Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Alef-

Шоломова Анна Владимировна

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель, доктор физикоматематических наук, профессор Амосов А.П.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение
1 Кристаллическая структура, свойства, методы получения и области
применения нитрида алюминия
1.1 Кристаллическая структура нитрида алюминия
1.2 Свойства нитрида алюминия
1.3 Методы получения нитрида алюминия
1.3.1 Печной синтез нитрида алюминия
1.3.2 Плазмохимический синтез нанопорошка нитрида алю-
миния
1.3.3 Газофазный метод получения нанопорошков AlN
1.3.4 Карботермический синтез нитрида алюминия
1.3.5 Синтез нанопорошков нитрида алюминия золь-гель
методом с восстановительным азотированием в аммиаке
1.3.6 Синтез AlN методом электрического взрыва алюмини-
евых проволок
1.3.7 Синтез нитрида алюминия сжиганием нанорошка
алюминия в воздухе
1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез нитрида алюминия
1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
нитрида алюминия с применением неорганических азидов
1.6 Области применения нитрида алюминия
1.7 Алюмоматричные композиционные материалы
1.8 Выводы
2 Материалы, оборудование и методики проведения экспериментов
2.1 Выбор систем для синтеза нитрида алюминия
2.2 Характеристики исходных компонентов
2.3 Расчет соотношения исходных компонентов
2.4 Методика проведения самосраспространяющегося высоко-
температурного синтеза
2.5 Методики, приборы и оборудование для исследования
и анализа синтезируемого нитрида алюминия
2.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
2.5.2 Растровая электронная микроскопия продуктов
синтеза

2.5.3 Энергодисперсионный анализ продуктов синтеза	61
2.6 Методика получения дисперсно армированных композитов	
Al-AlN	62
2.6.1 Методы отбора проб и анализа полученных образцов	64
2.6.2 Методика определения свойств образцов	64
2.9 Выводы	66
3 Термодинамический анализ химических реакций образования	
нитрида алюминия	68
3.1 Расчет адиабатической температуры и равновесных	
концентраций продуктов горения	70
3.2 Выводы	78
4 Экспериментальная часть	79
4.1 Условия проведения экспериментов	79
4.2 Исследование возможности получения нитрида алюминия при	
различном соотношении компонентов в смеси	
$\langle Na_3AlF_6+3NaN_3+xAl \rangle$	80
4.3 Исследование возможности получения нитрида алюминия при	
различном соотношении компонентов в смеси	
$\langle K_3AlF_6+3NaN_3+yAl\rangle$.	82
4.4 Исследование возможности получения нитрида алюминия при	
различном соотношении компонентов в смеси	
$\langle\langle (NH_{4)3}AlF_6 + 6NaN_3 + zAl\rangle\rangle$	83
4.5 Рентгенофазовый анализ продуктов горения	85
4.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтези-	
рованных из смеси Na ₃ AlF ₆ +NaN ₃ +xAl»	85
4.5.2 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтези-	
рованных из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ »	9
4.5.3 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтези-	
рованных из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ »	94
4.6 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы продук-	
тов горения	98
4.6.1 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы	
продуктов горения, синтезированных из смеси	
$\text{«Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{NaN}_3 + \text{xAl}$ »	98
4.6.2 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы	
продуктов горения, синтезированных из смеси	
$\langle K_3AlF_6+3NaN_3+yAl \rangle$	10
4.6.3 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы	

продуктов горения, синтезированных из смеси	
$(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$	112
4.7 Опытно-промышленная установка для синтеза нитрида алю-	
миния в системах, содержащих азид натрия и алюмосодержащие	
галоидные соли	126
4.8 Выводы	127
5 Химическая стадийность образования нитрида алюминия в режиме	
CBC-A3	129
5.1 Химическая стадийность образования AlN при использовании	
галоидной соли гексафторалюмината натрия	129
5.2 Химическая стадийность образования AlN при использовании	
галоидной соли гексафторалюмината калия	133
5.3 Химическая стадийность образования AlN при использовании	
галоидной соли гексафторалюмината аммония	136
5.4 Выводы	139
6 Получение алюмоматричных композитов с применением субмикрон-	
ного порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз	140
6.1 Получение алюмоматричного композита Al-AlN с использова-	
нием нанопорошковой псевдолигатуры	141
6.2 Получение алюмоматричного композита Al-AlN с использова-	
нием лигатуры «карналлитовый флюс-AlN»	146
6.3 Получение алюмоматричного композита Al-AlN вводом в	
твердо-жидкий расплав сплава АМ5	150
6.4 Выводы	153
Заключение	155
Список использованных источников	158
Приложения	178

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нитрид привлекательным алюминия является материалом, особенно для электроники. Он имеет самую большую ширину запрещенной зоны среди нитридов III группы, отличные характеристики теплопроводности, электрического сопротивления, прочности, стойкости к тепловому удару, действию кислот и высоких температур в различных газовых средах. В связи с этим нитрид алюминия находит все более широкое применение микроэлектронике В качестве высокотеплопроводных подложек полупроводниковых компонентов вместо токсичного оксида бериллия и в производстве светодиодов, а также в производстве огнеупорных материалов для изготовления тиглей, чехлов термопар и термометров, футеровок ванн и электролизеров металлургии И химическом машиностроении, виде высокодисперсных порошковых модифицирующих и армирующих наполнителей в производстве сталей и алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ) с улучшенными механическими свойствами, в том числе при повышенных температурах.

Актуальность работы

Керамические изделия из нитрида алюминия получают в большинстве случаев из порошка нитрида алюминия, причем, чем мельче исходный порошок AlN. тем лучше свойства керамических изделий. Аналогично алюмокерамическим композитами Al-AlN, прочность которых возрастает при сохранении пластичности с уменьшением размера армирующих частиц AlN. В связи с этим в настоящее время особое внимание уделяется разработке методов получения высокодисперсного AlN с нано- и субмикронным размером частиц (1-100 нм и 0,1-1 мкм). Коммерческие порошки AlN в основном синтезируются прямым азотированием алюминия или карботермическим восстановлением и азотированием оксида алюминия. Процесс карботермического восстановления, требует высокой температуры для удаления углерода из полученного продукта, что обычно по сравнению с другими методами быстро увеличивает размер зерен и

вызывает сильную агломерацию порошка. В других работах описано получение порошка AlN путем парофазной реакции между аммиаком и хлоридом алюминия с использованием азота в качестве газа-носителя. Этот метод дает возможность AlN получать порошок непосредственно ИЗ паровой фазы. избегая дополнительной стадии измельчения, но обычно получаемый материал содержит хлорид аммония в качестве побочного продукта. Нитрид алюминия также может быть синтезирован в реакции алюминия с мочевиной. В литературе также есть много работ, описывающих процессы, такие как ионное испарение или плазменная дуга постоянного тока, которые требуют сложного оборудования и заставляют алюминий реагировать с аммиаком или газообразным азотом в экстремальных условиях. Эти методы дают хорошие результаты, но по причине стоимости не используются для массового производства нанопорошков AlN. В настоящее время на рынке представлены, например, нанопорошки нитрида алюминия, получаемые по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием, стоимость которых составляет около 2000 Евро за 1 кг.

Также не решена проблема организации производства алюмоматричных композитов Al-AlN высокой не только из-за стоимости армирующего нанопорошка AlN, но и отсутствия подходящих методов ввода этого алюминия, позволяющих усвоить и равномерно нанопорошка в расплав распределить достаточно большое количество наночастиц AlN в расплаве (согласно теоретическим оценкам до 15 об. %) для получения алюмоматричного композита с максимальной прочностью. Наночастицы AlN в порошке слипаются в прочные агломераты, плохо смачиваются жидким алюминием и легко окисляются при температуре расплава алюминия, поэтому их невозможно правильно ввести в расплав простым замешиванием, а необходимо применять специальные методы.

Актуальной остается задача по разработке метода получения чистого нанопорошка AlN со средним размером частиц менее 100 нм с помощью простого и экономичного метода синтеза. На основании изложенного интересно исследование применения процесса распространения химической реакции

высокотемпературного взаимодействия порошковых смесей в виде волны горения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений и материалов на их основе. СВС – потенциально эффективный процесс, характеризующийся экономией энергии, исходных материалов и трудовых ресурсов благодаря внутреннему (химическому) тепловыделению и высоким скоростям горения, а также качеством продуктов за счет удаления примесей при высоких температурах горения и формирования нужного состава и структуры за счет контроля скорости охлаждения продуктов синтеза. Для решения задачи получения высокодисперсного порошка AIN по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта как азидная технология СВС, которая обозначается как СВС-Аз и с 1970 года разрабатывается в Самарском государственном техническом университете. Технология CBC-Аз основана на использовании азида натрия NaN₃ в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей. Для азидной технологии СВС характерны невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые затрудняют слияние первоначальных частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в высокодисперсном состоянии. Побочными продуктами химических реакций, используемых для получения AlN являются фториды щелочных металлов – NaF и КF, которые вымываются из продукта дистиллированной водой и позволяют получать чистый AlN. Было показано, что использование в исходной смеси порошков СВС-Аз в качестве исходного реагента не металлического алюминия, а прекурсора – алюмосодержащей галоидной соли фторида алюминия AlF₃ – приводит к реакции образования AlN из атомарного алюминия при разложении прекурсора и синтезу нанопорошка AlN с размером частиц от 70 до 100 нм, стоимость которого может быть в несколько раз меньше стоимости нанопорошка плазмохимического синтеза. Но при горении указанной смеси наряду с водорастворимой солью фторида натрия NaF образуется большое количество (до 35 масс. %) другого побочного продукта – водонерастворимой соли криолита – гексафторалюмината натрия Na₃AlF₆, который является трудно удаляемым и

загрязняет синтезируемый нанопорошок AlN. Однако перечисленные побочные соли, в том числе и криолит, составляют типичные флюсы для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении AMKM.

Таким образом, при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов, его не нужно промывать в дистиллированной воде, что сокращает число и продолжительность технологических операций и положительно сказывается на оценке технической и экономической эффективности процесса синтеза. Частицы нитрида алюминия марки СВС-Аз, покрытые криолитом, облегчают ввод высокодисперсных порошков AlN в расплав алюминия и способствуют их равномерному распределению при получении АМКМ.

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка AlN с использованием азида натрия и алюмосодержащих галоидных солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆, которые не использовались ранее, для уменьшения содержания побочной соли криолита в конечном продукте синтеза, а также исследование возможности применения различных методов ввода синтезированных высокодисперсных порошков AlN в расплав алюминия для получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с максимальным содержанием армирующей фазы AlN.

Для достижения поставленной цели в работе должны быть решены следующие задачи:

- 1. Выбор и обоснование состава компонентов исходных смесей для реализации процесса азидного СВС нитрида алюминия на основании результатов анализа научно-технической литературы и собственных ранних исследований.
- 2. Термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих при химической реакции высокотемпературного взаимодействия в смесях

порошков «алюминий — алюмосодержащая галоидная соль — азид натрия» в виде волны горения.

- 3. Исследование закономерностей в смесях порошков «алюминий алюмосодержащая галоидная соль азид натрия», степени превращения исходных веществ в целевой продукт в зависимости от соотношения исходных компонентов в смеси.
- 4. Исследование морфологии и размера частиц, химического и фазового составов синтезированных порошков.
- 5. Исследование возможности применения различных методов ввода высокодисперсных порошков нитрида алюминия в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов с максимальным содержанием армирующей фазы AlN марки CBC-A3.

Исследования включали в себя:

- составление уравнений химический реакций высокотемпературного взаимодействия в смесях порошков «алюминий алюмосодержащая галоидная соль азид натрия» с различными алюмосодержащими галоидными солями и энергетической добавкой алюминия: «Na₃AlF₆+3NaN₃+xAl», «K₃AlF₆+3NaN₃+yAl», «(NH₄)₃AlF₆+6NaN₃+zAl»;
- термодинамические расчеты температуры и состава продуктов горения предложенных систем CBC-Аз с применением программы «Thermo»;
- расчет компонентов исходных шихт выбранных систем СВС-Аз с применением программы «Stehio» для проведения экспериментальных исследований;
- экспериментальное исследование процесса синтеза нитрида алюминия в условиях лабораторной установки СВС-Аз, включающей реактор постоянного давления лабораторного типа объемом 4,5 литра;
- рентгенофазовый, микроструктурный и микрорентгеноспектральный (энергодисперсионный) анализы синтезированных продуктов;
- исследование химической стадийности образования нитрида алюминия, синтезируемого из систем с различными используемыми галоидными солями;

— применение различных методов ввода синтезированных высокодисперсных порошков AlN в расплав алюминия и его сплавов для получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с максимальным содержанием армирующей фазы AlN.

Научная новизна

- 1. Впервые для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС использованы три алюмосодержащие галоидные соли Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(NH_4)_3AlF_6$, которые не использовались для этого ранее.
- 2. Проведены термодинамические расчеты адиабатических температур и состава продуктов реакций азидного СВС, показавшие, что при использовании всех трех галоидных солей исходные порошковые смеси способны к самостоятельному горению с образованием целевого продукта нитрида алюминия.
- 3. Экспериментально установлено, что при использовании каждой из трех галоидных солей порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде (менее 100 нм) только в двойных системах «алюмосодержащий галогенид азид натрия», то есть в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия в исходной смеси порошков. Однако в этом случае промытые продукты горения содержат большое количество (от одной до двух третей по массе) примеси водонерастворимой соли криолита Na₃AlF₆.
- 4. Установлено, что в случае каждой из трех галоидных солей при добавлении порошка Al в исходную смесь «алюмосодержащий галогенид азид натрия алюминий» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси Na₃AlF₆ в продуктах горения уменьшается, но размер синтезируемых при этом частиц AlN существенно возрастает, в результате чего синтезируемый порошок нитрида алюминия переходит из категории наноразмерного в категорию субмикронного с размером частиц от 100 до 400 нм.
- 5. Выявлено значительное отличие найденных экспериментально составов продуктов горения, содержащих примесь соли криолита Na₃AlF₆, от

теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль Na_3AlF_6 . При рассмотрении химической стадийности процесса CBC-A3 это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатической температуре горения, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

6. Впервые исследована возможность применения трех различных методов синтезированных ввода нанопорошков нитрида алюминия состава AlN+35%Na₃AlF₆ расплав алюминия И его сплавов получения для алюмоматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода. Показано, что соль криолита Na₃AlF₆ выполняет при вводе в расплав функцию флюса, удаляется из расплава и в конечный состав алюмоматричного композита не входит, не загрязняет его.

Практическая значимость и реализация результатов работы

- 1. Определены параметры процесса и характеристики продукта азидного СВС при использовании трех новых алюмосодержащих галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(NH_4)_3AlF_6$ для получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия из различных исходных смесей порошков.
- 2. Определены условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошка нитрида алюминия (в смеси с криолитом), стоимость которого может быть в несколько раз меньше стоимости представленного на рынке нанопорошка нитрида алюминия плазмохимического синтеза.
- 3. Установлено, что использование галоидной соли $(NH_4)_3AlF_6$ с энергетической добавкой алюминия в азидном СВС позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс. %, что значительно лучше, чем в случае использования солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 (83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно).
- 4. Продемонстрировано применение трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава AlN+35%Na₃AlF₆ в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов и

установлено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода: 0,035 масс. % при использовании нанопорошковой псевдолигатуры Cu-4%(AlN+35%Na₃AlF₆); 1,0 масс. % при использовании композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса $KCl \cdot MgCl_2$ с нанопорошком (AlN+35%Na₃AlF₆); 4,0 масс. % при введении AlN+35%Na₃AlF₆ в расплав в твердожидком состоянии.

- 5. Показано, что алюмоматричные композиты, армированные наночастицами нитрида алюминия марки СВС-Аз, имеют повышенные значения механических свойств (твердости, прочности и пластичности), в связи, с чем синтезированные высокодисперсные порошки нитрида алюминия могут быть успешно использованы в качестве эффективных модификаторов литейных армирующих фаз алюминиевых сплавов И В дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.
- 6. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и используются для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов» и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технология материалов».

Полученные результаты могут быть использованы в различных отраслях для получения методом азидного СВС высокодисперсных порошков нитрида алюминия и керамических изделий на их основе, а также новых с повышенными свойствами алюмоматричных композиционных материалов, дисперсноармированных нитридом алюминия марки СВС-Аз.

Положения, выносимые на защиту

- 1. Результаты термодинамических расчетов адиабатических температур и состава продуктов реакций для синтеза нитрида алюминия с использованием алюмосодержащих галоидных солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆ и азида натрия.
- 2. Экспериментально определенные составы исходных смесей порошков и условия проведения процесса СВС с использованием алюмосодержащих

галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(NH_4)_3AlF_6$ и азида натрия для получения нанопорошка нитрида алюминия или порошка нитрида алюминия с субмикронным размером частиц.

- 3. Результаты экспериментального исследования химического и фазового составов продуктов азидного СВС, морфологии и размера частиц синтезированных порошков нитрида алюминия.
- 4. Предложенные модели химической стадийности образования нитрида алюминия при горении в системах «алюмосодержащая галоидная соль азид натрия алюминий», объяснение расхождения результатов термодинамических расчетов и экспериментального определения состава продуктов азидного СВС.
- 5. Результаты применения трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков AlN в расплав алюминия и его сплавов для получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с максимальным содержанием армирующей фазы AlN.
- 6. Результаты исследования фазового состава, микроструктуры и свойств полученных алюмоматричных композитов Al-AlN.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, необходимым полученных количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 31 октября — 2 ноября 2011 г., Тамбов; Международная научная конференция «Актуальные вопросы современной техники и технологии», 2012 г.,

Липецк; Первая международная студенческая научно-практическая конференция «Студенчество в науке – инновационный потенциал будущего», 2013 г., Набережные-Челны; Восьмая Всероссийская конференция молодых ученых и 2015 специалистов «Будущее машиностроения России», Г., Москва: Международная практическая конференция «Взаимодействие науки и общества: проблемы и перспективы», 2016 г., Уфа; XIV Всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 23-25 ноября 2016 г., Черноголовка; XIV International Symposium on Self-propagating Hihg-Temperature Synthesis, September 2017, Tbilisi, Georgia; Международная конференция 25-28, приуроченная к 50-летнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 20 – 21 ноября 2017, Черноголовка; Международная научно-практическая конференция «Роль и значение науки и техники для развития современного общества», 26 ноября 2018 г., Волгоград; II Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция «Современные проблемы материаловедения», 18 февраля 2021, Липецк; X Международная школа «Физическое материаловедение» и LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 13-17 сентября 2021, Тольятти.

Личный вклад автора

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в диссертационной работе, получены автором самостоятельно. принимал личное участие В обсуждении идей, Автор выполнении термодинамических расчетов, проведении экспериментов, исследовании полученных материалов, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, докладов.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 30 печатных работ, в том числе 2 публикации в ведущих научных журналах из баз данных WoS и Scopus и 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Анализ тенденций развития современной промышленности показывает, что одним из основных материалов, перспективных для производства керамических изделий, является нитрид алюминия. Стремительное развитие промышленности в XX веке предопределило необходимость развития технологий получения AlN. В настоящее время великое множество публикаций посвящено углубленному изучению свойств нитрида алюминия и исследованию условий синтеза [1-23].

В данной главе будут рассмотрены кристаллическая структура, химическая связь, физико-химические свойства, технологии получения и области применения нитрида алюминия.

1.1 Кристаллическая структура нитрида алюминия

Нитрид алюминия в настоящее время является перспективным материалом, особенно для электроники. Он имеет самую большую ширину запрещенной зоны среди нитридов ІІІ группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Известно несколько кристаллических модификаций нитрида алюминия [24, 25]. Наиболее устойчивая и хорошо изученная кристаллическая модификация типа вюрцита (*w*-AlN).

Кристаллическая решетка w-AlN состоит из двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, смещенных друг относительно друга вдоль оси c, при этом каждая подрешетка в такой структуре соответствует определенному типу атомов — алюминию или азоту [26]. Кроме вышеуказанной фазы w-AlN известны метастабильные фазы — кубическая типа сфалерита zb-AlN (d = 4,38 Å и d = 7,913 Å) и каменной соли rs-AlN (d = 6,45 Å) [27-29]. Структура rs-AlN стабилизируется относительно w-AlN при давлении выше 13 ГПа [30-34], zb-AlN метастабилен во всем диапазоне давлений и образуется только при эпитаксии в условиях относительно низких температур на подложках с кубической симметрией. Указанные модификации характеризуются сильным различием значений периодов решетки AlN, обусловленным в большей степени концентраций примесей. Примесь кислорода является наиболее распространенной примесью, которая встречается в периодах решетки. Металлические вакансии начинают образовываться при замещении одной молекулы $Al_{0,67}$ на одну молекулу AlN, что провоцирует уменьшение параметров решетки AlN с увеличением содержания кислорода.

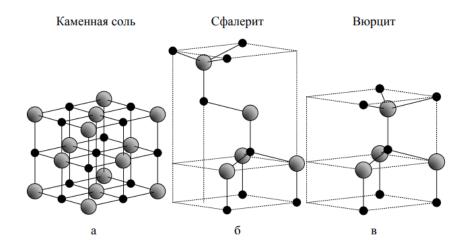


Рисунок 1.1 – Кристаллические модификации AlN

Авторами [35, 36] представлены результаты исследования комптоновского рассеивания полупроводника AlN. Измеренный изотропный комптоновский профиль сравнивается с ионной моделью и различными схемами (схема Хартри-Фока и теория функционала плотности) с использованием кода CRYSTAL03. Профиль Комптона, основанный на схеме Хартри-Фока, лучше согласуется с экспериментом, чем другие теории. Вычисленные энергетические зоны согласуются с имеющимися данными и подтверждают широкую запрещенную зону AlN. Анализ показывает большой перенос заряда от Al к N, что указывает на ионную природу связи в AlN.

1.2 Свойства нитрида алюминия

Внешний вид порошкообразного AlN представляет собой прозрачные или белые кристаллы. В случае загрязнении оксикарбидом алюминия нитрид алюминия становится голубоватым. Нитрид алюминия распадается на элементы до достижения температуры плавления, поэтому данные о ее значении варьируются в интервале 2000-2500 °C.

Нитрид алюминия имеет самую большую ширину запрещенной зоны среди нитридов III группы, высокую теплопроводность — 30,2-25,1 Вт/(м·К), и другие ценные свойства: высокие значения электрического сопротивления — 10^{13} - $9\cdot10^3$ Ом·см, ширину запрещенной зоны — $\Delta E = 4,26$ эВ, прочность — 26,4- 12,0 МПа, стойкость к тепловому удару, действию кислот и высоких температур в различных газовых средах. Электронная составляющая теплопроводности вычисляется на основании величины электрического сопротивления теоретического значения числа Лоренца, для полупроводников, и составляет $4,6\cdot10^{-15}$ Вт/(м·°С) для 6730 К [1]. Термодинамические свойства AlN подробно исследованы в работе [37]. Ширина запрещенной зоны нитрида алюминия подобна значениям показателей преломления карбида кремния и оксида цинка, атомы С или О могут заменять атомы N, а атомы Si заменяют Al. При воздействии ультрафиолетового света AlN обеспечивает временное свечение в интервале $\lambda = 0,45-0,65$ мкм.

Большое внимание заслуживает использование подложек нитрида алюминия для эпитаксии гетероструктур светодиодов. Главным достоинством таких подложек является гораздо лучшее согласование параметров решетки и коэффициентов термического расширения с соответствующими параметрами эпитаксиальных слоев, а также высокая теплопроводность, что очень важно для оптимизации работы мощных приборов и улучшения их характеристик благодаря более низкой плотности дислокаций [38].

Зависимость теплоемкости нитрида алюминия от температуры описывается выражением: $98\text{-}1800~\mathrm{K}H_\mathrm{T}-H_{298}=10,98T+0,4\cdot10^{-3}\cdot T^2+3,58\cdot10^5\cdot T^{-1}-4,51.~\mathrm{B}$ таблице 1.1 представлена зависимость изобарного потенциала реакции $\mathrm{Al}+1/2\mathrm{N}_2=\mathrm{AlN}$ от температуры.

Таблица 1.1. Зависимость $-\Delta F$ реакции $Al + 1/2N_2 = AlN$ от T

<i>T</i> , K	298	1000	1100	1400	1500	1700	1900	2000
$-\Delta F^{\circ}$, ккал	68,16	50,21	47,41	39,01	35,26	30,71	25,21	22,45

Прочность AlN при высоких температурах сравнима с прочностью окисной керамики, при нормальной температуре немного ниже температуры окисла. Теп-

лопроводность технического AlN намного ниже, чем у карбида кремния, и выше в 2-3 раза, чем у керамики из Al_2O_3 .

При рассмотрении химических свойств выявлено, что продукты нитрида алюминия медленно растворяются в минеральных кислотах [39]. Холодные соли и царская водка действуют слабо. Холодная фтороводородная кислота на нитрид алюминия не действует. Возможно полное разложение нитрида алюминия за четыре дня в нагретой серной кислоте. Известно, что нитрид алюминия разлагается с выделением аммиака в концентрированных горячих растворах щелочей:

$$AlN + 3H_2O + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + NH_3$$
 (1.1)

Порошок AlN менее устойчив к воздействию кислот и щелочей по сравнению с компактным материалом. Таким образом, компактный нитрид алюминия полностью устойчив при кипячении в концентрированной H_2SO_4 и плохо реагирует с HNO_3 и HCl. Сухой галоген на нитрид алюминия действует медленно, сухая соляная кислота практически не оказывает воздействия. Нитрид алюминия разлагается не в полной мере при воздействии на него серой и сероуглеродом.

Оксидирование порошка нитрида алюминия на воздухе возникает при температуре 1200 °C. Теплота реакции окисления: $AlN_{TB} + {}^3/_4O_2 \rightarrow {}^1/_2Al_2O_3 + {}^1/_2N_2$ составляет $-\Delta H_{298} = 124,6 + 0,0370$ ккал [40]. В таблицах 1.2 и 1.3 приведены данные о скорости и температуре коррозии нитрида алюминия в компактном состоянии (AlN_K) в воде и минеральных кислотах. Экспозиция при проведении эксперимента составляла 72 ч.

Таблица 1.2 — Показатели коррозии AlN_K в кислотах

Среда	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
H ₂ O	100	14
НСІ (конц.)	72	320
HCl (1:1)	100	570
H ₂ SO ₄ (конц.)	305	180
H_2SO_4 (1:1)	145	550
НОО3 (конц.)	120	150
HNO ₃ (1:1)	111	200
HF (конц.)+HNO ₃ (конц.)	57	160
HP (1:1)	57	215

Таблица 1.3 — Коррозия AlN_K в газовых средах

Среда	Температура, К	Время, ч	Переход AlN_K в окись или другие соединения, %
Воздух	1773	30	1,30
Кислород	1773	30	0,90
Сухой пар	1273	30	0,30
Хлор	973	30	19,20
Водород	1973	4	не взаимодействует

Данные о теплопроводности электротехнических материалов представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 — Теплопроводность электротехнических материалов

Материал	Al_2O_3	AlN	Al	Алюминиевые	Ag
				сплавы	
Теплопроводность, Вт/(м·К)	30,00	285,00	237,00	160,00-200,00	430,00

Низкая электропроводность и коэффициент теплового расширения, высокая температура плавления, хорошие термические характеристики, стабильность и коррозионная стойкость нитрида алюминия обеспечивают его привлекательность для использования в различных отраслях.

1.3 Методы получения нитрида алюминия

Коммерческие порошки AlN в основном синтезируются прямым азотированием алюминия или карботермическим восстановлением и азотированием оксида алюминия, а также золь-гель методом с восстановительным азотированием в аммиаке, электрическим взрывом алюминиевых проволок, сжиганием нанопорошка алюминия в воздухе, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [6, 7, 41, 42].

1.3.1 Печной синтез нитрида алюминия

Печной синтез широко используется в промышленности. Синтез проходит в высокотемпературных печах, так как исходные порошки следует нагревать до высоких температур. Исходным компонентом при синтезе нитрида алюминия выступает алюминий, а в качестве азотирующего элемента — очищенный азот [1]:

 $2Al + N_2 \rightarrow 2AlN \tag{1.2}$

Продолжительность процесса печного синтеза может составлять от 1 до 20 часов. Синтез, как правило происходит ступенчато. На первом этапе азотирование происходит при температуре 100-250 °C, что существенно ниже температуры плавления нитрида алюминия. На втором этапе происходит полное азотирование. В ходе синтеза происходит спекание металлического порошка алюминия [4, 5], качество целевого продукта при этом незначительное. Для повышения качества получаемого AlN, проводят дополнительные операции размола, а в некоторых случаях прибегают к добавлению готового стехиометрического нитрида алюминия к исходной смеси, но в этом случае процесс становится более энергоемким и длительным. Также для предотвращения спекаемости AlN порошок алюминия разбавляют с хлоридом аммония (10 масс. %). Установлено, что количество образующегося нитрида алюминия резко увеличивается при уменьшении размера частиц порошка.

Для получения более мелкого AlN порошок Al заменяют на алюминиевую пудру, которую обрабатывают азотом при температуре 800 °C в течении 1 ч (скорость подъема температуры до 800 °C – 10 °C/мин.) с перемешиванием полученного продукта и повторным азотированием при 1200 °C в течении 0,5-1 ч (скорость подъема температуры до 1200 °C – 40 °C/мин.). Технический нитрид алюминия (с содержанием 33,0 % азота) получают путем однократного азотирования при 1200 °C со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Такая скорость подъема температуры, как и ступенчатый режим азотирования с промежуточным перетиранием, позволяют избежать спекания алюминиевого порошка до азотирования.

В работе [5] отмечается, что образование нитрида при азотировании пудры ПАК-4 начинается уже при 400 °C, при 500 °C в нитрид приходит до 15 % пудры, а при 600 °C – до 20 % (при 4-х часовой выдержке). Особенно интенсивно нитрид образуется при температуре 720-730 °C, что требует подачи дополнительных количеств азота. Температура в реакторе при этом за 1-1,5 минуты возрастает до

1400-1500 °C и через 15-20 минут реакция практически прекращается. Образование нитрида при азотировании порошка ПА-4 начинается при 600 °C, но количество его при этом весьма незначительное, и до 800 °C составляет не более 1 %. При повышении температуры выше 800 °C порошок часто спекается, и максимальный выход нитрида составляет 50-60 %.

1.3.2 Плазмохимический синтез нанопорошка нитрида алюминия

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (5000-10000 К) азотная, водородная, углеводородная, аргоновая плазма. Синтез происходит в высокотемпературном потоке азота, образование целевого продукта происходит при абсолютном испарении исходных порошков. Данный метод позволяет синтезировать большие объемы целевого продукта, однако в результате взаимодействия выделяется хлор, что загрязняет продукты реакции и предъявляет жесткие требования к материалам.

В работе [43] порошки нанокристаллического нитрида алюминия высокой чистоты были синтезированы с использованием косвенной плазменной дуги мощностью 12 кВт. Синтез проводился в универсальном однокамерном термоплазменном реакторе (ТПР) оригинальной конструкции, обеспечивающей: высокий температурный градиент между тиглем и стенками реактора, а также сильное перенасыщение системы азотом и углеродом. Максимальная температура тигля составляла 4500 К, самая высокая температура, измеренная в стенке реактора составила 423 К, наименьшая — 353 К. Благодаря такому температурному градиенту создавался эффект тушения между тиглем и стенками реактора. Синтез порошков проводился путем впрыскивания азота под давлением 20 фунтов на квадратный дюйм в течение 3 минут с целью вытеснения кислорода. В этом исследовании в качестве исходного материала использовались алюминиевые диски из Al 1100, а чистый азот был единственным газом, используемым как реагент и как плазмогенный газ.

Синтезированные нанопорошки h-AlN не содержали в своем составе оксидов и металлического алюминия. Был обнаружен тонкий углеродный слой вокруг частиц нитрида алюминия толщиной около 5 и 10 нм. Показано, что синтезированные частицы нитрида алюминия образуют агломераты, размер частиц варьируется от 130 до 180 нм. Вокруг агломератов наблюдались более мелкие частицы. Элементный состав анализируемой пробы по ЭДС дает содержание в процентах 44,88 % и 55,12 %.

В работе [44] был предложен дуговой разряд с помощью прямого азотирования для синтеза наночастиц нитрида алюминия, которые одновременно обладают высокой чистотой более 97 %, средним размером частиц 99,1 нм и удельной площадью поверхности $60.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Метод дугового разряда — это физический подход к производству наноструктурного и высокодисперсного AlN с использованием недорогого алюминиевого (Al) порошка.

Механизм синтеза нанопорошков AlN высокой чистоты дуговым разрядом с помощью прямого азотирования выглядит следующим образом. Во-первых, в атмосфере N₂ с помощью дугового разряда синтезируется уникальная структура – сателлит нанопорошков Al, соединенных с нанопорошками AlN. Указанная структура способствует повышению дисперсности AlN, потому что наночастицы AlN препятствуют агломерации и слиянию частиц вновь образованного AlN. Поскольку наночастицы алюминия большего размера реагируют с азотом, а диффузия азота требует более высокой энергии для реакции с сильно агломерированными наночастицами алюминия, наночастицы алюминия превращаются в AlN в результате процесса азотирования с более высокой температурой, чем у дугового разряда. В то же время сформированные нанопорошки AlN подвергаются агрегации и слиянию частиц. В конце, AlN с более высокой степенью агломерации и коалесценции образуется при использовании повышенных температур азотирования. Таким образом, наличие наночастиц AlN в образце для азотирования не только позволяет получить AlN высокой чистоты, но и обеспечивает его высокую дисперсность. Кроме того, наблюдается значительное снижение температуры азотирования благодаря наличию уникальной структуры и наноразмерности частиц алюминия.

В работе [45] нитрид алюминия синтезировался с использованием индуктивно-связанной плазмы. Плазма зажигалась с помощью стартерной линии. Попадая в плазму, алюминиевый порошок испаряется и реагирует с азотной плазмой по реакции:

$$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN \tag{1.3}$$

Данным способом не удалось синтезировать AlN в чистом виде, только в виде композиции Al-AlN и содержанием нитрида алюминия от 11,6 до 48,8 %. Установлено, что концентрация нитрида возрастает с уменьшением скорости подачи алюминия. К недостаткам плазмохимического синтеза также можно отнести высокие затраты электроэнергии.

1.3.3 Газофазный метод получения нанопорошков AIN

Газофазный синтез с конденсацией паров, иначе метод испарения и конденсации, (англ. gasphase synthesis with vapor condensation, или evaporation-condensation method) – это метод получения нанопорошков металлов, сплавов или химических соединений путем конденсации их паров вблизи холодной поверхности или на ней при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления [42]. В данном методе азотируемый металл, находящийся в виде паров алюминия или его соединений, подвергается воздействию азотосо-держащего газа по реакциям [46]:

$$2A1_{(x)} + AF_{3(r)} \rightarrow 3AlF_{(r)} \tag{1.4}$$

$$3AlF_{(\Gamma)} + N_{2(\Gamma)} \rightarrow 2AlN_{(TB)} + AlF_{3(\Gamma)}$$

$$\tag{1.5}$$

Для применения выбранного метода авторами была разработана лабораторная конструкция по производству нитрида алюминия. Данная конструкция состоит из высокотемпературного реактора, системы подачи азота и системы вакуумирования. В качестве исходного сырья использовались вакуумнодистиллированный алюминиевый трифторид, особо чистый азот, металлический алюминий, крышка реакционной камеры была выполнена из молибдена, графита

и алюминия. Трифторид алюминия помещали под реакционную ячейку и сушили при 1150 °C. Во время нагревания в эту область также подавали аргон. Стехиометрическое отношение Al: AlF поддерживалось равным 0,5. Реакция образования нитрида алюминия наиболее полно протекает при температурах 1150-1200 °C. В средней части реакционной ячейки находилась зона образования AlN, где монофторид алюминия реагировал с газообразным азотом. Зона отделения нитрида алюминия от фторида алюминия располагается выше и представляет собой мелкопористый фильтр.

В результате экспериментов, проведенных на установке по газофазному методу, было установлено, что когда азот подается со скоростью 2 мл/сек, он полностью абсорбируется в зоне образования нитрида алюминия до тех пор пока один из компонентов полностью не расходуется. Анализ размера частиц показал, что AlN синтезируется в виде частиц размером ~200 нм. Нитрид алюминия образуется на поверхности Al и имеет волокнистую структуру. Результаты рентгенофазового анализа демонстрируют наличие также карбида, оксида и оксикарбонитрида алюминия [47, 48].

1.3.4 Карботермический синтез нитрида алюминия

Восстановление оксида алюминия углеродом в атмосфере азота проводится при температуре 1600-1850 °C по реакции [49]:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$$
 (1.6)

Избыток углерода, образующийся в ходе этой химической реакции, был удален путем нагревания порошка до 500-800 °C в насыщенной кислородом атмосфере или воздухе [50]. Реакция эндотермична из-за поглощения большого количества тепла.

В промышленности этот метод выполняется во вращающейся печи длиной 60 метров. Нижний предел температуры активации реакции составляет 1200-1400 °C [51]. При температуре около 1600 °C скорость реакции продолжает увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнута степень превращения примерно 50 % [52]. В работах [53, 54] порошки с размером частиц менее 1 мкм были азоти-

рованы при температуре 1650–2000 °C в течение 0,12–2,00 часа, что дало почти 100 % выхода нитрида алюминия.

Карботермический синтез нанопорошка нитрида алюминия с использованием прекурсора ($Al_2O_3 + C$) подробно исследован в работе [55]. По сравнению с обычным прекурсором, прекурсор ($Al_2O_3 + C$) обладает многими преимуществами, такими как аморфная структура, наноразмерные частицы, однородное перемешивание на молекулярном уровне. Результаты экспериментов показывают, что методы получения прекурсора оказывают большое влияние на фазовые превращения Al_2O_3 , температуру начала азотирования и скорость протекания реакции.

Общую карботермическую реакцию восстановления и азотирования можно разделить на два этапа. Первый этап — это разложение или восстановление глинозема с образованием газообразного алюминия или недокись алюминия. В общем виде, реакции классифицируются на два типа:

- реакция «твердое тело газ» [56, 57], такая как уравнения (1.7) и / или (1.8), где Al_2O_3 непосредственно разлагается на газообразный Al и / или Al_2O ;
- реакция «твердое тело твердое вещество» [58, 59, 60], такая как уравнения (1.9) и / или (1.10), где Al_2O_3 восстанавливается на C с образованием газообразного Al и / или Al_2O .

Второй этап – азотирование продуктов, полученных из первого этапа, и реакции представлены уравнениями (1.11) и (1.12).

$$2Al_2O_{3(TB)} \to 4Al_{(\Gamma)} + 3O_{2(\Gamma)}$$
 (1.7)

$$Al_2O_{3(TB)} \rightarrow Al_2O_{(\Gamma)} + O_{2(\Gamma)}$$

$$\tag{1.8}$$

$$Al_2O_{3(TB)} + 3C_{(TB)} \xrightarrow{2} Al_{(\Gamma)} + 3CO_{(\Gamma)}$$
 (1.9)

$$Al_2O_{3(TB)} + 2C_{(TB)} \rightarrow Al_2O_{(\Gamma)} + 2CO_{(\Gamma)}$$
 (1.10)

$$2Al_{(r)} + N_{2(r)} \rightarrow 2AlN_{(r)} \tag{1.11}$$

$$Al_2O_{(r)} + CO_{(r)} + N_{2(r)} \rightarrow 2AlN_{(TB)} + CO_{2(r)}$$
 (1.12)

Во время прокаливания фазовое превращение Al_2O_3 затруднено из-за большого количества окружающих частиц углерода, благодаря чему Al_2O_3 сохраняет высокую реакционную способность. Соответственно, реакция азотирования начинается при 1300 °C и завершается при 1500 °C. Экспозиция составляет 2 часа.

1.3.5 Синтез нанопорошков нитрида алюминия золь-гель методом с восстановительным азотированием в аммиаке

Нанопорошки нитрида алюминия были синтезированы золь-гель методом с реакцией восстановления-азотирования при температуре от $1000\,^{\circ}$ C до $1300\,^{\circ}$ C в среде NH_3 в течение 2 часов [61].

Коммерчески доступные нитрат алюминия (Al(NO₃)₃·9H₂O, окислитель и источник Al), мочевина (CO(NH₂)₂, топливо) и глюкоза (C₆H₁₂O₆·H₂O, источник С) были пропорционально растворены в 60 мл деионизированной воды. Согласно работам [62-65], когда количество $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ было установлено равным 0,1 M, молярное отношение $CO(NH_2)_2$ к $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (U/Al) поддерживали на уровне 1, а количество $C_6H_{12}O_6\cdot H_2O$ определяли по атомному соотношению C/AI, равному 10. Затем смешанный раствор тщательно перемешивали при 80 °C в течение 2 часов с помощью магнитной мешалки. Полученный раствор оставляли сушиться при 40 °C в течение 48 часов в печи, а затем готовили высушенный гель. Затем два грамма геля помещали в лодочку из оксида алюминия, которую помещали в печь с алюминиевой трубкой (внутренний диаметр 60 мм). Гель нагревали до 300 °C в атмосфере аргона, и скорость потока составляла 800 мл/мин. Реакция горения геля сопровождалась высокой температурой, которая была самоподдерживающейся и кратковременной. Таким образом, был синтезирован прекурсор $(Al_2O_3 + C)$ в виде хрупкой пенистой массы. После реакции горения все образцы подвергались нагреву от 300 °C до температуры прокаливания 900-1300 °C со скоростью нагрева 8 К/мин. Когда была достигнута желаемая температура, аммиак (NH₃) подавался в алюминиевую трубку со скоростью 1,5 л/мин. Время прокаливания составляло 2 часа. Другой образец геля был нагрет до 300 °C на воздухе, и реакция горения завершилась.

Аналогичным образом, соответственно полученный прекурсор прокаливали при $1300~^{\circ}$ С в NH_3 в течение 2 ч. Синтезированные нанопорошки AlN растирали в спирте в течение 2 ч. После сушки и просеивания в вакууме измельченные нанопорошки AlN одноосно прессовали под давлением 200 МПа в заготовку размером 15×5 мм. Затем заготовку AlN прокаливали при $1600~^{\circ}$ С в течение 4 часов в ат-

мосфере N_2 в вакуумной вольфрамовой печи путем спекания без давления и без добавок. Результаты исследования показали, что прекурсор, полученный в аргоне, в основном состоит из хлопьевидных частиц неправильной формы с гладкой и плоской поверхностью, средней толщиной частиц ~ 2 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов азотирования, прокаленных при различных температурах в течение 2 ч в потоке NH₃ с использованием полученного прекурсора в аргоне показали, что обнаружены слабые дифракционные пики AlN полученном при 1000 °C, что указывает на то, что реакция азотирования первоначально происходит при 1000 °C. В продуктах, прокаленных в интервале 1000-1300 °C, не наблюдается ничего, кроме пиков AlN. Очевидно, что интенсивность пика увеличивается с повышением температуры прокаливания. Чтобы установить температуру, при которой достигается полное азотирование, продукты азотирования, прокаленные при 1200 °C и 1300 °C, вторично прокаливают при 1550 °C в течение 3 часов в токе аргона. Затем продукты вторичного обжига подвергались фазовому анализу, который показал что дифракционные пики различных фаз, включая AlN, α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃, наблюдаются в продукте вторичного обжига из продукта, полученного при 1200 °C. Это означает, что частично непрореагировавший аморфный оксид алюминия присутствует в продукте при температуре 1200 °С и превращается в α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ после вторичного прокаливания. На рентгеновской дифрактограмме вторичного прокаливания продукта, полученного при 1300 °C по-прежнему видны только пики AlN. Кроме того, измеренное содержание кислорода и углерода для продукта при 1300 °C составляет 1,67 мас. % и 0,114 мас. % соответственно. Очень низкое содержание кислорода и углерода доказывает, что продукт, получен в результате полной реакции азотирования при температуре 1300 °C. Следовательно, полное азотирование может быть осуществлено путем прокаливания прекурсора, полученного в аргоне при 1300 °C в течение 2 ч в потоке NH₃. В то же время прекурсор, полученный на воздухе также прокаливается при 1300 °C в течение 2 ч в потоке NH₃. Результаты РФА показали, что кроме пиков AlN в продукте обнаружены незначительные следы αоксида алюминия, что указывает на неполное азотирование и нежелательную кристаллизацию аморфного оксида алюминия. Отметим, что прекурсор, полученный на воздухе, имеет более пористую структуру из-за частичной потери углерода при горении, что замедляет реакцию углерода с аммиаком во время прокаливания. В конце концов, углерода, участвующего в реакции азотирования с оксидом алюминия, становится недостаточно. Кроме того, уменьшение количества углеродных частиц ослабляет ингибирование кристаллизации аморфного оксида алюминия [66]. Это подчеркивает тот факт, что защитная атмосфера во время реакции горения играет важную роль в полном азотировании при относительно низких температурах.

1.3.6 Синтез AIN методом электрического взрыва алюминиевых проволок

Перспективным методом получения наночастиц нитрида алюминия является электрический взрыв проволочек (ЭВП), сам процесс характеризуется как процесс взрывоподобного повреждения металлического проводника при импульсе тока плотностью 10^6 - 10^9 А/см². Проволока нагревается до температуры плавления, затем разрушается. Наночастицы образуются при расширении взрывчатых веществ в газовой атмосфере [67]. Содержание нитрида алюминия зависит от энергии, подводимой к проволоке, причем эта зависимость носит линейный характер [68].

В работе [69] исследовали более высокие степени перегрева от 1,33 до 2,5. Все попытки получить нитрид алюминия проводились в установке взрыва электропроволоки в среде азота ($P_N = 3-5,5\cdot10^5~\Pi a$). Содержание нитрида алюминия C_{AIN} в порошках зависит от перегрева и давления азота. В результате получен порошок AIN со степенью чистоты – 93 %, удельная поверхность которого составляет – 14 м²/г.

В своем исследовании А.П. Ильин [70] показал, что необходимо оценивать электровзрывные свойства нанопорошка в целом: фазовый и химический состав, химическая активность, окислительно-восстановительный потенциал, энтальпия

образования нанопорошков. К настоящему времени задача регулирования указанных характеристик порошков окончательно не решена.

1.3.7 Синтез нитрида алюминия сжиганием нанорошка алюминия в воздухе

В данном методе нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона, является основой сжигаемых смесей [71, 72].

Наночастицы алюминия — это частицы диаметром 100 нм, но есть и частицы диаметром около 200 нм. В то же время есть много частиц с меньшим диаметром [73]. При нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА), нанопорошок алюминия проявляет высокую активность, при этом частицы нанопорошка алюминия защищены плотной и термически стабильной оксидно-гидроксидной пленкой. Навеска нанопорошка AlN массой 4 г сжигалась на воздухе, в результате чего был получен нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий и оксид алюминия. По данным рентгенофазового анализа соотношение AlN к Al₂O₃ в продуктах при полном сгорании составляет 3,2 : 1,0.

Продукты горения нанопорошка алюминия представляют собой пористые спеки, состоящие из структур с разными морфологическими свойствами. В основании спеков образования сферической формы, осажденные из газовой фазы и состоящие из длинных и тонких кристаллов. Существуют также спеки неправильной формы, состоящие из кристаллитов до 1 мкм, которые образуются в результате агломерации окисленных частиц. Между агломератами располагаются мелкие, изогнутые нитевидные кристаллы, которые расположены хаотично. Фазовый состав промежуточных продуктов горения схожий по составу продуктов сгорания нанопорошка алюминия. Было показано, что добавление порошка вольфрама, хрома и молибдена к нанопорошку алюминия удваивают выход AlN в промежуточных продуктах горения в воздухе по сравнению с оксидом алюминия. Себестоимость нанопорошка алюминия довольна высока, в связи с этим для синтеза нитридов необходимо найти замену дорогостоящим добавкам [74].

1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В 1967 году российские исследователи А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро создали новый способ синтеза тугоплавких соединений — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез горением [11]. Этот метод основан на экзотермической реакции взаимодействия двух и более химических элементов, протекающей в режиме направленного горения [8, 9, 75-79].

В России большой вклад в развитие СВС внесли такие ученые, как Левашов Е.А. (МИСиС), Рогачев А.С. (ИСМАН), Мукасьян А.С. (МИСиС), Юхвид В.И. (ИСМАН), Столин А.М. (ИСМАН), Амосов А.П. (СамГТУ), Бичуров Г.В. (СамГТУ), Максимов Ю.М. (ТНЦ РАН) и др.

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза протекает в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к не нагретым исходным веществам. Основу исходных смесей составляют металлы и неметаллы. Кроме того в качестве исходных компонентов могут применяться всевозможные химические соединения металлов и неметаллов. Уравнение процесса СВС в общем виде выглядит следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{m} X_{(i)} + \sum_{i=1}^{n} Y_{(j)} = Z, \qquad (1.13)$$

где $\sum_{i=1}^{m} X_{(i)}$ — металл / неметалл в твердом состоянии;

 $\sum_{j=1}^{n} Y_{(j)}$ — неметалл в твердом, жидком или газообразном состоянии;

Z – твердый или жидкий продукт реакции;

 $X_{(i)}$ -Mg, B, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni;

 $Y_{(j)}$ -C, B, N₂, Si, O₂, S, Se;

Z – карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксиды, сульфиды, селениды, интерметаллиды, твердые растворы, сложные композитные системы.

Исходные компоненты используют в виде порошков, процесс инициируется воздействием на поверхность спрессованной смеси исходных реагентов короткого теплового импульса с помощью раскаленной вольфрамовой спирали. В месте зажигания начинается распространения химической реакции высокотемпературного взаимодействия порошковых смесей в виде волны горения с образованием продуктов реакции и выделением тепла.

Процесс СВС характеризуется высокой температурой (2000-4000 °C) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5-15 см/с). Тепловыделение в зоне реакции и сопровождающий его рост температуры возникают за счет собственных энергетических возможностей исходной системы без использования каких-либо нагревательных устройств, что существенно упрощает и удешевляет технологию и практически сводит к нулю расходы электроэнергии. Высокие температуры горения обеспечивают полноту превращения исходных элементов в конечные продукты и способствуют испарению примесей, поэтому целевые продукты имеют высокую чистоту. Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса [75, 79].

CBC – потенциально эффективный процесс, характеризующийся экономией энергии, исходных материалов и трудовых ресурсов, благодаря высоким скоростям горения и внутреннему (химическому) тепловыделению [80].

Получение нитридов в режиме CBC относительно сложно, потому что нитридные пленки, которые покрывают частицы исходных компонентов, тормозят процесс азотирования. Вследствие этого, процесс CBC проходит в две стадии: распространение волны горения и объемное догорание [77].

Преимущества метода СВС по сравнению с другими методами получения нитридов:

- степень чистоты целевых продуктов составляет порядка 97-98 %;
- количество примесей, содержавшихся в исходных компонентах, снижается до десятых долей процента;
- количество непроазотировавшегося элемента снижается в два и более раз.

Метод СВС имеет простую технологическую схему синтеза и высокую экономическую эффективность. Чистота целевых продуктов значительно выше, чем при применении традиционных способов.

Технология СВС имеет и существенные недостатки, главным из которых являются фильтрационные затруднения, связанные с подводом внешнего азота в центральную часть образца, что приводит к неполному азотированию [81].

1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида алюминия

Закоржевский В.В. исследовал четыре варианта получения AlN по технологии СВС: синтез без добавок, с добавкой хлористого или фтористого аммония и комплексным использованием газифицирующих добавок [82, 83]:

$$2AI + AIN + N_2 \rightarrow 3AIN; \tag{1.14}$$

$$6Al + AlN + 2NH_4Cl + 2N_2 \rightarrow 7AlN + 2HCl + 3H_2;$$
 (1.15)

$$6Al + AlN + 2NH_4F + 2N_2 \rightarrow 7AlN + 2HF + 3H_2;$$
 (1.16)

$$6Al + AlN + NH_4Cl + NH_4F + 2N_2 \rightarrow 7AlN + HCl + HF + 3H_2.$$
 (1.17)

В первом варианте горение шихты относительной плотностью 0,43 при давлении 0,5 МПа сопровождалось плавлением полученного AlN и даже его частичной диссоциацией. Так был получен нитрид алюминия с размером частиц менее 1 мкм.

Исследование второго варианта показали сильную зависимость формы и размера частиц образующегося AlN от содержания хлорида аммония в исходной смеси. Полученный AlN имел игольчатую форму диаметром 0,5 мкм и длиной до 20 мкм. При добавлении фтористого аммония формируются частицы сферической формы.

В работе [21] авторами был исследован способ синтезирования частиц нитрида алюминия субмикронного размера. Масса реакционной шихты с тонкодисперсным разбавителем составляла 6 кг, с крупнодисперсным — 10 кг. Реакционные смеси имели разную массу, но идентичный объем.

В ходе эксперимента, в шихте с тонкодисперсным разбавителем частицы алюминия тесно не контактировали с частицами разбавителя. Форма полученных частиц AlN равноосная. В шихте с крупнодисперсным разбавителем частицы алюминия и разбавителя имеют более тесный контакт. В зоне прогрева при температуре 1300 °С капли расплавленного Al соприкасаются с частицами разбавителя, смачивая их, образуя вокруг тонкие пленки. Ввиду низкой пористости шихты, при горении возникают фильтрационные затруднения, из-за чего скорость горения значительно снижается и увеличивается время азотирования.

В соответствии с полученными результатами был предложен механизм формирования субмикронных частиц нитрида алюминия: $Al_{TB} \to Al_{TB} \to Al_{TB} \to Al_{TB} \to Al_{TB} \to Al_{TB} \to Al_{TB}$. Перед фронтом горения частицы Al плавятся и смачивают зерна AlN, образуя вокруг них тонкие пленки. Таким образом, авторам [21] разработан способ получения тонкодисперсного AlN за счет разрушения конгломератов и выделением более мелких фракций.

1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида алюминия с применением неорганических азидов

С 1963 года в Куйбышевском политехническом институте имени В.В. Куйбышева проводились исследования по разработке новых способов синтеза неорганических и органических азидов, которые завершились открытием нового направления их использования в качестве твердого источника азота в процессах СВС и созданием перспективного метода получения нитридов тугоплавких элементов [84]. В основу метода легли исследования профессора А.Г. Мержанова, В.Т. Косолапова, В.В. Шмелькова и А.Ф. Левашева. Если в процессах СВС твердый азотирующий реагент в виде конденсированного азотсодержащего соединения, то появляется возможность твердофазного смешивания горючего и окислителя (азота) до синтеза. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза, и исчезают фильтрационные затруднения. Примесь исходного горючего элемента в целевом нитриде практически отсутствует.

Азиды металлов 2-й группы периодической таблицы Менделеева Д.И. обладают слабо выраженными взрывчатыми веществами, по сравнению с другими неорганическими азидами. Именно слабые взрывчатые свойства этих азидов позволяют использовать их в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [85, 86].

Наиболее практичным оказался азид натрия (NaN_3), благодаря широкой сырьевой базе. В результате термического разложения азида NaN_3 образует металлический натрий и атомарный азот. Натрий может удалить оксидную пленку с поверхности исходных порошков, а атомарный азот более эффективен, чем молекулярный азот при азотировании [87].

Уравнение химической реакции СВС для получения нитридов металлов с использованием азида натрия выглядит следующим образом:

$$3Me + NaN_3 \rightarrow 3MeN + Na;$$
 (1.18)
где, $Me - Ti$, Zr, Hf, V, Nb, Ta и т. д.

В результате реакции за исключением целевого продукта образуется также натрий, который оказывается нежелательной примесью. Ученые из СамГТУ использовали разные галоидные соли для нейтрализации натрия [88, 89]. В итоге целевой продукт содержал нейтральную соль (например, NaCl и NaF), вместо натрия. Образовавшиеся соли растворимы в воде, благодаря чему их полностью возможно удалить из продуктов горения водной промывкой.

Первыми галоидными солями, использованные в СВС-Аз, были хлорид аммония (NH₄Cl) и фторид аммония (NH₄F). Было обнаружено, что использование галоидных солей в исходных компонентах СВС-Аз не менее эффективно, чем самого азида натрия, за счет активных радикалов, входящих в их состав. Стехиометрическое уравнение получения целевых продуктов представлено в виде:

$$3Me + NaN_3 + RF \rightarrow 3MeN + NaF + R,$$
 (1.19)
где, $Me - Ti$, Zr, Hf, V, Nb, Ta и т. д.;

R — радикал галоидной соли.

Использование азида натрия и галоидных солей дает дополнительный эффект, поскольку при разложении и взаимодействии образуется много паро- и га-

зообразных продуктов. Эти газообразные продукты, в свою очередь, разрыхляют реакционную смесь, что предотвращает спекание конечного продукта. В итоге образуется рыхлый продукт, в отличие от традиционной технологии СВС. Благодаря этой особенности удается сократить число технологических операций, так как не требуется измельчение продукта синтеза [1].

Исследования по применению неорганических азидов для производства нитридов с 1983 года также проводились в Калифорнийском университете США профессором Дж. Холтом. В его работах [90-93], независимо от работ СамГТУ, была предложена аналогичная идею использования азида натрия. Профессором Дж. Холтом, кроме систем «металл – азид натрия», была исследована возможность использования систем «оксид металла – металлический восстановитель – азид натрия». Вместо чистых металлов он предложил использовать их оксиды: SiO₂, ZrO₂, TiO₂, HfO₂. Для синтеза в режиме горения источником твердого азота являлся NaN₃.

В Инженерном центре самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под руководством профессора Амосова А.П. с 1986 года началась разработка азидных технологий СВС. В исследованиях принимали ученые КПтИ Бичуров Г.В., Марков Ю.М. и Макаренко А.Г. Были исследованы механизмы высокотемпературных химических реакций, характер распространения фронта горения, динамика формирования состава и структуры продуктов горения [8].

Авторами [8] при исследовании закономерностей образования нитридов в режиме горения в системах «элемент – азид – галогенид» были сформулированы следующие особенности процесса СВС-Аз:

- 1) Использование в процессах горения твердых азотосодержащих соединений позволяет достичь высокой концентрации реагирующих веществ в зоне синтеза, в результате чего фильтрационный подвод газа не лимитирует процесс азотирования, и целевые продукты синтеза имеют высокую степень превращения и чистоты.
- 2) Образование в процессе синтеза большого количества газообразных продуктов приводит к разрыхлению реакционной массы и целевых продуктов,

предотвращая спекание последних и позволяя сразу после синтеза получать порошкообразные материалы.

- 3) Низкие температуры горения затрудняют процессы рекристаллизации и агломерации частиц продукта горения; наличие побочных продуктов синтеза как газов, так и конденсированных веществ, разделяет частицы целевого продукта, препятствуя увеличению их размера; в итоге после синтеза целевой продукт представляет собой очень мелкий неспеченный порошок нитрида с размером частиц, близким к размеру частиц порошка азотируемого элемента. В частности, так получается нанопорошок нитрида бора марки СВС-Аз.
- 4) Использование в качестве галогенидов комплексных солей, содержащих в своем составе азотируемый элемент, приводит к образованию нитридов в газовой фазе и, в частности, к образованию нановолокон нитрида кремния марки СВС-Аз.
- 5) Волокнистая структура нитрида кремния марки СВС-Аз позволяет получать плотную горячепрессованную керамику без активаторов спекания с высокой вязкостью разрушения и термостойкостью.

Таким образом, отличительной чертой азидной технологии СВС является то, что она позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов высокого качества и является весьма перспективной для производства наноматериалов, что приобретает особое значение в наше время развития нанотехнологий [9, 94].

В 2003 году Бичуровым Г.В. была защищена докторская диссертация по технологии СВС-Аз [95]. В его диссертационной работе показана возможность синтеза нитридов из оксидных соединений азотируемых элементов. В режиме СВС-Аз с использованием оксидов TiO₂, ZrO₂ и SiO₂ синтезированы соответствующие нитриды. В исходной шихте в качестве энергетической добавки использовался восстановитель, являющийся и азотируемым элементом. В 2015 году Российская Академия Естествознания присвоила Бичурову Георгию Владимировичу почётное звание основателя научной школы «Синтез тугоплавких микро- и нанопорошков нитридов и композиций на их основе».

В 2013 году была защищена кандидатская диссертация Титовой Ю.В. посвященная исследованию процесса и разработке технологии получения микро- и нанопорошков нитрида алюминия и карбида кремния в режиме СВС-Аз [96]. Впервые была установлена закономерности образования AlN из системы «AlF₃— NaN₃». В результате использования в качестве исходного компонента галоидной алюмосодержащей соли AlF₃ в системе «фторид алюминия — азид натрия» был получен наноструктурированный порошок нитрида алюминия с диаметром волокон 50-100 нм [98-102, 184]. При добавлении в шихту «фторид алюминия — азид натрия» порошка алюминия не получается синтезировать наноразмерный нитрид алюминия. Также в продуктах горения присутствует криолит, который в отличие от традиционного побочного продукта технологии СВС-Аз — фторида натрия, плохо растворим в воде.

В 2018 году Кондратьевой Л.А. была защищена докторская диссертация, посвященная исследованию процессов горения, получению и изучению свойств двойных нитридов Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-AlN, Si₃N₄-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN [103]. В диссертационной работе были впервые исследованы закономерности горения в смесях, состоящих из химических соединений азотируемых элементов и азида натрия. Показано, что в этом случае фильтрационный подвод газа не является лимитирующей стадией процесса горения. Раскрыт механизм формирования химического состава продуктов горения. Показано, что образование нитридных композиций происходит в результате осаждения их из газовой фазы. В результате такого режима синтеза в зависимости от состава исходной шихты и условий горения формируются композиционные продукты, состоящие из субмикрокристаллических равноосных, волокнистых, сферических и пластинчатых частиц. Размер таких частиц составляет 100-500 нм. Таким образом, по сравнению с дисперсностью исходных порошков происходит формирование в 10-100 раз более мелкого продукта.

1.6 Области применения нитрида алюминия

Благодаря уникальным свойствам нитрид алюминия нашел применение в различных отраслях промышленности. Это материал, который хорошо проводит тепло и вовсе не проводит электричество. Керамика из нитрида алюминия является одним из самых распространенных изоляционным материалом.

Благодаря уникальным свойствам нитрид алюминия используется в производстве огнеупоров и жаропрочных сплавов, обладающих высокой стойкостью против теплового удара и значительной стойкостью при высоких температурах, для изготовления соломки для защиты металлических термопар и изготовления тиглей.

Интересна и важна роль нитрида алюминия в сталях и железе. Показано, что нитрид алюминия, который обычно принято считать вредным компонентом сталей, обеспечивает в определённых условиях (до 0,08 % N в форме дисперсного нитрида) одновременно повышение прочности, пластичности и улучшение свариваемости стали.

В микроэлектронике нитрид алюминия используется для создания мощных транзисторов и поглотителей, а также для изготовления корпусов и подложек интегральных схем [104].

Порошок нитрида алюминия используется для изготовления высокотеплопроводной диэлектрической керамики, которая используется в качестве теплостоков. Керамика из AlN обладает выдающимися изолирующими свойствами при очень высокой теплопроводности. Это дает возможность использовать вместо токсичного и дорогого оксида бериллия (BeO) более безопасный и экологически чистый высокотепропроводный изолятор нитрида алюминия (AlN). Нитрид алюминия решает вопрос сборки компактных, рентабельных компонентов и гибридов с высокой плотностью интеграции [105].

Также нитрид алюминия широко используется в качестве материала футеровок ванн, электролизеров и резервуаров в металлургии и химическом машиностроении, в виде высокодисперсных порошковых модифицирующих и армирую-

щих наполнителей в производстве сталей и алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ) с улучшенными механическими свойствами, в том числе при повышенных температурах.

Большой современный интерес представляет использование подложек нитрида алюминия для эпитаксии гетероструктур светодиодов. Преимуществом таких подложек перед традиционными сапфировыми подложками (Al_2O_3), широко используемыми в гетероэпитаксии нитридов, является гораздо лучшее согласование параметров решетки и коэффициентов термического расширения с соответствующими параметрами эпитаксиальных слоев, а также более высокая теплопроводность, что чрезвычайно важно для оптимизации работы мощных приборов и улучшения их характеристик благодаря более низкой плотности дислокаций и других протяженных дефектов [38].

1.7 Алюмоматричные композиционные материалы

В связи с возрастающими требованиями воздушного и автомобильного транспорта к снижению веса, расходу топлива, вредным выбросам выхлопных газов и примесей, массовая замена стали на алюминиевые сплавы и композитные материалы на их основе становится главной проблемой [106, 107]. Вместе с тем необходимо значительно повысить прочность, твердость, трещиностойкость, износостойкость, стабильность размеров, термостойкость алюминиевых сплавов за счет обеспечения их экономической эффективности. Все эти проблемы могут быть решены путем армирования алюминиевых сплавов, то есть создания алюмоматричных композитов (АМК). В настоящее время наиболее широко используются АМК, дисперсно-армированные керамическими частицами оксида алюминия Al_2O_3 и карбида кремния SiC [106-110]. Дисперсно-армированные свойств. композиционные материалы отличаются изотропией своих универсальностью и сравнительной простотой технологии изготовления с возможностью применения автоматизации, в отличие от волокнистых и слоистых композитов. Введение в структуру пластичных сплавов алюминия тугоплавких, высокопрочных и высокомодульных керамических частиц, не растворяющихся в

матричном металле, обеспечивает высокие механические свойства, в том числе в условиях действия повышенных температур, при сохранении малого удельного веса и других свойств алюминия. Однако армирование керамическими частицами (10-50 MKM)микронного размера приводит К значительному снижению пластичности и трещиностойкости, а также к ухудшению механической обрабатываемости АМК по сравнению с алюминием и алюминиевыми сплавами. Поэтому пристальное внимание в последние годы уделяется разработке алюмоматричных нанокомпозитов, для армирования которых используются наноразмерные керамические частицы (10-100 нм) [111, 112]. В последнем случае значительно меньшее содержание армирующей фазы в композите позволяет получить результаты по упрочнению, аналогичные случаю армирования частицами микронного размера при существенно большем их содержании. При этом коренным образом может измениться характер разрушения материала (от межзеренного разрушения перейти К внутризеренному разрушению), существенно улучшиться сопротивление ползучести, стойкость к тепловому удару, размерная стабильность при высоких температурах.

Температура традиционных алюминиевых сплавов не превышает 200-250 °C, в то время как нанокомпозиты Al-AlN могут быть использованы при температурах выше 300 °C [113, 114]. AlN не вступает в реакцию с жидким алюминием, обладает отличной электропроводностью, низким коэффициентом теплового расширения, высокой твердостью и хорошей коррозионной стойкостью при повышенных температурах. Композит Al-AlN обладает высоким модулем упругости и хорошей теплопроводностью [115]. Возможно использование композита в полупроводниковой и авиационно-космической технике. На сегодняшний день несомненный интерес представляет исследование и разработка новых технологий получения нанокомпозитов Al-AlN, перспективных в экономическом отношении для промышленного производства.

Для изготовления композитов и нанокомпозитов Al-AlN чаще используются твердофазные методы порошковой металлургии, чем жидкофазные металлургические процессы. Типичный метод порошковой металлургии включает

в себя механическое смешивание порошка алюминия с нанопорошком нитрида алюминия (2,5; 5; 10 % мас.) в течение 25 часов в планетарной шаровой мельнице, дегазирование смеси, прессование в стальной матрице и спекание при 650 °C в течение различного времени [116]. Смешивание порошков может быть мокрым и проводиться в среде ацетона, что предотвращает окисление порошка Al, а высушенная смесь подвергаться холодному изостатическому прессованию и горячей экструзии [117]. Весьма популярным при получении нанокомпозитов АІ-AlN является применение механического легирования порошков с доведением времени смешивания до 40 часов, что способствует измельчению и более равномерному распределению частиц AIN и может увеличить прочность и твердость композита вдвое по сравнению с обычным смешиванием порошков [115, 117, 118]. Нанокомпозиты на основе алюминиевых сплавов 5000 и 7000 с содержанием 4-30 % об. керамической фазы частиц нитрида и оксида алюминия были получены при проведении механического легирования в среде жидкого азота (криогенный размол) с последующим горячим прессованием [119, 120]. В композитах было обнаружено явление сверхпластичности при малом содержании армирующих частиц. В последние ГОДЫ большое внимание уделяется электроискровому плазменному спеканию, которое обеспечивает получение высокоплотных композитов Al-AlN при большом объемном содержании AlN (40-60 %) [121, 122]. Для получения изделий сложной формы из композита Al-AlN применяется метод инжекционного формования смеси порошков Al и AlN с полимерным связующим, с последующим удалением связующего и спеканием пористой заготовки Al-AlN [123]. Наряду с использованием готового порошка или нанопорошка AlN в исходной порошковой смеси (ex-situ методы получения композита Al-AlN), применяются также in-situ методы с синтезом частиц AlN внутри матрицы Al за счет химических реакций. Для такого синтеза могут использоваться как специальные добавки порошков (Mg₃N₂, SiCN) в порошок алюминия [124, 125], так и проводиться частичное азотирование порошка алюминия газообразным азотом и/или аммиаком [126-128]. В результате частичного газового азотирования при температуре около 600 °C в порошке

алюминия образуются наноразмерные дисперсоиды AlN. Последующие горячая экструзия или равноканальное угловое прессование позволяют получить нанокомпозиты Al-(13-24) % об. AlN с высокой термической стабильностью (450-500 °C) и жаропрочностью, превосходящей типичные сплавы САП и композиты Al-AlN с крупным зерном. Нанокомпозит Al-(0-39) % об. AlN получен испарением алюминия в атмосфере азота и последующем горячем прессованием. При этом твердость композита составила 3,48 ГПа, модуль упругости – 142 ГПа [22]. Сжиганием смеси порошков 0,2Al-0,8Cu-5 % мас. (С₂F₄)_п в атмосфере азота, завершающегося электроискровым плазменным спеканием (1500 °C, 60 МПа, 10 мин.) получен композит Al-AlN-CuAl₂ с высокой теплопроводностью 320 Вт/м·К [129]. Таким образом, твердофазные методы порошковой металлургии позволяют получать нанокомпозиты Al-AlN с хорошими физико-механическими свойствами, в первую очередь, при высоких температурах, однако эти методы характеризуются большой длительностью и энергопотреблением, дорогим и сложным оборудованием, малой производительностью.

Жидкофазные методы являются более простыми, технологичными и дешевыми, особенно в случае in-situ синтеза армирующей фазы, приводят к образованию сильной межфазной связи, необходимой для высоких механических свойств композитов. К наиболее простым относится ex-situ метод механического замешивания частиц порошка AlN в расплав алюминия с формированием композитов Al-AlN при затвердевании расплава. Этот метод применим для получения композитов с относительно небольшим содержанием армирующей фазы (до 10 % мас. AlN). Результаты исследования свойств таких композитов представлены в работах [130, 131]. Композиты с большим содержанием (50-70 % об.) AlN получаются при использовании метода инфильтрации расплава алюминия в пористую заготовку из AlN с приложением избыточного давления или без него. Пористую заготовку спекают из частиц AlN в азоте при 1600 °C в течение одного часа, а инфильтрация с приложением давления от 10 до 60 МПа позволяет получить композит Al-AlN с содержанием AlN от 51 до 70 % соответственно [132]. При этом твердость композита возрастает от 93 до 145 НВ,

а прочность при сжатии от 210 до 340 МПа. В работе [133] сообщается об изготовленном аналогичным образом композите Al- 50 % об. AlN с отличными высокотемпературными свойствами, в том числе пределом прочности на растяжение 154 МПа при 400 °C. Теплопроводность композита составляет $11.2 \cdot 10^{-6}$ 130 BT/ $M \cdot K$, коэффициент термического расширения 1/K. Принципиально другим жидкофазным методом изготовления композитов Al-AlN является использование in-situ метода синтеза AlN при продувке расплава алюминиевого сплава газообразным азотом и/или аммиаком [134]. Нитрид алюминия образуется при температуре выше 1100 °C в присутствии магния через реакцию замещения: $3Mg+N_2=Mg_3N_2$ и $Mg_3N_2+2Al=2AlN+3Mg$. Количество армирующей фазы AlN может достигать 17 % мас., а размер керамических частиц AlN зависит от времени продувки и составляет в среднем 1-3 мкм при 6 часах продувки и около 0,4 мкм при 8 часах. К недостатку этого метода относится неравномерное распределение частиц AlN в расплаве, обусловленное тем, что эти образуются частицы на границе расплава алюминия И пузырьков азотсодержащего газа и движутся вверх вместе с пузырьками.

Внедрение в производство алюмоматричных композитов, армированных частицами AlN, затрудняется рядом технологических и экономических проблем. В частности, большая трудность состоит во введении и равномерном нанопорошков распределении В расплав алюминия, так как частицы нанопорошков без особых проблем слипаются в агломераты и плохо смачиваются Твердофазные металлом. жидким методы характеризуются остаточной пористостью, небольшой адгезией матрицы с наночастицами и высокой стоимостью производства. При получении композита Al-AlN продувкой расплава азотом требуются много времени для поддержания расплава при высокой температуре, что существенно повышает энергоемкость процесса получения. Наконец, исходные керамические нанопорошки AlN, которые доступны для производства армированных алюминиевых сплавов, обладают очень высокой стоимостью. Представленные на рынке нанопорошки AlN получены по

энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием и их стоимость составляет в среднем 2000 евро за 1 кг [135].

Заметный вклад в решение этих проблем может внести использование достижений простой энергосберегающей азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) микро- и нанопорошков нитридов [136]. Из-за простоты технологии и оборудования стоимость порошков может быть в 2-3 раза дешевле аналогичных нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза.

Для получения сравнительно дешевых нанокомпозитов Al-AlN на основе нанопорошка AlN марки CBC-Аз необходимо также иметь простой и дешевый способ ввода этого нанопорошка в матрицу алюминия. Как уже отмечалось, к наиболее простым относится ex-situ метод механического замешивания частиц AlN алюминия. Однако порошка расплав прямое замешивание порошкообразного AlN в насыпном виде в расплав алюминия не приводит к успеху. Нанопорошок нитрида алюминия имеет низкую насыпную плотность (1,8-2 г/см3), что затрудняет его погружение в расплав алюминия с большей плотностью 2,3 г/см³; частицы нанопорошка плохо смачиваются жидким алюминием, слипаются в агломераты и окисляются на поверхности расплава. Все это усложняет процесс прямого замешивания частиц нанопорошка и снижает их усвоение расплавом. Чтобы преодолеть эти негативные явления, предложен способ ввода нанопорошка нитрида алюминия в расплав алюминия в виде брикетов, спрессованных из смеси нанопорошка AlN (1,5-5 % мас.) с порошком алюминия [137]. В другом способе предлагается нанопорошок AlN плакировать алюминием и медью, заворачивать в алюминиевую фольгу, капсулировать в алюминиевый патрон и затем вводить в расплав [138]. Однако оба этих способа не позволяют вводить в расплав более 0,05-0,1 % AlN от массы расплава, вследствие чего полученные таким образом композиты Al-AlN следует рассматривать скорее модифицированные алюминиевые сплавы, а не как армированные алюмоматричные композиты.

Другой метод для разрешения вышеперечисленных трудностей представляет собой применение двухстадийного замешивания с использованием твердожидкого (полутвердого) состояния матричного сплава (Semi-Solid Process). Температура расплава сначала поднимается выше температуры ликвидуса на 50-70 °C для полного расплавления, а затем расплав охлаждается до температуры между температурами солидуса и ликвидуса и держится в полутвердом состоянии. Частицы керамической фазы добавляются к этому расплаву и механически замешиваются, что облегчается высокой вязкостью полутвердого состояния, которая также затрудняет гравитационное оседание частиц и уменьшает их агломерацию. На второй стадии композиционный расплав (суспензия) подогревается до полностью жидкого состояния в интервале 750-770 °C и тщательно перемешивается. Так удается ввести до 5% объемных частиц SiC с размером 3-8 мкм [139].

Следует подчеркнуть, что согласно теории дисперсного упрочнения металлической матрицы для эффективного использования этого механизма упрочнения рекомендуются параметры металломатричных композитов выдерживать в следующих пределах: диаметр частиц не должен превосходить 0,1 мкм, расстояние между частицами должно быть в пределах 0,01 – 0,3 мкм, а объемная доля частиц должна составлять 1 – 15% [140]. Чем больше содержание армирующих частиц в пределах 1 – 15 об. %, тем больше упрочнение. Однако до настоящего времени не решены технологические проблемы изготовления АМК жидкофазными методами с большим содержанием (до 15 об. %) и равномерным распределением наночастиц в матрице, что необходимо для реализации больших потенциальных возможностей упрочнения АМКМ за счет армирования наночастицами, и отсутствуют освоенные экономически оправданные технологии промышленного производства литых алюмоматричных композитов, упрочненных наночастицами.

1.8 Выводы

1. Благодаря уникальным свойствам нитрид алюминия используется все более широко в микроэлектронике в качестве высокотеплопроводных подложек по-

лупроводниковых компонентов вместо токсичного оксида бериллия и в производстве светодиодов, а также в производстве огнеупорных материалов для изготовления тиглей, чехлов термопар и термометров, футеровок ванн и электролизеров в металлургии и химическом машиностроении, в виде высокодисперсных порошковых модифицирующих и армирующих наполнителей в производстве сталей и алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ) с улучшенными механическими свойствами, в том числе при повышенных температурах.

- 2. Известные технологии получения нитрида алюминия характеризуются большим потреблением электроэнергии, дорогим и сложным оборудованием и не всегда обеспечивается наноразмерность нитрида алюминия. В связи с этим несомненный интерес представляют нанопорошки AlN, полученные методом азидного СВС, которые из-за простоты технологии и оборудования они могут быть в 2-3 раза дешевле аналогичных нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза, представленных на мировом рынке.
- 3. Классический метод СВС тугоплавких соединений нитридов с использованием газообразного азота в качестве азотирующего реагента, для которого характерны низкие затраты электроэнергии, малая продолжительность процесса, высокая чистота продуктов, имеет и ряд недостатков: фильтрационные затруднения, высокие значения давления газообразного азота 6-14 МПа, необходимость разбавления исходной шихты конечным продуктом горения.
- 4. Азидная технология СВС с использованием порошка азида натрия в качестве азотирующего реагента является более перспективной на сегодняшний день благодаря отсутствию фильтрационных затруднений, низкому давлению азота (обычно 4 МПа), высокой чистоте продуктов, широким возможностям регулирования дисперсной структуры порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц.
- 5. Использование в исходной смеси порошков CBC-Аз алюмосодержащей галоидной соли фторида алюминия AlF_3 приводит к синтезу нанопорошка AlN с размером частиц от 70 до 100 нм, но при этом образуется большое количество (до 35 масс. %) побочного продукта водонерастворимой соли криолита гексафто-

ралюмината натрия Na₃AlF₆, который является трудно удаляемым и загрязняет синтезируемый нанопорошок AlN.

6. Значительное влияние высокодисперсных армирующих тугоплавких частиц нитрида алюминия на улучшение механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов предопределило большой интерес к разработке алюмоматричных композитов Al-AlN и технологий их получения. Но до сих пор отсутствуют освоенные технологии их промышленного производства, что объясняется как высокой стоимостью нанопорошков AlN, так и нерешенной проблемой их ввода в расплав алюминия и усвоения расплавом. При этом наличие криолита в смеси с нанопорошком нитрида алюминия марки CBC-Аз может играть положительную роль флюса при вводе данного нанопорошка AlN в расплав алюминия при получении композитов Al-AlN.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия с использованием азида натрия и галоидных солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆, которые не использовались ранее, для уменьшения содержания побочной соли криолита, а также исследование возможности применения различных методов ввода синтезированных высокодисперсных порошков AlN в расплав алюминия для получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с максимальным содержанием армирующей фазы AlN.

2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данном разделе выбраны системы исходных смесей порошков, представлены основные характеристики исходного порошкового сырья, определены методы исследования продуктов синтеза. Также приведены характеристики исходных компонентов, предназначенных для получения литых дисперсно армированных композитов Al-AlN.

2.1 Выбор систем для синтеза нитрида алюминия

Технология СВС-Аз основана на использовании азида натрия NaN₃ в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей. Реакционную массу разрыхляет большое количество паро- и газообразных продуктов реакции, которые образуются в процессе СВС-А, затрудняя слияние первоначальных частиц продуктов синтеза, что позволяет сохранить их в наноразмерном состоянии. В итоге после синтеза образуется не спек AIN, а рыхлый порошкообразный целевой продукт. Выделяющийся в процессе термического разложения NaN₃ атомарный натрий интенсивно восстанавливает оксидную пленку, покрывающую частицы порошка алюминия, и одновременно вступает в реакцию с галогенидами с образованием нейтральных солей, большинство из которых растворимы в воде и хорошо впоследствии отмываются от целевого продукта. С этой точки зрения при условии наибольшей активности галоген-иона выбор падает на ион фтора (с учетом образования водорастворимой соли NaF). Растворимость фторида натрия в воде при 20 °C составляет 4,17 г на 100 г воды.

Применение твердого азотирующего реагент NaN_3 создает возможность твердофазного смешивания горючего и окислителя (азота) до синтеза. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза и исчезают фильтрационные затруднения, возникающие при сжигании пористой порошковой засыпки в атмосфере азота. Важную роль при этом играет образование активного атомарного

азота при разложении азида натрия $NaN_3 = Na + N_2 + N$, что облегчает протекание реакции азотирования [8].

Авторами работы [8] предложены следующие уравнения получения высокочистого порошка нитрида алюминия:

$$4Al + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 4AlN + NaCl + 2H_2,$$
 (2.1)

$$4Al + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 4AlN + NaF + 2H_2,$$
 (2.2)

$$8A1 + 3NaN_3 + AIF_3 \rightarrow 9AIN + 3NaF, \tag{2.3}$$

$$8A1 + 3NaN_3 + Na_3A1F_6 \rightarrow 9A1N + 3NaF, \tag{2.4}$$

$$20Al + 6NaN + (NH4)3AlF6 \rightarrow 21AlN + 6NaF + 6N2$$
 (2.5)

Преимуществом данной технологии является простота технологического оформления относительно описанных выше технологий, высокая производительность, отсутствие затрат на электроэнергию, высокая степень чистоты получаемых продуктов. Однако в результате горения указанных смесей продукты реакции образуются в виде спека. Размер частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного по реакциям (2.1)-(2.5), после измельчения спека составляет 1-50 мкм. Таким образом, данные системы не позволяют синтезировать нанопорошок AlN.

Использование в качестве исходного компонента не порошка чистого металла, а прекурсора — галоидной соли, содержащей в своем составе этот металлический элемент, позволяет снизить температуру горения, проводить реакцию на атомарном уровне и существенно снизить размер частиц порошка синтезируемого тугоплавкого соединения этого элемента [141]. При этом появляется возможность синтезировать порошки с размерами частиц менее 100 нм. Этот подход использован авторами работы [8], в которой нанопорошок нитрида алюминия синтезирован по уравнению:

$$AlF_3 + 3NaN_3 \rightarrow AlN + 3NaF + 4N_2. \tag{2.6}$$

Использование в качестве источника азотируемого элемента AlF_3 позволило достичь размера 70-100 нм у синтезированных частиц AlN. Однако при горении указанной смеси наряду с традиционным побочным продуктом азидных CBC-реакций — фторидом натрия NaF, который достаточно легко удаляется водной промывкой, образуется большое количество трудноудаляемого побочного про-

дукта — водонерастворимой соли криолита — гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 , который осложняет процесс получения нанопорошка AlN высокой степени чистоты.

Ввиду вышесказанного для синтеза нанопорошка нитрида алюминия с меньшим содержанием побочной соли криолита целесообразно исследовать применение других (не AlF_3) галоидных солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 по уравнениям:

$$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 \rightarrow AlN + 6NaF + 4N_2,$$
 (2.7)

$$K_3AlF_6 + 3NaN_3 \rightarrow AlN + 3NaF + 3KF + 4N_2.$$
 (2.8)

Известно, что при недостаточно высокой температуре горения продукты СВС-Аз наряду с целевым нитридом могут содержать побочные водонерастворимые соединения, такие как Na₂TiF₆, Na₃TiF₆, Na₃AlF₆ [141, 142]. Поэтому актуальным является и исследование влияния добавки алюминия в шихты уравнений (2.7)-(2.8) для повышения энергетики системы, температуры реакций и уменьшения содержания побочных водонерастворимых солей.

При этом уравнения получения нитрида алюминия будут выглядеть следующим образом:

$$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl \rightarrow (1+x)AlN + 6NaF + (1/2)(8-x)N_2,$$
 (2.9)

$$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl \rightarrow (1+y)AlN + 3NaF + 3KF + (1/2)(8-y)N_2$$
, (2.10)

где x, y – 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 – число молей энергетической добавки алюминия. Значение 8 молей алюминия является максимальным, при котором алюминий полностью поглощает активный атомарный азот, выделяемый при разложении азида натрия. При содержании добавки алюминия больше 8 молей активного атомарного азота уже не будет хватать для полного азотирования алюминия, что отрицательно скажется на качестве синтезируемого нитрида алюминия.

Известно, что радикал галоидной соли NH^{4+} комплексно с азидом натрия в ходе химической реакции образует аммиак NH_3 , который считается более активным, чем молекулярный азот при азотировании и водород, способствующий так же, как и натрий, восстановлению оксидной пленки на поверхности частиц исходного порошка алюминия. Поэтому перспективным направлением исследования является также применение галоидной соли $(\mathrm{NH}_4)_3\mathrm{AlF}_6$ по уравнениям:

 $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 \rightarrow AlN + 6NaF + 6H_2 + 10N_2,$ (2.11) $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl \rightarrow (1+z)AlN + 6NaF + 6H_2 + (1/2)(20-z)N_2 (2.12)$

где z – 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 — число молей энергетической добавки алюминия. Значение 20 молей является максимальным для полного поглощения активного азота, выделяемого при разложении азида натрия [143].

2.2 Характеристики исходных компонентов для синтеза нитрида алюминия

При рассмотрении возможности синтеза нитрида алюминия из выбранных исходных смесей порошков применялись порошки различных химических веществ, свойства которых определяют качество целевого продукта и основные зависимости процессов горения и синтеза. Физико-химические свойства и характеристики исходных компонентов приведены в Приложении 1 [144-147].

1. Порошок алюминиевый АСД-1 — это сферический мелкодисперсный порошок, содержащий 99,70 % алюминия и 0,30 % примесей. Представляет собой сыпучее вещество светло-серого цвета с легким металлическим отблеском. Выпускается по ТУ 48-5-100-82. Производитель: Волгоградский алюминиевый завод (г. Волгоград, Россия).

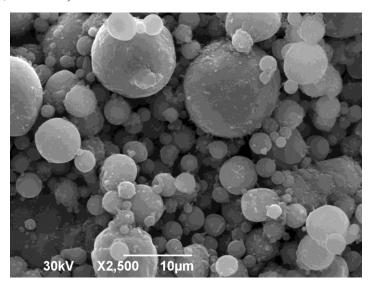


Рисунок 2.1 – Морфология частиц порошка алюминия

2. Порошок азида натрия — это соль азотистоводородной кислоты маркируется формулой NaN₃, содержащая 98,71 % основного вещества и 1,29 % примесей. Выпускается по ОСТ 84-1420-77. Классификация «ч». Производитель: ЗАО «Вектон» (г. Санкт-Петербург, Россия).

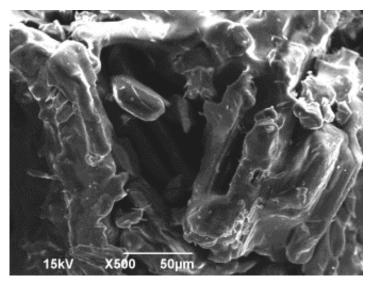


Рисунок 2.2 – Морфология частиц порошка азида натрия

3. Порошок гексафторалюмината натрия (криолит) — это смешанная соль плавиковой кислоты и металлов алюминия и натрия, с формулой $Na_3[AlF_6]$, содержащая 99,10 % основного вещества и 0,90 % примесей. Выпускается по ТУ 6-09-2035-77. Классификация «ч». Производитель: «Петербургский красный химик» (г. Санкт-Петербург, Россия).

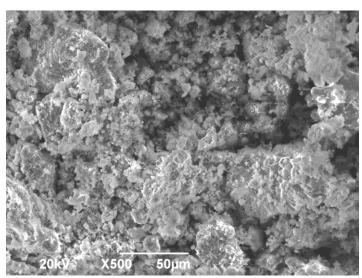


Рисунок 2.3 – Морфология частиц порошка гексафторалюмината натрия

4. Порошок гексафторалюмината аммония — это смешанная соль плавиковой кислоты и металлов алюминия и аммония, с формулой (NH_4)₃[AlF₆], содержащая 99,10 % основного вещества и 0,90 % примесей. Выпускается по ГОСТ 1056-80. Классификация «ч». Производитель: Производитель: ЗАО «Вектон» (г. Санкт-Петербург, Россия).

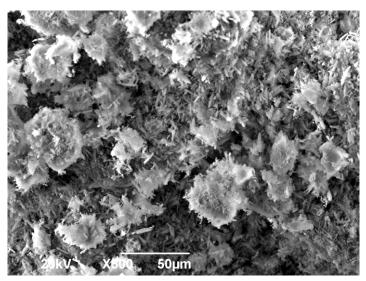


Рисунок 2.4 – Морфология частиц порошка гексафторалюмината аммония

5. Порошок гексафторалюмината калия — это комплексный фторид калия и алюминия с формулой K_3AlF_6 , содержащая 71,98 % основного вещества и 28,02 % примесей. Выпускается по ГОСТ 10067-80. Производитель: ООО «Уральский завод химической продукции», (г. Верхняя Пышма, Россия).

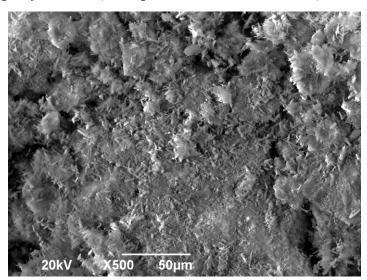


Рисунок 2.5 – Морфология частиц порошка гексафторалюмината калия

- 6. Азот газообразный Сорт 1 (технический) представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха, используется в качестве газовой среды, содержащий 99,90 % основного вещества и 0,01 % примесей. Выпускается по ГОСТ 9293-74. Производитель: ЗАО «Самарский карбидо-кислородный завод» (г. Самара, Россия).
- 7. Термопарная проволока типа BP5-20 это термопарная проволока изготовленная из сплава вольфрама и рения. Выпускается по ТУ 48-1941-73. Производитель: ОАО «Московский электроламповый завод» (МЭЛЗ) (г. Москва, Россия).
- 8. Вольфрамовая проволока это тонкое изделие, производство которого стандартизировано требованиями ГОСТ 19671-91 и ГОСТ 18903-73. Производитель: ОАО «Московский электроламповый завод» (МЭЛЗ) (г. Москва, Россия).

Все компоненты исходных смесей СВС-Аз просеивались на встряхивающей машине с помощью набора стандартных сит. При необходимости исходные компоненты просушивались в течение 1-2 часов при температуре 80 °С в вакуумсушильном шкафу.

2.3 Расчет соотношения исходных компонентов

Расчет соотношения исходных компонентов проводился компьютерной программой «Stehio», которая разработана на кафедре «Материаловедение в машиностроении» Самарского государственного технического университете. Программа представляет собой базу данных с физико-химическими свойствами различных элементов и дает возможность рассчитать массы каждого компонента исходных компонентов с учетом чистоты и теоретический выход целевого продукта синтеза. Результаты расчетов соотношения исходных компонентов отображены в Приложениях 2-4. Параметры всех образцов выглядели следующим образом: диаметр образцов — 30 мм, высота — 45 мм, относительная плотность — 0,34-0,40 (насыпная).

2.4 Методика проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

При проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитрида алюминия в режиме СВС-Аз соблюдалась техника безопасности при работе с пожаро- и взрывоопасносными исходными компонентами. При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат, для защиты органов дыхания необходимо пользоваться защитными масками, для защиты рук использовать резиновые перчатки.

Методика проведения синтеза, измерения линейных скоростей и максимальных температур горения описана в работе [8]. Опыты проводились в лабораторном реакторе СВС, конструкция которого изображена на рисунке 2.6.

Процесс синтеза порошков нитрида алюминия в режиме СВС-Аз состоит в следующем. Смесь исходных порошков непрерывно смешивалась в фарфоровой ступке определенном соотношении компонентов, рассчитанных компьютерной программой Stehio. Для достижения максимально равномерного объему в исследуемых распределения компонентов ПО системах смешивания составляло не менее 10-15 минут. Готовая шихта пересыпалась в предварительно приготовленный стаканчик, сформированный из кальковой бумаги. Собранная конструкция с образцом исходной смеси диаметром 30 мм (высота образца при проведении экспериментов всегда составляла 1,5 диаметра), с насыпной плотностью помещалась в реактор на предметную полочку (15). В образец (13) вводились термопары (14) для измерения максимальной температуры и линейной скорости горения, к смеси подводилась вольфрамовая спираль (10) для инициирования химической реакции в форме горения. Корпус реактора (8) герметизировался с помощью уплотнительного кольца из вакуумной резины (7) и грибкового затвора (6) при закручивании опорной гайкой (5). Затем реактор вакуумировался и заполнялся азотом до необходимого значения рабочего давления.

Для инициирования химической реакции в форме горения на электроконтакты (4) кратковременно подавалось напряжение постоянного тока 28-30 В при силе тока 50-80 А.

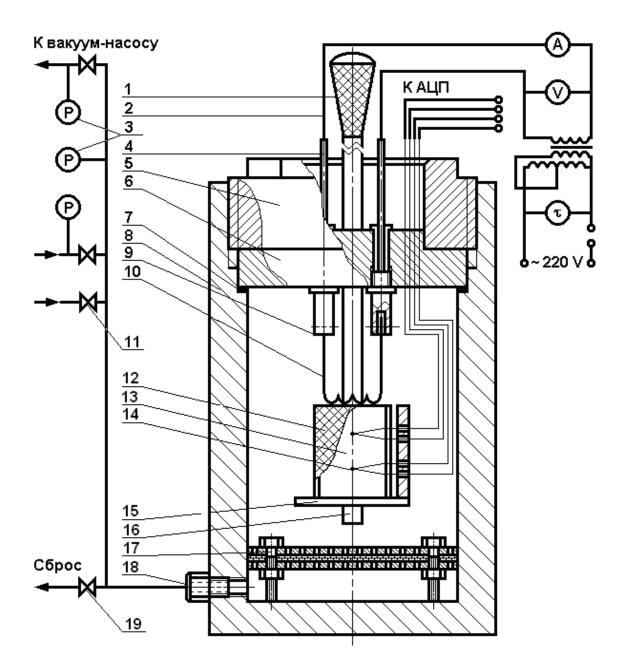


Рисунок 2.6 – Лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления: 1 - ручка; 2 - система воспламенения; 3 - приборы контроля (манометр, вакуумметр); 4 - электроконтакт; 5 - опорная гайка; 6 - грибковый затвор; 7 - уплотнительное резиновое кольцо; 8 - корпус; 9 - держатель спирали; 10 - инициирующая вольфрамовая спираль; 11 - вентиль М-14; 12 - фильтрующая сборка; 13 - образец исходной смеси; 14 - вольфрамрениевая термопара; 15 - подвижная предметная полочка; 16 - направляющая стойка; 17 - фильтрующая сборка; 18 - штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 19 - вентиль М-24

После проведения синтеза необходимо 10-15 минут выдержать образец в камере реактора. Охлажденный образец извлекался из реактора и легко разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке.

Полученный порошок нитрида алюминия отмывался от остатка побочного продукта. Промывка заключалась в разбавлении порошков дистиллированной водой в соотношении 1:10 при комнатной температуре, взмучивании полученной суспензии и последующей фильтрации целевых продуктов на вакуум-воронке в течение 5-10 минут. Прибор для фильтрования под вакуумом состоит из фарфоровой воронки с перфорированной перегородкой (воронка Бюхнера) и специальной конической колбы с боковым отводом (колба Бунзена). Перед началом фильтрования в воронку помещают круглый фильтр из бумаги, диаметр которого равен диаметру перегородки. Затем воронку вставляют в колбу на резиновой пробке, отросток колбы соединяют вакуумным резиновым шлангом с предохранительным сосудом, который соединен с вакуумным насосом. После промывки порошок просушивался в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. Высушенный продукт подвергался при необходимости рассеву на вибросите и подвергался соответствующим методам анализа.

С помощью двух вольфрам-рениевых термопар измерялись максимальная температура и линейная скорость горения смеси. Термопары предварительно сваривались из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20 диаметром 200 мкм. Сварка проводилась в ванне с дистиллированной водой при напряжении на электродах 25-35 В и силе тока 10-15 А. В качестве одного из электродов использовался угольный стержень, роль второго электрода выполняла вольфрам-рениевая термопара. Надежность сварки рабочей части термопары достигалась за счет защитной среды, которая образовывалась при использовании асбестовой нити, смоченной спиртом и намотанной на свариваемый конец термопары.

С целью устранения посторонних электрических наводок при измерении рабочая часть термопары до спая покрывалась составом на основе нитрида бора и силикатного клея. Изоляционный состав трехкратно наносился на термопару с промежуточной сушкой ее в термошкафу при температуре 150 °C.

Термопару перед экспериментом вводили в образец с исходным составом (см. рисунок 2.7). Глубина погружения термопары в образец соответствовала радиусу образца, а база (расстояние между спаями горизонтально расположенных термопар) составляла 10 мм.

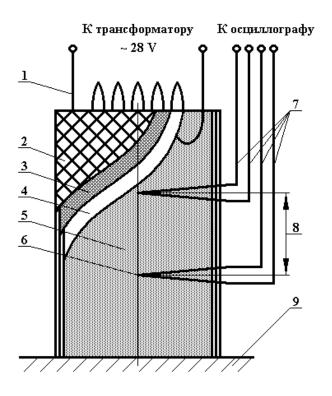


Рисунок 2.7 – Схема фильтрующей сборки:

- 1 вольфрамовая спираль с толщиной проволоки 1,00 мм; 2 фильтрующий стакан из металлической сетки с размером ячейки 2х2 мм; 3 дополнительный фильтр из углеткани;
 - 4 кальковый патрон с исходной шихтой; 5 смесь компонентов исходной шихты;
 - 6 спай вольфрам-рениевой термопары; 7 вольфрам-рениевая термопара BP-5/20 с толщиной проволоки 200 мкм; 8 база (расстояние между термопарами); 9 предметный столик

Электрический сигнал OT термопары регистрировался с помощью компьютера, включенного в цепь через аналого-цифровой преобразователь. Поступающие от термопар данные с помощью среды обработки данных отображаются в реальном времени на мониторе компьютера в виде графической зависимости в координатах «время-температура». Зная интервал времени между точками перегиба температурного профиля базу (расстояние между термопарами), можно определить линейную скорость горения.

Данный АЦП является, достаточно высокоточным электронным устройством и после первоначальной установочной настройки практически не

нуждался в тарировке. Однако тарировка периодически проводилась. При этом регистрировалось входное напряжение, создаваемое с помощью потенциометра ПП-63.

2.5 Методики, приборы и оборудование для исследования и анализа синтезированного нитрида алюминия

Для определения качественного и количественного фазового состава продуктов синтеза в работе проводился рентгенофазовый анализ. Для исследования морфологии и размера частиц порошка применялась растровая электронная микроскопия. Для определения элементного состава продуктов синтеза проводился энергодисперсионный анализ.

2.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientific», представленном на рисунок 2.8. Съемку рентгеновских спектров проводили с помощью Си-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов от 20 до 80 градусов со скоростью 2 град./мин. [148]. Полученные спектры расшифровывали с использованием специального пакета прикладных программ WinXRD.

Качественный фазовый анализ строиться на точном определении положения и интенсивности линий дифракционных спектров [149]. Различные фазы в кристаллах обладают разными кристаллическими структурами, от каждой фазы на рентгенограмме возникает свой набор интерференционных линий. Относительные интенсивности и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния (d) называют рентгеновской характеристикой вещества. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы.



Рисунок 2.8 – Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA фирмы «Termo Scientific»

Количественный фазовый анализ проводится, когда качественный фазовый состав уже определен. Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с использованием программы PDXL 1.8.1.0. с применением открытой кристаллографической базы данных (COD). Принцип работы основан на использовании профильных интенсивностей [150].

2.5.2 Растровая электронная микроскопия продуктов синтеза

Исследования морфологии и размера частиц порошка осуществлялись на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol 6390A (рисунок 2.9). Главная функция растрового электронного микроскопа JSM-6390A состоит в получении изображения исследуемых продуктов синтеза с увеличением 5-1000000 крат при достаточной контрастности изображения. Изображение объекта формируется последовательно по точкам – растрам (пикселям) и является результатом взаимодействия сфокусированного электронного пучка – зонда с поверхностью образца. Разрешающая способность определяется диаметром электронного зонда и материалом образца.



Рисунок 2.9 – Растровый электронный микроскоп JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol 6390A

2.5.3 Энергодисперсионный анализ продуктов синтеза

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с использованием приставки энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Jeol JED-2000. Данный метод дает возможность получить данные об элементном составе вещества по спектру характеристического рентгеновского излучения. Характеристическое рентгеновское излучение возникает при переходе атомного электрона с более отдаленной от ядра орбиты на более близкую к нему орбиту, вследствие чего электрон испускает рентгеновское излучение.

2.6 Методика получения литых дисперсно армированных композитов Al-AlN

В качестве шихтовых материалов для приготовления композитов использовали алюминий марки A7, сплавы AMr6 и AM5, порошок нитрида алюминия $(AlN+35\%Na_3AlF_6)$, порошок меди, флюс карналлитовый. Характеристики применяемых исходных компонентов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных компонентов

Компонент	Марка	ГОСТ (ТУ, CAS)	Размер частиц							
Матричные материалы										
Сплав АМг6	АМг6	ГОСТ 4784-97	-							
Сплав АМ5	AM5	ГОСТ 1583-93	-							
Алюминий	A7	ГОСТ 11069-2001	-							
Исходные порошки										
Порошок AlN+35%Na ₃ AlF ₆	-	-	до 100 нм							
Порошок меди	ПМС-1	ГОСТ 4960-2009	15-45 мкм							
Флюс карналлитовый		ТУ 0752-024-29405798-2007								

Порошки взвешивались на весах ВК-300. Некоторые исходные компоненты подвергались предварительной сушке при температуре 100-110 °C в течение 2-3 часов в вакуумно-сушильном шкафу RT-200. Получение порошковых смесей проводилось сухим смешиванием в шаровой и центробежной планетарной мельницах (рисунок 2.10). В качестве мелющих тел при смешивании порошков в шаровой 80 мельнице использовались стальные шары диаметром 20 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси составляло 10:1. Механическое смешивание исходных компонентов проводилось в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте-5».

Механическое смешивание порошков проводилось в твердосплавных размольных стаканах с максимальным заполнением до 30 мл мелющими твердо шарами диаметром 10 мм.





Рисунок 2.10 шаровая мельница барабанного типа; б) планетарная центробежная мельница «Пульверизетте-5»

Для прессования порошковых смесей использовался пресс ПСУ-50 (рисунок 2.11) с холодным прессованием с давлением 35 МПа в цилиндрической прессформе с внутренним диаметром 18,1 мм. Полученный лигатурный брикет имел высоту 1,5 мм и массу 2,5 г.



Рисунок 2.11 – Пресс ПСУ-50

Приготовление литых композиционных образцов проводили в компактной плавильной печи электросопротивления Graficarbo (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – Печь сопротивления Graficarbo

2.6.1 Методы отбора проб и анализа полученных образцов композитов

Изготовление и подготовка металлографических шлифов состоит из четырех операций: вырезка образцов, шлифовка, полировка, и травление.

Вырезка образца заключалась в надпиле остывшего образца сбоку ножовкой. Изготовление шлифов проводили на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме.

Полировка образцов применялась для исключения неровности поверхности. Первоначальная полировка шлифа осуществлялась с применением алмазной пасты, последующая с пастой на основе Cr_2O_3 .

Поверхность отполированного образца промывалась, затем обезжиривалась. Для травления поверхности образца использовали насыщенный раствор КОН.

2.6.2 Методика определения свойств образцов композитов

Твердость литых образцов, полученных в ходе синтеза, определялась на твердомере ЗИП ТК-2М по методу Бринелля (ГОСТ 9012-59) [151]. Установленная нагрузка — 100 кгс, диаметр шарика — 2.5 мм, время нагружения — 20 сек.

Для повышения точности замера диаметра отпечатка, его анализ проводился с использованием микроскопа Motic DM-111, имеющего встроенную видеокамеру. С применением приложенной к микроскопу программы Motic Educator производилась съемка отпечатка. После создания фотографии отпечатка устанавливался режим измерения (Measurement), по диаметру отпечатка проводилась линия, длина которой в миллиметрах обозначалась в соответствующем окне.

Значение твердости представляет собой среднее напряжение, приходящееся условно на единицу поверхности шарового отпечатка и определяется по формуле:

$$HB = \frac{2F}{\pi D \sqrt{D^2 - d^2}},\tag{2.13}$$

где HB — твердость по Бринеллю; F — приложенное усилие, кгс; D — диаметр шарика, мм; d — диаметр отпечатка, мм.

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 в соответствии с ГОСТ 1497-84 [152]. Из диаграмм растяжения определялся предел прочности и относительное удлинение.

Характеристикой пластичности при растяжении является относительное удлинение (δ), которое определяется по формуле:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\% \,, \tag{2.14}$$

где l_k — длина образца после разрушения, мм; l_0 — длина образца до разрушения, мм.

Предел прочности — напряжение, соответствующее максимальной нагрузке, предшествующей разрушению образца, определяется по формуле:

$$\sigma_{\rm B} = \frac{F_{max}}{S_0} \,, \tag{2.15}$$

где F_{max} — максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, H.

Определение плотности образца проводилась путем гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 [153] с применением формулы:

$$\rho_{\text{\tiny TB.T}} = \frac{m}{V} = \frac{P}{P_1 - P_2} \ \rho_o, \tag{2.16}$$

где P — масса начального образца, г; P_1 — масса образца с проволокой, г; P_2 — масса образца с проволокой в воде, г; ρ_o — плотность дистиллированной воды при температуре опыта.

Масса образцов измерялась с точностью до 10^{-3} г. Значение ρ_o подбиралось по таблице значений плотности дистиллированной воды и соответствующих температур помещения, и принималось равным 0,99733 г/см 3 .

Плотность литейного композита, рассчитывается по формуле:

$$\rho_{T} = \rho_{1} \rho_{2} / (n \rho_{1} + (1 - n) \rho_{2}), \qquad (2.17)$$

где $\rho_{\text{т}}$ – плотность теоретическая, кг/м³; ρ_{1} – плотность кристаллического алюминия, кг/м³; ρ_{2} – плотность второй фазы (карбида титана), кг/м³; n – массовая доля карбида титана в композите.

Расчет действительной пористости производился по измеренной плотности, которые связаны следующей формулой:

$$\rho_{3} = \rho_{T} (1 - \Pi),$$
 (2.18)

где ρ_9 – экспериментально измеренная плотность, кг/м 3 ; Π – пористость, %. Отсюда получаем формулу для определения фактической пористости:

$$\Pi = 1 - (\rho_3 / \rho_T), \tag{2.19}$$

или в объемных процентах:

$$\Pi = (1 - (\rho_3 / \rho_T)) \ 100\%. \tag{2.20}$$

2.9 Выводы по разделу

- 1. Выбраны системы исходных смесей порошков (шихт) для исследования процесса получения высокодисперсных наноразмерных и субмикронных порошков нитрида алюминия по азидной технологии СВС с использованием не применявшихся ранее для этого трех галоидных алюмосодержащих солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆ и (NH₄)₃AlF₆ с целью уменьшения содержания примеси водонерастворимой соли криолита Na₃AlF₆ по сравнению с использованием галоидной соли AlF₃, приводящим к образованию 35 масс.% примеси криолита.
- 2. Представлены основные характеристики исходного порошкового сырья, предназначенного для получения порошка нитрида алюминия. Все исходные компоненты производятся на территории Российской Федерации и являются общедоступными.
- 3. Методика проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азида натрия и галоидных солей азотируемых элементов отрабатывалась в течение длительного времени в Инженерном центре СВС Самарского государственного технического университета. Поэтому основные технологические операции, условия синтеза и методики измерения линейных скоростей и температур горения нитрида алюминия выбирались, исходя из ранее отработанных операций и оптимальных условий синтеза нитридов.
- 4. Определены методы исследования продуктов синтеза: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава; растровая электронная микроскопия

для определения морфологии и размера частиц порошка, энергодисперсионный анализ для определения элементного состава.

5. Приведены основные характеристики исходных компонентов, предназначенных для получения литых дисперсно армированных композитов Al-AlN. Выбраны методы и оборудование для изготовления литых композитов, дисперсно армированных нанопорошком нитрида алюминия марки CBC-A3. Приведены методики определения свойств полученных образцов композитов Al-AlN.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Использование для синтеза нитрида алюминия азида натрия и галоидных солей является перспективным направлением в изучении СВС-процессов. Термодинамический анализ исходных систем является необходимым условием для исследования возможности синтеза порошковых материалов. До начала эксперимента необходимо рассчитать адиабатические температуры горения исследуемых систем, а также равновесный состав продуктов реакции, чтобы оценить возможность получения целевого продукта – порошка нитрида алюминия.

Согласно тепловой теории горения Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого [78, 154] реакция горения должна быть одновременно чувствительной к температуре и сильно экзотермичной. Для самораспространения процесса необходимо, чтобы в зоне горения развивались высокая температура и высокая скорость реакции, с выделением большое количество теплоты [155].

Расчет температуры горения смеси различных элементов и соединений проводят при условии адиабатичности процесса и полного превращения реагентов. Основным условием для расчета адиабатической температуры горения $T_{\rm ag}$ является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{\rm ag}$:

$$\sum_{i=1}^{m} [H(T_0)]_i = \sum_{i=1}^{n} [H(T_{ao})], \tag{3.1}$$

где $H(T_0)$ – энтальпия исходных веществ при начальной температуре,

 $H(T_{a\partial})$ – энтальпия конечных продуктов при адиабатической температуре,

m – исходные реагенты,

n — продукты реакции.

Энтальпию продуктов при адиабатической температуре горения можно записать в виде

$$\sum_{j=1}^{n} [H(T_{a\partial})]_{j} = \sum_{j=1}^{n} [H(T_{0})]_{j} + \int_{T_{0}}^{T_{a\partial}} \sum_{j=1}^{n} c_{j} dT,$$
(3.2)

где $c_{\rm j}$ – теплоемкость j-го продукта.

Из выражений (3.1) и (3.2) следует, что все выделившееся при реакции количество теплоты идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры T_0 до температуры горения $T_{\rm ag}$, таким образом на основе этих выражений можно рассчитать адиабатическую температуру.

Для простейшей реакции, в которой из двух реагентов образуется один продукт (X + Y = Z) из выражений (3.1) и (3.2) получим

$$H_{X}(T_{0}) + H_{Y}(T_{0}) - H_{Z}(T_{0}) = \int_{T_{0}}^{T_{\omega}} c_{Z}(T) dT.$$
(3.3)

Зная температурную зависимость теплоемкости продукта $c_Z(T)$, которая обычно представляется в виде полинома, и подставляя это выражение в интеграл, нетрудно получить явное выражение для расчета $T_{\rm ag}$. Еще проще предположить, что удельная теплоемкость является величиной постоянной и вынести ее из-под знака интеграла. Разность между суммами энтальпий исходных реагентов и продуктов часто называют теплотой реакции (Q). Тогда из уравнения (3.3)

$$H_X(T_0) + H_Y(T_0) - H_Z(T_0) = Q = c_Z(T_{ao} - T_0),$$
 (3.4)

откуда

$$T_{a\partial} = T_0 + \frac{Q}{c_Z} \,. \tag{3.5}$$

Оценки по формуле (3.5) полезны для предварительного решения о возможности получения конкретного продукта методом СВС, то есть возможности реализации процесса горения, если адиабатическая температура достаточно высока, однако, они дают большую погрешность, как правило, завышая значение температуры по сравнению с экспериментальными значениями. Ошибки вызваны, прежде всего, не учетом температурной зависимости теплоемкости и теплоты фазовых переходов [13]. Поэтому точный расчет температуры и равновесного состава продуктов проводится с помощью алгоритмов для поиска минимума свободной энергии системы, реализованных в компьютерных программах. Этот метод заложен, в частности, в основу компьютерной «Тhermo», широко применяемой в области СВС [156].

Термодинамический анализ возможности синтеза целевых тугоплавких продуктов проводился с помощью программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН, г. Черноголовка, Московской обл.).

3.1 Расчет адиабатической температуры и равновесных концентраций продуктов горения

Расчёт температуры горения проводится в предположении отсутствия теплопотерь и с учетом полного превращения реагентов в системах. Всё выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения. Расчёт адиабатической температуры горения этой системы проводился с учётом 100%-ного превращения реагентов в конечные продукты синтеза.

Исходным при расчете служило уравнение [156], полученное на основании закона сохранения энергии и закона Гесса:

$$\sum_{i=1}^{n} \int_{T=T_{o}}^{T_{c}=T_{ao}} n_{i} C_{P_{i}}^{\circ \kappa o \mu}(T) dT = Q_{P} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi n i}^{\kappa o \mu}$$
(3.6)

где $\sum_{i=1}^n \int_{T_\kappa=T_0}^{T_\varepsilon=T_{ao}} C_{P_i}^{\circ\kappaon}(T) dT$ — изменение энтальпии i-го конечного продукта в интервале температур $T_\kappa - T_\Gamma$; $C_{P_i}^{\circ\kappaon}$ — теплоемкость i-го конечного продукта в интервале температур $T_\kappa - T_\Gamma$; $\sum_{i=1}^n \Delta H_{\phi ni}^{\kappaon}$ — сумма теплот превращений i-го конечного продукта в интервале температур $T_\kappa - T_\Gamma$; Q_P — теплота горения при температуре T_Γ .

Решение приведенного уравнения относительно $T_{\rm ad}$ является основной расчетной формулой для нахождения адиабатической температуры горения [156].

$$T_{a\hat{\sigma}} = T_{nn} - \frac{\Delta H_{298}^{\circ} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{i}^{\kappa OH} + \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{\phi ni}^{\kappa OH}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i} C_{P_{i}}^{\kappa KOH}}$$
(3.7)

где $T_{\rm ag}$ – адиабатическая температура горения;

 $T_{\rm пл}$ — температура плавления (фазового превращения) самого тугоплавкого продукта;

 ΔH_{298}° — тепловой эффект реакции в стандартных условиях.

Расчёт равновесных концентраций продуктов синтеза также проводился по компьютерной программе «Thermo» при условии, что давление в процессе было постоянным.

В результате расчёта был получен состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическая температура горения и объем, занимаемый газообразными продуктами в зависимости от состава и суммарной энтальпии реагентов, а также величины суммарного давления равновесных газообразных продуктов. Если бы выбранная величина давления превышала суммарное равновесное давление газообразных продуктов синтеза, то в составе равновесных продуктов остались бы только конденсированные вещества. При этом объем газовой фазы будет нулевым, что говорило бы о невозможности образования в системе равновесной газовой фазы с заданной величиной давления.

В результате термодинамического анализа строилась зависимость максимальных адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов синтеза от давления газа, при котором проводилась химическая реакция, и от соотношения компонентов в системе. После чего можно говорить о целесообразности выбора той или иной системы СВС-Аз.

Исходные данные для термодинамических расчетов были взяты из справочной литературы [4, 7, 145, 146, 157].

Расчётные значения термодинамического анализа горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl$ » при различном содержании Al приведены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 — Результаты термодинамического анализа горения смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+xAl$ » при различном содержании Al

В	,	¥	Состав продуктов горения, моль					
Содержание алюминия в смеси, х, моль	Адиабатическая температура горения, К	Изменение энтальпии продуктов реакции, кДж	AIN (TB)	AIN (ж)	NaF (тв)	NaF (ж)	NaF (r)	N_2 (Γ)
0	1269	-107	1,00	-	5,45	0,55	-	4,00
1	1431	-485	2,00	-	-	6,00	-	3,50
2	1846	-768	3,00	-	-	5,98	0,02	3,00
3	2196	-1112	4,00	-	-	5,89	0,11	2,50
4	2479	-1379	5,00	-	-	5,67	0,33	2,00
5	2700	-1706	5,85	0,15	-	5,35	0,65	1,50
6	2700	-2015	2,72	4,28	-	5,57	0,43	1,00
7	2723	-2287	-	8,00	-	5,76	0,24	0,50
8	2934	-2651	-	9,00	-	6,00	-	-

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания алюминия, адиабатическая температура горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl$ » возрастает с 1269 до 2934 К. Энтальпия реакции тоже стремительно растет с -107 до -2651 кДж. Учитывая, что нитрид алюминия начинает образовываться при температуре 720 °C, можно сделать вывод о том, что при сжигании всех предложенных смесей возможно образование целевого продукта – нитрида алюминия.

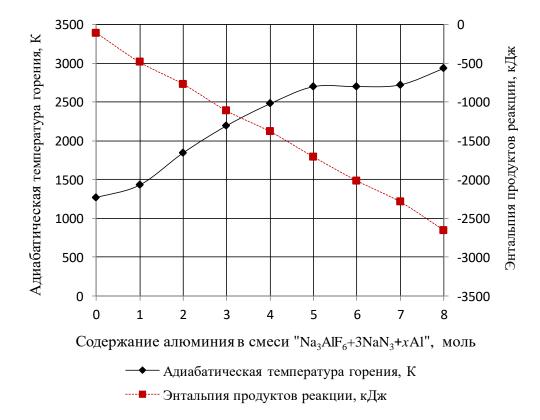


Рисунок 3.1 — Зависимость адиабатической температуры горения и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+xAl$ »

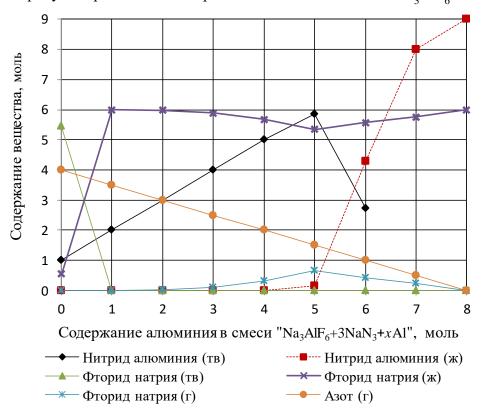


Рисунок 3.2 — Зависимость состава конечных продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+xAl$ »

Расчётные значения термодинамического анализа горения смеси « K_3AlF_6 + $3NaN_3$ + yAl» при различном содержании Al приведены в таблице 3.2 и на рисунках 3.3 и 3.4.

Таблица 3.2 — Результаты термодинамического анализа горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ » при различном содержании Al

В		¥					Состан	з проду	уктов г	орения	, моль				
Содержание алюминия в смеси, у, моль	Адиабатическая температура горения, К	Изменение энтальпии продуктов реакции, кДж	AlN (тв)	AIN (ж)	КҒ (тв)	КҒ (ж)	KF (r)	F (r)	K (r)	NaF (тв)	NaF (ж)	NaF (r)	Al (r)	Na (r)	$N_2(\Gamma)$
0	1130	-138	1,00	-	1,10	1,89	-	-	-	3,00	-	-	-	-	4,00
1	1287	-280	2,00	-	-	2,99	0,01	-	-	-	2,99	-	-	-	3,50
2	1788	-598	3,00	-	-	2,92	0,03	-	-	-	2,99	0,01	-	-	3,00
3	2089	-916	4,00	-	-	2,62	0,29	-	-	-	2,89	0,02	-	-	2,50
4	2289	-1234	5,00	-	-	2,08	0,72	-	-	-	2,71	0,17	-	-	2,00
5	2439	-1552	6,00	-	ı	1,36	1,32	-	-	ı	2,43	0,43	-	-	1,50
6	2530	-1870	6,99	1	1	0,49	1,86	0,01	-	1	2,08	0,65	0,01	-	1,00
7	2634	-2188	7,99	-	-	-	2,55	0,01	0,01	-	1,57	0,96	0,01	-	0,50
8	2700	-2506	8,93	1,61	-	-	2,99	0,01	0,01	-	1,33	1,29	-	0,01	-

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания алюминия, адиабатическая температура горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ » возрастает с 1130 до 2700 K, энтальпия тоже растет с -138 до -2506 кДж. Исходя из результатов термодинамического анализа можно сделать вывод о том, что адиабатические температуры горения всех исследуемых систем достаточны для самоподдерживающегося горения систем и образования целевого продукта — нитрида алюминия. Можно предположить, что максимальный выход нитрида алюминия удастся получить при сжигании смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».

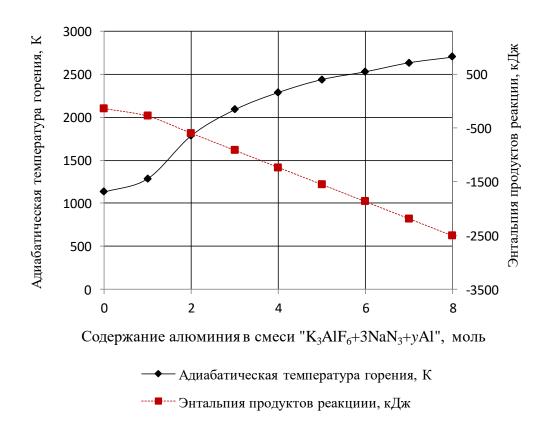


Рисунок 3.3 — Зависимость адиабатической температуры горения и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ »

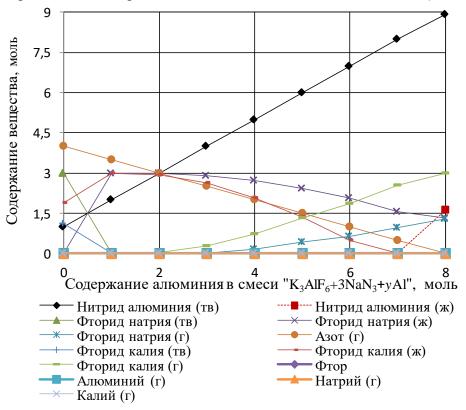


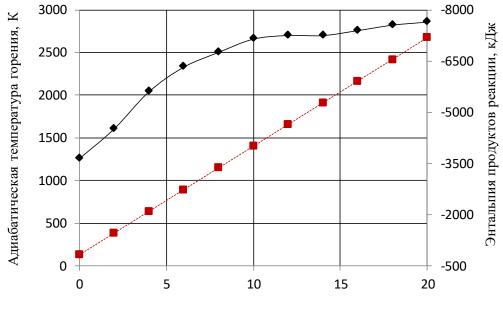
Рисунок 3.4 — Зависимость состава конечных продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ »

Расчётные значения термодинамического анализа горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ » при различном содержании Al приведены в таблице 3.3 и на рисунках 3.5 и 3.6.

Таблица 3.3 — Результаты термодинамического анализа горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ » при различном содержании Al

					(Состав п	родукто	в горен	ия, мол	Ь		
Содержание алюминия в смеси, <i>z</i> , моль	Адиабатическая температура горения, К	Изменение энтальпии продуктов реакции, кДж	AlN (тв)	AlN (ж)	NaF (ж)	NaF (r)	Al (r)	F (r)	H (r)	Na (r)	$\mathrm{H}_2(\Gamma)$	$N_2(\Gamma)$
0	1257	-827	1,00	-	6,00	-	-	-	-	-	6,00	10,0
2	1606	-1463	3,00	-	5,99	0,01	-	-	-	-	6,00	9,00
4	2041	-2099	5,00	-	5,74	0,26	-	-	0,01	-	6,00	8,00
6	2329	-2735	7,00	-	4,55	1,11	-	0,01	0,02	0,01	5,99	7,00
8	2502	-3371	8,90	-	3,08	1,11	-	0,01	0,02	0,01	6,00	7,00
10	2657	-4007	10,98	-	1,18	3,95	0,02	0,01	0,07	0,01	5,96	5,01
12	2700	-4643	9,81	3,16	0,20	4,34	0,03	0,01	0,08	0,01	5,96	4,02
14	2699	-5279	3,39	11,57	0,77	3,90	0,03	0,01	0,08	0,01	5,96	3,02
16	2757	-5915	-	16,94	0,52	4,89	0,05	0,01	0,09	0,01	5,95	2,03
18	2821	-6551	-	18,83	1	5,58	0,17	0,02	0,12	0,02	5,94	1,08
20	2857	-7187	-	20,46	-	5,50	0,53	0,02	0,15	0,03	5,93	0,27

Из представленных графиков видно, что все системы обладают термодинамическими характеристиками достаточными для реализации процесса СВС. Отметим, что с увеличением содержания алюминия в исходной смеси адиабатическая температура горения системы и энтальпия образования продуктов реакции резко увеличиваются. Продукты горения, согласно термодинамическому анализу, содержат целевой продут — нитрид алюминия.



Содержание алюминия в смеси " $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ ", моль

Адиабатическая температура горения, К

---- Энтальпия продуктов реакциии, кДж

Рисунок 3.5 — Зависимость адиабатической температуры горения и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ »

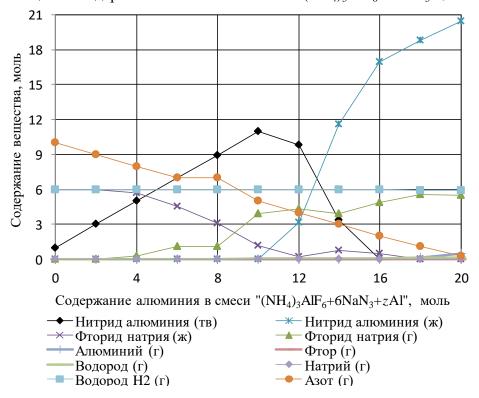


Рисунок 3.6 — Зависимость состава конечных продуктов реакции от содержания алюминия в смеси $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ »

3.2 Выводы

- 1. На основании термодинамических расчетов адиабатических температур и тепловых эффектов реакции синтеза нитрида алюминия, можно сделать вывод о том, что все предложенные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению. Равновесный состав продуктов реакции показывает полное образование целевого продукта нитрида алюминия.
- 2. Результаты термодинамических расчетов необходимо принимать во внимание при экспериментальном исследовании основных закономерностей горения и синтеза нитрида алюминия из азидных систем СВС, определении оптимальных условий синтеза и разработке технологического процесса его получения по азидной технологии СВС.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований возможности получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием алюмосодержащих галоидных солей (Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(NH_4)_3AlF_6$) и азида натрия.

4.1 Условия проведения экспериментов

Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 45 мм при насыпной плотности ($\delta = 0,34\text{-}0,40$) и давлении внешнего газообразного азота в реакторе 4 МПа. Размер частиц исходных горючих элементов — менее 40 мкм. Для каждой исследуемой смеси было проведены три опыта [159].

Известно, что для азидных систем [8, 9, 12] СВС характерно образование целевых продуктов в газовой фазе. Для того чтобы оценить количество газообразных продуктов при протекании СВС-реакции в экспериментах по синтезу целевых порошков фиксировался скачок давления (ДР). Газообразные продукты оказывают положительное влияние на процесс синтеза, так они, разрыхляя синтезированный продукт, позволяют получать целевые порошки в наноструктурированном состоянии. С другой стороны, возможен унос газообразными продуктами из образца исходной смеси, как самой смеси, так и конечного продукта синтеза. В связи с этим, в ходе экспериментов проводилось взвешивание полученного продукта синтеза после операции промывки и сравнение с теоретическим выходом, рассчитанным с помощью компьютерной программы «Stehio». Промывка заключалась в разбавлении порошков дистиллированной водой в соотношении 1 : 10, взмучивании полученной суспензии и последующей фильтрации целевых продуктов на вакуум-воронке. Отфильтрованный порошок просушивали в вакуумсушильном шкафу до постоянной массы.

Известно, что при горении азидных систем СВС, в первую очередь, разложению подвергаются компоненты окислителя и, в частности, азид натрия (NaN₃). В связи с тем, что реакции в режиме горения могут проходить не с полным превращением, а, также учитывая тот факт, что имеют место газофазные реакции, часть металлического натрия может оставаться в свободном виде. В связи с этим в экспериментальной части работы проводились замеры кислотнощелочного баланса (pH) промывной воды, что свидетельствовало о полноте прохождения той или иной химической реакции.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований влияния добавки алюминия (x, y, z) на кислотно-щелочной баланс промывной воды (pH), температуру (T_{Γ}) и скорость горения (U_{Γ}) горения систем СВС-Аз для синтеза субмикронных порошков нитрида алюминия.

4.2 Исследование возможности получения нитрида алюминия при различном соотношении компонентов в смеси «Na₃AlF₆ + 3NaN₃ + xAl»

Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия исследовалась на образцах смеси «Na₃AlF₆ + 3NaN₃ + xAl». Результаты экспериментального исследования данных зависимостей представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 — Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия в смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+xAl»

Содержание алюминия в смеси, x , моль	Температура горения, T_r , °C	Скорость горения, U_{Γ} , см/с	Скачок давления, ΔP , МПа	Кислотно- щелочной баланс, <i>pH</i>	Теоретиче- ский выход AIN, г	Практический выход промытых продуктов горения, г
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3$	950	0,60	1,14	8	2,96	2,94
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + Al$	1210	0,70	1,01	8	5,60	5,57
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$	1430	0,80	0,89	8	7,98	7,95
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 3Al$	1650	0,80	0,81	8	10,13	10,10
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$	1870	0,80	0,73	8	12,07	12,02
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 5Al$	1940	0,80	0,67	8	13,85	13,82
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$	2020	0,90	0,57	8	15,48	15,43
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 7Al$	2070	0,90	0,52	8	16,97	16,89
$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$	2100	0,90	0,48	8	18,35	18,32

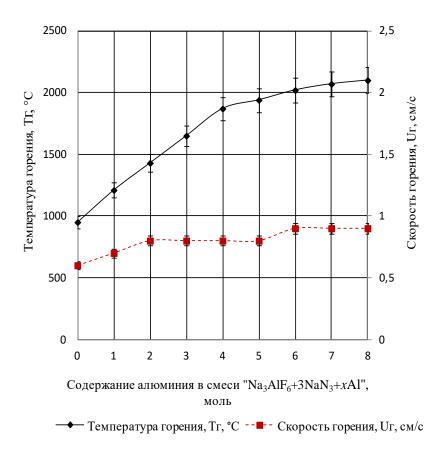


Рисунок 4.1 — Зависимость температуры (T_{\varGamma}) и скорости горения (U_{\varGamma}) от содержания алюминия в смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+xAl»

Полученные экспериментальные зависимости температуры и скорости горения системы от содержания алюминия в смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl$ » аппроксимируются функциями вида:

$$T_{\Gamma}(x) = -19,464x^2 + 300,21x + 940,29$$
 при $R^2 = 0,9965;$ $U_{\Gamma}(x) = -0,0046x^2 + 0,0731x + 0,6289$ при $R^2 = 0,9838.$

Из таблицы 4.1 и рисунка 4.1 видно, что с увеличением добавки алюминия до 8 молей наблюдается повышение температуры и скорости горения с 950 до 2100 °C и с 0,60 до 0,90 см/с соответственно, что удовлетворительно согласуется с результатами термодинамических расчетов адиабатической температуры (1269-2934 К) при малом содержании алюминия (таблица 3.1). Заметно меньшие значения экспериментально найденных температур при большом содержании

алюминия объясняются большими теплопотерями из волны горения и разложением нитрида алюминия при температурах выше 2200 °C [160].

4.3 Исследование возможности получения нитрида алюминия при различном соотношении компонентов в смеси «K₃AlF₆ + 3NaN₃ + yAl»

Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия исследовалась на образцах смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ ». Результаты экспериментального исследования данной зависимости представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.2.

Таблица 4.2 — Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия в смеси « $K_3AlF_6+3NaN_2+yAl$ »

Содержание алюминия в смеси, у, моль	Температура горения, T_{Γ} , °C	Скорость горения, U_{Γ} , см/с	Скачок давления, ΔP , МПа	Кислотно- щелочной баланс, <i>pH</i>	Теоретиче- ский выход AIN, г	Практический выход промытых продуктов горения, г
$K_3AlF_6 + 3NaN_3$	830	0,40	1,23	8	2,75	1,82
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + Al$	970	0,50	1,05	8	4,30	3,97
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$	1450	0,60	0,97	8	6,56	5,15
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 3Al$	1740	0,70	0,85	8	8,84	8,56
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$	1960	0,90	0,72	8	10,29	10,07
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 5Al$	2030	1,10	0,61	8	12,98	12,64
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$	2140	1,20	0,54	8	13,29	13,05
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 7Al$	2210	1,40	0,41	8	14,60	14,35
$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$	2270	1,40	0,38	8	15,04	14,83

Из таблицы 4.2 и рисунка 4.2 видно, что с увеличением добавки алюминия до 8 молей наблюдается повышение температуры и скорости горения с 830 до 2270 °C и с 0,40 до 1,40 см/с соответственно, что согласуется с результатами термодинамического анализа при невысоких температурах и заметно меньше при высоких температурах (1130-2700 К, таблица 3.2).

Полученные экспериментальные зависимости температуры и скорости горения системы от содержания алюминия в смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ » аппроксимируются функциями вида:

$$T_{\Gamma}(y) = -24,870y^2 + 384,99y + 758,41$$
 при $R^2 = 0,9851$; $U_{\Gamma}(y) = -0,0008y^2 + 0,1323y + 0,3648$ при $R^2 = 0,9824$.

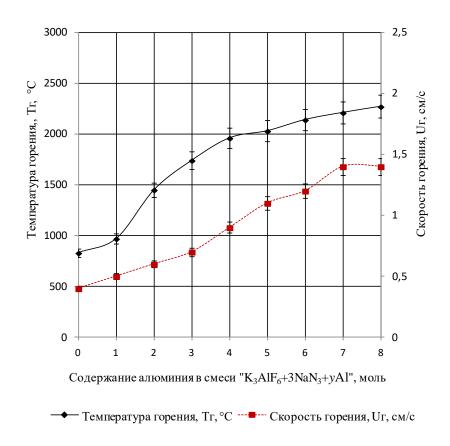


Рисунок 4.2 — Зависимость температуры (T_{\varGamma}) и скорости горения (U_{\varGamma}) от содержания алюминия в смеси «K₃AlF₆+3NaN₃+yAl»

4.4 Исследование возможности получения нитрида алюминия при различном соотношении компонентов в смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ »

Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия исследовалась на образцах смеси «(NH₄)₃AlF₆ + 6NaN₃ + zAl». Результаты экспериментального исследования данной зависимости представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.3 — Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия в смеси «(NH₄)₃AlF₆+6NaN₃+zAl»

Содержание алюминия в смеси, z , моль	Температура горения, <i>T</i> г, °C	Скорость горения, <i>U</i> г, см/с	Скачок давления, ΔP , МПа	Кислотно- щелочной баланс, <i>pH</i>	Теоретиче- ский выход AlN, г	Практический выход промытых продуктов горения, г
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$	1310	0,8	1,30	8	3,31	2,15
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 2Al$	1630	0,9	1,30	8	9,35	6,08
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 4Al$	2217	0,9	1,30	8	17,22	12,05
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 6Al$	2452	1,0	0,50	8	22,84	16,13
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 8Al$	2492	1,0	0,40	8	27,90	23,67
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 10Al$	2534	1,1	0,51	8	32,48	29,55
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 12Al$	2617	1,1	0,45	8	36,65	33,72
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 14Al$	2642	1,2	0,51	8	40,45	37,21
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 16Al$	2614	1,3	0,52	8	43,94	41,76
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 18Al$	2644	1,3	0,52	8	47,15	43,84
$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$	2780	1,4	0,53	8	55,11	51,25

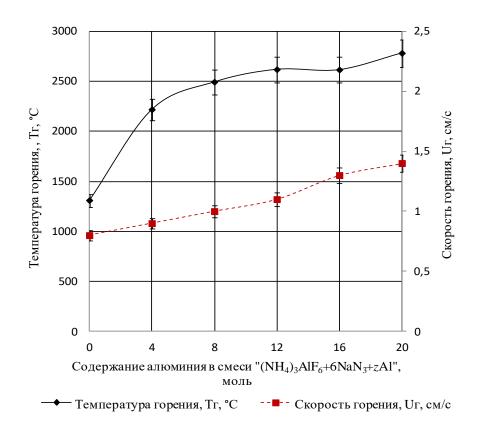


Рисунок 4.3 — Зависимость температуры (T_{Γ}) и скорости горения (U_{Γ}) от содержания алюминия в смеси «(NH₄)₃AlF₆+6NaN₃+zAl»

Полученные экспериментальные зависимости температуры и скорости горения системы от содержания алюминия в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ » аппроксимируются функциями вида:

$$T_{\Gamma}(z) = -5,3761z^2 + 169,42z + 1432,6$$
 при $R^2 = 0,9339;$ $U_{\Gamma}(z) = -0,0004z^2 + 0,0218z + 0,8$ при $R^2 = 0,9915.$

Из таблицы 4.3 и рисунка 4.3 видно, что с увеличением добавки алюминия до 20 молей наблюдается повышение температуры и скорости горения с 1310 до $2780\,^{\circ}\text{C}$ и с $0,80\,$ до $1,40\,$ см/с соответственно, что выше результатов термодинамических расчетов адиабатической температуры (1257-2857 К, таблица 3.3) во всем диапазоне температуры. Последнее достаточно неожиданно, так как обычно экспериментально измеренные температуры горения ниже расчетных адиабатических температур, что можно было видеть в предыдущих случаях солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 . Видимо, расчет по программе «Thermo» не очень точно описывает реакции при горении смеси «(NH_4) $_3AlF_6+6NaN_3+zAl$ ».

Из представленных результатов видно, что состав исходных компонентов оказывает большое влияние на температуру горения. Максимальная температура наблюдается для смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$ », минимальная температура горения – для смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$ ».

4.5 Рентгенофазовый анализ продуктов горения

4.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных из смеси « $Na_3AlF_6 + NaN_3 + xAl$ »

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientific». Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Na $_3$ AlF $_6$ + NaN $_3$ » представлены на рисунке 4.4.

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3$ » состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF) и гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6). Целевой продукт – нитрид алюми-

ния содержится в небольшом количестве так, что на рентгенограмме непромытых продуктов реакции пики AlN отсутствуют. Благодаря хорошей растворимости в воде фторид натрия полностью удаляется из продуктов горения путем промывки в дистиллированной воде. Гексафторалюминат натрия, напротив, наблюдается в промытых продуктах реакции из-за плохой растворимости в воде.

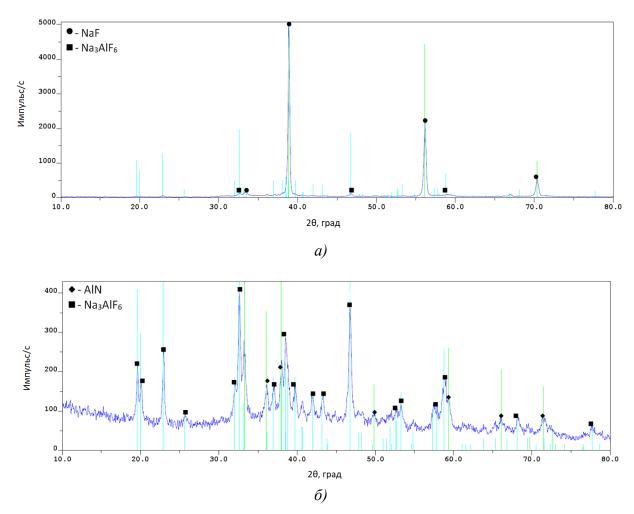


Рисунок 4.4 — Рентгенограмма продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃»: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

На рисунке 4.5 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ ».

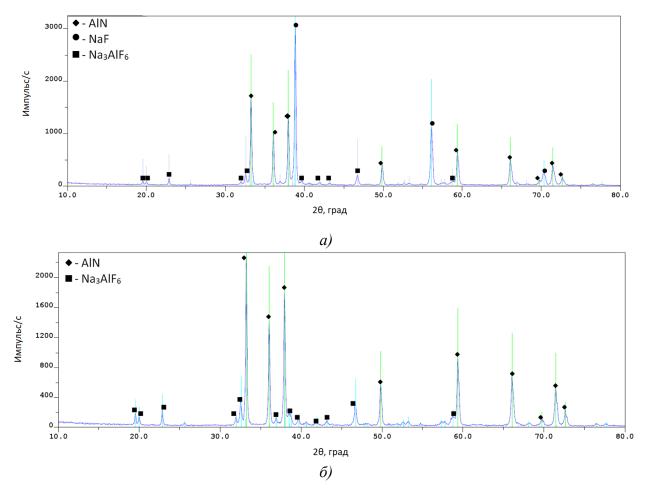


Рисунок 4.5 — Рентгенограмма продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+2Al»: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $«Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al »$ состоят из 3 фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF) и гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆). Добавление всего 2 молей алюминия в исходную смесь позволяет значительно увеличить выход целевого продукта – нитрида алюминия.

На рисунке 4.6 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ ».

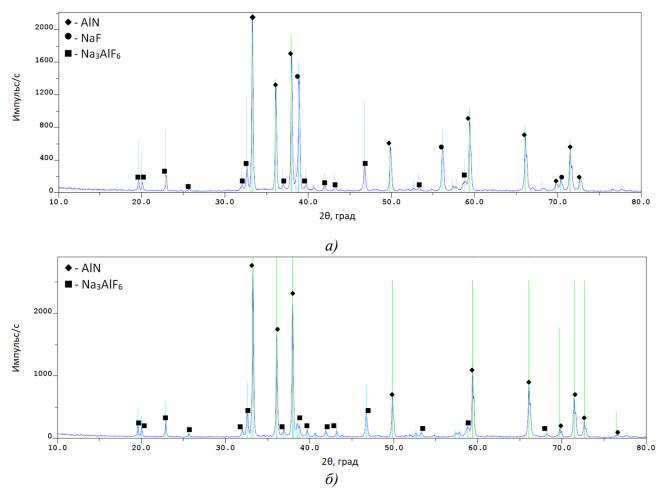


Рисунок 4.6 — Рентгенограмма продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+4Al»: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $«Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al»$ состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF) и гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆).

На рисунке 4.7 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ ».

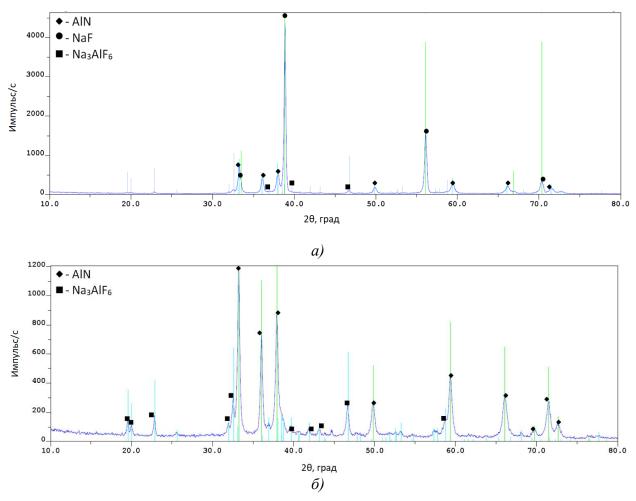


Рисунок 4.7 — Рентгенограмма продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+6Al»: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ » состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF) и гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6). Исходя из соотношения высот пиков, можно предположить, что $AlN > NaF > Na_3AlF_6$.

На рисунке 4.8 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».

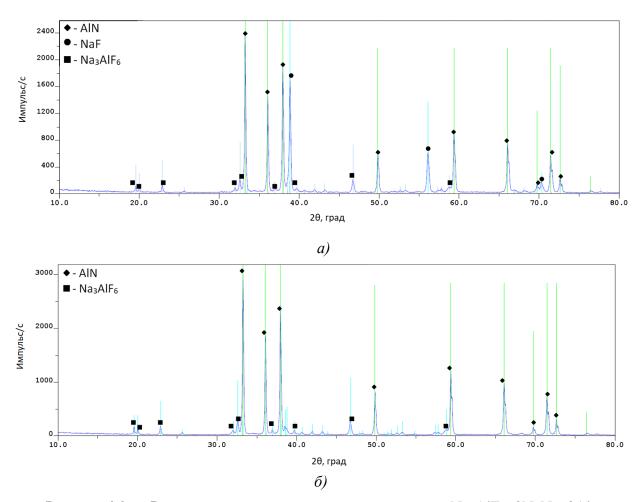


Рисунок 4.8 — Рентгенограмма продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+8Al»: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $«Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al»$ состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF) и гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆). При добавлении 8 молей алюминия даже в непромытом порошке высокое содержание целевого — нитрида алюминия.

В таблице 4.4 представлены результаты количественного РФА, промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl$ », выполненного методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) при помощи программы PDXL 1.8.1.0 с использованием открытой кристаллографической базы данных (COD). Сущность метода заключается в использовании профильных интенсивностей Это вместо интегральных. позволяет извлечь максимальное количество информации, содержавшейся экспериментах В пошагового сканирования порошковых дифрактограмм.

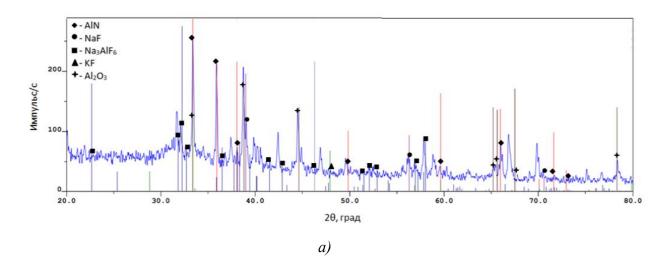
Таблица 4.4 — Количественный фазовый состав, продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + xAl$ »

$N_{\underline{0}}$	Исходная смесь	Состав продуктов горения, масс. %		
		AlN, macc. %	Na ₃ AlF ₆ , масс. %	
1.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3$	65,0	35,0	
2.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$	69,0	31,0	
3.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$	74,0	26,0	
4.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$	77,0	23,0	
5.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$	83,5	10,2	

Установлено, что при горении смеси «Na₃AlF₆ + 3NaN₃» промытые продукты CBC-Аз состоят из двух фаз: AlN - 65,0 масс.% и Na₃AlF₆ - 35,0 масс. %. При добавлении порошка Al в исходную смесь «Na₃AlF₆ + 3NaN₃ + xAl» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси Na₃AlF₆ в продуктах горения уменьшается (AlN - 83,5 масс.%, Na₃AlF₆ - 10,2 масс. %, при x = 8 моль).

4.5.2 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных из смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ »

На рисунке 4.9 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ ».



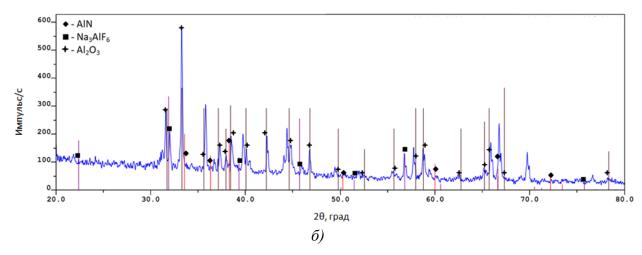
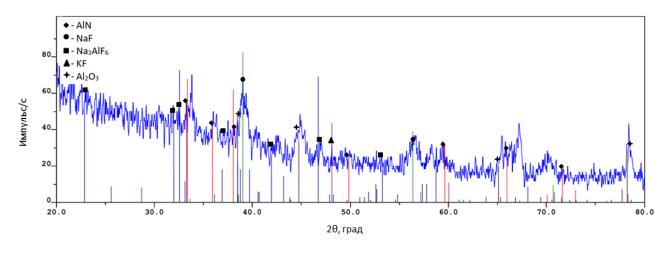


Рисунок 4.9— Рентгенограмма продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси « K_3AlF_6 + $3NaN_3$ + 6Al» состоят из пяти фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF), гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6), фторида калия (KF) и оксида алюминия (Al_2O_3). Благодаря хорошей растворимости в воде фторид натрия и фторид калия полностью удаляются из продуктов горения путем промывки в дистиллированной воде. Гексафторалюминат натрия и оксид алюминия, напротив, наблюдаются в промытых продуктах реакции из-за плохой растворимости в воде.

На рисунке 4.10 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей « K_3AlF_6 + $3NaN_3$ + 8Al». Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси « K_3AlF_6 + $3NaN_3$ + 8Al» также состоят из пяти фаз: нитрида алюминия (AlN), фторида натрия (NaF), гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6), фторида калия (KF) и оксида алюминия (Al_2O_3).



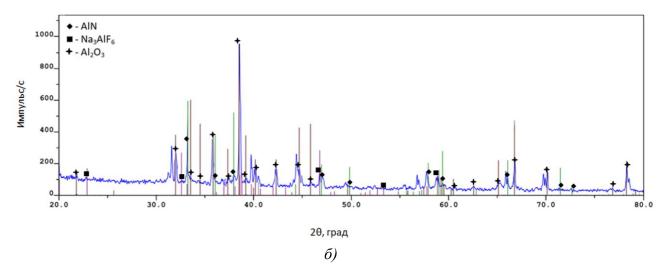


Рисунок 4.10 — Рентгенограмма продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ »: *а)* непромытые продукты реакции; *б)* промытые продукты реакции

В таблице 4.5 представлены результаты количественного РФА, промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ ».

Таблица 4.5 — Количественный фазовый состав, продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ »

$N_{\underline{0}}$	Исходная смесь	Состав продуктов горения, масс. %				
		AlN, macc. %	Na ₃ AlF ₆ , macc. %	Al_2O_3		
1.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3$	21,0	29,0	50,0		
2.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$	27,0	25,0	48,0		
3.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$	31,0	21,0	47,0		
4.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$	34,0	19,0	47,0		
5.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$	44,0	11,0	45,0		

Установлено, что при горении смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3$ » продукты содержат наряду с целевым нитридом алюминия (AlN-21,0 масс. %) два побочных продукта – криолит ($Na_3AlF_6-29,0$ масс. %) и оксид алюминия ($Al_2O_3-50,0$ масс. %). При добавлении порошка Al в исходную смесь « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ » температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примесей в продуктах горения уменьшается (AlN-44,0 масс.%, $Na_3AlF_6-11,0$ масс. %, $Al_2O_3-45,0$ масс. %, при y=8 моль). Значительное содержание оксида алюминия в продуктах горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ » можно объяснить на основании результатов рентгенофазового и энергодисперсионного анализа исходного компонента — соли K_3AlF_6 . Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 4.11) показали нали-

чие примеси оксида алюминия ($Al_2O_3 - 28,02$ масс. %) в составе гексафторалюмината калия, что в свою очередь подтверждается результатами энергодисперсионного анализа: К – 31,12 масс. %, Al – 13,28 масс. %, F – 38,42 масс. %, O – 17,18 масс. %. При содержании алюминия в исходной смеси в количестве от y = 0 до y = 5 молей температуры горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl$ » составляют от 830 до 2030 °C, что ниже температуры плавления оксида алюминия – 2072 °C. При содержании алюминия от y = 6 молей и более, несмотря на то, что температура горения выше температуры плавления Al_2O_3 , оксид алюминия также сохраняется в продуктах реакции из-за очень малой продолжительности протекания СВС-реакции.

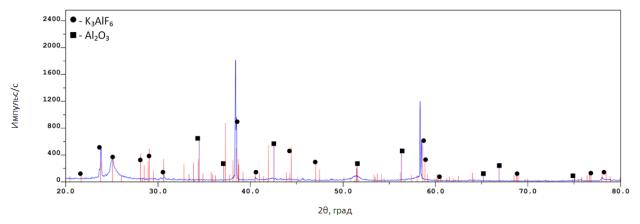
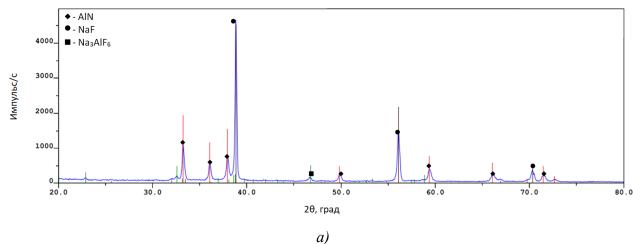


Рисунок 4.11 — Рентгенограмма гексафторалюмината калия (K₃AlF₆)

4.5.3 Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных из смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ »

На рисунке 4.12 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$ ».



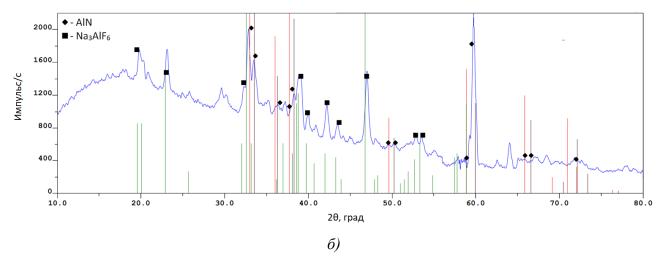
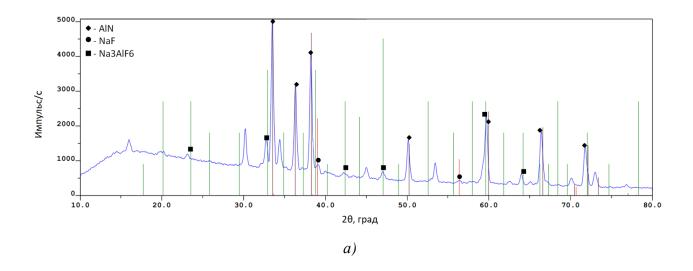


Рисунок 4.12 — Рентгенограмма продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$ »: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$ » состоят из двух фаз: нитрида алюминия (AlN) и гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆).

На рисунке 4.13 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 10Al$ ».

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 10Al$ » состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆) и фторида натрия (NaF).



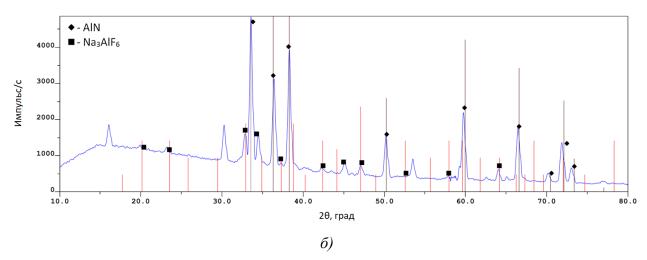
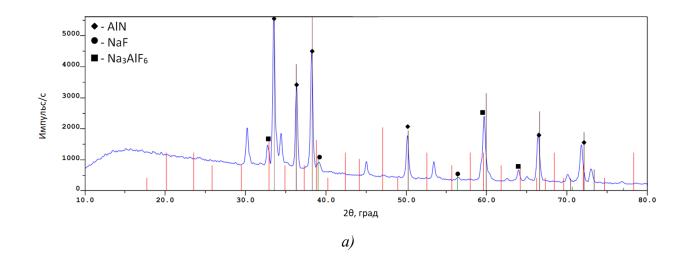


Рисунок 4.13 — Рентгенограмма продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+10Al$ »: а) непромытые продукты реакции; б) промытые продукты реакции

На рисунке 4.14 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$ ».

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$ » состоят из трех фаз: нитрида алюминия (AlN), гексафторалюмината натрия (Na₃AlF₆) и фторида натрия (NaF).



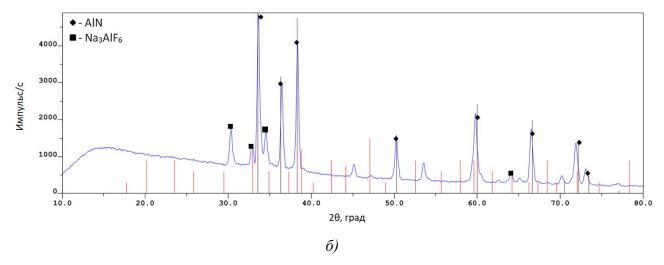


Рисунок 4.14 — Рентгенограмма продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3+20Al$ »: a) непромытые продукты реакции; δ) промытые продукты реакции

В таблице 4.6 представлены результаты количественного РФА, промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ ».

Таблица 4.6 — Количественный фазовый состав, продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + zAl$ »

$N_{\underline{0}}$	Исходная смесь	Состав продуктов горения, масс. %					
		AlN, масс. %	Na ₃ AlF ₆ , macc. %				
1.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$	39,0	61,0				
2.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 2Al$	42,4	57,6				
3.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 4Al$	49,1	50,9				
4.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 6Al$	64,8	35,2				
5.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 8Al$	73,5	26,5				
6.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 10Al$	80,5	19,5				
7.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 12Al$	83,9	16,1				
8.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 14Al$	86,2	13,8				
9.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 16Al$	90,7	9,3				
10.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 18Al$	92,0	8,0				
11.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$	95,0	5,0				

Установлено, что при использовании комплексной галоидной соли $(NH_4)_3AlF_6$ состав синтезированного продукта сильно зависит от содержания энергетической добавки порошка Al в смесь « $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3$ ». В отсутствие энергетической добавки порошка Al продукт горения состоит из двух фаз: AlN – 39,0 масс. %, $Na_3AlF_6-61,0$ масс. % При содержании Al в шихте в количестве 10

состав продуктов горения — AlN - 80,5 масс. %, Na₃AlF₆ - 19,5 масс. %. При увеличении содержания Al до 20 молей, содержание нитрида алюминия возрастает: AlN - 95,0 масс. %, Na₃AlF₆ - 5,0 масс. % [161-163].

Таким образом, использование галоидной соли $(NH_4)_3AlF_6$ в азидном СВС позволяет получать порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс.%, что значительно лучше, чем в случае солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 (83,5 и 44,0% соответственно).

В конечных продуктах наряду с целевым нитридом алюминия содержится побочный продукт гексафторалюминат натрия. Его наличие может быть положительным фактором при использовании в качестве флюса для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов, применяемый для улучшения смачивания армирующих керамических частиц при жидкофазном изготовлении алюмоматричных композиционных матриалов (АМКМ) [164]. Поэтому при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей.

4.6 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы продуктов горения

4.6.1 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы продуктов горения, синтезированных из смеси «Na₃AlF₆ + 6NaN₃ + xAl»

Исследование размера и морфологии порошков проводилось с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390A фирмы «Jeol», обладающего высокой разрешающей способностью и глубиной резкости. Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси ${\rm «Na_3AlF_6 + 3NaN_3}$ » представлены на рисунке 4.15.

Из представленных фотографий видно, что фторид натрия представляет собой волокнистые частицы. Целевой продукт синтеза AlN после промывки представляет собой равноосные частицы размером от 80 до 100 нм, собранные в агломераты.

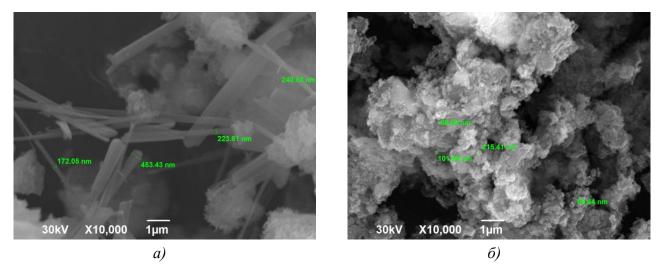
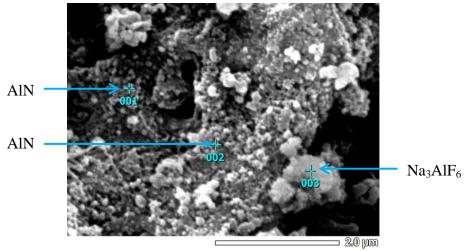


Рисунок 4.15 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3$ »: а) непромытый, б) промытый

На рисунке 4.16 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3$ ».



Номер маркера	Химический состав, масс %						
	N	F	Na	Al			
001	11,19	8,85	14,54	65,43			
002	13,81	11,63	15,68	58,87			
003	3,47	42,45	26,39	27,69			

Рисунок 4.16 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃»

Химический состав продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3$ » включает в себя четыре элемента: озот, фтор, натрий и алюминий. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси – гексафторалюмината натрия.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ » представлены на рисунке 4.17.

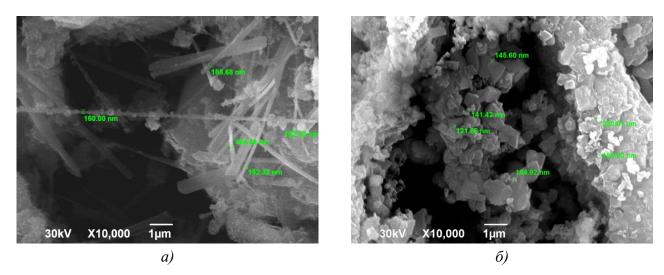
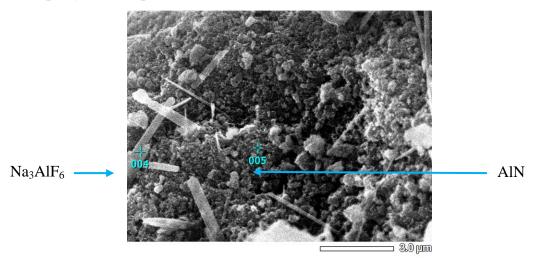


Рисунок 4.17 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+2Al»: а) непромытый, δ) промытый

Из представленных фотографий видно, что фторид натрия представляет собой волокнистые частицы. Целевой продукт синтеза после промывки представляет собой равноосные частицы, размером от 120 до 180 нм.

На рисунке 4.18 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %						
маркера	N	F	Na	Al			
004	11,19	25,92	27,47	35,42			
005	29,49	4,95	6,68	58,88			

Рисунок 4.18 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+2Al»

Химический состав продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, фтор, натрий и алюминий. На фотографии микроструктуры присутсвуют волокна, характерные для фторида натрия, который, вероятно, не полностью удалился в результате водной промывки, однако его содержание мало, поэтому на ренгенограмме он отсутсвует.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ » представлены на рисунке 4.19.

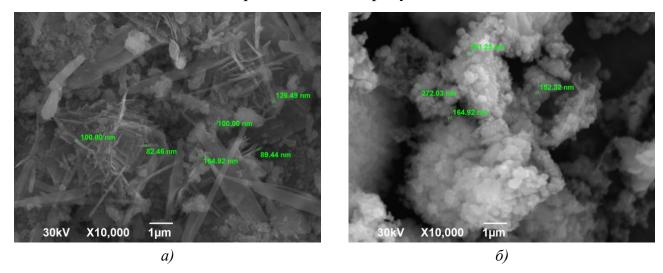
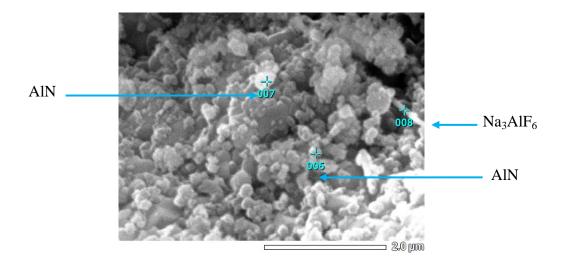


Рисунок 4.19 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+4Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из представленных фотографий видно, продукт горения смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+4Al$ » представляет собой смесь волокон фторида натрия и равноосных частиц нитрида алюминия и криолита. Размер частиц целевой фазы — нитрида алюминия варьируется от 150 до 270 нм.

На рисунке 4.20 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ ».

Химический состав продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, фтор, натрий и алюминий. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции побочного продукта CBC-A3 технологии криолита.



Номер	Химический состав, масс %						
маркера	N	F	Na	Al			
006	25,72	3,65	5,20	65,43			
007	29,49	4,95	6,68	58,88			
008	5,87	13,47	22,97	57,69			

Рисунок 4.20 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+4Al»

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » представлены на рисунке 4.21.

Из рисунка видно, что фторид натрия представляет собой волокнистые частицы. Целевой продукт синтеза после промывки представляет собой равноосные частицы нитрида алюминия и криолита, размером от 150 до 250 нм.

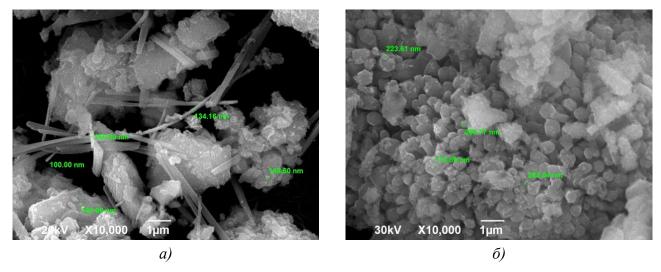
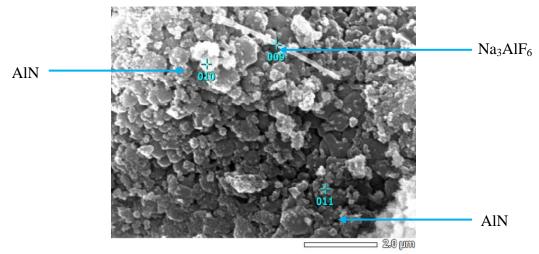


Рисунок 4.21 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+6Al»: a) непромытый, δ) промытый

На рисунке 4.22 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %						
маркера	N	F	Na	Al			
009	6,19	13,85	14,53	65,43			
010	29.49	4,96	6,68	58,87			
011	29,86	5,87	6,58	57,69			

Рисунок 4.22 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »

Химический состав продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » себя четыре элемента: азот, фтор, натрий и алюминий. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции наряду с целевым продуктом – нитридом алюминия побочного продукта CBC-A3 технологии – криолита.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » представлены на рисунке 4.23.

Из рисунка видно, что фторид натрия представляет собой волокнистые частицы. Целевой продукт синтеза после промывки представляет собой равноосные частицы нитрида алюминия и криолита, размером от 120 до 200 нм.

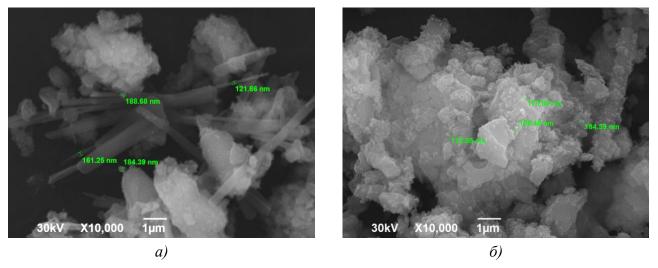
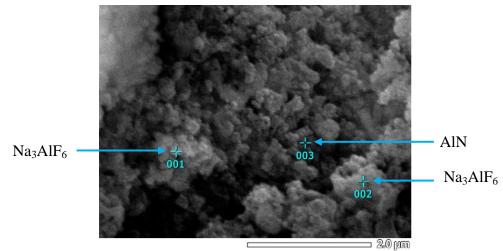


Рисунок 4.23 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ »: а) непромытый, б) промытый

На рисунке 4.24 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %					
маркера	N	F	Na	Al		
001	3,65	11,18	19,74	65,43		
002	4,95	15,68	20,48	58,89		
003	29,86	5,87	6,58	57,69		

Рисунок 4.24 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃+8Al»

Химический состав продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, фтор, натрий и алюминий. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции наряду с

целевым продуктом — нитридом алюминия побочного продукта CBC-A3 технологии — криолита.

Сравнивая фотографии, представленные на рисунках 4.15-4.24 и учитывая результаты рентгенофазового анализа, можно сделать вывод о том, что при горении смесей «Na₃AlF₆ + 3NaN₃ + xAl» образуются частицы неправильной формы нитрида алюминия и гексафторалюмината натрия и волокна фторида натрия. Размер частиц нитрида алюминия изменяется в интервале от 80 до 400 нм. Размер частиц AlN увеличивается с ростом содержания алюминия. Следовательно, к нанопорошкам можно отнести только порошок, синтезированный из смеси «Na₃AlF₆ + 3NaN₃». При добавлении алюминия размер частиц порошка начинает превышать 100 нм, то есть наноразмерный порошок переходит в субмикронный [165-168].

4.6.2 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы продуктов горения, синтезированных из смеси $(K_3AlF_6 + 3NaN_3 + yAl)$

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного в системе « $K_3AlF_6+3NaN_3$ », представлены на рисунке 4.25.

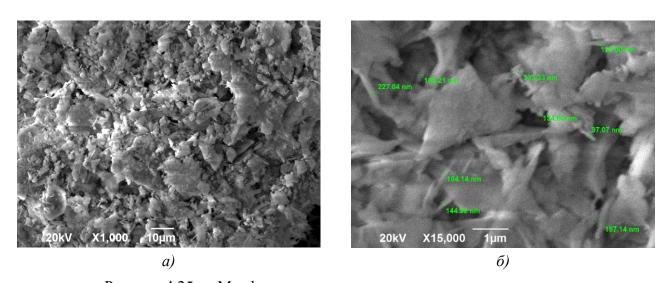
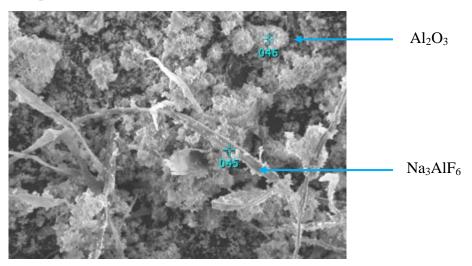


Рисунок 4.25 — Морфология и размеры частиц конечного продукта, синтезированного из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3$ »: а) увеличение x1,000; б) увеличение x15,000

Из рисунка видно, что форма частиц продуктов горения смеси « K_3AlF_6 + $3NaN_3$ » имеет пластинчатую форму. Средний размер пластин составляет 1-3 мкм, а толщина 100-300 нм.

На рисунке 4.26 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3$ ».



Номер маркера	Химический состав, масс %						
	N	O	F	Na	Al		
045	3,42	11,19	25,20	35,87	24,32		
046	5,16	48,22	2,41	7,77	36,45		

Рисунок 4.26 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3$ »

Из рисунка 4.26 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3$ » представлен пятью элементами: озотом, кислородом, фтором, натрием и алюминием. Наличие кислорода, натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции двух побочных продуктов — оксида алюминия и криолита.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного в системе « $K_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ », представлены на рисунке 4.27. Из рисунка 4.27 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированной в системе « $K_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ » имеет равноосную форму. Средний размер частиц составляет 150-400 нм.

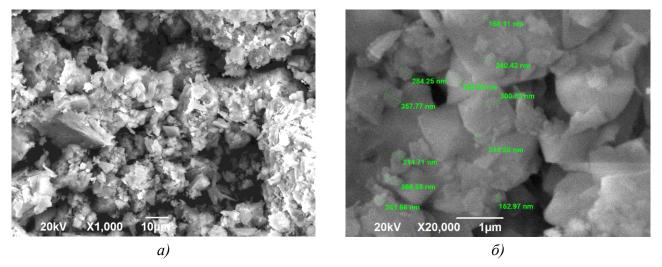
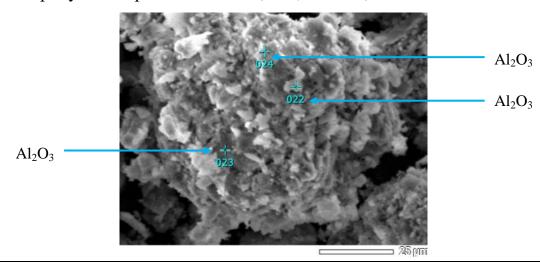


Рисунок 4.27 — Морфология и размеры частиц конечного продукта, синтезированного из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ »: *а)* увеличение х1,000; *б)* увеличение х20,000

На рисунке 4.28 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %					
маркера	N	0	F	Na	Al	
022	4,87	42,27	2,97	7,78	42,11	
023	4,04	43,92	1,54	6,82	43,68	
024	5,06	35,00	1,47	6,90	51,57	

Рисунок 4.28 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ »

Из рисунка 4.28 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ » представлен пятью элементами: озотом, кислородом, фтором, натрием и алюминием. Наличие кислорода, натрия и фтора

свидетельствует о присутствии в продуктах реакции двух побочных продуктов – оксида алюминия и криолита.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного в системе « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ », представлены на рисунке 4.29.

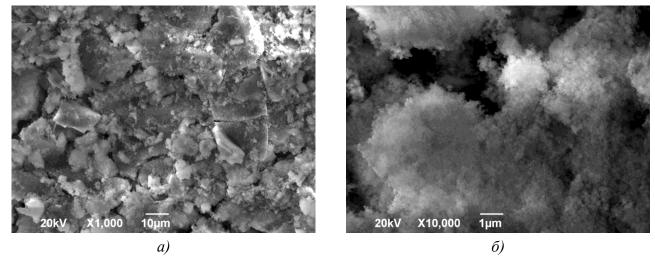
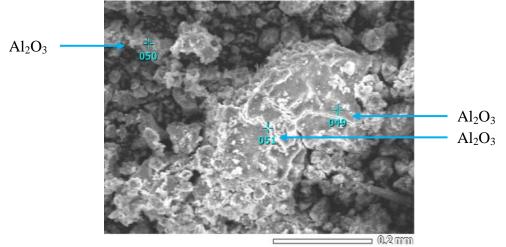


Рисунок 4.29 — Морфология и размеры частиц конечного продукта, синтезированного из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+4Al$ »: а) увеличение х1,000; б) увеличение х10,000

Видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в системе « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ » имеет округлую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет примерно 200 нм.

На рисунке 4.30 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ ».

Из рисунка 4.30 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+4Al$ » представлен пятью элементами: озотом, кислородом, фтором, натрием и алюминием. Наличие кислорода, натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции двух побочных продуктов – оксида алюминия и криолита.



Номер	Химический состав, масс %					
маркера	N	O	F	Na	Al	
049	6,65	22,19	1,09	10,58	59,49	
050	7,70	26,68	_	7,63	57,99	
051	8,02	32,12	1,38	9,23	49,24	

Рисунок 4.30 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+4Al$ »

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного в смеси $(K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al)$, представлены на рисунке 4.31.

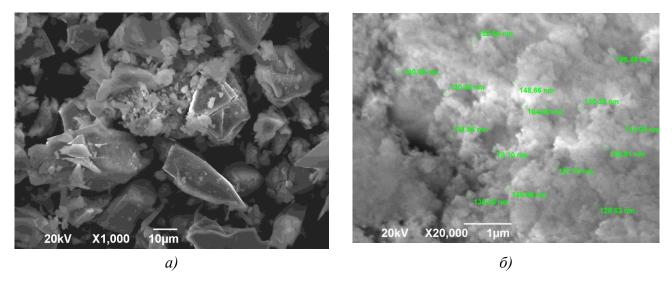
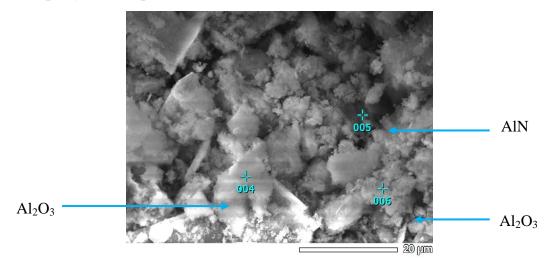


Рисунок 4.31 — Морфология и размеры частиц конечного продукта, синтезированного из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »: *а)* увеличение x1,000; *б)* увеличение x20,000

Из рисунка 4.31 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированной в смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 120-200 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.32 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	0	F	Na	Al
004	3,43	33,50	6,70	1,60	54,79
005	36,84	4,54	2,12	0,92	55,58
006	4,00	30,72	10,24	2,21	52,81

Рисунок 4.32 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »

Из рисунка 4.32 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » представлен пятью элементами: озотом, кислородом, фтором, натрием и алюминием. Наличие кислорода, натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции двух побочных продуктов – оксида алюминия и криолита.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного в системе « $K_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ », представлены на рисунке 4.33.

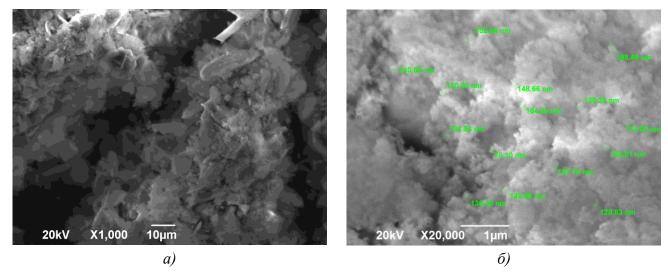
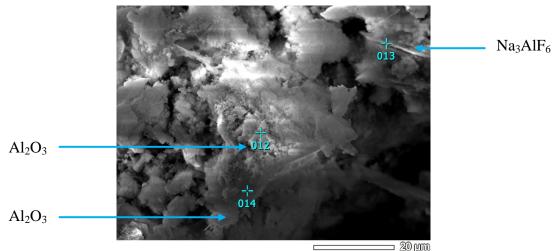


Рисунок 4.33 — Морфология и размеры частиц конечного продукта, синтезированного из смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ »: а) увеличение х1,000; б) увеличение х20,000

Из рисунка 4.33 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированной в системе « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 120-200 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.34 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %					
маркера	N	0	F	Na	Al	
012	-	39,09	2,70	6,79	51,41	
013	6,82	8,73	12,94	20,69	50,82	
014	5,72	36,75	6,73	1,92	48,88	

Рисунок 4.34 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ »

Видно, что химический состав продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » представлен пятью элементами: озотом, кислородом, фтором, натрием и алюминием. Наличие кислорода, натрия и фтора свидетельствует о присутствии в продуктах реакции двух побочных продуктов — оксида алюминия и криолита.

4.6.3 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы продуктов горения, синтезированных из смеси«(NH₄)₃AlF₆+6NaN₃+zAl»

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3$ », представлены на рисунке 4.35.

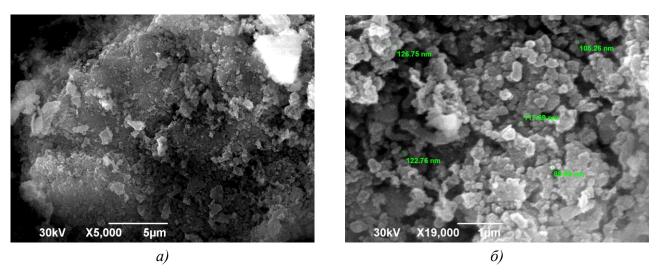
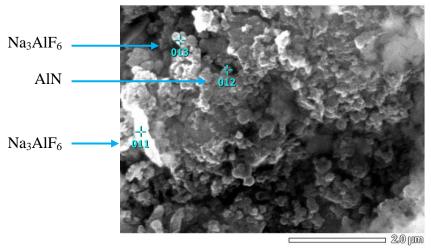


Рисунок 4.35 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3$ »: а) непромытый, б) промытый

Из рисунка 4.35 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в системе « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 100-200 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.36 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3$ ».

Из рисунка 4.36 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси — гексафторалюмината натрия.



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
011	2,02	27,14	50,52	20,32	
012	27,10	8,30	58,10	6,50	
013	5,37	25,17	46,09	23,37	

Рисунок 4.36 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3$ »

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ », представлены на рисунке 4.37.

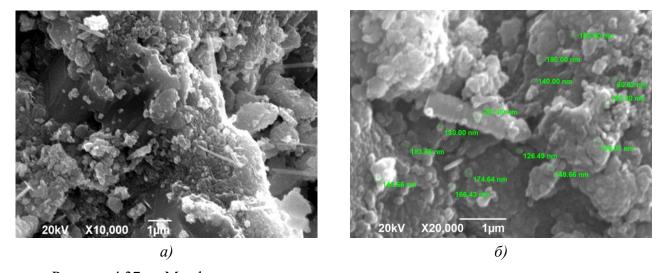
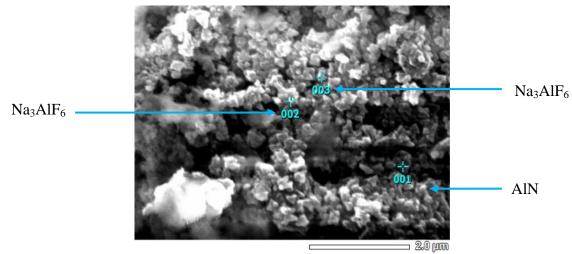


Рисунок 4.37 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+2Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из рисунка 4.37 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в системе « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 100-200 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.38 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 2Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
001	25,41	7,97	58,80	7,82	
002	-	18,68	66,94	14,38	
003	-	27,79	52,51	19,7	

Рисунок 4.38 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+2Al$ »

Из рисунка 4.38 видно, что химический состав продуктов горения смеси «(NH₄)₃AlF₆ + 3NaN₃ + 2Al» включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси — гексафторалюмината натрия.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ », представлены на рисунке 4.39. Из рисунка 4.39 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в системе « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 100-300 нм. Частицы объединены в агломераты.

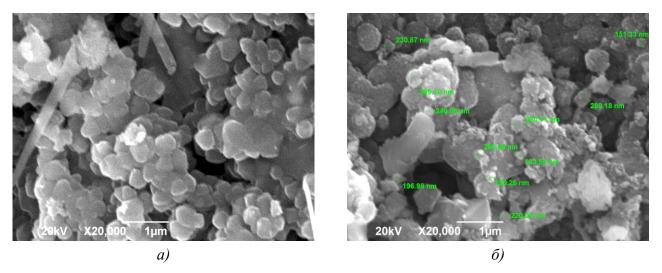
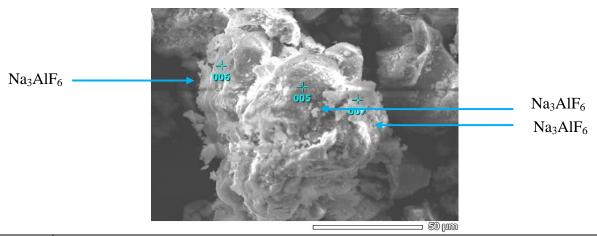


Рисунок 4.39 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+4Al»: a) непромытый, δ) промытый

На рисунке 4.40 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
005	2,03	19,35	60,80	17,82	
006	-	21,68	63,94	14,38	
007	1,58	12,62	72,51	13,29	

Рисунок 4.40 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+4Al$ »

Из рисунка 4.40 видно, что химический состав продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 4Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси — гексафторалюмината натрия.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ », представлены на рисунке 4.41.

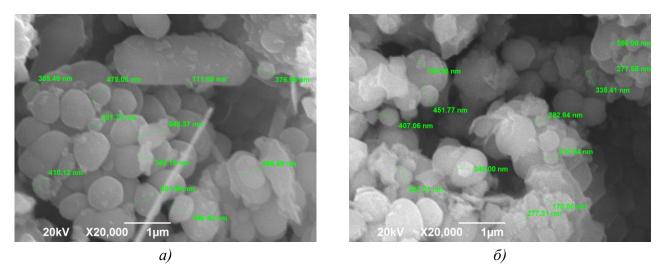
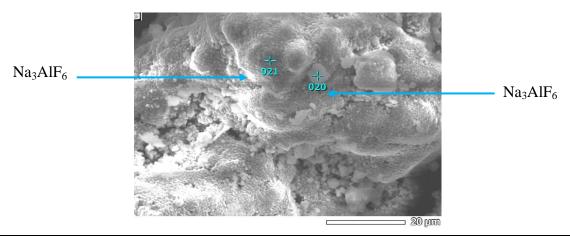


Рисунок 4.41 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »: *а)* непромытый, *б)* промытый

Из рисунка 4.41 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 100-300 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.42 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
020	-	18,75	62,02	19,23	
021	-	16,84	67,62	15,54	

Рисунок 4.42 — Результаты энергодисперсионного анализа продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+6Al$ »

Из рисунка 4.42 видно, что химический состав продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 6Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси — гексафторалюмината натрия.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ », представлены на рисунке 4.43.

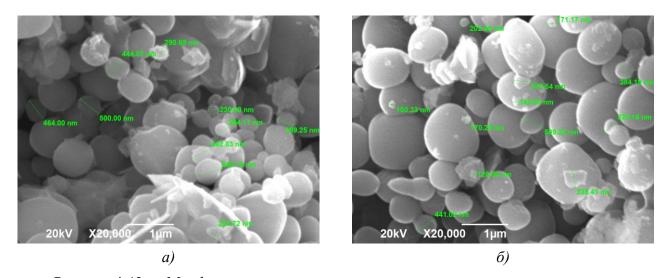
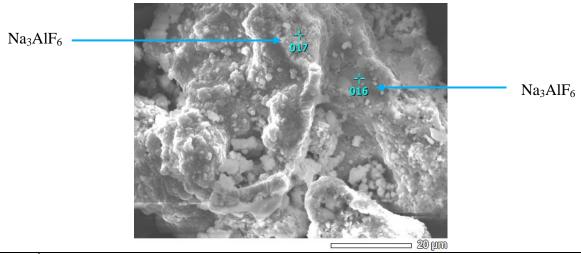


Рисунок 4.43 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+8Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из рисунка 4.43 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » имеет близкую к сферической форму и средний размер частиц составляет 100-300 нм. Частицы объединены в агломераты.

На рисунке 4.44 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ». Из рисунка 4.44 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » включает в себя три элемента: натрий, алюминий и фтор. Наличие натрия и фтора свидетельствует о присутствии в промытых продуктах реакции нерастворимой примеси – гексафторалюмината натрия.



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	Na	Al	F		
016	27,09	30,45	42,46		
017	31,08	38,56	30,36		

Рисунок 4.44 — Результаты энергодисперсионного анализа продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ »

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 10Al$ », представлены на рисунке 4.45.

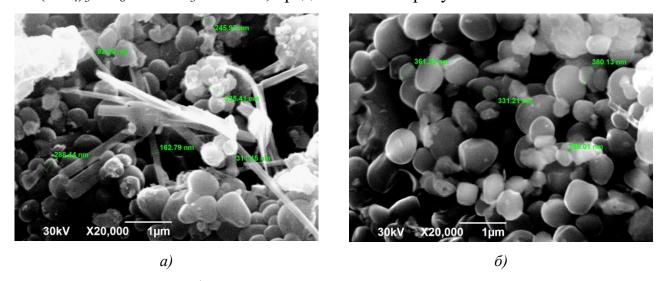
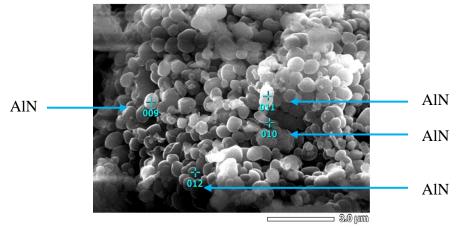


Рисунок 4.45 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+10Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из рисунка 4.45 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 10Al$ » имеет близкую к сферической форму и средний размер частиц составляет 200-400 нм.

На рисунке 4.46 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 10Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
009	23,65	3,80	64,64	7,91	
010	25,38	7,88	64,37	2,37	
011	25,94	1,38	72,68	-	
012	29,67	-	70,33	-	

Рисунок 4.46 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+10Al$ »

Из рисунка 4.46 видно, что химический состав продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 10Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+12Al$ », представлены на рисунке 4.47.

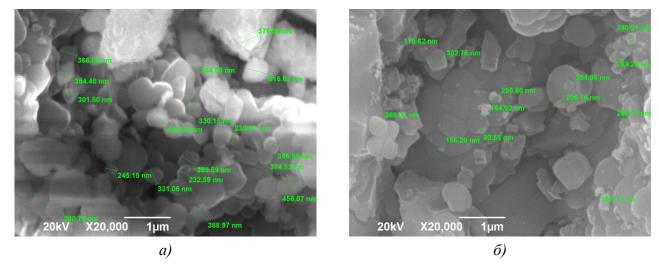
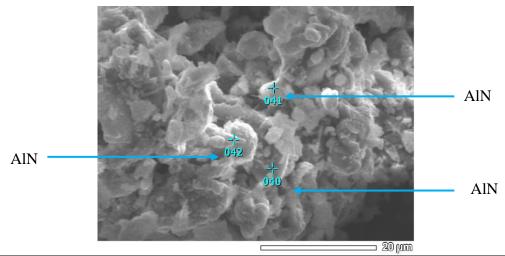


Рисунок 4.47 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+12Al$ »: а) непромытый, б) промытый

Из рисунка 4.47 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 12Al$ » имеет близкую к сферической форму и средний размер частиц составляет 200-400 нм.

На рисунке 4.48 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 12Al$ ». Из рисунка видно, что химический состав продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 12Al$ » представлен тремя элементами: натрием, алюминием и азотом.



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	F	Na	Al	N	
040	-	-	95,63	4,73	
041	-	-	96,96	3,04	
042	3,93	-	90,23	5,84	

Рисунок 4.48 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+12Al»

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 14Al$ », представлены на рисунке 4.49.

Из рисунка 4.49 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 14Al$ » имеет близкую к сферической форму и средний размер частиц составляет 200-400 нм.

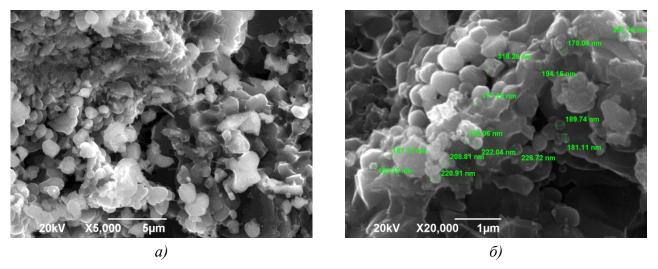
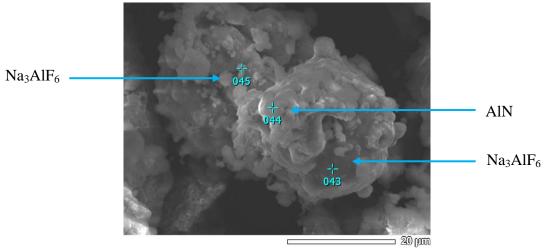


Рисунок 4.49 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+14Al»: а) непромытый, δ) промытый

На рисунке 4.50 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 14Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	F	Na	Al	
043	-	20,73	21,23	54,04	
044	24,69	2,53	3,04	68,26	
045	29,85	1,12	0,83	68,20	

Рисунок 4.50 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+14Al»

Из рисунка 4.50 видно, что химический состав продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 14Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 16Al$ », представлены на рисунке 4.51.

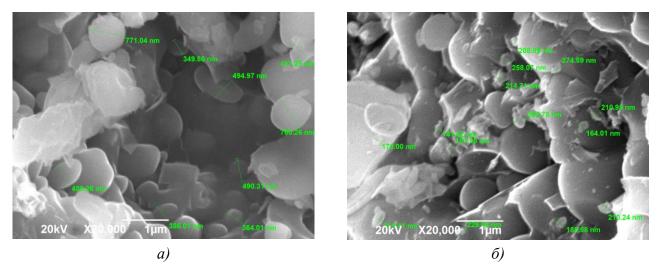
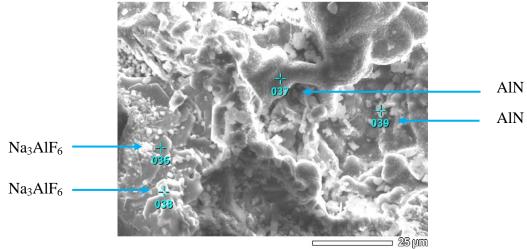


Рисунок 4.51 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+16Al$ »: а) непромытый, б) промытый

Из рисунка 4.51 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 16Al$ » имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 100-300 нм.

На рисунке 4.52 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 16Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	F	Na	Al	
036	-	15,17	26,1	58,81	
037	25,27	-	-	74,73	
038	-	22,23	24,32	53,45	
039	29,71	-	-	70,29	

Рисунок 4.52 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+16Al$ »

Из рисунка 4.52 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+16Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор.

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 18Al$ », представлены на рисунке 4.53.

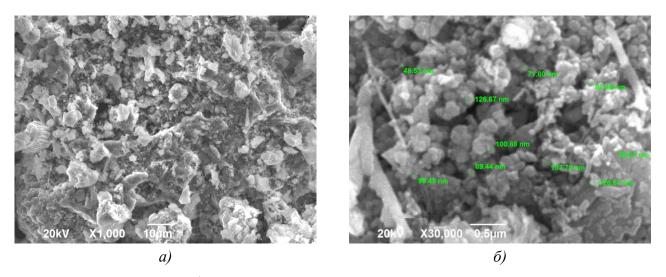
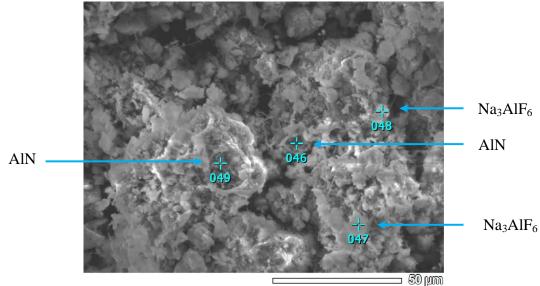


Рисунок 4.53 — Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+18Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из рисунка 4.53 видно, что форма частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 18Al$ » имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 100-300 нм.

На рисунке 4.54 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 18Al$ ».

Из рисунка 4.54 видно, что химический состав продуктов горения смеси $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 18Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор.



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	F	Na	Al	
046	31,82	-	-	68,18	
047	4,18	11,55	25,17	59,1	
048	1,31	17,42	21,30	59,97	
049	29,92	-	_	70,08	

Рисунок 4.54 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+18Al»

Результаты микроструктурного анализа порошка, синтезированного из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 20Al$ », представлены на рисунке 4.55.

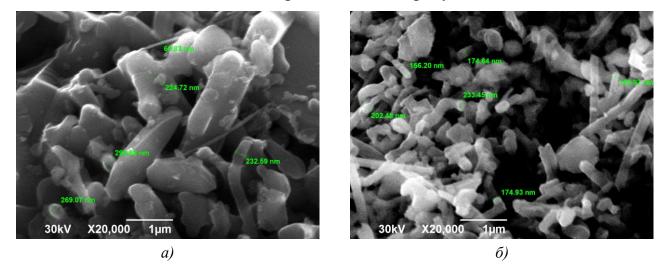
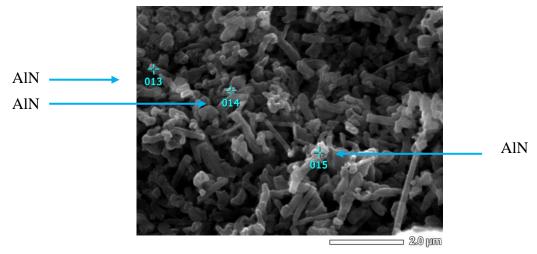


Рисунок 4.55—Морфология и размеры частиц промытых и непромытых порошка, синтезированного из смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+20Al»: a) непромытый, δ) промытый

Из рисунка 4.55 видно, что частицы порошка нитрида алюминия, синтезированного в смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 20Al$ » в виде субмикронный волокон, средний размер частиц составляет 100-300 нм.

На рисунке 4.56 представлены результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 20Al$ ».



Номер	Химический состав, масс %				
маркера	N	Na	Al	F	
013	27,30	-	72,70	-	
014	36,12	-	63,88	-	
015	25,00	7,15	62,51	5,34	

Рисунок 4.56 — Результаты энергодисперсионного анализа промытых продуктов горения смеси «(NH₄)₃AlF₆+3NaN₃+20Al»

Из рисунка 4.56 видно, что химический состав продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+20Al$ » включает в себя четыре элемента: азот, натрий, алюминий и фтор.

Из представленных фотографий видно, что при варьировании соотношения исходных компонентов изменяется не только содержание целевой фазы AlN, но и размер и морфология частиц порошка нитрида алюминия. В отсутствие энергетической добавки порошка Al продукт горения представляет собой агломераты равноосных наночастиц размером около 100 нм. При содержании Al в шихте в количестве 10 молей, AlN представляет собой субмикронные частицы сферической формы, диаметром 200-400 нм. При увеличении содержания Al до 20 молей, синтезируется в виде субмикронных волокон диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм. Это обусловлено увеличением температуры и скорости горения смесей с увеличением содержания Al [169].

Побочный продукт водонерастворимого криолита Na_3AlF_6 значительно отличается от побочного продукта согласно термодинамическим расчетам, то есть от водорастворимой соли NaF. Такое отличие может быть объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатической температуре реакции 2857~K, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения (более подробно этот вопрос обсуждается в разделе 5).

4.7 Опытно-промышленная установка для синтеза нитрида алюминия в системах, содержащих азид натрия и алюмосодержащие галоидные соли

Как отмечалось выше, исследование возможности получения и условий синтеза нитрида алюминия проводились при помощи лабораторного реактора СВС, схема которого изображена на рисунке 2.6 и методика представлена во второй главе.

Принципиальная технологическая схема синтеза в опытно-промышленных условиях аналогична процессу синтеза в лабораторных условиях в лабораторном реакторе и включает операции подготовки компонентов, проведении синтеза в режиме СВС-Аз, промывки и сушки готового продукта (рис. 4.57). Технологическая схема получения синтеза на опытно-промышленной установке СВС-Аз представлена на рисунке 4.57, а процесс подробно описан в работах [8, 95].

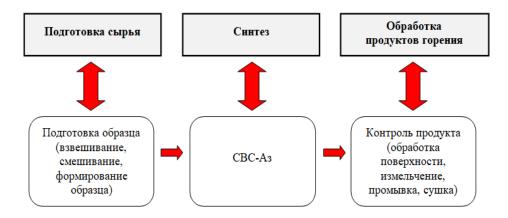


Рисунок 4.57 — Технологическая схема работы опытно промышленной установки CBC-A3

Методика проведения синтеза нитрида алюминия с использованием исследуемых в данной работе алюмосодержащих галоидных солей (Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , (NH_4) $_3AlF_6$) аналогична описанной в работе [96] для получения AlN по азидной технологии CBC в опытно-промышленных условиях с использованием галоидной соли AlF_3 .

4.8 Выводы

- 1. Установлено, что порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде только в системах «галогенид-азид натрия», то есть в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия в исходной смеси порошков. Однако в этом случае промытые продукты горения содержат большое количество (от одной до двух третей по массе) водонерастворимой примеси соли Na₃AlF₆.
- 2. Установлено, что в случае исходной смеси «Na₃AlF₆+3NaN₃» промытые продукты CBC-A3 состоят из двух фаз: AlN 65,0 масс.% и Na₃AlF₆ 35,0 масс. %. Размер частиц синтезированного AlN составляет 80-100 нм, то есть удается получить наноразмерный порошок AlN. При добавлении порошка Al в исходную смесь «Na₃AlF₆+3NaN₃+xAl» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси Na₃AlF₆ в продуктах горения уменьшается (AlN 83,5 масс.%, Na₃AlF₆ 10,2 масс. %, при x = 8 моль), но размер синтезируемых при этом частиц AlN существенно возрастает, и в результате синтезируемый порошок нитрида алюминия переходит из категории наноразмерного в категорию субмикронного с размером частиц 120-400 нм.
- 3. Установлено, что при горении смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3$ » продукты содержат наряду с целевым нитридом алюминия (AlN-21,0 масс.%) два побочных продукта криолит ($Na_3AlF_6-29,0$ масс. %) и оксид алюминия ($Al_2O_3-50,0$ масс. %). Присутствие оксида алюминия в продуктах горения объясняется его наличием в составе исходной соли гексафторалюмината калия. Синтезированный AlN представляет собой частицы пластинчатой формы размером 0,5-3 мкм, толщиной 100-300 нм. При добавлении порошка Al в исходную смесь « $K_3AlF_6+3NaN_3+yAl$ » температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примесей в

продуктах горения уменьшается (AlN - 44,0 масс.%, Na₃AlF₆ - 11,0 масс. %, Al₂O₃ - 45,0 масс. %, при y = 8 моль), при этом продукт синтеза представляет собой равноосные частицы размером 100-200 нм.

- 4. Установлено, что при использовании комплексной галоидной соли $(NH_4)_3AlF_6$ размер и морфология частиц синтезируемого порошка нитрида алюминия зависят от содержания энергетической добавки порошка Al в смесь $(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3$ ». В отсутствие энергетической добавки порошка Al продукт горения $(AlN-39,0\text{ масс.}\%,Na_3AlF_6-61,0\text{ масс.}\%)$ представляет собой агломераты равноосных наночастиц размером около 100 нм. При содержании Al в шихте в количестве 10 молей, продукт горения $(AlN-80,5\text{ масс.}\%,Na_3AlF_6-19,5\text{ масс.}\%)$ представляет собой субмикронные частицы сферической формы, диаметром 200-400 нм. При увеличении содержания Al до 20 молей, нитрид алюминия $(AlN-95,0\text{ масс.}\%,Na_3AlF_6-5,0\text{ масс.}\%)$ синтезируется в виде субмикронных волокон диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм.
- 5. Показано, что использование галоидной соли $(NH_4)_3AlF_6$ в азидном СВС позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс.%, что значительно лучше, чем в случае солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 (83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно).

5 ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ СВС-АЗ

Горение азидных СВС-систем в большинстве случаев имеет сложный характер. Результаты исследований показывают, что особенностью горения систем СВС-Аз является наличие двух независимых фронтов, которые условно можно разделить на низко- и высокотемпературный [8, 14].

Для исследования закономерностей взаимодействия исходных реагентов и химической стадийности образования продуктов реакции, проводилась закалка продуктов реакции первого фронта путем резкого сброса давления из реактора, после чего продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие галогенидов натрия и отсутствие нитридов. Исходя из результатов РФА высокодисперсного порошка, получаемого путем закалки образца, а также используя результаты химии по образованию AIN и его химические свойства [169-170] можно сформулировать механизм образования нитрида алюминия.

5.1 Химическая стадийность образования AIN при использовании галоидной соли гексафторалюмината натрия

Рассмотрим общее стехиометрическое уравнение образования нитрида алюминия в режиме CBC-Аз и использованием гексафтороалюмината натрия:

$$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al \rightarrow 9AlN + 6NaF.$$
 (5.1)

Сначала при температуре 400 °C происходит разложение азида натрия:

$$NaN_3 \rightarrow Na + 3N^+. \tag{5.2}$$

Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре 800 °C, и скорость процесса определяется скоростью диффузии азота через слой образовав-шегося нитрида:

$$Al + N^+ \to AlN. \tag{5.3}$$

Температура плавления гексафторалюмината натрия составляет – 1000 °C (с разложением), следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям [169]:

$$Na_3[AlF_6] \rightarrow 3Na^+ + [AlF_6]^{3-},$$
 (1000 °C) (5.4)

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows [AlF_4]^- + 2F^-,$$
 (выше 1000 °C) (5.5)

$$[AlF4]^- \rightarrow AlF3 + F^-, \tag{5.6}$$

При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия:

$$3Na^{+} + 3F^{-} \rightarrow 3NaF. \tag{5.7}$$

При охлаждении продуктов горения в результате взаимодействия фторидов натрия и алюминия происходит обратная реакция образования гексафторалюмината натрия (криолита):

$$3NaF + AlF_3 \rightarrow Na_3AlF_6. \tag{5.8}$$

В этой реакции связывается лишь часть фторида натрия, который образовался из атомов натрия, возникших при разложении азида натрия и гексафторалюмината натрия по реакциям (5.2) и (5.4). В связи с этим в остывших продуктах горения присутствует и NaF.

О реализации различных реакций при синтезе AlN в режиме горения можно также судить по результатам расчета изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) этих реакций [172].

На рисунке 5.1 приведены рассчитанные температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) возможных наиболее значимых реакций взаимодействия в системе исходных реагентов и промежуточных продуктов смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ». Чем более отрицательным становится термодинамический потенциал в результате реакции, тем более вероятно протекание этой реакции. Образование нитрида алюминия и фторида натрия по этой реакции сопровождается наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакцию образования нитрида алюминия по реакции (5.3).

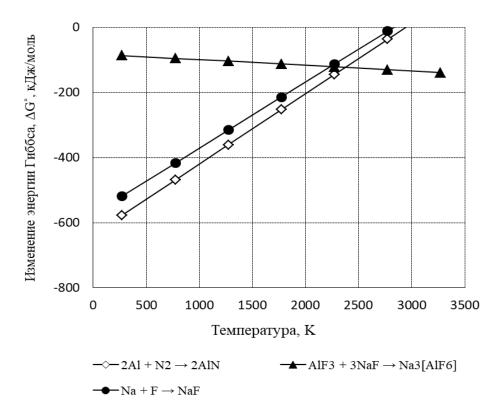


Рисунок 5.1 — Температурные зависимости ΔG^0 возможных реакций в смеси «Na $_3$ AlF $_6$ + 3NaN $_3$ + 8Al»

На рисунке 5.2 изображена схема химического взаимодействия компонентов смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».

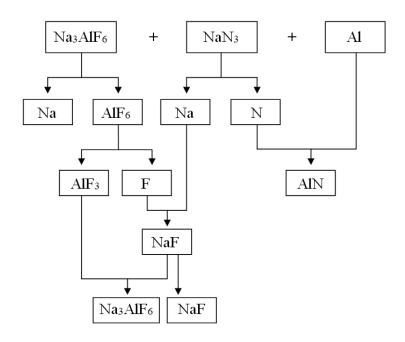


Рисунок 5.2 — Схема химического взаимодействия компонентов смеси «Na $_3{\rm AlF}_6+3{\rm NaN}_3+8{\rm Al}$ »

На рисунке 5.3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » после операции водной промывки от водорастворимой соли NaF.

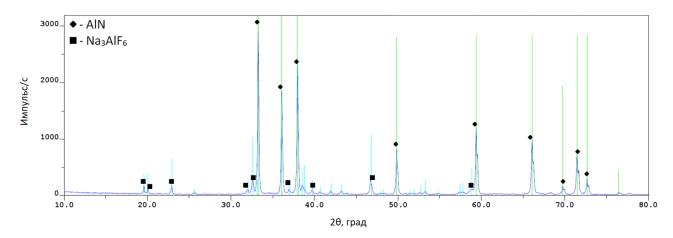


Рисунок 5.3 — Результаты РФА продуктов горения смеси «Na₃AlF₆ + 3NaN₃ + 8Al»

Из представленных рентгенограмм видно, что промытые продукты горения смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » состоят из двух фаз: AlN - 83,5 масс. % и $Na_3AlF_6 - 10,2$ масс. %. Такой состав продуктов горения, найденный экспериментально, значительно отличается от теоретического состава продуктов горения согласно термодинамическому расчету (таблица 3.1), в котором отсутствует соль криолита (Na_3AlF_6). Это отличие может быть объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатической температуре реакции 2934 K, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

Таким образом, предложенная химическая стадийность образования нитрида алюминия из смеси « $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » в режиме горения позволяет объяснить различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения.

5.2 Химическая стадийность образования AIN при использовании галоидной соли гексафторалюмината калия

Рассмотрим общее стехиометрическое уравнение образования нитрида алюминия в режиме CBC-Аз и использованием гексафтороалюмината калия:

$$K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al \rightarrow 9AlN + 6NaF + 6KF.$$
 (5.9)

При температуре 400 °C происходит разложение азида натрия:

$$NaN_3 \rightarrow Na + 3N^+. \tag{5.10}$$

Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре 800 °C и приводит к образованию нитрида алюминия:

$$Al + N^+ \to AlN. \tag{5.11}$$

Температура плавления гексафторалюмината калия составляет – 997 °C, следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям:

$$K_3[AlF_6] \to 3K^+ + [AlF_6]^{3-},$$
 (997 °C) (5.12)

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows [AlF_4]^- + 2F^-,$$
 (выше 1000 °C) (5.13)

$$[AlF_4]^- \to AlF_3 + F^-, \tag{5.14}$$

При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия:

$$3Na^{+} + 3F^{-} \rightarrow 3NaF. \tag{5.15}$$

При взаимодействии калия с фтором образуется фторид калия:

$$3K^{+} + 3F^{-} \rightarrow 3KF.$$
 (5.16)

При охлаждении продуктов горения в результате взаимодействия фторидов натрия и алюминия происходит обратная реакция образования гексафторалюмината натрия (криолита) с частичным увязыванием NaF:

$$3NaF + AlF_3 \rightarrow Na_3AlF_6. \tag{5.17}$$

На рисунке 5.4 приведены рассчитанные температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) возможных наиболее значимых реакций взаимодействия в системе исходных реагентов и промежуточных продуктов смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ». Образование нитрида алюминия, фторида натрия и фторида калия по этой реакции сопровождается наибольшим умень-

шением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакцию образования нитрида алюминия по реакции (5.11).

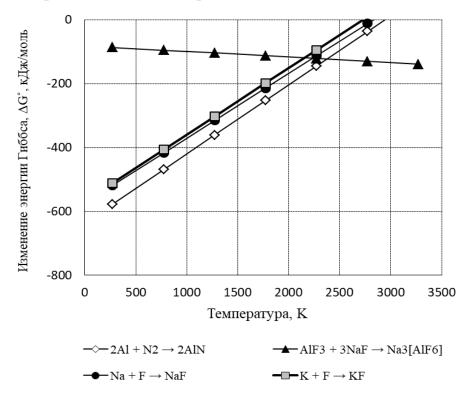


Рисунок 5.4 — Температурные зависимости ΔG^0 возможных реакций в смеси « ${\rm K_3AlF_6} + {\rm 3NaN_3} + {\rm 8Al}$ »

На рисунке 5.5 приведена схема химического взаимодействия компонентов смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ ».

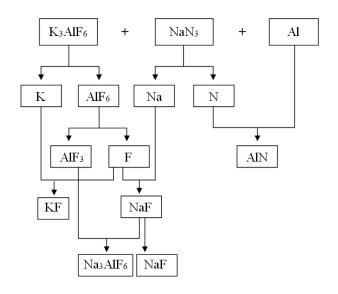


Рисунок 5.5 — Схема химического взаимодействия компонентов смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ »

На рисунке 5.6 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » после операции водной промывки от водорастворимых солей NaF и KF.

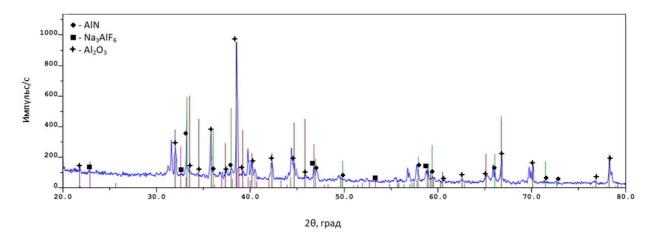


Рисунок 5.6 — Результаты РФА продуктов горения смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ »

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси « $K_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ » состоят из трех фаз: AlN-44,0 масс. %, $Na_3AlF_6-11,0$ масс. %, $Al_2O_3-45,0$ масс. %. Рентгенофазовой анализ галоидной соли гексафторалюмината калия показал наличие примеси оксида алюминия в исходном порошке ($Al_2O_3-28,02$ масс. %), что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа: K-31,12 масс. %, Al-13,28 масс. %, F-38,42 масс. %, O-17,18 масс. %.

Значительное отличие найденного экспериментально состава продуктов горения от теоретического согласно термодинамическому расчету (таблица 3.2), в котором отсутствует соль Na_3AlF_6 , также может быть объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатической температуре реакции $2700 \, \text{K}$, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

5.3 Химическая стадийность образования AIN при использовании галоидной соли гексафторалюмината аммония

Рассмотрим общее стехиометрическое уравнение образования нитрида алюминия в режиме CBC-Аз и использованием гексафторалюмината аммония:

$$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al \rightarrow 21AlN + 6NaF + 6H_2.$$
 (5.18)

При нагревании гексафторалюминат аммония разлагается на трифторид алюминия с фторидом аммония:

$$(NH_4)_3AlF_6 \rightarrow AlF_3 + 3NH_4F$$
. (температура разложения 126 °C) (5.19)

$$2NH_4F \rightarrow NH_4(HF_2) + NH_3\uparrow$$
. (температура разложения 167 °C) (5.20)

Фторид аммония разлагается при температуре выше 238 °C:

$$NH_4(HF_2) \rightarrow NH_3\uparrow + 2HF\uparrow.$$
 (5.21)

При температуре 400 °C происходит разложение азида натрия:

$$6\text{NaN}_3 \to 3\text{Na} + 9\text{N}^+.$$
 (5.22)

При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия и выделяется водород:

$$2Na + 2HF = 2NaF + H_2.$$
 (5.23)

Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре 800 °C и приводит к образованию нитрида алюминия:

$$20A1 + 8N^{+} = 8A1N. (5.24)$$

Алюминий также вступает в реакцию с аммиаком, образуя нитрид алюминия:

$$A1 + NH_3 = A1N + 1,5H_2.$$
 (5.25)

Взаимодействие алюминия с аммиаком, в зависимости от чистоты и дисперсности порошка, начинается при 600-800 °C, выше 1000 °C степень азотирования достаточно велика.

При охлаждении продуктов горения в результате взаимодействия фторидов натрия и алюминия образуется галоидная соль гексафторалюмината натрия (криолита):

$$3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6. (5.26)$$

На рисунке 5.7 приведены рассчитанные температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) возможных наиболее значимых реакций взаимодействия в системе исходных реагентов и промежуточных продуктов смеси «(NH_4)₃ $AlF_6 + 3NaN_3 + 20Al$ ». Образование нитрида алюминия и фторида натрия по этой реакции сопровождается наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакцию образования нитрида алюминия по реакциям (5.24) и (5.25).

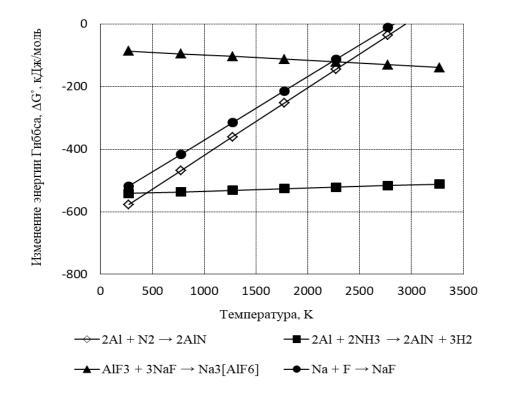


Рисунок 5.7 — Температурные зависимости ΔG^0 возможных реакций в смеси «(NH₄)₃AlF₆ + 6NaN₃ + 20Al»

На рисунке 5.8 приведена схема химического взаимодействия компонентов смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$ ».

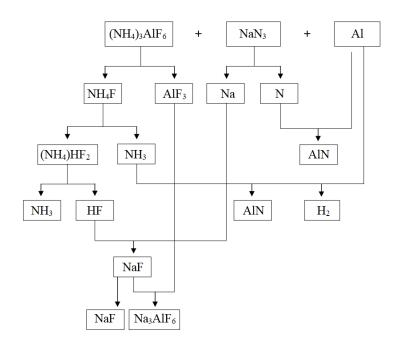


Рисунок 5.8 — Схема химического взаимодействия компонентов смеси «(NH₄) $_3$ AlF $_6+3$ NaN $_3+20$ Al»

На рисунке 5.9 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 8Al$ » после операции водной промывки от водорастворимой соли NaF.

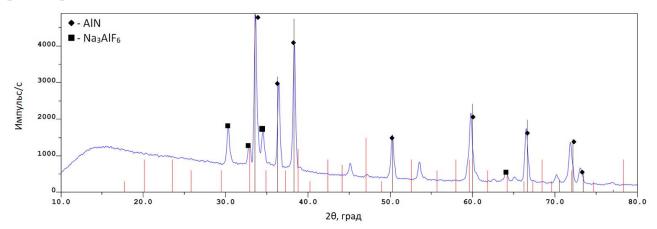


Рисунок 5.9 — Результаты РФА продуктов горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 3NaN_3 + 20Al$ »

Из представленных рентгенограмм видно, что промытые продукты горения смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+8Al$ » состоят из двух фаз: AlN-95,0 масс. % и $Na_3AlF_6-5,0$ масс. %. Этот побочный продукт водонерастворимого криолита Na_3AlF_6 значительно отличается от побочного продукта согласно термодинамическому расчету (таблица 3.3), то есть от водорастворимой соли NaF. Такое существенное отличие может быть объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав

продуктов горения при адиабатической температуре реакции 2857 К, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения. Поэтому необходимо рассмотреть, что происходит с продуктами реакции в процессе охлаждения.

Температура плавления криолита Na_3AlF_6 составляет – 1000 °C (с разложением), следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям [169]:

$$Na_3[AlF_6] \rightarrow 3Na^+ + [AlF_6]^{3-},$$
 (1000 °C) (5.27)

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows [AlF_4]^- + 2F^-.$$
 (выше 1000 °C) (5.28)

Уравнения (5.25) и (5.26) позволяют объяснить отсутствие криолита Na_3AlF_6 в продуктах горения согласно результатам термодинамических расчетов тем, что температура плавления криолита значительно ниже температуры горения системы «(NH_4)₃ AlF_6 + $6NaN_3$ + 20Al». При охлаждении продуктов горения реакции (5.27) и (5.28) будут проходить в обратном направлении с образованием побочной фазы криолита Na_3AlF_6 .

Таким образом, предложенная химическая стадийность образования нитрида алюминия из смеси « $(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 + 20Al$ » в режиме горения позволяет объяснить различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения [173].

5.4 Выводы

- 1. Обсуждена химическая стадийность образования нитрида алюминия при горении в системах «алюмосодержащая галоидная соль азид натрия алюминий» для всех трех алюмосодержащих галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(NH_4)_3AlF_6$. Рассмотрены возможные реакции, проходящие во фронте горения и приводящие к образованию нитрида алюминия и других продуктов горения.
- 2. Проведен анализ отличия составов продуктов горения, найденных экспериментально, от теоретических составов продуктов горения согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль криолита Na_3AlF_6 . Это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает составы продуктов горения при адиабатической температуре горения, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

6 ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ СВС-АЗ

Из результатов проведенных исследований, представленных в предыдущих разделах настоящей диссертации, установлено, что наноразмерный порошок нитрида алюминия образуется только в системах, не содержащих в исходной смеси порошка алюминия, при этом в промытых продуктах горения содержится большое количество водонерастворимой примеси соли гексафторалюмината натрия Na₃AlF₆ (криолита): Al+35%Na₃AlF₆.

Известно, что криолит является типичным флюсом, применяемым в литейном производстве для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов [174, 175], и применяется для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. Поэтому можно предположить, что при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению при получении АМКМ. В этом случае исключается необходимость проведения дополнительной операции — промывки в дистиллированной воде продукта синтеза, которая обычно рассматривается как недостаток азидной технологии СВС, а наличие побочных солей становится ее достоинством.

Как уже отмечалось в литературном обзоре, использование такого простого экономичного метода как механическое замешивание армирующих нанопорошков в насыпном виде в расплав алюминия или его сплавов не приводит к успеху, так как нанопорошки не тонут в расплаве, не усваиваются расплавом, а остаются плавать на поверхности расплава в виде пористого конгломерата металлизированных наночастиц. Причина окисленных такого результата заключается в очень большой удельной поверхности наночастиц, отсутствии смачивания наночастиц расплавом алюминия, нахождение их в виде достаточно

прочных агломератов, окисление при низких температурах. В связи с этим для обеспечения ввода нанопорошков приходится применять специальные методы ввода нанопорошков. В данном разделе представлены результаты исследований изготовления нанокомпозитов Al-AlN с использованием трех различных специальных методов ввода в расплав алюминия (или его сплавов) нанопорошка AlN+35%Na₃AlF₆, где побочный продукт криолит Na₃AlF₆ играл роль флюса:

- использование нанопорошковой псевдолигатуры Си- $4\%(AlN+35\%Na_3AlF_6)$;
- использование композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса $KCl\cdot MgCl_2$ с нанопорошком $(AlN+35\%Na_3AlF_6)$;
- использование ввода нанопорошка $AlN+35\%Na_3AlF_6$ в твердо-жидкий расплав.

При использовании каждого метода определялось количество армирующей фазы нанопорошка AlN, которое удается ввести в расплав и усвоиться расплавом, структура и механические свойства полученных алюмоматричных композитов [176].

Исследования проводились с применением оборудования Центра литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета.

6.1 Получение алюмоматричного композита Al-AlN с использованием нанопорошковой псевдолигатуры

В связи с невозможностью прямого ввода нанопорошка AlN в насыпном виде замешиванием в расплав алюминиевых сплавов предлагается использовать нанопорошковую псевдолигатуру — механическую смесь нанопорошка AlN с пластичным порошком-носителем, полученную методами механоактивации и брикетирования. Порошок меди марки ПМС-1 применялся в качестве материаланосителя лигатурного брикета. Химический состав исходного порошка меди: Cu — 99,67 % масс., О — 0,33 % масс., размер частиц составлял 15-45 мкм (рисунок 6.1, а). Отметим, что легирование медью повышает жаропрочность алюминиевых

сплавов. В качестве дисперсного модифицирующего порошка использовалась композиция $AlN+35\%Na_3AlF_6$, полученная при горении смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3$ », с размером частиц до 100 нм (рисунок 6.1, 6).

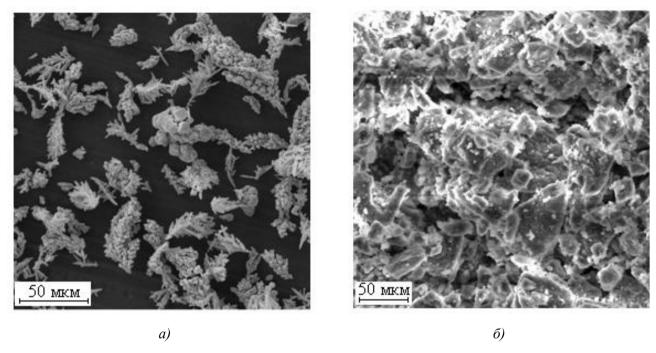


Рисунок 6.1 — Поверхность частиц: a) порошок меди; δ) — порошковая композиция AlN+35%Na₃AlF₆

Механическое смешивание исходных компонентов проводилось планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 90 минут со скоростью 150 об./мин. В качестве мелющих тел использовались твердосплавные шары диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси – 10:1, коэффициент заполнения мельницы – 0,5. Однородность смешивания оценивали произвольно взятыми пробами. Шихту считали однородной, если не 95 % менее произвольно взятых проб имеют заданные химический гранулометрический составы. Анализ карт распределения элементов в смеси Си-4%(AlN+35%Na₃AlF₆) И произвольно проб химический **ВЗЯТЫХ** на гранулометрический составы показывает, что частицы AlN почти равномерно распределены ПО объему матрицы, иногда встречаются незначительные скопления отдельных конгломератов. Средний размер порошковых частиц полученной смеси составлял 6-15 мкм, плотность 8,285 г/см³, текучесть 0 г/с.

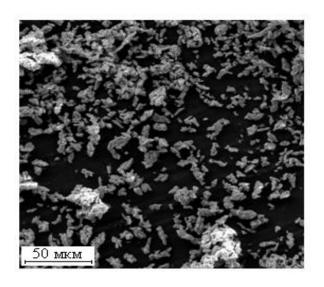


Рисунок 6.2 — Поверхность частиц смеси Cu-4% AlN

На рисунке 6.2 представлена поверхность частиц смеси Cu-4% AlN.

Для получения лигатурного брикета из порошковой смеси Cu-4%AlN применялось холодное прессование. Уплотнение порошковой смеси проводили с давлением прессования 35 МПа в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 18,1 мм. Полученный лигатурный брикет имел высоту 1,5 мм, что соответствовало плотности 8,290 г/см³ и пористости 28 %. Ввиду малых размеров лигатурного брикета потерями на внешнее трение и сверхдавление пренебрегали.

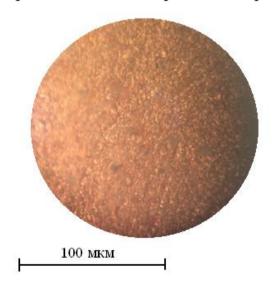


Рисунок 6.3 — Микроструктура полученного лигатурного брикета состава Cu-4% AlN

На рисунке 6.3 представлена микроструктура полученного лигатурного брикета.

Средний размер порошковых частиц, после интенсивного размоласмешивания, составляет в полученной псевдолигатуре 6-15 мкм. В структуре брикета наблюдаются также поры, наличие которых может облегчать его растворение при последующем вводе в расплав. Такой брикет массой 2,5 г полностью растворился в расплаве алюминия A7 массой 198 г при температуре 850 °C и позволил ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав.

Микроструктура закристаллизовавшегося образца сплава представлена на рисунке 6.4.

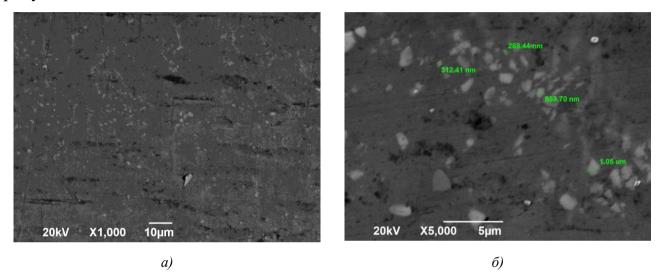


Рисунок 6.4 — Микроструктура литого композиционного алюминиевого сплава Al-1,2%Cu-0,035%AlN: а) увеличение ×1,000; б) увеличение ×5,000

На представленных фотографиях микроструктуры видны частицы AlN микронного размера, ультрадисперсные и наноразмерные, которые рассредоточены по объему композита не равномерно, а в основном по границам зерен алюминиевого сплава. Такое распределение типично для высокодисперсных армирующих керамических частиц в литых композитах.

На рисунке 6.5 представлен рентгенофазового анализа литого композиционного алюминиевого сплава Al-1,2%Cu-0,035%AlN.

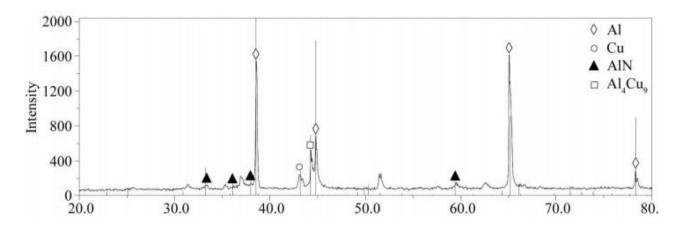


Рисунок 6.5 — Рентгенограмма анализ литого композиционного алюминиевого сплава Al-1,2%Cu-0,035%AlN

На рентгенограмме видно наличие алюминия (основа сплава), алюминида меди Al_4Cu_9 , меди и нитрида алюминия, что свидетельствует об усвоении расплавом алюминия порошка нитрида алюминия марки CBC-A3 в составе нанопорошковой псевдолигатуры $Cu-4\%(AlN+35\%Na_3AlF_6)$. Также видно отсутствие линий галоидной соли Na_3AlF_6 , то есть эта соль сыграла роль флюса в расплаве алюминия, но в состав затвердевшего сплава не вошла. Полученный литой композиционный сплав имеет расчетный состав Al-1,2%Cu-0,035%AlN [177-179].

В таблице 6.1 представлены свойства литого композиционного алюминиевого сплава Al-1,2%Cu-0,035%AlN.

Таблица 6.1 – Свойства литого композиционного алюминиевого сплава Al-1,2%Cu-0,035% AlN

Сплав	Твердость, НВ	Предел прочности, $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$, МПа	Относительное удлинение, δ, %	Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$
Al (A7)	20,0	81	9,4	2,700
1,2%Cu- 0,035%AIN	27,2	110	13	2,735

Таким образом, получение литого композита с использованием нанопорошковой псевдолигатуры $Cu-4\%(AlN+35\%Na_3AlF_6)$ позволило ввести 0,035% нитрида алюминия в расплав и получить композиционный алюминиевый сплав Al-1,2%Cu-0,035%AlN, у которого механические свойства заметно выше, чем у чистого алюминия. Предел прочности повысился на 36 %, твердость на

35 %, относительное удлинение на 14 % в сравнении с неармированным матричным сплавом.

Установлено, что при увеличении содержания нанопорошка $AlN+35\%Na_3AlF_6$ в брикете нанопорошковой псевдолигатуры свыше 4% брикет переставал растворяться полностью в расплаве алюминия, поэтому получить композиционный сплав с содержанием AlN более 0,035% не удалось при таком методе ввода нанопорошка AlN в расплав.

6.2 Получение алюмоматричного композита Al-AlN с использованием лигатуры «карналлитовый флюс-AlN»

Лигатуру «карналлитовый флюс – AlN» получали сплавлением флюса с нанопорошком (AlN+35%Na₃AlF₆). В качестве флюса носителя использовали флюс «карналлитовый» ТУ 0752-024-29405798-2007, стандартный флюс для рафинирования деформируемых сплавов системы Al-Mg. Химический состав флюса: $KCl \sim 33$ -57 %, $MgCl_2 \sim 43$ -67 %. Плавку проводили в керамическом тигле. Масса плавки составляла 40 г. Таким образом, масса порошка составила 17 г, масса флюса 23 г. На рисунке 3.9 приведены фотографии подготовленных шихтовых материалов.



Рисунок 3.9 — Шихтовые материалы для получения композита Al-AlN

Приготовление данной композиции осуществляли в печи сопротивления Graficarbo в керамическом тигле. В предварительно нагретый до 400 °C тигель засыпали порошок карналлитового флюса, после его расплавления перегревали расплав до 800 °C и при постоянном помешивании вводили порошок AlN-

 Na_3AlF_6 , так чтобы расплав оставался всегда в твердо-жидком состоянии (рисунок 6.6).





Рисунок 6.6 — Введение нанопорошка AlN+35%Na₃AlF₆ марки CBC-A₃

После ввода всего порошка расплав раскладывали в графитовые формы в виде кусков лигатуры. При вводе порошка не выявлено его пыление, визуально порошок весь усвоился флюсом. При приготовлении данной композиции необходимо строго соблюдать температурный режим, чтобы не происходило закипание флюса или застывание композиции флюс-порошок AlN при ее приготовлении. Композицию «карналлитовый флюс – AlN» готовили в соотношении 8 частей флюса, 2 части порошка AlN. На рисунке 6.7 приведен внешний вид готовой лигатуры.



Рисунок 6.7 — Внешний вид готовой лигатуры

Сплав АМг6 армировали композицией «карналлитовый флюс – порошок AlN» из расчета повышенного содержания 0,1 % AlN и 1,0 % AlN в конечном алюмоматричном композите по сравнению с использованием нанопорошковой псевдолигатуры. Температура расплава при вводе композиции составляла 720-730 °C. Выдержка в течение 5 мин. Заливка в кокиль для получения прутка диаметром 22 мм и длиной 170 мм. При вводе зрительно порошок усвоился, порошок на поверхность расплава не всплывал. После ввода и выдержки с поверхности снимали небольшое количество шлака. На рисунке 6.8 представлен внешний вид слитка.



Рисунок 6.8 — Внешний вид слитка

Свойства сплава АМг6, армированного порошком AlN из расчета 0,1 % AlN и 1,0 % AlN приведены в таблице 6.2.

$T \subset C \cap C \cap C$	Свойства композиционных сплавов	A N / () O 1 O / A 1 N T	$A N I C + 1 \Omega \Omega / A 1 N T$
1 annulus 6 7 $-$	С воиства композиционных сплавов	$A N \Gamma h + 0 + 0 A N M$	$A \times A + A + A + A + A + A + A + A + A + $
I aomina 0.2	Chonciba Komiloshilibia cililabob	7 X 1 V 11 O O 1 / O 2 X 11 V 11	2 X1V11 O 1 1 0 / 02 X11 V

Сплав	Твердость, НВ	Предел прочности, σ _в , МПа	Относительное удлинение, δ, %	Плотность, г/см ³
АМг6	60,0	186	4	2,634
АМг6+0,1%AlN	63,2	224	5,3	2,658
AMr6+1,0%AlN	75,6	267	6,1	2,693

Видно, что повышается плотность композиционных сплавов с увеличением армирующей фазы (AlN). Повышение плотности сплава АМг6 с увеличением доли армирующей фазы свидетельствует о том, что происходит усвоение нитрида алюминия ($\rho_{AlN} \sim 3,26 \text{ г/cm}^3$). Результаты исследования свойств композиционных сплавов АМг6+0,1% AlN и АМг6+1,0% AlN показали повышение твердости на 5 %

и 25 % соответственно, предел прочности в сравнении с неармированным матричным сплавом повысился на 20 % и 44 %, относительное удлинение повысилось на 33 % и 53 %.

На рисунке 6.9 представлен излом нанокомпозитов с матрицей из алюминий-магниевого сплава АМг6, содержащего до 1 % армирующей фазы нанопорошка AlN.

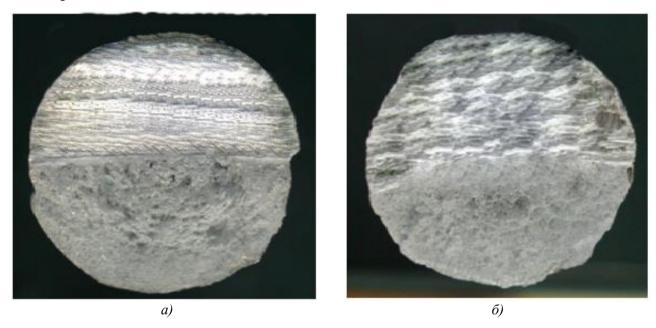


Рисунок 6.9 —Излом образцов: a) AMr6-0,1% AlN, $\delta)$ AMr6-1,0% AlN

Анализ изломов образцов сплавов АМг6, армированных нитридом алюминия показал, что прошло полное усвоение повышенного количества 0,1-1,0 % нанопорошка армирующей фазы. Излом матовый, зернистый, чистый без шлаковых включений. Излом чистого сплава АМг6 пластичный и вязкий.

С целью получения нанокомпозита A1-5%A1N были приготовлены куски лигатуры «карналлит – $A1N-35\%Na_3A1F_6$ » с содержанием 30 % нитрида алюминия, которые были введены в расплав A7, но усвоения расплавом данной лигатуры при перемешивании и выдержке не произошло, то есть получить таким методом нанокомпозит A1-5%A1N не удалось.

6.3 Получение алюмоматричного композита Al-AlN вводом в твердо-жидкий расплав сплава AM5

Метод замешивания (*stir casting*) обладает высокой экономичностью и простотой исполнения. Одной из разновидностей данного метода является совмещение частиц армирующей фазы с матрицей, находящейся в твердо-жидком состоянии (*compo-casting*). Считается, что методом замешивания можно получать АМКМ, армированные до 30 % по объему частицами размером от 5 до 100 мкм [180].

Композиционные сплавы AM5+1%AlN и AM5+4%AlN готовили из предварительно полученного сплава AM5 и нитрида алюминия. Данный сплав является жаропрочным алюминиевым сплавом, широкий интервал кристаллизации сплава необходим для того, чтобы сплав мог находиться длительное время в твердо-жидком состоянии, чтобы полностью замешать порошок нитрида алюминия в расплав. Масса плавки составляла 200 г. Масса сплава AM5 - 190 г, масса порошка AIN - 14 г.

Для получения алюмоматричных композитов AM5+1%AlN и AM5+4%AlN осуществляли ввод нанопорошка AlN в твердожидкий сплав AM5. Плавку проводили в графито-шамотном тигле. На рисунке 6.10 приведены навески шихтовых материалов.



Рисунок 6.10 — Навеска шихтовых материалов

В нагретый до 500 °C тигель загружали сплав AM5. После расплавления нагревали его до 620-640 °C, при этом состоянии расплав находился в твердожидком состоянии, но ближе к твердому (рисунок 6.11).



Рисунок 6.11 – Внешний вид сплава в твердо-жидком состоянии



Рисунок 6.12 — Внешний вид расплава после ввода нанопорошка

При данной температуре осуществляли ввод предварительно нагретого до 250 °C нанопорошка нитрида алюминия. Ввод порошка осуществляли на поверхность расплава одной порцией при постоянном перемешивании для обеспечения металлизации всего объема порошка. Так как порошок имеет большую удельную поверхность, расплав после замешивания порошка разделяется на отдельные части (куски) покрытые порошком (рисунок 6.12). Время ввода составило 3-4 мин. После ввода порошка AlN, поднимали температуру расплава до 730-750 °C. Время нахождения порошка в расплаве составляло 10-15 мин. После этого осуществлялось перемешивание расплава, снятие шлака и заливка расплава в кокиль. Внешний вид полученной отливки приведен на рисунке 6.13.



Рисунок 6.13 — Внешний вид полученной отливки

На рисунке 6.14 представлена микроструктура литого композиционного алюминиевого сплава AM5+1%AlN.

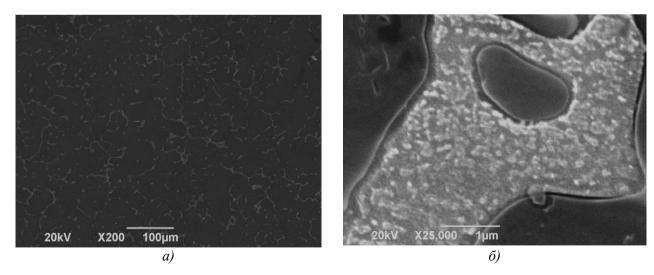


Рисунок 6.14 — Микроструктура литого композиционного алюминиевого сплава AM5+1%AlN: а) увеличение $\times 200$; б) увеличение $\times 25,000$

Структура сплава AM5 имеет доэвтектическое дендритное строение. На образцах, легированных AlN, на фазе $CuAl_2$ наблюдается наличие мелкодисперсной глобулярной фазы – AlN [97, 158, 171].

Свойства сплава AM5, армированного порошком AlN из расчета 1,0 % AlN и 4,0 % AlN, приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Свойства композиционного сплава AM5-1,0% AlN и AM5-4,0% AlN

Сплав	Твердость, НВ	Предел прочности, $\sigma_{\scriptscriptstyle B},$ МПа	Относительное удлинение, δ, %	Плотность, г/см ³
AM5	70,0	294	8	2,862
AM5-1,0%AlN	79,6	320	11,7	2,813
AM5-4,0%AlN	86,3	353	14,3	2,943

Таким образом, при вводе порошка AlN из расчета 1,0 % AlN и 4,0 % AlN в твердо-жидкий сплав AM5 твердость (HB) сплава увеличивается на 12,8 % и 22,8 % соответственно, предел прочности ($\sigma_{\rm B}$) на 8,8 % и 20,0 %, относительное удлинение (δ) на 46 % и 78,8 % в сравнении с неармированным матричным сплавом [40, 41].

При попытке замешивания 5% AlN в сплав AM5 в твердо-жидком состоянии масса сплава после замешивания порошка разделялась на отдельные части, покрытые порошком. После перегрева этой массы до температуры 720 °C жидкого состояния нанопорошок начал всплывать и оседать на стенках тигля. Поэтому не удалось получить этим методом композит, содержащий более 4 % AlN.

6.4 Выводы

Для получения алюмоматричных композитов, армированных нанопорошком нитрида алюминия марки CBC-A3, были экспериментально исследованы три специальные методы ввода продукта CBC-A3 AlN+35%Na $_3$ AlF $_6$ в расплав алюминия или его сплавов и получены следующие результаты с различным содержанием нанопорошка AlN, который удалось ввести в состав копмпозитов:

— первый метод «использование нанопорошковой псевдолигатуры Си-4%(AlN+35%Na₃AlF₆)» позволил ввести 0,035% нитрида алюминия в расплав и получить композиционный алюминиевый сплав Al-1,2%Cu-0,035%AlN, у которого механические свойства заметно выше, чем у чистого алюминия. Композиционный сплав с содержанием AlN более 0,035% при данном методе ввода получить не удалось.

— вторым методом «использование композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса $KCl\cdot MgCl_2$ с нанопорошком ($AlN+35\%Na_3AlF_6$)» удалось усвоить повышенное количество 0,1-1,0 % нанопорошка армирующей фазы и получить литые композиционные сплавы AMr6+0,1%AlN и AMr6+1,0%AlN. Таким же методом была предпринята попытка получения нанокомпозита Al-5%AlN, однако усвоение лигатуры карналлит — $AlN-35\%Na_3AlF_6$ с содержанием 30% AlN расплавом не произошло, то есть получить таким методом нанокомпозит Al-5%AlN не удалось.

— третий метод «ввод в твердо-жидкий расплав» позволил ввести порошок AlN из расчета 1,0 % AlN и 4,0 % AlN в твердо-жидкий сплав AM5 и получить литые композиционные алюминиевые сплавы AM5-1%AlN и AM5-4%AlN. Получить этим методом композит, содержащий более 4 % AlN не удалось, в связи с плохой смачиваемостью вводимых частиц расплавом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение задач, поставленных в работе, позволило сделать следующие общие выводы.

- 1. Впервые для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС в смесях исходных порошков «азид натрия галоидная соль алюминий» использованы три алюмосодержащие галоидные соли: Na₃AlF₆, K₃AlF₆ и (NH₄)₃AlF₆. Для проведения исследований обоснованы составы исходных смесей при использовании каждой соли и составлены соответствующие уравнения реакций азидного СВС нитрида алюминия.
- 2. В результате термодинамических расчетов с применением компьютерной программы «Тhermo» получены значения адиабатических температур реакций азидного СВС в пределах от 1130 до 2934 К, что свидетельствует о способности к самостоятельному горению выбранных составов исходных смесей при использовании всех алюмосодержащих галоидных солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆ и (NH₄)₃AlF₆. Равновесный состав продуктов всех реакций показывает полное образование целевого продукта нитрида алюминия.
- 3. Экспериментально установлено, что при использовании каждой из трех галоидных солей порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде (менее 100 нм) только в двойных смесях «алюмосодержащий галогенид азид натрия», то есть в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия в исходной смеси порошков. Однако в этом случае промытые продукты горения содержат большое количество примеси водонерастворимой соли криолита Na₃AlF₆: 61 масс. % при использовании соли (NH₄)₃AlF₆, 35 масс. % при использовании соли Na₃AlF₆, 29 масс. % при использовании соли K₃AlF₆ (вместе с примесью 50 масс. % Al₂O₃ в последнем случае, обусловленной наличием этой примеси Al₂O₃ в составе исходной соли K₃AlF₆).
- 4. Установлено, что в случае каждой из трех галоидных солей при добавлении порошка Al в исходную смесь «алюмосодержащий галогенид азид натрия алюминий» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание

примеси криолита Na₃AlF₆ в продуктах горения уменьшается, но размер синтезируемых при этом частиц AlN существенно возрастает, в результате чего синтезируемый порошок нитрида алюминия переходит из категории наноразмерного в категорию субмикронного с размером частиц от 100 до 400 нм. В ходе эксперимента выявлено, что использование галоидной соли (NH₄)₃AlF₆ с максимальным содержанием энергетической добавки алюминия в исходной смеси позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой 95 масс. %, что значительно лучше, чем при использовании солей Na₃AlF₆ и K₃AlF₆ с максимальным содержанием добавки алюминия, позволяющим синтезировать AlN чистотой 83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно.

- 5. Построена химическая стадийность образования нитрида алюминия при горении в системах «алюмосодержащая галоидная соль азид натрия алюминий». Для всех трех алюмосодержащих галоидных солей (Na₃AlF₆, K₃AlF₆ и (NH₄)₃AlF₆) выявлено значительное отличие найденных экспериментально составов продуктов горения, содержащих примесь соли криолита Na₃AlF₆, от теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль Na₃AlF₆. Это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатических температурах горения, при которых криолит не может существовать, так как он разлагается при температурах выше 1000 °C, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения с образованием криолита из высокотемпературных продуктов горения при температурах ниже 1000 °C.
- 6. Впервые исследована возможность применения трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава AlN+35%Na₃AlF₆ в расплав алюминия и его сплавов для получения литых алюмоматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода: 0,035 масс. % при использовании нанопорошковой псевдолигатуры Cu-4%(AlN+35%Na₃AlF₆); 1,0 масс. % при использовании композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса KCl·MgCl₂ с нанопорошком (AlN+35%Na₃AlF₆); 4,0 масс. % при введении

AlN+35%Na₃AlF₆ в расплав в твердожидком состоянии. Показано, что соль криолита Na₃AlF₆ выполняет при вводе в расплав функцию флюса, удаляется из расплава и в конечный состав алюмоматричного композита не входит, не загрязняет его.

7. Выявлено, что полученные литые алюмоматричные композиты, армированные наночастицами нитрида алюминия марки СВС-Аз, имеют повышенные значения механических свойств (твердости, прочности при растяжении и относительного удлинения) по сравнению с матричными сплавами соответственно: на 35, 36 и 14 % у композита Al-1,2%Cu-0,035%AlN; на 25, 44 и 53 % у композита AMr6+1,0%AlN; на 22.8, 20.0 и 78.8 % у композита AM5-4,0%AlN. Таким образом, синтезированные высокодисперсные порошки нитрида алюминия могут быть успешно использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. Киев: Наукова думка. 1969. 380 с.
- 2. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.С. Бартницкая и др. М.: Металлургия. 1985. 244 с.
- 3. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Т.Я. Косолапова. М.: Металлургия. 1986. 928 с.
- 4. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. М.: Металлургия. 1976. 560 с.
- 5. Самсонов, Г.В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. Киев: Наукова думка. 1978. 320 с.
- 6. Елагин, А.А. Нитрид алюминия. Способы получения / А.А. Елагин, А.Р. Шишкин, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов // Новые огнеупоры. 2012. № 11. С. 57-67.
- 7. Елагин, А.А. Нитрид алюминия. Способы получения / А.А. Елагин, Р.А. Шишкин, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов // Новые огнеупоры. 2013. № 1. С. 49-55.
- 8. Амосов, А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров. М.: Машиностроение-1. 2007. 526 с.
- 9. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. М.: Машиностроение-1. 2007. 567 с.
- 10. Amosov, A.P. Nitride nanopowders by azide SHS technology / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, L.A. Kondrat'eva, I.A. Kerson, // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2017. Vol. 26, No 1. P. 11-21.
- 11. Nersisyan, H.H. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives / H.H. Nersisyan,

- J. H. Lee, J.-R. Ding, K.-S. Kim, K.V. Manukyan, A.S. Mukasyan // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. Vol. 63, P. 79-118.
- 12. Бичуров, Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: монография / Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова, Ю.В. Титова. М.: Машиностроение, 2012. 519 с.
- 13. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид. М.: Изд. дом МИСиС. 2011. 377 с.
- 14. Bichurov, G.V. «Halides in SHS Azide Technology of Nitrides Obtaining» in Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications, edited by A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2015, P. 229-263.
- 15. Косолапов, В.Т. Синтез нитридов алюминия, титана, циркония и гафния в режиме горения / В.Т. Косолапов, В.В. Шмельков, А.Ф. Левашев, Ю.М. Марков // Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1978. С. 129-130.
- 16. Прокудина, В.К. Получение нитрида алюминия марки СВС и высокоплотной керамики на его основе / В.К. Прокудина, Т.В. Шестакова, И.П. Боровинская // Проблемы технологического горения: Материалы Третьей всесоюзной конференции по технологическому горению, (Москва, 17-20 ноября 1981 г.). Москва. 1981. Т. 2. С. 5-8.
- 17. Закоржевский, В.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+AlN / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова // Неорганические материалы. -2002. -№ 11. T. 38. C. 1340-1350.
- 18. Дьячков, Л.Г. Плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении / Л.Г. Дьячков, Л.А. Жиляков, А.В. Костановский // Техническая физика. -2000. -№ 7. T. 70. C. 115-117.
- 19. Борец-Первак, И.Ю. Лазерное плавление нитридов алюминия, кремния и бора / И.Ю. Борец-Первак // Квантовая электроника. 1997. № 3. Т. 24. С. 265-268.

- 20. Грабис, Я.П. Физико-химические свойства тонкодисперсного композиционного порошка нитридов титана и алюминия / Я.П. Грабис, И.П. Убеле, А.А. Кузюкевич // Известия АН Латв. ССР. Серия «Химия». 1982. N 3. С.279-282.
- 21. Закоржевский, В.В. Синтез субмикронных частиц AlN в режиме горения / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская // Неорганические материалы. 2015. № 6. Т. 51. С. 628-633.
- 22. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1-st Edition, Editors / I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, A.S. Mukasyan, A. Rogachev //Elsevier. Amsterdam, Netherlands. 2017. 436 p.
- 23. Palmero, P. Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods / P. Palmero // Nanomaterials, 2015. Vol. 5, P. 656-696.
- 24. Madan, A. Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN/TiN Superlattices / A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett // Physical Review Letters 1997. №78 P. 1743.
- 25. Курдюмов, В.А. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора / В.А. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. Киев: Наукова думка. 1979. 188 с.
- 26. Pierson, H.O. Composition and structure of aluminum nitride // Covalent Nitrides: Properties and General Characteristics. In Handbook of Refractory Carbides and Nitrides . New York: H.O. Pierson Noyes Publications. 1996. P. 237-239.
- 27. Petrov, I. Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction / Petrov I., Mojab E., Powell R.C., Greene J.E., Hultman L., Sundgren J.-E. // Applied Physics Letters. 1992. Vol. 60. P. 2491-2493.
- 28. Xia, Q. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition / Xia, Q., Xia H., Ruoff A.L. // Journal of Applied Physics. 1993. Vol. 73. No 12. P. 8198-8200.
- 29. Wang, J. Synthesis of Cubic Aluminum Nitride by Carbothermal Nitridation Reaction / J. Wang, W.L. Wang, P.D. Ding, Y.X. Yang, L. Fang, J. Esteve, M.C. Polo // Diamond and Related Materials. 1999. Vol. 8. No 7. P. 1342-1344.

- 30. Siegel, A. Abinitio calculation of structural phase transitions in AlN crystal / A. Siegel, K. Parlinski, U. Wdowik // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2006. Vol. 74. P. 1-6.
- 31. Cristensen, N.E. Calculated structural phase transitions of aluminium nitride under pressure / N.E. Cristensen, I. Gorczyca // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 1992. Vol. 47. P. 4307-4314.
- 32. Gorczyca, I. High pressure phase transition in aluminium nitride / I.Gorczyca, N.E.Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski // Solid State Communications. 1991. Vol. 79. P. 1033-1034.
- 33. Saib, S. Structural properties of AlN from first principles calculations / S. Saib, N. Bouarissa // European Physical Journal B. 2005. Vol. 47. P. 379-383.
- 34. Zhang, R.F. Mechanism of the B3 to B1 transformation in cubic AlN under uniaxial stress / R.F. Zhang, S.H. Sheng, S.Veprek // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2007. Vol. 76. P. 1-5.
- 35. Vyas, V. Compton Profile Study of Aluminium Nitride / V.Vyas, Yogesh Chandra Sharma, Vinod Purvia, Dr. N.L. Heda // Zeitschrift fur Naturforschung. 2007. Vol. 62(12). P. 703-710.
- 36. Андреева, Т.В. Диэлектрики и полупроводники / Т.В. Андреева, Ю.М. Горячев. Киев: Вища школа. –1974. Вып. 6. С. 101-103.
- 37. Болгар, А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко. Киев: Наукова думка. –1980. 282 с.
- 38. Антипов, А.А. Новые направления развития технологии производства ультрафиолетовых светодиодов / А.А. Антипов, И.С. Бараш, В.Т. Бублик, С.Ю. Курин, Ю.Н. Макаров, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Д. Роенков, Т.Ю. Чемекова, К.Д. Щербачев, Х. Хелава // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. − 2012. − № 1. − С. 52-56.
- 39. Гран, Л.Д. Физико-химические свойства и основные методы получения нитрида алюминия / Л.Д. Гран, Л.Д. Сабанова. М.: ОНТИ Гиредмет. 1970. 32 с.

- 40. Андреева, Т.В. Теплофизика высоких температур / Т.В. Андреева, В.К. Казаков, А.А. Рогозинская. М.: Металлургия. 1964. 829 с.
- 41. Титова, Ю.В. Сравнительный анализ методов получения нитрида алюминия / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова, А.В. Попова // Материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 31 октября 2 ноября. 2011 г. С. 158-159.
- 42. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий: учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2015. 136 с.
- 43. Norberto, Labradora Synthesis of AlN nanopowder coated with a thin layer of C, using a thermal plasma reactor / Norberto Labradora, Delia Gutiérre-Campos, Olivier Rapaud, Hélène Ageorges, Alexandre Maitre // Ceramics International. 2019. Vol. 45. P. 11677-11685.
- 44. Da, Zhang High purity and good dispersity AlN nanoparticles synthesized by an arc discharge with assistance of direct nitridation / Da Zhang, Gopalakrishnan Mylsamy, Xixian Yang, Zhipeng Xie, Xiankai Su, Feng Liang, Bin Yang, Yongnian Dai. // Ceramics International. 2019. Vol. 45. P. 14568-14575.
- 45. Ким, А.Э., Синтез нанопорошка нитрида алюминия в индуктивносвязанной азотной плазме / Н.Е. Озерской, Б.С. Ермаков, А.А. Попович // Научнотехнические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25. N = 4. C. 116-123.
- 46. Елагин, А.А. Механизм процесса и технология газофазного синтеза нитрида алюминия / А.А. Елагин, А.Р. Шишкин, Ю.Д. Афонин, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. Режим доступа: www.science-education.ru/109-9147.
- 47. Елагин А.А. Разработка усовершенствованной технологии получения нитрида алюминия: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Елагин Андрей Александрович. Екатеринбург. 2013. 151 с.
- 48. Кудякова, В.С. Газофазный синтез гексагональной и кубической фаз нитрида алюминия метод и его преимущества / В.С. Кудякова, В.В. Банников,

- А.А. Елагин, Р.А. Шишкин, М.В. Баранов, А.Р. Бекетов // Письма в Журнал технической физики. -2016.-42(5).-C.74-80.
- 49. Ильин, А.П. Синтез нитридосодержащих керамических материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошкообразными веществами: учеб. пособие / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, А.П. Астанкова // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2008. 214 с.
- 50. Patent US 5246683. Process for producing small particles of aluminum nitride and particles so-produced / Luc Parent, Mukesh Jain // 2.10.1992.
- 51. Патент SU1654258A1. Способ получения ультрадисперсного AlN / A. А. Михайленко, Ю. Г. Гогоци, О. К. Руденко // 07.06.1991.
- 52. Shinji, H. The formation of AlN during carbothermic reduction of Al_2O_3 in a stream of nitrogen / H. Shinji, M. Tetsuya, I. Tsutomu // J. Jap. Inst. Metals. 1989. Vol. $30. N_2 10. P. 1035-1040$.
- 53. Заявка № 1275413, Япония, МКИ5, C01B21/072 / Получение порошка AlN / Т. Хисао, С. Хитоюки, Я. Акира // 06.11.1989.
- 54. O'Donnel, R.G. The mechanism of the conversion of Al_2O_3 into AlN by carbothermal synthesis / R.G. O'Donnel, B. Trygy // Micron. 1994. Vol. 25. N_2 6. P. 575-579.
- 55. Qing, He Mechanism and kinetics of combustion-carbothermal synthesis of AlN nanopowders / Qing He, Mingli Qin, Min Huang, Aimin Chu, Huifeng Lu, Pengqi Chen, Hao Wang, Xuanhui Qu // Ceramics International. 2017. Vol. 43. P. 8755-8762.
- 56. Lefort, P. Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al_2O_3 in a flowing N_2 atmosphere / P. Lefort, M. Billy // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76. P. 2295-2299.
- 57. Lefort, P. Formation of aluminium carbide by carbothermal reduction of alumina: role of the gaseous aluminium phase / P. Lefort, D. Tetard, P. Tristant, // J. Eur. Ceram. Soc. 1993. Vol. 12. P. 123-129.
- 58. Chen, H.K. Mechanism of the reduction of carbon/alumina powder mixture in a flowing nitrogen stream / H.K. Chen, J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 1352-1357.

- 59. Chen, H.K. Kinetics of the reduction of carbon/alumina powder mixture in a flowing nitrogen stream / H.K. Chen, C.L. Lin // J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1753-1756.
- 60. Sakai, T. Aluminum nitride synthesized by reduction and nitridation of alumina / T. Sakai, M. Iwata // Yogyo Kyokaishi. 1973. Vol. 82. P. 181-183.
- 61. Qing, He. Synthesis of highly sinterable AlN nanopowders through sol-gel route by reduction-nitridation in ammonia / Qing, He, Min Huang, Haoyang Wu, Huifeng Lu, Hao Wang, Xiaodong Mu, Yuelong Wang, Xuanhui Qu // Ceramics International. 2019. Vol. 45. P. 14568-14575.
- 62. Qin, M.L. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor / M.L. Qin, X.L. Du, Z.X. Li, I.S. Humail, X.H. Qu // Mater. Res. Bull. 2008. Vol. 43. P. 2954-2960.
- 63. Qin, M.L. Influence of carbon on the synthesis of AlN powder from combustion synthesis precursors / M.L. Qin, X.L. Du, J. Wang, I.S. Humail, X.H. Qu // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 795-799.
- 64. Chu, A.M. Effect of urea on the size and morphology of AlN nanoparticles synthesized from combustion synthesis precursors / Chu, M.L. Qin, B.R. Jia, H.F. Lu, X.H. Qu, // J. Alloy. Comp. 2012. Vol. 530. P. 144-151.
- 65. Chu, A.M. Effect of aluminum source on the synthesis of AlN powders from combustion synthesis precursors / A.M. Chu, M.L. Qin, B.R. Jia, H.F. Lu, X.B. He, X.H. Qu // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 2475-2479.
- 66. He, Q. Mechanism and kinetics of combustion-carbothermal synthesis of AlN nanopowders / Q. He, M.L. Qin, M. Huang, A.M. Chu, H.F. Lu, P.Q. Chen, H. Wang, X.H. Qu, // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 8755-8762.
- 67. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / [Ю.А. Бирюков, В.М. Бузник, Г.Е. Дунаевский и др.; под ред. В.М. Бузника]; Том. гос. ун-т. Томск: Издательство научно-технической литературы. 2009. 192 с.

- 68. Kotov, Yu.A. Production of Nanometer-Sized AlN powders by the Exploding Wire Method // Yu.A. Kotov, O.M. Samatov // J. NanoStructured Materials. –1999. Vol. 12. P. 119-122.
- 69. Бекетов, И.В. Получение нанопорошка нитрида алюминия методом электрического взрыва проволоки / И.В. Бекетов, Ю.А. Котов, Е.И. Азаркевич // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» (13-16 марта 2007 года, Новосибирск). 2007 С. 109.
- 70. Ильин, А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете/ А.П. Ильин. Известия Томского политехнического университета. 2003. T.306. N 1. C. 133-139.
- 71. Мостовщиков, А.В. Закономерности физико-химических процессов в дисперсных металлах, подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, и их структурно-энергетическое состояние: дисс. ... докт. техн. наук: 02.00.04 / Мостовщиков Андрей Владимирович. Томск., 2020. 277 с.
- 72. Толбанова, Л.О. Синтез керамических нитрид содержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Мо и порошком Ст.: Дис. ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Толбанова Людмила Олеговна. Томск, 2007. 175 с.
- 73. Ильин, А.П. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2008. Т. 313, № 3. С. 19-24.
- 74. Роот, Л.О. Синтез нитрида алюминия сжиганием в воздухе нанопорошка алюминия с добавками молибдата и вольфрамата натрия / Л.О. Роот, А.П. Ильин, Т.В. Коновчук // Фундаментальные исследования. 2013. № 11-2. С. 192-196.
- 75. Мержанов, А.Г. 40 лет СВС: счастливая судьба научного открытия / А.Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН. 2007. 211 с.
- 76. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов: монография / А.Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН. 1999. 512 с.

- 77. Мержанов, А.Г. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ю.Е. Володин // Доклады Ан СССР. $1972. T.\ 206. N \le 4. C.\ 905-908.$
- 78. Мержанов, А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии / А.Г. Мержанов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1975. 290 с.
- 79. Gorshkov, V.A. Compact aluminum oxynitride based ceramic obtained by the SHS-metallurgy method / V.A. Gorshkov, P.A. Miloserdov, V. I. Yukhvid, N. V. Sachkova, E. G. Grigor'ev, N. A. Rubinkovskii, A. G. Zholnin // Glass and Ceramics. − 2017. − T. 74. − № 5-6. − C. 199-203.
- 80. Юхвид, В.И. Глава 14. Получение новых керамических композиционных материалов методами СВС-металлургии / В.И. Юхвид, B.H. // Технологическое В.А. Горшков, Санин горение. Коллективная монография. – 2018. – С. 350-371.
- 81. Мержанов А.Г., Твердопламенное горение: Монография.- Черноголовка: ИСМАН. – 2000. – 240 с.
- 82. Закоржевский, В.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+AlN / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова // Неорганические материалы. -2002. Т. 38. № 11. С. 1340-1350.
- 83. Патент № 2091300 РФ. Способ получения нитрида алюминия / А.Г. Мержанов, И.П Боровинская, В.В. Закоржевский, Л.П. Савенкова, Т.И. Игнатьева // 27.09.1997.
- 84. А.с. № 658084 СССР. Способ получения нитридов тугоплавких элементов / В.Т. Косолапов, В.В. Шмельков, А.Ф. Левашев, А.Г. Мержанов, 1978.
- 85. Амосов, А.П. Порошки керамические СВС-Аз / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, А.Г. Макаренко, Ю.М. Марков // Справочник «Нанотехнические разработки в области СВС». Черноголовка: ИСМАН. 1999. С. 140-142.
- 86. Amosov, A.P. Azides as reagents in SHS processes / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, N.F. Bolshova, et al. // International Journal SelfPropagating High-Temperature Synthesis. 1992. Vol. 1, № 2. P. 239-245

- 87. Косолапов, В.Т. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов и карбонитридов с применением твердых азотирующих реагентов / В.Т. Косолапов, А.Ф. Левашев, Г.В. Бичуров, Ю.М. Марков // Сверхтвердые материалы. Киев: Наукова думка. 1982. С. 9-11.
- 88. Патент 2163181 РФ, B22F9/16, C04B35/58. Способ получения порошковых композиций на основе нитридов элементов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Н.В. Космачева, Д.В. Трусов // 20.02.2001.
- 89. Патент 2256604 РФ, C01B21/076. Способ получения нитридов металлов / А.П. Амосов, ГВ. Бичуров, Ю.М. Марков, Д.В. Трусов, Н.В. Космачева, Д.А. Майдан // 20.07.2005.
- 90. Holt, J.B. Exothermic process yields refractory nitride materials / J.B. Holt // Ind. Res. Dev. 1983. Vol. 25 (4). P. 88-91.
- 91. Holt, J.B. Combustion synthesis of transition metal nitrides / J.B. Holt, D.D. Kingman // Mater. Sci. Rep. 1984. Vol. 17. P. 167-175.
 - 92. Holt, J.B. Synthesis of refractory materials / J.B. Holt // US Patent. 1983.
- 93. Munir, Z.A. The combustion synthesis of refractory nitrides / Z.A. Munir, J.B. Holt //J. Mater. Sci. 1987. Vol.22. P. 710-714.
- 94. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // Известия вузов. Цветная металлургия. $-2006. N \cdot 5. C. 9-22.$
- 95. Бичуров, Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей: дисс. ... докт. техн. наук: 01.04.17 / Бичуров Георгий Владимирович. Самара: СамГТУ, 2003.- 250 с.
- 96. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитрида алюминия и карбида кремния с применением азида натрия и галоидных солей: дисс. ... канд. техн. наук: 01.04.17 / Титова Юлия Владимировна. Самара, 2013. 215 с.

- 97. Титова, Ю.В. Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN марки CBC-A3 / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Шоломова // Известия Самарского научного центра РАН. 2017. T.19. № 1(3). C. 523-528.
- 98. Titova, Yu.V. Self-propagating high-temperature synthesis of nanostructured AlN powder with the use of AlF₃ and NaN₃ / Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.V. Sholomova, D.Yu. Aleksandrov, A.V. Khisamutdinova // Materials of the XI international scientific and practical conference «Conduct of modern science 2015», Volume 24. Sheffield. Science and education LTD. November 30 December 7, 2015. pp. 80-82.
- 99. Titova, Yu.V Preparation of aluminum nitride nanopowder using SHS azide technology / Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.V. Sholomova, D.Yu. Aleksandrov, A.V. Khisamutdinova // Materials of the XI international scientific and practical conference «Fundament and applied science 2015», Vol. 14. Sheffield. Science and education LTD. October 30 November 7. 2015. pp. 87-93.
- 100. Титова, Ю.В. Получение порошка нитрида алюминия методом СВС-Аз с использованием азида натрия и галоидной соли алюминия / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова, Г. В. Бичуров А.В. Попова // Актуальные вопросы современной техники и технологии. Сборник докладов VI-й Международной научной конференции. 28 января 2012 г., Липецк. С. 135-138.
- 101. Шоломова, А. В. Получение нитрида алюминия по азидной технологии СВС / А.В. Шоломова, Г.В Бичуров // «Будущее машиностроения России» Восьмая Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов (Москва, сентябрь 2015 г.). С. 307-311.
- 102. Попова, А.В. Исследование возможности синтеза нанопорошка нитрида алюминия методом СВС-Аз / Попова А.В., Титова Ю.В. // XXXVIII Самарская областная студенческая научная конференция. 10-20 апреля 2012 г., Самара. С. 209-210.
- 103. Кондратьева, Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -AlN, Si_3N_4 -BN, AlN-

- BN, AlN-TiN, BN-TiN с применением азида натрия и галоидных солей: дисс. ... докт. техн. наук: 01.04.17 / Кондратьева Людмила Александровна Самара, 2018. 881 с.
- 104. Москалюк, В. А. Электрические свойства нитрида алюминия в сильном поле / В.А. Москалюк, М.Г. Овчарук // Электроника и связь. Тематический впуск «Электроника и нанотехнологии». 2010. С. 38-41.
- 105. Лебедев, М.В. Особенности изготовления металлокерамических узлов с высокотемпературными диэлектрическими материалами / М.В. Лебедев, М.А. Павлова, Ю.М. Мушкаренко // Электронная техника, Сер. 1. СВЧ-техника. 2008. Вып. 1 (94). С. 8-13.
- 106. Kainer, K.U., Metal Matrix Composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering / K.U. Kainer // Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. P. 86-99.
- 107. Adebisi, A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis / A.A. Adebisi, M.A. Maleque, M.M. Rahman // Int. J. of Autom. & Mech. Eng. 2011. P. 471-480.
- 108. Титова, Ю.В. Отработка режимов получения методом СВС нанопорошка нитрида алюминия для модифицирования алюминиевых сплавов / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова // «Новая наука: проблемы и перспективы» Международная научно-практическая конференция. (г. Стерлитамак, 04 марта 2016 г.) С. 236-241.
- 109. Singh, H. An overview of metal matrix composite: processing and SiC based mechanical properties / H. Singh, Sarabjit, N. Jit, A.K. Tyagi // J. of Eng. Research & Studies, II. 2011. P. 72-78.
- 110. Rana, R.S., Review of recent studies in Al matrix composites / R.S. Rana, R. Purohit, S. Das // Int. J. of Sci. & Eng. Research. 2012. Vol. 3 (6). P. 1-16.
- 111. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C, Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Mater. Research. 2009. Vol. 12. P. 1-39.

- 112. Casati, R. Metal matrix composites reinforced by nano-particles a review / R, Casati, M. Vedani / Metals. 2014. Vol. 4. P. 65-83.
- 113. Borgonovo, C. Aluminum nanocomposites for elevated temperature applications / C. Borgonovo, D. Apelian, M.M. Makhlouf // JOM. 2011. Vol. 63 (2). P. 57-64.
- 114. Borgonovo, C. Synthesis of Aluminum-Aluminum Nitride Nanocomposites by Gas-Liquid Reactions, a Thesis of PhD, Worcester Polytechnic Institute, 2013.
- 115. Abdoli, H. Evolutions during synthesis of Al-AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying / E. Salahi, H. Farnoush, K. Pourazrang // J. of Alloys and Comp. 2008. Vol. 461. P. 166-172.
- 116. Wang, J. Properties of submicron AlN particulate reinforced aluminum matrix composite / D. Yi, X. Sua, F. Yin, H. Li // Mater. & Design. 2009. Vol. 30. P. 78-81.
- 117. Fogagnolo, J.B. Mechanically alloyed AlN particle-reinforced Al-6061 matrix composites: Powder processing, consolidation and mechanical strength and hardness of the as-extruded materials / J.B. Fogagnolo, M.H. Robert, J.M. Torralba // Mater. Sci. Eng. A. 2006. –Vol. 426. P. 85-94.
- 118. Gajewska, M. Effect of reinforcement particle size on microstructure and mechanical properties of AlZnMgCu/AlN nano-composites produced using mechanical alloying / J. of Alloys and Comp. 2014. Vol. 586. P. 423-427.
- 119. Goujon, C. Solid state sintering and high temperature compression properties of Al-alloy5000/AlN nanocomposites / C. Goujon, P. Goeuriot.// Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 315. P. 180-188.
- 120. Goujon, C. Influence of the content of ceramic phase on the precipitation hardening of Al alloy 7000/AlN nanocomposites / C. Goujon, P. Goeuriot.// Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 399. P. 399-404.
- 121. Mizuuchi, K. Processing and thermal properties of Al/AlN composites in continuous solid–liquid co-existent state by spark plasma sintering / K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, T. Nagaoka, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, Y. Makino, M. Ito // Composites B: Eng. 2012. Vol. 43. P. 1557-1563.

- 122. Daoush, W. An exploratory investigation on the in-situ synthesis of SiC/AlN/Al composites by spark plasma sintering // W.Daoush, A. Francis, Y. Lin, R.German // J. of Alloys and Comp. 2015. Vol. 622. P. 458-462.
- 123. Liu, Z.Y. Powder injection moulding of an Al–AlN metal matrix composite / Z.Y. Liu, D. Kent, G.B. Schaffer // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 513–514. P. 352-356.
- 124. Ye, H.Z. In situ synthesis of AlN particles in Mg–Al alloy by Mg_3N_2 addition / H.Z. Ye, X.Y. Liu, Ben Luan // Mater. Let. -2004. Vol. 58. P. 2361- 2364.
- 125. Daoush, W. An exploratory investigation on the in-situ synthesis of SiC/AlN/Al composites by spark plasma sintering / W. Daoush, A. Francis, Y. Lin, R. German // J. of Alloys and Comp. 2015. Vol. 622. P. 458-462.
- 126. Naranjo, M. Sintering of Al/AlN composite powder obtained by gas—solid reaction milling / M. Naranjo, J.A. Rodriguez, E.J. Herrera // Scripta Mater. 2003. Vol. 49. P. 65-69.
- 127. Balog, M. SAP-like ultrafine-grained Al composites dispersion strengthened with nanometric AlN / Krizik P., Yan M., Simancik F., Schaffer G.B., Qian M. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 588. P. 181-187.
- 128. Balog, M. Nanoscaled Al–AlN composites consolidated by equal channel angular pressing (ECAP) of partially in situ nitrided Al powder / P. Yu, M. Qian, M. Behulova, Sr.P. Svec, R. Cicka // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 562. P. 190-195.
- 129. Sun, J.H. Microstructural and thermochemical properties of Al/AlN/CuAl₂ composite prepared by a combination of combustion synthesis and spark plasma sintering / J.H. Sun, H.H. Nersisyan, H.G. Jung, K.H. Lee, J.H. Lee // Composites A: Appl. Sci. and Manuf. 2012. Vol. 43. P. 1490-1496.
- 130. Fale, S. Nanoindentation studies of ex situ AlN/Al metal matrix nanocomposites / Fale, S., A. Likhite, J. Bhatt // J. of Alloys and Comp. -2014. Vol. 615. P. 392-396.
- 131. Kumar, N.M. An investigation of mechanical properties and material removal rate, tool wear rate in EDM machining process of Al alloy reinforced with

- Si_3N_4 , AlN and ZrB_2 composites / N.M. Kumar, S.S. Kumaran, L.A. Kumaraswamidhas // J. of Alloys and Comp. 2015. P. 318-327.
- 132. Lii, D.F. The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting / D.F. Lii, J.L. Huang, S.T. Chang // J. of Europ. Ceram. Soc. Lii, 2002. P. 253–261.
- 133. Zhang, Q Property characteristics of a AlN_p/Al composite fabricated by squeeze casting technology / Q. Zhang, G. Chen, G. Wu, Z. Xiu, B. Luan // Mater. Let. $-2003. P.\ 1453-1458$.
- 134. Feasibility of aluminium nitride formation in aluminum alloys / Q. Hou, R. Mutharasan, M. Koczak // Mater. Sci. Eng. 1995. P. 121–129.
- 135. Plasma Chem General Catalogue Nanomaterials. [Режим доступа: http://www.plasmachem.com свободный.]
- 136. Amosov, A.P. Application of the nanopowder production of Azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys / A.P. Amosov, Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.A. Ermoshkin, I.Yu. Timoshkin // Rus. J. of Non-Ferr. Metals. (2015). Vol. 56. P. 222-228.
- 137. Krushenko, G.G. The role of nanopowders at formation of structure of aluminum alloys / G.G. Krushenko // Metallurgiya Mashinostroeniya. 2011. P. 20-24.
- 138. Manolov, V.A. Effect of nanopowder inoculants on structure and properties of AlSi7Mg alloy/ V.A. Manolov, A. Cherepanov, R. Lazareva, S. Konstantinova // Liteinoe Proizvodstvo. 2011. P. 17-20.
- 139. Amirkhanlou, S. Synthesis and characterization of 356-SiCp composites by stir casting and compocasting methods / S. Amirkhanlou, B. Niroumand // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. Vol. 20. P. 788-793.
- 140. Крок, Р. Принципы упрочнения в композиционных материалах / Р. Крок, Л. Браутман / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М.: Мир. 1970. С. 13-40.
- 141. Shiganova, L.A. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid

- 142. Titova Yu.V. Self-propagating high-temperature synthesis of nanostructured aluminum nitride powder with the use of aluminum fluoride and sodium azide / Yu.V. Titova, L.A. Shiganova, D.A. Majdan, G.V. Bichurov // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2014. Vol. 55. N 2. P.177-181.
- 143. Ахмедова, Л.Р. Исследование влияния алюмосодержащих галоидных солей на морфологию частиц нитрида алюминия, полученного по азидной технологии СВС / Л.Р. Ахмедова, А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан // Роль и значение науки и техники для развития современного общества: сборник статей Международной научно-практической конференции (26 ноября 2018 г, г. Волгоград). С. 48-52.
- 144. Филов, В.А. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов V-VIII групп: Справочник / В.А. Филов. Л.: Химия. 1989.-592 с.
- 145. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский. Л.-М.: Химия. 1964. Т. 2. 1169 с.
- 146. Никольский, Б. П. Справочник химика / Б.П. Никольский. Л.-М.: Химия. 1965. Т. 3. 1008 с.
- 147. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. М.: Химия. 1973. Т. 1. 688 с.
- 148. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. М.: МИСИС. 1994. 128 с.
- 149. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. М.: Атомиздат. – 1977. – 237 с.
- 150. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Ritveld / J. Appl. Cryst.. 1969. № 2. P. 65-71.
- 151. ГОСТ 9012-59 Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. [Режим доступа: http://gostexpert.ru/gost/gost-9012-59 свободный.]

- 152. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. [Режим доступа: http://gostexpert.ru/gost/gost-1497-84 свободный]
- 153. ГОСТ 20018-74 Металлы. Сплавы твердые спеченные. Метод определение плотности. [Режим доступа: http://gostexpert.ru/gost/gost-20018-74 свободный.]
- 154. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. М.: Изд-во АН СССР. 1947. 150 с.
- 155. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Доклады АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 336-339.
- 156. Mamyan, S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes // Key Engineering Materials. 2002. Vol. 217. P. 1-8.
- 157. Никольский, Б.П. Свойства неорганических и органических соединений: Справочник химика / Б.П. Никольский. М-Л.: Химия. 1964. Т. 2. 1168. 196 с.
- 158. Уварова, И. А. Получение порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз для приготовления композита Al-AlN / И.А. Уварова, А.В. Болоцкая, А.В. Шоломова, Ю.В. Титова // XV Всероссийская с международным участием школа семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 22-24 ноября 2017 г., Черноголовка. 2017, С. 50-53.
- 159. Титова, Ю.В. Исследование влияния давления азота и диаметра образца на параметры синтеза порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, А.В. Шоломова, Г.В. Бичуров // Научно-практический журнал: Современные материалы, техника и технологии. − 2016. − № 3. − С. 139-143.
- 160. Amosov, A.P. Self-Propagating High-Temperature synthesis of an Aluminum Nitride Nanopowder from a $Na_3AlF_6+3NaN_3+nAl$ Powder Mixture / A.P. Amosov, Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.V. Sholomova // Russion Journal of Inorganic Chemistry. 2016, Vol. 61, No. 10, pp. 1225-1234. Амосов, А.П. Само-

- распространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида алюминия из смеси порошков $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + nAl / A.\Pi$. Амосов, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова // Журнал Неорганической Химии. 2016, Т. 61. $Nolemath{\underline{}}$ 10. С. 1282-1291.
- 161. Titova, Yu.V SHS of ultrafine and nanosized powder of aluminum nitride using sodium azide and halide salt (NH₄)₃AlF₆ / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, A.V. Sholomova, A.V. Bolotskaya // Book of Abstracts XIV International symposium on Self-propagating Hihg Temperature Synthesis (September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia). C. 25-28.
- 162. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерного порошка нитрида алюминия с использованием азида натрия и галоидных солей / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова, В.А. Новиков // Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...» 20 21 ноября, 2017, Черноголовка. С. 201-202.
- 163. Шоломова, А.В. Получение наноразмерного порошка AlN из системы «уAl + $(NH_4)_3AlF_6$ + $6NaN_3$ » методом азидного CBC / А.В. Шоломова, Ю.В. Титова // Современные проблемы материаловедения. Сборник научных трудов. II Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция, посвященная 65-летию ЛГТУ (18 февраля 2021 г, г. Липецк). С. 77-82.
- 164. Амосов, А.П., О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов / Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2015. № 1. С. 68-74.
- 165. Chen, H.K. Kinetics of the reduction of carbon/alumina powder mixture in a flowing nitrogen stream / H.K. Chen, C.L. Lin // J. Am. Ceram. Soc. 1994. pp. 1753-1756.
- 166. Riedel, R. Formation and characterization of amorphous aluminum nitride powder and transparent aluminum nitride film by chemical vapor deposition / R. Riedel, K.U. Gaudl // J. Am. Ceram. Soc. 1991. pp. 1331-1334.

- 167. Nickel, K.G. Thermodynamic and Experimental Study of High-Purity Aluminum Nitride Formation from Aluminum Chloride by Chemical Vapor Deposition / K.G. Nickel, R. Riedel, G. Petzow // J. Am. Ceram. Soc. 1989. pp. 1804-1810.
- 168. Park, J.R. Gas-phase synthesis of AlN powders from AlCl₃- NH₃-N₂ / J.R. Park, S.W. Rhee, K.H. Lee // J. Mater. Sci. -1993.-pp. 57-64.
- 169. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева // Москва: Дрофа. 2007. С.637.
- 170. Шоломова, А.В. Химическая стадийность образования нанопорошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС из системы «галоидная соль алюминия азид натрия» / А. В. Шоломова, А.В. Болоцкая, Д.А. Александров // Взаимодействие науки и общества: проблемы и перспективы» Международная практическая конференция. г. Уфа, 01 марта 2016 г. С. 12-15.
- 171. Титова, Ю.В. Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN марки CBC-A3 / Ю. В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Шоломова // Тезисы 1-го международного конгресса, посвященного 75-летию деятельности СГАУ-Самарского университета «Процессы пластического деформирования авиакосмических материалов. Наука, технология, производство («Металлдеформ-2017»)», 2017. С. 229-231.
- 172. Kexin, Chen Combustion synthesis of AlN-SiC solid solution particles / Chen Kexin, Jin Haibo, Zhou Heping, Jose M.F. Ferreira // Journal of the European Ceramic Society. 2000. Vol. 20. pp. 2601-2606.
- 173. Шоломова, А.В., Химическая стадийность образования нитрида алюминия по азидной технологии СВС / А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов // Сборник материалов X Международной школы «Физическое материаловедение» и LXIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (13-17 сентября 2021 г., Тольятти). Тольятти, 2021 г. С. 39-40.

- 174. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко // Самара: СамГТУ. 2008. 175 с.
- 175. Кандалова, Е.Г. In situ технологии получения композита Al-TiC / Е.Г. Кандалова, В.И. Никитин, А.Г. Макаренко, Ли Пыцзе // Вестник СамГТУ, сер. «техн. науки». 2005.- №32.- С.95-101.
- 176. Amosov, A.P. Study of introduction of AlN nanopowder of SHS-Az brand into aluminum melt for ex-situ preparation of composites Al-(1-10%)AlN / A.P. Amosov, Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.A. Kuzina, I.Yu. Timoshkin, A.V. Sholomova, A.V. Bolotskaya // Book of Abstracts XIV International symposium on Self-propagating Hihg Temperature Synthesis (September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia), pp. 29-31.
- 177. Шоломова, А.В. Получение нанокомпозита Al-AlN на основе нанопорошка нитрида алюминия марки СВС-Аз / А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, Д.А Майдан, А.В. Болоцкая // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки. 2016, №4, С. 163-169.
- 178. Titova, Y.V. SHS of aluminium nitride nanopowder and its application for obtaining Al-Cu-AlN cast nanocomposite / Y.V. Titova, A.V. Sholomova, A.A. Kuzina, D.A.Maidan, A.P. Amosov // IOP Conf.Series: Material Science and Engineering, 2016 (012037). pp. 1-7.
- 179. Болоцкая, А.В. Азидный СВС нанопорошка нитрида алюминия и его применение для получения литого нанокомпозита Al-Cu-AlN / А.В. Болоцкая, А.В. Шоломова, Ю.В. Титова // XIV Всероссийская с международным участием школа семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова. г. Черноголовка, 23-25 ноября 2016 г. С. 50-53.
- 180. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы сплавы будущего: Учебное пособие / Сост. А.Р.Луц, И.А. Галочкина. Самара: Самар. гос. техн. унт. 2013. 82 с.

Приложение 1

Свойства исходных порошков

Характеристика	Азид натрия	Алюминий	Гексафторалюминат натрия	Гексафторалюминат аммония	Гексафторалюминат калия
Внешний вид	белые тригональные кристаллы	серебристые кубические кристаллы	бесцветные кристаллы	бесцветные кубические кристаллы	бесцветные кристаллы
Брутто-формула (система Хилла)	N_3Na	Al	AlF ₆ Na ₃	$H_{12}AlF_6N_3$	AlF_6K_3
Молекулярная масса (в а.е.м.)	65,01	26,98	209,94	195,09	258,27
Температура плавления (в °C)	275	660	1000	126,1	997
Растворимость (в г/100 г или характеристика): аммиак жидкий вода (0 °C) вода (10 °C) вода (20 °C) вода (25 °C) вода (50 °C) вода (100 °C) метанол этанол	легко растворим 38,9 — 40,8 55,3 2,48 (25°C)	не растворим	0,03 0,04 0,04 0,14	1.04	0,09 1,14 0,26 0,46
Плотность (20 °C, Γ /см ³)	1,85	2,699	2,90	1,78	-1,00
Стандартная энтальпия образования ΔН (298 К, кДж/моль)	21,3	0	-3309,5	-3060	-3326
Стандартная энтропия образования S (298 K, Дж/моль·K)	70,5	28,35	283,5	_	284,5

Приложение 2

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов смеси « $Na_3AlF_6+3NaN_3+xAl$ » в зависимости от содержания энергетической добавки алюминия

,	Уравнение реакции	алюминия, х, моль	Георетическая плотность исходной смеси, г/см ³	плотность смеси, г/см ³	Теоретическая масса исходной смеси, г	Количество исходных компонентов при 100% чистоте, %			Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г			Количество исходных компонентов с учетом чистоты, г			Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	ий выход AlN, г	с учетом чистоты, г	летрическое содержание соединении, % мас.
		Содержание	Теоретическая плотнос исходной смеси, г/см ³	Насыпная пл		Al	$\mathrm{Na_3AlF_6}$	NaN_3	Al	$\mathrm{Na_3AlF_6}$	NaN ₃	Al	$\mathrm{Na_3AlF_6}$	NaN_3	Общее колич компонентов	Теоретический	Выход AlN с	Стехиометрическое азота в соединении
1.		0	2,27	0,77	24,60	-	51,85	48,15	-	12,76	11,84	-	12,87	11,98	24,86	2,25	2,52	34,15
2.		1,0	2,30	0,78	24,85	6,25	48,61	45,14	1,55	12,08	11,21	1,56	12,19	11,35	25,10	4,76	4,76	34,15
3.		2,0	2,32	0,79	25,06	11,76	45,75	42,48	2,95	11,47	10,65	2,96	11,57	10,77	25,31	6,78	6,72	34,15
4.	$Na_3AlF_6 + 3NaN_3 +$	3,0	2,34	0,79	25,26	16,67	43,21	40,12	4,21	10,92	10,14	4,23	11,02	10,26	25,50	8,61	8,61	34,15
5.	xAl = (1+x)AlN +	4,0	2,35	0,80	25,44	21,05	40,94	38,01	5,36	10,42	9,67	5,38	10,51	9,79	25,68	10,26	10,26	34,15
6.	$6\text{NaF} + (1/2)(8-x)\text{N}_2$	5,0	2,37	0,81	25,61	25,00	38,89	36,11	6,40	9,96	9,25	6,43	10,05	9,36	25,84	11,77	11,77	34,15
7.		6,0	2,38	0,81	25,76	28,57	37,04	34,39	7,36	9,54	8,86	7,40	9,63	8,96	25,98	13,15	13,15	34,15
8.		7,0	2,39	0,81	25,90	31,82	35,35	32,83	8,24	9,16	8,50	8,28	9,24	8,60	26,12	14,43	14,43	34,15
9.		8,0	2,41	0,82	26,03	34,78	33,82	31,40	9,05	8,80	8,17	9,10	8,88	8,27	26,25	15,60	15,60	34,15

Приложение 3 Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов смеси «K₃AlF₆+3NaN₃+yAl» в зависимости от содержания энергетической добавки алюминия

№ Уравнение п/п реакции	алюминия, х, моль	19 плотность еси, г/см ³	плотность смеси, г/см ³	ия масса (еси, г	Количество исходных компонентов при 100% чистоте, %			Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г			и ком	оличест сходны поненто м чисто	х ов с	Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	ій выход AlN, г	учетом чистоты, г	Стехиометрическое содержание азота в соединении, % мас.	
		Содержание		Насыпная пло	Теоретическая мас исходной смеси, г	Al	$ m K_3AlF_6$	NaN_3	Al	$ m K_3AlF_6$	NaN_3	Al	$ m K_3AlF_6$	NaN_3	Общее колич компонентов	Теоретический выход	Выход AIN с	Стехиометрич в соединении,
1.		0	1,24	0,42	13,35	-	57,00	43,00	-	7,61	5,74	-	7,69	5,81	13,50	11,75	11,75	34,19
2.		1	1,27	0,43	13,66	6,00	54,00	41,00	0,77	7,35	5,54	0,77	7,42	5,61	13,80	12,30	12,30	34,19
3.		2	1,32	0,45	14,31	11,00	51,00	38,00	1,52	7,29	5,49	1,53	7,36	5,55	14,44	12,56	12,56	34,19
4.	$K_3AlF_6 + 3NaN_3 +$	3	1,37	0,46	14,62	15,00	48,00	36,00	2,22	7,07	5,33	2,23	7,14	5,39	14,76	12,84	12,84	34,19
5.	yAl = (1+y)AlN + 3NaF + 3KF +	4	1,39	0,47	14,94	19,00	46,00	35,00	2,88	6,88	5,19	2,89	6,96	5,25	15,10	13,29	13,29	34,19
6.	$(1/2)(8-y)N_2$	5	1,41	0,48	15,26	23,00	44,00	33,00	3,50	6,70	5,05	3,52	6,77	5,11	15,40	13,98	13,98	34,19
7.		6	1,45	0,49	15,57	26,00	42,00	32,00	4,10	6,54	4,91	4,12	6,61	4,97	15,70	14,29	14,29	34,19
8.		7	1,49	0,50	15,89	29,00	40,00	30,00	4,67	6,39	4,82	4,69	6,45	4,88	16,05	14,60	14,60	34,19
9.		8	1,50	0,51	16,21	32,00	39,00	29,00	5,23	6,26	4,72	5,26	6,32	4,77	16,35	15,04	15,04	34,19

Приложение 4

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов смеси « $(NH_4)_3AlF_6+3NaN_3+zAl$ » в зависимости от содержания энергетической добавки алюминия

1 , 1 -	Уравнение реакции	Содержание алюминия, х, моль	г плотность си, г/см ³	Насыпная плотность смеси, г/см ³	Георетическая масса исходной смеси, г	Количество исходных компонентов при 100% чистоте, %			Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г			Количество исходных компонентов с учетом чистоты, г			Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	й выход AlN, г	учетом чистоты, г	Стехиометрическое содержание азота в соединении, % мас.
			Георетическая плотность исходной смеси, г/см ³			Al	$(\mathrm{NH_4})_3\mathrm{AlF}_6$	NaN_3	Al	(NH ₄) ₃ AlF ₆	NaN_3	Al	(NH ₄) ₃ AlF ₆	NaN_3	Общее количес компонентов с	Теоретический выход	Выход AIN с у	Стехиометрич в соединении,
1.		0	1,82	0,62	46,75	-	33,33	66,67	-	15,58	31,16	-	15,74	31,53	47,27	3,31	3,28	50,26
2.		2	1,87	0,64	48,06	8,45	30,52	61,03	4,06	14,67	29,33	4,08	14,82	29,68	48,58	9,35	9,27	46,01
3.		4	1,92	0,65	49,24	15,58	28,14	56,28	7,67	13,85	27,71	7,71	13,99	28,04	49,74	14,71	14,58	42,42
4.		6	1,96	0,67	50,29	21,69	26,10	52,21	10,91	13,13	26,25	10,96	13,26	26,56	50,78	19,51	19,34	39,36
5.	$(NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3 +$	8	2,00	0,68	51,23	26,97	24,34	48,69	13,81	12,47	24,94	13,88	12,60	25,24	51,72	23,83	23,61	36,70
6.	$zAl = (1+z)AlN + 6NaF + 6H_2$	10	2,03	0,69	52,08	31,58	22,81	45,61	16,45	11,88	23,76	16,53	12,00	24,04	52,57	27,73	27,48	34,39
7.	$+(1/2)(20-z)N_2$	12	2,06	0,70	52,86	35,64	21,45	42,90	18,84	11,34	22,68	18,94	11,45	22,95	53,34	31,28	30,99	32,34
8.		14	2,09	0,71	53,57	39,25	20,25	40,50	21,03	10,85	21,70	21,13	10,96	21,95	54,04	34,51	34,20	30,53
9.		16	2,12	0,72	54,22	42,48	19,17	38,35	23,03	10,40	20,79	23,15	10,50	21,04	54,69	37,48	37,14	28,91
10.		18	2,14	0,73	54,82	45,38	18,21	36,41	24,88	9,98	19,96	25,00	10,08	20,20	55,28	40,21	39,85	27,45
11.		20	2,16	0,73	55,37	48,00	17,33	34,67	26,58	9,60	19,20	26,71	9,70	19,42	55,83	42,73	42,35	26,13



АКТ

использования материалов диссертационной работы

Шоломовой Анны Владимировны

Настоящим актом подтверждается, что порошок нитрида алюминия состава «AlN+35%Na₃AlF₆», синтезированный Шоломовой А.В. был использован для получения компактных керамических длинномерных материалов состава TiB/Ti, модифицированных малыми добавками нитрида алюминия (3 и 5 масс. %), методом CBC-экструзии.

По результатам проведенных экспериментов в Лаборатории пластического деформирования материалов, была показана перспективность применения синтезированных высокодисперсных порошков нитрида алюминия марки СВС-Аз в качестве модификаторов, при получении керамических длинномерных материалов методом СВС-экструзии.

Заведующий лаборатории пластического деформирования материалов, д.ф.-м.н., профессор

Научный сотрудник лаборатории пластического деформирования материалов, к.т.н. А.М. Столин

М.В. Михеев



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)



AKT

использования материалов диссертационной работы Шоломовой Анны Владимировны

Настоящим актом подтверждается, что в 2016-2021 г.г. в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета были получены опытные партии алюмоматричных композитов, армированных нанопорошком нитрида алюминия марки СВС-Аз, полученным Шоломовой А.В.

Композиты Al-1,2%Cu-0,035%AlN, получаемые с использованием нанопорошковой псевдолигатуры Cu-4%(AlN+35%Na₃AlF₆), характеризуются механическими свойствами заметно выше, чем у чистого алюминия. Твердость (HB) увеличивается на 35,0 %, предел прочности ($\sigma_{\rm B}$) на 36,0 %, относительное удлинение (δ) на 14,0 % относительно свойств не модифицированного сплава.

Композиты АМг6+0,1%AlN и АМг6+1,0%AlN, получаемые с использованием композиционной лигатуры в результате сплавления флюса $KCl\cdot MgCl_2$ с нанопорошком (AlN+35%Na₃AlF₆), обладают повышенной твердостью на 5,0 % и 25,0 % соответственно, пределом прочности на 20,0 % и 44,0 %, относительным удлинением на 33,0 % и 53,0 % относительно свойств не модифицированного сплава.

Композиты AM5-1%AlN и AM5-4%AlN, получаемые методом «ввод в твердо-жидкий расплав», характеризуются увеличением твердости (HB) на 12,8 % и 22,8 % соответственно, предела прочности ($\sigma_{\rm B}$) на 8,8 % и 20,0 %, относительным удлинением (δ) на 46,0 % и 78,8 % относительно свойств не модифицированного сплава.

Синтезированные порошки нитрида алюминия марки СВС-Аз являются эффективными армирующими частицами для литейных алюминиевых сплавов.

Заведующий кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии», руководитель ЦЛТ СамГТУ, д.т.н., профессор

В.И. Никитин

САМАРСКИЙ

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по учебной работе
вмарского государственного
технического университета,
д.п.н., профессор
О.В. Юсупова

АКТ

внедрения материалов диссертационной работы Шоломовой Анны Владимировны в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсного порошка нитрида алюминия с использованием азида натрия и галоидных солей Na₃AlF₆, K₃AlF₆, (NH₄)₃AlF₆» Шоломовой Анны Владимировны используются в учебном процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ) в рамках бакалавров по направлению 22.03.01 – Материаловедение и подготовки материалов, профиль «Материаловедение и технология новых технологии материалов» и магистров по направлению 22.04.01 – Материаловедение и магистерская технологии материалов, программа «Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых композиционных наноматериалов и нанопокрытий». Полученные теоретические и экспериментальные данные методики, разработанные диссертации, лабораторных занятий используются при проведении лекционных И дисциплинам:

- Процессы получения наноматериалов;
- Свойства и применение наноматериалов;
- Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Результаты экспериментальных исследований были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ, д.т.н.

К.В. Никитин

Заведующий кафедрой

«Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», д.ф.-м.н.

184