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

На правах рукописи

### АКОПДЖАНЯН ТИГРАН ГАГИКОВИЧ

### САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: Д.х.н., профессор Боровинская И.П.

Черноголовка – 2017

### Оглавление

| Введение   | 5              |
|--|----------------|
| Глава 1. Литературный обзор  |                |
| 1.1. Сущность и особенности СВС-процессов  |                |
| 1.2. Классификация процессов СВС   | 13             |
| 1.2.1. Фильтрационные процессы горения   | 14             |
| 1.3. Сопряженные СВС-процессы горения  | 17             |
| 1.4. Особенности синтеза неорганических соединений и материалов высоких давлениях газа                             | з при<br>19    |
| 1.5. Структуро и фазообразование в СВС процессах   | 23             |
| 1.5.1. Первичное структурообразование  | 25             |
| 1.5.2. Вторичное структурообразование.   |                |
| 1.6. Методы получения, свойства и области применения оксинитри, алюминия и композиционных материалов на его основе | да<br>27       |
| 1.6.1. Традиционные методы получения порошков оксинитрида а свойства, области применения                           | люминия,<br>29 |
| 1.6.2. Получение AlON методом CBC (в режиме горения)   |                |
| 1.6.3. Получение прозрачной поликристаллической керамики из г<br>AlON  | юрошков<br>32  |
| 1.6.4. Физические, химические и механические свойства оксинит<br>алюминия  | рида<br>34     |
| Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И М  | етоды          |
| ИССЛЕДОВАНИЯ   |                |
| 2.1. Характеристика оборудования   |                |
| 2.1.1. СВС-Газостат  |                |
| 2.1.2. Приготовление смесей  |                |
| 2.1.3. Измельчение продуктов горения   |                |
| 2.1.4. Горячее прессование и спекание порошков   |                |
| 2.2. Характеристика Сырья  |                |
| 2.3. Методика проведения синтеза   |                |
| 2.3.1. Синтез при термически сопряженных СВС процессах   |                |
| 2.3.2. Синтез при химически сопряженных СВС процессах  |                |

| 2.4.           | Методики исследования продуктов синтеза   |
|----------------|---|
| Глава<br>проце | 3 Структуро- и фазообразование γ-AlON при термически сопряженных<br>ссах CBC  |
| 3.1.           | Изучение возможности синтеза AlON в режиме фильтрационного горения  |
| 3.2.           | Выбор вариантов подогрева исходной шихты  |
| 3.3.           | Фазообразование AlON в термически сопряженном режиме  |
| 3.4.           | Структурообразование AlON при термическом сопряжении  |
| 3.5.           | Состав и структура продуктов химических печей   |
| Глава<br>проце | 4. Структуро- и фазообразование γ-AlON при химически сопряженных<br>ссах CBC  |
| 4.1.<br>окси   | Влияние добавок перхлоратов магния и калия на параметры синтеза нитрида алюминия из смесей Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          |
| 4.2.<br>сопр   | Фазообразование γ-AlON при горении смеси Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в химически<br>ояженном режиме                             |
| 4.2<br>пе      | <ul> <li>2.1. Фазообразование γ-AlON при горении смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением</li> <li>рхлората калия</li></ul> |
| 4.2<br>пе      | 2.2. Фазообразование AlON при горении смеси Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с добавлением рхлората магния                           |
| 4.3.           | Структурообразование ү-AlON при химически сопряженном CBC 110   |
| Г<br>иссл      | лава 5. Получение плотных материалов из CBC-порошков γ-AlON,<br>едование полученных материалов с целью практического применения<br>   |
| 5.1.<br>спек   | Исследование CBC-порошков γ-AlON и их подготовка для процессов<br>сания   |
| 5.2.           | Горячее прессование СВС-порошков у-AlON   |
| 5.2            | <b>2.1.</b> Свойства горячепрессованной керамики из СВС-у-AlON 120  |
| 5.2            | 2.1.1. Механические свойства горячепрессованной керамики 120  |
| 5.2            | 2.2.2. Стойкость к окислению горячепрессованных образцов 121  |
| 5.3.           | Спекание СВС-порошков у-AlON  |
| 5.4.           | Практическое применение результатов диссертационной работы 127  |
| Основ          | ные результаты и общие выводы по работе 129   |
| Списо          | к литературы 132  |

| ПРИЛОЖЕНИЕ А (Справочное) | 146 |
|---------------------------|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б (Справочное) | 155 |

#### Введение

#### Актуальность темы диссертационного исследования

Высокотемпературная нитридная керамика занимает в настоящее время одно из ведущих мест среди материалов нового поколения для разных отраслей электроники, радиотехники, авиационной, промышленности: космической, оборонной промышленности. Основу этих материалов составляют нитриды и металлов и неметаллов, однофазные твердые оксинитриды растворы И композиционные материалы с тугоплавкими соединениями других классов (оксидами, карбидами, боридами и др.). Одним из перспективных материалов для керамики поликристаллической создания С высокими механическими И уникальными физико-химическими свойствами является оксинитрид алюминия с кубической кристаллической решеткой (у-AlON). Он представляет собой твердый раствор в псевдо-бинарной системе xAlN–yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\gamma$ -AlON оптически прозрачен в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектрах, в 4 раза прочнее закаленного стекла, на 15% прочнее шпинели алюмината магния, является самым поликристаллическим прозрачным материалом. Использование твердым оксинитрида алюминия перспективно в качестве ударопрочной керамики, специальных средств защиты, упрочняющего компонента конструкционных материалов для авиакосмических двигателей, установок в энергетике, приборов в электронике и других областях современной техники. При создании эффективных технологий получения, керамика на основе γ-AlON может стать более доступным сапфир требуются материалом, чем там, где высокая твердость, трещиностойкость в совокупности с прозрачностью.

Известно несколько методов получения порошков у-AlON для производства прозрачной керамики. К основным методам синтеза относятся прямая твердофазная реакция между  $AlN-Al_2O_3$  b атмосфере азота (SSR) И карботермическое восстановление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере азота в присутствии сажи (CRN). Метод SSR наиболее распространен, но требует очень чистого и мелкого порошка AlN, поэтому довольно дорогой. Методу CRN присуще много факторов,

влияющих на химический состав γ-AlON, основной из которых это присутствие остаточного углерода, снижающего оптические свойства, а также большие времена синтеза (до 4 часов). Разрабатываются также и другие методы, такие как жидкофазные реакции азотирования алюминия с участием органических соединений, горения порошков алюминия на воздухе, метод золь-гель.

Альтернативой известным методам получения порошков оксинитрида алюминия является самораспространяющийся высокотемпературных синтез (СВС). Как известно, методы получения СВС-нитридов и нитридной керамики основаны на экзотермичных реакциях взаимодействия металлов и неметаллов с азотом (реакции горения). Как правило, эти реакции имеют высокий тепловой эффект взаимодействия и распространяются по веществу самопроизвольно с большими скоростями, но синтез у-AlON в режиме CBC осложнен низким тепловыделением в системе Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>, вызванным сильным разбавлением горючей составляющей. Некоторые исследователи изучали возможность синтеза у-AlON методом CBC. Недостатком их экспериментов является, как правило, высокая загрязненность конечных продуктов непрореагировавшими реагентами, примесями других фаз, и побочными соединениями связанная, в том числе, с низким тепловым эффектом реакции. Предложенная А.Г. Мержановым идея организации термически и химически сопряженных процессов СВС, когда одна сильно экзотермическая реакция является источником дополнительного тепла для другой, слабо экзотермической, не способной проходить самостоятельно в режиме СВС, позволяет решить проблему низкого тепловыделения при синтезе у-Исследование сопряженных Alon В режиме горения. CBC процессов представляет самостоятельную научную задачу и слабо изучено в данный момент.

Как известно, метод CBC позволяет значительно упростить технологию получения порошков и материалов за счет упрощения используемого оборудования, снижения затрат на электроэнергию и уменьшения количества стадий. А совмещение CBC процессов с высокими давлениями реагирующего газа (азота) дают возможность проводить синтез оксинитрида алюминия при температурах выше температуры диссоциации продуктов горения (≥2500°C) и

способствуют полноте азотирования, создают уникальные возможности формирования нестандартных структур материалов с различной морфологией и размерами частиц.

Актуальность исследований подтверждается тем, что работа частично выполнялась по проектам:

• По Программе Президиума РАН №I.31 «Фундаментальные основы процессов горения и взрыва (координатор программы академик РАН Михайлов Ю.М.)» в рамках проекта «Разработка научных основ технологии получения высокотемпературной нитридной керамики целевого назначения на основе тугоплавких неорганических соединений с использованием термически и химически сопряженных реакций горения металлов с неметаллами в среде реагирующего или инертного газа»;

• По Программе Президиума РАН №I.8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов (координатор программы академик РАН В.А. Тартаковский)» в рамках проекта «Физико-химические основы создания новых керамических материалов на основе нитридной керамики с использованием ультрадисперсных и наноразмерных порошков нитридов и оксинитридов металлов и неметаллов».

#### Цель и задачи исследования

Создание метода синтеза порошков оксинитрида алюминия кубической модификации (γ-AlON) с регулируемым размером и формой частиц в режиме термически и химически сопряженных реакций горения смесей алюминия с оксидом алюминия при высоких давлениях газообразного азота, как исходного сырья для получения беспористой керамики, в том числе оптически прозрачной.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование влияния термически сопряженных СВС процессов на структуру и фазовый состав γ-AlON в условиях горения высокоэкзотермичных реакций азотирования бора, алюминия и кремния при

высоких давлениях азота, а также исследование продуктов горения внешнесопряженных систем;

2. Экспериментальное исследование закономерностей синтеза γ-AlON в условиях химически сопряженных CBC процессов с участием перхлоратов калия и магния при высоких давлениях азота;

 Определение оптимальных условий синтеза мелкодисперсного порошкового сырья для получения керамики на основе оксинитрида алюминия (γ-AlON);

4. Исследование возможности получения плотной керамики на основе CBCγ-AlON, в том числе керамики с изотропной структурой, обладающей оптическими свойствами, по технологии горячего прессования, а также свободным спеканием в среде азота с использованием высокотемпературных печей;

5. Исследования механических и оптических свойств полученной керамики.

#### Научная новизна работы

1. Показана возможность синтеза оксинитрида алюминия γ-AlON при горении смеси алюминия с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения в режиме термического сопряжения CBC процессов. Установлено, что в зависимости от начального давления газа и состава (количества горючей составляющей) высокоэкзотермичных смесей при термическом сопряжении CBC процессов зависит состав и микроструктура продуктов горения;

2. Установлена стадийность реакций при синтезе γ-AlON в условиях химического сопряжения CBC процессов с участием перхлоратов калия и магния. В случае использования в качестве энергетической добавки перхлората калия первая стадия заключается в окислении доли алюминия (ее количество прямо пропорционально количеству вводимой добавки) с выделением тепла, а в случае с перхлоратом магния окислению алюминия предшествует его разложение. Дальнейшие стадии одинаковы для случаев с обеими добавками, а именно

благодаря прогреву смеси происходит азотирование алюминия и образование твердого раствора AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которым является γ-AlON;

3. Показано, что различный механизм действия энергетических добавок оказывает влияние на содержание азота в γ-AlON в зависимости от начального давления азота в переделах 10–60МПа. При использовании перхлората магния с увеличением начального давления наблюдается увеличение количества азота в AlON с 3,4% до 4,2%, при использовании перхлората калия наибольшее количество азота 3,75% зафиксировано при давлении 20 МПа;

4. Установлена зависимость параметра кристаллической решетки γ-AlON от количества азота. С увеличением концентрации азота в материале происходит смещение параметра кристаллической решетки в сторону его увеличения с a=7.945 до a=7,953Å;

Исследована возможность получения оптически прозрачной керамики
 из СВС оксинитрида алюминия. Получена керамика со светопропусканием,
 достигающим >25% в среднем инфракрасном спектре (4000 нм);

6. В составе продуктов горения химической печи из бора получены наноразмерные частицы нитрида бора с различной морфологией, в т.ч. впервые напрямую методом CBC получены нанотрубки BN. При использовании состава химической печи, содержащей кремний, также получены нитриды кремния в виде спиралевидных жгутов из наночастиц нитрида, и пучки нановолокон.

#### Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения однофазного оксинитрида алюминия, заключающийся в синтезе порошка в режиме фильтрационного горения в атмосфере азота высокого давления с участием сопряженных СВС процессов, что позволяет разработать технологию получения порошков γ-AlON в полупромышленных масштабах;

2. Установлена возможность получения беспористой керамики из CBCпорошка при горячем прессовании при температуре 1700°С и времени выдержки 30 минут, а также показана возможность получения оптически прозрачной

керамики из CBC-порошков при свободном спекании при температуре 1930°С с использованием 0,5 вес. % оксида иттрия в качестве спекающей добавки;

3. Показана возможность одновременного синтеза двух важных соединений оксинитрида алюминия и одного из нитридов бора, алюминия или кремния.

#### Основные положения, выносимые на защиту

— Результаты исследований влияния основных параметров процесса горения (состава «химических печей», начального давления азота, температуры горения, а также начальной пористости на химический и фазовый состав, микроструктуру продуктов горения, а также размер частиц оксинитрида алюминия при термически сопряженных СВС процессов;

— Закономерности синтеза γ-AlON в режиме химически сопряженного CBC, а также результаты исследований влияния вида энергетической добавки, ее количества, а также начального давления азота на фазовый состав, химический состав и микроструктуру продуктов горения;

 — Результаты исследований по горячему прессованию CBC-порошков γ-AlON, а также результаты исследования механических и оптических свойств полученной керамики;

— Возможность получения оптически прозрачной поликристаллической керамики из CBC-порошка γ-AlON при свободном спекании.

#### Апробация результатов работы:

Результаты работы доложены на следующих научных конференциях:

Пятая международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (Суздаль, 2014); IX International conference of young scientists on chemistry "Mendeleev-2015", (Saint Petersburg, 2015); Международная научноконференция инновационная молодежная «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», (Тамбов, 2015); XII

Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), (Москва, 2015); VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, (Москва, 2016); XIII И XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, (Черноголовка, 2015-2017), Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летнему юбилею «Явление волновой локализации научного открытия автотормозящихся твердофазных реакций...» (Черноголовка, 2017).

#### Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 9 тезисов докладов конференций.

#### Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и аналитическая обработка полученных результатов. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей.

#### Обоснованность и достоверность результатов

Достоверность результатов и обоснованность выводов опирается на большой экспериментальный материал и взаимодополняющие физические методы исследования, современное оборудование и программное обеспечение по проведению экспериментов и обработке полученных данных.

#### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников (144 наименования). Объем диссертации составляет 155 страниц печатного текста, включая 73 рисунка, 7 таблиц, и 2 приложения.

#### Глава 1. Литературный обзор

#### 1.1. Сущность и особенности СВС-процессов

В 1967 году российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро было открыто явление твердого пламени и на его основе разработан метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Этот метод позволяет получать важные в практическом отношении нитриды, карбиды, бориды и т.д. [1].

В основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов или соединений, протекающая в режиме горения. Процесс осуществляется после инициирования реакции экзотермического взаимодействия и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к «не нагретым» исходным веществам. Инициирование обычно осуществляется локальным инициированием экзотермической реакции, которая затем распространяется самостоятельно по остальному образцу в виде волны горения [2].

СВС-процесс характеризуется высокой температурой (до 3500 К), большой скоростью распространения фронта горения (0,5-15см/с) и быстрым нагревом (103-106 град/с) [3]. СВС является очень сложным физико-химическим процессом и его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. [4].

Метод СВС значительно отличается от стандартных методов порошковой металлургии, и имеет следующие преимущества по сравнению с ними:

• Низкое энергопотребление. Энергии в методе СВС применяется только для нагрева воспламеняющей спирали и зажигания исходного порошка. Далее процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения в результате сильноэкзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Таким образом энергия выделяется внутри смеси, а не потребляется извне;

• Использование более простого и малогабаритного оборудования, что достигается благодаря отсутствию необходимости в длительном внешнем высокотемпературном нагреве;

• Высокая производительность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии. Длительность синтеза занимает в реакторе CBC времена нескольких секунд до нескольких минут, в то время как в печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов;

• Высокая чистота продуктов и экологическая безопасность. Это также связано с высокой температурой синтеза. При таких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса CBC;

• Метод СВС дает большое количество материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компакты, литые, композиционные, наплавки и покрытия [4].

На данный момент метод СВС позволяет получать огромное количество различных материалов и изделий благодаря широким возможностям этого метода.

#### 1.2. Классификация процессов СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез позволяет синтезировать большое количество различных материалов. Это обеспечивается в первую очередь разнообразием используемых реагентов, а это приводит к увеличению механизмов осуществления СВС и необходимости их классификации[2].

Рассматривается агрегатное состояние реагентов в зоне реакции и в зависимости от него процессы CBC делятся на три широких класса [4]:

• Безгазовый СВС – это СВС при котором как исходные реагенты так и продукты горения находятся в конденсированном состоянии (твердом, жидком);

• Фильтрационный CBC – процесс, в котором одним из исходных реагентов является твердое вещество, а вторым – газ;

• Конденсационный СВС – процесс, при котором исходные вещества находятся в газообразном состоянии, а продукты реакции в твердом.

Данная работа посвящена СВС-процессам в высоких давлениях реагирующего газа, т.е. в основном фильтрационному СВС. В связи с этим рассмотрим подробнее фильтрационные системы.

#### 1.2.1. Фильтрационные процессы горения

Фильтрационное горение – явление распространения волны горения (фронта химической реакции) в пористых средах при подводе (фильтрации) газа во фронт реакции. В первых экспериментах по изучению процесса горения образцов, спрессованных из порошков металлов [6-7] была выявлена важная роль процесса фильтрации газообразного реагента через пористое вещество к фронту реакции [8].

Фильтрационные синтезы проводят в гибридных системах твердое – газ. Их главная особенность – сильная зависимость состава продукта и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости. Наиболее полно эти процессы изучены при горении пористых образцов из титана и циркония в газообразном азоте при давлениях от 0,1 до 500 МПа [6,10,11].

Большое значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения, т.к. количество реагирующего газа в порах образца твердого реагента чаще всего недостаточно для самопроизвольного распространения фронта горения и образования конечного целевого продукта. Газ подводится к зоне реакции в процессе горения. Такой подвод осуществляется путем фильтрации по пористому образцу. Фильтрация происходит в результате возникновения разности давления у фронта и в объеме образца за счет поглощения азота во фронте горения. Таким образом, фронт горения засасывает газ в поры из окружающей среды. Причем если образец остается пористым после прохождения фронта горения, газ может

подводиться к зоне реакции одновременно как по несгоревшей, так и по сгоревшей части образца. Этот основной результат первых исследований горения в режиме СВС систем твердое – газ [1,6,7] стал основополагающим для всего дальнейшего развития целого направления СВС, получившего название «фильтрационного горения» [12]. Именно благодаря особенности подвода одного из реагентов к зоне реакции при фильтрационном горении было получено много новых результатов как для практики, так и для теории горения. Среди них обнаруженное впервые «спиновое» горение, разнообразные режимы распространения фронта горения (стационарное, послойное, поверхностное, нестационарное, автоколебательное, второй фронт, с догоранием образцов, разогретых фронтом горения, с диссоциацией продукта и др.) [13-16].

Установление того или иного режима горения, существование какого-либо явления, сопровождающего фильтрационное горение, неизбежно сказывается на составе и структуре синтезированных нитридов и требует разработки различных приемов для создания оптимальных условий получения целевых продуктов в каждой индивидуальной системе. К таким приемам можно отнести понижение температуры горения путем разбавления исходных твердых реагентов инертными добавками или введение небольших количеств активных добавок, разбавление азота инертным или реагирующим газом и др. Влияние на состав конечных продуктов азотирования таких параметров, как давление азота, исходная плотность горящих образцов, их размеры и форма в настоящее время достаточно прогнозируемо. Диссоциация нитридов, плавление промежуточных и конечных продуктов, испарение исходных реагентов также оказывают значительное влияние на процессы горения и конечный состав продуктов.

Дальнейшие исследования механизма фильтрационного горения позволили обнаружить наличие стадийности процесса: горение – догорание (объемное доазотирование образца, разогретого фронтом горения). Это продемонстрированно в «классических» работах [8,10] на примере азотирования при CBC сравнительно легкоплавкого металла циркония и тугоплавкого тантала. Картина горения прессованных порошков циркония при P<sub>N2</sub> > 30 МПа

демонстрирует режим поверхностного горения с плавлением образца при отсутствии стадии догорания, с образованием только α-твердых растворов азота в металле, пересыщенных твердых растворов и нестехиометрических нитридов даже при очень высоких давлениях азота, [6,9]. При изучении процесса горении системы Ta-N в широком диапазоне давлений азота (от 2,0 до 300 MПа) [17,18]. Тантал в газообразном азоте горит в послойном режиме. Со стадией объемного доазотирования (догорания) обнаружено появление второго фронта горения при сжигании порошков тантала в кварцевых трубках с затворами на верхнем конце, исключающими подвод газа через продукты горения. При подводе азота только через исходный порошок тантала навстречу фронту горения сначала возникает слабосветящийся первый фронт горения, который с ускорением распространялся к концу образца. В момент достижения нижнего торца образца происходит вспышка, затем возникает второй фронт горения, более яркий, чем первый, который с замедлением двигается в обратную сторону и останавливается. Рентгенофазовый анализ закаленных продуктов горения показал, что во время прохождения первого фронта горения образуется твердый раствор азота в тантале и γ-Та<sub>2</sub>N. В слое, где произошла остановка обратного фронта, продукт горения трехфазный: кроме твердого раствора и у-Та<sub>2</sub>N обнаружена фаза є-ТаN<sub>гекс</sub>. В слоях стационарного продвижения второго фронта продукт однофазный - є-TaN<sub>гекс</sub>. Два фронта горения в системе Ta-N наблюдались также при проведении экспериментов с порошками тантала, запрессованными в кварцевые трубки (оба конца открыты для подвода газа). Однако в этом случае второй фронт возникал также как и первый от места инициирования и двигался в одном направлении с первым, но с некоторым временным сдвигом. Важными экспериментами, количественно подтверждающими наличие двух стадий процесса азотирования в режиме СВС, явилось наблюдение за изменениями веса образцов во время реакции на специально сконструированных быстродействующих автоматических весах [6]. Данные весы обладают разрешающей способность 0,05, и позволяют учитывать особенности быстропротекающих все высокотемпературных

процессов горения, включая такие, как конвекционные потоки, изменение выталкивающей силы с давлением и др., способных исказить картину горения.

Можно сказать, что при синтезе многих нитридов стадия догорания играет важную роль в получении качественных целевых продуктов. Роль догорания уже учитывается, и эта стадия достаточно широко используется при разработке технологий и в производстве нитридов методом СВС. Также по определению А.Г. Мержанова, непосредственно со стадией догорания связаны такие процессы, как зафронтальные превращения вещества [3]. Важную роль играют фазовые и структурные превращения, которые определяют состав, строение и свойства конечных продуктов.

#### 1.3. Сопряженные СВС-процессы горения

Увеличение количества работ в области горения позволило достичь значительных успехов, которые привели к развитию новых направлений. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза дал возможность создавать новые неорганические материалы, в кратчайшие сроки развивать их получение до технологии и производств. Однако одним из ограничений метода горения является то, что в самораспространяющемся режиме могут протекать только сильно экзотермические реакции. Конечно, значительное количество таких реакций позволило превратить науку о горении в самостоятельную область знания, которая продолжает развиваться в наше время. В том числе это развитие связано с реализацией автоволновых режимов для слабо экзотермических процессов. Слабо экзотермические процессы можно разделить на два класса:

1) Индивидуальные реакции, дающие соединения с малой теплотой образования;

2) Реакции в составах сильно разбавленных инертными веществами, но способные протекать с большим выделением тепла. Такие процессы имеют место в тех случаях, когда для получения материала необходимо значительное количество инертного наполнителя. Также такие реакции часто встречаются в процессах переработки природного сырья.

Принципы химического сопряжения классическое определение И сопряженных процессов были сформулированы Н.А. Шиловым [19]. Термин «сопряженные реакции» используется «для обозначения такой системы двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой». При этом «сопряжение реакций возможно лишь при сложных процессах, последовательность представляющих отдельных реакций И ведущих К образованию промежуточных продуктов». Следует отметить, что «чисто» химическое сопряжение осуществляется в изотермических условиях, когда перенос хиимческой энергии от реакции, дающей эту энергию, к реакции, ее акцептирующую, возможен только при наличии общего промежуточного продукта [20].

CBC Применительно К идея организации сопряженных процессов принадлежит академику А.Г. Мержанову [3,21,22]. А.Г. Мержанов дал следующее определение сопряженных СВС процессов – это процессы, в которых основная слабо экзотермическая реакция (акцептор тепла) протекает одновременно с другой сильно экзотермической (донор тепла), специально вводимой в систему. В случае, когда шихтовые составы разделены в пространстве, то влияние спутной реакции осуществляется только посредством переноса тепла. Это случай термического сопряжения. Он также известен как метод использования так называемых «химических печей» [23]. В качестве состава «химической печи» чаще всего используется смесь порошков (Ni+Al, Ti+C и т.д.), взаимодействие которых сопровождается большим тепловыделением. А в случае, когда исходные реагенты для обеих реакций перемешаны и реакция протекает в изотермическом режиме имеет место химическое сопряжение СВС процессов. Конечно, сопряжение имеет место почти всегда в многокомпонентных СВС-процессах, но говорить о сопряжении можно только тогда, когда вскрыт стадийный механизм химических реакций, расшифрована и понятна роль отдельных стадий.

Известно применение сопряженных CBC процессов при синтезе композитов  $Si_3N_4$ –  $ZrO_2$ – $Si_2N_2O$ ,  $Si_3N_4$ – BN,  $Si_3Al_3O_3N_5$  и  $Si_3N_4$ – SiC [24, 25]. В качестве первичного процесса там рассматривался процесс азотирования ферросилиция в

газообразном азоте в режиме CBC. При взаимодействии ферросилиция с азотом в режиме горения тепловыделение осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом.

# 1.4. Особенности синтеза неорганических соединений и материалов при высоких давлениях газа

Как известно, СВС является эффективным методом получения тугоплавких соединений, таких как нитриды, карбиды и бориды. Основное применение данные материалы находят в спеченном состоянии в виде изделий с различной пористостью. Наиболее распространенными методами получения плотной керамики является печное спекание и горячее прессование. Используются также методы горячего изостатического прессования и относительно новый метод плазменно-искрового спекания. Все эти методы используют заранее синтезированные порошки соединений и композиций за редким исключением.

Получение керамических материалов в виде готовых изделий или материала, требующего незначительной обработки до нужной формы и размеров, можно осуществить методом СВС в смеси твердых спрессованных реагентов при высоких давлениях газа. Данный метод носит название СВС-газостатирования [6,26]. Он позволяет проводить одностадийный синтез соединения (в т.ч. композиционного) нужного состава, формирование его структуры и формы [27,28]. Специально для этого метода в ИСМАН созданы СВС-газостаты оригинальной конструкции [29,30], позволяющие проводить синтез И одновременное формирование материалов и изделий при давлениях газа до 800 МПа и температурах 1000 – 3000 °C, развивающихся за счет тепла экзотермического взаимодействия реагентов. СВС-газостатирование позволяет управлять пористостью материала и формировать его макро- и микроструктуру, а также получать конечные продукты заданного химического и фазового состава, а в ряде случаев, материала с заранее заданными свойствами.

Процесс СВС-газостатирования заключается в том, что смеси твердых реагентов и наполнителей, спрессованные в виде конечного изделия и материала,

помещается в CBC-газостат, где под высоким давлением газа инициируется реакция горения. При участии газа-реагента реакция протекает в режиме фильтрационного горения, подвод газа осуществляется из пор шихты и при необходимости из внешнего объема. Подбор оптимальных условий сжигания, таких как начальное давление газа, состав шихты, начальная пористость, позволяет минимизировать искажение формы и изменение размеров [31].

Условия синтеза, близкие к экстремальным, определили некоторые особенности процесса СВС, использование которых позволило управлять формированием химического и фазового состава керамики и её структурой.

В задачи получения высокотемпературной СВС-керамики при высоких давлениях газа входит не только синтез соединений, но и также формирование структуры материала, его геометрической формы. С этой целью используются такие явления, наблюдаемые при СВС, как объемный эффект реакции [32], линейная и объемная усадка материала [33,34], способность некоторых тугоплавких соединений образовывать каркасные структуры, возможность дисперсионного упрочнения керамики и др.

Одним из наиболее важных приемов формирования структуры и геометрической формы нитридной СВС-керамики является использование объемного эффекта реакции, то есть увеличения объема и массы вещества за счет реакционного захвата азота.

Механизм действия объемного эффекта реакции был подробно изучен в работах [35-37], что позволило успешно использовать это явление при синтезе керамических материалов и изделий на основе AlN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Большой объемный эффект реакции с азотом дает уникальную возможность получить практически беспористый материал, даже при пористости начальной заготовки в 40%.

Другой не менее важный фактор получения керамических изделий прямым синтезом – линейная и объемная усадка реакционной массы в процессе горения. Усадка наблюдается при горении систем, содержащих легкоплавкие исходные компоненты или промежуточные продукты, и при правильном использовании помогает синтезировать материалы и изделия с низкой пористостью. Существуют экспериментальные и теоретические исследования горения систем с легкоплавкими компонентами, проведенные на примере нитридов титана и циркония [38].

С целью устранения пористости материала в работе [39] проведено подробное изучение механизма уплотнения керамики в процессе горения за счет объемной усадки. Количественно усадка определялась отношением объема исходной заготовки к объему сгоревшего образца  $(V_0/V_k)$ . Было установлено, что отношение  $V_0/V_k$  непрерывно увеличивается в определенном интервале давлений, а затем остается практически неизменным. При этом происходит смена режима фильтрационного горения от поверхностного до послойного, что свидетельствует о связи усадки с деформационными процессами под действием градиента давления реагирующего азота, формирующегося вблизи фронта реакции. Это заключение подтверждается наличием y синтезированных образцов преобладающего (вдоль оси горения) направлением усадки, а также ростом отношения величин относительной линейной усадки вдоль оси горения (Δ L<sub>I</sub>) и в перпендикулярных к этой оси направлениях ( $\Delta L_{\perp}$ ). Выявлены также зависимости величины объемной усадки от параметров СВС, в том числе от диаметра исходного образца, состава исходной смеси. Было установлено, что существуют минимальные и максимальные размеры диаметра образца, при которых величина объемной усадки начинает уменьшаться. В обоих случаях причина этого явления заключается в теплопотерях, причем в случаях максимальных диаметров большие теплопотери определяют холодные стенки реактора.

При изменении состава исходной смеси объемная усадка возрастает практически пропорционально содержанию горючей составляющей.

Еще одной особенностью, обнаруженной при синтезе керамики при высоких давлениях газа, явилась способность некоторых тугоплавких соединений образовывать в процессе горения каркасные структуры, лишенные мест скопления примесей, содержащихся в приграничных частях отдельных спеченных частиц, снижающих эксплуатационные характеристики материала [40]. При изучении условий синтеза композиции на основе нитрида для создания электропроводящих испарительных элементов [41] были выбраны два варианта: горения в азотной атмосфере и в атмосфере аргоне. Причем в обоих случаях состав конечного продукта был одинаков. При проведении этих исследований было обнаружено новое явление: «неединственность структуры бинарных материалов при одном и том же фазовом и химическом составе» [42,43]. Было определено, что различные пути проведения реакций приводят к образованию разных структур керамики BN-TiB<sub>2</sub>. При проведении реакции азотирования смесей бора с диборидом титана формируется материал с матрицей из BN и отдельными частицами TiB<sub>2</sub>. Материал является хорошим диэлектриком на уровне BN (электропроводность  $\rho > 8 \cdot 10^{13} \,\Omega \cdot c_{M}$ ). При протекании CBC в системе Ti + 2B +BN в среде инертного аргона образуется ярко выраженная каркасная структура. Материал обладает высокой электропроводностью ( $\rho = 4 \cdot 10^{-4} \, \Omega \cdot c_M$ ) и используется при изготовлении электропроводящих испарительных элементов для испарения алюминия и других металлов при индукционном нагреве. Этот эффект распространяется и на другие материалы из композиционной СВСкерамики.

Также стоит отметить, что CBC-газостатирование отличается высокой глубиной превращения в волне горения, а также возможностью подавления диссоциации нитридов.

Таким образом, метод CBC-газостатирования позволяет объединить синтез со спеканием и получать пористые и плотные материалы и изделия в одну стадию. Использование того метода не такое широкое, как других вариантов CBC-технологий. Известны работы японских ученых под руководством Ё. Миемото [44]. Отличительной особенностью этого варианта газостатирования является то, что исходные реагенты помещаются в стеклянные ампулы и герметично запаиваются. Ампулы загружают в графитовый тигель, погруженный в поджигающий состав, который затем устанавливают в газостат, в камеру повышенного давления аргона. При горении поджигающего состава (Tr ~ 3000°C) содержимое ампулы разогревается до 1600-1700°C, и происходит CBC-реакция,

стенки ампулы при этом размягчаются, и ее содержимое подвергается изостатическому сжиганию при давлении ~ 100 МПа. Исследования в области СВС-газостатирования (в основном для синтеза керамики при использовании газообразного азота) активно проводятся в Польше. Объектами исследования являются нитридная керамика на основе нитрида кремния и интерметаллические композиты [45,46].

Можно заключить, что получение керамических материалов в виде готовых изделий или материала, требующего незначительной обработки до нужной формы и размеров, можно осуществить методом СВС в смеси твердых спрессованных реагентов при высоких давлениях газа.

#### 1.5. Структуро и фазообразование в СВС процессах

Интенсивное изучение процессов структуро- и фазообразования в СВС было начато в связи с развитием научно-технических работ по синтезу неорганических соединений и материалов в волне горения. Если в начальном этапе исследований в области СВС основное внимание уделялось получению заданного химического состава и чистоты продуктов [1], то второй этап – синтез материалов, выдвинул на первый план задачу исследования микроструктуры и кристаллической структуры синтезируемых материалов во взаимосвязи с их свойствами. Основные принципы этого нового этапа были сформулированы в обобщающей работе [5] в начале 80-х годов. Последующие годы отмечены широким применением методов рентгеновского анализа, В том числе разработанного в ИСМАН метода динамической рентгенографии [47,48], световой и электронной микроскопии для изучения микроструктуры, фазового состава и кристаллической структуры СВС-продуктов. В то же время, очень скоро стало ясно, что структура конечного продукта не даёт полной информации о механизме формирования материалов. Потребовалось создание новых методов, позволяющих проследить эволюцию микроструктуры и фазового состава на всем пути от исходной заготовки до целевого продукта. Такие методы были созданы: была разработана так называемая закалка волны СВС, для которой вначале использовался жидкий аргон [6], а затем массивный медный блок [49]; появились методы динамического рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения [50] и стандартной рентгеновской трубки [47], а также другие методы.

В середине 1980-х годов А.Г. Мержановым была сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в СВС-процессе [51]. Согласно этой концепции, исходная реакционная среда представляет собой смесь порошков с определенным фазовым составом и микроструктурой, которые полностью разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, микроструктура и фазовый состав которых сильно отличается от исходных. Процесс формирования структуры продуктов при был назван первичным структурообразованием, химической реакции а образующаяся при этом микроструктура – первичной микроструктурой продукта. Характерное время химической реакции при СВС составляет  $10^{-3} - 10^{-1}$  секунд, такова продолжительность первичного структурообразования. же Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной высоких температур (2000-3500К), при этом в подавляющем среды до большинстве СВС-систем происходит плавление, по крайней мере, одного исходного реагента или продукта реакции. Высокая температура и начало создают благоприятные условия для процессов собирательной расплава рекристаллизации (растворения-осаждения и коалесценции зерен), жидкофазного спекания, то есть способствует дальнейшей эволюции структуры продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции и называются вторичным структурообразованием. Продолжительность этого процесса зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, секунды и десятки секунд, но может достигать и нескольких часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры фазового состава целевого продукта синтеза.

Необходимо что деление первичное вторичное отметить, на И структурообразование весьма условно, и зачастую трудно провести четкую границу между этими стадиями. В частности, реакции горения может сама быть многостадийной, следовательно, во время первичного структурообразования может последовательно формироваться несколько продуктов, некоторые из которых могут оказаться короткоживущими. С другой стороны, не всегда реакция происходит до конца во фронте горения. Во многих СВС системах за зоной горения следует широкая зона дореагирования [52], в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с процессами вторичного структурообразования. Учитывая всё это, тем не менее, можно заключить, что выделение стадий первичного и вторичного структурообразования имеет большой методологический смысл для понимания динамики формирования структуры продуктов СВС. В основе этого деления лежит фундаментальное различие движущих сил структурообразования на разных стадиях СВС: вначале это химическая реакция, а затем – уменьшение поверхностной энергии и переход состоянию. кристаллической структуры к равновесному Это различие сохраняется даже в том случае, когда процессы первичного и вторичного структурообразования частично совпадают по времени.

#### 1.5.1. Первичное структурообразование

Исследование первичного структурообразования представляет собой сложную экспериментальную задачу из-за быстротечности этого процесса и высокой температуры. Для того чтобы «заморозить» микроструктуру сразу же после окончания химической реакции, необходимо охладить образец со скоростью  $10^3-10^4$  К/с. Такая скорость охлаждения достигается с помощью специальных методов (закалки) тонких образцов. Практиковавшаяся ранее закалка в жидком азоте или аргоне [6] позволяет охлаждать образцы лишь со скоростью  $10^2$  К/с. Столь маленький темп закалки объясняется, по видимому, образованием парогазовой оболочки вокруг раскаленного образца, которая препятствует интенсивному теплоотводу. При работе на высоких давлениях газа

используется другой метод закалки. После инициирования реакции через определенное время давление резко сбрасывается, тем самым резко охлаждая образец. Данный метод значительно удобнее тем, что позволяет производить закалку как до полного прохождения фронта горения, так и после, тем самым остановив стадию дореагирования, упомянутую выше. Такой прием позволяет не только остановить фронт горения и охладить образцы, но и приводит к переохлаждению продуктов синтеза вплоть до низких температур с образованием аморфных продуктов горения. Это позволяет в полной мере судить о процессах фазо- и структурообразования.

Также известен метод закалки клинообразных (или конусообразных) образцов в массивном медном блоке [49]. Реакционная смесь запрессовывается в клинообразный вырез массивного медного блока, который обеспечивает быстрый теплоотвод от образца. Горения инициируется у широкого основания клина и распространяется в сужающемся канале. Это приводит к постепенному возрастанию удельных теплопотерь, в результате которых фронт горения затухает, не дойдя нескольких миллиметров до ребра клина. Наибольший темп остывания, более 10<sup>3</sup> К/с, достигается в области погасания, так как толщина образца в этой области минимальна (обычно 0,5-2,0 мм в зависимости от системы). Микроструктура в этой области позволяет судить о механизме первичного структурообразования. По мере приближения к основанию клина, скорость охлаждения продуктов постепенно уменьшается до величины порядка 10<sup>2</sup> К/с. Поэтому изучение микроструктуры позволяет также получить информацию о динамике вторичного структурообразования.

#### 1.5.2. Вторичное структурообразование.

Несмотря на то, что собственно горение завершается образованием первичного продукта, эволюция структуры этого продукта продолжается и за фронтом горения, при догорании и остывании образцов [51]. Этому способствует высокая температура за фронтом горения, малый размер первичных зерен (то есть большая поверхностная энергия), наличие расплавов. Основными процессами вторичного структурообразования являются: рост зерен, упорядочение кристаллической структуры, более равномерное распределение элементов (гомогенизации). Последний из упомянутых процессов имеет наибольшее значение для многокомпонентных систем, содержащих тугоплавкие добавки, которые сравнительно медленно растворяются в основных фазах. С проблемой структурообразования вторичного непосредственно связан вопрос 0 СВС-продуктов. Действительно, равновесности естественное остывание см) образцов после безгазового горения небольших (толщиной до 2-3 продолжается обычно от несколько секунд до нескольких минут. Поэтому весьма актуален вопрос, успевает ли за столь короткое время сформироваться равновесный фазовый состав и равновесная структура продуктов при высокой температуре [53].

Процессы вторичного структурообразования очень сильно влияют на состав, форму и размер структурных составляющих. Это открывает возможности эффективного управления структурой лля продукта, поскольку легче воздействовать сравнительно на медленные процессы вторичного структурообразования по сравнению с экстремальными процессами во фронте волны СВС.

# **1.6.** Методы получения, свойства и области применения оксинитрида алюминия и композиционных материалов на его основе

Твердый раствор AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксинитрид алюминия ( $\gamma$ -AlON) – это уникальный материал, обладающий множеством важных свойств, таких как высокая прочность, трещиностойкость и прозрачность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектрах, которые делают его полезным во многих областях. Благодаря возросшему коммерческому интересу, систематические исследования синтеза порошка и его обработки не позволили определить альтернативные, более экономически выгодные пути получения полностью плотных прозрачных материалов. Таким образом, изучение методов доступного получения порошков AlON, является важной задачей.

Впервые, оксинитрид алюминия был обнаружен японскими учеными Ямагучи и Янагидой в 1959 году [54]. Они обнаружили существование некой шпинелеобразной фазы в псевдо-бинарной системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN. Впоследствии это было подтверждено другими исследованиями [55-59]. В 1972 году возрос интерес к системе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, а ключевым аспектом этой системы было фазовое равновесие в псевдо-бинарной системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN. В то же время проявился значительный интерес к прозрачной броне и термически и механически стабильным электромагнитным стеклам и куполам. Таким образом, все внимание было акцентированно на очистке фазовой диаграммы и попытке получить полностью плотный материал на основе предполагаемой шпинельной фазы кубического оксинитрида алюминия (у-AlON) в этой системе. Вслед за подготовительной работой была разработана модель, которая определяла фазовое равновесие. Все усилия были приложены в двух направлениях: получить первый близкий к прозрачному AlON и первый патент по AlON. В 1977 году появились несколько патентов[60,61]. МакКоли и Корбин продолжили работу, полностью завершив фазовую диаграмму Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, добавив различные политипоидные фазы AlN [62,63]. В 1983 [62] и 1988 [63] годах, была получена более полная диаграмма фазового равновесия для псевдо-бинарной системы состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, определенная экспериментально.

Из оксинитрида алюминия возможно получать поликристаллические керамические материалы, обладающие высокой прочностью и твердостью, горячего методами конвективного спекания или прессования порошков. шпинелеподобной кубической Благодаря своей структуре, близкие к теоретической плотности керамические материалы из оксинитрида алюминия высокопрозрачны от ультрафиолетого до инфракрасного излучения. Совмещение таких выдающихся оптических и механических свойств обеспечивает широкое применение данного материала в качестве прозрачной брони, куполов ракет, окон, высокотемпературных линз, полупроводниковых подложек [64-68].

1.6.1. Традиционные методы получения порошков оксинитрида алюминия, свойства, области применения

Со времени первого обнаружения стабилизированного азотом шпинели алюминия в 1959, прошло более 40 лет, пока AlON показал относительно широкое коммерческое применение. На протяжении многих лет использовались несколько разных путей для получения порошков AlON. Самым первым методом получения порошков AlON была простая твердофазная реакция между  $Al_2O_3$  и AlN [69-71]. Смесь порошков помещают в электрическую печь и нагревают до температуры выше 1700°C в токе азота с выдержкой больее 3 часов. Наряду с твердофазным синтезом, широко используется карботермическое восстановление оксида алюминия [72-75]. Этот метод также подразумевает длительный нагрев в электрической печи в токе азота, но в этом случае смесь состоит из порошков оксида алюминия и углерода. Сообщается о влиянии дисперсности углерода на конечный фазовый состав, а также на процессы спекания.

Эти два метода на данный момент являются основными для синтеза чистого оксинитрида алюминия. Однако высокая стоимость порошков нитрида алюминия несколько ограничивает первый метод. В случае второго метода, получение однофазного AlON достаточно сложно, ввиду того, что углерод присутствует в продуктах в качестве примеси, приводя к большому числу пор при спекании.

Плазменно-дуговое плавление [76] еще один метод получения порошков AlON. Данный метод подразумевает плавление смеси α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с AlN в плазме. Также происходит испарение AlON. Сообщается, что конденсированный оксинитрид алюминия представляет собой наноразмерные сферические монокристаллы.

Сообщается, также, о получении оксинитрида алюминия аммиачным азотированием оксидного прекурсора, полученного пептизацией глицинового геля нитратом алюминия [77]. Известно о синтезе порошка оксинитрида алюминия жидкофазной реакцией азотирования алюминия с участием органических соединений [78]. В более обширных исследованиях [79,80], были изучены свойства материалов из системы  $Al_2O_3$ -AlN полученных и реакционным горячим прессованием и реакционным спеканием, и эти материалы были названы ALUMINALON. Наблюдались значительные различия в твердости, прочности на изгиб и вязкости разрушения. Были также систематически изучены фрикционные свойства, износостойкость и другие механические свойства семейства материалов системы  $Al_2O_3$ -AlON [81,82]. Были изучены изоляционные и огнеупорные свойства [83,84].

#### 1.6.2. Получение AION методом CBC (в режиме горения)

Работы по синтезу оксинитрида алюминия в режиме горения ведутся относительно недолго. Впервые синтез оксинитрида алюминия в режиме СВС упомянут в работе [85] в 2002 году. Показано, что при горении грубодисперсных промышленных порошков алюминия в смеси с оксидом алюминия происходит связывание азота воздуха с образование нитрида алюминия и оксинитрида алюминия. Также, говорится о двухстадийном горении с вероятным образованием промежуточных газообразных и жидких продуктов. Сообщается о важности процессов спекания и недогорания. Несмотря на это, возможность образования однофазного продукта, состоящего из оксинитрида алюминия, при горении на воздухе вызывает сомнения, т.к. AlON обладает стойкостью к окислению на воздухе лишь до 1200°C [65].

Известен метод получения литого оксинитрида алюминия методом CBCлитья [86]. Данный способ подразумевает использование шихты, состоящей из смеси  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , Al и AlN. Данная шихта помещается в реактор CBC в форме из кварца, графита или нержавеющей стали, воспламеняется с последующим реагированием ее компонентов в режиме горения, в газовой среде азота, или смеси азота с воздухом, или смеси азота с аргоном под давлением 0,1-10 МПа. Стоит отметить, что продукт горения получается в литом виде, и для спекания в прозрачную керамику его необходимо измельчать, что осложнено высокой твердостью оксинитрида алюминия. В другой работе [87] описан синтез оксинитрида алюминия азотированием алюминия в смеси с коррундом в атмосфере газообразного азота. Сообщается о возможности синтеза оксинитрида алюминия при давлениях газа от 1 до 5 МПа. Обнаружены следы непрореагировавшего алюминия при давлении 1 МПа, количество которого снижается с повышением давления азота. Сообщается о полном азотировании алюминия при давлении в 5МПа. Также сообщается об увеличении интенсивности пиков AlON на дифрактограммах с увеличением давления, в то время как интенсивность пиков оксида алюминия и нитрида алюминия снижается. Образование AlON возможно проходит в две стадии, начинаясь с образования нитрида алюминия с последующей реакцией между AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе догорания алюминия с поддерживанием высокой температуры.

Другая работа по синтезу оксинитрида алюминия азотированием алюминия в смеси с коррундом в атмосфере газообразного азота была проведена в [88]. Были исследованы смеси с содержанием алюминия от 15 до 50вес.% с шагом в 5%. Реакция инициировалась подогревом графитового стакана, что позволяло запускать реакцию азотирования смесей с содержанием алюминия ниже 20 вес%. Максимальный выход AlON составлял ~50% при горении смеси содержащей 40вес.% Al. При горении смесей с содержанием алюминия 15вес% в продуктах горения было обнаружено более 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что говорит о недостаточной экзотермичности реакции. Стоит отметить, что для получения чистого оксинитрида алюминия данным методом необходимо содержание алюминия около 13вес%. Горячее прессование продуктов горения в течение одного часа под давление 25МПа позволило получить почти 100% выход AlON у образцов, полученных из смеси с 15вес% алюминия. Об оптических свойствах данных образцов не сообщается.

В работе [89] проводился синтез композиционного материала на основе BN–AlON. Синтез данного композита осуществлялся горением смеси системы Al–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–AlN под низким давлением азота (0,5 МПа). При горении системы Al–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при том же давлении образовывались оксид алюминия, бориды алюминия, нитрид алюминия и AlON в зависимости от соотношения компонентов, но следов

нитрида бора обнаружено не было. Большинство элементарного бора, образовавшегося в результате реакции, оставалось непрореагировавшим и аморфным. С другой стороны, добавка нитрида алюминия в качестве разбавителя в количестве 15-30 вес% оказалась эффективной в получении h-BN фазы и формировании композита AlON–BN.

Таким образом, можно заключить, что вопрос получения оксинитрида алюминия для спекания с целью использования в изготовлении оптической керамики методом CBC остается открытым, из-за большого числа недостатков описанных выше методов. Традиционные методы эффективны, но чаще всего дорогостоящи.

## 1.6.3. Получение прозрачной поликристаллической керамики из порошков AlON

Впервые прозрачный поликристаллический материал из оксинитрида алюминия был получен неожиданно, как сообщается в [90]. Проводилось спекание двух образцов при температуре 1925 °C в течение 24 часов в одном контейнере из нитрида бора. Образцы были спрессованы при давлении выше 100МПа, один из чистого AlON без применения спекающих агентов, а другой с добавлением 5% (вес.) оксида иттрия  $Y_2O_3$ . Прозрачностью обладал образец без добавления оксида иттрия. Спектрографический анализ показал, что данных образец содержит следы как бора так и иттрия. Прозрачный материал содержал в себе 100ppm бора и 600ppm иттрия. Плотность полученного образца составляла более 99% теоретической, светопропускание образца толщиной 1,78мм составила 43% при длине волны 4мкм. Увеличение количества оксида иттрия до 0,5% (вес.) приводит к снижению светопропускания образца до 20%.

добавок Важная роль вводимых также подтверждается другими исследованиями. В работе [91] было обнаружено, что плотность керамики из небольшим (0,1%)Alon может быть увеличена добавлением MgO. Относительная плотность образцов составила более 99% теоретической при комплексном введении добавок 0.08 wt%  $Y_2O_3 + 0.02$  wt%  $La_2O_3 + 0.2$  wt% MgO

при спекании при температуре 1900 °C в течение 24 часов. Высказывается предположение, что  $Y^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  замедляет подвижность границ зерен, задерживает рост зерна и способствует удалению пор.

В работе [92] сообщается о влиянии количества (0.1–0.9 вес.%) добавки оксида иттрия на оптические характеристики образцов при спекании при температуре 1860 и 1880 °C в течение 10 часов. При обеих температурах наилучшие оптические характеристики наблюдаются при 0,5% содержании оксида иттрия, светопропускание данных образцов составило 47% и 65% соответственно.

В перечисленных выше работах применялось свободное спекание, т.е. спекание без применения давлений. В этом случае требуются длительные времена выдержки. Сообщается о снижении времени выдержки при применении горячего изостатического прессования, [93,94]. После 4 часов ГИП при температуре 1825°C сообщается о 80% светопропускании длины волны 1мкм на образцах толщиной 4мм.

Применение метода плазменного искрового спекания позволяет получить образцы со светопропусканием до 77,3% на длине волны 3,9мкм за 10 мин выдержки при температурах 1350-1500°С. Также сообщается о высокой твердости данных образцов, достигающей 17,81 ГПа, [95,96].

Большое внимание уделяется микроструктуре порошков и их размеру. Так, для максимальной прозрачности керамики следует, чтобы ее изготавливали из оптически изотропного материала, принадлежащего к кубической сингонии [97]. Сообщается о значительном уменьшении времени спекания при использовании бимодальных порошков оксинитрида алюминия [98, 99]. Благодаря использованию бимодальных порошков увеличивается плотность исходной прессовки [100-106].

Таким образом, можно заключить, что оптические свойства керамики из оксинитрида алюминия зависят от уплотнения материала и растворимости спекающих добавок. Теоретическая плотность может быть достигнута высокими давлениями при повышенных температурах в течение длительного процесса

спекания [106-110]. Введение добавок также позволяет контролировать эволюцию микроструктуры [111,112]. Плазменное искровое спекание позволяет снизить температуры и времена спекания, по сравнению с ГИП и горячим прессованием. Также для получения высокопрозрачной керамики необходима высокая чистота порошков AlON и правильный выбор спекающих добавок [112-122].

# 1.6.4. Физические, химические и механические свойства оксинитрида алюминия

МакКоли свел большинство свойств AlON в таблицу [123]. Почти вся информация о свойствах оксинитрида алюминия была получена используя ALON<sup>TM</sup> с размером зерен порядка 150-200µm. Неизвестно, как свойства будут меняться с изменением размеров зерен, а в особенности при нано-размерных частицах (<около 500 nm).

Некоторые применения AlON подразумевают серьезное воздействие при больших скоростях. Критическим фактором для дальнейшего ускорения оптимизации AlON является разработка предсказуемых компьютерных моделей. Этот подход основан на определении и квантификации различных деформационных режимов, процессов зарождения и аккумуляции повреждений, и в конечном итоге разрушения при высоких скоростях под очень большими нагрузками. В корне этой проблемы лежит идентификация фундаментальных макро и микро (нано) механизмов деформации и разрушения.

Именно чрезвычайно поэтому, определить важно динамические свойства материала, механические этого включая высокоскоростные/высоконапряженные деформации и повреждения механизмов, которые приводят к разрушению, включая влияние дефектов и микроструктуры. Вдобавок ко всему, AlON может служить в качестве пробного материала для поликристаллической керамики и, благодаря его прозрачности, в реальном времени можно легко проводить диагностические наблюдения в механических тестах.

Модуль упругости AlON был измерен в [124], и несколько позже резонансной ультразвуковой спектроскопией в [125,126]. Т.к. результаты разнились, существует необходимость проверки данных результатов на монокристалле AlON.

Характеристики керамики из AlON приведены в таблице 1 ниже [127].

Таблица 1

Механические характеристики поликристаллической керамики AlON

| Размер зерна               |       | 150-250 мкм                             |
|----------------------------|-------|---|
| Структура                  |       | Кубическая, шпинель                     |
| Параметр решетки           |       | 7.956A – 7.936A                         |
| Плотность                  |       | 3.696 – 3.691 г/см <sup>3</sup>         |
| Температура плавления      |       | 2150°C                                  |
| Модуль Юнга                |       | 317,15883548 ГПа                        |
| Модуль сдвига              |       | 124.1 ГПа                               |
| Коэффициент Пуассона       |       | 0.24                                    |
| Микротвердость             |       | 1850 кг/мм <sup>2</sup> (200г нагрузка) |
| Предел прочности           |       | 2.0 MПа·м1/2                            |
| Прочность на изгиб         |       | 300-700 МПа                             |
|                            | 75°C  | 0.023                                   |
| Теплопроводность           | 270°C | 0.017                                   |
| (Кал/см-с- <sup>°</sup> С) | 540°C | 0.015                                   |
|                            | 830°C | 0.017                                   |

### Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1. Характеристика оборудования

#### 2.1.1. СВС-Газостат

Эксперименты по синтезу оксинитрида алюминия в термически и химически сопряженных режимах выполнялись в разработанном в ИСМАН СВСгазостате объемом 4 литра. Эксперименты с измерением температур и скоростей горения также выполнялись в СВС-газостате объемом 2 литра. Газостатная установка состоит из реактора высокого давления, компрессора с гидравлическим приводом, масляной станции, газовых баллонов с азотом, соединительных трубопроводов. СВС-реактор представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд высокого давления, имеет водяную рубашку для предотвращения перегрева стенок реактора и тоководов. Для создания высокого давления газа в реакторе создана оригинальная высокопроизводительная компрессорная установка с гидравлическим приводом, действующим от маслостанции. Схема компрессорной установки представлена на рисунке (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема компрессорной установки. 1 – Баллон с азотом. 2,3,4 – Вентили. 5 – Манометр высокого давления. 6 – Газостат. 7 – Мультипликатор. 8 – Насосная станция. 9 – Манометр газовой системы. 10 – Манометр масляной
Установка содержит двухступенчатый поршневой компрессор, цилиндры которого (разного диаметра) размещены по обе стороны гидродвигателя двойного действия. Газовая магистраль соединяет первую ступень компрессора со второй и с реакционной камерой через обратные клапаны. Каждая ступень компрессора и реакционная камера снабжены запорными клапанами с гидравлическим управлением. Цилиндры компрессора через клапаны соединены с линией низкого давления (с баллонами), клапан реакционной камеры предназначен для сброса давления из реактора после проведения процесса синтеза. Клапан сброса давлений первой ступени открыт в течение всего периода сжатия во второй ступени (производится заполнение газом низкого давления цилиндра первой ступени), а клапан на второй ступени открыт только на период сброса давления и при реверсировании (обратном ходе) опять закрывается. Автоматическая работа установки обеспечивается с помощью несложной электросхемы, основными элементами которой являются датчики давлений и реле времени. Датчики давлений, установленные на магистралях электродвигателя, срабатывают при достижении штоком крайнего положения, так как давление при этом возрастает до максимального. Датчики давления включают реле времени, а последние с временной задержкой производят реверсирование гидродвигателя. Временная задержка необходима для сброса давления газа из мертвого пространства цилиндров компрессора и подводящих трубопроводов. На этой компрессорной установке при начальном давлении газа 5 МПа была достигнута степень сжатия 160 и получены давления газа до 800 МПа. Максимальное начальное давление, разрешенное на данный момент, равняется 100МПа [29,30].

Для определения температуры горения и скорости распространения фронта горения использовали термопарный метод. Температуру горения определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар BP5–BP20 диаметром 100мкм, которые размещали в середине образца на расстоянии 30мм друг от друга. Для защиты термопар от разрушения, участки, находящиеся в высокотемпературной зоне, покрывали обмазкой на основе нитрида алюминия. Изменения избыточного давления газа регистрировались датчиком КОРУНД-ДИ-001 с диапазоном до

37

160МПа [128]. Показания термопар и датчика давления обрабатывались АЦП-ЦАП QMBOX и с помощью программы QMLAB [129]. Скорость горения рассчитывалась как частное по времени срабатывания и расстояния между термопарами.

#### 2.1.2. Приготовление смесей

Смешивание компонентов реакционной шихты производилось на шаровых мельницах. На рисунке 2 показана установка шаровых мельниц, разработанная в ИСМАН для смешивания реакционной шихты.



Рисунок 2 – Схема установки шаровых мельниц

Смешивание шихты проводили всухую в барабане из нержавеющей стали объемом 1л в течение 4 часов, с использованием перемешивающих тел из нержавеющей стали в виде шаров диаметром от 10 до 20мм.

#### 2.1.3. Измельчение продуктов горения

Для получения тонких порошков использовалась планетарная мельница FRITSCH Pulverisette 5/2, размольные стаканы из оксида алюминия объемом 250 мл и размольные шары диаметром 2 мм. Измельчение проводилось в

изопропиловом спирте, время измельчения составляло 8 часов. Измельченные продукты синтеза просеивались через сито 100 мкм.

# 2.1.4. Горячее прессование и спекание порошков

Спекание порошков AlON выполняли на установке горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия), рисунок 3.

Характеристики DSP-515 SA:

- Максимальная температура спекания 2400°С;
- Скорость нагрева до 250°С/мин;
- Минимальное давление прессования 46 кН;
- Максимальное давление прессования 600 кН;
- Площадь графитного электрода 220×220 мм;
- Расстояние между графитными электродами 150 мм;
- Ход цилиндра 150 мм;

• Возможность создания вакуума до 5×10<sup>-2</sup> мбар (в холодном состоянии и без продувки защитного газа);

• Возможность спекания в защитной (инертной) атмосфере (N2, Ar, N2/H2 (до 5%));

- Электрическая мощность 155 кВА;
- Трёхфазное напряжение переменного тока 380-400 В, 50 Гц

• Управление процессом спекания как в ручном режиме, так и в автоматическом;

- Термопара (диапазон измерения температуры 0-1200 °С);
- Пирометр (диапазон измерения температуры 300-2400 °C);



Рисунок 3 – Пресс для горячего прессования (Direct Hot Pressing - DSP-515 SA, Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия)

Горячее прессование осуществлялось при давлении 50 МПа, температурах 1650-1750°С, времени спекания 10–60 мин, в среде азота. Навески порошка AlON загружали в графитовые пресс-формы с внутренним диаметром 30 мм. Внутренняя поверхность матрицы выкладывалась графитовой фольгой. Поверхность графитовых пуансонов и фольги смазывали суспензией на основе h-BN.

Отжиг образцов AlON проводили в вакуумной печи для спекания ВСл-16-22-У («ВакЭТО», Россия) (рисунок 4) при 1930 °С в среде азота в течение 2-8 часов. Горячепрессованые образцы AlON помещали в тигли из нитрида бора, на дно которых был насыпан исходный порошок AlON.



Рисунок 4 – Вакуумная печь для спекания ВСл-16-22-У производства «ВакЭТО», Россия

Характеристики печи ВСл-16-22-У:

• Максимальная рабочая температура - 2200 °C;

• Среда – вакуум или нейтральные (защитные) газы.Остаточное давление (во время процесса нагрева) 1•10-4 мм рт.ст.;

- Способ нагрева: нагреватель сопротивления;
- Нагреватель: композиционный материал системы углерод-углерод;

• Размер рабочего пространства: ширина – 200 мм, длина – 400 мм, высота – 200 мм;

• Максимальная масса садки – 50 кг.

# 2.2. Характеристика Сырья

Объектом исследования были выбраны образцы материала оксинитрида алюминия на основе системы AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные CBC-методом в условиях термически и химически сопряженных процессов CBC. Для приготовления исходных шихтовых заготовок и их сжигания использовалась смесь порошков алюминия (марки ACД-4, ПАП-1), оксид алюминия (>5мкм), перхлораты магния и калия, азот технический (>99,6%).

В качестве химических печей использовались реакции азотирования бора аморфного (А99), алюминия (АСД-4), кремния (Кр-00) в смеси с их нитридами, полученными методом СВС.

Полный перечень используемого сырья представлен в таблице 2.

Таблица 2

| Наименование, марка,       | Основные показатели по                | Дисперсность,   |
|----------------------------|---------------------------------------|---|
| ГОСТ или ТУ                | химическому составу,                  | d <sub>M</sub>  |
|                            | %масс                                 |   |
| Порошок алюминия, ТУ 48-   | Fe – 0.1, Al > 99.1, Si – 0.08,       | $\approx 5$ мкм   |
| 5-226-87, марка АСД-4;     | Mg - 0.008                            | $S_{yg} \approx 0.35 \text{ m}^2/\Gamma$                |
| Порошок алюминия, ТУ 48-   | Fe – 0.05, Al > 99.5, Si –            | $\approx 1$ мкм   |
| 5-172-77, марка ПАП-1;     | 0.08, Mg - 0.008                      |   |
| Оксид алюминия             | $Al_2O_3 > 95, SiO_2 - 0.25,$         | < 5 мкм   |
| ТУ 6-09-426-75             | $Fe - 0.005$ , $SO_4 - 0.043$ ,       |   |
| Безводный, «Ч»             | Cl – 0.01, ЩМ и ЩЗМ (в                |   |
|                            | виде сульфатов) – 0.2                 |   |
| Перхлорат магния           | Осн. в-во – 85,0,                     | Остаток в сите с отв. 1мм -                             |
| безводный, ангидрон        | нерастворимые в воде                  | не более 8, в сите Змм – не                             |
| ТУ 6-09-3880-75            | примеси – 0,01, массовая              | более 1   |
|                            | доля кислот в пересчете на            |   |
|                            | HCl - 0.05                            |   |
| Перхлорат калия ЧДА,       | KClO <sub>4</sub> – 99.5,             | Остаток в сите с отв. 1мм -                             |
| ТУ 6-09-3801-76            | Нерастворимые в воде                  | не более 8, в сите 3мм – не                             |
|                            | вещества – 0,01,                      | более 1   |
|                            | KClO <sub>3</sub> – 0,01, Cl – 0,005, |   |
|                            | Fe – 0,0005, SO <sub>4</sub> – 0,002  |   |
| Бор аморфный               | B > 99.4, Cl - 0.05, Fe - 0.05        | $\mathbf{S}_{yg} \approx 14 \; \mathrm{m}^2/\mathrm{r}$ |
| Марка Б-99А                |                                       |   |
| ТУ 1-92-154-90             |                                       |   |
| Кремний кристалл., марка   | Si –99.28, Fe – 0.4, Al – 0.22,       | $5-10$ мкм, $S_{yg} \approx 9$ м <sup>2</sup> /г        |
| Кр-00, ГОСТ 2169-69 с изм. | Са – 0.1, примеси < 1.0               |   |
| №1, 2                      |                                       |   |

# Перечень используемого сырья

Продолжение таблицы 2

| Нитрид алюминия             | $Al_{cb} - 0,06, N - 31.5,$                                  | 3 – 7 мкм                          |
|-----------------------------|--|------------------------------------|
| (производство ИСМАН)        | O – 0.92, Fe – 0.13, Si – 0.1,                               |                                    |
|                             | С <sub>общ</sub> – 0,3.                                      |                                    |
| Нитрид бора (оборотный      | N - 54,4, O - 1.79, C - 0.05,                                | $S_{ya} > 6 \text{ m}^2/\Gamma$    |
| продукт собственного        | $B_2O_3 - 1.54, B_{obut} - 43.8$                             | ≤0,25мм                            |
| синтеза, ИСМАН)             |  |                                    |
| Нитрид кремния (ИСМАН)      | $N \ge 39,0; O \le 1,$                                       | $S_{yg} - 2$ -10 м <sup>2</sup> /г |
|                             | $Fe - 0.02 \text{-} 0.1,  Si_{c_B} - 0.005,$                 |                                    |
|                             | Фазовый состав $\alpha+\beta$ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |                                    |
| Оксид иттрия                | Fe – 0.001, Mn – 0.001,                                      | $\approx 1$ мкм                    |
| ТУ 48-4-524-90              | Cu – 0.0005, Ni – 0.0005,                                    |                                    |
| Марка ИтО - ЛЮМ             | Cr - 0.0005  |                                    |
| Азот газообразный технич. 1 | $N_2 > 99.6$ of., $O_2 > 0.4$ of.,                           | Газообразный                       |
| сорт, ГОСТ 9293-74          | H <sub>2</sub> O <sub>пар</sub> < 0.009 об.                  |                                    |
| Титан ПТС                   | Ti > 98.0  | < 0.18 мм                          |
| ГОСТ (ТУ) 14-22-57-92       | $H_2 < 0.2$  |                                    |

# 2.3. Методика проведения синтеза

### 2.3.1. Синтез при термически сопряженных СВС процессах

Эксперименты проводились в СВС-газостате объемом 4л при давлениях азота от 10 до 100 МПа.

Смеси порошков помещались в графитовый стакан. Размеры образцов, состоящих из смесей, рассчитанных на получение оксинитрида алюминия, составляли 30мм в диаметре и 70мм в высоту. Толщина смесей химических печей (доноров тепла) в термически сопряженном синтезе составляла или 1/2 или 1/3 диметра основной реакционной массы (акцептора тепла). Расположение термически сопряженных слоев представлено на рисунке 5.



Рисунок 5 – Размеры и расположение термически сопряженных слоев

Сверху смесей, для инициирования процесса горения, размещались бор и титан. Затем стакан помещался в реактор, нагнеталось необходимое начальное давление азота. Инициирование горения осуществлялось с верхней части образца посредством электрического нагрева нихромовой спирали. Через 30 мин после инициирования горения проводился сброс давления. Продукты горения разбивались, сортировались и измельчались, как описано в части 2.1.3 настоящей главы.

# 2.3.2. Синтез при химически сопряженных СВС процессах

В данном случае смесь порошков загружалась в стакан из нитрида бора внутренним диаметром 30мм и высотой 70мм (рисунок 6). Сверху, для инициирования процесса горения размещали 1 грамм бора и 1 грамм титана.



Рисунок 6 – Схема синтеза, а также расположение термопар при химическом сопряжении СВС процессов.

Стакан помещался в реактор, нагнеталось необходимое начальное давление азота (5-80 МПа). Инициирование горения осуществлялось сверху под давлением азота посредством электрического нагрева нихромовой спирали. Через 30 мин после инициирования горения проводился сброс давления. Продукты горения разбивались, сортировались и измельчались, как описано в части 2.1.4 настоящей главы.

### 2.4. Методики исследования продуктов синтеза

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра «Дрон 3», излучение CuK<sub>α</sub>, λ=1,54178. Соотношение компонентов определялось по методу корундовых чисел [130].

Для определения основного и примесного состава продуктов синтеза использовали методы химического анализа. Для сравнения фазовых составов синтезируемых продуктов содержание азота определяли по методу Дюма (общее содержание азота в смеси продуктов) и по методу Кьельдаля (содержание азота в AlN, образующемся, как побочный продукт) [131]. Разность найденных содержаний соответствовала количеству азота в оксинитриде алюминия.

Определение массовой доли азота по методу Дюма основано на разложении навески образца щелочным плавлением в токе аргона при температуре 900°С, поглощении выделяющегося аммиака титрованным раствором серной кислоты и определении его обратным титрованием раствором гидроксида калия в присутствии смешанного индикатора.

Определение массовой доли азота по методу Кьельдаля основано на разложении навески образца концентрированной щелочью, отгонке образующегося аммиака паром, улавливании его раствором борной кислоты и титровании серной кислотой получаемого бората аммония.

Алюминий общий определяли методом комплексонометрического титрования, основанным на переведении анализируемого образца в раствор сплавлением с гидроокисью калия и отделении алюминия от сопутствующих металлов. Оставшийся в растворе алюминий связывали в комплекс раствором трилона Б (динатриевой соли N,N,N',N'-этилендиаминтетрауксусной кислоты), и определяли обратным титрованием раствором сернокислого цинка в присутствии индикатора.

Алюминий свободный определяли газоволюмометрическим или спектрофотометрическим методом.

Волюмометрический метод основан на растворении свободного алюминия в кислоте с выделением водорода по реакции

$$Al + 3 HCl = AlCl_3 + 1,5 H_2$$

при обработке оксинитрида алюминия соляной кислотой. Образующийся при частичном гидролизе оксинитрида алюминия аммиак оставался в условиях анализа в растворе в виде аммонийной соли, а выделяющийся водород определяли на кальциметре.

Спектрофотометрический метод определения основан на отделении свободного алюминия растворением его в 1 %-ном растворе КОН при нагревании на водяной бане и последующем определении алюминия в растворе спектрофотометрическим методом в виде окрашенного комплекса с реактивом Хромазурол S с использованием фотоэлектроколориметра КФК-3 или прибора аналогичного типа.

Хлор определяли турбидиметрическим методом, основанном на реакции образования мелкодисперсного хлорида серебра в растворе пробы и последующем измерении оптической плотности суспензии хлорида серебра на фотоэлектроколориметре КФК-3 или приборе аналогичного типа.

Изучение микроструктуры продуктов горения, размера и морфологии частиц порошков проводили с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS).

Гранулометрический состав (распределение частиц) исходного сырья и продуктов синтеза после измельчения определяли на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С».

Механическую прочность определяли на универсальной испытательной машине марки «LF-100kN» для статических испытаний на растяжение, сжатие и изгиб различных образцов с нагрузкой до 100 кН. Технические характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3

| Максимальное усилие в статике          | 100 кН                     |
|--|----------------------------|
| Точность согласно ISO 7500-1           | ENISO-7500-1               |
| от 1% до 100% нагрузки                 | класс 0.5%                 |
| от 0.4% до 1% нагрузки                 | класс 1%                   |
| Ход поршня                             | 400 мм                     |
| Максимальная скорость поршня/испытания | 200 мм/мин                 |
| Точность перемещения                   | 0.2 % от полного диапазона |
| Жесткость рамы                         | 150 кН/мм                  |

Технические характеристики универсальной испытательной машины

Микротвердость измеряли по стандартным методикам на приборе ПМТ-3 [132]. Размер зерна на образцах определяли после химического травления в горячей серной кислоте на микроскопе Axiovert 200 MAT.

Измерение удельной поверхности проводилось по 4-х точечному методу БЭТ на приборе СОРБИ – М, путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата в данной модификации используются азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99,999 %) или аргон газообразный по ГОСТ 10157-79 (высший сорт, объемная доля не менее 99,993 %). В качестве газа-носителя газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 60, объемная доля не менее 99,9999 %).

Метод определения плотности устанавливает международный стандарт (ИСО 3369) или ГОСТ18898-89 (ИСО 2738 -87) в парафине. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости (ГОСТ 2409-80).

Глава 3 Структуро- и фазообразование γ-AlON при термически сопряженных процессах CBC

В этой главе приведены результаты синтеза y-AlON в термически сопряженном режиме. Рассмотрено три варианта синтеза в сопряжении с различными высоко экзотермическими реакциями, а именно: реакциями азотирования бора, алюминия И кремния. Приведены результаты рентгенофазового анализа, химического анализа и сканирующей электронной микроскопии как целевого продукта оксинитрида алюминия (AlON), так и продуктов химических печей (BN, AlN,  $Si_3N_4$ ).

# 3.1. Изучение возможности синтеза AlON в режиме фильтрационного горения

Исследования фазового состава и структуры продуктов горения, а также их связи с параметрами процесса (температура, начальное давление газа и т.п.) при различных соотношениях компонентов в системе Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 15 % Al - 85 %  $Al_2O_3$  (macc.) до 50 % Al - 50 %  $Al_2O_3$  (macc.)) показали, что реакционные смеси, содержащие менее 22 % масс. Al, не способны самостоятельно взаимодействовать с N<sub>2</sub> в режиме фильтрационного горения, для этого требуется их дополнительный подогрев. На рисунке 7 приведены рентгенограммы продуктов горения, полученных при горении смеси Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 50%/50% при различных начальных давлениях реагирующего газа. Продукты горения многофазны, и наличие или отсутствие тех или иных фаз зависит не только от соотношения компонентов смеси, но и от давления азота. При давлениях газа 10 МПа и соотношении Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50%/50% наряду с основной фазой γ-AlON наблюдается большая интенсивность пиков AlN<sub>гекс</sub>, присутствует Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и свободный Al. Присутствие свободного алюминия при P<sub>N2</sub>=10МПа объясняется недостаточным начальным давлением азота. В процессе горения возникают фильтрационные затруднения, для преодоления которых необходимо более высокое давление. Это подтверждается экспериментами с повышенным давлением. Так, при повышении давления азота до 20 МПа и 40 МПа на дифрактограммах исчезли пики Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уменьшилось количество AlN, который частично перешел в ромбоэдрическую модификацию Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.



Рисунок 7 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных из смеси 50% Al+50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных давлениях азота: 10 МПа, 20 МПа, 40 МПа

На рисунке 8 представлена зависимость содержания свободного алюминия, азота (общего) и азота в γ-AlON от давления реагирующего газа N<sub>2</sub>, основанная на данных химического анализа.



Рисунок 8 – Зависимость содержания свободного алюминия, азота (общего), азота в оксинитриде алюминия от давления реагирующего газа N<sub>2</sub>

Содержание целевой фазы AlON в смеси возрастает с увеличением давления газа. Высокое содержание алюминия в исходных смесях способствует образованию большого количества нитрида алюминия и снижает содержание однофазных твердых растворов γ-AlON, а уменьшение количества алюминия приводит к резкому понижению температуры синтеза (< 1973K), неполноте сгорания образцов и даже затуханию горения. Для увеличения доли γ-AlON в продуктах горения необходимо снизить содержание алюминия для сдвига отношения AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сторону увеличения количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, для поддержания процесса азотирования в самораспространяющемся режиме необходим дополнительный подогрев.

#### 3.2. Выбор вариантов подогрева исходной шихты

Известно, что оксинитрид алюминия стоек к окислению на воздухе, в атмосфере аргона и вакууме только до 1200°С, в то время как температура синтеза составляет 1700°С и выше. Таким образом, выбор вариантов синтеза ограничен необходимостью наличия атмосферы азота. Для синтеза у-AlON был выбран вариант азотирования алюминия в смеси с оксидом алюминия в атмосфере азота. Исследования процесса СВС при различных соотношениях компонентов в системе Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали, что реакционные смеси, содержащие менее 22% (масс.) алюминия не способны самостоятельно взаимодействовать с N<sub>2</sub> в режиме фильтрационного горения, для этого требуется их дополнительный подогрев. Область существования однофазного твердого раствора кубической модификации лежит между 28 и 41 % (мол.) AlN в области температур 1700-2170°С. В литературных источниках принято использовать смесь, содержащую 35,7% (мол.) AlN, что соответствует смеси с содержанием алюминия 12,8% (масс.). Данное количество алюминия недостаточно ДЛЯ азотирования В самораспространяющемся режиме и без подвода дополнительного тепла образование твердого раствора невозможно. Для поддержания процесса азотирования в самораспространяющемся режиме и повышения температуры синтеза предложены несколько вариантов подогрева:

— Использование чисто термически сопряженных реакций горения, т.н. химические печи [21-23]. При этом осуществляется совместное горение слабо- и сильноэкзотермических смесей реагентов, последняя из которых служит химической печью для переноса дополнительного тепла. В термически сопряженных системах реакционные смеси химических печей и целевых реагентов разделяются в пространстве;

— Использование химически сопряженных реакций горения. При этом в систему вводится добавка, которая осуществляет другую, более экзотермичную реакцию, тем самым разогревая основную смесь и, в том числе, образовывая соединения, используемые в конечной реакции. Исходные реагенты для обеих реакций перемешаны;

— Использование электрических нагревателей различных конструкций.

В качестве объектов исследования были выбраны первые два варианта синтеза: а) использование чисто термических сопряженных реакций горения; б) использование химически сопряженных реакций горения. В качестве высокоэкзотермичных реакций (химических печей, доноров тепла) при чистом термическом сопряжении были использованы реакции азотирования бора, алюминия и кремния. При химическом сопряжении были использованы добавки перхлоратов магния Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и калия KClO<sub>4</sub>. В процессе исследований основное внимание было уделено влиянию основных параметров синтеза, таких как начальное давление азота, соотношение компонентов шихты, виды химических печей, виды энергетических добавок, количество шихты, плотность засыпки, а также характеристикам конечных продуктов (фазовый состав, химический состав, микроструктура).

## **3.3.** Фазообразование AION в термически сопряженном режиме

В экспериментах при синтезе оксинитрида алюминия из шихты Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соотношение компонентов было выбрано ниже нижней границы концентрационного предела горения, а именно: были выбраны составы,

содержащие 21% (масс.) алюминия и ниже. Это было сделано с целью изучения влияния сопряженных процессов СВС на горение смесей, неспособных гореть без подогрева, а также для изучения фазо– и структурообразования продуктов горения. Давление реагирующего газа варьировалось от 10 до 100 МПа. Для приготовления шихты использовали порошок алюминия марки АСД-4, а также алюминиевую пудру марки ПАП-1. Шихту использовали как насыпной плотности, так и прессованную. В качестве химических печей использовались смеси порошков бора (марки Б-99А), алюминия (АСД-4) и кремния (Кр00) с их нитридами, полученными методом СВС, в разных соотношениях. Методика эксперимента описана в главе 2.

Одним из основных параметров синтеза является температура горения. В данных опытах температура синтеза ориентировочно определялась по фазовому составу продуктов горения, в соответствии с диаграммой состояния AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 9), а также в соответствии с температурой плавления оксинитрида алюминия (~2140°C). Регулирование температуры горения реакций химической печи осуществляется разбавлением горючей составляющей инертным разбавителем, как правило, конечным продуктом (BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).



Рисунок 9 – Диаграмма состояния системы AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ввиду того, что основная шихта не горит в самораспространяющемся режиме, параметры процесса горения химической печи оказывают значительное влияние на температуру горения смеси  $Al+Al_2O_3$ . Количество инертного разбавителя оказывает существенное влияние на температуру горения. В описанных далее опытах начальными условиями синтеза были: давление 20МПа и толщина химической печи, равная половине диаметра основной шихты. На рисунке 10 изображены дифрактограммы продуктов горения в зависимости от количества разбавителя химической печи системы B/BN. При содержании в химической печи 30% и 50% (масс.) бора, в продуктах горения смеси  $Al+Al_2O_3$  образовалось три фазы: оксинитрид алюминия кубической модификации ( $\gamma$ -AlON), нитрид алюминия гексагональный, а также  $Al_7O_3N_5$  ромбоэдрической модификации. Повышение содержания бора в составе химической печи снижает интенсивность пиков нитрида алюминия, увеличивая интенсивность пиков ромбоэдрического оксинитрида.



Рисунок 10 – Дифрактограмма продуктов горения с различным содержанием бора в химической печи

На диаграмме состояния системы AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 9) область, в которой образуются соединения AlN и AlON<sub>cub</sub> находится в пределах температур 1973–2193К. Повышение температуры выше 2193К приводит к образованию

Al<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5romb</sub>+AlON<sub>cub</sub>, температуры 2273К. Образование вплоть ДО Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>+AlON<sub>cub.</sub> происходит при температурах 2273–2323К. В продуктах горения следов  $Al_9O_3N_5$  обнаружено не было. Возможно,  $Al_9O_3N_5$  образуется в минимальных количествах, или не образуется в условиях повышенного давления Термодинамические расчеты показали, при давлении 40МПа азота. ЧТО происходит увеличение температуры горения смеси B+BN на ~550°C при увеличении количества бора с 30 и 50% (масс.) до почти 3000°С. В случае с содержанием бора 100% в химической печи, расчетная температура горения составляет более 3200°С.

При содержании 30% и 50% (масс.) бора в составе хим. печи, продукты горения основной системы покрыты легко отделимой коркой различной толщины. В первом случае ее толщина колеблется в пределах 5% от начального диаметра, во втором уже около 15%. Фазовый состав корки отличается от центральной части снижением количества нитрида алюминия и увеличением количества ромбоэдрического оксинитрида. Это связано с повышенной температурой на границе двух систем. Кроме того, рентгенофазовый анализ показывает присутствие нитрида бора в корке продукта горения. В опытах с содержанием в составе донорной системы бора в 100% происходит оплавление продукта системы-акцептора с усадкой до 25% по высоте образца с образованием усадочной раковины в верхней части, а его поверхность покрыта тонким слоем нитрида бора. Плотность образца составляет 3.02 г/см<sup>3</sup> (82% от теоретической). Химический анализ продуктов горения, полученных в условиях химических печей с 50% и 100% содержанием бора, показывает снижение общего содержания азота, а также азота в у-AlON. Связано это с тем, что при плавлении продуктов горения возникают фильтрационные затруднения, и доступ азота к зоне реакции снижается. Также существенное влияние может оказывать увеличение количества бора, требующее больше азота для полного превращения. Ввиду того, что реакция азотирования бора проходит раньше, чем процесс азотирования малого количества алюминия в основной массе, а также ввиду того, что химическая печь находится снаружи образца, высокоэкзотермическая реакция обладает

преимуществом в азотировании, и фильтрует азот не только из объема реактора, но также и из основной шихты. Для необходимого количества азота в порах химической печи для полного азотирования бора давление азота давление газа в реакторе должно превышать 60МПа. Поэтому при более низких давлениях азот фильтруется из объема реактора, в том числе и из объема основной шихты.

Синтез с уменьшением толщины химической печи до 1/3 от начального диаметра основной засыпки (давление 20 МПа) смещает температуру синтеза в область 1973–2173К. Об этом можно судить по усилению интенсивности пиков AlN и снижению интенсивности пиков ромбоэдрического Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (рисунок 11).



Рисунок 11 – Дифрактограммы продуктов горения при использовании химической печи различной толщины (1/2 и 1/3 диаметра основной засыпки)

При сравнении образцов, полученных при 20 МПа, с образцами, полученными при 40 МПа, оказалось, что фазовые составы продуктов горения с 1/2d химической печью практически не отличаются друг от друга. При использовании более тонкого слоя химической печи влияние давления газа более существенно. С увеличением давления интенсивность пиков нитрида алюминия падает, что говорит об увеличении температуры синтеза. Дальнейшее изучение влияния начального давления азота на фазовый состав при толщине химической

57

печи 1/2 d не выявило существенных изменений в области от 10МПа до 100МПа. Химический анализ показал снижение содержания азота в γ-AlON и примесях с увеличением начального давления азота с 20 до 100 МПа, таблица 4.

Таблица 4

 Давления

 Давление, МПа
 %N2 в примесях
 %N2 в γ-AlON

 20
 5.3
 5.6

 40
 4.7
 5.6

 100
 3.8
 5.2

Содержание азота в γ-AlON и примесях при увеличении начального

Снижение содержания азота в примесях, таких нитрид алюминия и его политипоидные фазы, с ростом начального давления с 20МПа до 40МПа связано, по-видимому, с повышением температуры синтеза и возникающими вследствие этого фильтрационными затруднениями. Содержание азота в  $\gamma$ -AlON не изменяется. Дальнейшее увеличение начального давления азота, с одной стороны, позволяет преодолеть возникшие фильтрационные затруднения, а с другой, возможно, снижает температуру горения акцептора за счет охлаждения горючей составляющей избыточным азотом. Так, необходимое количество азота в порах смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плотностью 0,95г/см<sup>3</sup> содержится уже при 12МПа. Соответственно, с увеличением давления выше этого значения происходит увеличение теплоотвода.

Смена марки алюминия на мелкодисперсную ПАП-1 (40 МПа, хим. печь 50/50 B/BN) также привело к снижению общего содержания азота. Но если в случае с повышением давления снижалось содержание азота в примесях, то в опытах с алюминиевой пудрой содержание азота снижалось в целевом γ-AlON. Здесь это связано также с охлаждение шихты избыточным реагирующим газом, т.к. плотность засыпки в случае использования алюминиевой пудры снижается, тем самым снижая необходимое количество азота и увеличивая количество азота

в порах при том же давлении. Рентгенофазовый анализ не показал значительных отличий в фазовом составе продуктов горения, рисунок 12.



Рисунок 12 – Дифрактограммы продуктов горения при использовании порошка алюминия различных марок

Для снижения количества примеси нитрида алюминия и оксинитрида алюминия ромбоэдрической модификации было уменьшено количество алюминия в смеси  $Al+Al_2O_3$  до 15%, а также до 12,8% (масс.), что соответствует смеси, содержащей 35,7% (мол.) AlN.

Данная серия опытов была проведена при давлении 20МПа в сопряжении с системой B\BN в соотношении 50\50%. Толщина слоя донора была равна половине диаметра акцептора. Так же, как и в большинстве случаев, поверхность продуктов горения отличалась от основной массы. Спеки состояли из двух слоев, (~5-10%) внутреннего. ОТ диаметра) и Ha поверхностного рисунке 13 представлены дифрактограммы центральных слоев продуктов горения С различным содержанием алюминия (21%, 15%, 12,8% масс.).



Рисунок 13 – Дифрактограммы продуктов горения с различным содержанием алюминия в шихте (21%, 15%, 12,8% (масс.)Al)

Снижение содержания алюминия до 15% (масс.) приводит к понижению температуры в центре акцептора, о чем свидетельствует исчезновение пиков ромбоэдрического оксинитрида алюминия. Наблюдаются только пики целевого у-AlON и нитрида алюминия. В соответствии с диаграммой состояния AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура находится в пределах 1973–2193К. При снижении содержания алюминия до 12,8% (масс.) температура в массе акцептора продолжает снижаться. На дифрактограмме наблюдаются пики нитрида алюминия, а также α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из диаграммы состояния следует, что температура падает ниже 1973К. Из-за достаточно высокого выхода целевой фазы у-AlON (56%) можно предположить о том, что температура синтеза поднимается до необходимой (>1973К), но на короткое время. Исследование бокового слоя образца, полученного из смеси содержащей 15% (масс.) алюминия, показало там более 95% выход целевой фазы γ-AlON. Из-за прямого контакта с химической печью в боковом слое обнаружен нитрид бора (около 3%). В боковом слое образца, полученного из смеси содержащей 12,8% (масс.) алюминия также присутствует пик нитрида бора (4%). Кроме этого, обнаружен α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что говорит о снижении температуры ниже 1973К.

Термодинамический анализ показал значительное снижение температуры горения данных смесей со снижением количества алюминия в смеси, рисунок 14.



Рисунок 14 – Расчетное изменение температуры горения шихты с различным содержанием алюминия (21%, 15%, 12,8% масс. Al)

Из вышеизложенного следует, что, количество алюминия в шихте оказывает значительное влияние на температуру синтеза, даже для систем, неспособных гореть в режиме CBC без дополнительного подвода тепла. Синтез происходит по четырехстадийному механизму: азотирование химической печи с выделением тепла, прогрев шихты целевого продукта, азотирование алюминия с выделением тепла и образованием твердого раствора.

Исходя представленных выше результатов, а именно из-за недостаточного прогрева целевой смеси, были проведены опыты по горению в химической печи из бора без разбавления. Продукт горения, полученный при давлении 20 МПа, представлял собой спек с плотностью 3.3 г/см<sup>3</sup> (89% теоретической) светло-серого цвета. Рентгенофазовый анализ (рисунок 15) показал наличие нитрида бора, а также повышенный фон на месте пиков ромбоэдрического Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.



Рисунок 15 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при сопряжении с хим. печью из бора без разбавления при различных начальных давлениях

Ввиду того, что количество алюминия было выбрано без избытка, скорее всего, сказывается недостаток азота из-за плавления продуктов реакции. При повышении давления до 40 и 60 МПа продукты горения имели идентичный внешний вид и плотность (89% теоретической), интенсивность пиков примесной фазы снизилась до уровня фона. Параметр решетки оксинитрида алюминия, полученного в данных опытах, меняется от 7,94298 до 7,94758 Å в зависимости от давления, что соответствует составу Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>.

Также, было замечено, что интенсивность пиков нитрида бора усиливается, возможно, имеют место газофазные реакции образования. Об этом также говорят обнаруженные частицы нитрида бора с необычной морфологией в месте усадки основной шихты при давлении выше 40МПа. Подробнее данные частицы описаны в части 3.5 данной главы.

Ввиду наличия значительного количества нитрида бора из химической печи в продуктах горения, описанных выше, было проведено исследование получения оксинитрида алюминия в условиях другого состава химических печей. Были исследованы смеси алюминия и кремния с их нитридами.

61

представлены дифрактограммы продуктов На рисунке 16 горения, полученных с использованием химической печи толщиной 1/2D из смеси Al/AlN в соотношениях 30/70 и 50/50 при давлении 20 МПа. Наблюдаются пики высокой интенсивности нитрида алюминия, что свидетельствует о температуре горения в области 1973-2173К, также как и в опытах с химической печью 50B/50BN толщиной в 1/3D. Увеличение содержания алюминия до 50% привело к образованию ромбоэдрического  $Al_7O_3N_5$ . Дифрактограмма соответствует дифрактограмме, полученной при сопряжении с системой из 100% В, но, в отличие от этих опытов, плавления AlON не происходило, что говорит о температурах ниже температуры плавления.



Рисунок 16 – Дифрактограммы продуктов горения при сопряжении с системой Al–AlN с различным содержанием Al

Использование в качестве донора системы Si–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> состава 50/50 позволило обнаружить пики гексагонального оксинитрида алюминия Al<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, рисунок 17. Оксинитрид алюминия данного состава обозначен на диаграмме состояния как фаза 12H (рисунок 9), существование данной фазы на диаграмме состояния отмечено в области температур 2323-2373К.



Рисунок 17 – Дифрактограмма продуктов горения при сопряжении с системой Si– Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> состава 50/50

Также как и в случае с сопряжением с системой B–BN в месте усадки шихты были обнаружены частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с необычной морфологией. Образование данных частиц наблюдалось при давлении выше 20МПа.

## **3.4.** Структурообразование AlON при термическом сопряжении

Для производства высококачественной спеченной керамики, в том числе керамики, обладающей оптическими свойствами, помимо высокой химической чистоты необходимы изотропные частицы с размером зерна 1-5 мкм, что делает необходимым изучить влияние условий синтеза на формирование размера и формы частиц AlON, и определить параметры регулирования их формы и размера.

На рисунке 18а показан общий вид продукта горения, полученного в условиях термического сопряжения с системой 30%В–70%ВN из шихты состава 21вес.% Al + 79вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основная масса состоит из агломератов с частицами размером 1-3мкм (рисунок 18б). В поверхностном слое образца (рисунок 18в) по всей видимости, ввиду повышенной температуры, происходит укрупнение частиц и их уплотнение. Скопление частиц примесного нитрида алюминия при первичном дроблении отделяется от массы оксинитрида, что обусловлено, повидимому, более слабой связью между ними. Сами частицы AlN имеют

пластинчатую структуру размером около 5мкм и толщиной в 300-500нм (рисунок 18г).



Рисунок 18 – Микроструктура продуктов горения при сопряжении с системой 30/70BN

С увеличением содержания горючей составляющей в химической печи до 50% В, наблюдается увеличение количества плотных агломератов. Размер зерна в среднем достигает 10мкм (рисунок 19а). На рисунке 19б хорошо видна слоистая структура отдельных частиц. Толщина слоев в основной массе составляет около 200-300 нм, но наблюдаются слои, толщиной менее 100 нм. Не исключается, что крупные слои состоят из более структурированных. Также наблюдается увеличение толщины пластин примесных фаз. Структура ромбоэдрического Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> представляет собой пластины подобные пластинам нитрида алюминия. Дальнейшее увеличение доли бора до 100% в составе химической печи приводит к частичному спеканию AlON и к размытию границ зерен, рисунок 19в. Но все

еще обнаруживаются частицы со слоистой структурой, рисунок 19г, со слоями достигающими 600-700 нм.



Рисунок 19 – Микроструктура продуктов горения при сопряжении с системами 50B/50BN (а,б) и 100B (в,г)

**(**B**)** 

**(**г)

Синтез в химической печи, состоящей из 100% бора с использованием алюминиевой пудры в основной шихте, приводит к эволюции структуры AlON за счет сильного спекания и усадки реакционной массы с плавлением продуктов горения. В этом случае AlON превращается в поликристаллическую стеклообразную массу с появлением участков, прозрачных в видимой области (рисунок 20а,б). Стоит отметить также, что пластины толщиной в несколько миллиметров из полученной массы пропускают свет от сильных источников.



Рисунок 20 (а,б) – Микроструктура расплава продуктов горения, полученного с применением алюминиевой пудры при использовании смеси 21% Al 79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (масс.)

При этом одновременно с плавлением основных продуктов горения происходит ликвация материала, возникающая при кристаллизации из расплава. Выделившиеся в виде кристаллов примесные фазы распределяются по объему реакционной массы в связи с оттеснением их перемещающимся фронтом кристаллизации с последующим перераспределением за счет диффузии. На рисунок 21(a, б) представлены картины фронта кристаллизации с выделившимися ромбоэдрическими кристаллами Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> и гексагональными кристаллами, которые можно отнести к AlN<sub>гекс</sub>.



Рисунок 21 – (а) СЭМ-изображение расплава AlON с «вытесненными» кристаллами примесей, (б) ромбоэдрический Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> и гексагональный AlN

В части 3.3 на основании рентгенофазового анализа было предположено о наличии газофазных реакций, переносящих нитрид бора в основную массу. Было также замечено, что интенсивность пика нитрида бора возрастает с увеличением давления. На рисунок 22 показаны частицы нитрида бора в порах AlON, полученного при начальном давлении 60МПа, что подтверждает данное предположение. Подобные игольчатые структуры, а также нити и проволоки могут образовываться только через газофазные реакции.



Рисунок 22 – СЭМ-изображение частиц нитрида бора в порах образца, полученного при сопряжении с системой 100% В при давлении 60МПа

Шлифы образцов полученных при 20, 40 и 60МПа (рисунок 23 а, б, в) свидетельствуют о снижении пористости образцов с повышением начального давления. Метод СВС-газостатирования не исключает получения образцов, с плотностью близкой к теоретической (3,7 г/см<sup>3</sup>), что открывает возможность одностадийного синтеза компактных материалов и изделий.



Рисунок 23– СЭМ-изображение шлифов плотного материала из AlON, полученных при сопряжении с системой 100% В при давлении (а) – 20МПа; (б) – 40МПа; (в) – 60МПа

При сопряжении с системой Al–AlN с содержанием алюминия 50% также наблюдаются плавление AlON и процессы ликвации. На рисунке 24а изображен общий вид частиц AlON с распределением частиц Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> на его поверхности. На рисунке 24б показано увеличенное изображение частиц Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Данные частицы диаметром 1-3мкм, так же, как и AlON, обладают слоистой структурой. При сопряжении с системой Al–AlN с содержанием алюминия 30% наблюдаются мозаичная структура с размером зерна ~3мкм, рисунок 24в, в то время как примесной AlN пластинчатой структуры внедрен в структуру AlON, рисунок 24г.





Рисунок 24 – (а) общий вид частиц AlON полученных при сопряжении с системой 50Al–50AlN; (б) – вид частиц Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, полученных при сопряжении с системой 50Al–50AlN; (в) – общий вид частиц AlON, полученных при сопряжении с системой 30Al–70AlN, (г) – вид частиц AlN в смеси с AlON, полученных при сопряжении с сиряжении с системой 30Al–70AlN, (г) – вид частиц AlN в смеси с AlON, полученных при

# 3.5. Состав и структура продуктов химических печей

Использование систем B–BN, Al–AlN, Si–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в качестве доноров при синтезе AlON обусловлено не только высоким тепловым эффектом взаимодействия элементов с азотом, но также потребностями в нитридах алюминия, бора и кремния для практического использования.

Исследования продуктов горения системы B–BN в условиях термического сопряжения показало полноту азотирования бора. Дифрактограмма продукта горения показана на рисунке 25.



Рисунок 25 – Дифрактограммы BN полученного из химической печи

На рисунок 26 представлены микроструктуры продуктов горения системы В– ВN из сопряженной системы (а) и микроструктура реакторного нитрида бора (б).



Рисунок 26 – Микроструктуры продуктов горения системы B–BN из (а) сопряженной системы и (б) микроструктура реакторного нитрида бора

В обоих случаях частицы продуктов горения представляют собой пластины средним размером 4-5 мкм. Нитрид бора из сопряженной системы не имеет серьезных отличий от нитрида бора, полученного в реакторе.

Наиболее интересные результаты были получены при использовании в качестве «химических печей» порошков, содержащих 100% бора одновременно с повышением давления выше 40 МПа.

В этих случаях, как было показано ранее, происходит плавление целевой фазы, оксинитрида алюминия. Происходит усадка образца, а в месте усадки

70

можно обнаружить частицы нитрида бора с необычной морфологией (нити, нановискеры, натрубки и т.п.). Схема шихты перед синтезом и продуктов горения после синтеза представлена на рисунок 27.



Рисунок 27 – Схема расположения и вида (а) шихты перед синтезом и (б) продуктов горения после синтеза

Рентгенофазовые исследования показали, что основной фазой, присутствующей в виде нитей является гексагональный нитрид бора. На дифрактограммах продуктов горения, наблюдаются также небольшие пики оксида бора (В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>). Появление оксида бора может быть связано с наличием тонких пленок  $B_2O_3$  на поверхности частиц бора, а также с окислением бора кислородом, содержащимся в небольших количествах в газообразном азоте. На рисунке 28 микроструктура продуктов Особый представлена горения бора. интерес представляет довольно большое скопление наночастиц BN в виде «ваты» с различной морфологией (нановискеры, нанопроволоки, отдельные нанопластины или сферические образования из очень тонких нанопластин).



Рисунок 28 – Микроструктура продуктов горения бора при давлении выше 40 МПа

Подробное изучение разновидностей наночастиц нитрида бора с помощью просвечивающего микроскопа (ПЭМ) показало, что наряду с вышеперечисленными формами наночастиц в продуктах горения бора и полиборида в газообразном азоте содержатся частицы в виде цилиндрических нанотрубок с характерными каналами, закрытыми или открытыми концами или ограненных форм, различных масштабов от единиц до десятков нанометров, (рисунок 29).



Рисунок 29 – ПЭМ изображения (а) цилиндрических и (б) ограненных нанотрубок нитрида бора (×40000), полученных в условиях темрически сопряженных СВС процессов
Образование нанотрубок нитрида бора, впрочем как нанотрубок и других соединений в режиме СВС, широко не известно, в основном процесс СВС применяют для получения прекурсоров нанотрубок [133,134]. Механизм образования наночастиц нитрида бора при горении порошков бора в газообразном азоте высокого давления можно представить, исходя из физических и химических особенностей протекания реакций азотирования бора в условиях т.н. «химической печи». Температура горения бора при давлениях азота больше 10 МПа достигает значений > 3000°C, без диссоциации нитрида [135]. При этом реакционная масса находится в изолированном с двух сторон пространстве: с одной стороны засыпкой или пластиной из нитрида бора, имеющего низкую теплопроводность, с другой – горящей с подогревом слабоэкзотерической смесью (в данном случае Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Таким образом, создаются все условия для испарения реагентов «химической печи» и перехода в газообразное состояние легколетучих промежуточных продуктов и примесей. Как известно из литературы, продуктами испарения может быть бор, оксид бора, а газообразными – продукты окисления бора, такие как  $B_2O_{2(\Gamma)}$ ,  $BO_{(\Gamma)}$ ,  $BO_{2(\Gamma)}$ , которые по данным масс-спектральных исследований [136], содержатся в паре над смесью В + В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> уже при температурах 1500-1600 К. Кроме того, димер монооксида бора B<sub>2</sub>O<sub>2(г)</sub> может образоваться в наших условиях при реакции бора с кислородом, содержащимся в газообразном азоте по реакции  $2B_{TB.} + O_2 \rightarrow B_2O_{2(\Gamma)}$ . Этот оксид обладает очень высокой реакционной способностью и при повышенных температурах может реагировать в газовой фазе с азотом с образованием наночастиц или нанотрубок нитрида бора. Таким образом, в условиях высокотемпературного азотирования механизм В<sub>тв.</sub> + N<sub>2(газ)</sub> из твердофазного может перейти в газофазный или пар-пар (VV) с образованием множества разновидностей наноструктур BN в газовой фазе и их последующей конденсации.

Изучение микроэлектронограмм (МЭГ) нитрида бора, (рисунок 30 а,б,в), свидетельствует о наличии стадии, предшествующей формообразованию частиц нитрида бора.



Рисунок 30 (а,б,в) – Микроэлектронограммы частиц нитрида бора

На фото МЭГ начальных стадий синтеза проявляются широкие размытые кольца слабой интенсивности (рисунок 30а), что связано, скорее всего, с сильным разупорядочением ВN. В дальнейшем на МЭГ видны сильные четкие кольца и точечные отражения, которые могут быть результатом упорядочения и укрупнения частиц BN (рисунок 30б). Особый интерес представляет фото (рисунок 29б) и микроэлектронограмма (рисунок 30в) так называемых «ограненных трубок» (ОТ). Возможность образования таких наноструктур описана в литературе. Ограненные трубки BN имеют формы призм с несплошностями в ребрах и фазовый состав, соответствующий ромбоэдрической модификации нитрида бора [137].

Еще одним важным результатом исследований механизма горения бора в режиме СВС при повышенных температурах и высоком давлении азота является обнаружение тонких слоев частиц нитрида бора на продуктах азотирования слабоэкзотермических смесей Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (рисунок 31).



Рисунок 31 – СЭМ изображение тонких слоев BN на поверхности AlON

Как показали эксперименты с варьированием температур горения «химических печей» в диапазоне от 2000 до > 3000°С путем разбавления порошков бора нитридом, причиной образования тонких слоев BN на поверхности γ-AlON является проникновение газообразных продуктов азотирования бора, описанных выше, в зону реакции слабоэкзотермической смеси, если температура горения «химической печи» превышает температуру плавления оксинитрида алюминия.

Эксперименты с «химической печью» на основе сильноэкзотермических смесей алюминия с нитридом алюминия (Al + AlN) и смесей кремния с нитридом кремния (Si + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) проводились по той же схеме, что и с порошками бора. «Химическая печь» на основе сильноэкзотермических смесей алюминия с его нитридом (Al + AlN) является наиболее близкой по химическому составу к основной слабоэкзотермической смеси Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с той разницей, что при синтезе  $\gamma$ -AlON азотированием смесей Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксид алюминия вводится в смесь в больших количествах (80 % вес) и является реагентом, в то время как нитрид алюминия в составе «химической печи» служит инертным разбавителем и содержится в количестве 50 % вес. Еще одной особенностью «химической печи» на основе Al + AlN является то, что при высоких температурах горения (>

2500°С), хотя и образуется летучий монооксид алюминия Al<sub>2</sub>O (из-за присутствия пленок  $Al_2O_3$  на частицах Al), он менее активен, чем SiO или продукт окисления бора. Испаряющийся в процессе горения алюминий быстро реагирует с газообразным азотом, образуя агломераты из твердых равноосных наночастиц AlN [52]. Насколько газообразные продукты алюминия проникают в зону реакции слабоэкзотермической системы Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сказать пока трудно, т.к. нитрид алюминия одновременно образуется в составе самой слабоэкзотермичесой смеси Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при азотировании алюминия. В неоптимальных условиях синтеза, когда образование твердого раствора не проходит до конца, нитрид алюминия остается в продуктах горения в виде второй фазы. Частицы этого нитрида алюминия представляют собой, как правило, очень тонкие нанопластины, характерные для порошков AlN, синтезированных из смесей Al + AlN в CBCреакторах при температурах горения алюминия в газообразном азоте < 2500°C (рисунок 32a). Необычная структура частиц нитрида алюминия при использовании «химической печи» Al + AlN обнаруживается в реакционной массе AION на границе между сильно- и слабоэкзотермическими смесями. Как видно из рисунка 326, в этом случае частицы AlN представляют собой очень правильные четырехгранные призмы, которые могут относиться к другой модификации AlN. Состав этих частиц AIN подтверждает микроанализ. На дифрактограммах порошка нитрида алюминия, к сожалению, не удалось обнаружить пиков других модификаций AlN, кроме гексагональной, например, AlN<sub>куб.</sub>, возможно из-за малых количеств его содержания в реакционной массе. Однако имеет место уширение пиков в области, где может находиться пик AlN<sub>куб</sub>. Эти предположения требуют проведения самостоятельных исследований.



Рисунок 32 (а,б) – СЭМ изображения нитрида алюминия из (а) химической печи и (б) в переходном слое

Как известно из литературы, а также из опыта синтеза нитрида кремния при горении кремния в газообразном азоте, большую роль в формировании частиц нитрида играют газофазные реакции, обусловленные появлением SiO по реакции  $SiO_2 + 2Si \rightarrow 2SiO$ , из тонких пленок оксида кремния, практически всегда содержащихся на поверхности частиц кремния или образующихся при окислении кремния кислородом из газообразного азота. Продукты горения в этом случае представляют собой наночастицы в виде нановискеров или нанопроволок с длиной до десятков микрон. На рисунке 33 (а,б,в) представлены микроструктуры частиц нитрида кремния, полученного при горении в «химической печи» смесей  $Si + Si_3N_4$  в газообразном азоте при давлении газа 20 МПа.



Рисунок 33 (а,б,в,) – СЭМ изображения продуктов горения химической печи из нитрида кремния

Как и при горении бора, температуры горения кремния очень высоки (≥ 2500°С), но не превышают температуру диссоциации нитрида при повышенных давлениях азота. Такие жесткие условия способствуют испарению кремния и переходу механизма азотирования в газофазный с участием газотранспортных реакций промежуточных продуктов горения, в частности SiO. Исходя из морфологии и большого количества частиц нитрида, изображенных на рисунке. 33, можно сделать вывод, что основная масса нитрида кремния образуется в газовой фазе с последующей конденсацией твердых продуктов азотирования. Морфология наночастиц нитрида, с одной стороны, похожа на морфологию частиц, полученных ранее при проведении т.н. «конденсационного синтеза» нитрида кремния (с испарением кремния в среде азота), рисунок 33а [52], но с особенности, другой имеет свои такие, например, как образование спиралевидных жгутов из наночастиц нитрида (рисунок 33б) или пучков нановолокон (рисунок 33в). Не исключена, на наш взгляд, возможность образования в этих условиях и нанотрубок нитрида кремния.

Процесс образования наночастиц нитрида кремния из газовой фазы в данных что условиях протекает настолько активно, продукты азотирования В значительном количестве проникают в зону азотирования слабоэкзотермической системы. На дифрактограмме продуктов горения смесей Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеются  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. В данном случае многичисленные пики можно, по-видимому,

рассматривать полученный материал как композит, состоящий из  $\gamma$ -AlON и нитрида кремния. Однако при подборе оптимальных условий не исключена возможность синтеза  $\gamma$ -AlON без примесей Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Основными параметрами такого варианта синтеза является температура горения < 2500°C и высокая чистота порошков кремния, снижающие вероятность образования газообразных промежуточных продуктов и испарение кремния.

#### Выводы по главе 3:

• Показана возможность синтеза оксинитрида алюминия γ-AlON при горении смеси алюминия с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения в режиме термического сопряжения CBC процессов. Установлено содержание азота 5–5,7% в оксинитриде и размер зерна, составляющий ~1–15 мкм, в зависимости от начального давления газа и количества горючей составляющей в высоко экзотермичной смеси системы B\BN;

• Установлено, что увеличение количества горючей составляющей (бора) в смеси химической печи снижает содержание азота в продуктах горения основной смеси из-за фильтрации азота из ее объема;

• Параметр решетки оксинитрида алюминия, полученного при термически сопряженном синтезе, меняется от 7,942 до 7,947 Å в зависимости от начального давления, что соответствует составу Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>.

• Показана возможность получения плавленого оксинитрида алюминия в режиме фильтрационного CBC. Отмечено снижение пористости образцов с повышением начального давления. Метод CBC-газостатирования не исключает получения образцов, с плотностью близкой к теоретической (3,7 г/см<sup>3</sup>), что открывает возможность одностадийного синтеза компактных материалов и изделий;

• Установлено, что с увеличением начального давления азота и как следствия повышения температуры возможны газофазные реакции, оказывающие значительное влияние на фазовый состав продуктов горения основной смеси; • Подтверждается возможность образования нанотрубок нитрида бора, ранее не полученных методами горения, а также возможность образования нестандартных структур нитридов алюминия и кремния.

Глава 4. Структуро- и фазообразование γ-AlON при химически сопряженных процессах CBC

В этой главе приведены результаты синтеза γ-AlON в режиме химически сопряженных CBC процессов. Химическое сопряжение CBC процессов подразумевает то, что в шихту вводится добавка, реагирующая с одним или несколькими исходными компонентами выделяя тепло, а также производя соединения, используемые в основной реакции. В данном случае в качестве добавок были использованы перхлораты калия и магния, как окислители алюминия. Проведены измерения температур и скоростей горения в зависимости от вида добавки, ее количества, а также от начального давления азота. Высказано мнение о характере работы добавок на основании температурных профилей горения и фазового состава. Приведен химический анализ количества основных элементов (азот) и примесных (магний, хлор). Рассмотрены микроструктуры продуктов горения.

## 4.1. Влияние добавок перхлоратов магния и калия на параметры синтеза оксинитрида алюминия из смесей Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Проводились исследования возможности горения смеси  $Al+Al_2O_3$  с содержанием алюминия ниже концентрационного предела горения по аналогии с опытами с термически сопряженными процессами, а именно 21% (масс.) с добавлением перхлоратов магния и калия. Целью введения данных добавок было окисление части алюминия с выделением тепла. Была проведена работа по поиску нижнего концентрационного предела горения смеси с данными добавками. Схема экспериментов описана в части 2.3.2 главы 2 данной работы. Масса навески составляла 40 грамм, начальное давление газа составляло 20 МПа, если не указано иное.

При содержании перхлората калия КСЮ<sub>4</sub> в 1% (масс.) горение смеси инициировать не удалось. Верхняя термопара зафиксировала подъем температуры до 150°C, что вызвано теплопередачей от поджигающей таблетки. При содержании перхлората калия 3% (масс.) верхняя термопара зафиксировала

подъем температуры до 200°С, а в продукте горения обнаружен участок полукруглой формы в сечении высотой ~10мм, что говорит о начале процесса горения с последующим затуханием. При содержании перхлората 5вес.%, обнаружен подобный участок с высотой ~25мм. Верхней термопарой, до которой не дошел процесс горения, была зафиксирована температура ~320°С. Повидимому, этой температуры недостаточно для начала процесса окисления алюминия данным количеством перхлората калия. Полное сгорание образца удалось обеспечить при содержании КСЮ<sub>4</sub> 7% (масс.) и выше. На рисунке 34 представлена термограмма горения состава с содержанием КСЮ<sub>4</sub> 7% (масс.). 1800°C. В Зафиксирована максимальная температура горения области температуры 1500°С можно заметить перегиб, возможно, он связан с переходом от процесса окисления алюминия к процессу азотирования. С повышением количества перхлората калия до 10% и 14% (масс.) было зафиксировано повышение температуры до 1900 °С и 1950 °С соответственно. Заметен более резкий подъем температуры в обоих случаях. Термодинамические расчеты также показывают увеличение температуры синтеза с увеличением количества Ввиду невозможности учесть образование AlON в расчетах, перхлората. адиабатическая температура значительно выше экспериментальных данных, и достигает 2070 °С.



Рисунок 34 – Изменение температуры во фронте горения в шихте состава 21% Al + 79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением перхлората калия (а) 7%, (б) 10%, (в) 14%

При использовании перхлората магния  $Mg(ClO_4)_2$  горение удалось инициировать при его содержании в смеси 3% (масс.). На рисунке 35а показано изменение температуры горения данной смеси. При температуре ~900°С заметен перегиб. По всей видимости, он связан с окончанием стадии окисления алюминия и началом стадии азотирования, т.к. азотирование данного количества алюминия невозможно в самораспространяющемся режиме без предварительного нагрева, который обеспечивается окислением части алюминия. С повышением количества перхлората магния до 5% происходит незначительный рост температуры с 1480°С до 1550°С. Дальнейшее увеличение доли окислителя до 7% и 10% поднимает температуру горения до 1900°С.



Рисунок 35 – Изменение температуры во фронте горения в шихте состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением (a) 3%, (б) 5%, (в) 7%, (г) 10% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

На рисунке 36 показано изменение скоростей горения как смеси с перхлоратом калия так и магния. С увеличением количества перхлоратов в обоих случаях наблюдается рост скорости горения. Скорость горения составов с добавлением  $Mg(ClO_4)_2$  в некоторых случаях выше скоростей горения составов с  $KClO_4$  в ~2 раза и продолжает интенсивно расти, в то время как скорость горения смесей с  $KClO_4$  растет значительно менее интенсивно.



Рисунок 36 – Изменение скорости горения смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от количества перхлората магния и калия

Различие в скоростях горения, может быть объяснено различным механизмом реакций, а именно образованием различных продуктов. Так же, для окисления одинакового количества алюминия в смеси состава 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (окисляется ~8,2%) необходимо различное количество перхлоратов, а именно около 14% KClO<sub>4</sub> или 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Для выяснения механизма реакции окисления были проведены опыты по горению смесей Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состава (8%Al+92Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с добавлением 14% (масс.) KClO<sub>4</sub> или 11,4% (масс.) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, количество алюминия в которых, рассчитано на полное окисление, без азотирования. Температурные кривые горения данных смесей показаны на рисунке 37.



Рисунок 37 – Изменение температуры во фронте горения для шихты состава (a) 9,4% Al+90,6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14% KClO<sub>4</sub>; (б) 9,4% Al+90,6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

По термограмме горения смеси с перхлоратом калия можно видеть, что процесс окисления алюминия начинается при температуре в ~310°С. По литературным данным известно, что окисление сажи перхлоратом калия начинается с 320°С [138]. Но, по-видимому, температура инициации данной реакции зависит от количества перхлората калия в смеси. Максимальная температура горения составила 1550°С, а скорость горения 0,55 мм/с. Известно, что продуктом восстановления КСЮ4 является хлорид калия КСІ. Реакция протекает по следующему пути:

### $8Al+3KClO_4 \rightarrow 4Al_2O_3+3KCl$

Это подтверждается рентгенофазовым анализом продуктов горения указанного выше состава. Обнаружены пики оксида алюминия и хлорида калия, что соответствует указанной выше реакции. Обнаружены также пики слабой интенсивности нитрида алюминия, на уровне фона. По-видимому, малая доля алюминия успевает азотироваться, но можно определено говорить, что реакция окисления предшествует реакции азотирования.

При горении смеси с перхлоратом магния в районе 210°С наблюдается полка, характерная для фазового перехода. По некоторым источникам, перхлорат магния разлагается при температуре в 200–210°С. Можно наблюдать резкий рост температуры с 250°С, который, по всей видимости, связан с окислением

алюминия, вызванным выделением кислорода при интенсивным разложении перхлората магния. Стоит отметить, что фронт горения остановился, не дойдя до второй термопары. Максимальная зафиксированная температура составила 1050°С. Механизм реакции шихтовой смеси с перхлоратом магния менее понятен. По различным источникам, разложение проходит двухстадийно [138]. По другим источникам, эти два пути проходят практически одновременно [139].

$$Mg(ClO_4)_2 \to MgCl_2 + 4O_2 \tag{1}$$

$$Mg(ClO_4)_2 \to MgO + Cl_2 + 3,5O_2 \tag{2}$$

Рентгенофазовый анализ прореагировавшей части образца, рассчитанного на получение чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показал более 96%, следы непрореагировавшего алюминия, а также следы шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Следов хлорида магния обнаружено не было, по всей видимости, продуктами разложения перхлората магния в данных условиях являются оксид магния, хлор и кислород. Хлор, возможно, связывается с алюминием с образованием хлорида алюминия, который испаряется из шихты, оседая на холодных стенках реактора. Это подтверждается активным газовыделением в процессе синтеза, а также осадком желтого цвета на стенках реактора, характерным для хлорида алюминия. Температура кипения хлорида алюминия находится в пределах 200°С [140]. Также известна высокая гигроскопичность  $Mg(ClO_4)_2$  [138]. Таким образом, низкая температура горения, а также остановка фронта горения может быть связана с испарением связанной перхлоратом воды, испарением хлорида алюминия, а также образованием шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, реакция образования которой из смеси оксида алюминия и оксида магния протекает в эндотермическом режиме [141]. В тоже время, высокая скорость горения шихт с перхлоратом магния связана с более низкой температурой разложения Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и дальнейшим окислением алюминия, в то время как перхлорат калия разлагается при значительно более высоких данных реакций будет рассмотрен температурах. Механизм далее, при обсуждении фазового состава на основе РФА и химического анализов, а также микроструктур продуктов горения.

Известно, что давление реагирующего газа оказывает значительное влияние как на скорость и температуру горения, так и на механизм реакций и структурообразование продуктов горения. Исследование изменения скоростей горения и температур проводились на составах 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 10 и 14% (масс.) KClO<sub>4</sub>, а также с добавлением 11,4% (масс.) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при начальном давлении газа от 5 до 80 MПа.

На рисунке 38 представлены термограммы горения смеси состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 10% КСlO<sub>4</sub>. При давлении 5МПа наблюдается резкий подъем температуры до 1380°С и дальнейшее снижение до 1120°С с удержанием этой температуры в течение ~ 40 секунд. Резкий подъем температуры обеспечивается совокупностью реакций окисления алюминия и его азотирования азотом, находящимся в порах образца. Дальнейшее плато характеризует азотирование алюминия фильтрацией азота из объема реактора. С повышением давления до 10 МПа наблюдается резкий подъем температуры до 1500°С. Различие температур при давлениях 5 и 10 МПа указывает на значительный вклад азотирования алюминия в температуру реакции. Наблюдаемый плавный подъем температуры до 1600°С, также обеспечивается фильтрацией азота из объема реактора указывает на недостаток азота в порах образца. С дальнейшим повышением давления до 20 МПа и 40 МПа наблюдается скачек температуры до 1850-1860°С, что свидетельствует о достаточном количестве азота в порах образца, а также о достаточном давлении азота для преодоления фильтрационных затруднений. По расчетам, уже при ~8 МПа в порах образца достаточно азота, для полного азотирования алюминия, но т.к. процесс азотирования идет после процесса окисления, нагрев шихтовой смеси вместе с азотом, находящимся в порах, приводит к расширению газа и, как следствие, к его недостатку в зоне реакции. При давлении в 60 МПа можно заметить возникающие затруднения, связанные с избыточным давлением азота и, соответственно, избыточным его количеством.



Рисунок 38 – Термограммы горения шихты состава 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 10% KClO<sub>4</sub> при давлении реагирующего газа азота (а) 5 МПа, (б) 10 МПа, (в) 20 МПа, (г) 40 МПа, (д) 60 МПа

На рисунке 39 изображено изменение скоростей и температур горения в зависимости от начального давления. Максимальная скорость горения зафиксирована при давлении в 20 МПа, и равна ~1,8 мм/с. Стоит отметить, что показания температур горения на верхней и нижней термопарах при начальном давлении азота от 5 МПа до 20 МПа различались. Выравнивание температур

89

наблюдается при начальном давлении 40 МПа и выше. Различия температур при более низких давлениях связаны с фильтрацией азота из нижних слоев, что обусловлено разницей температур в зоне реакции и до нее. Об этом также свидетельствует внешний вид образца.



Рисунок 39 – Изменение температуры и скоростей горения шихты состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 10% KClO<sub>4</sub> в зависимости от начального давления

#### газа

На рисунке 40 представлено сечение нижней части образцов, полученных при давлениях 5, 10, 20 и 40 МПа. На образце, полученном при 5 МПа начальном давлении (рисунок 40а) наблюдается три слоя. Центральная недореагировавшая зона серого цвета почти по всей длине образца. Также заметна более светлая область поверхностный непрореагировавший слой. Такой тонкая И поверхностный слой присутствует на всех образцах в связи с интенсивным охлаждением поверхности, его толщина уменьшается с ростом температуры горения. С повышением начального давления до 10МПа (рисунок 40б) центральная слабо прореагировавшая область значительно сместилась в нижнюю часть образца, что говорит о лучшей фильтрации азота в процессе горения. Образец, полученный при начальном давлении 20МПа (рисунок 40в), достаточно однородный по всей длине, так же как и при 40МПа (рисунок 40г).











(б)

Рисунок 40 – Разрез образцов, полученных из шихты состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 10% KClO<sub>4</sub> при начальном давлении газа (а) 5 МПа, (б) 10 МПа, (в) 20 МПа, (г) 40 МПа

Ранее было отмечено влияние количества добавки  $KClO_4$  на процесс горения. Ряд опытов с увеличением количества добавки перхлората калия до 14% (смесь соответствовала получению  $\gamma$ -AlON состава 35,7% AlN – 64,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол.)) показал рост скоростей горения на всем интервале давлений от 5 до 80 МПа, рисунок 41. С увеличением количества перхлората происходит сдвиг максимальной скорости горения с 20МПа в сторону более низких давлений, что свидетельствует о значительном вкладе окислительной реакции в скорость горения, и увеличение скорости горения при давлении 5 МПа показывает, что азотирование алюминия все еще оказывает влияние на скорость горения, но значительно меньшее, нежели реакция окисления. Температура горения остается

примерно одинаковой на всем интервале давлений, и находится в пределах 1900-1950°С. Термодинамический анализ показывал, что максимальную температуру ограничивает плавление оксида алюминия. Т.к. основной вклад в температуру горения в данном случае вносит реакция окисления алюминия, и именно она инициирует реакцию азотирования, можно полагать, что образование γ-AlON происходит в последнюю очередь, тем самым снижая температуру горения с температуры плавления оксида алюминия (~2072°С [142]). По всей видимости, снижение температуры должно произойти с дальнейшим увеличением давления. Снижение скоростей горения с увеличением начального давления может быть связанно с интенсификацией охлаждения ввиду повышенных давлений азота. Также, снижение скоростей горения может быть связано с подавлением испарения легкоплавких продуктов восстановления перхлоратов с увеличением давления.



Рисунок 41– Изменение температуры и скоростей горения шихты состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 14% KClO<sub>4</sub> в зависимости от начального давления

#### газа

На рисунке 42 изображены термограммы горения шихты состава 21% A1+79% A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 14% KClO<sub>4</sub>, полученные при различном начальном давлении газа. При давлении 20МПа наблюдается самое долгое нахождение состава при температуре выше 1700°C, ~32 секунды.



Рисунок 42 – Термограммы горения шихты состава 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 14% KClO<sub>4</sub> при начальном давлении азота (а) 5МПа, (б) 10МПа, (в) 20МПа, (г) 40МПа, (д) 60МПа, (е) 80МПа

При горении шихты с добавкой 11,4% перхлората магния, окисляющей такое же количество алюминия, как и добавка 14% KClO<sub>4</sub>, наблюдается температура около 1800-1850 °C, за исключением образца, сгоревшего при начальном давлении 5MПа, рисунок 43. Таким образом, основное влияние на температуру горения оказывает реакция окисления алюминия, т.к. доля

93

окисляемого алюминия составляет почти 40% от всего свободного алюминия в шихте.



Рисунок 43 – Термограммы горения шихты состава 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при начальном давлении азота а) 5 МПа, б) 10 МПа, в) 20 МПа, г) 40 МПа, д) 60 МПа, е) 80 МПа

Скорость горения, также как и в случае смесей с перхлоратом калия, снижается с ростом давления, рисунок 44. Избыточное давление азота интенсифицирует охлаждение смеси с увеличением давления, а также снижение

скорости горения может быть связано с подавлением испарения легкоплавких соединений.



Рисунок 44 – Изменение температуры и скоростей горения шихты состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в зависимости от начального давления газа

Из-за наличия газовых фаз, а также активного испарения легкоплавких продуктов реакций, насыпная плотность смесей может оказывать значительное влияние на процесс горения. Было исследовано влияние начальной плотности образцов, для этого была изменена масса шихтовой смеси с сохранением объема. С уменьшением массы навески до 30 грамм (насыпная плотность ~  $\rho=0,7$  г/см<sup>3</sup>) в смеси с 10% КСЮ<sub>4</sub> было обнаружено, что скорость горения при минимальном начальном давлении в 5 МПа вырастает почти в два раза, по сравнению с массой навески в 40грамм (насыпная плотность ~  $\rho=0,94$  г/см<sup>3</sup>). Это связано с увеличением свободного объема для азота, а также снижением его необходимого количества. Также сказывается улучшившаяся газопроницаемость.

Увеличение массы навески до 60 грамм (насыпная плотность ~ $\rho$ =1,4 г/см<sup>3</sup>) с сохранением объема при горении при начальном давлении 20МПа снижает скорость горения почти в два раза с небольшим ростом температуры. Это также объясняется снижением количества азота в порах. Так, в случае навески 40 грамм для полного азотирования алюминия потребуется 0,115 моль азота, для навески

60 грамм уже 0,173 моль. Вкупе с уменьшением объема пор с ~30см<sup>3</sup> до 25см<sup>3</sup> это приводит к необходимости большего давления газа.



Рисунок 45 – Изменение скорости горения с изменением массы образца без изменения объема при использовании добавки KClO<sub>4</sub>

Увеличение скорости горения с уменьшением массы шихтовой смеси при минимальном начальном давлении 5МПа наблюдается и при использовании смеси с перхлоратом магния. Увеличение составляет ~25%, рисунок 46. Наблюдается снижение скорости горения относительно образцов массой 40грамм при горении при давлении выше 10 МПа. Вызвано это, по-видимому, более ранним разбавлением горючей смеси реакционным газом.



Рисунок 46 – Изменение скорости горения с изменением массы образца без изменения объема при использовании добавки Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

## 4.2. Фазообразование γ-AlON при горении смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в химически сопряженном режиме

# 4.2.1. Фазообразование γ-AlON при горении смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением перхлората калия

Исследован фазовый состав смесей, сгоревших полностью, а именно с содержанием КСЮ<sub>4</sub> 7%, 10% и 14%, а также с содержанием 3%, 5%, 7%, 10%, 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Эволюция фазового состава продуктов горения смесей с добавкой перхлората калия, полученного при давлении 20МПа и массе навески 40 грамм, показана на рисунке 47. В продуктах горения смеси с 7% KClO<sub>4</sub> помимо оксинитрида алюминия были обнаружены нитрид алюминия, оксид алюминия и хлорид калия. Присутствие нитрида алюминия и оксида алюминия объясняется недостаточным прогревом смеси, а также низкой скоростью горения, вследствие чего образование твердого раствора не проходит в полной мере. Хлорид калия является продуктом восстановления перхлората калия. С повышением количества перхлората калия до 10% обнаружены только две примесные фазы,  $Al_7O_3N_5$  и KCl. Замечено снижение интенсивности пиков KCl, что связано с его частичным испарением при высоких температурах синтеза, температура кипения KCl

составляет 1420°С [140]. Присутствие оксинитрида алюминия ромбоэдрической модификации объясняется недостаточным количеством перхлората калия и как следствие избыточным количеством азотируемого алюминия. При горении смеси с 14% перхлората калия, рассчитанной на получение чистого оксинитрида алюминия, в примесных фазах был обнаружен только хлорид калия. Стоит отметить, что он легко удаляется промывкой в горячей дистиллированной воде, его растворимость в воде при 100°С составляет 56г/100мл [140].



Рисунок 47 – Эволюция фазового состава продуктов горения смесей с увеличением добавки перхлората калия, полученных при давлении 20МПа

Как было отмечено ранее, начальное давление реагирующего газа играет важнейшую роль в фазообразовании продуктов горения. Было исследовано горение смесей 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 10 и 14% перхлората калия при различных начальных давлениях, от 5 до 80МПа.

Продукты горения представляют собой легкоизмельчаемые спеки от белого до светло-серого цвета. Все образцы покрыты тонким слоем непрореагировавшей до конца смеси. Это связано с высоким теплоотводом с поверхности образцов.

На рисунке 48 представлены дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с 10% перхлората калия при давлениях от 5 до 60МПа. При начальном давлении в 5 МПа, наблюдаются пики

непрореагировавшего алюминия. По методу корундовых чисел, его содержание оценивается в ~8%. Оксинитрида алюминия в продуктах горения не обнаружено. Стоит отметить, что следов перхлората калия также не было обнаружено, на дифрактограммах присутствуют пики хлорида калия, продукта восстановления перхлората. С повышением давления до 10МПа, были обнаружены пики оксинитрида алюминия, его содержание оценивается в ~16%. Пиков хлорида калия не обнаружено, что связано с его испарением. Дальнейшее повышение давления до 20МПа позволило получить высокий выход оксинитрида алюминия (~93%), с минимальным количеством примесей. В примесной фазе присутствует Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> и KCl. Наличие первой фазы объясняется недостатком окислителя (и как следствие избытком алюминия), а наличие хлорида калия (~1%) объясняется давлением. подавлением паров избыточным Это его подтверждается дифрактограммами продуктов горения, полученных при начальном давлении в 40 и 60МПа. Повышение давления до 60МПа также снижает температуру горения, а чем косвенно свидетельствует наличие нитрида алюминия в продуктах горения. Связано это с разбавлением горючей составляющей азотом.



Рисунок 48 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с 10% перхлората калия при давлениях от 5 до 60МПа

Наличие испаряющихся фаз может значительно влиять на фазовый состав продуктов горения. В предыдущем разделе данной главы, было показано, что изменение массы навески повлияло на скорость горения. На рисунке 49 изображены дифрактораммы продуктов горения смеси массой 30 грамм состава 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 10% KClO<sub>4</sub>, полученных при различных Снижение интенсивности начальных давлениях азота. пиков своболного алюминия с увеличением начальной пористости говорит о более полном азотировании, также зафиксированы пики целевого оксинитрида алюминия и значительное количество оксида алюминия при начальном давлении 5МПа. Давления 10МПа в этом случае достаточно для почти полного образования оксинитрида алюминия, присутствует небольшое количество оксида алюминия, что связано с интенсивным теплоотводом из-за небольшой навески образца. Также присутствуют следы хлорида калия. С повышением давления до 40МПа появляются устойчивые пики хлорида калия, а при начальном давлении 60МПа интенсивность Также этих пиков растет. незначительно увеличивается интенсивность пиков оксида алюминия, что косвенно подтверждает причину их появления, а именно интенсивное охлаждение, вследствие этого невозможность дальнейшего перехода в твердый раствор.



Рисунок 49 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении 30 грамм смеси с 10% перхлората калия при давлениях от 5 до 60МПа

Увеличение массы шихты до 60 грамм при сохранении объема не выявило значительных изменений в фазовом составе продуктов горения, полученных при начальном давлении 40МПа. На рисунке 50 изображены дифрактограммы продуктов горения с начальной массой в 40 грамм и 60 грамм.





При содержании 14% перхлората калия в смеси (рисунке 51), уже при 10МПа начального давления в примесях обнаруживается только КСІ. С повышением давления наблюдается только изменение интенсивности пиков данной примеси. Так, при повышении давления до 20МПа интенсивность пиков КСІ снижается до минимального уровня, что связанно с самым длительным нахождением состава при температурах выше 1700°С. Дальнейшее повышение давления усиливает интенсивность данных пиков, что вызвано подавлением испарения избыточным давлением газа. Так, при 80МПа наблюдается наибольшая интенсивность пиков хлорида калия. Также, в продуктах горения, полученных при начальном давлении 80МПа обнаружены пики оксида алюминия. Как было отмечено выше, это связанно с разбавлением горючей составляющей азотом.



Рисунок 51 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с 14% перхлората калия при давлениях от 10 до 80МПа

Стоит отметить, что химический анализ также указывает на зависимость количества хлорида калия от начального давления газа. На рисунке 52 изображена зависимость содержания хлора в продуктах горения от начального давления азота при 14% КСЮ<sub>4</sub> в смеси. В интервале с 10 до 60МПа наибольшее значение получено при начальном давлении 60МПа.



Рисунок 52 – Зависимость содержания хлора в продуктах горения от начального давления азота при 14% KClO<sub>4</sub> в смеси

Для сравнения фазовых составов синтезируемых продуктов помимо РФА использовался химический анализ. Было определено содержание азота по методу Дюма (общее содержание азота в смеси продуктов) и по методу Кьельдаля (содержание азота в других азотсодержащих фазах, таких как AlN и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, образующихся как побочные продукты). Разность найденных содержаний соответствовала количеству азота в оксинитриде алюминия. В данном случае, данные исследования проводились для продуктов горения, рентгенофазовый анализ которых показал наличие только двух фаз – Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N и KCl.

На рисунке 53 показано изменение содержания азота и параметра решетки продуктов горения, полученных при 10, 20, 40 и 60 МПа из смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14%KClO<sub>4</sub>. При давлении 20МПа получен оксинитрид алюминия с максимальным содержанием азота. Но, при этом давлении максимальное содержание азота обнаружено и в примесях. Это говорит о максимальной степени азотирования алюминия при данном давлении в данных условиях. Графики позволяют говорить о зависимости параметра решетки от количества азота в  $\gamma$ -AlON. Снижение значений с увеличением давления азота выше 20 МПа говорит о наличии фильтрационных затруднений, по всей видимости связанных с подавлением испарения легкоплавких продуктов, таких как KCl. Параметр ячейки  $\gamma$ -AlON, полученного из смеси с перхлоратом калия находится в пределах 7,945-7,951 А. РФА показал соответствие  $\gamma$ -AlON в пределах данных параметров решетки составу Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>.



Рисунок 53 – Изменение содержания азота в продуктах горения, полученных при 10, 20, 40 и 60МПа из смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14%KClO<sub>4</sub>

## 4.2.2. Фазообразование AlON при горении смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением перхлората магния

Исследован фазовый состав смесей, сгоревших полностью, а именно с содержанием 3%, 5%, 7%, 10%, 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Эволюция фазового состава горения смесей с увеличением добавки перхлората продуктов магния, полученных при давлении 20МПа и массе навески 40 грамм, показана на рисунке 54. В продуктах горения смеси с 3% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были обнаружены оксид алюминия и нитрид алюминия, а также следы оксинитрида алюминия. Присутствие нитрида алюминия и оксида алюминия объясняется недостаточным прогревом смеси. Аналогичный фазовый состав наблюдается при добавлении в шихту 5% перхлората магния. С увеличением количества перхлората магния до 7% наблюдается небольшое количество примесной фазы Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ее присутствие объясняется избыточным количеством алюминия. Увеличение количества перхлората до 10% позволяет получить 100% выход оксинитрида алюминия за счет окисления избыточного алюминия. При горении смеси с 11,4% перхлората магния, соответствующей соотношению 35,7моль% AlN и 64,3моль%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по диаграмме состояния, также получена 100% фаза оксинитрида алюминия.



Рисунок 54 – Эволюция фазового состава продуктов горения смесей с увеличением добавки перхлората калия, полученных при давлении 20МПа

Термодинамический анализ в программе Thermo показал, что помимо γ-AlON образуется алюмомагниевая шпинель. Количество шпинели в процентном соотношении от массы образца увеличивается с увеличением количества перхлората магния в шихте с 3 до 5% с ~0,5% до ~1%. Дальнейшее увеличение перхлората магния в шихте приводит к увеличению доли хлорида магния, испаряющегося в процессе синтеза.

Как было отмечено ранее, начальное давление реагирующего газа играет важнейшую роль в фазообразовании продуктов горения. Было исследовано горение смесей 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 11,4% перхлората магния при различных начальных давлениях, от 5 до 80МПа.

Продукты горения представляют собой легкоизмельчаемые спеки от белого до светло-серого цвета. Все образцы покрыты тонким непрореагировавшим слоем. Это связано с высоким теплоотводом с поверхности образцов. Стоит отметить, что данный слой у образцов, полученных из смесей с Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> значительно тоньше, чем из смесей с KClO<sub>4</sub>, и в некоторых случаях представляет собой тонкий слой налета. На рисунке 55 представлены дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с 11,4% перхлората магния при давлениях от 5 до 80МПа. При начальном давлении в 5 МПа, как и в случае смесей с КСЮ<sub>4</sub>, наблюдаются пики непрореагировавшего алюминия. Но обнаружены пики оксинитрида алюминия, которых в случае со смесями с КСЮ<sub>4</sub> при давлении 5МПа обнаружено не было. С повышением давления вплоть до 60МПа, продукты горения представляют собой чистый оксинитрид алюминия.



Рисунок 55 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с 11,4% перхлората магния при давлениях от 5 до 60МПа

В части 4.1 данной главы было показано образование шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в смесях, рассчитанных на полное окисление алюминия перхлоратом магния. Данная шпинель в пределах данных смесей может образоваться только из оксида В продуктах горения исследуемой смеси магния И оксида алюминия. 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 11,4% перхлората магния не было обнаружено пиков шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, также не было обнаружено следов продуктов перхлората магния. Целевой оксинитрид алюминия является разложения шпинелеподобной фазой, и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может растворяться в решетке AlON. Для выяснения этого факта был проведен химический анализ продуктов горения на содержание магния и хлора. Было определено содержание данных элементов,

содержание магния составило 0,3%, а хлора 0,5%. Была проведена отмывка в горячей дистиллированной воде в течение 30 минут для определения характера этих примесей. В продуктах горения после отмывки были вновь определены содержания магния и хлора, которые составили 0,06% и 0,04% соответственно. Таким образом, примеси магния и хлора в продуктах горения, по-видимому, содержаться в виде соли MgCl<sub>2</sub>, легко растворимой в воде [140]. Образования оксида магния может иметь место, но в крайне низком процентном соотношении. Низкие исходные значения данных элементов объясняются испарением соли MgCl<sub>2</sub>, температура кипения которой равна 1412°C [140]. Это подтверждается белесым осадком на стенках реактора, характерным для хлорида магния. Таким образом, можно говорить о различных путях разложения перхлората магния, в зависимости от реакций, проходящих в смеси. Возможно, причина в более высоком тепловыделение и как следствие быстром испарении хлорида магния, не успевающем окислиться до оксида магния.

Стоит отметить, что пиков хлорида магния или иных фаз на было обнаружено рентгенограммах не даже при горении смеси 25% Al+75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+17% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, рисунок 56. Сам продукт горения в этом случае представляет собой плотный пористый спек, рисунок 57, что также подтверждает версию с испарением продуктов разложения перхлората магния.



Рисунок 56 – Дифрактограмма продуктов горения, полученных при горении смеси 25%Al+75%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+17%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при давлении 20МПа



Рисунок 57 – Вид продукта горения, полученного при горении смеси 25% Al+75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+17% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при давлении 20МПа

Термодинамический анализ показал незначительные изменения состава продуктов горения с изменением давления. Так, с увеличением давления с 5 до 80 МПа расчеты показали увеличение количества хлорида магния с 0,2 (масс.) % (10 МПа) до 2,87 (масс.) % (80 МПа). Количество шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> согласно расчетам достигает максимума в 1вес% при давлении 10 МПа и начинает снижаться лишь с увеличением давления до 60 МПа и выше.

Был проведен опыт по горению смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11,4%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> массой 400 грамм при начальном давлении 20МПа, с целью исследования масштабного эффекта. Масса чистого продукта горения, очищенного от непрореагировавшей внешней части, составила ~350 грамм. Рентгенофазовый анализ усредненной массы показан на рисунке 58. Данный результат открывает возможность промышленного использования метода химически сопряженного CBC для получения порошков γ-AlON.


Рисунок 58 – Дифрактограмма продукта горения, полученного при горении 200 грамм смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11,4%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при давлении 20МПа

Также как и для смесей с  $KClO_4$ , для сравнения фазовых составов синтезируемых продуктов помимо РФА использовался химический анализ. Было определено содержание азота по методу Дюма (общее содержание азота в смеси продуктов) и по методу Кьельдаля (содержание азота в других азотсодержащих фазах, таких как AlN и  $Al_7O_3N_5$ , образующихся как побочные продукты). Разность найденных содержаний соответствовала количеству азота в оксинитриде алюминия. В данном случае, данные исследования проводились для продуктов горения, рентгенофазовый анализ которых показал наличие только одной фазы  $\gamma$ -AlON.

На рисунке 59 показано изменение содержания азота в продуктах горения, полученных при 10, 20, 40 и 60МПа из смеси 21%Al+79%Al2O3+11,4%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В отличие от смесей с перхлоратом калия, наибольшее количество азота обнаружено при давлении 60МПа, а наименьшее при 10МПа. Начальное давление азота в данном случае оказывает значительное влияние на содержание азота в продукте. Также наблюдается зависимость параметра решетки от количества азота в AlON, с увеличением азота в продукте горения увеличивается параметр решетки. Параметр ячейки  $\gamma$ -AlON, полученного из смеси с перхлоратом магния находится в пределах 7,948-7,953 А. РФА показал соответствие  $\gamma$ -AlON в пределах данных параметров решетки составу Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>.



Рисунок 59 – Изменение содержания азота в продуктах горения, полученных при 10, 20, 40 и 60МПа из смеси 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11,4%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

# 4.3. Структурообразование γ-AION при химически сопряженном СВС

Как было упомянуто ранее, для производства высококачественной спеченной керамики, в том числе керамики, обладающей оптическими свойствами, помимо высокой химической чистоты необходимы изотропные частицы с размером зерна 1-3 мкм. В связи с этим необходимо понимать, как, в данном случае, та или иная добавка влияет на формирование размера и формы частиц AlON.

Изучалась микроструктура порошков, полученных из смесей 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением 14% KClO<sub>4</sub> или 11,4%Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, фазовый состав которых по РФА представлял собой Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N с примесью KCl для смеси с KClO<sub>4</sub>, или чистый Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N для смеси с Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

На рисунке 60 представлены микроструктуры продуктов горения смесей с 14% КСЮ<sub>4</sub> (а,б) и 11,4% Mg(CЮ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (в,г) полученных при 10МПа. Несмотря на близкие температуры горения, равные ~1850°С, микроструктура продуктов горения значительно различается. Так, продукты горения, полученные из смесей с перхлоратом калия, представляют собой спекшиеся агломераты, без видимых зерен. На изломе можно наблюдать характерную для оксинитрида алюминия слоистую структуру. В то время как, продукты горения смесей с перхлоратом

110

магния обладают ярко-выраженной слоистой структурой, зерна более выделены и обладают размерами 1-5мкм, но тоже достаточно плотно упакованы. Стоит отметить, что межзеренная связь достаточно высока, т.к. в некоторых случаях можно наблюдать излом по зерну (рисунок 60г).





Рисунок 60 – (а,б,в,г) – Микроструктуры продуктов горения смесей с 14% КСЮ<sub>4</sub> (а,б) и 11,4% Мg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (в,г) полученных при 10МПа

С повышением давления до 20МПа (рисунок 61) снижается плотность агломератов в обоих случаях. Можно определить размер зерен в случае с КСЮ<sub>4</sub>, в то время как размер зерна в случае перхлората магния уменьшается до 1-3мкм.



Рисунок 61 – Микроструктуры продуктов горения смесей с 14% КСю4 (а) и 11,4% Мg(Сю4)2 (б) полученных при 20МПа

С дальнейшим повышением давления существенных изменений не было замечено.

Как было отмечено ранее, с повышением давления азота, повышается количество хлорида калия в продуктах горения, полученных в опытах с KClO<sub>4</sub>. На рисунке 62 показано распределение частиц KCl в межпоровом пространстве AlON.



Рисунок 62 – Распределение частиц КСІ в межпоровом пространстве и на поверхности AlON.

#### Выводы по главе 4:

• Химическое сопряжение СВС процессов позволяет инициировать азотирование алюминия в смеси с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения. Тепловыделение при окислении алюминия перхлоратами калия и магния инициирует процесс азотирования алюминия и образование оксинитрида алюминия;

• Показано, что различный механизм действия перхлоратов калия и магния в условиях химически сопряженного СВС оказывает значительное влияние на кинетику реакций, увеличивая скорость горения более чем в два раза при использовании перхлората магния;

• Установлена зависимость параметра решетки от начального давления газа. С увеличением начального давления газа при использовании перхлората магния происходит увеличение содержания азота в AlON и увеличение параметра решетки. При использовании перхлората калия наблюдается снижение содержания азота и, соответственно, параметра решетки, с увеличением давления выше 20 МПа. Это связано с охлаждением смесей избыточным давлением азота. Также это может быть связано с подавлением испарения легкоплавкого KCl, что приводит к возникновению фильтрационных затруднений для доступа азота;

 Исследования масштабного эффекта показали, что при увеличении массы образца в 10 раз (до 400 грамм) фазовый состав и микроструктура продуктов горения соответствуют полученным результатам, что открывает возможность промышленного использования метода химически сопряженного СВС для получения порошков γ-AlON.

113

# Глава 5. Получение плотных материалов из CBC-порошков γ-AlON, исследование полученных материалов с целью практического применения

Подробные исследования в области получения прозрачных поликристаллических керамических материалов позволили установить ряд факторов, наиболее существенно влияющих на светопропускание керамики. Так, подобная керамика не должна иметь поглощающих и рассеивающих центров, к которым в первую очередь относятся пористость и строение границ кристаллов. Помимо этого керамика должна быть однофазной, состоять из изотропных кристаллов и иметь высокую чистоту полированных поверхностей. Только при выполнении этих условий керамика будет обладать высокими оптическими свойствами [143].

# 5.1. Исследование СВС-порошков γ-AlON и их подготовка для процессов спекания

В учебно-испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ МИСиС были исследованы оптические свойства порошков γ-AlON, полученных методами термически и химически сопряженных процессов CBC (приложение A).

Определены коэффициент поглощения K<sub>abs</sub> и диффузного отражения света в диапазоне от 200 до 800 нм (рисунок 63). Согласно результатам исследования, методом СВС, обладают крайне порошки AlON, полученные низким коэффициентом поглощения (рисунок 63а) в ультрафиолетовом спектре, а также низким (до 0,2) коэффициентом поглощения волн в видимом и ИК спектрах без видимых провалов на участке от 400 до 850 нм. Линия 1 соответствует однофазным порошкам у-AlON, полученным в режиме термического сопряжения, линия 2 порошкам, полученным в условиях химически сопряженного СВС, а линия 3 соответствует порошкам, полученным в термически сопряженном режиме, с небольшой примесью нитрида алюминия и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Стоит обратить внимание, что примеси нитрида алюминия и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> повышают коэффициент поглощения в ультрафиолетовом спектре, что подчеркивает важность чистоты

продуктов горения для получения компактов с высокими оптическими характеристиками.



Рисунок 63 – Зависимость (а) коэффициента поглощения и (б) коэффициента диффузного отражения от длины волны испускаемого света

На основе этих данных для спекания были выбраны только однофазные CBC-порошки γ-AlON.

Другим важнейшим параметром, определяющим конечные характеристики поликристаллической керамики, является размер спекаемых частиц материала. Из литературы известно, что для получения поликристаллической оптически прозрачной керамики высокого качества необходимо использовать частицы размером около 1 мкм. Для подготовки к спеканию отбирались продукты горения с размером зерна 1-3 мкм. На рисунке 64 представлены микроструктуры подходящих порошков. Подобный исходный размер частиц позволит сократить время измельчения порошков и подготовки их для дальнейшего спекания.



Рисунок 64 – Микроструктура продуктов горения, обладающих размером зерна 1-3 мкм

Для получения мелкодисперсного сырья и достижения необходимого размера частиц проводилось измельчение CBC- $\gamma$ -AlON в планетарной мельнице с использованием керамических стаканов и тел измельчения (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Диаметр шаров составлял 2 мм (соотношение шаров к порошку 7:1 масс.). Измельчение проводилось со скоростью вращения 300 об/мин в течение 8 часов в изопропиловом спирте (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OH) (соотношение спирта к порошку 4:1 масс.). Удалось достигнуть среднего размера частиц 1,5 мкм, рисунок 65, и полной удельной поверхности 21.06 ± 0.0783 м<sup>2</sup>/г. После измельчения порошки сушились в сушильном шкафу при температуре 80 °C.



Рисунок 65 – Распределение частиц CBC-ү-AlON после измельчения в

планетарной мельнице

Для улучшения процессов спекания в порошки CBC-γ-AlON вводилась спекающая добавка. Анализ литературных источников показал, что оптимальным является добавление оксида иттрия (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в количестве 0,5% (масс.). Введение добавки осуществлялось в процессе измельчения в планетарной мельнице, для лучшего распределения по объему.

# 5.2. Горячее прессование СВС-порошков γ-AlON

Известно, что одним из факторов, влияющим на светопропускание керамики, является наличие поглощающих и рассеивающих центров, к которым в первую очередь относится пористость. Также известно, что для получения высоких оптических характеристик керамики необходима плотность, близкая к теоретической (98% и выше) [143]. Для уплотнения порошков оксинитрида алюминия был выбран метод горячего прессования. Он выполнялся на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия). Методика проведения экспериментов, а также характеристики оборудования для горячего прессования описаны в разделе 2.1.4 главы 2.

Для горячего прессования были выбраны однофазные порошки γ-AlON, полученные методами термического и химического сопряжения CBC процессов, также отвечающие другим требованиям, предъявляемым к порошкам для получения оптически прозрачной поликристаллической керамики (изотропная структура, распределение частиц). В экспериментах по горячему прессованию было изучено влияние таких параметров как температура прессования, длительность выдержки на плотность конечного материала и его конечную пористость. Полученные образцы представляли собой диски массой 12 грамм диаметром 30 мм и высотой 5 мм.

Результаты исследований зависимости плотности образцов, спеченных с добавлением 0,5% окиси иттрия, от температуры прессования показаны в таблице 5.

| Температура     | Время     | Плотность,         | Плотность, %  | Пористость, |
|-----------------|-----------|--------------------|---------------|-------------|
| прессования, °С | выдержки, | кг/см <sup>3</sup> | от            | %           |
|                 | МИН.      |                    | теоретической |             |
| 1650            | 30        | 3,64               | 98.3          | 1.6         |
| 1700            | 30        | 3,69               | >99.9         | 0.3         |
| 1750            | 30        | 3,69               | >99.9         | 0.3         |

Зависимость плотность образцов от температуры горячего прессования

При температуре 1650°С были получены образцы с плотностью 3,64г/см<sup>3</sup>, что соответствует 98% от теоретической. Увеличение температуры с 1650°С до 1700°С и выше до 1750°С удалось достичь плотности 3,69 г/см<sup>3</sup>, что составляет более 99% от теоретической. При этом пористость образцов остается на уровне 0,3-0,4%.

Время выдержки также оказало существенное влияние на плотность образцов. Результаты исследования зависимости плотности от времени выдержки под давлением при 1700°С, представлены в таблице 6. Так, уменьшение времени выдержки с 30 до 10 минут приводит к снижению плотности образцов до 96% от теоретической, с увеличением пористости до 2,5%.

Таблица 6

| Температура     | Время     | Плотность,         | Плотность, %  | Пористость, |
|-----------------|-----------|--------------------|---------------|-------------|
| прессования, °С | выдержки, | кг/см <sup>3</sup> | от            | %           |
|                 | мин.      |                    | теоретической |             |
| 1700            | 10        | 3,58               | 96.8          | 2.5         |
| 1700            | 30        | 3,69               | >99.9         | 0.3         |
| 1700            | 60        | 3,69               | >99.9         | 0.3         |

Зависимость плотность образцов от времени выдержки при горячем прессовании

Добавление окиси иттрия также оказало существенное влияние на плотность образцов. В отсутствие добавки происходит снижение плотности почти на 3 процента.

Одним из важнейших параметров, определяющим оптические свойства поликристаллической керамики, является толщина границ зерен. Уменьшение их обеспечивается обеспечением роста зерна в процессе спекания. Сообщается, что наиболее высокие оптические свойства достигаются при размере 100 мкм и выше [68]. Для определения размера зерна горячепрессованных образцов, спеченные образцы были протравлены в концентрированной серной кислоте. Исследования травленых образцов на сканирующем электроном микроскопе показало микроструктуру, состоящую из параллелепипедов четкой формы (рисунок 66), что соответствует литературным данным прозрачной керамики из AlON.



Рисунок 66 – Микроструктура горячепрессованного образца из CBC-γ-AlON после травления в концентрированной серной кислоте

Также был определен недостаточный рост зерна. Размеры зерна после горячего прессования достигали 30-50 мкм. Для дальнейшего роста зерна образцы были отожжены в атмосфере азота при температуре 1930°С. Методика проведения отжига, а также характеристики применяемого для этого оборудования описаны в разделе 2.1.4 главы 2.

В процессе отжига в объеме образцов, а также на их поверхности, образовалось большое количество пор. Помимо этого, отмечено изменение цвета образцов с черного до светло-серого цвета. По-видимому, это связано с загрязнением материала углеродом в процессе горячего прессование, что обусловлено технологией (использование графитовых прессформ). Стоит отметить, что отожженные образцы стали пропускать свет от сильного источника.

# 5.2.1. Свойства горячепрессованной керамики из CBC-у-AlON

# 5.2.1.1. Механические свойства горячепрессованной керамики

Были проведены исследования механических свойств горячепрессованных образцов, были определены микротвердость, прочность на трехточечный изгиб и на сжатие.

В таблице 7 приведены результаты измерения микротвердости в зависимости от температуры спекания и времени выдержки.

Таблица 7

| Температура прессования, | Время выдержки, | Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> |  |  |  |
|--------------------------|-----------------|------------------------------------|--|--|--|
| °C                       | МИН             | (нагрузка 0,2 кг)                  |  |  |  |
| 1650                     | 30              | 1680                               |  |  |  |
| 1700                     | 10              | 1350                               |  |  |  |
| 1700                     | 30              | 1800                               |  |  |  |
| 1700                     | 60              | 1780                               |  |  |  |
| 1750                     | 30              | 1850                               |  |  |  |

Микротвердость ГП керамики из CBC-AlON

Значения микротвердости достигали 1850 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует литературным данным. В отдельных точках наблюдалось снижение микротвердости до 1000 кг/мм<sup>2</sup>. По всей видимости, это связано с загрязнением материала углеродом и нитридом бора в процессе горячего прессования, что обусловлено технологией. Рентгенофазовый анализ полученных образцов подтверждает присутствие углерода в объеме образца. Также, наблюдаются низкие прочностные характеристики при измерении прочности на трехточечный изгиб и прочности на сжатие, связанные также с присутствием других фаз. Так нагрузка при изгибе равняется 206 МПа, а на сжатие 485 МПа, что несколько ниже литературных данных. Также, на низкие прочностные характеристики сказывается наличие большого количества напряжений, что подтверждается тем,

что в некоторых случаях происходило разрушение образцов без приложения внешних сил. После отжига ГП образцов в атмосфере азота при температуре 1930°С в течение 2-8 часов, как уже упоминалось, в объеме образца и на его поверхности произошло образование пор, что подтверждает наличие большого количества примесного углерода. Образование подобных пор привело к снижению прочности на сжатие и микротвердости более чем в 3 раза. В то же время, кратковременный отжиг, по всей видимости, позволил уменьшить число напряжений, т.к. прочность на изгиб увеличилась, практически достигнув нижней границы литературных значений 380 МПа.

#### 5.2.2.Стойкость к окислению горячепрессованных образцов

Из литературы известно, что оксинитрид алюминия стоек к окислению на воздухе до 1200°С [68]. Был проведен отжиг на воздухе горячепрессованных и отожженных в атмосфере азота при температуре 1930°С горячепрессованных образцов при температурах 1000, 1100, 1200, 1300 °С в течение одного часа при каждой температуре.

Отжиг при температуре 1000°С не показал видимых изменений фазового состава обеих образцов, рисунок 67. С повышением температуры до 1100°С на дифрактограммах были обнаружены пики оксида алюминия низкой интенсивности на поверхности обеих образцов. Количественный анализ показал 3-5% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отжиг в течение часа при температуре 1200°С привел к увеличению интенсивности пиков оксида алюминия. Количественный анализ показал ~17% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При отжиге на 1300°С было обнаружено, что неотожженые ГП образцы окислились гораздо значительнее. В них обнаружено ~87%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в отожженных в азоте образцах ~42% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По всей видимости, примесной углерод, находящийся в не отожженных образцах, интенсифицирует процесс окисления. Стоит отметить, что внешний вид образцов оставался неизменным, только отжиг при 1300°С привел к изменению цвета образцов с серого до белого цвета, что, в совокупности с РФА, говорит об окислении  $\gamma$ -AlON до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рисунок 67 – Дифрактограммы поверхности (а) горячепрессованных (б) отожженных при 1930°С горячепрессованных образцов, после отжига на воздухе при различных температурах

Таким образом, можно говорить, что оксинитрид алюминия, полученный методом CBC и керамические материалы из него обладают стойкостью к окислению, соответствующей литературным данным.

#### 5.3. Спекание СВС-порошков у-AlON

Исследования горячепрессованных образцов, а также их отжиг в атмосфере азота при повышенных температурах показал, что метод горячего прессования не подходит для получения поликристаллической керамики, обладающей оптическими свойствами. Это вызвано загрязнением образцов углеродом, обусловленное технологией горячего прессования, и приводит к образованию большого числа крупных пор в объеме образца. С целью исключения загрязнения керамики было проведено спекание СВС-порошков в высокотемпературной печи в атмосфере азота. Методика проведения экспериментов, а также характеристики оборудования для спекания описаны в разделе 2.1.4 главы 2.

Порошки γ-AlON прессовались в стальной прессформе с диаметром плунжера 20 мм. Масса засыпки составляла 9 грамм. Были получены таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Полученные таблетки помещались в тигель из

122

нитрида бора с подсыпкой из γ-AlON для ограничения контакта между образцами и материалом тигеля. Спекание проводилось при температуре 1930 °C в течение 2, 4 и 6 часов.

Через 2 часа спекания произошла усадка образцов до 15 мм в диаметре и 6 мм в высоту. Было обнаружено, что при спекании из образцов вытекала жидкая фаза (рисунок 68), что согласуется с литературными данными, в которых упоминается, что спекание γ-AlON происходит с участием жидкой спекающей фазы [68,144].



Рисунок 68 – Фотография образца и следов жидкой спекающей фазы

Образцы, спекаемые в течение 4 и 6 часов не показали большей усадки материала. Плотность всех трех образцов оказалась выше 99% от теоретической плотности, что говорит о полноценном спекании.

После шлифовки до толщины 1,2 мм и полировки, были получены оптически прозрачные образцы, рисунок 69. На рисунке продемонстрированы образцы, лежащие на напечатанном тексте.



Рисунок 69 – Образцы, полученные при спекании CBC-порошков ү-AlON

В учебно-испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ МИСиС были исследованы оптические свойства представленных образцов из γ-AlON (приложение В). На рисунке 70 представлено светопропускание и отражение света в данных образцах в диапазоне 200-2400 нм. С увеличением времени спекания наблюдается улучшение светопропускания, что вызвано ростом зерна и уплотнением. На рисунке 70б можно наблюдать достаточно высокий коэффициент отражения, достигающий 10%, что говорит о невысоком качестве полировки.



Рисунок 70 – (а) Светопропускание и (б) коэффициент отражения света образцов, полученных из CBC-γ-AlON

Улучшение свойств керамики с увеличением времени выдержки связано с более полным спеканием. Но на сколе образца, спеченного в течение 6 часов, все еще обнаруживаются поры и неоднородности, являющиеся центрами рассеивания, рисунок 71.



Рисунок 71 (а,б) – Поры и неоднородности в объеме спеченного образца

Также о недостаточности времени выдержки говорит размер зерна полученной керамики, рисунок 72.



Рисунок 72 – Травленая поверхность спеченного образца с размером зерна ~50 мкм

Известно, что для высоких оптических свойств, размер зерна должен достигать 100 мкм и выше.

Исследование оптических свойств образцов в инфракрасном спектре, показало, что образец, спеченный в течение 6 часов, обладает светопропусканием более 25%, рисунок 73.



Рисунок 73 – Светопропускание образцов, полученных из CBC-ү-AlON, в

инфракрасном спектре

Можно заключить, что увеличение времени выдержки улучшает светопропускание образцов, что вызвано ростом зерен и соответственно уменьшением их границ. Результаты работы показывают, что полученные СВС-порошки оксинитрида алюминия являются перспективными для производства оптической керамики.

#### 5.4. Практическое применение результатов диссертационной работы

Проведено исследование возможности получения высокопрочной прозрачной керамики AlON в рамках задания инвестиционного проекта «Разработка технологии И производства прозрачной бронекерамики ИЗ оксинитрида алюминия ALON» с использованием производственных мощностей ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» из порошка, полученного в рамках данной диссертационной работы на предприятии «ИСМАН» с дополнительным введением «спекающих» агентов (Приложение А). Сделан вывод о том, что получить высокопрочную прозрачную беспористую керамику из γ-AlON не удалось ввиду отсутствия технологического оборудования с требуемыми рабочими параметрами.

ООО «Научно-производственное объединение инновационных технологий» после рассмотрения результатов, полученных в рамках данной диссертационной работы, установило, что выполненные исследования позволяют предложить энергоэффективный метод получения порошков AlON, пригодных для получения оптически прозрачной керамики. Было отмечено, что ООО «НПО ИТ» планирует использовать результаты данной работы в производстве изделий на основе CBC– γ-AlON (Приложение Б).

#### Выводы по главе 5:

• Исследовано влияние температуры, времени выдержки и наличия спекающего агента при горячем прессовании СВС-порошков AlON. При температуре 1650°C с временем выдержки 30 минут получены образцы с плотностью 3,64 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 98% теоретической. Увеличение температуры до 1700°C и выше позволило достичь плотности 3,69 г/см<sup>3</sup>, что

составляет более 99% теоретической. Время выдержки также оказало существенное влияние на плотность образцов. Уменьшение времени выдержки с 30 до 10 минут приводит к снижению плотности образцов до 96% теоретической;

• Изучена возможность получения плотных керамических материалов из CBC-порошков γ-AlON. Свободное спекание CBC-порошков AlON при температуре 1930°C в течение 2-6 часов позволило получить керамику с >21% пропусканием света в среднем инфракрасном диапазоне (4500нм). С увеличением времени выдержки наблюдается улучшение оптических характеристик, что свидетельствует об их возможном улучшении с увеличением времени выдержки. Так же, использование современных автоматизированных методов шлифовки и полировки позволит улучшить оптические характеристики данной керамики;

• Другие методы спекания не позволили получить оптически прозрачной керамики ввиду загрязнения образцов примесными фазами из-за особенностей технологий, или из-за недостаточных характеристик используемого оборудования.

# Основные результаты и общие выводы по работе

1. Показана возможность синтеза оксинитрида алюминия γ-AlON при горении смеси алюминия с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения в режиме термического сопряжения CBC процессов. Установлено содержание азота 5–5,7% в оксинитриде и размер зерна ~1–15 мкм, в зависимости от начального давления газа и количества горючей составляющей в высоко экзотермичной смеси системы B\BN;

2. Параметр кристаллической решетки оксинитрида алюминия, полученного при термически сопряженном синтезе, меняется от 7,942 до 7,947 Å в зависимости от начального давления, что соответствует составу Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>;

3. 3. Проведены исследования влияния добавок на фазовый, химический состав и микроструктуру продуктов горения при химически сопряженном синтезе. Показано, что тепловыделение при окислении алюминия перхлоратами калия и магния инициирует процесс азотирования алюминия и образование оксинитрида алюминия;

4. Показано, что различный механизм действия перхлоратов калия и магния в условиях химически сопряженного СВС оказывает значительное влияние на кинетику реакций, увеличивая скорость горения более чем в два раза при использовании перхлората магния;

5. Установлена зависимость параметра кристаллической решетки γ-AlON от начального давления газа. С увеличением начального давления газа при использовании перхлората магния происходит увеличение содержания азота в AlON и увеличение параметра кристаллической решетки. При использовании перхлората калия наблюдается снижение содержания азота и, соответственно, параметра кристаллической решетки, с увеличением давления выше 20 МПа. Это связано с охлаждением смесей избыточным давлением азота. Также это может быть связано с подавлением испарения легкоплавкого KCl, что приводит к возникновению фильтрационных затруднений для доступа азота. 6. Исследования масштабного эффекта показали, что при увеличении массы образца в 10 раз (до 400 грамм) фазовый состав и микроструктура продуктов горения не изменяется, что открывает возможность промышленного использования метода химически сопряженного СВС для получения порошков γ-AlON;

7. Исследовано влияние температуры, времени выдержки и наличия спекающего агента при горячем прессовании СВС-порошков AlON. При температуре 1650°С с временем выдержки 30 минут получены образцы с плотностью 3,64 г/см3, что соответствует 98% теоретической. Увеличение температуры до 1700°С и выше позволило достичь плотности 3,69 г/см3, что составляет более 99% теоретической. Время выдержки также оказало существенное влияние на плотность образцов. Уменьшение времени выдержки с 30 до 10 минут приводит к снижению плотности образцов до 96% теоретической;

8. Определены оптимальные условия синтеза порошков оксинитрида алюминия, соответствующих требованиям, предъявляемым сырью для получения оптически прозрачной керамики (изотропная структура, размер частиц ~1 мкм, высокая чистота). Так, использование горючей смеси 21% (масс.) Al+ 79% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при начальном давлении выше 20 МПа позволяет достичь оптимальной температуры синтеза 1800-1850°C, высокой степени азотирования и высокой чистоты конечного продукта;

9. Изучена возможность получения плотных керамических материалов из CBC-порошков γ-AlON. Свободное спекание CBC-порошков AlON при температуре 1930°C в течение 2-6 часов позволило получить керамику с >25% пропусканием света в среднем инфракрасном диапазоне (4000нм). С увеличением времени выдержки наблюдается улучшение оптических характеристик;

10. Показана возможность плавления продуктов реакции и получения в условиях CBC-газостатирования в одну стадию спеченного γ-AlON с плотностью 87% от теоретической. Обнаружена тенденция к уменьшению размера пор в образцах с увеличением начального давления азота, что открывает возможность одностадийного синтеза компактных материалов и изделий; 11. Экспериментально показана возможность получения наноразмерных частиц нитрида бора с различной морфологией в составе продуктов горения химических печей, в т.ч. нанотрубок, непосредственно в процессе CBC в условиях термически сопряженных процессов при давлениях азота выше 40 МПа, а также нитридов кремния и алюминия с нестандартной морфологией. Экспериментально подтверждено образование данных частиц из газовой фазы, предположен механизм, связанный с испарением бора и оксида бора, а также с образованием газообразных B2O2, BO, BO2 и их азотированием в газовой фазе

12. Показана возможность одновременного получения двух важнейших соединений на примере γ-AlON и нитридов бора, алюминия или кремния, что открывает возможность создания ресурсо- и энергосберегающих технологий на основе термически сопряженных CBC процессов.

#### Список литературы

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений //Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.

 Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черноголовка : ИСМАН, 1998.

3. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение // Черноголовка. – 2000.

4. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – Машиностроение-1, 2007.

Мержанов А. Г. и др. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении //Научные основы материаловедения.–М.: Наука. – 1981. – С. 193-206.

6. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов: дис. канд. хим. наук – Черноголовка, 1972.

 Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте //Докл. ан ссср. – 1972. – Т. 206. – №. 4. – С. 905-908.

8. Borovinskaya I. P. Chemical classes of the SHS processes and materials //Pure and Applied Chemistry.  $-1992. - T. 64. - N_{\odot}. 7. - C. 919-940.$ 

BOROVINSKAIA I. P. Combustion processes and chemical synthesis(of inorganic refractory compounds) //Archiwum Procesow Spalania. – 1974. – T. 5. – №.
 2. – C. 145-162.

10. Borovinskaya I. P., Loryan V. E. Self-spreading processes of solid solutions formation in zirconium-nitrogen system //Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1976. – T. 231. – №. 4. – C. 911-914.

11. Borovinskaya I. P., Loryan V. E. Self-propagating high-temperature synthesis of titanium nitrides under high nitrogen pressures //Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.  $-1978. - T. 17. - N_{\odot}. 11. - C. 851-853.$ 

12. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. //Докл. ан ссср. – 1974.
– Т. 315. – №. 4. – С. 612-615.

13. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. A new class of combustion processes //Combustion Science and Technology. – 1975. – T. 10. – №. 5-6. – C. 195-201.

14. Grachev V. V., Borovinskaya I. P. Experimental Study on SHS under High Nitrogen Pressure //Advances in Science and Technology. – Trans Tech Publications, 2006. – T. 45. – C. 1011-1017.

 Боровинская И. П. и др. Макрокинетика структурообразования при фильтрационном горении в системе титан–азот //Докл. Акад. наук. – 1992. – Т.
 322. – № 5. – С. 912-917.

 Грачев В.В. и др. Модель фильтрационного горения в CBC-реакторе // Докл. Акад. Наук – 1996. – Т.346. – № 5. – С.626-629.

17. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Питюлин А.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов тантала // В сб.: Процессы горения в хим. технологии и металлургии – Черноголовка. – 1975. – с. 113-118.

 Боровинская И. П., Питюлин А. Н. Горение гафния в азоте //Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14. – №. 1. – С. 137.

 Шилов Н. А. О сопряженных реакциях окисления //Москва. – 1905. – Т. 106.

20. Чухломина Л.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.И. Верещагин. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260с.

21. Мержанов А. Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие" Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр" Наука", 2010. – Т. 434. – №. 4. – С. 489-492.

22. Мержанов А. Г. // Докл. Акад. Наук – 2010. – Т.433. – № 5. – С.1-4.

23. Мержанов А. Г. Процессы горения конденсированных систем. Новое направление исследований //Вестник АН СССР. – 1979. – №. 8. – С. 10-18.

24. Chukhlomina L. N. Chemically and thermally conjugate synthesis of silicon nitride based compositions using ferrosilicon //Glass and Ceramics. -2009. - T. 66.  $- N_{2}$ . 7-8. - C. 288.

25. Чухломина Л. Н. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения: дис. д-р техн. наук наук: 05.17.11. – Томск, 2009.

26. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия.- 1978.- №11.- С.42-45.

27. Боровинская И.П. Газостатическая технология керамических изделий // Боровинская И.П. Лорян В.Э., Мукасьян А.С. –М. –1988 вып.1, с.16-20.

28. Merzhanov A. G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis //Journal of Materials Chemistry. – 2004. – T. 14. – №. 12. – C. 1779-1786.

29. Borovinskaya, I., Loryan, E., Kudakhtin, V., Losikov, A., Merzhanov, A., Ratnikov, V., and Shekk, G. Installation for producing of compact items from nitride ceramics in the regime of combustion //Patent RU 1780241, Bull. Izobretenii. – 1995.

30. Ратников В. И., Боровинская И. П., Прокудина В. К. Опытное оборудование для процессов СВС. Безопасность и стандартизация //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – №. 1. – С. 34-41.

31. Боровинская И.П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа.: Теория и практика/Под ред. АЕ Сычева //Черноголовка: Территория. – 2001.

32. Боровинская И.П., Лорян В.Э., Блинов М.Ю., Зозуля В.Д. Триботехнические свойства нитридной СВС-керамики при умеренных температурах //Огнеупоры. –1991. – № 9. – С. 15-17.

33. Боровинская И.П., Смирнов К.Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) передовых керамических материалов // Сб.

Наука-Производству приложение к жур. Машиностроиение. –1997. – Март. – С. 70-71.

34. Smirnov K. L., Borovinskaya I. P. SHS and some properties of SiAlON ceramics //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 2002. – T. 217. – C. 159-164.

35. . Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия. – 1978. –Том 11. –№11. –С. 42-45.

36. Мукасьян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте: дис. канд. физ.-мат. наук - Черноголовка, 1985.

37. Блинов М.Ю. Закономерности получения керамических материалов и изделий при горении соединений кремния в азоте: дис. к-та техн. наук. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1992.

38. Боровинская И. П., Вишнякова Г. А., Лорян В. Э. О механизме фазообразования при горении титана и циркония в азоте //Проблемы структурной макрокинетики. Сборник. Черноголовка. – 1991. – С. 5.

39. Смирнов К. Л., Боровинская И. П. Особенности формирования структуры сиалоновой керамики, синтезируемой при фильтрационном горении в газообразном азоте //Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2002. – №. 4. – С. 56.

40. Borovinskaya I.P. Structure formation in multicomponent SHS ceramics. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, Wuhan, China, Abstracts. 1995, p.5-6.

41. Borovinskaya I. P. et al. Some Specific Features of Synthesis and Characteristics of SHS (TiB~ 2-AlN-BN)-Based Ceramic Materials //International Journal Of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 1999. – T. 8. – No. 4. – C. 451-458.

42. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: an autoreview //International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. –  $2008. - T. 17. - N_{\odot}. 4. - C. 242-265.$ 

43. Merzhanov, A., Borovinskaya *Forum WAC:Ceramic Materials in Energy Systems for Sustainable Development,* Chianchiano Terme, Italy, 2008.

44. *Ё. Миямото* СВС-спекание под давлением // в кн. Химия синтеза сжиганием, под ред. К. Коидзуми, М.: Мир. – 1998. – С. 128-143.

45. Skibska M.D., Lojkowski W., Morawski A. The Effect of High Nitrogen Pressure on Combustion Synthesis of Silicon Nitride // in Proceedings of 7th Intern. Meet. on Modern Ceram. Techn. (7th CIMTEC-World Ceramics Congress) Montecatini Terme, Italy, 24-30 June, – 1990.

46. *Misiolek W., German R.M.* Reactive Sintering and Reactive Hot Isostatic Compaction of Aluminide Matrix Composites // Materials Science and Engineering A, 1991, Vol. A144/1-2, pp. 1-10.

47. Мержанов, А.Г. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС // А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, Ю.В. Заневский, С.П. Черненко, Л.П. Смыков, Г.А. Черемухина // Докл. Акад. Наук. – 1993. – Т. 328. – № 1. – С. 72-74.

48. Пономарев, В.И. Лабораторный метод динамической рентгенографии
/ В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, А.Г. Мержанов // Кристаллография. – 1995. – Т.
40. – № 1. – С. 14-17.

49. Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Мержанов А. Г. Структура превращения при безгазовом горении систем титан—углерод, титан—бор //Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 297. – №. 6. – С. 1425-1428.

50. Болдырев В. В. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения //Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259. – №. 5. – С. 1124-1129.

51. Мержанов А. Г. Макроскопическая кинетика и современная химия //Тр. 1-го Всесоюз. симп. по макрокинетике и газодинамике. – 1984.

52. Borovinskaya I. P., Loryan V. E., Zakorzhevsky V. V. Combustion synthesis of nitrides for development of ceramic materials of new generation //Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications. – 2015. – C. 1-48.

53. Merzhanov, A., Borovinskaya, I., Loryan, V., in: Abstracts. XIX Mendeleev Forum on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, pp.76, 704, 536, 600.

54. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula AlN–Al2O3 instead of the previous one Al3O4 //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1959. – T.  $32. - N_{\odot}$ . 11. – C. 1264-1265.

55. Long G., Foster L. M. Crystal phases in the system Al2O3–AlN //Journal of the American Ceramic Society. – 1961. – T. 44. – №. 6. – C. 255-258.

56. Adams, I., AuCoin, T. R. and Wolff, G. A., Luminescence in the system Al2O3–AlN. J. Electrochem. Soc., 1962, 109(11), 1050–1054.

57. Lejus A. Formation at High Temperature of Non-Stoichiometric Spinels and of Derived Phases in Several Oxide Systems Based on Alumina and in the System Alumina-Aluminum Nitride //Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1964. – T. 1. –  $N_{2}$ . 1. – C. 53-95.

58. Lefebvre A., Collongu. R, Gilles J. C. Periodic Antiphases In Nonstoichiometric Spinel (9Al2O3-AlN) Prepared At High-Temperature //Materials Research Bulletin.  $-1972. - T. 7. - N_{\odot}. 6. - C. 551-\&.$ 

59. Irene E. A., Silvestri V. J., Woolhouse G. R. Some properties of chemically vapor deposited films of Al x O y N z on silicon //Journal of Electronic Materials. –  $1975. - T. 4. - N_{\odot}. 3. - C. 409-427.$ 

60. McCauley J. W. Sintered Polycrystalline Nitrogen Stabilized Cubic Aluminum Oxide Material. – Department Of The Army Washington Dc, 1978. – №. PAT-APPL-936 447.

61. Hartnett T. M. et al. Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)—-A New Optical and Multimode Window Material //1981 New England Section Topical Meeting on Nonoxide Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 3, Number 1/2. – John Wiley & Sons, 2009. – T. 26. – C. 67.

62. McCauley J. W., Corbin N. D. High temperature reactions and microstructures in the Al2O3-AlN system //Progress in nitrogen ceramics. – Springer Netherlands, 1983. – C. 111-118.

63. McCauley J. W. et al. Anion Controlled Microstructures in the Al2O3-A1N System //Ceramic Microstructures' 86. – Springer US, 1987. – C. 577-590.

64. McCauley J. W. A simple model for aluminum oxynitride spinels //Journal of the American Ceramic Society.  $-1978. - T. 61. - N_{\odot}. 7-8. - C. 372-373.$ 

65. Corbin N. D. Aluminum oxynitride spinel: a review //Journal of the European Ceramic Society. – 1989. – T. 5. – No. 3. – C. 143-154.

66. Boey F. Y. C. et al. AlON phase formation in a tape-cast Al 2 O 3/AlN composite //Journal of Materials Processing Technology. – 1999. – T. 89. – C. 478-480.

67. Bachelard R., Disson J. P., Morlhon B. Optically transparent gammaaluminum oxynitride powders and ceramic articles shaped therefrom : пат. 5688730 США. – 1997.

68. McCauley J. W. et al. AlON: A brief history of its emergence and evolution //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – T. 29. – №. 2. – C. 223-236.

69. Willems H. X. et al. Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperatures //Journal of the European ceramic society.  $-1992. - T. 10. - N_{\odot}. 4. - C.$  327-337.

70. Bandyopadhyay S. et al. Effect of Reaction Parameters on  $\gamma$ -AlON Formation from Al2O3 and AlN //Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – T. 85. – No. 4. – C. 1010-1012.

71. Wang Y. et al. Light extinction by pores in AlON ceramics: the transmission properties //Journal of Physics D: Applied Physics.  $-2010. - T. 43. - N_{\odot}$ . 27. - C. 275403.

72. Zheng J., Forslund B. Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (ALON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters //Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – T. 15. – No. 11. – C. 1087-1100.

73. Ish-Shalom M. Formation of aluminium oxynitride by carbothermal reduction of aluminium oxide in nitrogen //Journal of Materials Science Letters. – 1982. – T. 1. – No. 4. – C. 147-149.

74. Yawei L., Nan L., Runzhang Y. Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of  $\gamma$ -aluminum oxynitride spinel powder //Journal of materials science. – 1999. – T. 34. – No. 11. – C. 2547-2552.

75. Yuan X. et al. Synthesis of  $\gamma$ -AlON Powders by a Combinational Method of Carbothermal Reduction and Solid-State Reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93. – No. 1. – C. 22-24.

Fukuyama H. et al. New synthetic method of forming aluminum oxynitride
by plasma arc melting //Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – T. 82. – №.
6. – C. 1381-1387.

77. Kikkawa S., Hatta N., Takeda T. Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum–glycine gel and the effects of the presence of europium //Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – T. 91. –  $N_{\odot}$ . 3. – C. 924-928.

78. Galakhov A. B. et al. Synthesis of aluminum oxynitride from starter organic compounds //Refractories and Industrial Ceramics. – 2012. – T. 53. – №. 4. – C. 269-271.

79. Turpin D. et al. Reactive hot-pressing of gamma aluminum oxynitride //5th CIMTEC Lignano-Sabbiadoro. – 1982.

80. Launay D. et al. Reaction-sintering of an Al 2 O 3-AION composite determination of mechanical properties //Journal of materials science letters. -1984. - T. 3.  $- N_{2}$ . 10. - C. 890-892.

81. Trabelsi R. et al. Friction wear resistance and mechanical properties of an alumina-gamma aluminum oxynitride composite (Aluminalaon) //6ème CIMTEC. – 1986.

82. Berriche Y. et al. Severe wear mechanisms in Al 2 O 3–AlON ceramic composites //Journal of the European Ceramic Society.  $-2000. - T. 20. - N_{\odot}. 9. - C.$  1311-1318.

83. Li, N., Li, Y. and Wang, J., In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories on High Technic Ceramics and Refractories in Si–Al–O–N and Al–O– N Systems, ed. M. A. Stett, 1997, pp. 1811–1818.

84. Lepkova D. et al. Insulation AlON ceramics //Interceram. – 1996. – T. 45.
– №. 2. – C. 87-89.

85. Popenko E. M. et al. Combustion of mixtures of commercial aluminum powders and ultrafine aluminum powders and aluminum oxide in air //Combustion, Explosion, and Shock Waves.  $-2002. - T. 38. - N_{\odot}. 2. - C. 157-162.$ 

86. Тарасов А.Г., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез твердых оксидных растворов на основе корунда и оксинитрида алюминия, : дис. канд. техн. наук - Черноголовка, 2008.

87. Lee J. R. et al. Self-propagating high-temperature synthesis for aluminum oxynitride (AlON) //Materials science forum. – Trans Tech Publications, 2006. – T. 510. – C. 662-665.

88. Zientara D., Bućko M. M., Lis J. Alon-based materials prepared by SHS technique //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – T. 27. – №. 2. – C. 775-779.

89. Jung J., Baik S. Combustion synthesis of AlON–BN composites under low nitrogen pressure //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 10. – C. 3063-3069.

90. Gentilman R. L., Maguire E. A., Dolhert L. E. Transparent aluminum oxynitride and method of manufacture : пат. 4520116 США. – 1985.

91. Zhang J. et al. Effect of Y2O3, La2O3 and MgO Co-Doping on Densification, Microstructure and Properties of AlON Ceramics //Journal Of Ceramic Science And Technology.  $-2017. - T. 8. - N_{\odot}. 1. - C. 177-181.$ 

92. Wang Y. et al. Two-step preparation of AlON transparent ceramics with powder synthesized by aluminothermic reduction and nitridation method //Journal of Materials Research.  $-2014. - T. 29. - N_{\odot}. 19. - C. 2325-2331.$ 

93. Chen F. et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y 2
O 3/La 2 O 3 additives //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 650. – C. 753-757.

94. Jiang N. et al. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment //Journal of the European Ceramic Society. – 2017.

95. Shan Y. et al. Highly infrared transparent spark plasma sintered AlON ceramics //Journal of Materials Research. -2017. - C. 1-7.

96. Sahin F. C., Kanbur H. E., Apak B. Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering //Journal of the European Ceramic Society. -2012. - T.  $32. - N_{\odot}. 4. - C. 925-929.$ 

97. Вовк Е. А. и др. Получение прозрачной наноструктурированной керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> //Сверхтвердые материалы. – 2009.

98. Shan Y. et al. Fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AlON ceramics //Journal of the European Ceramic Society.  $-2016. - T. 36. - N_{\odot}. 3. - C. 671-678.$ 

99. Liu Q. et al. Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation //Ceramics International. -2016. -T. 42.  $-N_{2}$ . 7. -C. 8290-8295.

100. Molina T. et al. Dispersion and reaction sintering of alumina–titania mixtures //Materials Research Bulletin. – 2012. – T. 47. – №. 9. – C. 2469-2474.

101. Vicent M. et al. Atmospheric plasma spraying coatings from aluminatitania feedstock comprising bimodal particle size distributions //Journal of the European Ceramic Society.  $-2013. - T. 33. - N_{\odot}. 15. - C. 3313-3324.$ 

102. Milne S. J., Patel M., Dickinson E. Experimental studies of particle packing and sintering behaviour of monosize and bimodal spherical silica powders //Journal of the European Ceramic Society. – 1993. – T. 11. –  $N_{2}$ . 1. – C. 1-7.

103. Lewis J. A. Colloidal processing of ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – T. 83. – №. 10. – C. 2341-2359.

104. Wonisch A. et al. Effect of Different Particle Size Distributions on Solid-State Sintering: A Microscopic Simulation Approach //Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – T. 92. – №. 7. – C. 1428-1434.

105. Martin S. et al. Study of the sintering kinetics of bimodal powders. A parametric DEM study //Powder Technology. – 2015. – T. 270. – C. 637-645.

106. McCauley J. W., Corbin N. D. Process for producing polycrystalline cubic aluminum oxynitride : пат. 4241000 США. – 1980.

107. Hartnett T. M., Gentilman R. L., Maguire E. A. Aluminum oxynitride having improved optical characteristics and method of manufacture : пат. 4481300 США. – 1984.

108. Gentilman R. L., Maguire E. A., Dolhert L. E. Transparent aluminum oxynitride and method of manufacture : пат. 4520116 США. – 1985.

109. Maguire E. A., Hartnett T. M., Gentilman R. L. Method of producing aluminum oxynitride having improved optical characteristics : пат. 4686070 США. – 1987.

110. Gentilman R. L., Maguire E. A., Dolhert L. E. Transparent aluminum oxynitride and method of manufacture : пат. 4720362 США. – 1988.

111. Yawei L, Nan Y, Runzhang L, The formation and stability of -aluminium oxynitride spinel in the carbothermal reduction and reaction sintering processes. J Mater Sci 1997;32(4):979–82.

112. Maghsoudipour A. et al. Reaction sintering of AlN–AlON composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – T. 25. –  $N_{2}$ . 7. – C. 1067-1072.

113. Hartnett T. M., Gentilman R. L., Maguire E. A. Aluminum oxynitride having improved optical characteristics and method of manufacture : пат. 4481300 США. – 1984.

114. Zheng J., Forslund B. Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (ALON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters //Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – T. 15. – No. 11. – C. 1087-1100.

115. Yuan X. et al. Synthesis of  $\gamma$ -AlON Powders by a Combinational Method of Carbothermal Reduction and Solid-State Reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93. – No. 1. – C. 22-24.

116. Jin X. et al. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method //Journal of the American Ceramic Society. -2012. -T. 95.  $-N_{2}$ . 9. -C. 2801-2807.

117. Y.C. Shan, J.X. Xu, G. Wang, X.N. Sun, G.H. Liu, J.J. Xu, J.T. Li, A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using a bimodal particle size distribution powder, Ceram. Int. 41 (2015) 3992–3998.

118. Shan Y. et al. A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using a bimodal particle size distribution powder //Ceramics International.  $-2015. - T. 41. - N_{\odot}. 3. - C. 3992-3998.$ 

119. Xie X. et al. Gas-Phase and Solid-State Simultaneous Mechanism for Two-Step Carbothermal AlON Formation //Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – T. 98. –  $N_{2}$ . 6. – C. 1965-1973.

120. Su M. et al. Highly transparent AlON sintered from powder synthesized by direct nitridation //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – T. 35. – №. 4. – C. 1173-1178.

121. Wang J. et al. Effect of Y 2 O 3 and La 2 O 3 on the sinterability of  $\gamma$ -AlON transparent ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – T. 35. – No. 1. – C. 23-28.

122. Chen F. et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y 2
O 3/La 2 O 3 additives //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 650. – C. 753-757.

123. McCauley J. W. Structure and properties of aluminum nitride and AlON ceramics. – Army Research Lab Aberdeen Proving Ground Md Weapons And Materials Research Directorate, 2002. – №. ARL-TR-2740.

124. Graham E. K. et al. Elastic properties of polycrystalline aluminum oxynitride spinel and their dependence on pressure, temperature, and composition //Journal of the American Ceramic Society.  $-1988. - T. 71. - N_{\odot}. 10. - C. 807-812.$ 

125. Lamberton G. University of Mississippi and Hartnett, T //Surmet, personal Communication. – 2005.

126. Radovic M. and Lara-Curzio E. //Oak Ridge National Lab, personal communication – March 2006.

127. Warner C. T. et al. Characterization of AlON optical ceramic //Proc. SPIE.
- 2005. - T. 5786. - C. 95-111.

128. Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU.C.30.004.А №63245

129. Комбинированные устройства серии "QMBox". Инструкция поэксплуатации.//Р-ТехнолоджиURL:http://www.r-technology.ru/docs/QMBox/QMBox%20Combined%20Devices%20User%20Manual%20Rev 3 7.pdf (дата обращения: 20.10.2017).

130. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – МГУ, 1976.

131. Крешков А. П. Основы аналитической химии. – Рипол Классик, 1970.

132. Микротвердомер ПМТ-3. Инструкция по пользованию // ACMA-Прибор URL: https://asma-pribor.ru/dmodules/downloads/download/12/54/ (дата обращения: 20.10.2017).

133. Wang J. et al. Selective synthesis of boron nitride nanotubes by self-propagation high-temperature synthesis and annealing process //Journal of Solid State Chemistry.  $-2011. - T. 184. - N_{\odot}. 9. - C. 2478-2484.$ 

134. Qian Q. et al. Convenient synthesis of Fe-filled boron nitride nanotubes by SHS method //Materials Letters.  $-2011. - T. 65. - N_{\odot}. 5. - C. 866-868.$ 

135. Loryan V. E., Borovinskaya I. P. SHS under high pressure of nitrogen gas: Feasibility of nitride melting //Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.  $-2014. - T. 23. - N_{\odot}. 4. - C. 202-206.$ 

136. Makarov A. V. et al. Ionizatsiya i frag-mentatsiya molekul B2O2 i BO pri elektronnom udare [The ionization and fragmentation of the molecules B2O2 and BO at electronic blow] //Vestnik MGU. Ser. Khimiya.  $-2000. - T. 41. - N_{\odot}. 4. - C. 227-230.$ 

137. Pokropivny V. V. et al. Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites) //Journal of Solid State Chemistry. -2000. -T. 154.  $- N_{\odot}$ . 1. - C. 214-222.

138. Шумахер И. Перхлораты. Свойства, производство и применение. – Рипол Классик, 2014.

139. Росоловский В. Я. Химия безводной хлорной кислоты. – Наука, 1966.

140. Кнунянц И. Л. Краткая химическая энциклопедия. – Рипол Классик, 2013.
141. Watson E. B., Price J. D. Kinetics of the reaction MgO+ Al 2 O  $3 \rightarrow$  MgAl 2 O 4 and Al-Mg interdiffusion in spinel at 1200 to 2000 C and 1.0 to 4.0 GPa //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – T. 66. – No. 12. – C. 2123-2138.

142. Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals. – New York : McGraw-Hill, 2003. – T. 529.

143. Лукин Е.С. и др. 50 лет исследований и развития технологии оптически прозрачных оксидных керамических материалов: установление новых закономерностей взаимодействия при синтезе и спекании

144. Patel P. J., Gilde G., McCauley J. W. The role of gas pressure in transient liquid phase sintering of aluminum oxynitride (AlON) //27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites-A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 24. – John Wiley & Sons, 2009. – No. 3. – C. 425.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А (Справочное)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЛУЧ» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ») **УТВЕРЖДАЮ** Генеральный директор ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» П.А. Зайцев SAALS «V6» 05 2016 г. Техническая справка № 10/172 - 05-16 Разработка технологии получения прозрачных керамических изделий из материала ALON СОГЛАСОВАНО: Зам. генерального директора, В.И. Выбыванец С. об. с. пранись директор отделения НТЦ «ИСТОК» дата Главный научный сотрудник отд. 605 6.0<u>5.16 Ласия</u> В.Н. Рысцов <sub>дата подпись</sub> Начальник отдела 201, 6.05.16. Средски А.Р. Шварц дата родпись Начальник лаб. 172 О.В. Проценко 6.05.16 подпис

2016 г.

1

#### введение

Задача создания в России керамической брони является чрезвычайно актуальной. Реальным путём для снижения весовых характеристик прозрачной брони высоких классов защиты является использование в качестве лицевого слоя прозрачной керамики: монокристаллического лейкосапфира (оксид алюминия  $Al_2O_3$ ), поликристаллических оксинитрида алюминия γ-AlON и шпинели (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Эти материалы имеют близкую к алмазу твёрдость по шкале Мооса (порядка 8-9), что является весьма действенным при разрушении пуль с упрочнённым сердечником.

В настоящее время производство изделий из прозрачной керамики AION в России отсутствует.

Целью данной работы являлось исследование возможности получения высокопрочной прозрачной керамики ALON В рамках задания инвестиционного проекта «Разработка технологии И производства прозрачной бронекерамики ИЗ оксинитрида алюминия ALON» С использованием производственных мощностей ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» из порошка, полученного на предприятии «ИСМАН» с дополнительным введением «спекающих» агентов.

1

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рисунке 1 представлена технологическая схема получения высокопрочной прозрачной керамики из материала ALON с учётом наличия производственных мощностей ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ».



Рисунок 1 – Технологическая схема получения высокопрочной прозрачной керамики из ALON

## 1. Характеристики исходного порошка

На рисунках 2, 3 и 4 представлены структура, дифрактограмма и распределение частиц порошка γ-AlON, полученного на предприятии «ИСМАН», г. Черноголовка. Исследование структуры проводились на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU TESCAN, дифрактограмма получена с помощью дифрактометра D8 Discover, распределение частиц по размерам определено с помощью фотометрического седиментометра ФСХ-6.



Рисунок 2 – Структура порошка у-AlON



Рисунок 3 – Дифрактограмма порошка γ-AlON 3



Рисунок 4 – Распределение частиц исходного порошка у-AlON

# 2. Получения плотной керамики по рекомендованной технологической схеме

#### 2.1. Введение «спекающих» агентов, измельчение

Для улучшения процесса спекания в исходный порошок были введены добавки оксида иттрия (0,1 мас. %) и оксида лантана (0,05 мас. %). Равномерное смешивание порошков и одновременный их помол осуществлялся в вибрационной мельнице. Порошки загружались в металлический стакан мельницы, футерованный пластинами из  $Al_2O_3+0,3$  мас. % MgO. В качестве мелющих тел использовались шары из  $Al_2O_3+0,3$  мас. % MgO диаметром 10 мм. Помол порошков осуществлялся в течении 30 минут при соотношении: смесь порошков : мелящие тела : жидкость = 1 : 4 : 4.

Сушка суспензии проводилась в фарфоровой чашке в течение 3-х часов. После чего полученный порошок протирался через капроновое сито с размером ячейки 0,08 мм. Анализ размера частиц молотого порошка, проведенный с помощью фотометрического седиментометра ФСХ-6, показал, что средний диаметр частиц находится в пределах не более 5 мкм.

#### 2.2. Формование

Формование образцов осуществлялось на гидравлическом прессе ИП-2000 в металлической пресс-форме диаметром 38 мм с усилием прессования 200 Мпа (2000 кг/см<sup>2</sup>). Навеска порошка – 10 гр. Для исключения заклинивания порошка между внутренней поверхностью пресс-формы и пуансоном сопрягаемые металлические поверхности протирались олеиновой кислотой, которая удалялась из спрессованной порошковой заготовки отжигом в вакуумном сушильном шкафу при t =  $300^{\circ}$ C в течение 1 часа. Геометрические характеристики образца после прессования:

Диаметр образца – 38,15 мм;

Высота образца – 3,66 мм;

Вес образца – 9,1413 гр.;

Плотность образца -2,186 г/см<sup>3</sup>.

Теоретическая плотность керамики AlON – 3,7 г/см<sup>3</sup>

Относительная плотность сформованного образца – ~59%, что практически соответствует величине задания (60% от теоретической).

## 2.3. Спекание.

Кинетику спекания прослеживали на одном спрессованном образце при температурах 1800-1950°С с интервалом в 50°С. Спекание образца осуществляли в высокотемпературной вакуумной печи типа СШВЭ в среде азота с выдержкой 2 часа при максимальной температуре.

В таблице 3 представлены результаты спекания экспериментального образца.

Таблица 3

| Параметры                    | Температура спекания, °С |        |        |        |
|------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|
| образца                      | 1800                     | 1850   | 1900   | 1950   |
| Диаметр, мм                  | 33,45                    | 33,95  | 34,78  | 35,26  |
| Высота, мм                   | 3,48                     | 3,35   | 3,60   | 3,68   |
| Масса, г                     | 8,9826                   | 9,0012 | 9,0000 | 8,9941 |
| Гидростатическая             | 2,935                    | 2,97   | 2,63   | 2,50   |
| плотность, г/см <sup>3</sup> |                          |        |        |        |
| Относительная                | 79,6                     | 80,53  | 71,31  | 67,93  |
| плотность, %                 |                          |        |        |        |

Результаты спекания материала ALON при различной температуре

#### 2.4. Горячее изостатическое прессование

Горячее изостатическое прессование образца рекомендовано было проводить при температуре 1950°С в течение 20 часов в атмосфере азота при давлении 200 Мпа. Однако при наличии в прессуемом образце значительной пористости (~ 20÷30%) его прессование возможно проводить только в вакууме. Для этого образец помещали в чехол из сплава НБЦ-1 и проводили сварку в вакууме на электронно-лучевой сварочной установке. После чего зачехлованный образец помещали в установку горячего изостатического прессования и проводили его прессование по режиму:

Температура прессования - 1700°С;

Время прессования – 2 часа;

Давление прессования – 30 Мпа;

Среда прессования – вакуум.

Данные режимы прессования являются предельными для установки, имеющейся в ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ». После прессования металлический чехол удаляли с образца травлением в кислоте. Плотность и пористость образца определяли методом гидростатического взвешивания.

Характеристика образца: Истинная плотность – 3,13 г/см<sup>3</sup>; Относительная плотность – 84,87%; Общая пористость – 15,13%; Открытая пористость – 6,91%; Закрытая пористость – 8,22%.

7

## выводы

1. Проведена пооперационная технология по синтезу высокопрочной прозрачной керамики из γ-AlON согласно предложенного плана работ.

2. Получить высокопрочную прозрачную беспористую керамику из γ-AlON не удалось ввиду отсутствия технологического оборудования с требуемыми рабочими параметрами.

3. Полученные результаты на операциях помола, прессования, спекания и горячего изостатического прессования требуют дополнительных исследований для полного понимания физики процессов.

# ПРИЛОЖЕНИЕ Б (Справочное)

#### Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение инновационных технологий»

ИНН 5034044855, КПП 503401001, ОГРН 1125034003049 Юридический адрес: 142620, Московская область, Орехово-Зуевский район, г. Куровское, ул. Советская, д. 105, Телефон: 8 (495) 956 66 66

Исх. № 45.49.17-004 от «21» ОСТОДА 2017 года

Акт

#### об использовании экспериментальных результатов исследований Аконджаняна Т.Г., направленных на получение оксинитрида алюминия и керамики на его основе, выносимых на защиту кандидатской диссертации

000 «НПО ИT» рассмотрев результаты работы Акопджаняна Τ.Γ. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида алюминия в режиме фильтрационного горения при высоких давлениях азота» по разработке метода синтеза и получению керамики из оксинитрида алюминия (у-AlON) пришли к выводу, что выполненные исследования позволяют предложить энергоэффективный метод получения порошков AlON, пригодных для получения оптически прозрачной керамики. Благодаря свойствам у-AlON, перспективного для использования в качестве прозрачного средства защиты личного состава, расширяется сектор рынка с применением специальных средств защиты. Помимо носимых прозрачных защитных средств непрерывно возрастает рынок нецарапаемых оптических принадлежностей, применимых для личного состава (стекла для грязевых очков, противогазов, масок боевых пловцов, стекла приемоиндикаторов, компасов, часов и т.п.). Стоит отметить, что международные рынки личных средств защиты от высококинетических поражающих объектов удваиваются каждые 4 года. Полученные Акопджаняном Т.Г. в рамках диссертационной работы материалы по совокупности механических и оптических свойств отвечают предъявляемым требованиям. ООО «НПО ИТ» планирует использовать результаты данной работы в производстве изделий на основе CBC-ү-AlON.

Генеральный директор



А.В. Ходос