

*На правах рукописи*



**КОНДРАТЬЕВА**  
Людмила Александровна

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ  
ПОРОШКОВ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN  
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ**

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

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ**  
**на соискание ученой степени**  
**доктора технических наук**

Самара – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Научный консультант: **Бичуров Георгий Владимирович**  
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ)

Официальные оппоненты: **Зиятдинов Мансур Хузиахметович**  
доктор технических наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики Томского государственного университета (НИИ ПММ ТГУ)

**Ильин Александр Петрович**  
доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (НИ ТПУ)

**Ситников Александр Андреевич**  
доктор технических наук, профессор, директор Инновационно-технологического центра, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ им. И.И. Ползунова)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Защита состоится: 28 сентября 2018 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.217.01 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.01 по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.217.01,  
кандидат технических наук



Д.А. Майдан

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние годы в разных областях материаловедения большое внимание уделяется новому классу материалов – наноматериалам, а среди них – нанопорошкам химических соединений, в том числе нитридам, частицы которых – это сверхмелкозернистые кристаллические или аморфные образования размером  $\leq 100$  нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9}$  м). Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами: многокомпонентную керамику, металлокерамику, а также катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, добавки к смазочным материалам, магнитные жидкости, магнитные носители информации, модификаторы порошков, абразивы т. д. По мере выполнения фундаментальных и прикладных исследований этот перечень быстро расширяется. Основные достижения и особенно, перспективы использования нанопорошков, связаны с созданием новых технологий получения порошков с «особыми» свойствами, например, такими как: очень низкие температуры спекания (менее  $100$  °С), высокая химическая активность, наличие избыточной (запасенной) энергии.

Нанопорошковые нитридные композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  получают как *ex-situ* механическим смешиванием готовых нанопорошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{BN}$ , так и *in-situ* образованием наночастиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$  и/или  $\text{BN}$  за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси. Однако простое механическое смешивание порошков не всегда позволяет достичь равномерного распределения наночастиц и после спекания материал может получиться анизотропным, пористым, с невысокой прочностью. Более равномерное распределение достигается в случае применения *in-situ* методов с образованием наночастиц за счет химических реакций из прекурсоров внутри объема композита.

Одним из перспективных *in-situ* методов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) под руководством академика Мержанова А.Г. и профессора Боровинской И.П. В режиме классического СВС с азотированием при горении порошков в газообразном азоте возможно получение нитридных композиций. Однако, конечный продукт не являлся наноразмерным и представлял собой не смесь нитридов, а бинарные соединения, например «титан-бор». Чтобы разделить частицы титана и бора в исходной шихте СВС, необходимо в нее вводить какие-либо инертные тугоплавкие добавки или компоненты целевой композиции, но это снижает выход и качество получаемого продукта.

Применение в процессах СВС неорганических азидов (СВС-Аз) как вспомогательной добавки к основным реагентам – чистым порошкам азотируемых элементов, являющиеся дополнительным источником азотируемого элемента, приводило к повышению качества и дисперсности порошковых нитридных композиций. Однако, нанопорошковые нитридные композиции в режиме СВС-Аз в системе «азотируемый элемент - азид натрия - галоидная соль азотируемого элемента» получены не были.

Известно, что переход от элементных порошков к прекурсорам – химическим соединениям, содержащим азотируемый элемент, является одним из приемов уменьшения размера синтезируемых порошков в СВС. Поскольку использование прекурсоров, с одной стороны, приводит к удешевлению компонентов исходной шихты (особенно, по бору), а, с другой стороны, азотируемый элемент, образованный из галогенида, является весьма активным, так как не имеет оксидной пленки. Поэтому весьма перспективным видится использование для получения нанопорошков нитридов и их композиций в качестве основных реагентов не элементных порошков, а их прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов в системах «галоидные соли азотируемых элементов - азид натрия».

Таким образом, исследование и разработка процесса СВС-Аз с использованием галоидных солей азотируемых элементов в качестве основных исходных реагентов для получения нанопорошковых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  высокого качества является актуальной задачей.

Работа выполнялась по госконтракту № 01.051.11.2776 «Разработка азидной технологии синтеза нанопорошков нитридов и нитридных композиций в режиме горения и участие в разработке технологии СВС-компактирования» (2004-2006 гг.); по госконтракту № 02.467.11.2003 «Разработка и освоение эффективной азидной СВС-технологии получения нанопорошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  для использования их в технологиях получения ФГМ» (2005-2006 гг.); по проекту РФФИ № 07-08-96619-р «Разработка научных основ получения наноразмерных порошков тугоплавких нитридов в режиме горения» (2007-2008 гг.); по проекту «Исследование процесса образования наноструктурированных порошков нитридов при горении смесей «галогенид азотируемого элемента – азид натрия» (код проекта 2483) (2009-2011 гг.) аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 годы Рособразования; по темам № 907/09 «Разработка научных основ получения наноразмерных порошков тугоплавких нитридов в режиме горения» (2009 г.) и № 500/09 «Исследование закономерностей и условий образования нановолокон нитридов алюминия и кремния в процессах СВС с использованием азиды натрия» (2009-2010 гг.); по проекту «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме горения» (код проекта 1583) (2014-2016 гг.) в рамках базовой части Государственного задания на НИР ФГБОУ ВО «СамГТУ».

**Объект исследования** – технология СВС-Аз для синтеза ультрадисперсных и наноразмерных порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$ , полученных из систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия», с использованием азиды натрия в качестве азотирующего элемента и галоидных солей, являющихся прекурсорами элементов Si, Ti, Al, B.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы, нитридообразование, механизм химической стадийности, формирование дисперсности, фазового состава и структуры синтезированных нитридных композиций, получаемых в результате синтеза исследуемых СВС-систем.

**Цель работы.** Разработка научных основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$  с применением азиды натрия и галоидных солей элементов Si, Ti, Al, B в качестве основных прекурсоров этих элементов и исследование фазового состава и структуры синтезируемых продуктов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Анализ накопленного экспериментального материала в области получения микро- и наноразмерных порошков нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  и нитридных композиций на их основе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$ , синтезированных с использованием прекурсоров – галоидных солей обоих азотируемых элементов:  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

2. Выбор оборудования и методик проведения синтеза и исследования продуктов - микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$ , полученных из систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия».

3. Термодинамический расчет максимальной температуры горения и равновесного состава продуктов реакции взаимодействия азиды натрия с галоидными солями азотируемых элементов, а также азотирования элементов, с целью выявления рациональных в термодинамическом отношении условий осуществления данных процессов.

4. Исследование закономерностей горения систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия» с целью определения рациональных условий получения и систем для синтеза микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$ .

5. Идентификация физико-химических механизмов взаимодействия исходных компонентов в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридных композиций на основе исследования промежуточных продуктов горения.

6. Установление взаимосвязи микроструктурного и фазового состава продуктов синтеза с технологическими параметрами процесса СВС.

7. Разработка практических рекомендаций по организации технологического процесса производства микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций в режиме СВС-Аз.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что использование в качестве исходного реагента не элементных порошков кремния, титана, алюминия или бора, а их химических соединений в виде галоидных солей в системах «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия» позволяет получить в процессе СВС-Аз наноразмерные порошковые нитридные композиции. Это происходит за счет образования в процессе синтеза большого количества газообразных продуктов, что приводит к разрыхлению реакционной массы и конечных продуктов, не давая им спекаться, и тем самым позволяя получать порошкообразные наноматериалы с размером частиц от 50 нм сразу же после сжигания.

2. Установлено, что использование в процессах горения твердых азотсодержащих соединений (галоидных солей и азидов натрия) позволяет достичь высокой концентрации реагирующих веществ в зоне синтеза, в результате чего фильтрационный подвод газа не лимитирует процесс азотирования, и целевые продукты синтеза представляют собой микро- и наноразмерные порошки нитридных композиций с высокой степенью превращения, и соответственно, чистоты.

3. Установлены закономерности горения азидных систем СВС и синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  из систем «азотируемый элемент - галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия». Выявлена непосредственная связь между составом исходной смеси и фазовым составом, структурой продуктов синтеза.

4. Определены механизмы химических реакций образования микро- и наноразмерных нитридных композиций из рациональных систем « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ », « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ », « $3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ » и « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ ».

5. Исследовано структурообразование конечных продуктов рациональных систем. Установлено, что конечный порошковый продукт состоит из субмикроразмерных равноосных, сферических, пластинчатых и волокнистых частиц среднего размера 150-250 нм с отдельными наночастицами среднего размера которых составляет 70-100 нм или микрочастицами - 400-500 нм, в отличие от морфологии и структуры исходных компонентов систем, представляющих собой смесь крупных агломератных частиц размером более 10 мкм.

**Достоверность научных результатов работы** обусловлена тем, что были использованы сертифицированные приборы для оценки температуры и скорости горения исследуемых образцов, рентгенофазового состава, морфологии и размера частиц конечного синтезированного продукта, а также аттестованные физические методы исследования: термопарные методы измерения параметров синтеза с применением аналого-цифрового преобразователя; рентгенофазовый анализ и растровая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом конечного синтезируемого продукта. Была сделана адекватная постановка задач и способов их решения. Достоверность термодинамических расчетов обусловлена использованием компьютерных технологий и корректной постановкой

задачи. Достоверность экспериментальных данных обеспечена применением статистической обработки результатов большого количества экспериментов.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

1. Доказана принципиальная возможность использования в качестве основных шихтовых материалов для получения нитридных композиций в режиме СВС-Аз прекурсоры Si, Ti, Al и B в виде галоидных солей.

2. Выявлены структуро-фазовые особенности синтезированных продуктов, позволяющие рекомендовать режимы получения микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций методом СВС-Аз с необходимой структурой и химическим составом.

3. Определены рациональные системы для синтеза и разработаны технологические схемы процессов получения микро- и нанопорошков нитридных композиций без побочных продуктов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  и композиций, в составе которых содержится галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и кремний:  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$  по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

4. Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства опытных партий порошков нитридных композиций в системах «элемент - азид натрия - галогенид» и «галогениды элементов – азид натрия» по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства. Даны рекомендации по утилизации отходов технологии СВС-Аз.

5. Построены физико-химические модели (механизмы реакций) получения нитридных композиций из рациональных систем « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ », « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ », « $3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ » и « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ ».

### **Реализация результатов диссертационных исследований**

1. Полученные микро- и нанопорошки нитридных композиций на основе нитридов TiN, BN, AlN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  могут быть использованы для спекания соответствующих композиционных керамических наноструктурных материалов с хорошей обрабатываемостью, меньшей хрупкостью и меньшими температурами при спекании по сравнению с однофазными керамическими материалами из этих нитридов

2. Организовано опытное производство микро- и нанопорошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ ,  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$  на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» (г. Самара, Россия).

3. Организации, заинтересованные в процессах и продуктах СВС-Аз: Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-производственный ракетно-космический центр «ЦСКБ-Прогресс» (г. Самара, Россия); ОАО «Самарский научно-технический комплекс «Двигатели НК»; НИИ технологии и проблем качества при Самарском государственном аэрокосмическом университете; НПО «Комполит» (г. Королев, Московская область, Россия); НПО порошковой металлургии (г. Минск, Беларусь); Международный исследовательский центр порошковой металлургии и новых материалов (г. Хайдарабад, Индия).

4. Полученные научные результаты были использованы при подготовке учебных пособий и учебно-методических материалов для проведения занятий по курсам «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», «Материалы СВС и их применение», «Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» г. Самара.

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

1. Результаты термодинамического анализа образования нитридных композиции из систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» и «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия».

2. Закономерности горения исходных систем для получения наноразмерных порошковых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ .

3. Результаты экспериментальных исследований и механизм горения экзотермических смесей, содержащих галогидные соли, являющиеся прекурсорами азотируемых элементов Si, Ti, Al, B и азид натрия.

4. Физико-химические процессы, сопровождающие процесс азотирования и определяющие фазовый состав и структуру продуктов синтеза.

5. Химические модели процессов нитридообразования композиций при азотировании систем по азидной технологии СВС.

6. Новые технологии промышленного синтеза микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ ,  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ .

В совокупности перечисленные положения составляют новые научные представления о закономерностях и механизмах процессов образования наноразмерных порошковых нитридных композиций по азидной технологии СВС.

**Личный вклад автора.** В диссертационной работе обобщены научные результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве в лабораториях кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет». Автор работы внес определяющий вклад в постановку задач исследования, выбор направлений и методов исследований, в выбор составов для получения нитридных композиций, в проведении экспериментальной части работ, анализ и интерпретацию полученных результатов. Автором выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по организации процесса получения нитридных композиций. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами статей.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на различных конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении» (Самара, 2008, 2011, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017), Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (Липецк, 2010, 2012); V Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («Композит-2010») (Энгельс, 2010); I Всероссийской научно-практической конференции «Научно-практические аспекты развития современной техники и технологий в условиях курса на инновации» (Санкт-Петербург, 2010); Всероссийской (инновационной) молодежной научной конференции «Металлургия и новые материалы» (Самара, 2010); II Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2011); Международной научно-практической конференции «Современные инновации в науке и технике» (Курск, 2011); Международной научно-практической конференции «Техника и технологии: пути инновационного развития» (Курск, 2011); Научно-практической конференции «Современные материалы, техника, технология» (Курск, 2011, 2012, 2015, 2016, 2017); XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2012); Всероссийской с международным участием заочного научного форума студентов, магистрантов, аспирантов «Наука в исследованиях молодых» (Новосибирск, 2012); VIII Международной научно-практической конференции «Wyksztalcenie I nauka bez granic-2012» (Польша, 2012); Международной молодежной научной конференции «Поколение будущего: Взгляд молодых ученых» (Курск, 2012, 2013); X Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» (Курск, 2013); Международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе» (Уфа, 2013);

Международной молодежной научной конференции «Будущее науки – 2013» (Курск, 2013); II Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2013» (Казань, 2013); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2013) (Новосибирск, 2013, 2014); Международной научно-технической конференции «Безопасность и проектирование конструкций в машиностроении и строительстве» (Курск, 2013); III Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (Курск, 2013); II Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (Грозный, 2013); II Международной научно-технической конференции «Качество в производственных и социально-экономических системах» (Курск, 2014); Конференции «Power Metallurgy: Its Current Status and Future» («Порошковая металлургия: современное состояние и будущее») (Киев, 2014); IV Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях» (Курск, 2014); Международной научно-практической конференции «Наука и современность» (Уфа, 2014); Международной молодежной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы» (Курск, 2014, 2015); I Международной научной конференции молодых учёных «Электротехника, энергетика, машиностроение» (Новосибирск, 2014); IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ–2015) (Томск, 2015); VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая» (Кемерово, 2015); Международной научно-практической конференции «Достижения и проблемы современной науки» (Уфа, 2015); VII Международной научно-практической конференции «Современные концепции развития науки» (Уфа, 2015); VII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы технических наук» (Уфа, 2015); Международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации» (Стерлитамак, 2015, 2017); Международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации» (Челябинск, 2015); Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (Стерлитамак, 2015); Международной научно-практической заочной конференции «Современное научное знание: теория, методология, практика» (Смоленск, 2015); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» (Самара, 2016); Международной научно-практической конференции «Новая наука: современное состояние и пути развития» (Стерлитамак, 2016); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке нового времени» (Курган, 2016); Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (Сургут, 2016); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки» (Тамбов, 2016); XVI Международной научной конференции «Тенденции развития науки и образования» (Самара, 2016); III Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего» (Кемерово, 2016); XIV Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: актуальные теории и концепции» (Москва, 2016); Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: история и современность» (Вологда, 2016); Конференции «Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты» (Пермь, 2016); XIV всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г.Мержанова (Черноголовка, 2016); Международной научно-практической конференции «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов» (Курск, 2016); Международной научно-практической конференции НИЦ «Поволжская научная корпорация» «Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований» (Самара, 2016); Международной научно-практической конференции «Материалы и методы инновационных исследований и разработок» (Екатеринбург, 2017);

Международной научно-практической конференции «Инновационные механизмы решения проблем научного развития» (Уфа, 2017).

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 170 работах, 18 статей из которых в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах Scopus, а также 2 монографии и 2 патента РФ. Кроме того, результаты исследований были представлены в отчетах НИР (с 2005 по 2016 г.) по государственным заданиям, проектам РФФИ и госконтрактам.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложений. Изложена на 881 странице (включая приложение на 480 страницах), содержит 487 рисунков, 370 таблиц, список использованных источников из 484 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит обоснование актуальности работы, цель и задачи работы, отражает научную новизну, практическую значимость и реализацию результатов работы. Представлены сведения об апробации и достоверности научных результатов работы. Отмечается, что результаты исследований являются новыми, ранее не изучавшимися и в этом отношении представляют научный интерес.

**В первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертационной работы, состоящий из шести разделов и выводов. В главе приведены сведения по рынку нанопорошков. Описываются технологии получения, свойства и области применения наноразмерных порошков нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN, AlN, BN и нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN. Рассматривается процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как основной процесс получения ультрадисперсных и нанопорошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN, обеспечивающий их синтез с высокими показателями выхода готового продукта, степени чистоты порошка и производительности, за счет реализации невысоких температур горения, образования большого количества газообразных продуктов, отсутствия фильтрационных затруднений. Показана эффективность использования неорганических азидов и прекурсоров - галоидных солей азотируемых элементов, в процессах СВС при получении микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия».

**Во второй главе** содержатся сведения о методиках, приборах и оборудовании, предназначенных для получения и исследования нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN в режиме СВС-Аз. Изучение процесса синтеза нитридов в режиме СВС-Аз, измерение линейных скоростей и температур горения проводились на лабораторной установке СВС-Аз (рисунок 1), основным элементом которой являлся лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л. Температура и скорость горения определялись термодинамическим методом с использованием вольфрам-ренийевых термопар ВР 5/20 (рисунок 2). Процесс воспламенения СВС-шихты изображен на рисунке 3. Регистрация температуры и скорости горения осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя, подсоединенного к компьютеру. Методы исследования продуктов синтеза включали рентгенофазовый (дифрактометр ARL X'trA-138, программы PDXL 1.8.1.0 с использованием открытой кристаллографической базы данных COD) и микроскопический (растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200) анализы. Был произведен выбор систем, предназначенных для синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. Дана характеристика исходного сырья и материалов, используемых для синтеза. Также представлен расчёт содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях.

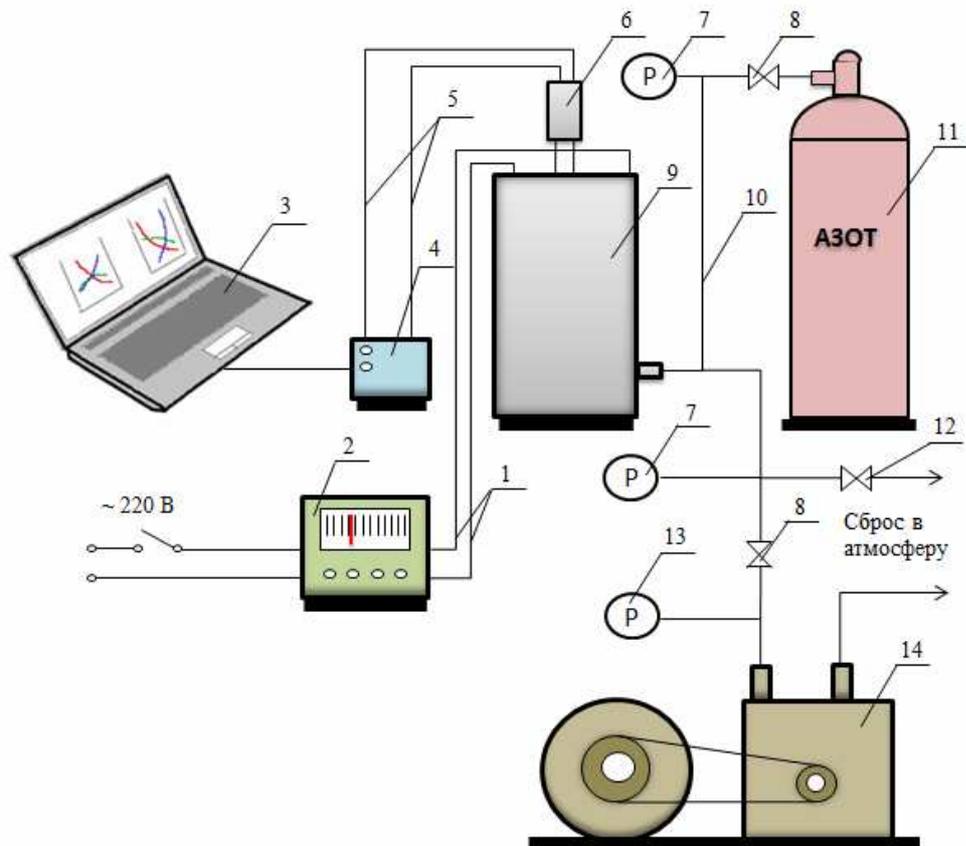


Рисунок 1. Схема лабораторной установки СВС-Аз: 1 – электропроводка; 2 – трансформатор; 3 – ноутбук; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – кабель экранированный; 6 – ручка предметного столика с фильтрующей сборкой; 7 – манометр; 8 – вентиль М14; 9 – реактор СВС-Аз лабораторный (объем 4,5 дм<sup>3</sup>); 10 – трубопровод газовый; 11 – баллон с газообразным азотом; 12 – вентиль М24; 13 – вакуумметр; 14 – насос вакуумный

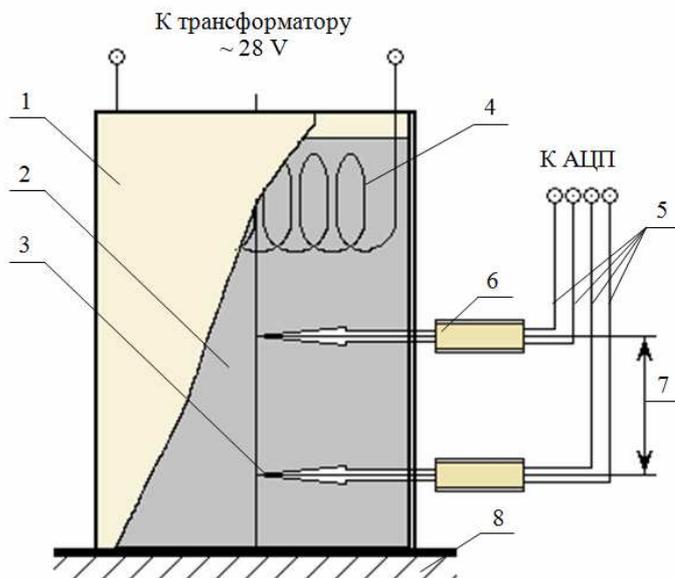


Рисунок 2. Схема размещения вольфрам-рениевых термопар в образце с исходной смесью: 1 - кальковый патрон с исходной шихтой; 2 - смесь компонентов исходной шихты; 3 - спай вольфрам-рениевой термопары; 4 - вольфрамовая спираль с толщиной проволоки 0,80-1,00 мм; 5 - вольфрам-рениевая термопара ВР-5/20 с толщиной проволоки 200 мкм; 6 – керамическая «соломка» из оксида алюминия; 7 - база (расстояние между термопарами); 8 - предметный столик

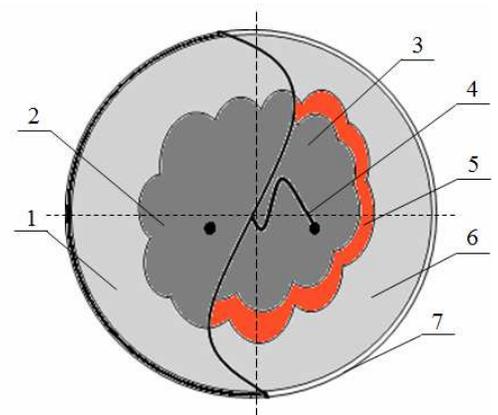


Рисунок 3. Процесс воспламенения СВС-шихты: 1 – верхний слой шихты; 2 – верхний слой синтезированного продукта; 3 – синтезированный продукт внутри образца; 4 – вольфрамовая спираль; 5 – фронт горения; 6 – смесь исходных компонентов внутри образца; 7- кальковый стакан

В третьей главе представлены термодинамические расчеты адиабатических температур образования нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ , синтезируемых с использованием азида натрия и галоидных солей азотируемых элементов, изменение энтальпии в реакции, а также состав продуктов реакции, Термодинамический анализ проводился с помощью компьютерной программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). Расчет адиабатической температуры реакции проводился в предположении отсутствия потерь тепла из зоны химической реакции и с учетом полного превращения реагентов в системах. Были построены зависимости равновесных концентраций продуктов синтеза от соотношения исходных компонентов в шихте с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакциях рациональных систем для синтеза нитридных композиций.

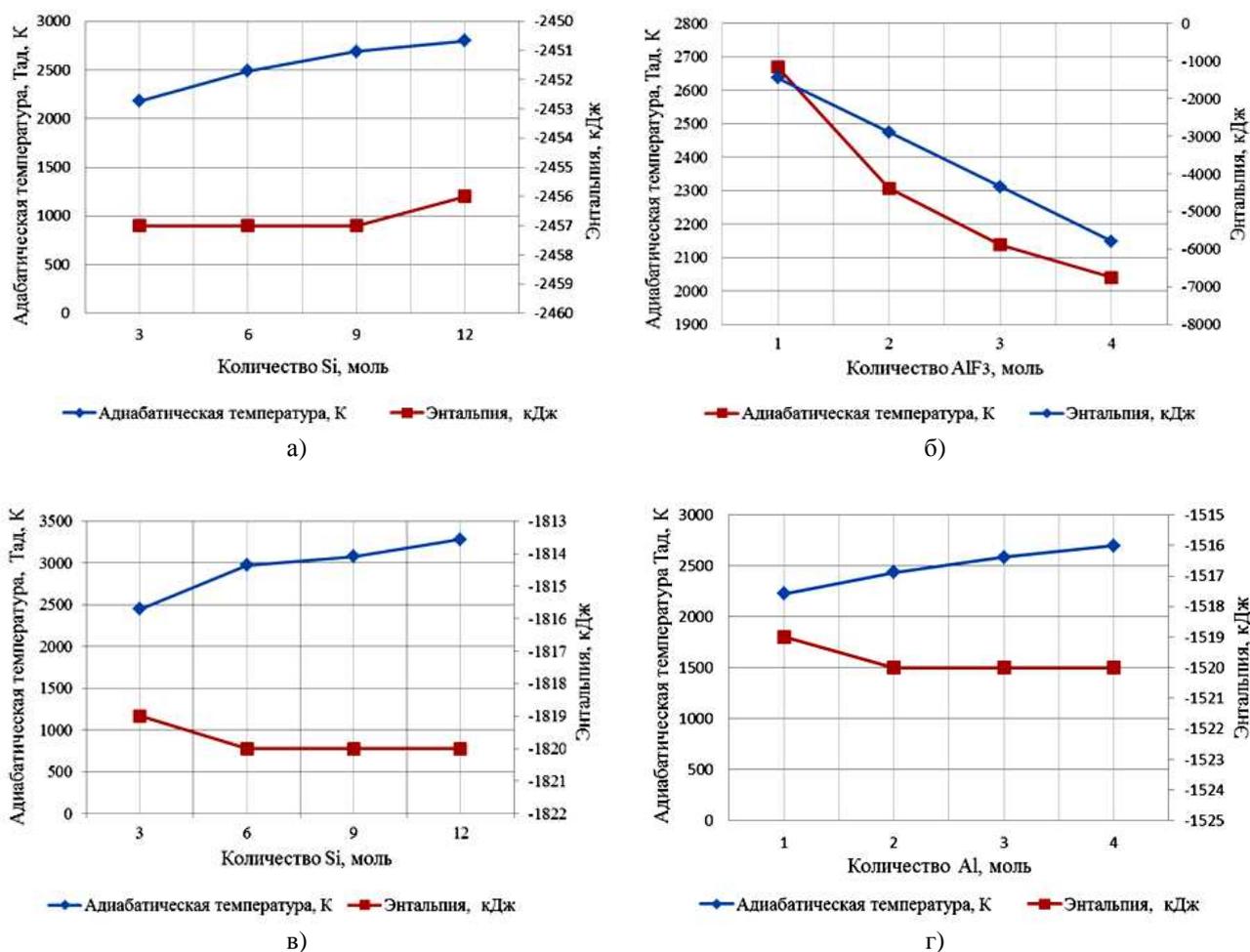


Рисунок 4. Зависимости адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакциях: а)  $\langle x\text{Si} + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Si; б)  $\langle x\text{AlF}_3 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества  $\text{AlF}_3$ ; в)  $\langle x\text{KBF}_4 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Si; г)  $\langle x\text{Al} + y\text{NH}_4\text{BF}_4 + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Al

В четвертой главе представлены результаты исследований зависимостей экспериментальных температур и скоростей горения азидных систем и синтеза наноразмерных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$  в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азида натрия и галоидных солей азотируемых элементов (СВС-Аз) из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия».

Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найден рациональные системы для синтеза чистых микро- и нанопорошковых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ , без побочных продуктов (рисунки 6а, 6б, 6в) и синтеза микро- и нанопорошковых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ , с небольшим количеством побочных соединений в своем составе – галоидной соли алюминия и элементарного кремния (рисунок 7а, 7б), в режиме СВС с использованием галоидных солей, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Si, Ti, Al, B (таблица 1).

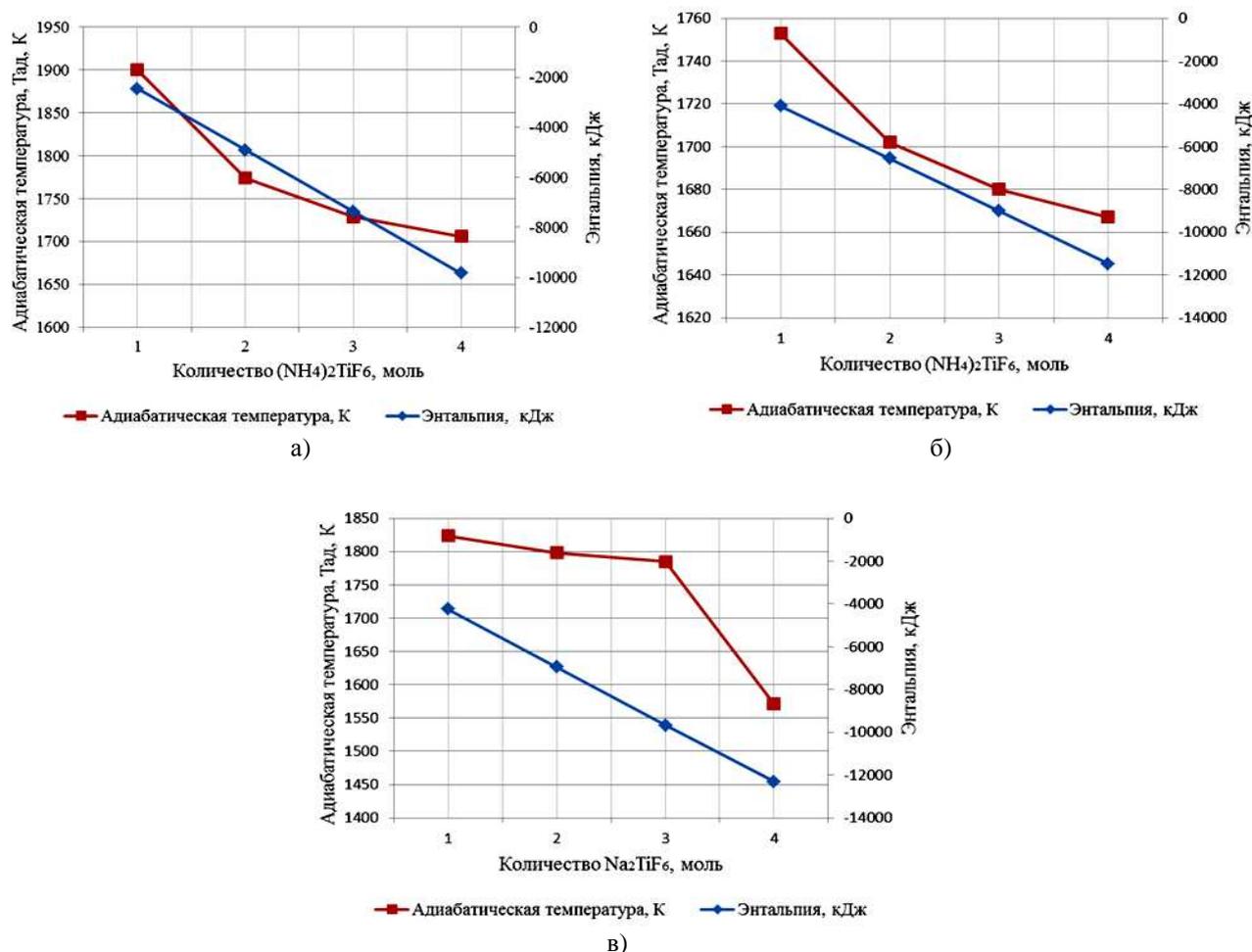


Рисунок 5. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакциях:

а) « $x\text{Al}+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ; б) « $x\text{KBF}_4+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ; в) « $x\text{NH}_4\text{BF}_4+y\text{Na}_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$

Результаты рентгенофазового анализа системы « $3\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ », при получении нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из кубического  $\text{TiN}$  (57 %), тригонального  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (10 %), гексагонального  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (23 %) и кубического  $\text{Si}$  (17 %). С увеличением кремния  $\text{Si}$  (от 3 до 12 моль) в исходной шихте « $x\text{Si}+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте увеличивается количество  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (с 23 до 61 %),  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (с 10 до 11 %) и уменьшается количество  $\text{TiN}$  (с 57 до 28 %),  $\text{Si}$  (с 10 до 0 %). Увеличение количества кремния в исходной шихте приводит к повышению температуры горения (с 900 до 2000 °С) и синтезу нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  без каких либо побочных продуктов. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  - система « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ » (таблица 1, рисунок 8а). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ » имеет столбчатую, волокнистую и равноосную форму. Средний

размер столбчатых частиц и волокон (ширина) составляет 200-300 нм, средний размер равноосных частиц – 100-120 нм.

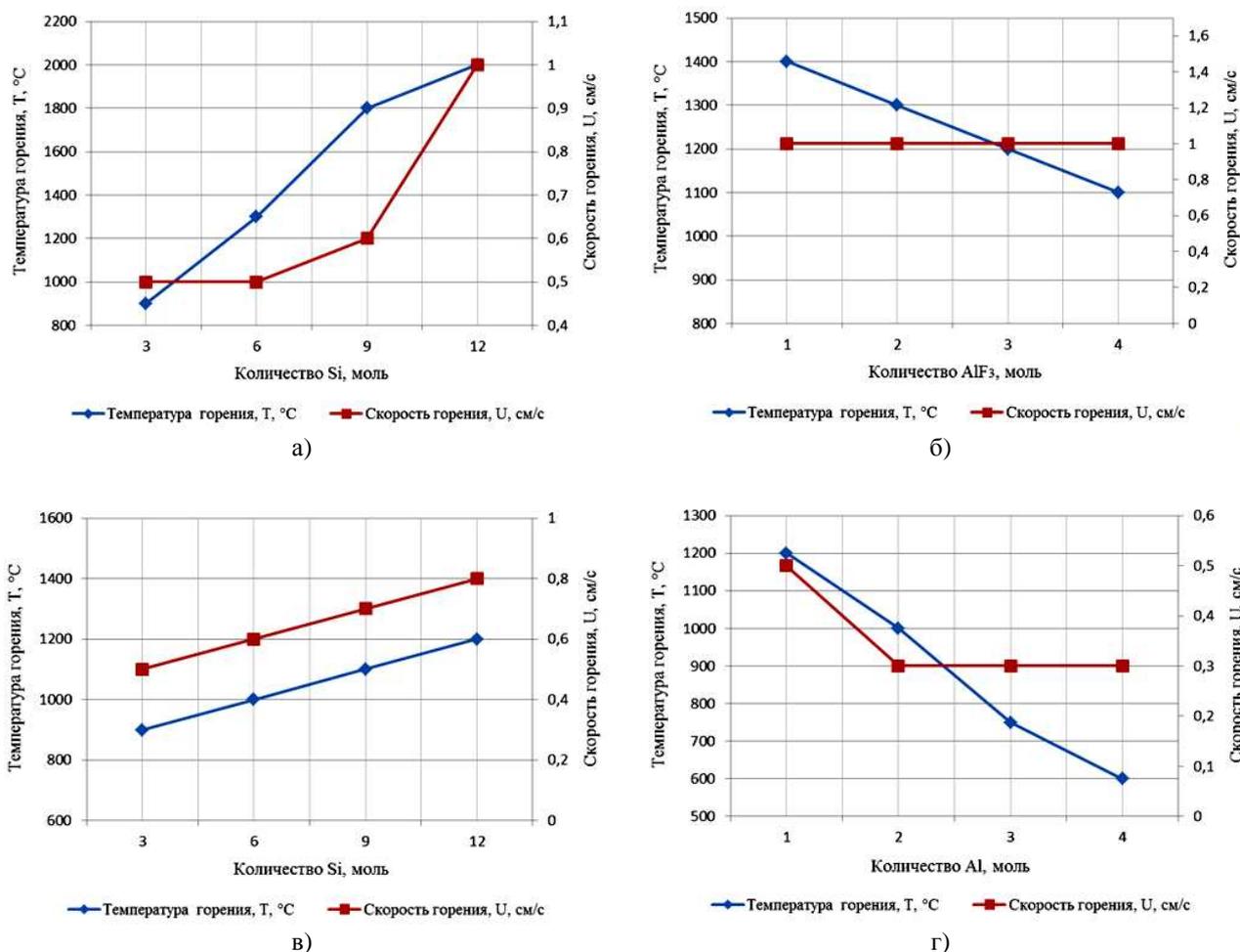


Рисунок 6. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакций  
 а)  $\langle x\text{Si} + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Si (рациональная система при  $x = 9$  моль);  
 б)  $\langle x\text{AlF}_3 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества AlF<sub>3</sub> (рациональная система при  $x = 3$  моль);  
 в)  $\langle x\text{KBF}_4 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Si (рациональная система при  $y = 9$  моль);  
 г)  $\langle x\text{Al} + y\text{NH}_4\text{BF}_4 + z\text{NaN}_3 \rangle$  от количества Al (рациональная система при  $x = 3$  моль)

Результаты рентгенофазового анализа системы  $\langle \text{AlF}_3 + 3\text{Si} + 3\text{NaN}_3 \rangle$  говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из гексагонального AlN (9 %), тригонального  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (71 %) и галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (20 %) с моноклинной кристаллической решеткой. С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте  $\langle x\text{AlF}_3 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 9 до 0 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 20 до 16 %) и увеличивается количество тригонального  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (с 0 до 52 %), гексагонального  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (с 0 до 32 %). Элементный кремний в системах СВС выступает в качестве горючего элемента, а следовательно, его добавление (от 6 до 12 моль) в исходную систему  $\langle x\text{AlF}_3 + y\text{Si} + z\text{NaN}_3 \rangle$  повышает температуру горения (от 1400 до 1600 °C) и приводит к получению  $\text{Si}_3\text{N}_4$  двух модификаций -  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , так как известно, что  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  переходит в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  при температуре выше 1450 °C. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  - система  $\langle 3\text{AlF}_3 + 3\text{Si} + 9\text{NaN}_3 \rangle$  (таблица 1, рисунок 8б). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $\langle 3\text{AlF}_3 + 3\text{Si} + 9\text{NaN}_3 \rangle$  имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер волокон (ширина) составляет 130-170 нм, средний размер частиц равноосной формы - 100-120 нм.

Результаты рентгенофазового анализа системы  $\langle \text{KBF}_4 + 3\text{Si} + 3\text{NaN}_3 \rangle$  говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из орторомбического и гексагонального

BN (4 %), тригонального  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (20 %) и гексагонального  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (76 %). Увеличение кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте « $x\text{KBF}_4+y\text{Si}+z\text{NaN}_3$ » не влияет на соотношение количества фаз в конечном продукте. Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азид натрия) и взаимодействия B с  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$  на атомарном уровне. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN - система « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ » (таблица 1, рисунок 8в). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ » имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер частиц волокнистой формы (ширина) составляет 300-400 нм, а средний размер равноосных частиц - 250-300 нм.

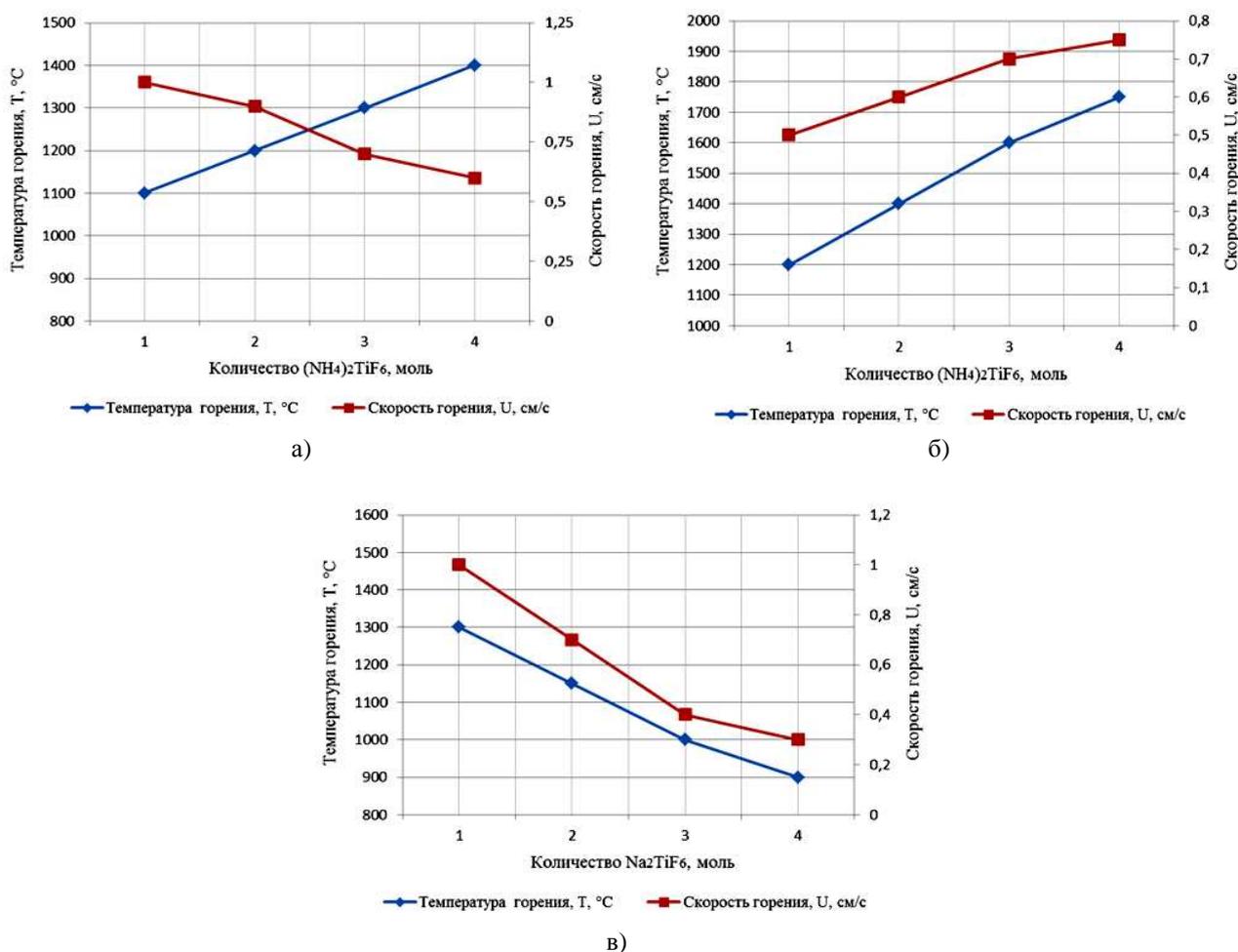
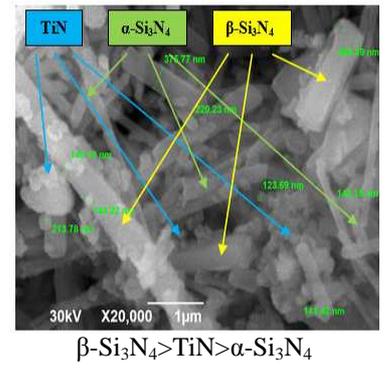
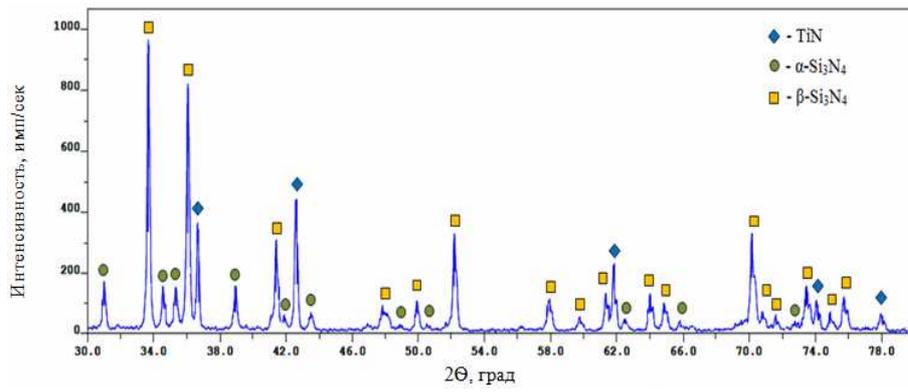
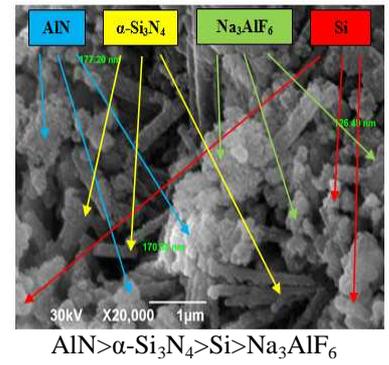
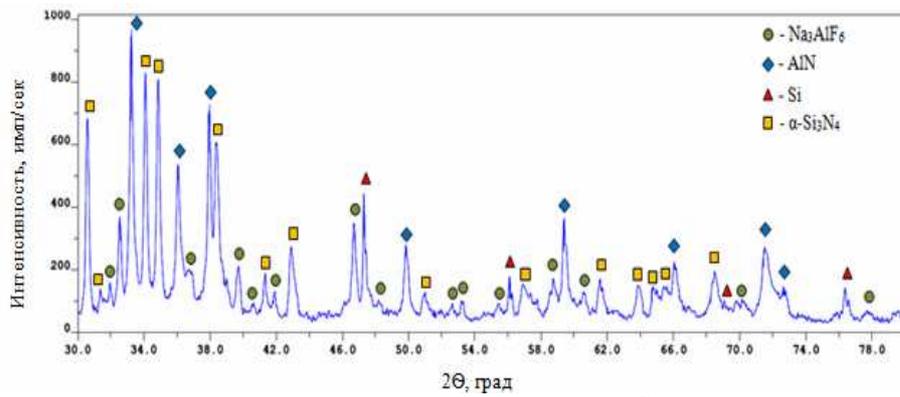


Рисунок 7. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакций  
 а) « $x\text{Al}+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (рациональная система при  $y = 3$  моль);  
 б) « $x\text{KBF}_4+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (рациональная система при  $y = 3$  моль);  
 в) « $x\text{NH}_4\text{BF}_4+y\text{Na}_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3$ » от количества  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (рациональная система  $y = 3$  моль)

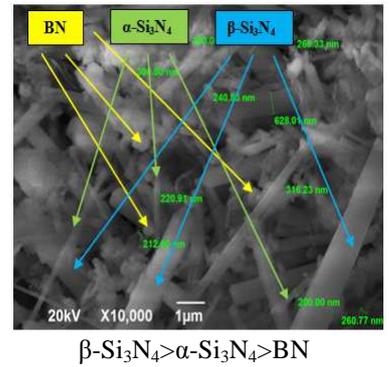
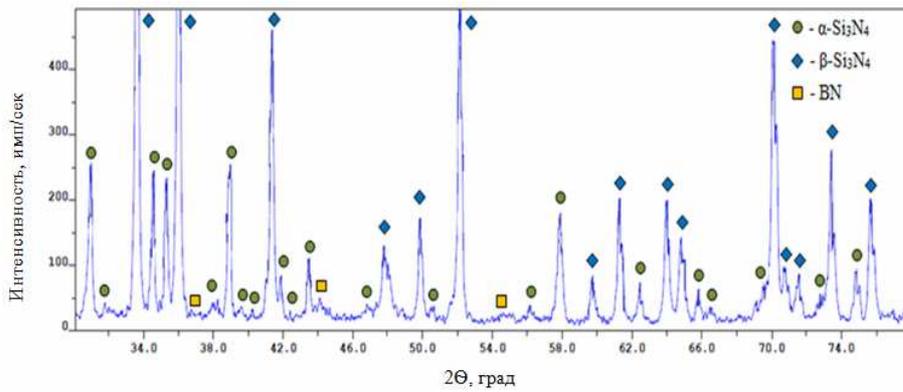
Результаты рентгенофазового анализа системы « $\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3$ » говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из гексагонального AlN (71 %), орторомбического и гексагонального BN (16 %) и галогидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (13 %) с моноклинной кристаллической решеткой. С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте « $x\text{Al}+y\text{NH}_4\text{BF}_4+z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 71 до 85 %) и уменьшается количество BN (с 16 до 6 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 13 до 9 %). Температуры горения (600-1200 °С) исходных систем не достаточны для образования BN в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN.



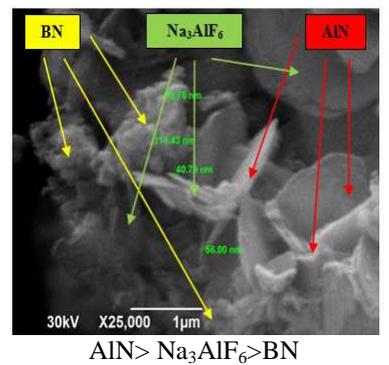
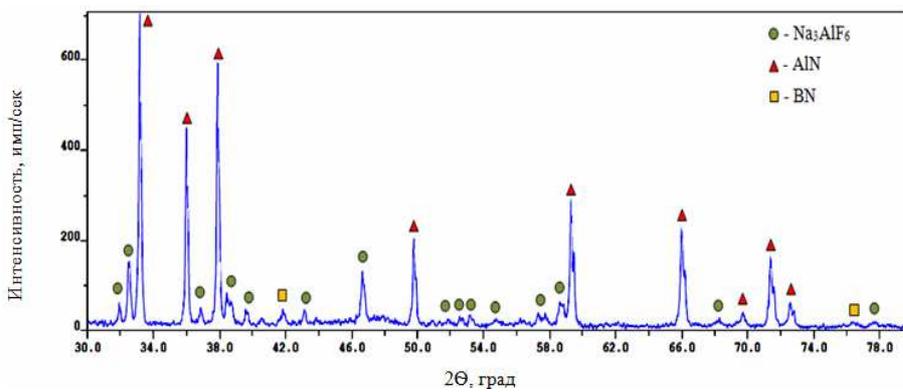
а)



б)



в)



г)

Рисунок 8. Дифрактограммы и морфология частиц конечных продуктов синтеза рациональных систем: а)  $\langle 9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3 \rangle$ ; б)  $\langle 3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3 \rangle$ ; в)  $\langle \text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3 \rangle$ ; г)  $\langle 3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3 \rangle$

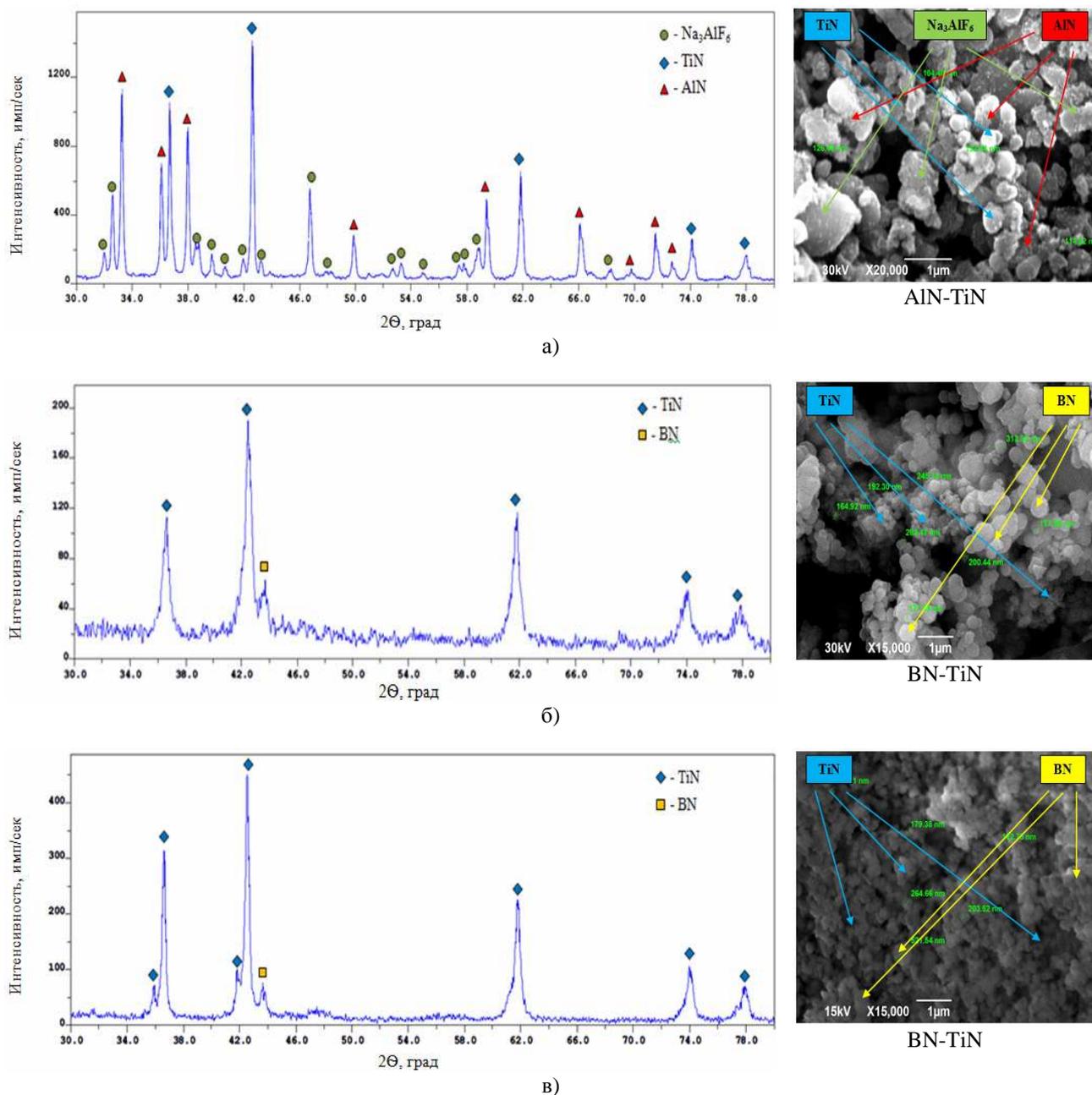


Рисунок 9. Дифрактограммы и морфология частиц конечных продуктов синтеза рациональных систем: а)  $\langle \text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3 \rangle$ ; б)  $\langle \text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3 \rangle$ ; в)  $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3 \rangle$

Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азиды натрия) и взаимодействия B с  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$  на атомарном уровне. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции AlN-BN – система  $\langle 3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3 \rangle$  (таблица 1, рисунок 8г). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $\langle 3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3 \rangle$  имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер частиц (ширина) - 70-100 нм.

Результаты рентгенофазового анализа системы  $\langle \text{Al}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3 \rangle$  говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из гексагонального AlN (17 %), кубического TiN (64 %) и галогидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (19 %) с моноклинной кристаллической решеткой. С увеличением гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 4 моль) в исходной шихте  $\langle x\text{Al}+y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+z\text{NaN}_3 \rangle$  в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 64 до 45 %) и увеличивается количество AlN (с 17 до 36 %). Количество галогидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (19 %) в конечном продукте не изменяется. Присутствие галогидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и отсутствие AlN в составе конечного продукта, при температурах горения исходных систем (600-800 °C),

говорит о невозможности образования нитрида алюминия при таких низких температурах горения самораспространяющихся высокотемпературных систем. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции AlN-TiN – система «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>» (таблица 1, рисунок 9а). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-250 нм.

Таблица 1. Экспериментальные результаты синтеза наиболее рациональных систем для получения нитридных композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN по технологии СВС-Аз

Система	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с	Фазовый состав, %	Форма частиц	Размер частиц, нм
9Si+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + +6NaN <sub>3</sub>	1800	0,60	TiN - 28, α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 11, β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 61	волокнистая, столбчатая, равноосная	200-600, 100-120
3AlF <sub>3</sub> +3Si+9NaN <sub>3</sub>	1200	1,00	AlN - 35, α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 33, Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -14, Si - 18	столбчатая, равноосная	130-170, 100-120
KBF <sub>4</sub> +9Si+3NaN <sub>3</sub>	1200	0,70	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 20, β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 76, BN - 4	волокнистая, равноосная	300-400, 250-300
3Al+NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> +4NaN <sub>3</sub>	750	0,30	AlN - 85, BN - 6, Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> - 9	равноосная, пластинчатая	70-100
Al+3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + +18NaN <sub>3</sub>	1300	0,70	AlN - 36, TiN - 45, Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -19	равноосная	200-250
KBF <sub>4</sub> +3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + +21NaN <sub>3</sub>	750	0,40	TiN - 73, BN - 27	сферическая	150-200
NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> +3Na <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + +16NaN <sub>3</sub>	1000	0,40	TiN - 88, BN - 12	равноосная	170-200

Результаты рентгенофазового анализа системы «KBF<sub>4</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+9NaN<sub>3</sub>» говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из кубического TiN (100 %). С увеличением (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF<sub>4</sub>+y(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 100 до 73 %) и появляется орторомбический и гексагональный BN (с 0 до 27 %). Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азиды натрия), при температурах горения (1400-1750 °С) исходных систем достаточных для его синтеза и взаимодействия В с N<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> на атомарном уровне. Добавление в состав исходной системы повышенного количества галоидной соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (от 1 до 4 моль) приводит к увеличению количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. В работе была найдена рациональная система для получения нитридной композиции BN-TiN – система KBF<sub>4</sub>+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+21NaN<sub>3</sub>» (таблица 1, рисунок 9б). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF<sub>4</sub>+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+21NaN<sub>3</sub>» имеет равноосную и сферическую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 150-200 нм, средний размер сферических частиц – 250-300 нм.

Результаты рентгенофазового анализа системы «NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+8NaN<sub>3</sub>» говорят о том, что фазовый состав конечного продукта состоит из кубического TiN (64 %), орторомбического и гексагонального BN (14 %) и кубического Na<sub>3</sub>TiF<sub>6</sub> (22 %). С увеличением гексафтортитаната натрия Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+yNa<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 64 до

88 %) и уменьшается количество BN (с 14 до 12 %),  $\text{Na}_3\text{TiF}_6$  (с 22 до 0 %). Температуры горения (900-1550 °C) исходных систем не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азидов натрия) и взаимодействия B с  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$  на атомарном уровне. Была найдена рациональная система для получения нитридной композиции BN-TiN - « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ » (таблица 1, рисунок 9в). Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц - 170-200 нм.

В главе приведен сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций. Установлено, что большое влияние на экспериментальную температуру горения смеси оказывают температуры разложения/сублимации исходных компонентов - галоидных солей. Поэтому повышение экспериментальной температуры горения по отношению к адиабатической связано с дополнительными сильно экзотермическими реакциями, протекающими в процессе синтеза продуктов. А снижение экспериментальной температуры горения по отношению к адиабатической связано с тем, что тепловая энергия в процессе горения расходуется сначала не на образование нитридов, а на разложение галоидных солей, которые тем самым разрыхляют реакционную шихту, не давая активно взаимодействовать частицам шихты и синтезировать композиции нитридов.

**В пятой главе** представлены результаты по исследованию химической стадийности образования нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из рациональных систем, а также механизм и структурообразование конечного продукта. Созданы модели химической стадийности получения нитридных композиций и представлены схемы структурообразования и изменения морфологии исходных компонентов рациональных систем при получении конечного синтезированного по технологии СВС-Аз продукта. Для определения химической стадийности образования нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN были выбраны системы, представленные в таблице 1, так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридных композиций в режиме горения, они оказались рациональными по конечному фазовому составу.

Для установления химической стадийности образования нитридных композиций в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °C и 900-1000 °C (при синтезе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN), 400-500 °C и 600-700 °C (при синтезе AlN-BN), 600-700 °C и 1200-1300 °C (при синтезе BN-TiN). Метод закалки СВС-волны основан на резком сбросе давления азота в реакторе с 4 МПа до 0,1-0,2 МПа в процессе синтеза. После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования:

1. нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN в системе « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ »:

1) Разложение гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  начинается при температуре 150 °C:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{TiF}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{HF}\uparrow$ . (1)

2) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре 275 °C:

$2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ . (2)

3) Далее в газовой фазе идет реакция взаимодействия азота и водорода с выделением тепла и образованием аммиака (~ 500 °C):  $\text{N}_2\uparrow+3\text{H}_2\uparrow \rightarrow 2\text{NH}_3\uparrow$ . (3)

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана, образовавшегося при разложении галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , с активным натрием, образовавшимся при разложении азиды натрия ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ):  $2\text{TiF}_4 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{TiF}_6 + \text{Ti} + 2\text{NaF}$ . (4)

5) Параллельно часть оставшегося, после разложения азиды натрия, активный натрий вступает в реакцию восстановления с образовавшимся по реакции (4) гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ), до получения элементарного титана, фторида и натрия:  $5\text{Na} + \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{Ti} + 6\text{NaF} + \text{Na}$ . (5)

6) Параллельно реакции (5) идет реакция взаимодействия фторфтора с активным натрием с образованием фторида натрия и газообразного водорода:



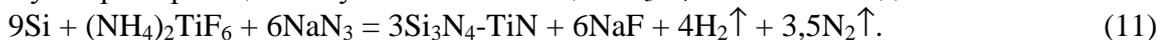
7) При достижении температуры горения смеси ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) титан реагирует с аммиаком, образовавшимся при разложении гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (1) и аммиаком, образовавшимся по реакции взаимодействия азота и водорода (3), а также с газообразным азотом, закачанном в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, присутствующим в реакции благодаря разложению азиды натрия, с выделением тепла и образованием нитрида титана:



8) После чего элементарный кремний вступает в реакцию с аммиаком, образовавшимся при разложении гексафтортитаната аммония (1) и аммиаком, образовавшимся по реакции взаимодействия азота и водорода (3), а также с газообразным азотом, закачанном в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, присутствующим в реакции благодаря разложению азиды натрия, с выделением тепла, образуя нитрид кремния ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ):  $3\text{Si} + 2\text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{H}_2\uparrow + \text{N}_2\uparrow$ , (9)



Суммарная реакция получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  имеет вид:



Таким образом, конечный продукт самого рационального состава исходной шихты « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ » для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  состоит из нитридов:  $\text{TiN}$  (28 %),  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (11 %) и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (61 %).

Модели химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{BN}$  представлены на рисунках 10-16.

2. нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  в системе « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ »:

1) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре  $275^\circ\text{C}$ :



2) Повышение температуры приводит во взаимодействие фторид алюминия с натрием, образовавшимся при разложении  $\text{NaN}_3$ :  $3\text{AlF}_3 + 6\text{Na} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Al} + 3\text{NaF}$ . (13)

3) Алюминий, образовавшийся по реакции (13), реагирует с атомарным азотом ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) с выделением тепла:  $\text{Al} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{AlN}$ . (14)

4) При температуре  $1000^\circ\text{C}$  часть гексафторалюмината натрия диссоциирует с поглощением тепла:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 3\text{NaF} + \text{AlF}_3$ . (15)

5) Следом фторид алюминия при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  начинает разлагаться на алюминий и фтор:  $\text{AlF}_3 \rightarrow \text{Al} + 3\text{F}\uparrow$ . (16)

6) Химическая реакция взаимодействия газообразного фтора с натрием, образовавшимся при разложении азиды натрия, идет с выделением тепла и образованием фторида натрия:  $\text{F}\uparrow + \text{Na} \rightarrow \text{NaF}$ . (17)

7) Алюминий, образовавшийся по реакции (16), реагирует с атомарным азотом, до образования нитрида алюминия:  $\text{Al} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{AlN}$ . (18)

8) Часть оставшегося гексафторалюмината натрия вступает в реакцию восстановления с натрием при температуре разложения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (~ 1200 °C) с образованием алюминия и дальнейшего его азотирования по реакции (14) и (18) до образования нитрида алюминия:



9) После чего элементный кремний, вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния (~ 1200 °C):



Суммарная реакция получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  имеет вид:

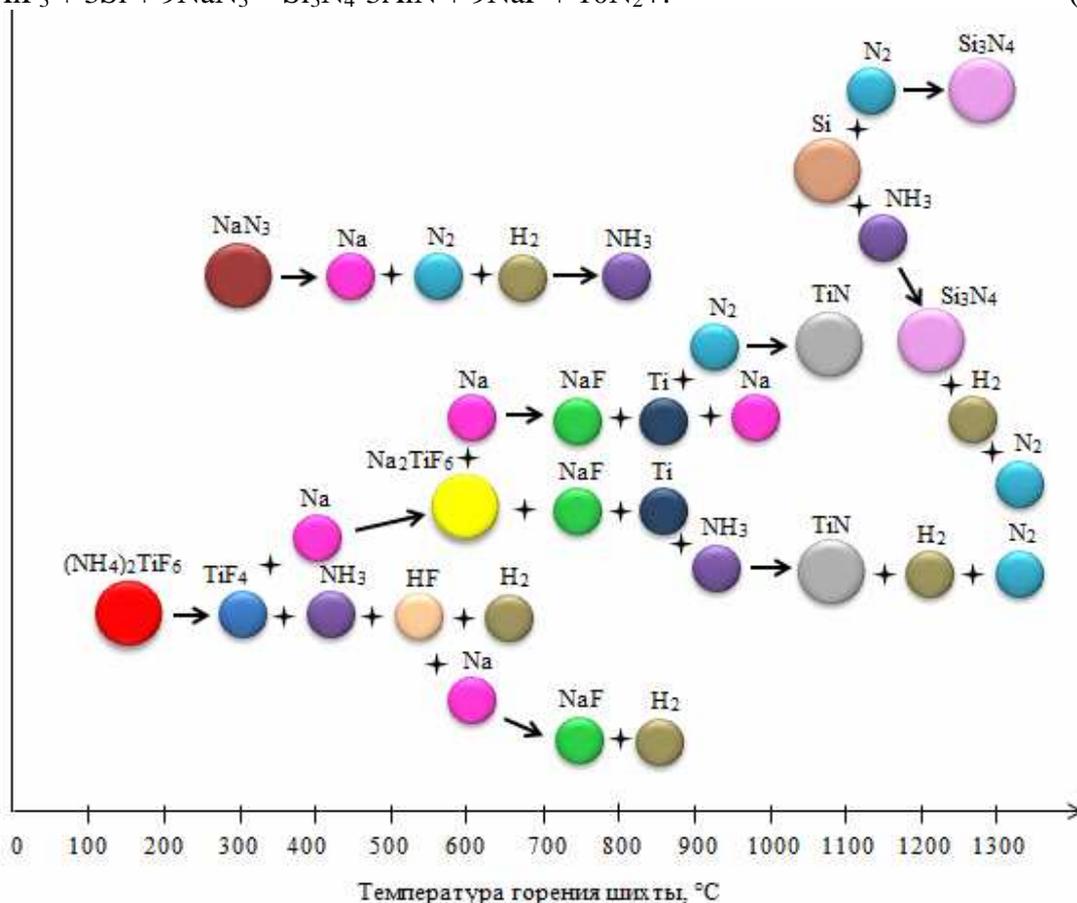
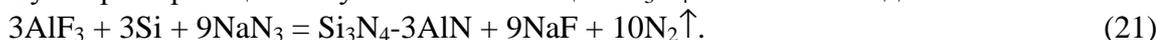


Рисунок 10. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}$  из системы « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ »

Неполнота прохождения указанных химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза элементного кремния и галоидной соли - гексафторалюмината натрия состава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  говорит о том, что из-за больших скоростей горения (1,00 см/с), газообразный азот не успевает проникать через пространство между частицами порошковой шихты в центр образца и реакция азотирования не успевает пройти, а также за счет теплоотвода тепла от горящего образца к холодным стенкам реактора быстро понижается температура горения и в результате в конечном продукте остается не прореагированный элементный кремний и галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , которая не успевает продиссоциировать по реакции (15).

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ » для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  наряду с нитридами  $\text{AlN}$  (35 %) и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (33 %) присутствует галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (14 %) и кремний (18 %).

3. нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  в системе « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ »:

1) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре  $275\text{ }^\circ\text{C}$ :  
 $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ .

(22)

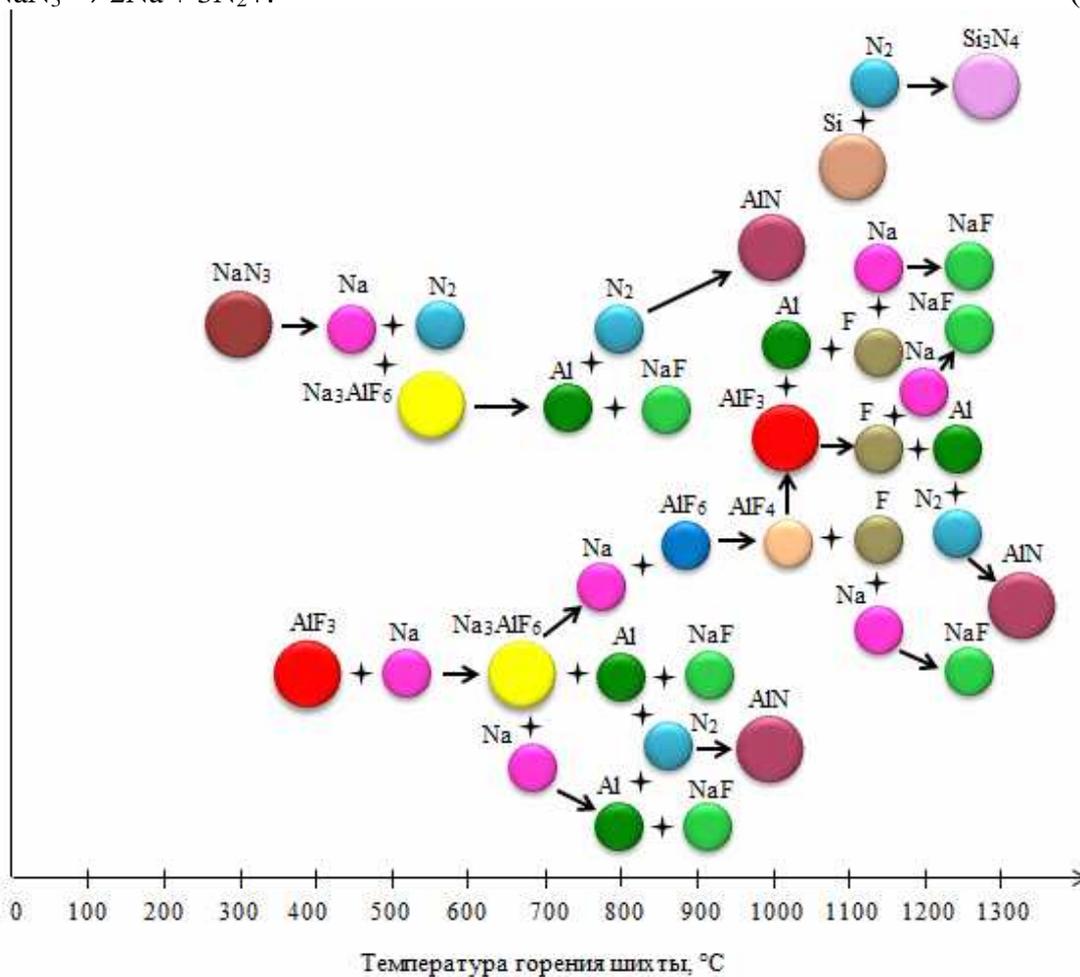


Рисунок 11. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{AlN}$  из системы « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ »

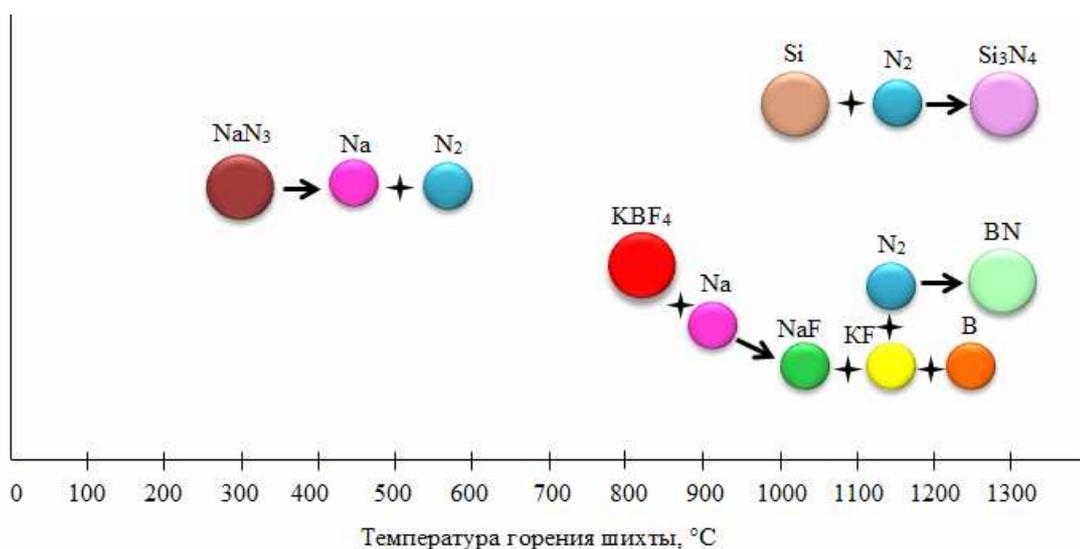


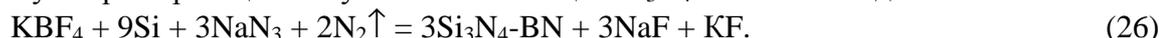
Рисунок 12. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{BN}$  из системы « $9\text{Si}+3\text{NaN}_3+\text{KBF}_4$ »

2) В процессе горения при температуре разложения  $\text{KBF}_4$  ( $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит реакция металлотермии с выделением тепла:  $\text{KBF}_4 + 3\text{Na} \rightarrow 3\text{NaF} + \text{KF} + \text{B}$ . (23)

3) Далее элементный кремний и бор, вступают в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния и нитрид бора ( $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $3\text{Si} + 2\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ , (24)



Суммарная реакция получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  имеет вид:



Таким образом, конечный продукт самого рационального состава исходной шихты « $\text{KBF}_4 + 9\text{Si} + 3\text{NaN}_3$ » для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  состоит из нитридов  $\text{BN}$  (4 %),  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (20 %) и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (76 %).

4. нитридной композиции  $\text{AlN-BN}$  в системе « $3\text{Al} + \text{NH}_4\text{BF}_4 + 4\text{NaN}_3$ »:

1) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре 275 °С:

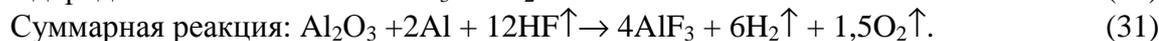


2) При температуре выше 350 °С происходит сублимация тетрафторбората аммония с последующим разложением и взаимодействием с активным натрием, образовавшимся в ходе разложения азиды натрия:  $\text{NH}_4\text{BF}_4 + 3\text{Na} \rightarrow \text{B} + 3\text{NaF} + \text{NH}_3\uparrow + \text{HF}\uparrow$ . (28)

3) Так как порошок алюминия всегда покрыт на небольшую глубину оксидной пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то в процессе горения при температуре 450-600 °С сначала происходит реакция взаимодействия пленки оксида алюминия с фторводородом:



а затем при температурах 450-500 °С протекает реакция взаимодействия алюминия с фторводородом:  $2\text{Al} + 6\text{HF}\uparrow \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ . (30)



4) Часть натрия, которая образовалась при разложении азиды натрия и не успела прореагировать с тетрафторборатом аммония, окисляется под воздействием кислорода, образовавшегося при разрушении оксидной пленки на поверхности частиц порошка алюминия, входящего в состав исходной шихты, с выделением тепла по реакции:



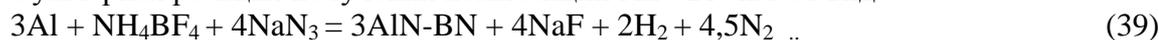
5) Следом фторид алюминия при температуре выше 700 °С начинает разлагаться на алюминий и фтор:  $\text{AlF}_3 \rightarrow \text{Al} + 3\text{F}\uparrow$ . (33)

6) Химическая реакция взаимодействия газообразного фтора с натрием, образовавшимся при разложении азиды натрия, идет с выделением тепла и образованием фторида натрия:  $\text{Na} + \text{F}\uparrow \rightarrow \text{NaF}$ . (34)

7) Далее алюминий (без оксидной пленки на поверхности частиц порошка) и элементный бор, образовавшийся при разложении галоидной соли тетрафторбората аммония, вступают в реакцию с газообразным азотом, закачанным в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, и аммиаком, также образовавшимися при разложении тетрафторбората аммония, образуя нитрид алюминия и нитрид бора (~ 700-750 °С):  $\text{Al} + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{AlN} + 1,5\text{H}_2\uparrow + 0,5\text{N}_2\uparrow$ , (35)



Суммарная реакция получения композиции  $\text{AlN-BN}$  имеет вид:



Неполнота прохождения указанных химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли - гексафторалюмината натрия состава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  говорит о том, что низкая температура горения (~ 750 °С) была не достаточна для прохождения полного процесса азотирования алюминия и образования нитрида алюминия. В результате образуется галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  по реакции:



Эта реакция является экзергонической, т.е. самопроизвольной и протекает без притока энергии извне. Величина свободной энергии таких реакций всегда отрицательна, т.е.  $\Delta G < 0$ .

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты «3Al+NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>» для получения нитридной композиции AlN-BN наряду с нитридами AlN (85 %) и BN (6 %) присутствует галоидная соль Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (9 %).

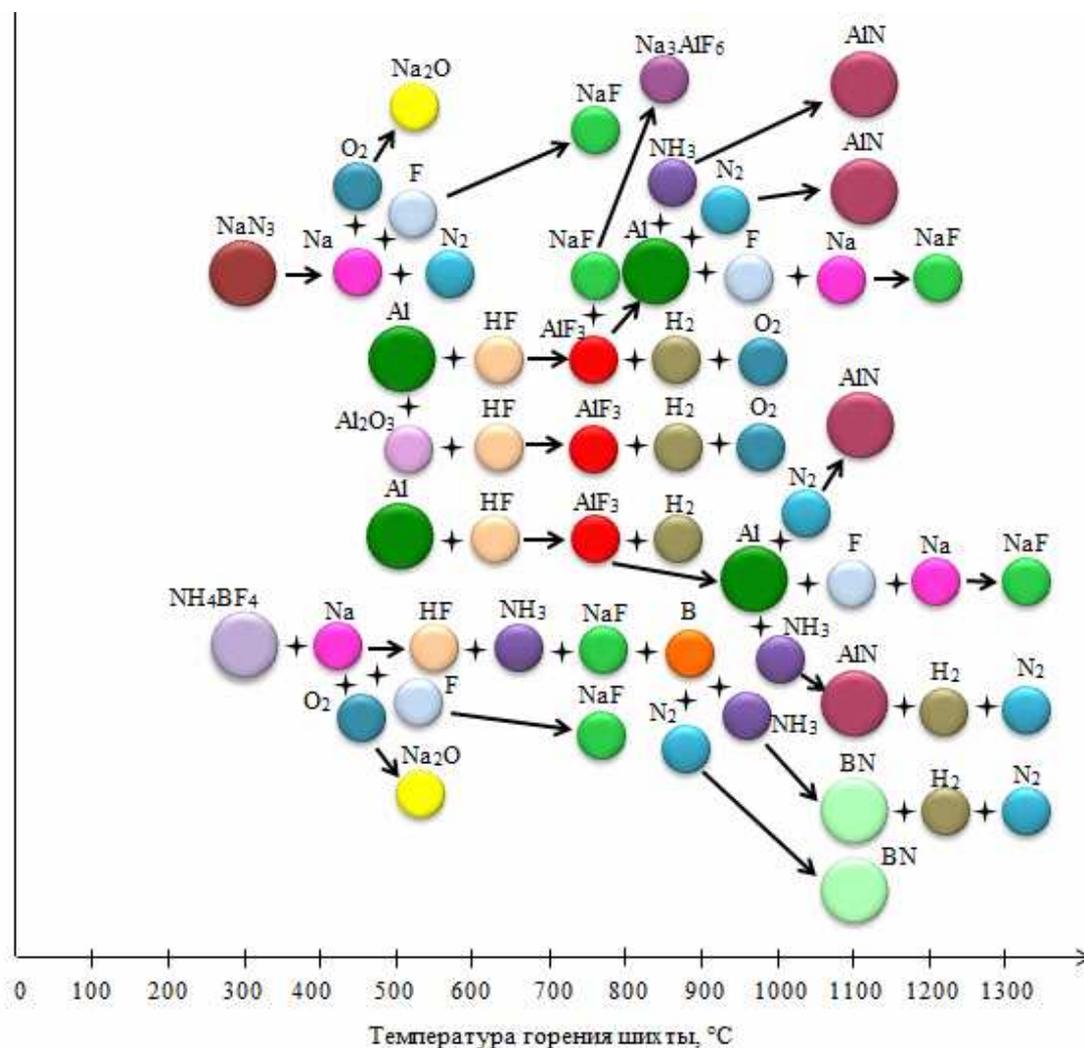


Рисунок 13. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и BN из системы «3Al+NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>»

5. нитридной композиции AlN-TiN в системе «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>».

1) Разложение гексафтортитаната аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> начинается при температуре 150 °С: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> → TiF<sub>4</sub> + 2NH<sub>3</sub>↑ + 2HF↑. (41)

2) Азид натрия NaN<sub>3</sub> разлагается при температуре 275 °С: 2NaN<sub>3</sub> → 2Na + 3N<sub>2</sub>↑. (42)

3) Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла (~ 500 °С): N<sub>2</sub>↑+3H<sub>2</sub>↑ → 2NH<sub>3</sub>↑. (43)

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием (~ 600 °С): 2TiF<sub>4</sub> + 4Na → Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> + Ti + 2NaF. (44)

5) Параллельно часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (~ 600 °С): 5Na + Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> → Ti + 6NaF + Na. (45)

6) Так как порошок алюминия всегда покрыт на небольшую глубину оксидной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то в процессе горения при температуре 450-600 °С сначала происходит реакция взаимодействия пленки оксида алюминия с фторводородом:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6HF↑ → 2AlF<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>↑ + 1,5O<sub>2</sub>↑, (46)

а затем при температурах 450-500 °С протекает реакция взаимодействия одной части алюминия с фторводородом:  $2Al + 6HF \uparrow \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2 \uparrow$ . (47)

Суммарная реакция:  $Al_2O_3 + 2Al + 12HF \uparrow \rightarrow 4AlF_3 + 6H_2 \uparrow + 1,5O_2 \uparrow$ . (48)

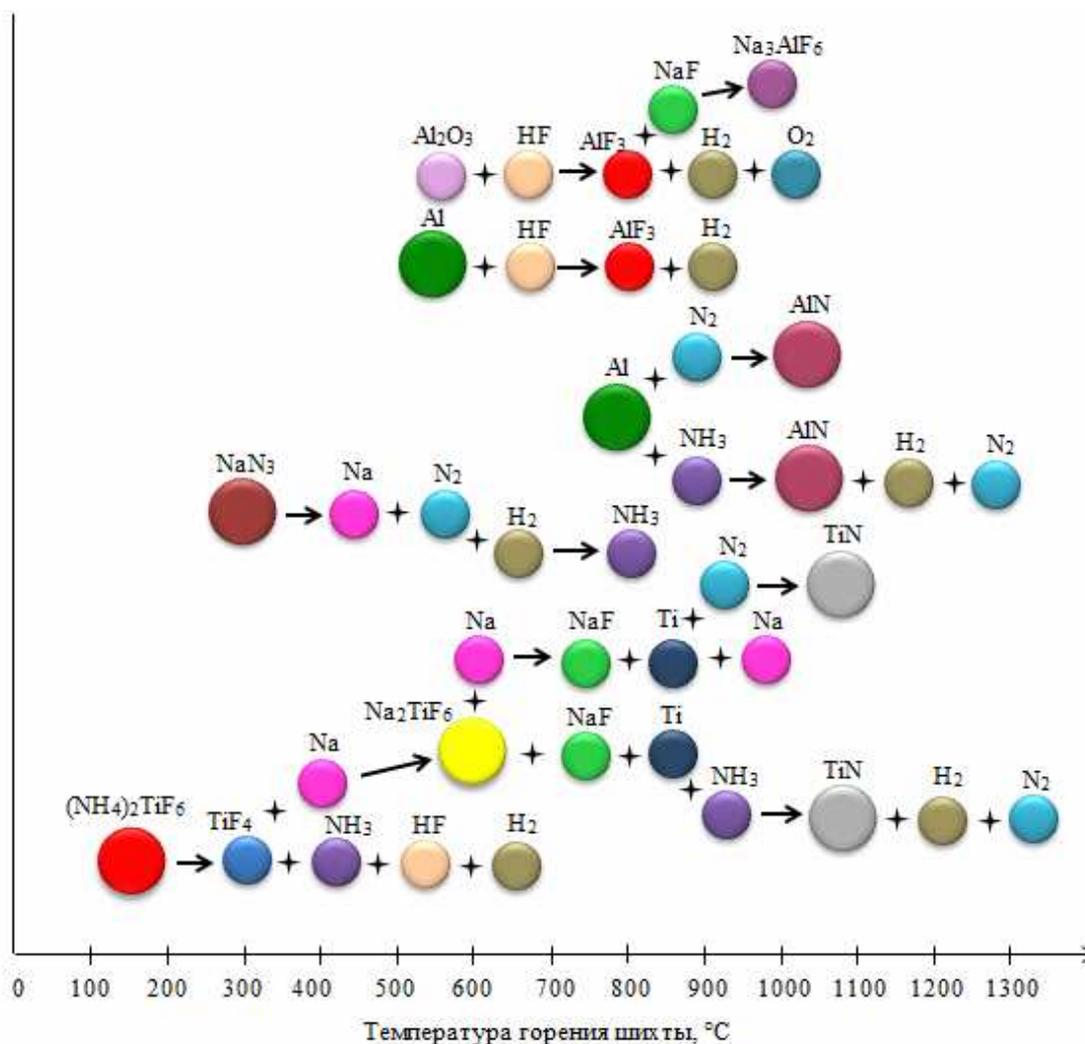


Рисунок 14. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и TiN из системы «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>»

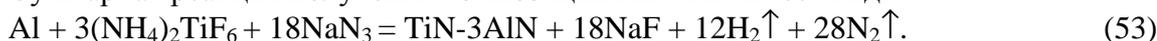
7) Другая часть элементарного алюминия реагирует с аммиаком и атомарным азотом (~ 800 °С) с образованием нитрида алюминия:



8) После чего элементарный титан, вступает в реакцию с аммиаком и азотом, образуя нитрид титана (~ 1100 °С):  $Ti + NH_3 \uparrow \rightarrow TiN + 1,5H_2 \uparrow + 0,5N_2 \uparrow$ , (51)



Суммарная реакция получения композиции AlN-TiN имеет вид:



Неполнота прохождения указанных химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли - гексафторалюмината натрия состава Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> говорит о том, что фторид алюминия, образующийся при взаимодействии оксидной пленки на поверхности частиц алюминия и самого алюминия по реакции (48):  $Al_2O_3 + 2Al + 12HF \uparrow \rightarrow 4AlF_3 + 6H_2 \uparrow + 1,5O_2 \uparrow$ , разлагается на элементы - алюминий и фтор, а в процессе горения компонентов шихты реагирует с фторидом натрия,

образующимся по реакциям (464и (45). В результате образуется галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  по реакции:  $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$ . (54)

Эта реакция является экзергонической, т.е. самопроизвольной и протекает без притока энергии извне.

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3$ » для получения нитридной композиции  $\text{AlN-TiN}$  наряду с нитридами  $\text{AlN}$  (36 %) и  $\text{TiN}$  (45 %) присутствует галоидная соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (19 %).

6. нитридной композиции  $\text{BN-TiN}$  в системе « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ ».

1) Разложение гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  начинается при температуре 150 °C:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{TiF}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{HF}\uparrow$ . (55)

2) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре 275 °C:  $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ . (56)

3) Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла (~ 500 °C):  $\text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow \rightarrow 2\text{NH}_3\uparrow$ . (57)

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием (~ 600 °C):  $2\text{TiF}_4 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{TiF}_6 + \text{Ti} + 2\text{NaF}$ . (58)

5) Тетрафторборат калия реагирует с натрием, образовавшимся после разложения азид натрия по реакции:  $\text{KBF}_4 + 3\text{Na} = 3\text{NaF} + \text{KF} + \text{B}$ . (59)

6) Часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (~ 600 °C):

$5\text{Na} + \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{Ti} + 6\text{NaF} + \text{Na}$ . (60)

7) Параллельно идет реакция взаимодействия фторфодорода с активным натрием с образованием фторида натрия:  $3\text{HF}\uparrow + 3\text{Na} \rightarrow 3\text{NaF} + 1,5\text{H}_2\uparrow$ . (61)

8) При достижении температуры горения смеси (~ 1200 °C) элементный титан реагирует с аммиаком и атомарным азотом:

$\text{Ti} + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{TiN} + 1,5\text{H}_2\uparrow + 0,5\text{N}_2\uparrow$ , (62)

$\text{Ti} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{TiN}$ , (63)

$\text{B} + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{BN} + 1,5\text{H}_2\uparrow + 0,5\text{N}_2\uparrow$ , (64)

$\text{B} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{BN}$ . (65)

Суммарная реакция получения композиции  $\text{BN-TiN}$  имеет вид:

$\text{KBF}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3 = 3\text{TiN-BN} + 21\text{NaF} + \text{KF} + 12\text{H}_2 + 32,5\text{N}_2$ . (66)

Таким образом, конечный продукт одного из самых рациональных составов исходной шихты « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ » для получения нитридной композиции  $\text{BN-TiN}$  состоит из нитридов  $\text{TiN}$  (73 %) и  $\text{BN}$  (27 %).

7. нитридной композиции  $\text{BN-TiN}$  в системе « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ ».

1) Азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается при температуре 275 °C:  $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ . (67)

2) При температуре выше 350 °C происходит сублимация тетрафторбората аммония с последующим разложением и взаимодействием с активным натрием:

$\text{NH}_4\text{BF}_4 + 3\text{Na} \rightarrow \text{B} + 3\text{NaF} + \text{NH}_3 + \text{HF}\uparrow$ . (68)

3) Часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (~ 600 °C):

$5\text{Na} + \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{Ti} + 6\text{NaF} + \text{Na}$ . (69)

4) Далее элементный титан и бор, вступают в реакцию с активным азотом и аммиаком, образуя нитрид титана и нитрид бора (~ 800-1000 °C):

$\text{Ti} + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{TiN} + 1,5\text{H}_2\uparrow + 0,5\text{N}_2\uparrow$ , (70)  $\text{Ti} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{TiN}$ , (71)

$\text{B} + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{BN} + 1,5\text{H}_2\uparrow + 0,5\text{N}_2\uparrow$ , (72)  $\text{B} + 0,5\text{N}_2\uparrow \rightarrow \text{BN}$  (73)

Суммарная реакция получения композиции  $\text{BN-TiN}$  имеет вид:

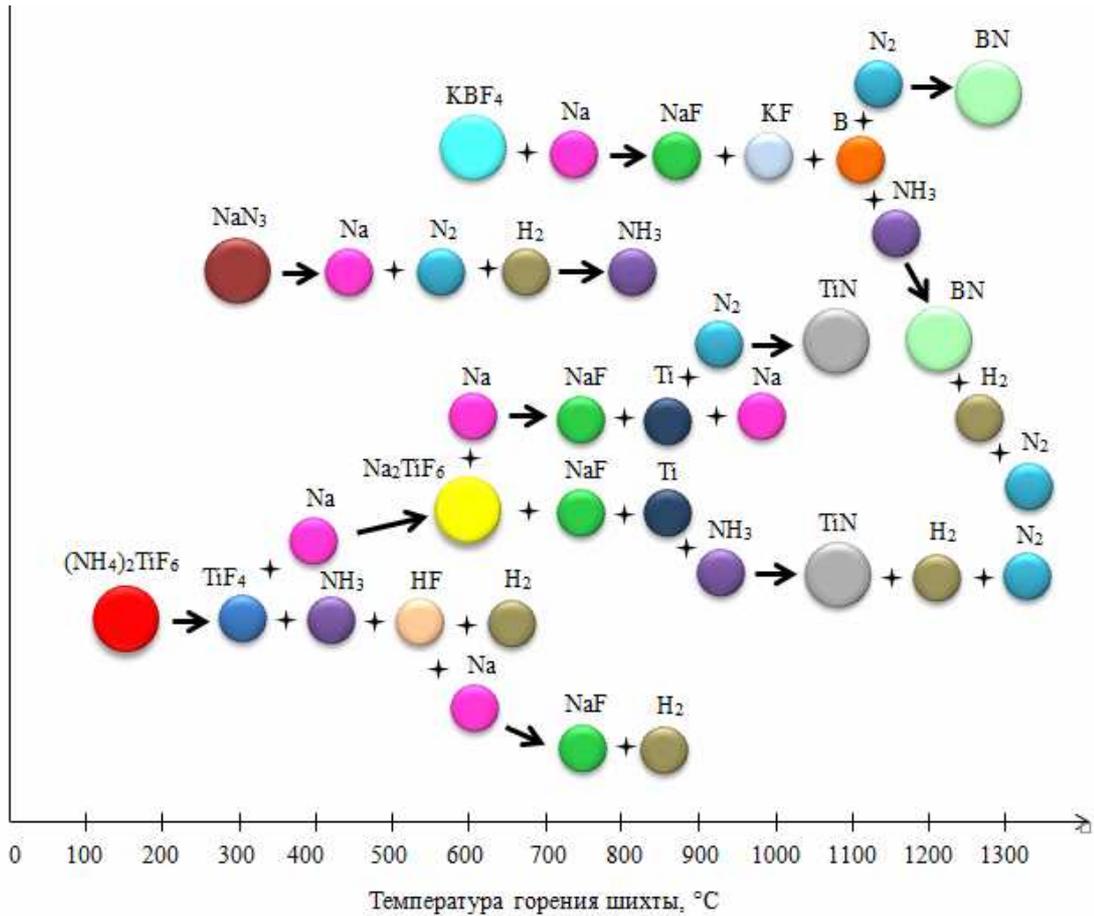
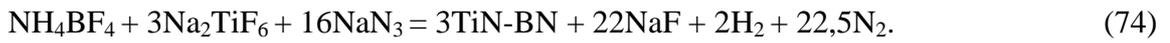


Рисунок 15. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы « $\text{KBF}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$ »

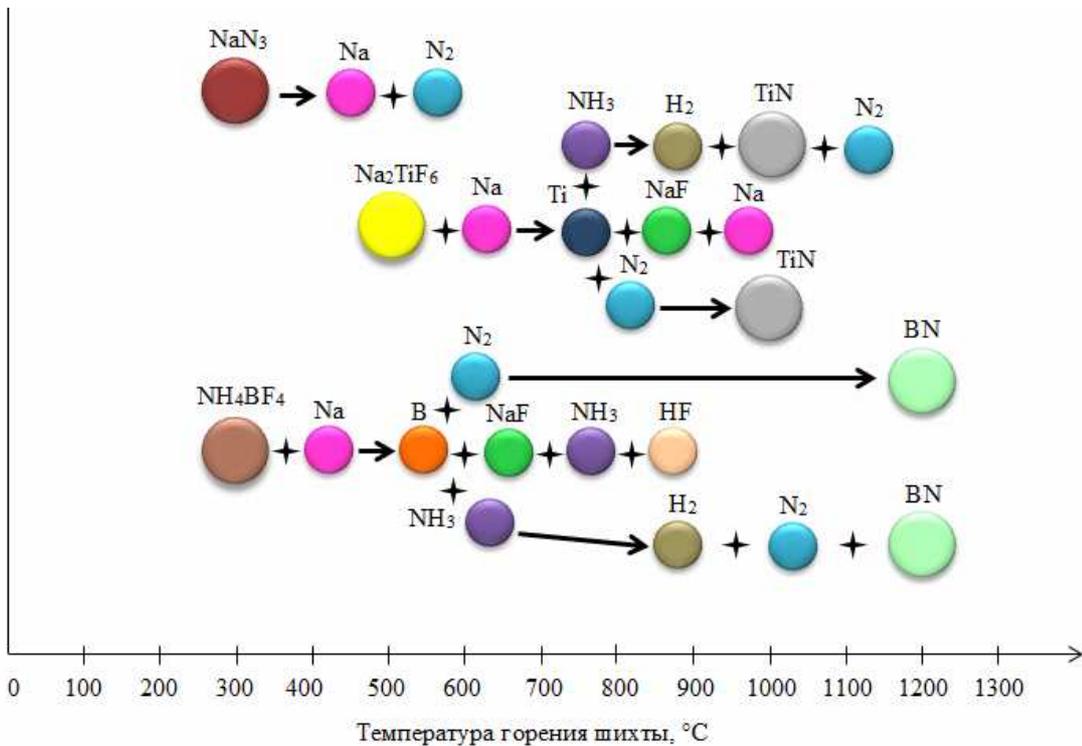


Рисунок 16. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы « $\text{NH}_4\text{BF}_4 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 16\text{NaN}_3$ »

Таким образом, конечный продукт одного из самых рациональных составов исходной шихты  $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 16\text{NaN}_3 \rangle$  для получения нитридной композиции TiN-BN состоит из нитридов TiN (88 %) и BN (12 %).

В исследуемых системах «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN, BN, AlN становится возможным и при более низких температурах, по сравнению с другими традиционными методами получения, благодаря образованию активного кремния, титана, бора, алюминия и их азотированию аммиаком и атомарным азотом. Все представленные химические реакции являются полуколичественной оценкой химической стадийности образования нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

В работе рассмотрено структурообразование конечных порошковых продуктов из исходных порошков (металлов, неметаллов, галоидных солей, азидов натрия), входящих в состав рациональных систем:

1.  $\langle 9\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 6\text{NaN}_3 \rangle$ . Исходный продукт, состоящий из кремния Si, гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и азидов натрия  $\text{NaN}_3$ , представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азидов натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния равноосной формы.

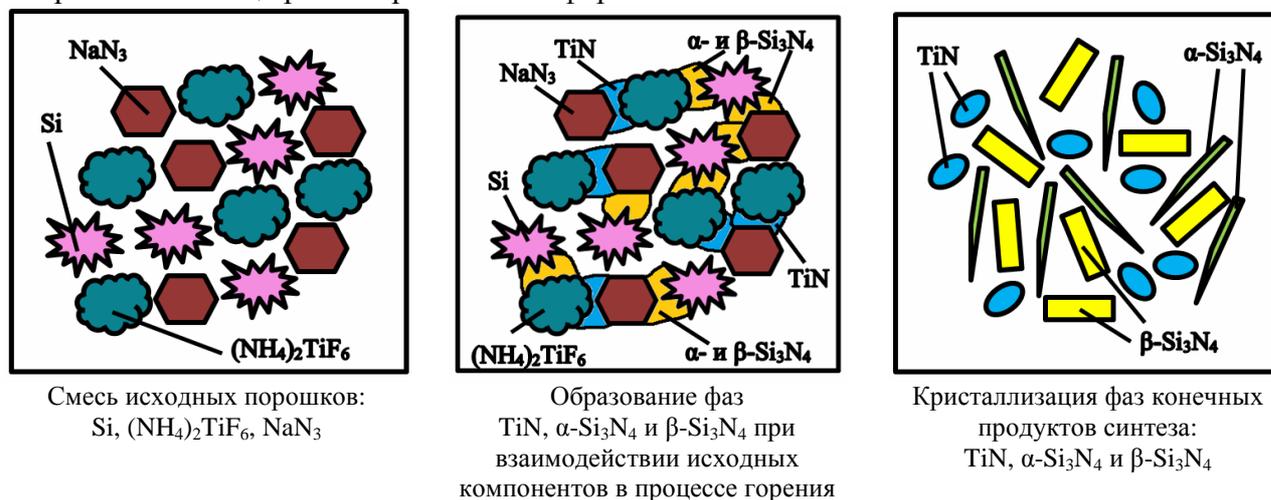


Рисунок 17. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы  $\langle 9\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 6\text{NaN}_3 \rangle$

После сгорания в волне СВЧ исходной рациональной шихты  $\langle 9\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 6\text{NaN}_3 \rangle$  конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: TiN (28 %),  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (11 %),  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (61 %) (рисунок 17), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN, состоящий из субмикроструктурных столбчатых кристаллов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с поперечным размером 200-300 нм, нанокристаллических волокон  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с поперечным размером 100-120 нм и нанокристаллических равноосных частиц TiN с размером 100-120 нм.

2.  $\langle 3\text{AlF}_3 + 3\text{Si} + 9\text{NaN}_3 \rangle$ . Исходный продукт, состоящий из фторида алюминия  $\text{AlF}_3$ , кремния Si и азидов натрия  $\text{NaN}_3$ , представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азидов натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния равноосной формы. После сгорания в волне СВЧ исходной рациональной шихты  $\langle 3\text{AlF}_3 + 3\text{Si} + 9\text{NaN}_3 \rangle$  конечный продукт представлял собой смесь нитридов AlN (35 %),  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (33 %) с побочными продуктами  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (14 %) и Si (18 %) (рисунок 18), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ -Si, состоящий из субмикроструктурных волокон  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с поперечным размером 130-170 нм и нанокристаллических равноосных частиц AlN,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и Si с размером 100-120 нм.

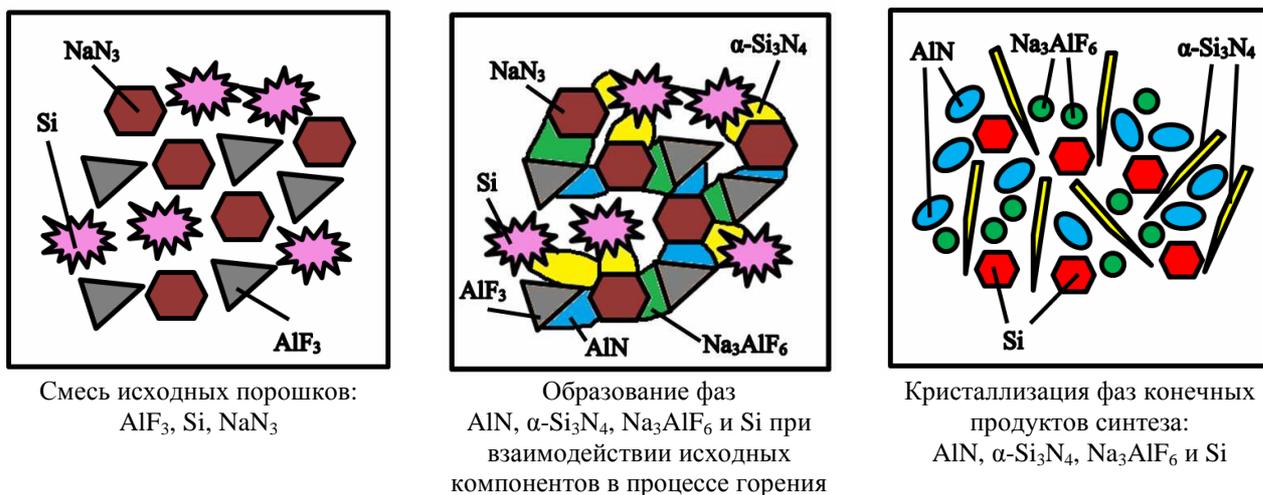


Рисунок 18. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «3AlF<sub>3</sub>+3Si+9NaN<sub>3</sub>»

3. «KBF<sub>4</sub>+9Si+3NaN<sub>3</sub>». Исходный продукт, состоящий из тетрафторбората калия KBF<sub>4</sub>, кремния Si и азида натрия NaN<sub>3</sub>, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азида натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния равноосной формы.

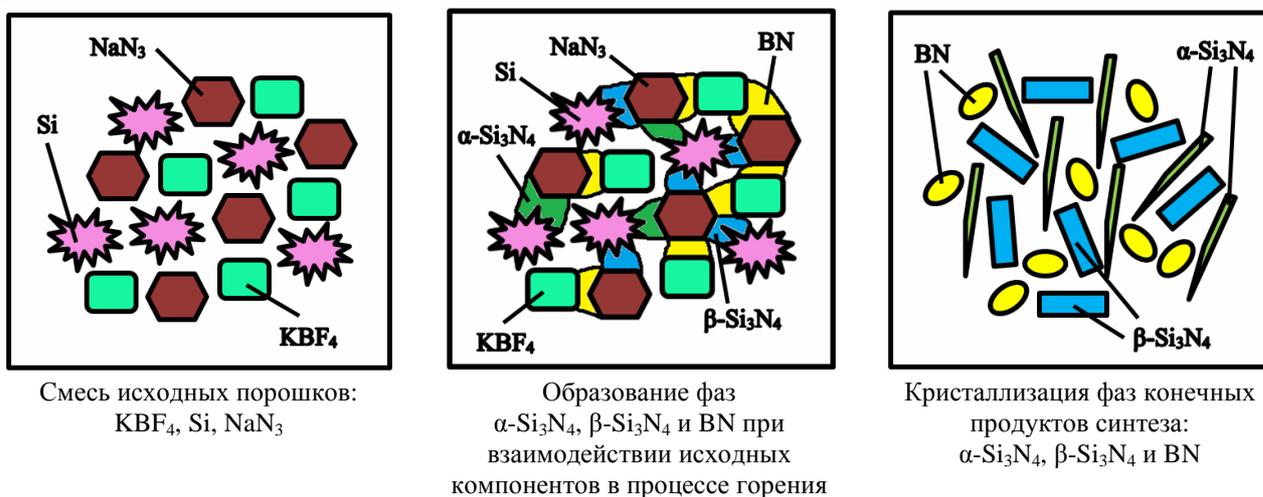


Рисунок 19. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «KBF<sub>4</sub>+9Si+3NaN<sub>3</sub>»

После сгорания в волне СВЧ исходной рациональной шихты «KBF<sub>4</sub>+9Si+3NaN<sub>3</sub>» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (20 %),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (76 %), BN (4 %) (рисунок 19), которую можно квалифицировать как микронный композитный порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN, состоящий из субмикроструктурных волокон  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с поперечным размером 400-500 нм и волокон  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с поперечным размером 200-300 нм, а также субмикроструктурных равноосных частиц BN с размером 250-300 нм.

4. «3Al+NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>». Исходный продукт, состоящий из алюминия Al, тетрафторбората аммония NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> и азида натрия NaN<sub>3</sub>, представлял собой смесь крупных агломератных частиц алюминия, галоидной соли и азида натрия равноосной и осколочной формы. После сгорания в волне СВЧ исходной рациональной шихты «3Al+NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>» конечный продукт представлял собой смесь нитридов: AlN (85 %), BN (6 %) с побочным продуктом Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (9 %) (рисунок 20), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок AlN-BN-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, состоящий из

нанокристаллических пластинчатых частиц AlN с поперечным размером 70-100 нм и ультрадисперсных равноосных частиц BN, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> с размером 70-100 нм.

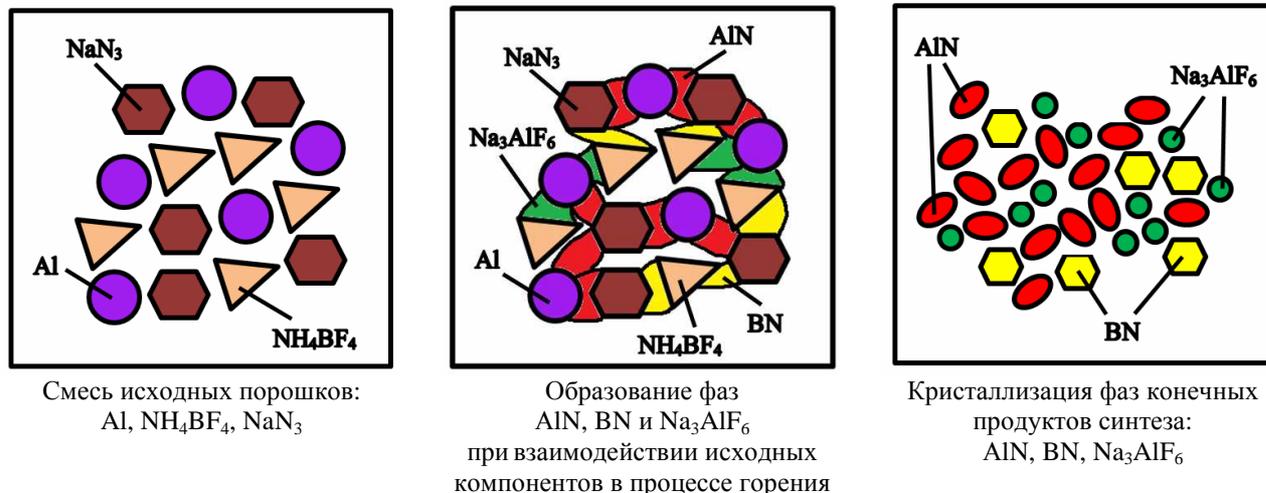


Рисунок 20. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «3Al+NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>»

5. «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>». Исходный продукт, состоящий из алюминия Al, гексафтортитанат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и азиды натрия NaN<sub>3</sub>, представлял собой смесь крупных агломератных частиц алюминия, галоидной соли и азиды натрия равноосной и осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>» конечный продукт представлял собой смесь нитридов: AlN (36 %), TiN (45 %) с побочным продуктом Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (19 %) (рисунок 21), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок AlN-TiN-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, состоящий из нанокристаллических равноосных частиц AlN с размером 100-150 нм и субмикроструктурных равноосных частиц TiN, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> с размером 200-250 нм.

6. «KBF<sub>4</sub>+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+21NaN<sub>3</sub>». Исходный продукт, состоящий из тетрафторбората калия KBF<sub>4</sub>, гексафтортитанат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и азиды натрия NaN<sub>3</sub>, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидных солей и азиды натрия осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «KBF<sub>4</sub>+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+21NaN<sub>3</sub>» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: TiN (73 %) и BN (27 %) (рисунок 22), которую можно квалифицировать как микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из субмикроструктурных равноосных частиц TiN с размером 150-200 нм и сферических частиц BN с размером 250-300 нм.

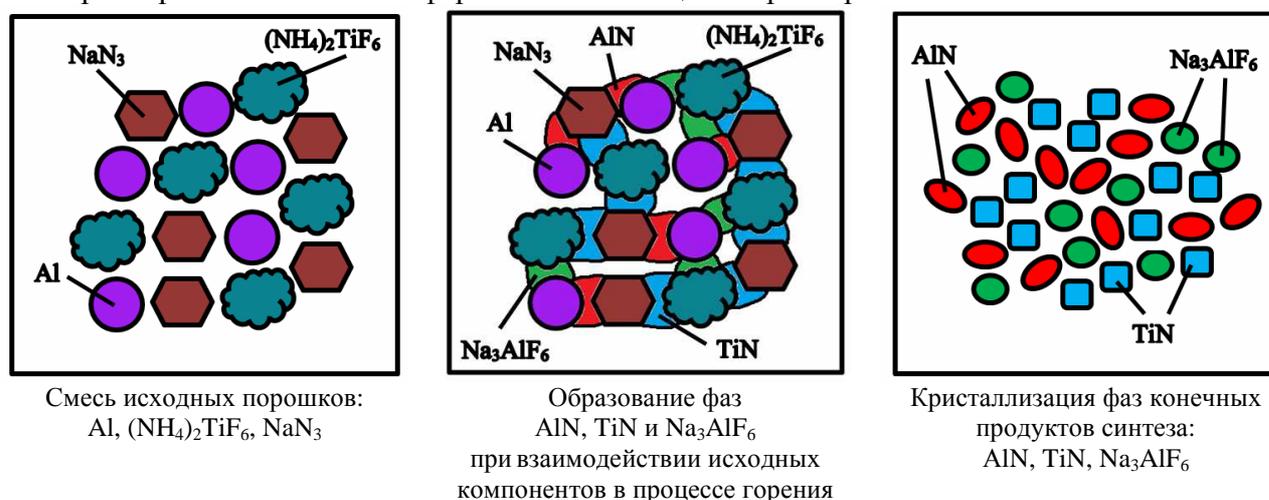


Рисунок 21. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «Al+3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>+18NaN<sub>3</sub>»

7. « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ ». Исходный продукт, состоящий из тетрафторбората аммония  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , гексафтортитаната натрия  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  и азид натрия  $\text{NaN}_3$ , представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидных солей и азид натрия осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ » конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов:  $\text{TiN}$  (88 %) и  $\text{BN}$  (12 %) (рисунок 23), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок  $\text{BN-TiN}$ , состоящий из субмикрорекристаллических равноосных частиц  $\text{TiN}$  и  $\text{BN}$  с размером 170-200 нм.

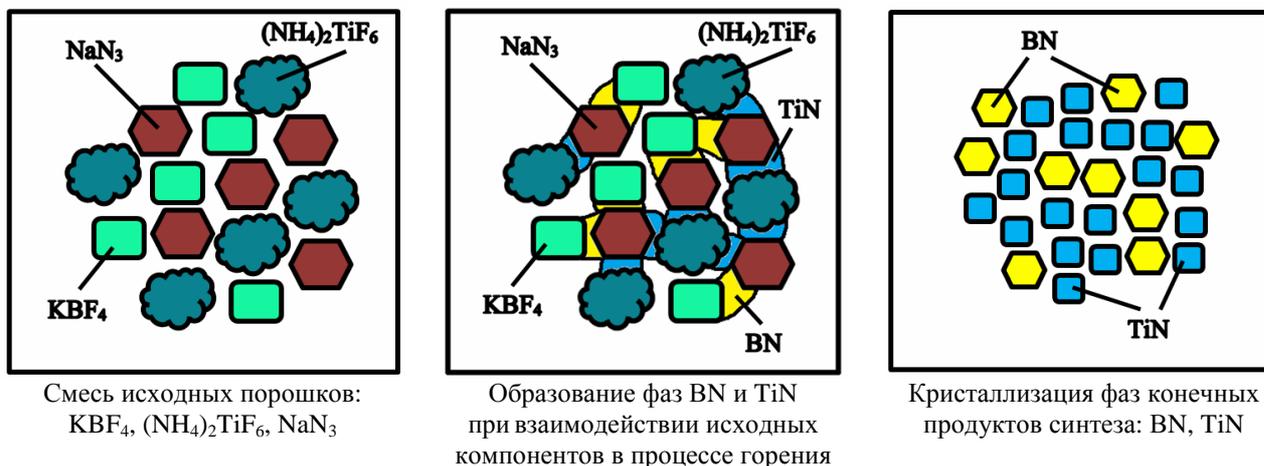


Рисунок 22. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ »

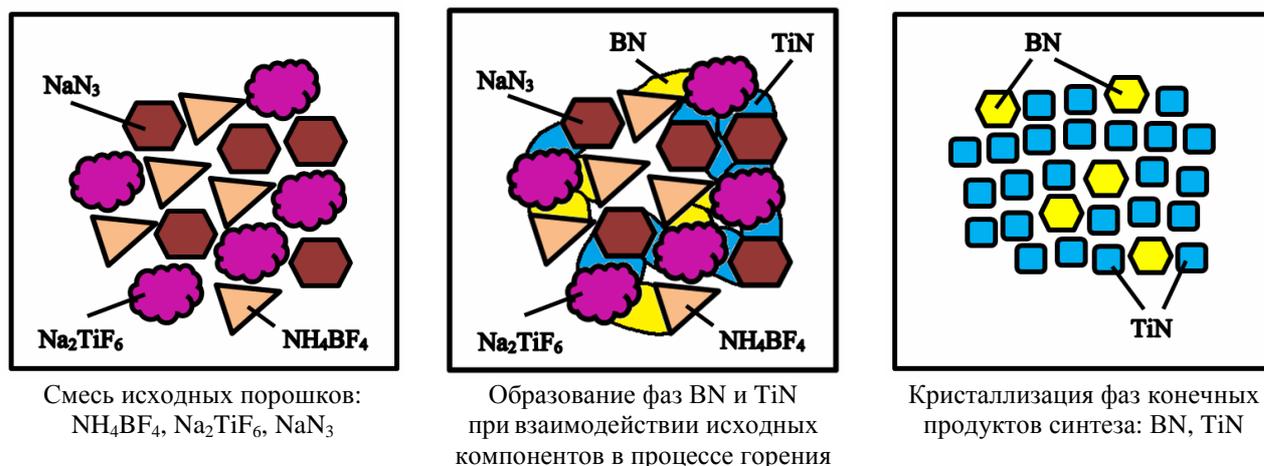


Рисунок 23. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ »

**В шестой главе** рекомендована технологическая схема процесса получения чистых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  и нитридных композиций с побочным продуктом ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Si}$ ) в своем составе  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$  на опытно-промышленной установке СВС-Аз из систем «азотируемый элемент ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – галогенид азотируемого элемента ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – азид натрия». Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошков нитридных композиций из рациональных систем « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ », « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ », « $3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ » и « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ ». Определена общая продолжительность цикла получения нитридной композиции без учета проведения

параллельных операций (смешивание шихты, охлаждение реактора, сушка готового продукта) - 2 часа 25 минут. Рассмотрены отходы азидной технологии СВС и их утилизация.

**В приложениях** приведены результаты расчета количества исходных компонентов в системах, результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции, зависимости содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакциях, зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем, дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза, сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах, схемы структурообразования и модели химической стадийности получения нитридных композиций из рациональных систем в режиме СВС-Аз, акты внедрения материалов диссертационной работы, акт использования материалов диссертации в учебном процессе.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен литературный обзор, в котором рассмотрены наиболее перспективные способы получения композиций нитридных порошков и нанопорошков  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ . Установлено, что перечисленные способы получения нитридных композиций не позволяют синтезировать нанопорошки нитридных композиций одновременно с высоким выходом готового продукта, высокой степени чистоты и при сохранении высокой производительности процесса. Поэтому был выбран и описан метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как основной способ получения наноразмерных порошков нитридных композиций, на котором базируются исследования настоящей работы.

2. Показано, что нанопорошковые композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$  получают как *ex-situ* механическим смешиванием готовых нанопорошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ , так и *in-situ* образованием наночастиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси, которыми являются галоидные соли, в состав которых входят азотируемые элементы. Для решения задачи получения наноразмерных порошков нитридных композиций по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта, как азидная технология СВС. Этот метод позволяет синтезировать микро- и нанопорошковые композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  с использованием порошка азид натрия  $\text{NaN}_3$  в качестве азотирующего реагента и порошков прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ , вместо порошков чистых элементов  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$  в составе компонентов исходных шихт. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет получать композиционные порошки, обладающие нужными свойствами, всего в одну стадию, без операции смешивания отдельно полученных порошков нитридов. Использование комплексной галоидной соли азотируемого элемента позволяет получать конечный продукт в виде ультрадисперсного (100-500 нм) и наноразмерного (менее 100 нм) порошка нитрида этого элемента, а если необходимо, то и композиций нитридов.

3. Определены методики проведения синтеза, измерения температур и скоростей горения и методики изучения конечных синтезированных микро- и наноразмерных нитридных композиций. Осуществлен подбор приборов и оборудования для синтеза и исследования конечных порошковых нитридных композиций. Составлены уравнения химических реакций для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций в режиме СВС-Аз из систем «галогениды азотируемых элементов ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – азид натрия» и «азотируемый элемент ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – галогенид азотируемого элемента ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ) – азид натрия». Определена номенклатура исходного сырья и произведен расчет содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{BN-TiN}$ .

4. Проведены термодинамические расчеты выбранных систем СВС-Аз с целью выявления теоретической возможности их горения. Результаты проведенных термодинамических расчетов показали, что все исследованные системы СВС-Аз способны к самостоятельному реагированию и синтезу соединений с азотом - нитридов. Адиабатические температуры горения и энтальпии (экзотермических) реакций достаточны для образования целевых продуктов - нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ . Установлено, что увеличение количества одного из компонентов системы – галоидной соли, по отношению к другим компонентам систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» ведет к увеличению энтальпии реакций, а увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» не оказывает влияние на энтальпию реакции. В этом случае энтальпия реакции постоянна и ее значение ниже, чем в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия».

5. При проведении термодинамических расчетов было замечено, что изменение количества галоидной соли в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» мало влияет на адиабатическую температуру горения, изменяясь на 100-200 К. А увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» приводит к значительному повышению адиабатических температур горения на 400 К и более. Адиабатические температуры синтеза исследуемых систем находятся в пределах 1100-3300 К. Это говорит о том, что при проведении экспериментов в исследованных системах будут происходить реакции разложения, взаимодействия и азотирования исходных и промежуточных компонентов и образования конечного продукта - нитридных композиций. Исключение составляет система « $x\text{Al}+y\text{NaBF}_4+z\text{NaN}_3$ », у которой при увеличении галоидной соли  $\text{NaBF}_4$  в системе по результатам термодинамического расчета адиабатическая температура падает до комнатной - 298 К.

6. Изучены процессы горения азидных систем СВС и синтеза микро- и нанопорошковых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  из систем «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия». Исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системах на температуру и скорость горения, кислотно-щелочной баланс. Установлено, что практически во всех исследуемых системах после синтеза образуется хотя бы один нитрид и чистые элементы (металлы) или побочный промежуточный продукт (галогенид), не успевший прореагировать в процессе синтеза. Это говорит о том, что температуры горения СВС-шихт, даже если они были ниже температур образования нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{BN}$  по классическим технологиям получения, были достаточны для прохождения реакций азотирования и образования в процессе горения СВС-шихт порошковых нитридов. Исключение составляют системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{Na}_2\text{SiF}_6+15\text{NaN}_3$ », « $2\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{Na}_2\text{SiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+6\text{Na}_2\text{SiF}_6+27\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+9\text{Na}_2\text{SiF}_6+39\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+12\text{Na}_2\text{SiF}_6+51\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $2\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+6(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+36\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+9(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+54\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+12(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+72\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+2\text{KBF}_4+9\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{KBF}_4+12\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+4\text{KBF}_4+15\text{NaN}_3$ », « $3\text{AlF}_3+\text{Ti}+9\text{NaN}_3$ », « $4\text{AlF}_3+\text{Ti}+12\text{NaN}_3$ », где конечный продукт состоит из чистых металлических элементных порошков и побочных непрореагировавших продуктов – галогенидов, а так же системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+\text{Ti}+3\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+2\text{Ti}+3\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{Ti}+3\text{NaN}_3$ », « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+4\text{Ti}+3\text{NaN}_3$ », в которых не удалось инициировать реакцию горения.

7. Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найдены рациональные системы для синтеза чистых микро- и наноразмерных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ , без побочных продуктов, в режиме СВС с использованием галоидных солей, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Ti и B. Установлено, что в рациональной

системе  $\langle 9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован наноструктурный композитный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , состоящий из равноосных частиц нитрида титана TiN (28 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (11 %) с поперечным размером 100-120 нм и столбчатых кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (61 %) с поперечным размером 200-300 нм.

В рациональной системе  $\langle \text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован микронный композитный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ , состоящий из волокон нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (20 %) с поперечным размером 200-300 нм, волокон нитрида кремния  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (76 %) с поперечным размером 400-500 нм и нитрида бора BN (4 %) с размером равноосных частиц 250-300 нм.

Композицию BN-TiN без примесей удалось получить в двух системах  $\langle \text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3 \rangle$  и  $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3 \rangle$ . В рациональной системе  $\langle \text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (73 %) с размером 150-200 нм и сферических частиц BN (27 %) с размером 250-300 нм. В рациональной системе  $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован наноструктурный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (88 %) и BN (12 %) с размером 170-200 нм.

8. Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найдены рациональные системы для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ , AlN-BN, AlN-TiN с небольшим количеством побочных соединений в своем составе – галоидной соли алюминия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и в случае получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  в конечном продукте присутствует еще и элементный кремний, в режиме СВС с использованием галоидных солей, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Ti, Al, B. Установлено, что в рациональной системе  $\langle 3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован наноструктурный композитный порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ , состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (35 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (33 %) с поперечным размером 130-170 нм и побочных продуктов  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (14 %) и Si (18 %) с размером равноосных частиц 100-120 нм.

В рациональной системе  $\langle 3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован наноструктурный композитный порошок AlN-BN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , состоящий из пластинчатых частиц нитрида алюминия AlN (85 %) с поперечным размером 70-100 нм, равноосных частиц нитрида бора BN (6 %) с размером 70-100 нм и побочного продукта  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (9 %) с размером равноосных частиц 70-100 нм.

В рациональной системе  $\langle \text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3 \rangle$  был синтезирован наноструктурный композитный порошок AlN-TiN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (36 %) с размером 100-150 нм, равноосных частиц нитрида титана TiN (45 %) с размером 200-250 нм и побочного продукта  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (19 %) с размером равноосных частиц 200-250 нм.

8. Построена химическая стадийность получения чистых микро- и наноразмерных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ , BN-TiN без побочных продуктов из рациональных систем  $\langle 9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3 \rangle$ ,  $\langle \text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3 \rangle$ ,  $\langle \text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3 \rangle$ ,  $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3 \rangle$  и нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ , AlN-BN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , AlN-TiN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , содержащих в своем составе побочный продукт из рациональных систем  $\langle 3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3 \rangle$ ,  $\langle 3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3 \rangle$ ,  $\langle \text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3 \rangle$  в режиме СВС-Аз. Для установления химической стадийности была проведена остановка фронта горения с помощью закалки. Установлено, что образование нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN, AlN, BN, может происходить как из чистых азотируемых элементов Si, Ti, Al, B, содержащихся изначально в реакционной шихте, в качестве одного из компонентов, так и из галоидных солей, в состав которых входят эти азотируемые элементы.

9. Исследовано структурообразование нитридных композиций. Установлено, что после сгорания в волне СВС исходных рациональных систем конечный продукт представлял собой уже наноструктурный композитный порошок, состоящий из субмикроразмерных, сферических, пластинчатых и волокнистых частиц среднего размера 150-250 нм

с отдельными наночастицами средний размер которых мог составлять 70-100 нм или микрочастицами - 400-500 нм. Это говорит о том, что конечный порошковый продукт, представляющий собой смесь двух нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  и нитридов и побочных продуктов  $\text{AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ ,  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ , образуется в газовой фазе через субфториды азотируемых элементов  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{AlF}_4$  и фториды  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  разлагающиеся в процессе синтеза с образованием активных элементов Si, Al, B и Ti без оксидной пленки.

10. Созданы наглядные модели химической стадийности получения нитридных композиций и схемы структурообразования и изменения морфологии исходных компонентов рациональных систем « $9\text{Si}+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+6\text{NaN}_3$ », « $3\text{AlF}_3+3\text{Si}+9\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+9\text{Si}+3\text{NaN}_3$ », « $3\text{Al}+\text{NH}_4\text{BF}_4+4\text{NaN}_3$ », « $\text{Al}+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+18\text{NaN}_3$ », « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+21\text{NaN}_3$ » и « $\text{NH}_4\text{BF}_4+3\text{Na}_2\text{TiF}_6+16\text{NaN}_3$ » в режиме СВС-Аз.

11. Рекомендована технологическая схема процесса получения микро- и нанопорошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ ,  $\text{AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ ,  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$  в условиях опытно-промышленного производства из систем «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» по азидной технологии СВС. Технологический процесс получения микро- и наноразмерного порошка чистых нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  и нитридных композиций с побочным продуктом в своем составе  $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$  внедрен для наработки опытных партий порошков на учебно-опытной базе «Петра Дубрава» в Самарском государственном техническом университете.

### Основное содержание работы представлено в следующих работах:

#### Статьи опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus

1. Amosov, A.P. Nitride Nanopowders by Azide SHS Technology [Текст] / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, L.A. Kondrat'eva, I.A. Kerson // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis». - Vol.26.- No.1, 2017, pp. 11-21.
2. Kondratieva, L.A. Investigation of possibility to fabricate  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  ceramic nanocomposite powder by azide SHS method [Текст] / L.A. Kondratieva, I.A. Kerson, A.Yu. Illarionov., A.P. Amosov, G.V. Bichurov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.- Vol. 156 (2016), pp. 1-6.
3. Shiganova, L. (Kondratieva, L.) Self-propagating high-temperature synthesis of composite nanopowder  $\text{AlN-BN}$  from systems «sodium azide – Halides of aluminum and boron [Текст] / L. Shiganova (L. Kondratieva), G. Bichurov, I. Kerson, V. Novikov, A. Ermoshkin // Key Engineering Materials.- Vol. 685, 2016, pp. 578-582.
4. Shiganova, L. (Kondratieva, L.) Study of possibility of obtaining nanopowder composition of «aluminum nitride- Boron nitride» by azide SHS technology [Текст] / L. Shiganova (L. Kondratieva), G. Bichurov, I. Kerson, V. Novikov, A. Amosov // Key Engineering Materials.- Vol. 684 (2016), 2016, pp. 379-386.
5. Amosov, A. Combustion synthesis of  $\text{TiN-BN}$  nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron [Текст] / A. Amosov, L. Shiganova (L. Kondratieva), G. Bichurov, I. Kerson // Modern Applied Sciences.- Vol.9.- No.3, 2015, pp. 133-144.
6. Kerson, I. Obtaining the Nanostructured Nitride Composition  $\text{TiN-BN}$  Powder by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis from the Azide « $\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » and « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » Systems [Текст] / I. Kerson, L. Shiganova (L. Kondratieva) // Applied Mechanics and Materials.- Vol.698 (2015), pp.507-512.
7. Titova, Yu.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nanostructured Aluminum Nitride Powder with the Use of Aluminum Fluoride and Sodium Azide [Текст] / / Yu.V. Titova, L.A. Shiganova (L.A. Kondratieva), D.A. Maidan, G.V. Bichurov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, Vol.55, No.2, 2014.- pp. 177-181.
8. Shiganova L.A. (Kondratieva L.A.) The Self-Propagating High-Temperature Synthesis of a Nanostructured Titanium Nitride Powder with the Use of Sodium Azide and Haloid Titanium-Containing Salt / [Текст] / L.A. Shiganova (L.A. Kondratieva), G.V. Bichurov, A.P. Amosov, Yu.V. Titova, A.A. Ermoshkin, P.G. Bichurova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.- Vol. 52, No.1, 2011, pp. 91-95.

## Статьи в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ

9. Кондратьева, Л.А. Получение порошковой нитридной композиции AlN-TiN из систем «галогениды алюминия и титана – азид натрия» по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- №4 (56), 2017. С. 149-159.

10. Кондратьева, Л.А. Анализ возможности синтеза нитридных композиций TiN-BN, AlN-BN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN по азидной технологии СВС [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, А.П. Амосов, Г.В. Бичуров // Журнал «Известия Самарского научного центра Российской академии наук».- Т.19. - №1(3), 2017.- С. 536-542.

11. Кондратьева, Л.А. Исследование возможности получения микро- и нанопорошка нитридной композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN в системе «галогенид кремния – азид натрия - галогенид титана» по азидной технологии СВС [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров, А.П. Амосов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- №4 (52), 2016. С. 130-138.

12. Кондратьева, Л.А. Химическая стадийность образования нитридных композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева, Г.В. Бичуров // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки. - №3 (51), 2016, С. 130-135.

13. Кондратьева, Л.А. Химическая стадийность и структурообразование композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, синтезированной в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева // Международный научно-исследовательский журнал.- Ч.3.- №9 (63), 2017.- С. 39-43.

14. Кондратьева, Л.А. Химическая стадийность образования нитридной композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования». – Т.3.- №8, 2016.- С. 76-77.

15. Кондратьева, Л.А. Обзор оптимальных систем для синтеза нитридных композитов на основе TiN, AlN, BN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров, А.П. Амосов // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования».- Т.3.- №8, 2016.- С. 6-8.

16. Кондратьева, Л.А. Исследование влияния соотношения компонентов в системе «K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-NaN<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> или Ti)» на фазовый состав и морфологию конечного продукта [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки». – Т.3. - №6, 2016.- С. 74-77.

17. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Исследование соотношения компонентов в системе «алюминий - азид натрия - KBF<sub>4</sub>» на фазовый состав и морфологию конечного продукта [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Г.В. Бичуров, И.А. Керсон // Журнал «Естественные и технические науки».- №9 (87), 2015, С. 21-27.

18. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Исследование возможности получения микро- и нанопорошка нитридной композиции TiN-BN в системе «галогенид титана-азида натрия-галогенид бора» по азидной технологии СВС [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Г.В. Бичуров, И.А. Керсон // Журнал «Известия Самарского научного центра Российской академии наук».- Т.16.- №6, 2014, С. 56-65.

19. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида алюминия с использованием фторида алюминия и азида натрия [Текст] / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Д.А. Майдан, Г.В. Бичуров // Журнал «Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».- МИСиС, №3, 2012.- С. 25-29.

20. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана с использованием азида натрия и галоидной титаносодержащей соли [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Г.В. Бичуров, Ю.В. Титова, А.А. Ермошкин, П.Г. Бичурова // Журнал «Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», МИСиС, №1, 2010.- С. 18-22.

21. Титова, Ю.В. Получение наноструктурированного порошка нитрида алюминия по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Д.А. Майдан, Г.В. Бичуров // Журнал «Заготовительные производства в машиностроении».- №7, июль 2013.- С. 44-48.

22. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и наноконпозиции нитридов титана и алюминия с использованием азидов натрия и галоидных солей азотируемых элементов [Текст] / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Д.А. Майдан, Г.В. Бичуров // Журнал «Заготовительные производства в машиностроении».- №6, 2012.- С. 42-45.

23. Амосов, А.П. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония-азид натрия» [Текст] / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Журнал «Известия Самарского научного центра Российской академии наук».- Т.2. - №3, 2009.- С. 111-116.

24. Бичуров, Г.В. О возможности получения порошков нитридов металлов V и VI групп по азидной технологии СВС / Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- № 2 (20).- Самара: СамГТУ, 2007.- С. 88-99.

25. Амосов, А.П. Перспективы применения азидных систем для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридов при использовании галоидных солей различных классов [Текст] / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Т.Ю. Родина, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Журнал «Вестник машиностроения».- №3, 2006.- С. 54-55.

### Патенты на изобретение

26. Патент на изобретение № 2296705 РФ. Способ получения порошков нитридов элементов / Амосов А.П., Бичуров Г.В., Марков Ю.М., Макаренко А.Г., Родина Т.Ю., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.); приоритет от 18.07.2005. Заявка 2005122763/02. Опубликовано 10.04.2007 г.- Бюл. №10.

### Монографии

27. Бичуров, Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций [Текст] / Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Ю.В. Титова // Монография.- Москва: Машиностроение, 2012.- 519 с.

### Работы, опубликованные в других изданиях

28. Амосов, А.П. Азидный СВС композиций нитридных нанопорошков [Текст] / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Л.А. Кондратьев, И.А. Керсон // Тезисы докладов III Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике» (к 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова).- Черногловка, 2016.- С. 60-61.

29. Богатов, М.В. Получение композиции AlN-BN в ультрадисперсном диапазоне с помощью азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Тезисы докладов XIV всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова.- Черногловка, 2016.- С. 40-43.

30. Синтез нанопорошка нитрида титана в системе «гексафтортитанат аммония - азид натрия» [Текст] / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Г.В. Бичуров // Материалы XIV Симпозиума по горению и взрыву.- Черногловка, 2008.- С. 183.

31. Кондратьева, Л.А. Стадийность получения нитридной композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN и структурообразование продукта в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №6 (14), Курск, 2017.- С. 26-30.

32. Кондратьева, Л.А. Отходы азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12), Курск, 2017.- С. 27-31.

33. Кондратьева, Л.А. О химической стадийности и структурообразовании композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN в режиме азидной технологии СВС [Текст] / Л.А. Кондратьева // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12), Курск, 2017.- С. 22-26.

34. Богатов, М.В. Использование галоидных солей кремния для определения теоретических условий получения нитридной композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN по технологии СВС-Аз [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12), Курск, 2017.- С. 12-16.

35. Кондратьева, Л.А. Анализ синтезированного по азидной технологии СВС продукта из систем « $x\text{NH}_4\text{BF}_4+y(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ » и « $x\text{NH}_4\text{BF}_4+y\text{Na}_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ » [Текст] / Л.А. Кондратьева // Международный научный журнал «Символ науки».- №03/2017.- Ч.2, 2017.- С. 78-79.
36. Керсон, И.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридной композиции TiN-BN с применением азид натрия [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Ежемесячное научное издание «Евразийский научный журнал».- №10, Санкт-Петербург, 2016.- С. 286-289.
37. Кондратьева, Л.А. Оптимальные системы для синтеза нитридной композиции AlN-BN из систем «элемент-азид натрия - галоидная соль» [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №3 (6), Курск, 2016.- С.37-41.
38. Кондратьева, Л.А. Теоретические и экспериментальные исследования системы « $\text{AlF}_3\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №3 (6), Курск, 2016.- С. 32-36.
39. Керсон, И.А. Исследования горения систем для синтеза нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №3 (6), Курск, 2016.- С. 27-31.
40. Керсон, И.А. Исследование качества нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , полученной по азидной технологии СВС [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Международный научный журнал «Инновационная наука».- №1/2016.- Ч.2.- С. 56-59.
41. Кондратьева, Л.А. Изучение возможности получения по азидной технологии СВС композиции «нитрид алюминия - нитрид бора» [Текст] / Л.А. Кондратьева, Г.В. Бичуров, И.А. Керсон // Научно-практический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №3(3), Курск, 2015.- С. 132-138.
42. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного нанопорошка AlN-BN из систем «азид натрия – галоидные соли алюминия и бора» [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), И.А. Керсон // Сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ–2015).- Томск, 2015.- С. 94-98.
43. Богатов, М.В. Зависимость содержания прекурсоров галоидных солей кремния и алюминия от выхода продуктов реакции в виде нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  системы « $\text{AlF}_3+\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » по технологии СВС-Аз [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2017.- С. 145-147.
44. Кондратьева, Л.А. Химическая стадийность и структурообразование нитридной композиции AlN-TiN в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция «Проблемы эффективного использования научного потенциала общества».- Уфа, 2017.- С. 57-60.
45. Кондратьева, Л.А. Структурообразование наноструктурного композитного порошка AlN-TiN- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева // IX Международная научно-практическая конференция «Технологии XXI века: проблемы и перспективы развития».- Пенза, 2017.- С. 123-125.
46. Богатов, М.В. Химическая стадийность получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Материалы V Международной научно-практической конференции «Наука и образование: векторы развития».- Чебоксары, 2017.- С. 107-110.
47. Кондратьева, Л.А. Исследование качества конечного продукта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученного из системы «галогениды  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (или  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) – азид натрия» [Текст] / Л.А. Кондратьева // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Инновационные механизмы решения проблем научного развития».- Ч.2, Уфа, 2017.- С. 46-47.
48. Кондратьева, Л.А. Получение нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  из системы « $\text{KBF}_4+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » по технологии СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева // Сборник статей Международной научно - практической конференции «Материалы и методы инновационных исследований и разработок».- Ч.2, Екатеринбург, 2017.- С. 68-70.
49. Кондратьева, Л.А. Получение нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  с использованием галогенида  $\text{NaBF}_4$  [Текст] / Л.А. Кондратьева // Международное научное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации».- Ч.2, Серлитамаг, 2017.- С. 85-87.

50. Кондратьева, Л.А. Использование галоидной соли  $\text{KBF}_4$  при получении нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  [Текст] / Л.А. Кондратьева // Научное сетевое издание «А POSTERIORI».- Москва, 2017.- С. 8-11.
51. Богатов, М.В. Исследование возможности получения порошковой нитридной композиции  $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$  с применением азида натрия и галоидных солей элементов [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция НИЦ «Поволжская научная корпорация» «Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований».- Самара, 2016.- С. 317-320.
52. Кондратьева, Л.А. Исследование процесса горения экзотермической шихты при получении нитридной композиции  $\text{TiN-AlN}$  [Текст] / Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов».- Курск, 2016.- С. 61-66.
53. Кондратьева, Л.А. Анализ возможности получения композиции  $\text{BN-TiN}$  из системы «титан - азид натрия - тетрафторборат аммония» по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева, М.В. Богатов // Сборник научных статей «Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты».- Вып. 9, Пермь, 2016.- С. 23-27.
54. Кондратьева, Л.А. Влияние количества галоидных солей бора и кремния в системе « $\text{NaBF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ » на конечный продукт синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 195-197.
55. Богатов, М.В. Термодинамический анализ возможности получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  в режиме горения [Текст] / М.В. Богатов, Л.А. Кондратьева // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 181-183.
56. Керсон, И.А. Исследование возможности получения нитридов  $\text{TiN}$  и  $\text{BN}$  по азидной технологии СВС в системе «титан - азид натрия - тетрафторборат натрия» [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 192-194.
57. Керсон, И.А. Исследование возможности получения нанопорошка нитридной композиции  $\text{TiN-BN}$  по технологии СВС [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция «Наука сегодня: история и современность».- Ч.1, Вологда, 2016.- С. 35-37.
58. Кондратьева, Л.А. Исследование возможности получения нитридной композиции  $\text{AlN-TiN}$  в ультрадисперсном диапазоне при помощи технологии СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева, М.В. Богатов // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: актуальные теории и концепции».- Москва, 2016.- С. 359-362.
59. Кондратьева, Л.А. Исследования, направленные на возможность получения нитридной композиции из системы «азид натрия - галогениды кремния и титана» [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Материалы III Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего».- Кемерово, 2016.- С. 198-201.
60. Кондратьева, Л.А. Композиция  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , синтезированная в системе « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров // Материалы XVI Международной научной конференции «Тенденции развития науки и образования».- Самара, 2016.- С. 30-32.
61. Молодцова, К.В. Зависимость выходных параметров горения и синтеза от соотношения компонентов в системе «азид натрия - галогениды  $\text{NaBF}_4$  и  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » [Текст] / К.В. Молодцова, Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату».- Сургут, 2016.- С. 143-145.
62. Буторина, Е.В. Исследование влияния соотношения компонентов в системе « $\text{Si-NaN}_3\text{-NaBF}_4$ » на конечный продукт синтеза [Текст] / Е.В. Буторина, Л.А. Кондратьева // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату».- Сургут, 2016.- С. 100-104.
63. Буторина, Е.В. О возможности получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  в системе « $\text{NaBF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$ » [Текст] / Е.В. Буторина, Л.А. Кондратьева // Международное научное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: современное состояние и пути развития».- Серлитамаг, 2016.- С. 135-137.
64. Кондратьева, Л.А. Исследование возможности получения нитридной композиции  $\text{AlN-BN}$  в режиме СВС-Аз [Текст] / Л.А. Кондратьева, М.В. Богатов // Сборник материалов XXIII Уральской

школы металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А. Попова «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» и VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение».- Тольятти, 2016.- С. 168-170.

65. Кондратьева, Л.А. Технология получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  в режиме СВС-Аз, с использованием галоидной соли бора [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Сборник статей международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом».- Самара, 2016.- С. 92-97.

66. Керсон, И.А. Исследование возможности получения нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}$  из галоидных солей кремния и титана, с применением азид натрия [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Сборник статей международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом».- Самара, 2016.- С. 82-84.

67. Керсон, И.А. Исследование процесса получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , при различном соотношении исходных компонентов [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Сборник научных трудов международной научно-практической заочной конференции «Современное научное знание: теория, методология, практика».- Ч.3, Смоленск, 2015.- С. 45-47.

68. Керсон, И.А. Возможность синтеза нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  в системах «алюминий – азид натрия – гексафторсиликат натрия (аммония)» [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (29 декабря 2015 г.)- Ч.3, Стерлитамак, 2015.- С. 88-90.

69. Кондратьева, Л.А. Исследование влияния изменения количества компонентов в системе «гексафторсиликат аммония – азид натрия – гексафтортитанат натрия» на качество конечного продукта [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева, Г.В. Бичуров // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации».- Ч.3, Челябинск, 2015.-С.83-86.

70. Кондратьева, Л.А. Возможность получения композиции «нитрид кремния – нитрид алюминия» в системе « $\text{AlF}_3\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ » [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации».- Ч.3, Челябинск, 2015.- С. 77-79.

71. Кондратьева, Л.А. Возможность получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  из системы, состоящей из азид натрия и галоидных солей кремния и алюминия [Текст] / Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации».- Ч.2., Стерлитамак, 2015.- С. 144-146.

72. Богатов, М.В. Исследование качества композиции на основе  $\text{AlN}$  и  $\text{BN}$ , полученной из системы «бор – азид натрия – гексафторалюминат натрия» в режиме СВС-Аз» [Текст] / М.В. Богатов, И.А. Керсон, Л.А. Кондратьева // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2015, С. 152-154.

73. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Азидная технология получения композиции  $\text{AlN-BN}$  из трехкомпонентной системы [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), И.А. Керсон // Сборник научных статей 2-й Международной молодежной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы».- Курск, 2015.- С. 180-185.

74. Ойстрах, К.И. Изменение характеристик конечных продуктов от изменения количества исходных компонентов в системе « $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ » [Текст] / К.И. Ойстрах, И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Сборник статей VII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы технических наук».- Уфа, 2015, С. 47-48.

75. Керсон, И.А. Азидная технология СВС композиционного нанопорошка на основе  $\text{AlN}$  и  $\text{BN}$  [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Г.В. Бичуров // Сборник статей VII Международной научно-практической конференции «Современные концепции развития науки».- Уфа, 2015.- С. 48-52.

76. Керсон, И.А. Исследование влияния соотношения исходных компонентов в системе «азид натрия – галогениды алюминия и бора» на структуру конечного продукта [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Международная научно-практическая конференция «Достижения и проблемы современной науки».- Уфа, 2015.- С. 18-21.

77. Керсон, И.А. Возможность получения композиции  $\text{AlN-BN}$  из систем «азид натрия – галоидные соли алюминия и бора» [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Сборник статей «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» (20 июля 2015 г.)- №5 (18), Липецк, 2015.- С. 15-19.

78. Шиганова, Л.А. (Кондратьева, Л.А.) Получение наноструктурированной нитридной композиции на основе AlN-BN, с использованием галогидной соли NaBF<sub>4</sub> [Текст] / Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), И.А. Керсон // Научно периодическое издание «CETERIS PARIBUS».- №1(1)/2015, 2015.- С. 34-37.

79. Керсон, И.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного нанопорошка AlN-BN [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая».- Кемерово, 2015.- С. 1-4.

80. Керсон, И.А. Получение порошковой наноструктурированной нитридной композиции TiN-BN методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из азидных систем «KBF<sub>4</sub>-NaN<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>» и «NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>-NaN<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>» [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // I Международная научная конференция молодых учёных «Электротехника, энергетика, машиностроение».- Новосибирск, 2014.- С. 301-303.

81. Ойстрах, К.И. Исследование возможности получения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN и AlN-TiN в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / К.И. Ойстрах, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации».- Т.1, Грозный, 2013.- С. 174-179.

82. Керсон, И.А. Азидная СВС-технология получения композиций TiN-BN и AlN-BN [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации».- Т.1, Грозный, 2013.- С. 141-147.

83. Ойстрах, К.И. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридных композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN и AlN-TiN [Текст] / К.И. Ойстрах, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы 3-ей Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий».- Т.3, Курск, 2013.- С. 16-21.

84. Керсон, И.А. Получение нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN по азидной технологии СВС [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы 3-ей Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий».- Т.2, Курск, 2013.- С. 127-132.

85. Ойстрах, К.И. Исследование влияния соотношения компонентов в системе на состав и морфологию синтезированного композиционного порошка на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN [Текст] / К.И. Ойстрах, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2013.- С. 114-116.

86. Керсон, И.А. Исследование процесса получения нитридной композиции TiN-BN в системе «галогенид 1 – азид натрия – галогенид 2» [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении».- Самара: СамГТУ, 2013.- С. 100-102.

87. Керсон, И.А. Азидная СВС-технология получения нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы Международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе».- Уфа, 2013.- С. 147-150.

88. Керсон, И.А. Технологический процесс получения порошков нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN в режиме СВС-Аз [Текст] / И.А. Керсон, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева) // Материалы X-ой Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации».- Курск, 2013.- С. 114-117.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.01  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
(протокол № 3 от 1.06.2018 г.)

Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
Отдел типографии и оперативной полиграфии  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244