

Акопджанян Тигран Гагикович

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

Специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

**Научный руководитель**

**Боровинская Инна Петровна,**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения им.  
А.Г. Мержанова Российской академии наук

**Официальные оппоненты**

**Максимов Юрий Михайлович**  
доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки Российской  
федерации, Томский научный центр Сибирского  
отделения Российской академии наук, г. Томск  
Руководитель отдела структурной макрокинетики

**Лемперт Давид Борисович**  
кандидат химических наук, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики  
Российской академии наук, г. Черноголовка  
Заведующий лабораторией термодинамики  
высокотемпературных процессов

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 21 » февраля 2018 года в « 14.00 » на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при ФГБУН Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН РАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:

<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН РАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Высокотемпературная нитридная керамика занимает в настоящее время одно из ведущих мест среди материалов нового поколения для разных отраслей промышленности: электроники, радиотехники, авиационной, космической, оборонной промышленности. Основу этих материалов составляют нитриды и оксинитриды металлов и неметаллов, однофазные твердые растворы и композиционные материалы с тугоплавкими соединениями других классов (оксидами, карбидами, боридами и др.). Одним из перспективных материалов для создания поликристаллической керамики с высокими механическими и уникальными физико-химическими свойствами является оксинитрид алюминия с кубической кристаллической решеткой ( $\gamma$ -AlON). Он представляет собой твердый раствор в псевдо-бинарной системе  $x\text{AlN}-y\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\gamma$ -AlON оптически прозрачен в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектрах, в 4 раза прочнее закаленного стекла, на 15% прочнее шпинели алюмината магния, является самым твердым поликристаллическим прозрачным материалом. Использование 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  $\gamma$ -AlON может стать более доступным материалом, чем сапфир там, где требуются высокая твердость, трещиностойкость в совокупности с прозрачностью.

Известно несколько методов получения порошков  $\gamma$ -AlON для производства прозрачной керамики. К основным методам синтеза относятся прямая твердофазная реакция между  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере азота и карботермическое восстановление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере азота в присутствии сажи. Первый метод наиболее распространен, но требует очень чистого и мелкого порошка  $\text{AlN}$ , поэтому довольно дорогой. Второму методу присуще много факторов, влияющих на химический состав  $\gamma$ -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 высокотемпературный синтез (СВС). Как известно, методы получения СВС-нитридов и нитридной керамики основаны на экзотермических 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  $\gamma$ -AlON в режиме СВС осложнен низким тепловыделением в системе  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{N}_2$ , вызванным сильным разбавлением горючей составляющей. Некоторые исследователи изучали возможность синтеза  $\gamma$ -AlON методом СВС. Недостатком их экспериментов является, как правило, высокая загрязненность конечных продуктов непрореагировавшими реагентами, примесями других фаз, и побочными соединениями, связанная 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  $\gamma$ -AlON в режиме горения. Исследование сопряженных СВС процессов представляет самостоятельную научную задачу и слабо изучено в данный момент.

Как известно, метод СВС позволяет значительно упростить технологию получения порошков и материалов за счет упрощения используемого оборудования, снижения затрат на электроэнергию и уменьшения количества стадий. А совмещение СВС процессов с высокими давлениями реагирующего газа (азота) дают возможность проводить синтез оксинитрида алюминия при температурах выше температуры диссоциации продуктов горения ( $\geq 2500^\circ\text{C}$ ) 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 следующим проектам:

- Проект Программы 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»;
- Проект Программы 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».

**Целью диссертационной работы** является создание метода синтеза порошков оксинитрида алюминия кубической модификации ( $\gamma\text{-AlON}$ ) 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  $\gamma\text{-AlON}$  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  $\gamma\text{-AlON}$  в условиях химически сопряженных СВС процессов с участием перхлоратов калия и магния при высоких давлениях азота;
3. Определение оптимальных условий синтеза мелкодисперсного порошкового сырья для получения керамики на основе оксинитрида алюминия ( $\gamma\text{-AlON}$ );
4. Исследование возможности получения плотной керамики на основе СВС- $\gamma\text{-AlON}$ , 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. Исследование механических и оптических свойств полученной керамики.

**Научная новизна работы:**

1. Показана возможность синтеза оксинитрида алюминия  $\gamma\text{-AlON}$  при горении смеси алюминия с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения в режиме термического сопряжения СВС процессов. Установлено, что при термическом сопряжении СВС процессов состав и микроструктура продуктов горения зависит от

начального давления газа и состава высокоэкзотермичных смесей (количества горючей составляющей);

2. Установлена стадийность реакций при синтезе  $\gamma$ -AlON в условиях химического сопряжения СВС 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  $AlN-Al_2O_3$ , которым является  $\gamma$ -AlON;

3. Показано, что различный механизм действия энергетических добавок оказывает влияние на содержание азота в  $\gamma$ -AlON в зависимости от начального давления азота в пределах 10–60 МПа. 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  $\gamma$ -AlON от количества азота. С увеличением концентрации азота в материале происходит смещение параметра кристаллической решетки в сторону его увеличения с  $a=7.945$  до  $a=7,953 \text{ \AA}$ ;

5. Исследована возможность получения оптически прозрачной керамики из СВС оксинитрида алюминия. Получена керамика со светопропусканием, достигающим ~22% 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 СВС 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  $\gamma$ -AlON в полупромышленных масштабах;

2. Установлена возможность получения беспористой керамики из СВС-порошка при горячем прессовании при температуре 1700°C и времени выдержки 30 минут, а также показана возможность получения оптически прозрачной керамики из СВС-порошков при свободном спекании при температуре 1930°C 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, начальной пористости) на химический и фазовый составы, микроструктуру продуктов горения, размер частиц оксинитрида алюминия при термически сопряженных СВС процессах;

- Закономерности синтеза  $\gamma$ -AlON в режиме химически сопряженного СВС, результаты исследований влияния вида энергетической добавки, ее количества, и начального давления азота на фазовый состав, химический состав и микроструктуру продуктов горения;
- Результаты исследований по горячему прессованию СВС-порошков  $\gamma$ -AlON, результаты исследования механических и оптических свойств полученной керамики;
- Возможность получения оптически прозрачной поликристаллической керамики из СВС-порошка  $\gamma$ -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 научно-инновационная молодежная конференция «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, XIV и XV 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-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен краткий литературный обзор научных работ по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, методу фильтрационного СВС и СВС при высоких давлениях газа, т.н. СВС-газостатированию. Особое внимание уделено понятию сопряженных СВС процессов, в которых основная слабо экзотермическая реакция протекает одновременно с другой сильно экзотермической, специально вводимой в систему. Рассмотрены известные методы получения оксинитрида алюминия, отдельно рассмотрены традиционные печные методы, химические методы, способы получения  $\gamma$ -AlON методом СВС. Приведены некоторые химические и механические свойства порошков AlON и керамики на их основе

На основе литературного анализа показана актуальность разработки способа получения порошков  $\gamma$ -AlON методом СВС, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены характеристики используемого оборудования и сырья, методики исследования получаемых материалов и описание необходимого вспомогательного оборудования.

Эксперименты по синтезу оксинитрида алюминия в термически и химически сопряженных режимах выполнялись в СВС-газостатах объемом 4 л и 2 л, разработанных в ИСМАН. В экспериментах, описанных в диссертационной работе, начальное давление азота варьировалось от 5 до 100 МПа.

Для определения температуры горения и скорости распространения фронта горения использовали термопарный метод. Температуру горения определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5–ВР20 диаметром 100 мкм. Для защиты термопар от разрушения, участки, находящиеся в высокотемпературной зоне, покрывали обмазкой на основе нитрида алюминия. Изменения давления газа регистрировались датчиком КОРУНД-ДИ-001 с диапазоном до 160 МПа.

Для приготовления исходных шихтовых заготовок использовалась смесь порошков алюминия (марки АСД-4, ПАП-1), оксид алюминия (>5мкм), перхлораты магния и калия. В качестве химических печей использовались бор аморфный (А99), алюминий (АСД-4), кремний (Кр-00) и их нитриды, полученные методом СВС.

Процессы СВС проводились в атмосфере азота (чистота >99,6%). Процессы горячего прессования и спекания порошков СВС-AlON проводились в атмосфере азота повышенной чистоты (>99,99%).

Компоненты реакционной шихты смешивались в шаровых мельницах в барабанах из нержавеющей стали объемом 1 л в течение 4 часов. Для перемешивания использовались шары из нержавеющей стали диаметром от 10 до 20 мм. Смеси порошков засыпались в стаканы из графита или нитрида бора и помещались в СВС-газостат. Расположение смесей при сопряженном синтезе представлено на рисунке 1.

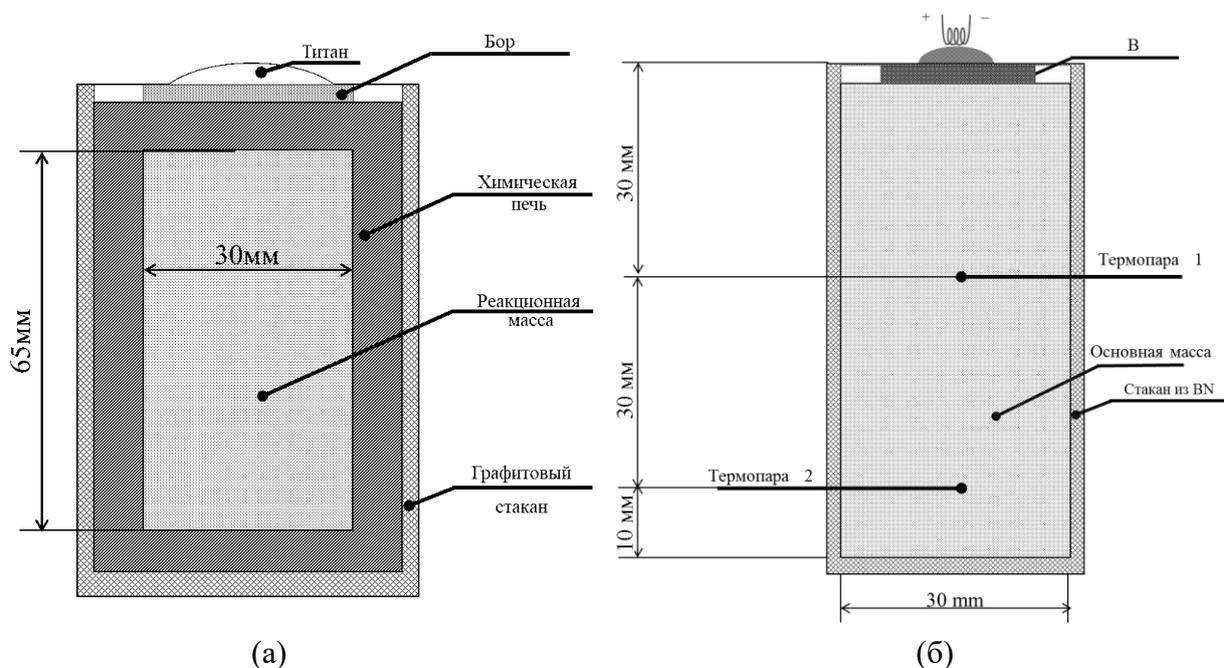


Рисунок 1 – Расположение смесей в стаканах (а) при термически сопряженном СВС синтезе, (б) при химически сопряженном СВС синтезе

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.

Продукты горения исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с применением  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Микроструктуру полученных материалов изучали на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 300 (EDS), Ultra Plus (INCA ENERGY 350) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM – 100СХ.

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

Измерения полной удельной поверхности проводились на автоматизированном приборе Sorbi-M по многоточечному методу БЭТ.

Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания.

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

Горячее прессование осуществлялось при давлении 50 МПа, температурах 1650–1750°C, 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). Образцы AlON помещали в тигли из нитрида бора, на дно которых был насыпан исходный порошок AlON. Спекание проводили при температуре 1930 °С в среде азота в течение 2–6 часов.

**В третьей главе** представлены результаты синтеза  $\gamma$ -AlON в термически сопряженном режиме.

Известно, что оксинитрид алюминия стоек к окислению на воздухе, в атмосфере аргона и вакууме только до 1200°C, в то время как температура синтеза составляет 1700°C и выше. Таким образом, выбор вариантов синтеза ограничен необходимостью наличия атмосферы азота. Для синтеза оксинитрида алюминия был выбран вариант азотирования алюминия в смеси с оксидом алюминия в атмосфере азота высокого давления. 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°C. 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 подогрева шихты и поддержания процесса азотирования в самораспространяющемся режиме, а также повышения температуры синтеза предложены два варианта: а) использование чисто термических сопряженных реакций горения; б) использование химически сопряженных реакций горения. При термически сопряженном синтезе осуществляется совместное горение слабоэкзотермических (акцептор) и сильноэкзотермических (донор) смесей реагентов, последняя из которых служит «химической печью» для переноса дополнительного тепла. В термически сопряженных системах реакционные смеси разделяются в пространстве, влияние сильноэкзотермической реакции осуществляется только посредством переноса тепла, каждая реакция в химическом отношении протекает независимо. В качестве реакций доноров при чистом термическом сопряжении были использованы сильноэкзотермические реакции азотирования бора, алюминия и кремния или их смесей с соответствующими нитридами.

В экспериментах с термическим сопряжением синтез оксинитрида алюминия осуществлялся из смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием 21% (масс.) алюминия.

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>, а также в соответствии с температурой плавления оксинитрида алюминия. 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>).

Количество горючей составляющей оказывает существенное влияние на температуру горения. При сопряжении с системой B–BN были исследованы смеси с 30, 50 и 100% содержанием бора. Исследования показали, что параметры горения химической печи оказывают значительное влияние на температуру горения смеси Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При начальном давлении азота 20 МПа и толщине химической печи, равной половине диаметра основной шихты, количество разбавителя также оказывает влияние на фазовый состав продуктов горения. На рисунке 2а изображены рентгенограммы продуктов горения, полученные при содержании в химической печи 30%, 50% и 100% (масс.) бора. В продуктах горения основной шихты (Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) образовались три фазы: AlON кубической модификации ( $\gamma$ -AlON), нитрид алюминия гексагональный и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> ромбоэдрической модификации. Повышение содержания бора в составе химической печи снижает интенсивность

пиков нитрида алюминия, увеличивая интенсивность пиков ромбоэдрического оксинитрида. Диаграмма состояния системы  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет сделать предположение о повышении температуры синтеза до  $1920^\circ\text{C}$  и выше (Рисунок 2б). Образование  $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$  происходит при повышении температуры до  $2000\text{--}2050^\circ\text{C}$ .

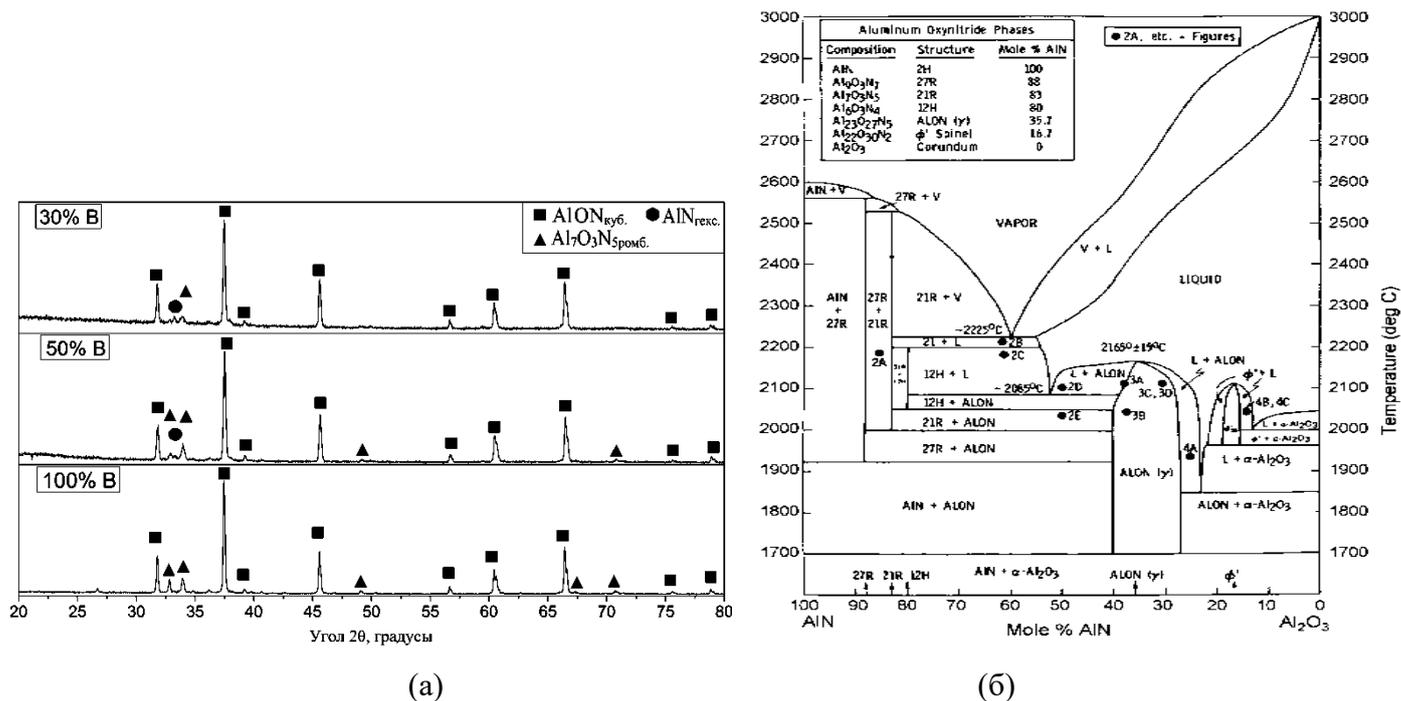


Рисунок 2 – (а) Дифрактограмма продуктов горения с различным содержанием бора и В/BN в химической печи; (б) диаграмма состояния системы  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Химический анализ данных продуктов горения показывает снижение общего содержания азота, а также азота в  $\gamma\text{-AlON}$ , с увеличением горючей составляющей в смеси донора, что связано с повышенной температурой и плавлением исходных реагентов и продуктов горения, вследствие чего возникают фильтрационные затруднения и доступ азота к зоне реакции снижается. Данное предположение подтверждается обнаружением оплавленных продуктов горения, полученных в опытах с химической печью из бора без разбавления. В процессе горения происходит усадка образца по высоте, связанная с высокой температурой горения смесей В–BN ( $\geq 3000\text{K}$ ). Плотность сгоревшего образца составляет  $3.02 \text{ г/см}^3$  (82% от теоретической). Также существенное влияние на содержание азота в  $\gamma\text{-AlON}$  оказывает увеличение количества бора в смеси В/BN, требующее больше азота для полного превращения. Ввиду того, что реакция азотирования бора проходит раньше, чем процесс азотирования алюминия в основной массе, а также ввиду того, что химическая печь находится снаружи образца, высокоэкзотермическая реакция обладает преимуществом в скорости азотирования, и азот фильтруется не только из объема реактора, но и из основной шихты. Необходимое количество азота в порых используемой химической печи для полного азотирования бора достигается при давлении азота в реакторе выше 60 МПа.

При повышении начального давления азота фазовый состав продуктов горения меняется незначительно. Химический анализ показал снижение содержания азота в  $\gamma\text{-AlON}$  и азотсодержащих примесях ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ ) с увеличением начального давления газа выше 20 МПа. По всей видимости, повышение начального давления азота увеличивает температуру горения смеси донора, что приводит к плавлению исходных компонентов смеси  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$  и снижает доступ азота в зону азотирования Al. Фазовый состав продуктов горения, полученных при использовании более тонкого слоя химической печи (1/3d), соответствует повышению температуры с увеличением начального давления:

обнаружено снижение интенсивности пиков нитрида алюминия и повышение интенсивности пиков  $Al_7O_3N_5$  на рентгенограммах.

Исследования микроструктуры продуктов горения показали, что состав смеси В/BN помимо влияния на состав продуктов горения оказывает значительное влияние на их микроструктуру.

На рисунке 3а показан общий вид продукта горения, полученного в условиях термического сопряжения с системой 30%B–70%BN из шихты состава 21 вес.% Al + 79 вес.%  $Al_2O_3$ . Основная масса состоит из агломератов с частицами размером 1-3 мкм. Отмечается укрупнение частиц и их уплотнение в поверхностном слое образца, по всей видимости, ввиду повышенной температуры в непосредственной близости к химической печи. Увеличение содержания бора в химической печи до 50% приводит к увеличению количества плотных агломератов (Рисунок 3б). Размер зерна в среднем достигает 10 мкм. Отмечается слоистая структура  $\gamma$ -AlON, толщина слоев в некоторых случаях достигает 20–30 нм (Рисунок 3в). Дальнейшее увеличение количества бора до 100% в составе химической печи приводит к частичному спеканию AlON и к размытию границ зерен (Рисунок 3д).

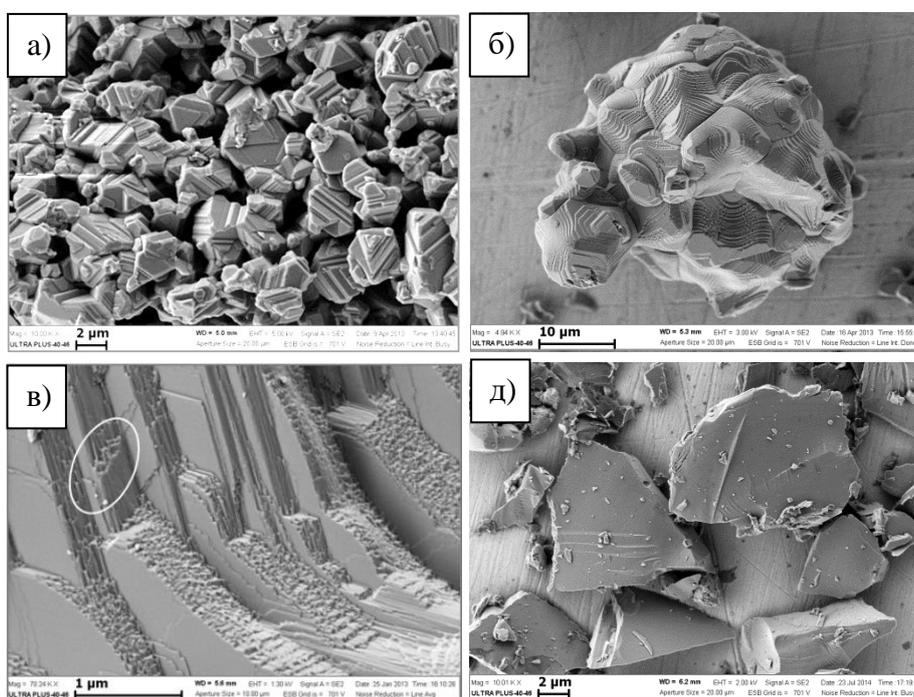


Рисунок 3 – Микроструктура продуктов горения в зависимости от количества горючей составляющей в смеси химической печи

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 рисунке 4б,в представлены картины фронта кристаллизации с выделившимися ромбоэдрическими кристаллами  $Al_7O_3N_5$  и гексагональными кристаллами, которые можно отнести к  $AlN_{\text{гекс}}$ .

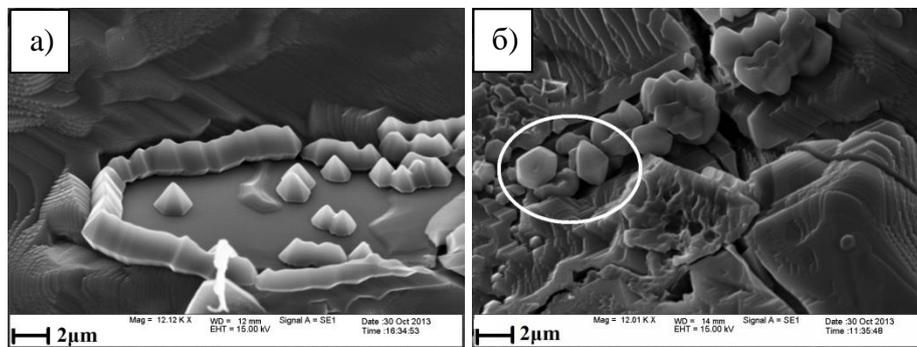
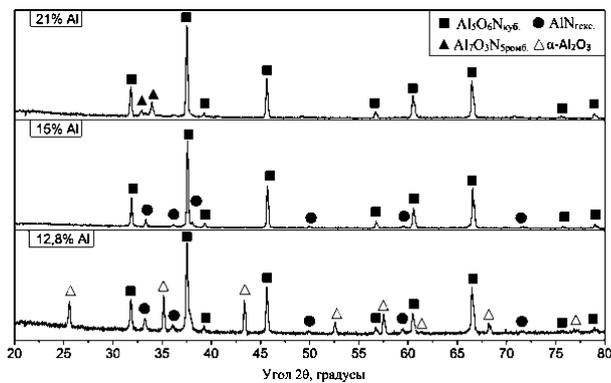
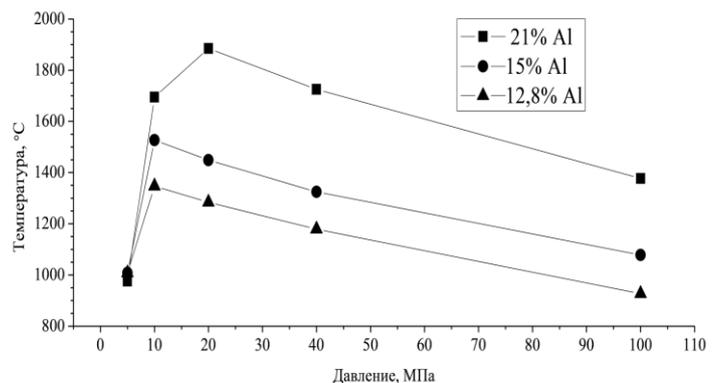


Рисунок 4 – СЭМ-изображение (а) «вытесненных» кристаллов примесей, (б) ромбоэдрический  $Al_7O_3N_5$  и гексагональный AlN

Наличие данных примесных фаз, а именно AlN и  $Al_7O_3N_5$  связано с избыточным количеством алюминия в исходной смеси. Снижение количества алюминия в основной смеси ( $Al+Al_2O_3$ ) до 15 % (масс.) показало уменьшение количества данных примесей. Рентгенофазовый анализ продуктов горения смесей с различным содержанием алюминия (21%, 15%, 12,8% масс.) в сопряжении с системой В/ВN в соотношении 50/50 % показывает, что количество алюминия в шихте оказывает значительное влияние на температуру синтеза, даже для систем, неспособных гореть в режиме СВС без дополнительного подвода тепла (Рисунок 5а). Термодинамический анализ свидетельствует о существенной зависимости температуры горения данных смесей от количества алюминия (Рисунок 5б). Наличие оксида и нитрида алюминия в продуктах горения смеси с содержанием алюминия в 12,8% говорит о недостаточном прогреве смеси.



(а)



(б)

Рисунок 5 – (а) Дифрактограммы продуктов горения с различным содержанием алюминия в шихте (21%, 15%, 12,8% масс. Al). (б) Расчетное изменение температуры горения шихты с различным содержанием алюминия (21%, 15%, 12,8% масс. Al)

Горение данной смеси в сопряжении с системой со 100%-ым содержанием бора при начальном давлении азота от 20 до 60 МПа позволило получить  $\gamma$ -AlON без примесей нитридов и оксидов алюминия (Рисунок 6). Продукт горения представлял собой спек плотностью  $3.3 \text{ г/см}^3$  (89% от теоретической).

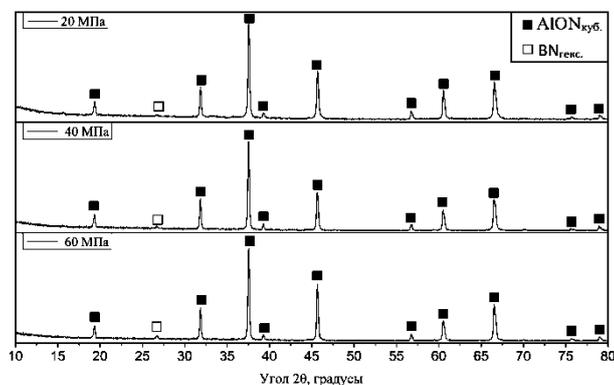


Рисунок 6 – Дифрактограммы продуктов горения смеси  $12,8\text{Al}+87,2\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных при сопряжении с химической печью 100% В при различных давлениях

Параметр кристаллической решетки оксинитрида алюминия, полученного в данных опытах, меняется от 7,942 до 7,947 Å в зависимости от давления, что соответствует составу  $\text{Al}_{2,85}\text{O}_{3,45}\text{N}_{0,55}$ .

Шлифы образцов полученных при 20, 40 и 60 МПа свидетельствуют об уменьшении размера пор с повышением начального давления (Рисунок 7). Метод СВС-газостатирования не исключает получения образцов, с плотностью близкой к теоретической, что открывает возможность одностадийного синтеза компактных материалов и изделий.

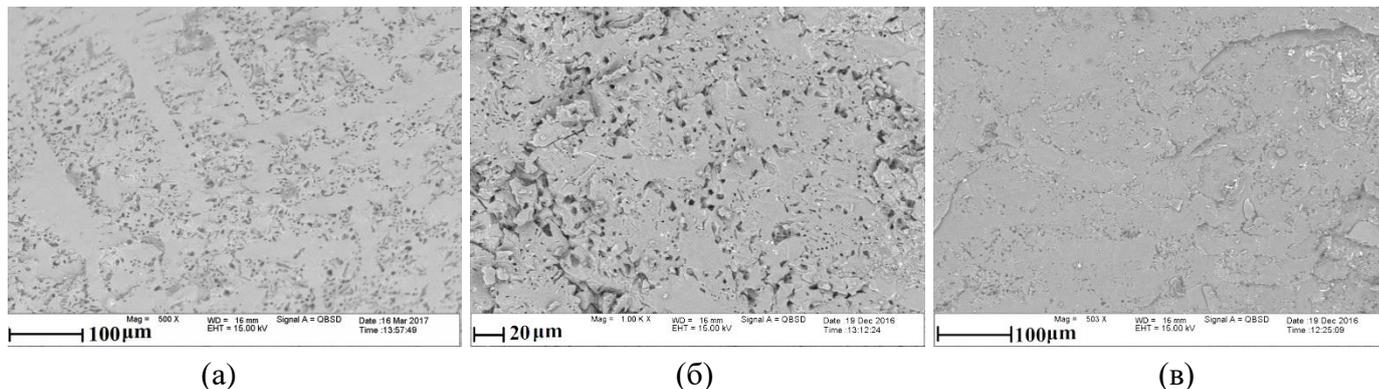


Рисунок 7 – СЭМ-изображение шлифов плотного материала из AlON, полученных при сопряжении с системой 100% В при давлении: а – 20МПа; б – 40МПа; в – 60МПа

В некоторых экспериментах рентгенофазовый анализ продуктов горения показал присутствие нитрида бора. Заметно, что интенсивность пиков нитрида бора усиливается с увеличением начального давления, что говорит о присутствии газофазных реакций образования. Это вызвано тем, что близкие к экстремальным условия проведения азотирования (высокие температуры горения порошков бора, алюминия и кремния, высокие скорости нагрева и др.) способствуют испарению реагентов и активизации газотранспортных реакций с переходом твердофазного механизма горения в газофазный или пар-газ, за счет летучих промежуточных продуктов азотирования и примесей. Об этом также говорят обнаруженные частицы нитрида бора с необычной морфологией в месте усадки основной шихты при давлении выше 40 МПа.

Рентгенофазовые исследования частиц, обнаруженных в месте усадки основной шихты показали, что основной фазой, присутствующей в виде нитей является гексагональный нитрид бора. На дифрактограммах продуктов горения, наблюдаются также небольшие пики оксида бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Появление оксида бора может быть связано с наличием тонких пленок  $\text{B}_2\text{O}_3$  на поверхности частиц исходного бора, а также с окислением бора кислородом, содержащимся в небольших количествах в газообразном азоте. На рисунке 8а представлена микроструктура продуктов горения бора. Особый

интерес представляет довольно большое скопление наночастиц BN в виде «ваты» с различной морфологией (нановискеры, нанопроволоки, отдельные нанопластины или сферические образования из очень тонких нанопластин). Подробное изучение разновидностей наночастиц нитрида бора с помощью просвечивающего микроскопа (ПЭМ) показало, что наряду с вышеперечисленными формами наночастиц в продуктах горения бора в газообразном азоте содержатся частицы в виде цилиндрических нанотрубок с характерными каналами, закрытыми или открытыми концами (Рисунок 8б) или ограненных форм (Рисунок 8в), различных масштабов от единиц до десятков нанометров.

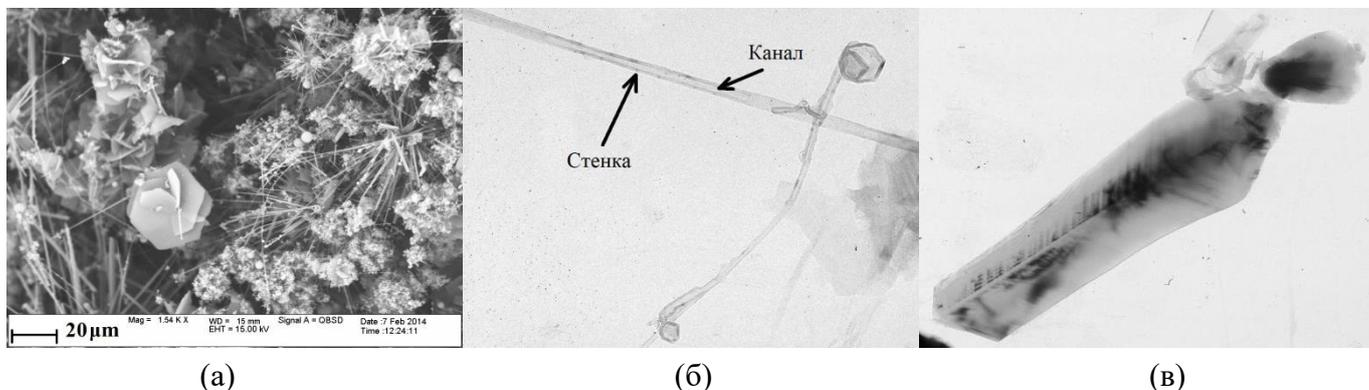


Рисунок 8 – (а) микроструктура продуктов горения бора, обнаруженных в месте усадки основной шихты, полученных при давлении выше 400 атм., ПЭМ изображения (б) цилиндрических и (в) ограненных нанотрубок нитрида бора ( $\times 40000$ )

Таким образом, метод СВС-газостатирования при использовании сопряженных процессов СВС позволяет получать наночастицы BN различной морфологии, в т.ч. и нанотрубки.

Исследования смеси алюминия и кремния с их нитридами в качестве реакций доноров тепла в термически сопряженном СВС показали, что фазовый состав продуктов горения акцептора ( $Al+Al_2O_3$ ) при сопряжении с системой  $Al-AlN$  сравним с фазовым составом, полученным при сопряжении с системой  $B-BN$ . 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 СВС-реакторах при температурах горения алюминия в газообразном азоте  $< 2500^\circ C$  (Рисунок 9а). Необычная структура частиц нитрида алюминия при использовании «химической печи»  $Al + AlN$  обнаруживается в реакционной массе  $AlON$  на границе между сильно- и слабоэкзотермическими смесями. Как видно из рисунка 9б, в этом случае частицы  $AlN$  представляют собой очень правильные четырехгранные призмы, которые могут относиться к другой модификации  $AlN$ , например,  $AlN_{куб}$ .

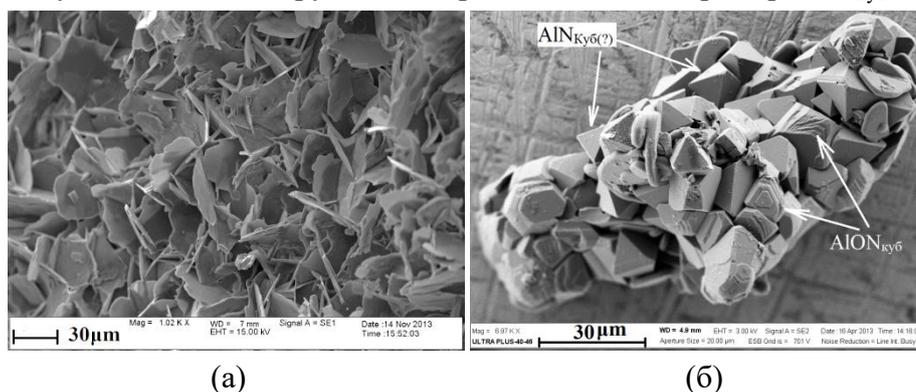


Рисунок 9 – СЭМ изображения (а) нитрида алюминия из химической печи и (б) в переходном слое

При использовании в качестве химической печи системы Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> состава 50/50 были обнаружены пики гексагонального оксинитрида алюминия Al<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Также обнаружены частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с необычной морфологией. Образование данных частиц наблюдалось при давлении 20 МПа и выше. Процесс образования наночастиц нитрида кремния из газовой фазы в данных условиях протекает настолько активно, что продукты азотирования в виде β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в значительном количестве проникают в зону азотирования основной реакционной массы. В данном случае можно, по видимому, рассматривать конечный полученный материал как композит, состоящий из оксинитрида алюминия и нитрида кремния (γ-AlON–β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). На рисунке 10 (а, б, в) представлены микроструктуры частиц нитрида кремния, полученных при горении в «химической печи» смесей Si + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в газообразном азоте при давлении газа 20 МПа, представляющих собой нанонити, спиралевидные жгуты и пучки нановолокон.

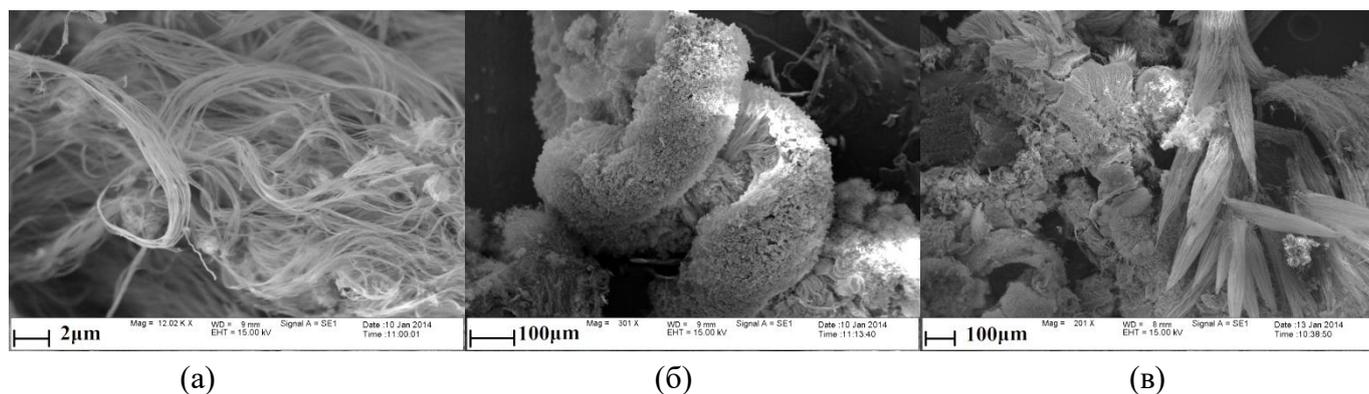


Рисунок 10 – СЭМ изображения продуктов горения химической печи из нитрида кремния

**В четвертой главе** приведены результаты синтеза γ-AlON в режиме химически сопряженных СВС процессов. В этом случае 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. В данном случае в качестве добавок были использованы перхлораты калия и магния, как окислители алюминия. Целью введения данных добавок было окисление алюминия с выделением тепла.

Исследования возможности горения смеси Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием алюминия 21% (масс.) при химическом сопряжении СВС процессов позволили установить, что при начальном давлении азота 20 МПа полное сгорание образца обеспечивается при содержании перхлората калия 7% (масс.) и выше. При 7% KClO<sub>4</sub> в смеси зафиксирована максимальная температура горения 1800 °С, отмечено ее повышение с увеличением количества добавки (Рисунок 11б). Повышение температуры горения с увеличением количества перхлората калия вызвано увеличением доли высокоэкзотермичной реакции окисления алюминия.

Исследования фазового состава продуктов горения смесей с различным содержанием KClO<sub>4</sub> показали наличие в продуктах горения смеси с 7% KClO<sub>4</sub> примесных фаз нитрида алюминия, оксида алюминия и хлорида калия (Рисунок 11а). Присутствие нитрида алюминия и оксида алюминия объясняется недостаточным прогревом смеси, образование твердого раствора не проходит в полной мере. С увеличением количества перхлората калия до 10% обнаружены только две примесные фазы, Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> и KCl. Присутствие оксинитрида алюминия ромбоэдрической модификации объясняется избыточным количеством азотируемого алюминия, что говорит о недостаточном количестве KClO<sub>4</sub>. Замечено снижение интенсивности пиков KCl с увеличением добавки, что связано с его частичным

испарением при высоких температурах синтеза (температура кипения KCl составляет 1420°C). При горении смеси с 14% перхлората калия, рассчитанной на получение чистого оксинитрида алюминия (35,7% AlN – 64,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мол.), 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°C составляет 56 г/100 мл.

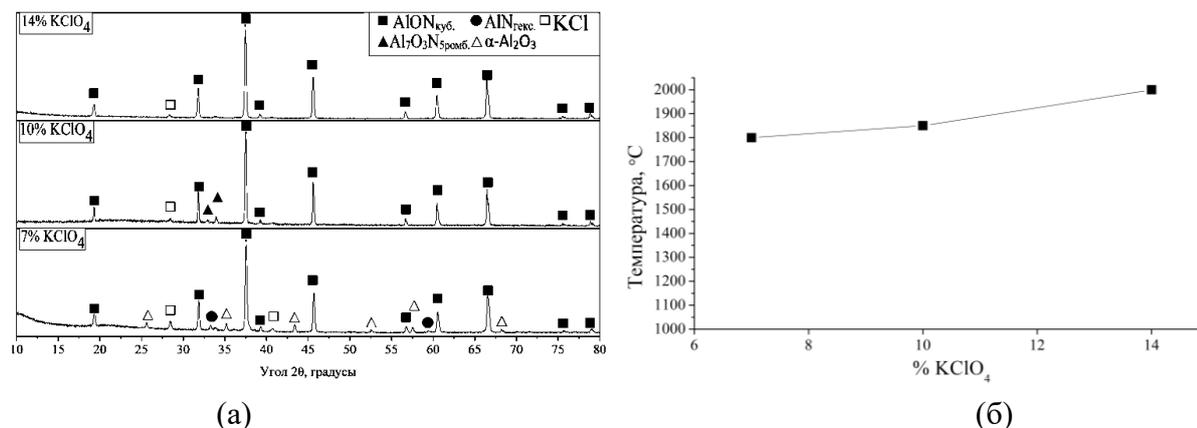


Рисунок 11 – (а) Эволюция фазового состава продуктов горения смесей с увеличением добавки перхлората калия, полученных при давлении 20 МПа, (б) Изменение температуры горения, с увеличением содержания KClO<sub>4</sub>

При использовании в качестве энергетической добавки перхлората магния, инициировать реакцию горения удалось при его содержании 3% (масс.) и выше. С увеличением количества перхлората магния при давлении 20 МПа наблюдаются изменения температуры горения и фазового состава продуктов горения (Рисунок 12а). В продуктах горения смеси с 3% содержанием Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были обнаружены оксид алюминия и нитрид алюминия, что свидетельствует о недостаточном прогреве смеси для образования γ-AlON. С увеличением количества перхлората магния до 7% наблюдается полное образование оксинитрида алюминия с небольшим количеством примесной фазы Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, что объясняется избыточным количеством азотируемого алюминия. Увеличение количества перхлората магния до 10% позволяет получить 100% выход оксинитрида алюминия за счет окисления избыточного алюминия. При горении смеси с 11,4% содержанием перхлората магния, соответствующей соотношению 35,7% AlN – 64,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол.), получена 100% фаза оксинитрида алюминия. Стоит отметить различные температуры горения в смесях с содержанием перхлората магния и калия, что может быть связано с различным механизмом действия данных добавок.

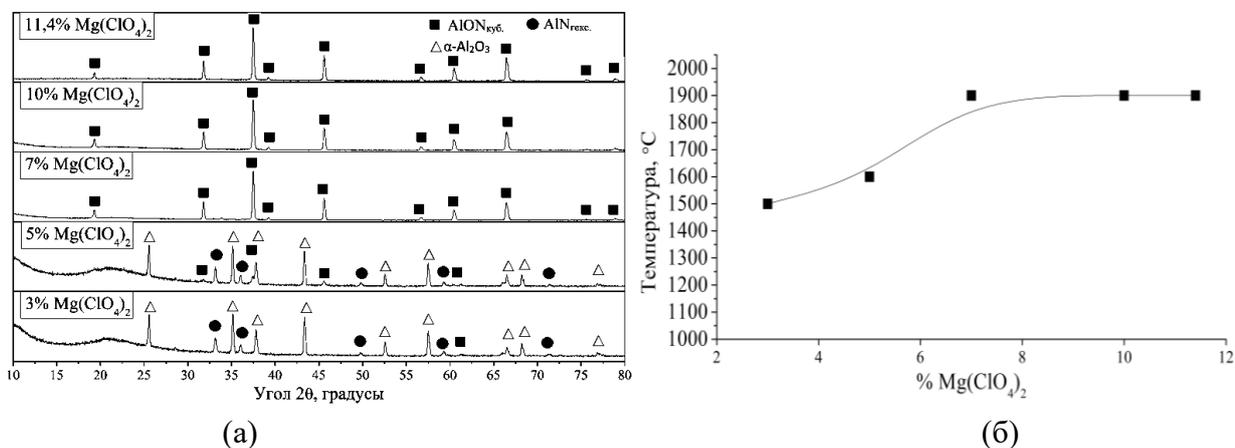


Рисунок 12 – (а) Эволюция фазового состава продуктов горения смесей с увеличением добавки перхлората калия, полученных при давлении 20 МПа, (б) Зависимость температуры горения от количества перхлората калия в шихте

Исследование составов, рассчитанных на получение  $\gamma$ -AlON с соотношением 35,7% AlN – 64,3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол.), а именно 21% Al+79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлением 14% KClO<sub>4</sub> или 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, показало существенное влияние начального давления азота на фазовый состав продуктов, температуру и скорость горения смесей в пределах от 5 до 80 МПа. Наблюдаемое снижение скорости горения в смесях с KClO<sub>4</sub> и снижение температуры в смесях с Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при давлении 5 МПа показывает, что азотирование алюминия оказывает влияние на параметры процесса. В интервале давлений 10–80 МПа температура горения остается неизменной в обоих случаях и находится в пределах 1900–1950 °С для смесей с KClO<sub>4</sub> и 1800–1850 °С для смесей Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Рисунок 13). Термодинамический анализ указывает на то, что максимальную температуру ограничивает плавление оксида алюминия. Снижение температуры горения с температуры плавления оксида алюминия (~2072 °С) до указанных выше значений, связано с эндотермическим образованием  $\gamma$ -AlON из смеси AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Несмотря на постоянную температуру, отмечено снижение скоростей горения с ростом давления. Данное явление связано с охлаждающим действием избыточного азота, что подтверждается снижением количества жидкой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ростом давления в термодинамических расчетах, снижение температуры должно произойти с дальнейшим увеличением давления. Также, снижение скоростей горения в обоих случаях может быть связано с подавлением испарения легкоплавких продуктов восстановления перхлоратов с увеличением давления.

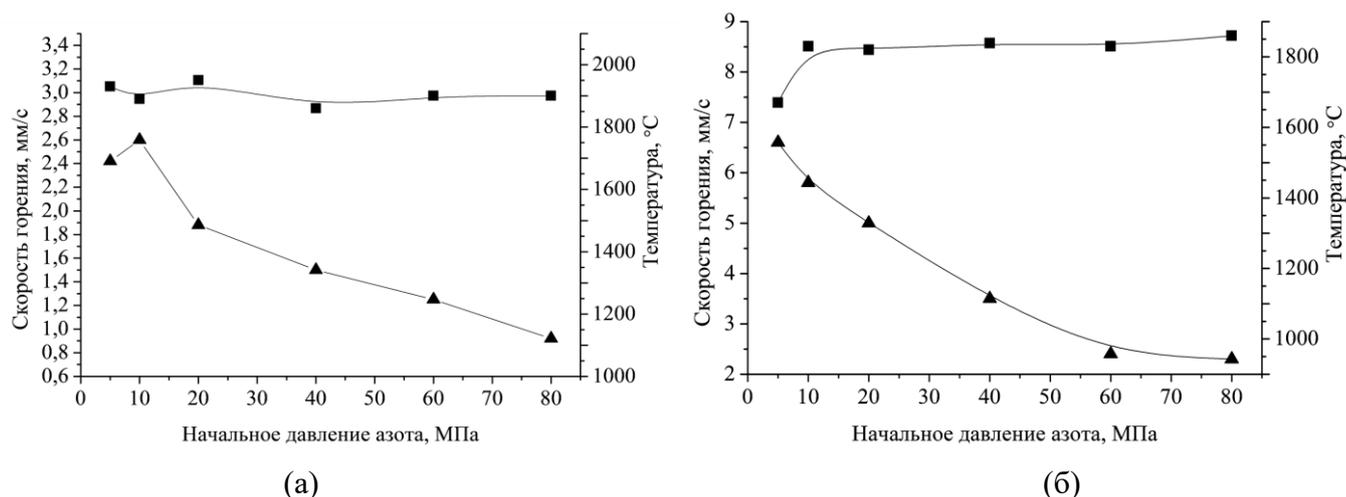


Рисунок 13 – Изменение температуры и скоростей горения шихты состава 21%Al+79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением (а) 14% KClO<sub>4</sub> и (б) 11,4% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в зависимости от начального давления газа

Рентгенофазовый анализ (РФА) анализ продуктов горения смесей с KClO<sub>4</sub> показал, что при начальном давлении от 10 до 60 МПа образуется однофазный  $\gamma$ -AlON (Рисунок 14а). При этом побочным продуктом также является KCl. Замечено увеличение количества хлорида калия с увеличением начального давления азота, что объясняется подавлением его испарения. Химический анализ указывает на увеличение количества хлора с увеличением начального давления газа. В интервале с 10 до 60 МПа наибольшее значение (2,2% Cl) получено при начальном давлении азота 60 МПа. Стоит отметить, что загрязнение продуктов горения примесью хлорида калия не представляет сложности, т.к. он легко отмывается в воде. Продукты горения смеси с Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при начальном давлении от 10 до 60 МПа представляют собой однофазный продукт ( $\gamma$ -AlON) (Рисунок 14б). Химический анализ показал максимальное содержание хлора  $\leq 0,15\%$  при начальном давлении 60 МПа, что говорит о более полном испарении хлорида магния в сравнении с хлоридом калия, что может быть связано с гигроскопичностью перхлората магния.

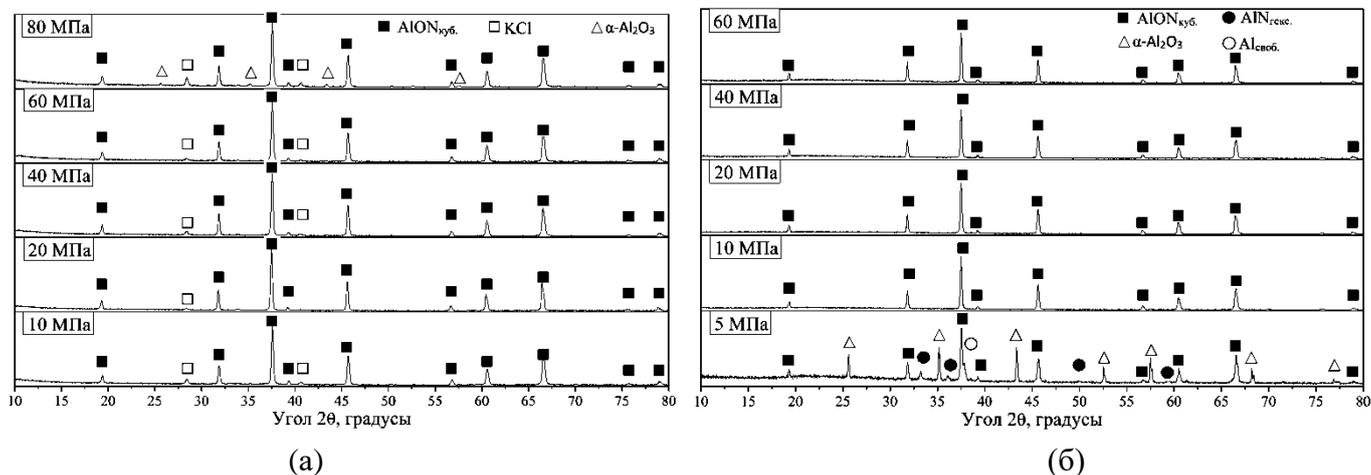


Рисунок 14 – Дифрактограммы продуктов горения, полученных при горении смеси с (а)  $Mg(ClO_4)_2$  и (б) 14%  $KClO_4$  при различных давлениях

Химический анализ продуктов горения по методам Дюма и Кьельдаля позволил определить влияние начального давления газа на содержание азота в оксинитриде алюминия (Рисунок 15). В случае с перхлоратом магния, с ростом начального давления в интервале от 10 до 60 МПа растет содержание азота в продукте горения. При использовании перхлората калия происходит увеличение содержания азота лишь до 20 МПа, в дальнейшем наблюдается снижение. По всей видимости, это объясняется различным механизмом действия добавок.

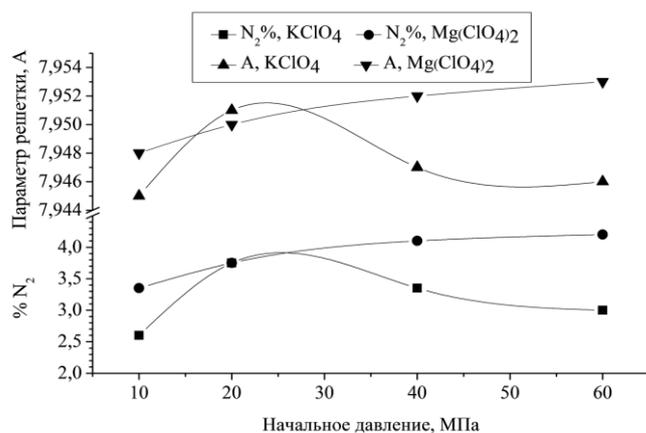


Рисунок 15 – Изменение содержания азота в  $\gamma$ -AlON а также изменение параметра кристаллической решетки в зависимости от начального давления реагирующего газа

Также данное явление может объясняться возникновением фильтрационных затруднений, связанных с подавлением испарения легкоплавких соединений, таких как  $KCl$ .

Установлена связь между параметром кристаллической решетки и количеством азота в продукте горения. Увеличение количества азота вызывает рост параметра кристаллической ячейки. Параметр ячейки  $\gamma$ -AlON, полученного из смеси с перхлоратом магния находится в пределах 7,948–7,953 А, в зависимости от начального давления газа, а в случае смеси с перхлоратом калия в пределах 7,945–7,951 А. РФА показал соответствие  $\gamma$ -AlON в пределах данных параметров кристаллической решетки составу  $Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$ .

Анализ микроструктуры продуктов горения показал, что, несмотря на близкие температуры горения, равные  $\sim 1900^\circ C$ , микроструктура продуктов горения значительно различается. Так, продукты горения, полученные из смесей с перхлоратом калия при давлении 10 МПа (Рисунок 16а),

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 магния обладают ярко выраженной слоистой структурой, зерна более огранные и обладают размерами 1–3 мкм, но тоже достаточно плотно упакованы (Рисунок 16б). Данные различия, по всей видимости, связаны с высокой температурой горения. С повышением давления до 20 МПа снижается плотность агломератов в обоих случаях (Рисунок 16 в,г). Размер зерен  $\gamma$ -AlON, полученного из смеси с  $KClO_4$  составляет 3–10 мкм, в то время как размер зерна  $\gamma$ -AlON, полученного из смеси с перхлоратом магния уменьшается до 1–3 мкм. С дальнейшим повышением давления существенных изменений не было замечено.

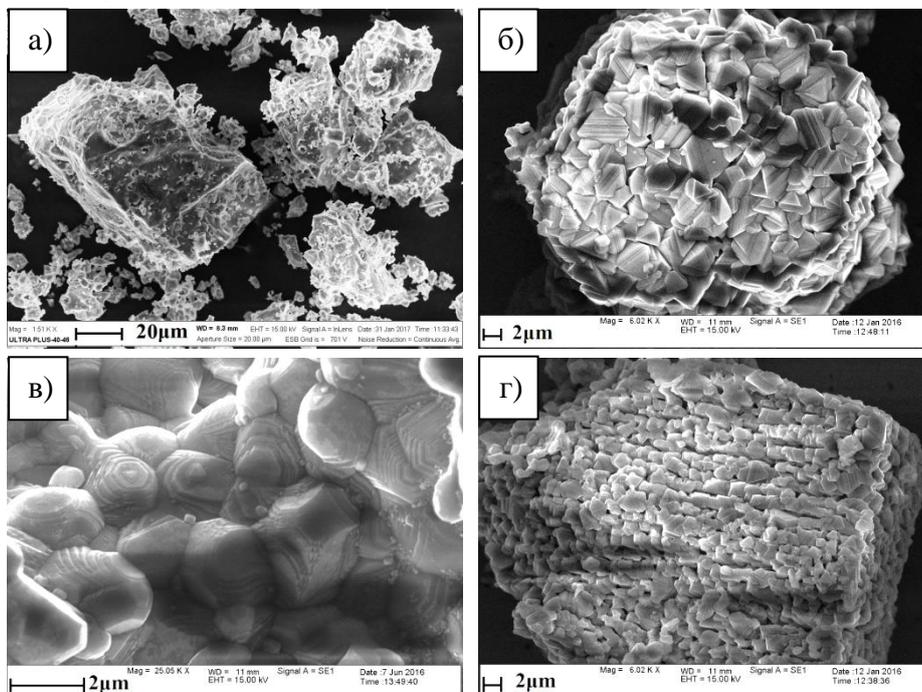


Рисунок 16 – Микроструктуры продуктов горения смесей с 14%  $KClO_4$  и 11,4%  $Mg(ClO_4)_2$ , полученных при (а,б) 10 МПа и (в,г) при 20 МПа

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 данного метода для получения порошков  $\gamma$ -AlON.

**В пятой главе** представлены результаты горячего прессования и спекания СВС-порошков  $\gamma$ -AlON. Горячее прессование осуществлялось в графитовых пресс-формах, в атмосфере азота при температурах 1650–1750°C с давлением прессования 50 МПа. Была исследована зависимость плотности горячепрессованных образцов, полученных с добавлением 0,1% оксида иттрия от температуры прессования, таблица 1.

Таблица 1

Зависимость плотность образцов от температуры и времени горячего прессования

Температура прессования, °C	Время выдержки, мин.	Плотность, кг/см <sup>3</sup>	Плотность, % от теоретической	Пористость, %
1650	30	3,64	98.3	1.6
1700	10	3,58	96.8	2.5
1700	30	3,69	>99.9	0.3
1700	60	3,69	>99.9	0.3
1750	30	3,69	>99.9	0.3

При температуре 1650°C были получены образцы с плотностью 3,64 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 98% от теоретической. Увеличение температуры с 1650°C до 1700°C и выше (до 1750°C) позволило 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 оказало существенное влияние на плотность образцов. Так, уменьшение времени выдержки с 30 до 10 минут при температуре 1700°C приводит к снижению плотности образцов до 96% от теоретической, с увеличением пористости до 2,5%.

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

Результаты исследования микротвердости горячепрессованных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Микротвердость ГП керамики из СВС-АЮН

Температура прессования, °С	Время выдержки, мин.	Плотность, % от теоретической	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> (нагрузка 0,2 кг)
1650	30	98.3	1680
1700	10	96.8	1350
1700	30	>99.9	1800
1700	60	>99.9	1780
1750	30	>99.9	1850

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>, что связано с загрязнением материала углеродом и нитридом бора в процессе горячего прессования, обусловленное технологией. По этой же причине наблюдаются низкие прочностные характеристики при измерении прочности на трехточечный изгиб и прочности на сжатие. Так нагрузка при изгибе равняется 206 МПа, а на сжатие 485 МПа, что несколько ниже литературных данных. Также сказывается наличие большого количества напряжений, некоторые образцы раскалывались на несколько частей без применения нагрузок. Отжиг образцов в атмосфере азота при температуре 1930°C в течение 2–8 часов подтверждает наличие большого количества примесного углерода в горячепрессованных образцах. В процессе отжига образовалось большое количество пор в объеме образца, а также на его поверхности, что привело к снижению механических характеристик 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 литературных значений 380 МПа. Помимо этого, отмечено изменение цвета образцов с черного до светло-серого цвета в процессе отжига. Отожженные образцы стали пропускать свет от сильного источника.

С целью исключения загрязнения образцов было проведено свободное спекание СВС-порошков без предварительного горячего прессования. Спекание проводилось в контейнере из нитрида бора, в печи с атмосферой азота, при температуре 1930°C с выдержкой 2, 4 и 6 часов. После шлифовки до толщины 1,2 мм и полировки были исследованы оптические свойства (Рисунок 17 а,б).

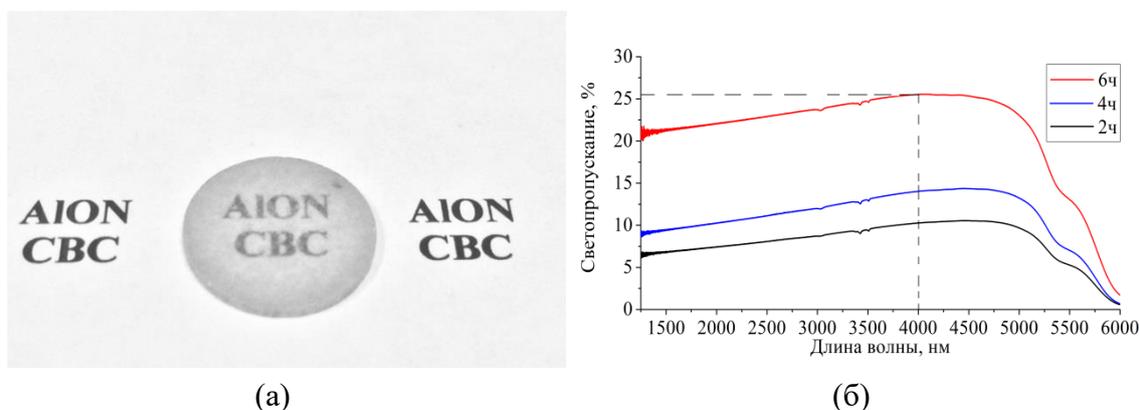


Рисунок 17 – (а) Фотография полированного образца (толщина 1,2 мм) из СВС  $\gamma$ -AlON спеченного при 1930°C, наложенного на текст, (б) светопропускание образцов в инфракрасном спектре

Образец, спеченный в течение 6 часов, показал светопропускание более 25% в инфракрасном спектре. Стоит отметить, 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.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Показана возможность синтеза оксинитрида алюминия  $\gamma$ -AlON при горении смеси алюминия с оксидом алюминия с содержанием горючей составляющей ниже концентрационного предела горения в режиме термического сопряжения СВС процессов. Установлено содержание азота 5–5,7% в оксинитриде и размер зерна, составляющий  $\sim 1$ –15 мкм, в зависимости от начального давления газа и количества горючей составляющей в высоко экзотермичной смеси системы В\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  $Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$ ;

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  $\gamma$ -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 при химически сопряженном синтезе показали, что при увеличении массы образца в 10 раз (до 400 грамм) фазовый состав и микроструктура

продуктов горения не изменяются, что открывает возможность промышленного использования метода химически сопряженного СВС для получения порошков  $\gamma$ -AlON;

7. Исследовано влияние температуры, времени выдержки и наличия спекающего агента при горячем прессовании СВС-порошков AlON. При температуре 1650°C со 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;

8. Определены оптимальные условия синтеза порошков оксинитрида алюминия, соответствующих требованиям, предъявляемым к 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 СВС-порошков  $\gamma$ -AlON. Свободное спекание СВС-порошков AlON при температуре 1930°C в течение 2–6 часов позволило получить керамику с >25% пропусканием света в среднем инфракрасном диапазоне (4000 нм). С увеличением времени выдержки наблюдается улучшение оптических характеристик, что свидетельствует об их возможном улучшении с дальнейшим увеличением времени выдержки;

10. Показана возможность плавления продуктов реакции и получения в условиях СВС-газостатирования в одну стадию спеченного  $\gamma$ -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 СВС 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, предложен механизм, связанный с испарением бора и оксида бора, а также с образованием газообразных В<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ВО, ВО<sub>2</sub> и их азотированием в газовой фазе;

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

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Borovinskaya I.P. Nanostructured particles of boron, aluminum, and silicon nitrides by thermally coupled SHS reactions of nitriding / Borovinskaya I.P., Akopdzhanyan T.G., Chemagina E.A. // Int. J. of Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2016. – Т. 25. – №. 2. – С. 119-124.
2. Боровинская И.П. Структуро-и фазообразование продуктов горения при синтезе  $\gamma$ -AlON в режиме СВС-газостатирования / Боровинская И.П., Акопджаниян Т.Г., Игнатьева Т.И., Чемагина Е.А. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – №. 3. – С. 23-30;

3. Akopdzhanyan T.G. Aluminum oxynitride by SHS under high pressure of nitrogen gas / **Akopdzhanyan T.G.**, Borovinskaya I.P., Chemagina E.A. // Int. J. of Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2017. – Т. 26. – №. 2. – С. 110-114;
4. Borovinskaya I.P. Structure and phase formation of combustion products during the synthesis of  $\gamma$ -AlON in self-propagating high-temperature synthesis / Borovinskaya I.P., **Akopdzhanyan T.G.**, Ignatieva T.I., Chemagina E.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Т. 58. – №. 4. – С. 405-410;
5. Akopdzhanyan T.G. AlON Powders by SHS under Nitrogen Pressure with  $\text{KClO}_4$  as a Booster / **Akopdzhanyan T.G.**, Borovinskaya I.P. // Int. J. of Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2017. – Т. 26. – №. 4. – С. 244-247;
6. Акопджанян Т.Г. Структуро- и фазообразование СВС-продуктов при горении сопряженных систем на основе алюминия и бора в газообразном азоте высокого давления / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П., Чемагина Е.А. // Сборник материалов 5 Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль. – 2014. – С.302-303;
7. Akopdzhanyan T.G. Phase and structure formation of combustion products at  $\gamma$ -AlON synthesis with thermal conjugated reactions of boron, aluminum and silicon combustion in gaseous nitrogen / **Akopdzhanyan T.G.**, Borovinskaya I.P. // Book of abstracts IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015”, Saint Petersburg. – 2015. – С. 15-16;
8. Акопджанян Т.Г. Зависимость состава и структуры продуктов горения при термически сопряженном синтезе  $\gamma$ -AlON и нитрида бора / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П. // Материалы конференции VI Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» г. Тамбов. – 2015. – С.100;
9. Акопджанян Т.Г. Состав и структура продуктов горения при синтезе  $\gamma$ - AlON с использованием энергетической добавки / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П. // Сборник тезисов XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г.Черноголовка. – 2015. – С.67;
10. **Акопджанян Т.Г.** Зависимость состава и структуры продуктов горения при термически сопряженном синтезе  $\gamma$ -AlON и нитридов алюминия и бора // Сборник материалов XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), г.Москва. – 2015. – С. 193;
11. Акопджанян Т.Г. Синтез  $\gamma$ -AlON в режиме СВС при высоких давлениях азота / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П. // Сборник тезисов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, г. Москва. – 2016. – С. 9;
12. Акопджанян Т.Г. Синтез  $\gamma$ -AlON методом СВС при высоких давлениях газа в присутствии добавки  $\text{KClO}_4$  / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П. // Сборник тезисов XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г. Черногловка. – 2016. – С.95;
13. Акопджанян Т.Г. Получение плотных керамических материалов на основе СВС  $\gamma$ -AlON / **Акопджанян Т.Г.**, Рупасов С.И., Боровинская И.П., Левашов Е.А. // Сборник тезисов Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», г. Черногловка. – 2017. –С.54;
14. Акопджанян Т.Г. Синтез оксинитрида алюминия в режиме сопряженных СВС процессов / **Акопджанян Т.Г.**, Боровинская И.П. // Сборник тезисов XV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г.Черноголовка. –2017. – С.148.