции порошка кремния необходимо повышение температуры горения шихты, что ведет к снижению содержания альфа-фазы в продукте синтеза. Таким образом, показано, что при синтезе нитрида кремния с газифицирующимися добавками дисперсность порошка кремния является важным фактором для синтеза α -фазы нитрида кремния при низких температурах. Для максимальной реализации газофазного механизма синтеза α - Si_3N_4 необходимо использовать тонкодисперсные порошки кремния, после соответствующей оптимизации состава шихты и условий синтеза.

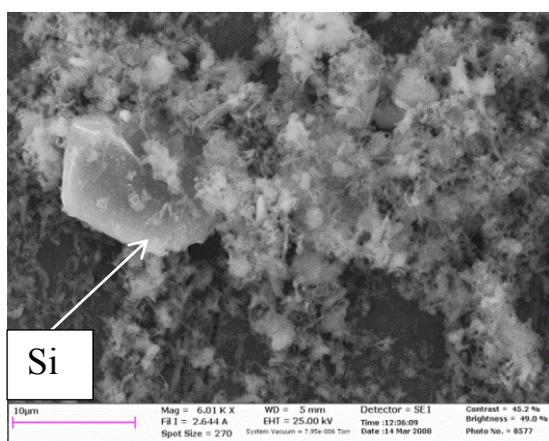


Рисунок 24 – Не полностью прореагировавшие частицы кремния. Приповерхностный слой. Содержание ГД-10 %масс.

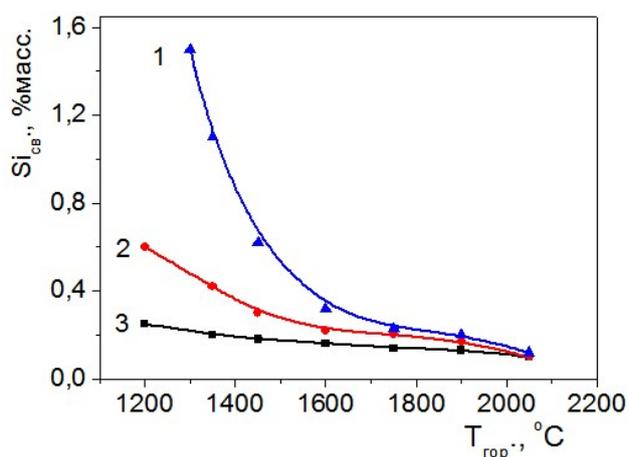


Рисунок 25 – Содержание свободного кремния в Si_3N_4 в зависимости от температуры синтеза.

- 1- Si d_{50} =3,8мкм (изм. 20 ч.);
- 2- Si d_{50} =1,7мкм (изм. 40 ч.);
- 3- Si d_{50} =0,9мкм (изм. 60 ч.)

Проведены исследования по синтезу нитрида кремния с использованием классифицированных порошков кремния, (рисунок 26), содержание ГД в шихте изменяли от 6 до 2 %масс. Установлено, что оптимальное содержание кремния в шихте составило 28 %масс. при использовании порошка с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$, и 30 %масс. при использовании порошка с удельной поверхностью $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$, которое позволяет обеспечить полное сгорание шихты и получить целевой продукт с содержанием альфа-фазы 96-99 %масс. Таким образом, использование классифицированных порошков кремния позволило снизить долю ГД в шихте до 2%масс. и существенно улучшить характеристики нитрида кремния по таким показателям, как содержание альфа-фазы и удельная поверхность.

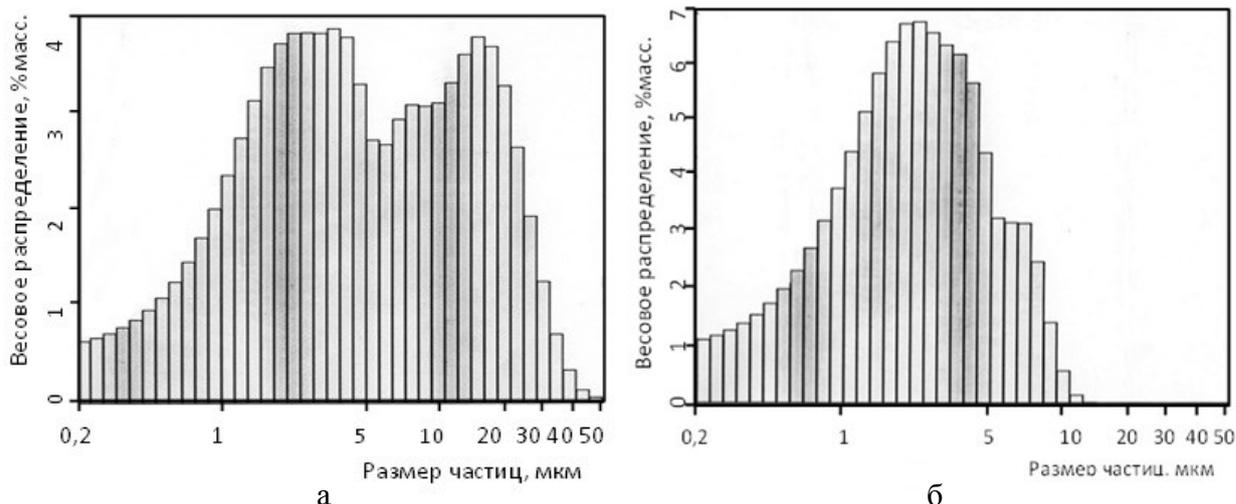


Рисунок 26 – Распределение частиц порошка кремния по размерам. а) Полидисперсный порошок кремния, время измельчения 20 часов, $S_{уд.}=3-4 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{50}=3,3-3,8 \text{ мкм}$, б) Классифицированный порошок кремния $S_{уд.}=6,0-6,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{50}=1,7 \text{ мкм}$

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 была разработана технология СВС нитрида кремния с улучшенными характеристиками. Разработаны технические условия ТУ 23.49.12-366-04860509-2021 Нитрид кремния (альфа) СВС.

Проведены исследования по горению шихт на основе классифицированных порошков кремния без участия ГД. Установлено, что предел горения по содержанию кремния в шихте снизился и составил 24 %масс. и 21 %масс. Минимальная температура горения составила 1437 °С для кремния с $S_{уд.}=6 \text{ м}^2/\text{г}$. При горении шихты на основе кремния с $S_{уд.}=12 \text{ м}^2/\text{г}$, температура горения составила 1320 °С, что ниже температуры плавления кремния, рисунок 27. Низкая температура горения обусловлена наличием нанодисперсии в порошке кремния.

Измерение температур горения в центре и приповерхностном слое шихты, также показало наличие градиента температур. Определено, что при горении шихты на основе кремния с $S_{уд.}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ с содержанием кремния 21-23 %масс., основная масса шихты азотируется при температуре ниже температуры плавления кремния.

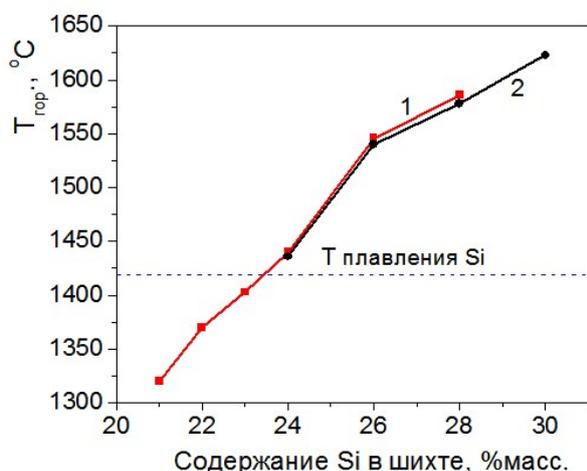
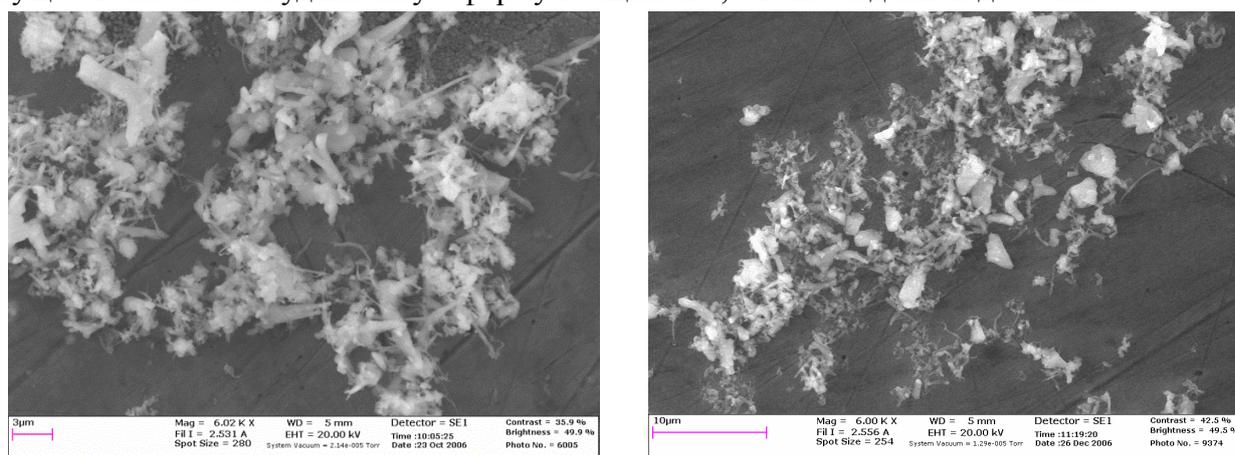


Рисунок 27 – Зависимость температуры горения от содержания кремния в шихте. Глубина погружения термопар в шихту 18-20 мм.
1- Si, $S_{уд.}=12 \text{ м}^2/\text{г}$. 2- Si, $S_{уд.}=6 \text{ м}^2/\text{г}$.

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.

При использовании кремния с $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$ и $12 \text{ м}^2/\text{г}$ максимальная удельная поверхность Si_3N_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. Морфология частиц нитрида кремния полученных из порошков кремния с $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$ и с $S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$ представлена частицами равноосной и удлиненной формы, рисунок 28. По мере снижения температуры синтеза, размер частиц уменьшается, увеличивается доля частиц удлиненной формы. Частицы нитрида кремния синтезированные при минимальной температуре горения ($1440 \text{ }^\circ\text{C}$) из кремния с $S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$ преимущественно имеют удлиненную форму толщиной $0,5\text{-}1 \text{ мкм}$ и длиной до 5 мкм .



а

б

Рисунок 28 – Морфология порошков нитрида кремния полученных из порошка кремния. а) $\text{Si } S_{уд}=6 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание кремния в шихте 24 %масс.; б) $\text{Si } S_{уд}=12 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание кремния в шихте 21 %масс.

Благодаря использованию классифицированных порошков кремния, содержание свободного кремния в синтезированном нитриде кремния, полученном в температурном диапазоне $1750\text{-}1320 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет менее $0,2 \text{ \%масс.}$ Содержание низкотемпературной модификации Si_3N_4 (альфа фазы) в продукте синтеза оставалось на одном уровне $96\text{-}99 \text{ \%масс.}$ для всего исследованного диапазона.

Проведены исследования по синтезу нитрида кремния с равноосной формой частиц. Изучено влияние 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 с удельной поверхностью $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве добавок были использованы бескислородные водорастворимые легкоплавкие соли, NaF , Na_2SiF_6 , NaCl в количестве 1 и 3%масс. Начальное давление азота $4,0 \text{ МПа}$. Масса шихты $3,0 \text{ кг}$. Характеристики исходных компонентов шихты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика исходных компонентов шихты

Наименование	$T_{пл},$ $^\circ\text{C}$	$T_{кип},$ $^\circ\text{C}$	$d_{50},$ мкм	$S_{уд},$ $\text{м}^2/\text{г}$.	α -фаза, %масс.	Кислород, %масс.
Si	1419		1,7-2,0	6,0-6,5		0,8
Si_3N_4	1900возг	1900возг		3-4	97	1,4
NaF	992	1704	200			
NaCl	801	1465	200			
Na_2SiF_6	570разл.		200			

При исследовании по влияния добавки фтористого натрия на фазовый и морфологический состав нитрида кремния, установлено, что продукт синтеза формируется в виде конгломератов, которые состоят из частиц равноосной формы, размером 0,3-3,0 мкм, рисунок 29. При увеличении добавки NaF в шихте с 1,0 до 3,0 %масс. происходит: а) укрупнение частиц нитрида кремния; б) снижение содержания альфа-фазы; в) уменьшение температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Образование частиц равноосной формы, происходит вследствие низкой температуры плавления и высокой температурой кипения NaF, а так же образования жидкого силиката натрия на поверхности частиц кремния $\text{Si}(\text{SiO}_2) + \text{NaF} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiF}_4$.

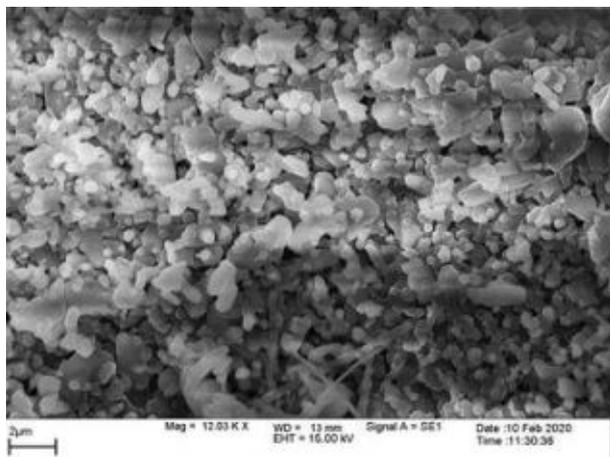


Рисунок 29 – Морфология частиц Si_3N_4 при содержании в шихте 23 %масс. Si и 1 %масс. NaF

Пленка жидкого NaF и Na_2SiO_3 на поверхности капли кремния препятствует реализации синтеза в газовой фазе, а процесс азотирования протекает в диффузионном режиме в объеме капли кремния. При этом формируются частицы нитрида кремния равноосной формы размером, примерно соответствующим размеру частиц исходного порошка кремния. Снижение альфа фазы происходит из за влияния силиката натрия, который содержит атомы кислорода, и способствует фазовому $\alpha \rightarrow \beta$ переходу. Таким образом, введение 1 %масс. NaF в состав шихты предотвращает реализацию газофазаного механизма структурообразования и способствует синтезу нитрида кремния с равноосной формой частиц. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза полученного с добавкой фтористого натрия

Si, %масс.	NaF, %масс.	$T_{\text{гор}}$, °C	Скорость горения, мм/сек	Альфа-фаза, %масс.	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	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 формирование фазового состава аналогично влиянию фтористого натрия.

При исследовании влияния хлористого натрия на морфологию и фазовый состав нитрида кремния содержание NaCl в шихте 1 и 3 %масс. Установлено, что при использовании добавки NaCl формируются частицы Si_3N_4 равноосной и игольчатой формы, рисунок 30. При снижении температуры горения содержание частиц игольчатой формы возрастает.

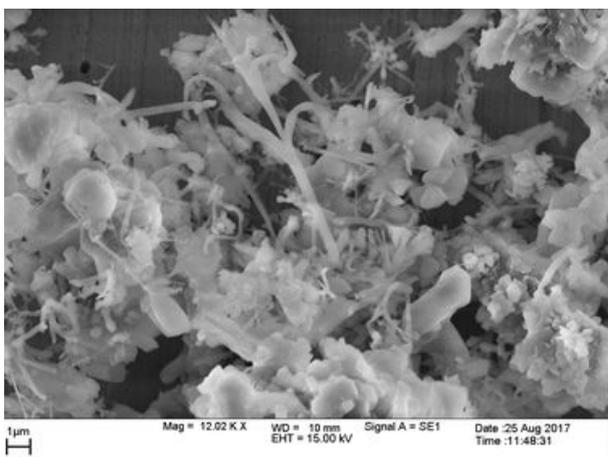


Рисунок 30 – Морфология частиц Si_3N_4 при содержании в шихте 24 %масс. Si и 1 %масс. NaCl.

Образованию игольчатых частиц способствует низкая температура (1465 °С) кипения NaCl, благодаря которой реализуется газофазный механизм структурообразования. Установлено, что добавка в состав шихты хлористого натрия: а) способствует реализации газофазного механизма структурообразования; б) не оказывает влияние на фазовый состав продукта синтеза; в) увеличение содержания NaCl в шихте до 3%масс. и повышение температуры горения до 1800 °С так же не оказывает влияние на фазовый состав нитрида кремния. Таким образом, хлористый натрий как и хлористый аммоний способствуют реализации газофазного механизма синтеза нитрида кремния. Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные параметры синтеза и характеристика продуктов синтеза полученного с добавкой хлористого натрия

Si, %масс.	NaCl, %масс.	$T_{\text{гор}}$, °С	Скорость горения, мм/с	Альфа-фаза, %масс.	$S_{\text{уд}}$, м ² /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

На основе полученных результатов разработана технология получения 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. Конечный продукт представляет собой порошок с равноосной формой частиц и узким распределением частиц по размерам, рисунок 31. Средний размер частиц составил 1,2-1,5 мкм., удельная поверхность 5-6 м²/г. Содержание кислорода 0,8-1,4 %масс. Содержание основного вещества 97-98 %масс.

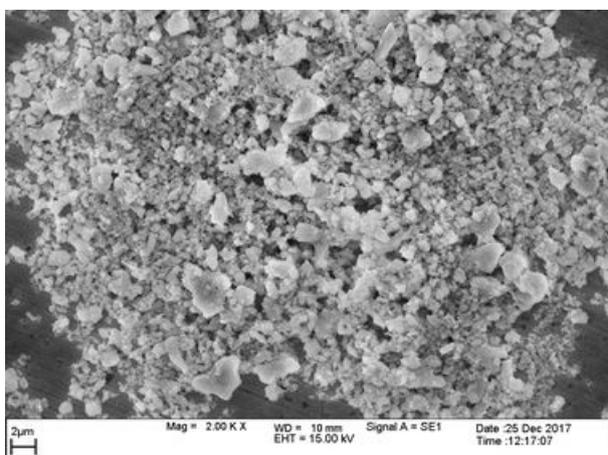


Рисунок 31 – Морфология частиц порошка Si_3N_4 после отмывки и дезагломерации

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» Технология» 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.

Одной из задач создания конструкционных материалов является обеспечение их высокотемпературной (при 1500-1700 °С) прочности, высокой твердости и износостойкости. Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики на основе нитрида кремния, является использование композиционных порошков (КП) на основе нитрида кремния с оксидной составляющей.

Проведены исследования по синтезу композиции $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$. Для реализации низкотемпературного режима синтеза применили ранее разработанную методику синтеза порошков альфа- Si_3N_4 с использованием классифицированных порошков кремния. Оксид магния (5-6%масс.) вводили в состав шихты.

Изучено влияние примеси кислорода и температуры синтеза на содержание альфа фазы в композиции $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$. Установлено, что при минимальной температуре синтеза, 1400-1550 °С, с увеличением содержания примеси кислорода в компонентах шихты, содержание альфа фазы снижается, рисунок 32. При увеличении температуры синтеза с 1400 до 1700 °С, происходит снижение альфа-фазы. Наиболее заметно при концентрации примеси кислорода более 2,0 %масс. и температуре синтеза более 1550 °С. При содержании примеси кислорода менее 1,0 %масс. происходит незначительное, (3-5 %), снижение содержания альфа-фазы в продуктах синтеза до температуры 1700 °С, рисунок 33.

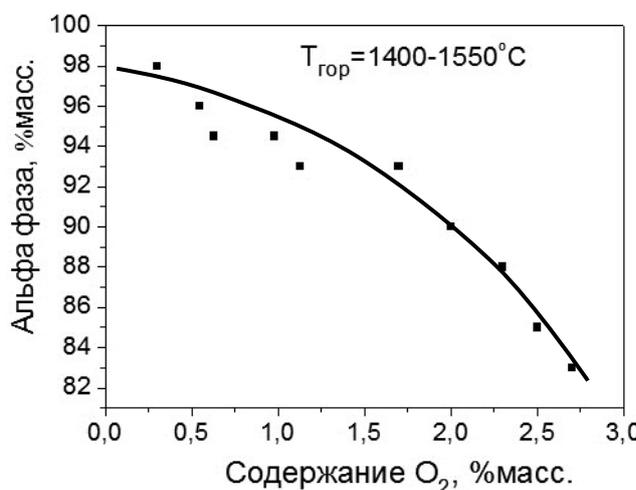


Рис. 32

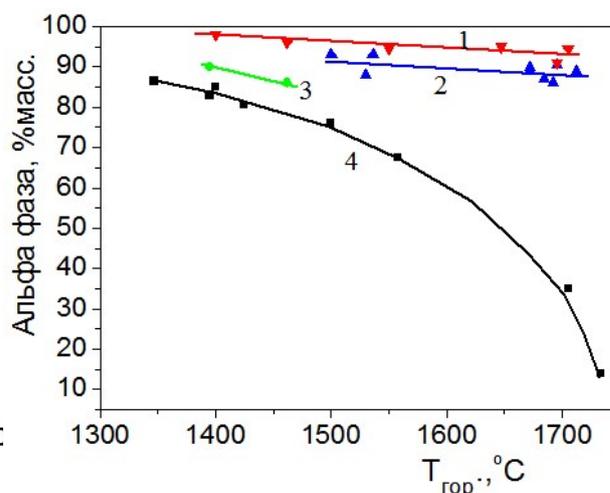


Рис. 33

Рисунок 32 – Содержание альфа-фазы в композиции $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ в зависимости от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты при температурах синтеза 1400-1550 °С

Рисунок 33 – Фазовый состав композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ в зависимости от температуры синтеза и содержания примеси кислорода. 1- O₂ = 0,3-0,6 %масс. 2- O₂ = 0,7-1,3 %масс. 3- O₂ = 1,7-2,3 %масс. 4- O₂ = 2,5-3,0 %масс.

Измерение температур горения в центре и в приповерхностном слое шихты показало, что при синтезе композиции по вертикальному сечению слёка возникает градиент температур, аналогично синтеза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Разница температур в центре спёка и в приповерхностном слое составляет 340-360 °С в зависимости от содержания кремния в шихте. Максимальный выход альфа-фазы достигается при содержании кремния в шихте 23-24 %масс, рисунок 34.

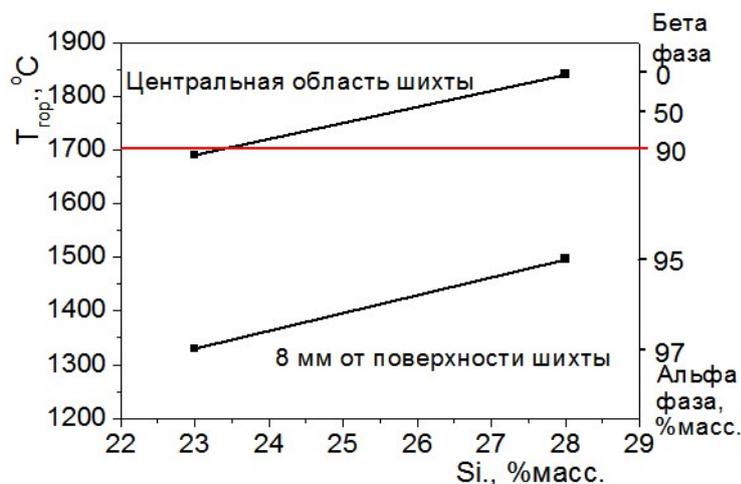


Рисунок 34 – Влияние содержания кремния в шихте на градиент температур между центральной областью шихты и приповерхностным слоем

РФА композиций показал, что при содержании примеси кислорода в компонентах шихты менее 1,5-2,0 %масс., оксидная фаза формируется в виде тугоплавкого форстерита (Mg_2SiO_4), $T_{пл.}=1890$ °С. При увеличении содержания примеси кислорода более 2,0 %масс. зафиксирована дополнительная фаза легкоплавкого метасиликата магния, энстатита, ($MgSiO_3$), $T_{пл.}=1552$ °С. Которая способствует ускорению фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и образованию кристаллов $\beta-Si_3N_4$,

Таким образом, установлено, что содержание альфа-фазы в продукте синтеза при СВС композиции $\alpha-Si_3N_4 \cdot MgO$ в большей мере зависит от количества примеси кислорода и соотношения SiO_2-MgO , а не наличия оксидной добавки. При содержании 4-5 %масс. оксида магния в композиции, для формирования тугоплавкой фазы Mg_2SiO_4 , содержание примеси кислорода в компонентах шихты не должно превышать 1,5 %масс. При превышении этого показателя будет образовываться легкоплавкий метасиликат магния $MgSiO_3$, который способствует снижению прочностных характеристик керамики при температуре выше 1000 °С.

Изучено влияние температуры синтеза на морфологию частиц композиции. Установлено, что при синтезе композиции в оптимальном температурном диапазоне (1400-1700 °С) кристаллы Si_3N_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 мкм. Содержание альфа-фазы составляет около 95 %масс. При увеличении температуры горения до 1750 °С происходит укрупнение частиц равноосной формы альфа-фазы Si_3N_4 и формирование столбчатых кристаллов $\beta-Si_3N_4$, размер которых сопоставим с частицами $\alpha-Si_3N_4$.

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

Установлено, что оптимальное содержание кремния в шихте составляет 23-24 %масс. Для получения композиционного порошка, спёки подвергали дроблению, предварительному измельчению в шаровой мельнице и тонкому измельчению и классификации на струйной мельнице. Определены режимы измельчения и классификации.

Исследования по синтезу композиции $\alpha-Si_3N_4 \cdot MgO$ были выполнены в рамках СЧ НИР «Градиент-2» по гос. контракту с АО «ОНПП «Технология».

В ИСМАН была выполнена научно-исследовательская работа 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. Установлено, что прочность керамики возрастает при снижении примеси кислорода в композиционном порошке.

По результатам исследований разработана СВС-технология композиционного порошка на основе альфа-фазы нитрида кремния состава $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$. Производительность одного реактора составила 3 кг/синтез. Конечный продукт представляет собой порошок с равноосной формой частиц и узким распределением частиц по размерам. Средний размер частиц составил 1,3-1,6 мкм., удельная поверхность 6-7 м²/г. Альфа фаза 92-96 %масс. Содержание кислорода 0,8-1,4 %масс., рисунок 35.

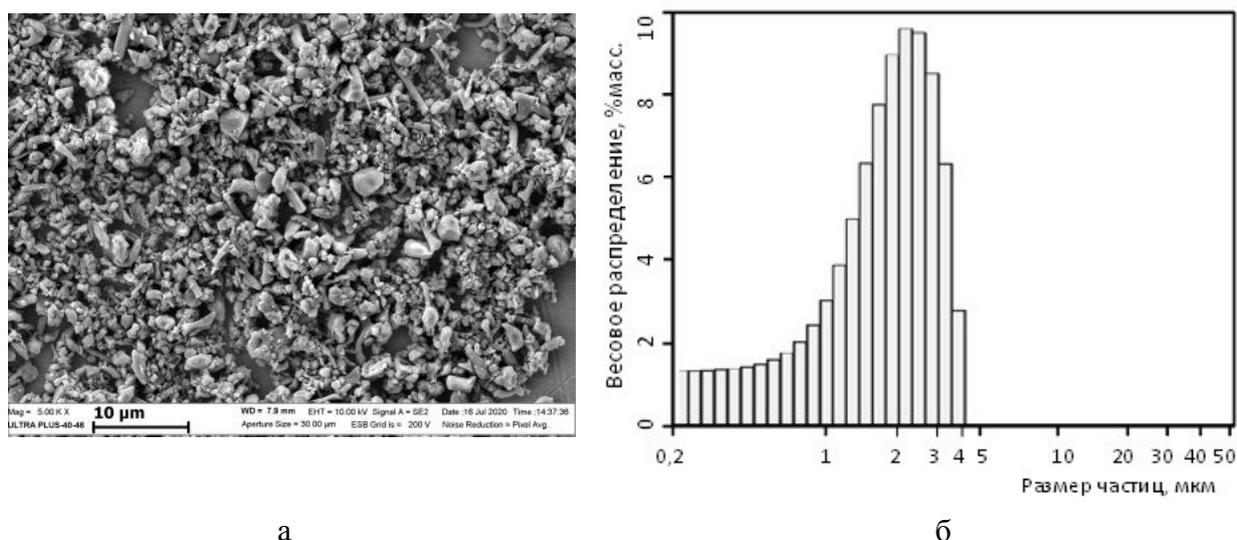


Рисунок 35 – Композиционный порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$. а) морфология частиц; б) распределение частиц по размерам

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

На основе КП $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{MgO}$ 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). Сравнительные характеристики образцов керамических материалов, полученных 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 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства образцов керамики полученной из композиции α - $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$

Свойства	ОТМ-922 (Смесь α - $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgO}$) ИСМАН	ОТМ-917 (КП ПХС) «Neomat», г. Рига.	ОТМ-929 (КП α - $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$) ИСМАН
Плотность, г/см ³	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°C	470 – 700	340 – 830	670 – 920
1000°C	-	-	470 – 510
1200 °C	-	440 - 740	300 – 460
1400 °C	-	-	265 – 285
Критический коэффициент интенсивности напряжений, K_{IC} , МПа·м ^{1/2} при			
20 °C	6,0 – 7,5	5,5 – 8,5	6,6 – 8,0
1200 °C	-	4,5 – 6,5	8,1 – 9,4
1400 °C	-	-	4,0 – 4,8
Микротвердость, МПа	14000 – 16000	13800 – 14100	15640 – 17710
ϵ при 20 °C	7,8 – 7,9	7,6 - 7,8	7,7 – 7,8
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ при 20 °C	110 – 126	до 25	16 – 27
Рабочая температура, °C	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.

Третья глава посвящена разработке СВС технологии азотсодержащего материала для получения лигатуры титановых сплавов. Проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования лигатуры марки ВнАл-1 (состава V_3Al_2) методом СВС для получения азотсодержащего материала состава V-Al-N с содержанием азота 15-20 % масс. Изучено влияние дисперсности порошка сплава, давления азота и разбавления на содержание азота в продукте синтеза.

Установлено, что при проведении синтеза под давлением 5 МПа без разбавления 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 снижалось до 17,0 %масс., из за частичной коалесценции сплава перед фронтом горения. При азотировании сплава с размером частиц менее 100 мкм горение происходило в поверхностном режиме, ввиду низкой фильтративной способности.

Установлено, что при синтезе с разбавлением, содержание азота в продукте синтеза возрастает до 23 %масс. при разбавлении 25 %масс., рис.36.

Исследования показали, что при азотировании сплава с размером частиц менее 400 мкм без разбавления, с увеличением давления азота в реакторе от 3 до 7 МПа, содержание азота в продукте синтеза возрастает от 15,6 до 21,2 %масс., рис. 37. Таким образом, 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. Загрузка реактора 12 кг/синтез.

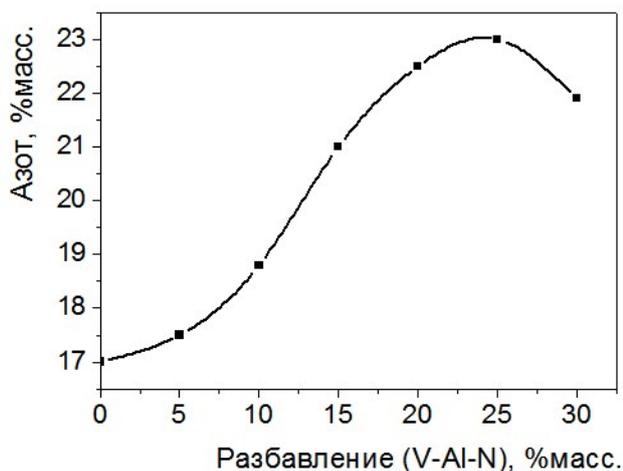


Рис.36

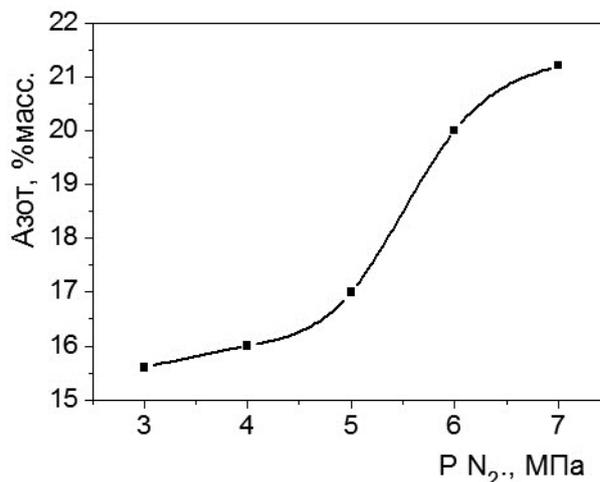


Рис.37

Рисунок 36 – Влияние разбавления на содержание азота в продукте синтеза

Рисунок 37 – Влияние начального давления азота на содержание азота в продукте синтеза

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. Установлено, что на первой стадии азотирования осуществляется азотирование сплава ВнАл-1 с образованием нитрида алюминия и изменением состава исходного сплава от V₃Al₂ до V₃Al. Также частично образуются нитриды ванадия VN и V₂N. С ростом температуры горения фаза V₃Al преимущественно азотируется до AlN и V₂N. При дальнейшем росте температуры синтеза более 2100 °С интенсивность пиков фазы V₂N уменьшается, а интенсивность пиков фазы VN возрастает, что объясняется перитектическим плавлением и разложением нитрида ванадия V₂N с образованием жидкого ванадия и нитрида ванадия VN в соответствии с диаграммой состояния системы V-N. Образовавшийся при разложении V₂N ванадий, азотируется до VN. Измеренная максимальная температура горения составила 2360 °С и близка к температуре диссоциации нитрида ванадия (2340 °С) с учетом давления азота.

Изучение микроструктуры показало, что частицы AlN кристаллизуются в виде оплавленных зерен равноосной формы размером 10-20 мкм. Такая форма частиц AlN обусловлена высокой температурой горения (2360 °С), которая близка к температуре диссоциации нитрида алюминия и выше температуры плавления нитрида ванадия VN. Согласно последовательности фазообразования частицы нитрида алюминия формируются в расплаве V₃Al 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 38.

На основе проведенных исследований в ИСМАН была разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1. В зависимости от начальных условий синтеза, содержание азота в азотсодержащем материале V-Al-N может составлять от 16 до 21 %масс. Производительность одного реактора составила 15 кг/синтез.

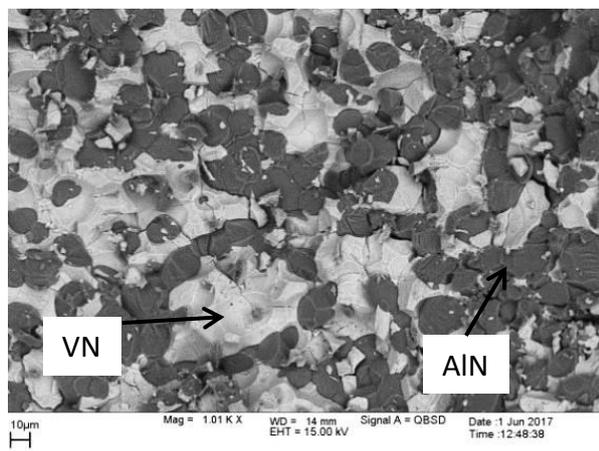


Рисунок 38 – Микроструктура азотированного сплава V-Al-1

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 в год.

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 вещества порошка нитрида алюминия. Используемый ранее для получения азотсодержащей лигатуры порошок нитрида алюминия позволяет достигнуть содержания азота не более 0,8 %, 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 СВС технология азотирования 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.

Четвертая глава посвящена разработке СВС-технологии порошка нитрида циркония для плазменного нанесения жаростойкого покрытия.

Для проведения исследований использовали две марки порошка циркония. Порошок циркония ПЦрК-1 полученный кальцийтермическим восстановлением двуокиси циркония и порошок циркония ПЦЭ-ЗР полученный электролитическим способом. Порошки значительно отличаются между собой по чистоте и размеру частиц. Основные характеристики порошков циркония представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики порошков циркония

Марка порошка циркония	Содержание элемента, %масс.						Размер частиц, мкм	Вторичная фаза ZrH ₂ , %масс.
	Zr	O	Fe	Ca	Cl	C		
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
ПЦЭ-ЗР ТУ 95 259-99	99,8	0,1	0,01	0,01	0,003	0,01	<700	~2

Установлено, что оптимальное содержание порошка циркония в шихте составляет 50 %масс. для ПЦрК-1 и 60 %масс. для ПЦЭ-ЗР при начальном давлении азота 5 МПа.

Изучено влияние начального давления азота на степень азотирования составов с оптимальным содержанием порошка циркония. Установлено, что максимальное содержание азота в ZrN, полученном из порошка циркония марки ПЦрК-1, составило 12,0 %масс. при начальном давлении синтеза 8 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. Дальнейшее увеличение начального давления азота нецелесообразно, так как горение шихты сопровождается значительным ростом давления в реакторе, рисунок 39. 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.

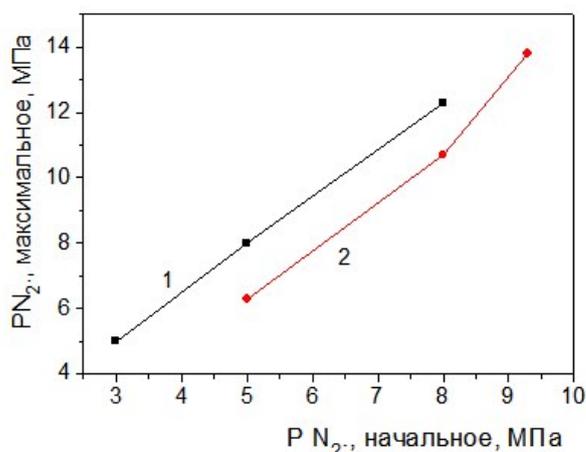


Рисунок 39 – Влияние начального давления азота в реакторе на максимальное давление. 1 - загрузка 2 кг шихты на основе циркония марки ПЦрК-1; 2- загрузка 10 кг шихты на основе циркония марки ПЦЭ-ЗР

Изучено влияние дисперсности разбавителя на полноту сгорания шихты. Установлено, при использовании порошка циркония марки ПЦрК-1 для обеспечения хорошей газопроницаемости шихты необходимо использовать крупнодисперсный порошок разбавителя с размером частиц менее 500 мкм. Чтобы синтезировать нитрид циркония с максимальным содержанием азота, при использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, важно использовать разбавитель с размером частиц менее 40 мкм, это обеспечивает однородное распределение крупных частиц циркония в шихте и предотвращает коалесценцию циркония в зоне прогрева при горении шихты с на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР,

Установлено, что содержание примеси кислорода в продукте синтеза зависит от состава шихты и чистоты исходных компонентов, рисунок 40. Начальное давление азота не влияет на этот параметр.

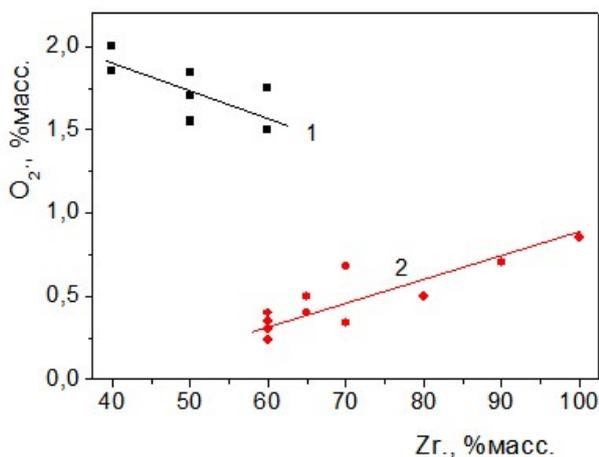


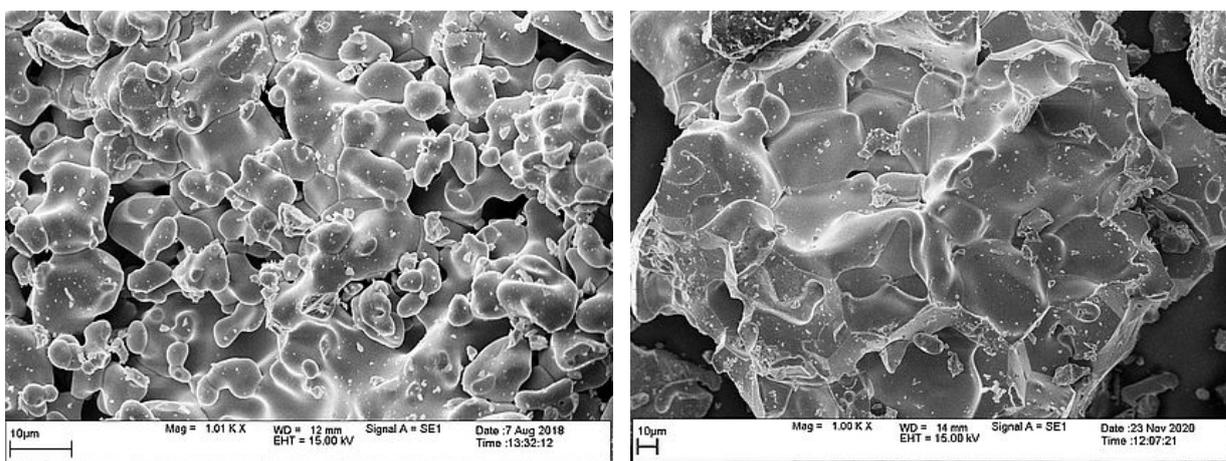
Рисунок 40 – Влияние состава шихты на содержание примеси кислорода в нитриде циркония. 1- порошок циркония марки ПЦрК-1; 2- порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР

Продукт синтеза состоит из оплавленных частично спеченных частиц нитрида циркония с дендритной структурой. Микроструктура нитрида циркония полученного из порошка циркония марки ПЦрК-1 имеет более тонкое строение по сравнению с микроструктурой ZrN полученного из Zr марки ПЦЭ-3Р из-за значительной разницы в дисперсности исходных порошков циркония, рисунок 41.

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-3Р, имеет наилучшие показатели: содержание азота не менее 13,1 %масс., кислорода не более 0,6 %масс., отсутствие вторичных фаз. Содержание основного вещества более 99 %масс. По результатам исследований разработана СВС-технология нитрида циркония. Производительность составляет 7кг/синтез.

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 и повторный рассев. Для выполнения данных операций было использовано соответствующее оборудование.

Морфология частиц классифицированного порошка нитрида циркония представлена монолитными, беспористыми частицами осколочной формы размером 40-50 мкм.



а

б

Рисунок 41 – Морфология нитрида циркония полученного из разных порошков циркония. а) Zr марки ПЦрК-1; б) Zr марки ПЦЭ-3Р

Монолитность частиц ZrN получена благодаря использованию крупнозернистого порошка циркония и высокой температуре горения, превышающей температуру плавления нитрида циркония, рисунок 42.

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». 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.

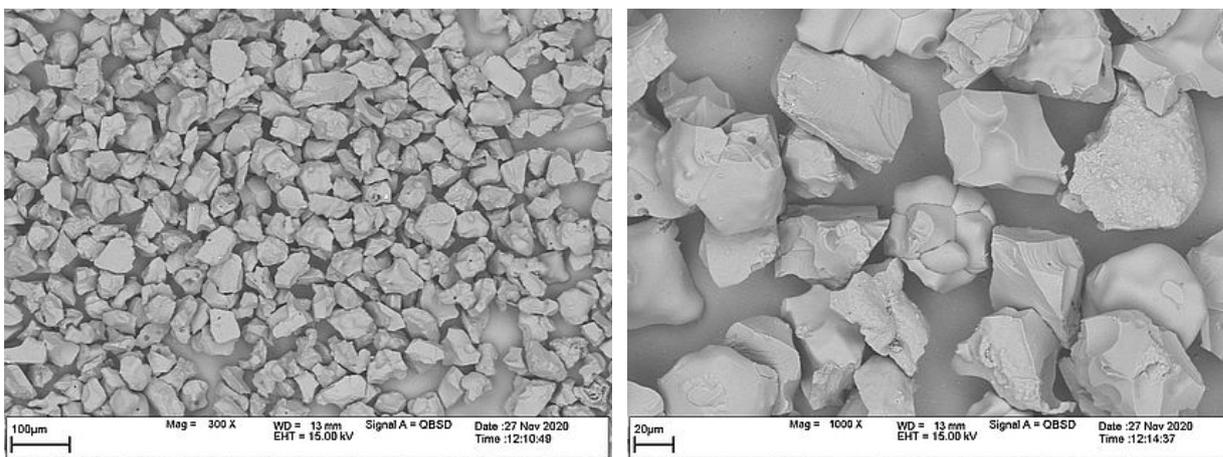


Рисунок 42 – Морфология частиц классифицированного порошка нитрида циркония, при разном увеличении

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. 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. Порошок прошел успешные испытания на АО «Воткинский завод», г. Воткинск и внедрен в производство.

Пятая глава посвящена получению наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана. Для получения субмикронных и нанопорошков нитрида титана в промышленных масштабах используют технологии плазмохимического синтеза или осаждение из газовой фазы при температурах 500-900 °С. Одним из вариантов получения таких 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 с соответствующего размера. Для этого необходим иной подход к СВС нитрида титана, который заключается в снижении температуры горения реакционной смеси до 500-900 °С и создании реакционной атмосферы в реакторе. Проведены сравнительные эксперименты с использованием порошков титана с разными характеристиками по содержанию примеси кислорода и удельной поверхности. Для снижения температуры горения в состав шихты вводили хлористый аммоний. Содержание хлористого аммония изменяли от 40 до 60 %масс. начальное давление азота 0,6 МПа. Загрузка реактора - 1 кг.

Установлено, что наибольшие температуры зафиксированы при горении смесей 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. Скорость горения выше у порошка титана марки ТМ-2, с более развитой поверхностью.

Установлено, что при увеличении доли NH₄Cl в шихте происходит рост удельной поверхности синтезированного нитрида титана, что обусловлено значительным снижением температуры синтеза от 1400 до 500 °С. Наибольшая удельная поверхность (80 м²/г) получена при горении самого мелкого порошка титана марки ТМ-2. Установлено, что продукты синтеза, полученные из смеси содержащей 40 %масс. NH₄Cl представляют собой полые наноструктурированные частицы нитрида титана, повторяющие форму частиц исходного порошка

титана, но состоящие из ограненных частиц нитрида титана равноосной формы размером 100-500 нм, рисунок 43.

При увеличении доли NH_4Cl в шихте до 50 %масс. удельная поверхность наноструктурированных порошков TiN возрастает, а размер структурной единицы уменьшается до 50-200 нм. При увеличении доли NH_4Cl 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 44а. 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 44б.

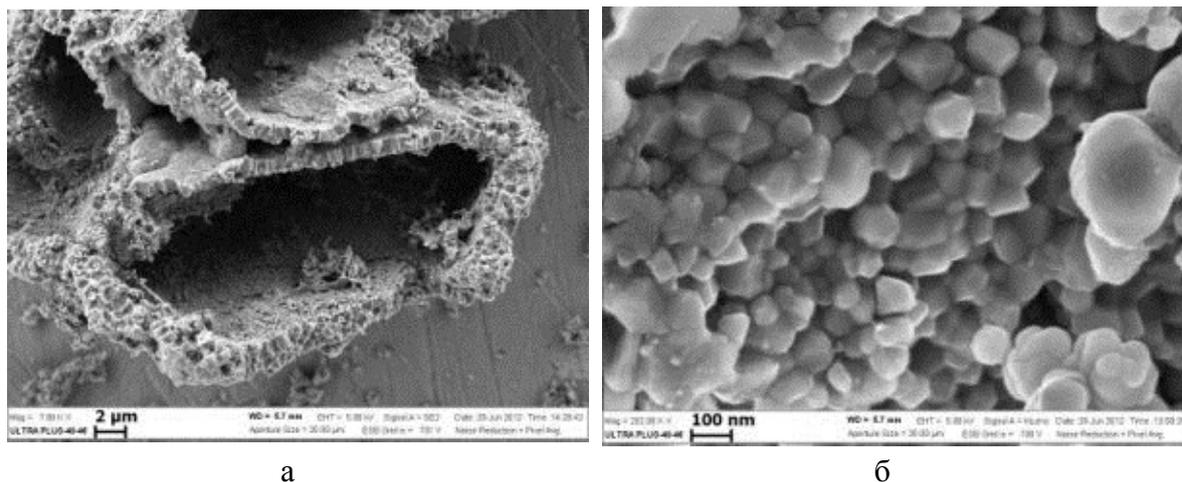


Рисунок 43 – Микроструктура частиц нитрида титана полученных с 40 %масс. NH_4Cl . при разном увеличении

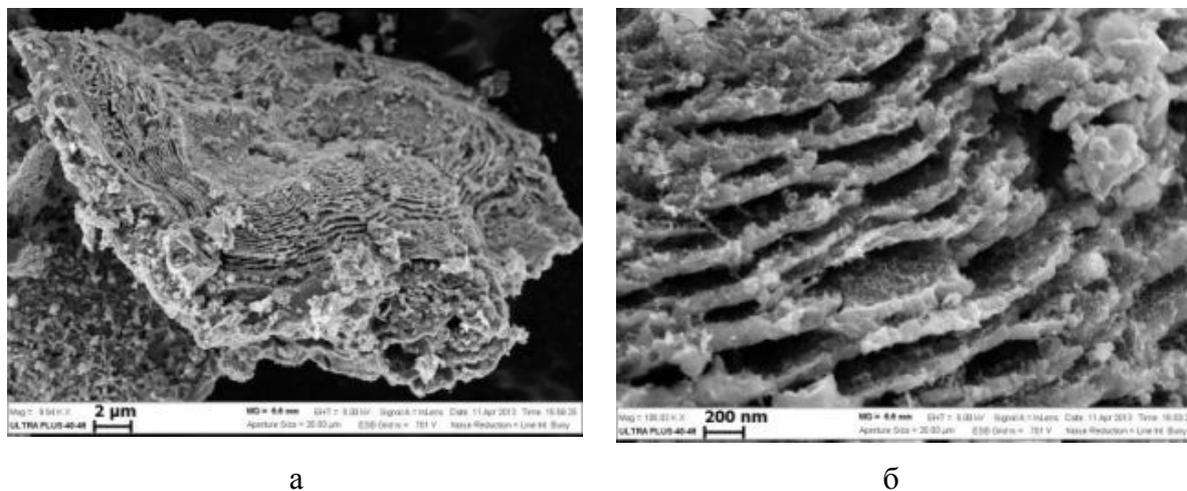


Рисунок 44 – Микроструктура частиц нитрида титана полученных с 60 %масс. NH_4Cl . при разном увеличении

Показано, что 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.

Анализ рентгенограмм показал, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте происходит уширение линий спектра для всех образцов нитрида титана. Причиной такого явления является уменьшение размера кристаллитов. Наиболее сильное уширение пиков зафиксировано у образца TiN , полученного при минимальной температуре синтеза (510 °С) из порошка титана

марки ТМ-2. Минимальное уширение линий спектра у TiN, синтезированного с 60 %масс. NH₄Cl (T_{гор} =780 °С) из порошка титана марки ПТМ.

Изучение химического состава продуктов синтеза, показало, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте, содержание азота снижается. Одновременно наблюдалось 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 TiN при его отмывке в воде от следов хлористого аммония. Основные характеристики исходного сырья и характеристика продуктов синтеза представлены в сводной таблице 6.

Таблица 6 – Условия синтеза, характеристики сырья и продуктов синтеза

Содержание NH ₄ Cl, %масс.	Порошок титана марки ТМ-2				Порошок титана марки ПТХ-7				Порошок титана марки ПТМ			
	Суд=7,0 м ² /г О ₂ -3,5%масс.				Суд=3,0 м ² /г О ₂ -2,5%масс.				Суд=0,6 м ² /г О ₂ -0,5%масс.			
	Температуры синтеза и характеристики TiN											
	Тгор. °С	Суд. м ² /г	N %масс.	O %масс.	Тгор. °С	Суд. м ² /г	N %масс.	O %масс.	Тгор. °С	Суд. м ² /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 составляет $a=4,241 \text{ \AA}$, что соответствует формуле TiN. Таким образом, в интервале температур горения 1430-780 °С в присутствии хлористого аммония осуществляется полное азотирование порошков титана.

Для получения субмикронного порошка нитрида титана проводили измельчение наноструктурированного порошка TiN полученного из порошка титана марки ПТМ с 50 % NH₄Cl. Измельчение проводили в шаровой мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 часов. После измельчения был получен порошок нитрида титана с удельной поверхностью 18,2 м²/г и содержанием азота 19,8 %масс. Морфология частиц порошка представлена частицами равноосной формы. Средний диаметр частиц, менее 1 мкм.

Изучено влияние полученного субмикронного порошка нитрида титана на свойства сиалоновой керамики. Методом электроимпульсной консолидации порошка β-Si₅AlON₇ с 20-40 %масс. порошка TiN удалось получить высокоплотную композиционную керамику SiAlON-TiN при температуре спекания 1550 °С 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.

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 (NH₄Cl, NH₄F) 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 м²/г. Организовано опытное производство порошков нитрида алюминия различного назначения объемом 1500 кг/год. Впервые разработана СВС технология композиционных порошков состава AlN-Al₂O₃-Y₂O₃ для спекания теплопроводящей диэлектрической керамики. Получены образцы керамики с теплопроводностью 200 Вт/(м·К).
 3. Впервые разработана СВС-технология нитрида кремния с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью 9-12 м²/г и содержанием альфа-фазы 96-98 %масс. Показано, что синтез α -модификации нитрида кремния можно осуществить при снижении в составе шихты газифицирующихся добавок (NH₄Cl, NH₄F) 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 м²/г. Впервые разработана СВС-технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц, содержанием альфа-фазы 96-98 %масс., удельной поверхностью 6-7 м²/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 Si₃N₄·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 Si₃N₄·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 монокристалльных 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 газифицирующей добавки.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Zakorzhevski, V.V.** Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN at Low Nitrogen Pressure / V.V. Zakorzhevski, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1998. – Vol. 7. – No 2. – P.199-208.
2. **Zakorzhevski, V.V.** Specific Features of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of the AlN-Y₂O₃ System and Some Properties of the Final Products / V.V. Zakorzhevski, S.Yu. Sharivker, I.P. Borovinskaya, T.I. Ignatieva, N.V. Sachkova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1999. – Vol. 8. – No 2. – P.165-176.
3. **Zakorzhevsky, V.V.** Some Regularities of α -Si₃N₄ Synthesis in a Commercial SHS Reactor / V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2000. – Vol. 9. – No 2. – P. 171-191.
4. Келина, И.Ю. Новые керамические материалы на основе α -Si₃N₄ (СВС) / И.Ю. Келина, Л.А. Плясункова, **В.В. Загоржевский** // Конструкции из композиционных материалов. – 2001. – № 3. – С. 39-43.
5. **Загоржевский, В.В.** Синтез нитрида алюминия в режиме горения / В.В. Загоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова / Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – №11. – С.1340-1350. **Zakorzhevskii V.V.** // Combustion Synthesis of Aluminum Nitride / V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya, N.V. Sachkova / Inorganic Materials. – 2002. – Vol. 38. – No 11. – P.1131-1140.
6. **Zakorzhevskii, V.V.** Some Specific Features of Synthesis of the Aluminum Nitride Powder / V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya // Polish Ceramic Bulletin. Ceramics. 2002. – Vol. 69. – P.109-115.
7. **Загоржевский, В.В.** Особенности синтеза композиций α -Si₃N₄-(MgO, Y₂O₃) в режиме горения / В.В. Загоржевский, И.П. Боровинская, Л.А. Чевыкалова, И.Ю. Келина // Порошковая металлургия. – 2007. – №1/2. – С. 10-14.
8. Лысенков, А.С. Керамика на основе порошков нитрида кремния, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) / А.С. Лысенков, А.И. Захаров, **В.В. Загоржевский** // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С.17-19.
9. Лысенков, А.С. Получение керамики на основе порошков нитрида кремния методом СВС / А.С. Лысенков, Ю.Ф. Каргин, А.И. Захаров, С.М. Колесникова, **В.В. Загоржевский** // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 7 (75). – С.70-72.
10. Лысенков, А.С. Спекание керамики из нитрида кремния в режиме СВС / А.С. Лысенков, Ю.Ф. Каргин, А.И. Захаров, С.М. Колесникова, Н.А. Попова, И.П. Боровинская, **В.В. Загоржевский** // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – №7 (87). – С.86-88.
11. **Загоржевский, В.В.** Синтез нитрида кремния в режиме горения с использованием ультрадисперсных порошков кремния. / В.В. Загоржевский, И.П. Боровинская // Порошковая металлургия. – 2009. – №7/8. – С. 3-9. **Zakorzhevskii, V.V.** Combustion synthesis of silicon nitride using ultrafine silicon powders / V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2009. – Vol. 48. – No 7-8. – P. 375-380.

12. Uvarov, V.I. Gradient nanoporous structures based on silicon carbide and boron nitride in self-propagating high-temperature synthesis / V.I. Uvarov, I.P. Borovinskaya, **V.V. Zakorzhevskii**, I.G. Malevannaya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2010. – Vol. 49. – No 7-8. – P. 465–467.
13. **Zakorzhevsky, V.V.** SHS of α -Si₃N₄ from Fine Si Powders in the Presence of Blowing Agents / V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. – Vol. 20. – No 3. – P.156-160.
14. Каргин, Ю.Ф. Керамика Si₃N₄ с модифицирующими добавками фаз системы CaO–Al₂O₃–AlN, полученная горячим прессованием / Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, С.Н. Ивичева, **В.В. Зако-
ржевский**, И.П. Боровинская, С.В. Куцев, К.А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 11. – С. 1286-1291.
Kargin, Yu.F. Hot-pressed Si₃N₄ ceramics containing CaO-Al₂O₃-AlN modifying additives. / Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, S.N. Ivicheva, S.V. Kutsev, K.A. Solntsev, **V.V. Zakorzhevskii**, I.P. Borovinskaya // Inorganic Materials. – 2012. – Vol. 48. – No 11. – P. 1158-1163.
15. Borovinskaya, I.P. Combustion Synthesis of Nitrides for Development of Ceramic Materials of New Generation / I.P. Borovinskaya, V.E. Loryan, **V.V. Zakorzhevsky** / Book Ed.: Gromov A.A., Chukhlomina L.N. // Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. – 2014. – Chapter 1. – P. 1-48. DOI: 10.1002/9783527684533.ch1.
16. **Zakorzhevsky, V.V.** Synthesis of Submicron Aluminum Nitride Particles in Combustion Mode / V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya / Book Ed.: Starik A.M., Frolov S.M. // Advances in Nonequilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmosphere. – 2014. – P. 304-306.
17. Чевыкалова, Л.А. Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС / Л.А. Чевыкалова, И.Ю. Келина, И.Л. Михальчик, Л.А. Плясункова, А.В. Аракчеев, **В.В. Зако-
ржевский**, В.Э. Лорян // Новые огнеупоры. – 2014. – № 10. – С. 31-36.
Chevykalova, L.A. Ceramic Material Based on Domestic Silicon Nitride Powder Prepared by an SHS Method / L.A. Chevykalova, I.Yu. Kelina, I.L. Mikhal'chik, L.A. Plyasunkova, F.V. Arakcheev, **V.V. Zakorzhevskii**, V.É. Loryan // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – Vol. 55. – No 5. – P.403-408.
18. **Зако-
ржевский, В.В.** Синтез субмикронных частиц AlN в режиме горения / В.В. Зако-
ржевский, И.П. Боровинская // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 628-633.
Zakorzhevskii, V.V. Combustion Synthesis of Submicron AlN Particles / V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51. – No 6. – P. 566-571.
19. **Зако-
ржевский, В.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида циркония из элементов / В.В. Зако-
ржевский, В.Э. Лорян, И.П. Боровинская, А.В. Кириллов, С.Н. Санникова // Новые огнеупоры. – 2016. – № 9. – С. 56-58.
Zakorzhevskii, V.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Zirconium Nitride from the Elements / V.V. Zakorzhevskii, V.É. Loryan, I.P. Borovinskaya, A.V. Kirillov, S.N. Sannikova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Vol. 57. – No 5. – P. 513-515. DOI:10.1007/s11148-017-0014-2.
20. Сивков, А.А. Разработка наполненного высокотеплопроводящего заливочного компаунда / А.А. Сивков, А.С. Ивашутенко, Н.В. Тимощенко, **В.В. Зако-
ржевский** / «Клеи. Герметики. Технологии». – 2016. – № 10. – С. 6-14.
21. **Зако-
ржевский, В.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида титана с участием хлористого аммония / В.В. Зако-
ржевский, И.Д. Ковалев, Ю.Н. Баринов // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 267-275. DOI: 10.7868/S0002337X17030137.

- Zakorzhevskii, V.V.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Nitride with the Participation of Ammonium Chloride / V.V. Zakorzhevskii, I.D. Kovalev, Yu.N. Barinov // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53. – № 3. – P. 278-286. DOI: 10.1134/S002016851703013X.
22. **Zakorzhevsky, V.V.** Aluminum Nitride / V.V. Zakorzhevsky / Book Ed.: Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A. et.all. // *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*. – 2017. – P. 16-18. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00007-7.
23. **Zakorzhevsky, V.V.** Silicon Nitride. / V.V. Zakorzhevsky / Book Ed.: Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A. et.all. // *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*. – 2017. – P. 339-341. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00134-4.
24. **Закоржевский, В.В.** Влияние примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав продуктов при получении Si_3N_4 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.В. Закоржевский / *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 370-374. DOI: 10.7868/S0002337X1804005X
- Zakorzhevskii, V.V.** Effect of Oxygen Impurities and Synthesis Temperature on the Phase Composition of the Products of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Si_3N_4 / V.V. Zakorzhevskii // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54. – No 4. – P. 349-353. DOI: 10.1134/S0020168518040143.
25. **Закоржевский, В.В.** Влияние примеси кислорода на фазовый состав продуктов при получении композиции $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян / *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 5. – С. 454-457. DOI: 10.7868/S0002337X18050044.
- Zakorzhevskii, V.V.** Effect of Oxygen Impurities on the Phase Composition of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Products in the $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ System / V.V. Zakorzhevskii, V.E. Loryan // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54. – No 5. – P. 434-436. DOI: 10.1134/S0020168518050175.
26. **Закоржевский, В.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов / В.В. Закоржевский, И.Д. Ковалев, А.Я. Дубровский // *Новые огнеупоры*. – 2018. – № 8. – С.49-52.
- Zakorzhevskii, V.V.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of N-Containing Material Based on Aluminum and Vanadium Nitrides for Producing Titanium Primary Alloys / V.V. Zakorzhevskii, I.D. Kovalev, A.Y. Dubrovskii // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2018. – Vol. 59. – No 4. – P. 416-419. DOI 10.1007/s11148-018-0246-9.
27. **Закоржевский, В.В.** Синтез $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в режиме горения с участием легкоплавких солевых добавок / В.В. Закоржевский, Н.И. Мухина // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 12. – С.1267-1273. DOI: 10.1134/S0002337X19120157.
- Zakorzhevskii, V.V.** Combustion Synthesis of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ with the Participation of Low-Melting-Point Salt Additives / V.V. Zakorzhevskii, N.I. Mukhina // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – No 12. – P. 1195-1200. DOI: 10.1134/S002016851912015X.
28. **Закоржевский, В.В.** Закономерности структуро и фазообразования при синтезе композиций $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ в режиме горения / В.В. Закоржевский, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина // *Новые огнеупоры*. – 2020. – № 9. – С.32-36.
- Zakorzhevskii, V.V.** Features of structure and phase formation during synthesis of $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ composites in a combustion regime / V.V. Zakorzhevskii, I.D. Kovalev, N.I. Mukhina // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2021. – Vol. 61. – No 5. – P.513-517. DOI: 10.1007/s11148-021-00513-8.

29. **Zakorzhevsky, V.V.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide Nanofibers / V.V. Zakorzhevsky, V.E. Loryan, T.G. Akopdzhanyan // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2020. – Vol. 61. – No 6. – P. 675–679. DOI: 10.3103/S106782122006022X.
30. Лорян, В.Э. СВС - перспективная технология получения чистых материалов / В.Э. Лорян, **В.В. Закоржевский**, В.К. Прокудина, Т.И. Игнатьева // Композиты и наноструктуры. – 2020. – Т. 12. – № 4 (48). – С. 123-137. DOI: 10.36236/1999-7590-2020-12-4-123-137.
31. **Zakorzhevskii, V.V.** Features of Structure and Phase Formation during Synthesis of AlN–Al₂O₃–Y₂O₃ Composites in a Combustion Regime / V.V. Zakorzhevskii, I.D. Kovalev, N.I. Mukhina // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Vol. 61. – No 5. – P. 513-517. DOI 10.1007/s11148-021-00513-8.
32. **Закоржевский, В.В.** Влияние температуры горения смесей Al + AlN в азоте на содержание кислорода, растворенного в структуре нитрида алюминия / В.В. Закоржевский, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 10. – С. 1056-1062. DOI: 10.31857/S0002337X21100171.
Zakorzhevskii, V.V. Effect of the Combustion Temperature of Al + AlN Mixtures on the Content of Oxygen Dissolved in the Structure of Aluminum Nitride / V.V. Zakorzhevskii, I.D. Kovalev, N.I. Mukhina // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57. – No 10. – P. 998-1004. DOI: 10.1134/S0020168521100174.

Патенты:

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.