

*На правах рукописи*



**Шоломова Анна Владимировна**

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$**

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

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

**Самара - 2021**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

Научный руководитель: **Амосов Александр Петрович**  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мостовщиков Андрей Владимирович**  
доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии

**Камынина Ольга Константиновна**  
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовых кристаллов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

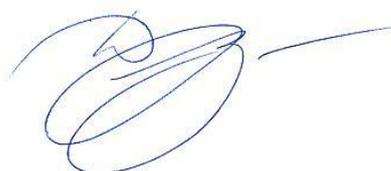
Защита состоится: «20» декабря 2021 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.377.01 (Д 212.217.01) при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и на сайте <http://d21221701.samgtu.ru/>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять, по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.377.01 (Д 212.217.01), тел. (846) 242-27-76, e-mail: [mtm.samgtu@mail.ru](mailto:mtm.samgtu@mail.ru)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.377.01 (Д 212.217.01),  
кандидат технических наук, доцент



Майдан

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

В настоящее время нитрид алюминия является привлекательным 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 в 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 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.

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 и с алюмокерамическими 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 частиц и вызывает сильную агломерацию порошка, препятствуя его получению в высокодисперсном состоянии. Известно получение порошка AlN путем парофазной реакции между аммиаком и хлоридом алюминия с использованием азота в качестве газа-носителя, что позволяет избегать дополнительной стадии измельчения, но обычно получаемый высокодисперсный порошок AlN содержит хлорид аммония в качестве побочного продукта. Нитрид алюминия может быть синтезирован в реакции алюминия с мочевиной. Также используются процессы ионного или плазменно-дугового испарения с дорогим и сложным оборудованием и реагированием алюминия с аммиаком или газообразным азотом в экстремальных условиях. Перечисленные методы могут давать хорошие результаты, но по причине высокой стоимости не используются для массового производства высокодисперсных порошков AlN. В настоящее время на рынке представлены, например, нанопорошки нитрида

алюминия, получаемые по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза, стоимость которых составляет около 2000 Евро за 1 кг.

Также не решена проблема организации производства алюмоматричных нанокompозитов Al-AlN не только из-за высокой стоимости армирующего нанопорошка AlN, но и отсутствия подходящих методов ввода этого нанопорошка в расплав алюминия, позволяющих усвоить и равномерно 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.

Таким образом, актуальной остается задача по организации производства высокодисперсного субмикронного и наноразмерного порошка AlN 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, высоким скоростям горения, использованию недорогих исходных реагентов, применению простого малогабаритного оборудования. Для решения задачи получения высокодисперсного порошка AlN 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 СВС-Аз основана на использовании азида натрия  $\text{NaN}_3$  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 KF, 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  $\text{AlF}_3$  – 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  $\text{NaF}$  образуется большое количество (до 35 масс. %) другого побочного продукта – водонерастворимой соли криолита – гексафторалюмината натрия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , который является трудно удаляемым и загрязняет синтезируемый нанопорошок  $\text{AlN}$ . 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 АМКМ. Таким образом, при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов, его не нужно очищать от криолита, 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  $\text{AlN}$  в расплав алюминия и способствуют их равномерному распределению при получении АМКМ.

**Цель работы:** исследование закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка  $\text{AlN}$  с использованием азидов натрия и алюмосодержащих галоидных солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 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  $\text{AlN}$  в расплав алюминия для получения дисперсно армированных композитов  $\text{Al-AlN}$  с максимальным содержанием армирующей фазы  $\text{AlN}$ .

Для достижения поставленной цели решались 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 СВС-Аз.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС использованы три алюмосодержащие галоидные соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , от теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . При рассмотрении химической стадийности процесса СВС-Аз 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 ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода. Показано, что соль криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  выполняет при вводе в расплав функцию флюса, удаляется из расплава и в конечный состав алюмоматричного композита не входит, не загрязняя его.

### **Практическая значимость работы:**

1. Определены параметры процесса и характеристики продукта азидного СВС при использовании трех новых алюмосодержащих галоидных солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  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  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  (83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно).

4. Продемонстрировано применение трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов и установлено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы  $\text{AlN}$  в случае каждого метода: 0,035 масс. % при использовании нанопорошковой псевдолигатуры  $\text{Cu}-4\%(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ ; 1,0 масс. % при использовании композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$  с нанопорошком  $(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ ; 4,0 масс. % при введении  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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 алюминиевых сплавов и армирующих фаз 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 технологии материалов» и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии 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, дисперсно армированных нитридом алюминия марки СВС-Аз.

**Соответствие паспорту заявленной специальности.** Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности

1.3.17. (01.04.17) Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (технические науки) по пунктам 7 и 8:

7. Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения.

8. Процессы аналогии горения, детонации и взрыва; взаимодействие волн горения и взрывчатого превращения со средой, объектами и веществами; явления, порождаемые горением и взрывчатым превращением; процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для производства энергии, работы, получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты термодинамических расчетов адиабатических температур и состава продуктов реакций для синтеза нитрида алюминия с использованием алюмосодержащих галоидных солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и азид натрия.

2. Экспериментально определенные составы исходных смесей порошков и условия проведения процесса СВС с использованием алюмосодержащих галоидных солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и азид 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  $\text{AlN}$  в расплав алюминия и его сплавов для получения дисперсно армированных композитов  $\text{Al-AlN}$  с максимальным содержанием армирующей фазы  $\text{AlN}$ .

6. Результаты исследования фазового состава, микроструктуры и свойств полученных алюмоматричных композитов  $\text{Al-AlN}$ .

**Достоверность полученных результатов.**

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

#### **Апробация результатов 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 специалистов «Будущее машиностроения России», 2015 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 High-Temperature Synthesis, September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia; Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию 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.

**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.

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

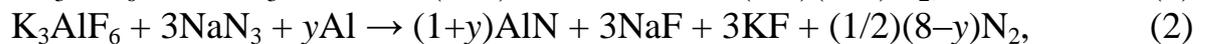
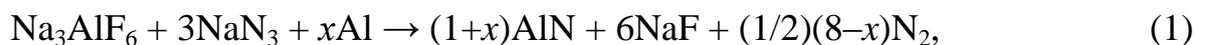
**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 180 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах и содержит 99 рисунков, 17 таблиц и приложений на 6 страницах.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований. Представлены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика диссертационной работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Изложены физико-химические свойства, методы получения и области применения нитрида алюминия. Проанализированы преимущества и недостатки известных технологий получения нитрида алюминия. Более детально рассмотрен классический процесс СВС как основной процесс получения нитридов. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах СВС твердых азотсодержащих соединений, в частности, азидов натрия и галоидных солей (СВС-Аз), для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия за счет реализации невысоких температур горения, образования большого количества газообразных продуктов и отсутствия фильтрационных затруднений. Представлен анализ литературных данных по существующим традиционным способам получения литых композиционных материалов на алюминиевой матрице, показано влияние высокодисперсных армирующих тугоплавких частиц нитрида алюминия на улучшение механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов.

**Во второй главе** проводился выбор систем, предназначенных для синтеза нано- и субмикронного порошка AlN. Для проведения исследований обоснованы составы исходных смесей при использовании трех новых (не AlF<sub>3</sub>) алюмосодержащих галоидных солей (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) и составлены соответствующие уравнения реакций азидного СВС нитрида алюминия:



где  $x, y$  — 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — число молей энергетической добавки алюминия для повышения энергетики системы, температуры реакций и уменьшения содержания побочных водонерастворимых солей. Значение 8 молей алюминия является максимальным, при котором алюминий полностью поглощает активный атомарный азот, выделяемый при разложении азидов 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.



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 азидов натрия.

Выбраны методики, приборы и оборудование, предназначенные для синтеза и исследования синтезированного нитрида алюминия. Изучение процесса синтеза AlN по технологии СВС-Аз, измерение линейных скоростей и температур горения проводились на лабораторной установке СВС-Аз, основным элементом которой являлся лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л. Температура и скорость горения определялись термометрическим методом с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20. Регистрация температуры и скорости горения осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя, подсоединенного к компьютеру. Определены методы исследования продуктов синтеза: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава (автоматизированный рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA фирмы «Thermo Scientific»); растровая электронная микроскопия для определения морфологии и размера частиц порошка (растровый электронный микроскоп JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol 6390A), энергодисперсионный анализ для определения элементного состава (растровый электронный микроскоп JSM-6390A фирмы «Jeol» с использованием приставки энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Jeol JED-2000).

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 СВС-Аз. Приведены методики определения структуры и свойств полученных образцов композитов Al-Al.

**В третьей главе** содержатся результаты термодинамического анализа возможности реализации процесса азидного СВС и образования нитрида алюминия в режиме горения в исследуемых системах. Термодинамический анализ проводился с помощью компьютерной программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН). Были построены зависимости адиабатических температур и энтальпии продуктов реакции, а также равновесного состава продуктов реакции от содержания алюминия в исходной смеси реагентов (шихте) согласно уравнениям (1) – (3).

На рисунке 1 приведены расчетные результаты термодинамического анализа горения смеси  $\langle \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + x\text{Al} \rangle$ . Видно, что с увеличением содержания Al, адиабатическая температура возрастает с 1269 до 2934 К. Энтальпия реакции тоже растет по абсолютному значению с -107 до -2651 кДж. Учитывая, что AlN начинает образовываться при температуре 720 °С, можно сделать вывод о том, что при сжигании всех предложенных смесей с  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  возможно образование целевого продукта – нитрида алюминия.

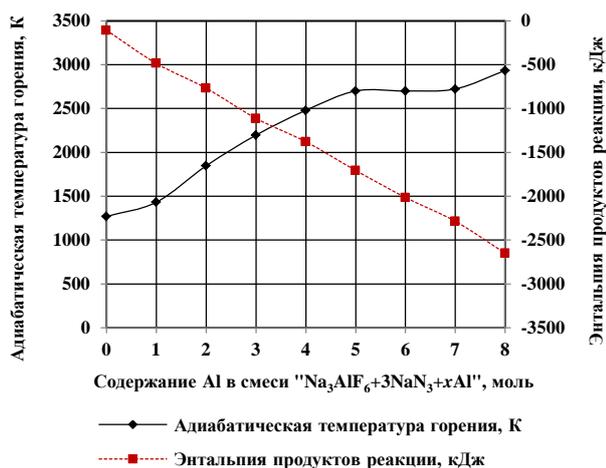


Рисунок 1 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+x\text{Al}$ »

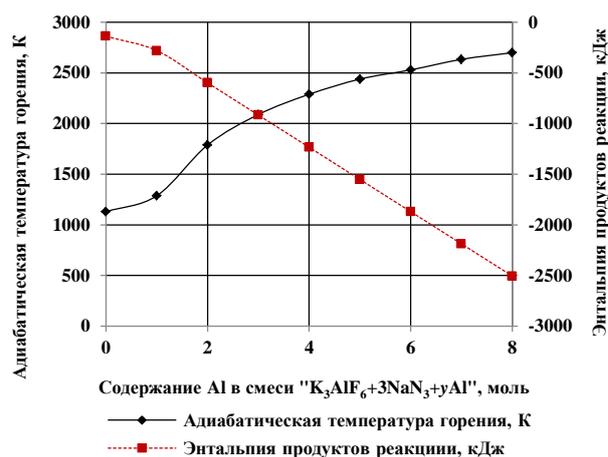


Рисунок 2 – Зависимость температуры и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+y\text{Al}$ »

В случаях использования в исходных смесях реагентов солей  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  (рисунок 2) и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (рисунок 3) адиабатические температуры находятся в пределах от 1130 до 2700 К и от 1257 до 2857 К соответственно, что свидетельствует о способности к самостоятельному горению и этих составов исходных смесей. Из термодинамических расчетов также следует, что равновесный состав продуктов химического взаимодействия реагентов в исходных смесях всех реакций (1) – (3) показывает полное образование целевого продукта – нитрида алюминия.

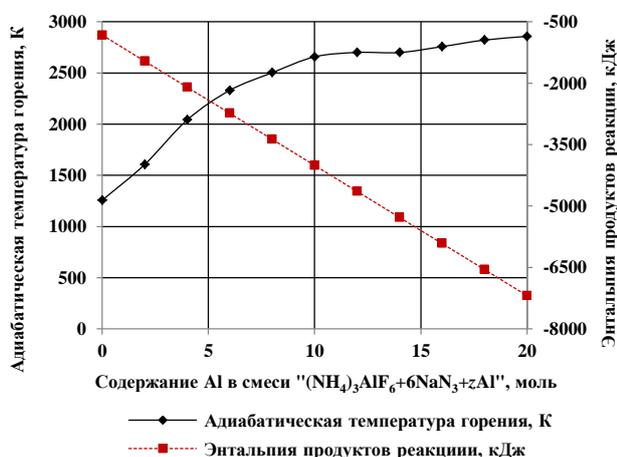


Рисунок 3 – Зависимость температуры и энтальпии продуктов реакции от содержания алюминия в смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+z\text{Al}$ »

исследования зависимости температуры ( $T_f$ ) и скорости горения ( $U_f$ ) от содержания алюминия в смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+x\text{Al}$ ». С увеличением содержания алюминия до 8 молей наблюдается повышение температуры и скорости горения с 950 до 2100 °С 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.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей горения азидных систем (1) – (3) и синтеза нитрида алюминия. Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 45 мм при насыпной относительной плотности 0,34-0,40 и давлении внешнего азота в реакторе 4 МПа. Размер частиц исходных порошковых реагентов составлял менее 40 мкм.

На рисунке 4 представлены результаты экспериментального

Заметно меньшие значения экспериментально найденных температур при большом содержании алюминия объясняются большими теплотерями из волны горения и разложением AlN при температурах выше 2200 °C.

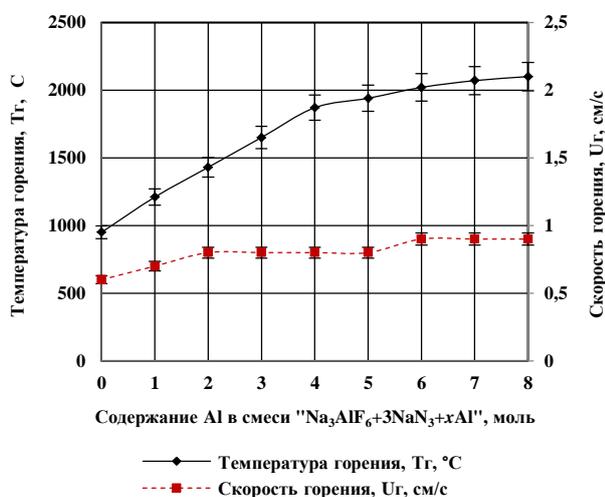


Рисунок 4 – Зависимость температуры ( $T_g$ ) и скорости горения ( $U_g$ ) от содержания алюминия в смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+x\text{Al}$ »

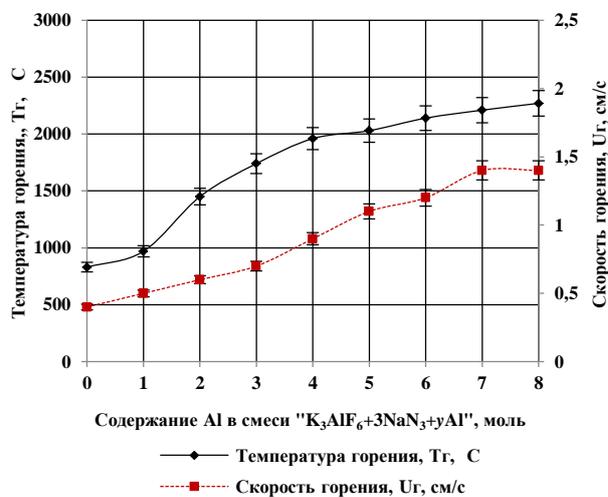


Рисунок 5 – Зависимость температуры ( $T_g$ ) и скорости горения ( $U_g$ ) от содержания алюминия в смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+y\text{Al}$ »

При горении смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+y\text{Al}$  с увеличением добавки алюминия до 8 молей (рисунок 5) 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).

На рисунке 6 видно, что при горении смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3+z\text{Al}$ » с увеличением добавки алюминия до 20 молей температура и скорость горения

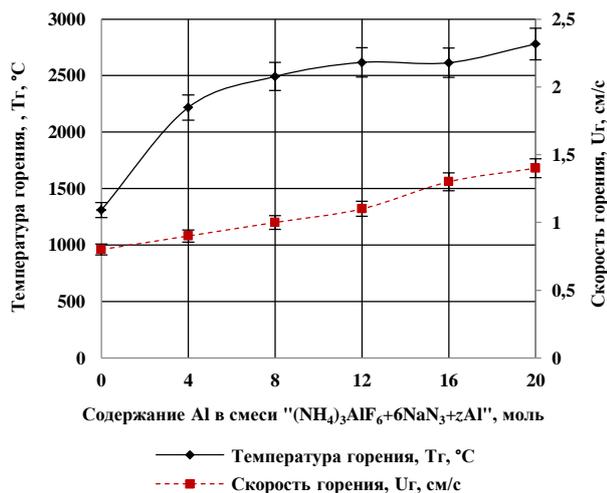


Рисунок 6 – Зависимость температуры ( $T_g$ ) и скорости горения ( $U_g$ ) от содержания алюминия в смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3+z\text{Al}$ »

повышаются с 1310 до 2780 °C и с 0,80 до 1,40 см/с соответственно, что выше результатов термодинамических расчетов адиабатической температуры (1257-2857 К). Видимо, расчет по программе «Thermo» не очень точно описывает реакции при горении смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3+z\text{Al}$ ». Таким образом, состав смеси исходных компонентов оказывает большое влияние на температуру горения, максимальная температура наблюдается для смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3+20\text{Al}$ », а минимальная для смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3$ ».

Результаты рентгенофазового, микроструктурного и энергодисперсионного анализов промытых продуктов горения двойной смеси

« $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3$ » без добавки алюминия свидетельствуют о том, что конечный продукт состоит из двух фаз:  $\text{AlN}$  – 65,0 масс. % и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 35,0 масс. %. При этом целевой продукт синтеза  $\text{AlN}$  представляет собой равноосные наночастицы размером от 80 до 100 нм, собранные в агломераты. При добавлении порошка  $\text{Al}$  и горении смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+x\text{Al}$ », температура горения, скорость горения и выход целевого продукта  $\text{AlN}$  увеличиваются, а содержание примеси  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в продуктах горения уменьшается до значений:  $\text{AlN}$  – 83,5 масс. %,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 16,5 масс. % при  $x = 8$  моль. Но при этом размер синтезируемых частиц  $\text{AlN}$  существенно возрастает, и в результате синтезируемый порошок нитрида алюминия переходит из категории наноразмерного в категорию субмикронного с размером частиц 120-400 нм.

Промытый продукт горения двойной смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3$ » состоит из трех фаз:  $\text{AlN}$  – 21,0 масс. %,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 29,0 масс. % и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50,0 масс. %. Присутствие оксида алюминия в продукте горения объясняется его наличием в составе исходной соли гексафторалюмината калия  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ . При добавлении порошка  $\text{Al}$  и горении смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+y\text{Al}$ » температура горения, скорость горения и выход целевого продукта  $\text{AlN}$  увеличиваются, а содержание примесей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в конечном продукте уменьшается до значений:  $\text{AlN}$  – 44,0 масс. %,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 11,0 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 45,0 масс. %, при  $y = 8$  моль. При добавлении  $\text{Al}$  продукт синтеза представляет собой равноосные частицы размером 120-400 нм, объединенные в агломераты.

При использовании комплексной галоидной соли  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  состав синтезированного продукта сильно зависит от содержания энергетической добавки порошка  $\text{Al}$  в смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+6\text{NaN}_3+z\text{Al}$ ». В отсутствие добавки  $\text{Al}$  промытые продукты горения состоят из фаз:  $\text{AlN}$  – 39,0 масс. %,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 61,0 масс. % и представляют собой агломераты равноосных наночастиц размером около 100 нм. При содержании  $\text{Al}$  в шихте в количестве 10 молей, продукт горения ( $\text{AlN}$  – 80,5 масс. %,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 19,5 масс. %) представляет собой субмикронные частицы с формой, близкой к сферической, и диаметром 200-400 нм. При увеличении содержания  $\text{Al}$  до 20 молей, нитрид алюминия ( $\text{AlN}$  – 95,0 масс.%,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 5,0 масс. %) синтезируется в виде субмикронных волокон диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм.

Таким образом, использование галоидной соли  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  в азидном СВС позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс.%, что значительно лучше, чем в случае солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  (83,5 масс. % и 44,0 масс. % соответственно).

**В пятой главе** обсуждена химическая стадийность образования нитрида алюминия при горении в системах «алюмосодержащая галоидная соль – азид натрия – алюминий» для всех трех алюмосодержащих галоидных солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ .

Для установления химической стадийности образования нитридных композиций в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 600-700 °С. Метод закалки СВС-волны

основан на резком сбросе давления азота в реакторе с 4 МПа до 0,1-0,2 МПа в процессе синтеза. После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов построена химическая стадийность образования нитрида алюминия из смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + 8\text{Al}$ »:

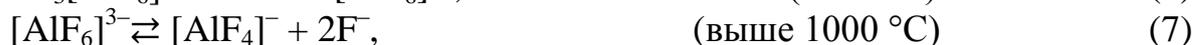
Сначала при температуре 400 °С происходит разложение азиды натрия:



Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре 800 °С и скорость процесса определяется скоростью диффузии азота через слой образовавшегося нитрида:



Температура плавления гексафторалюмината натрия составляет 1000 °С (с разложением), следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям:



При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия:



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



В этой реакции связывается лишь часть фторида натрия, который образовался из атомов натрия, возникших при разложении азиды натрия и гексафторалюмината натрия по реакциям (4) и (6). В связи с этим в остывших продуктах горения присутствует и NaF.

Химическая стадийность образования нитрида алюминия из смеси « $\text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + 8\text{Al}$ » выглядит следующим образом:

При температуре 400 °С происходит разложение азиды натрия:

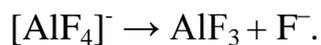


Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре 800 °С и приводит к образованию нитрида алюминия:



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





При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия:



При взаимодействии калия с фтором образуется фторид калия:



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



Далее приведена химическая стадийность образования нитрида алюминия из смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3 + 8\text{Al}$ »:

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



Фторид аммония разлагается при температуре выше  $238^\circ\text{C}$ :



При температуре  $440^\circ\text{C}$  происходит разложение азидов натрия:



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



Взаимодействие алюминия с азотом начинается при температуре  $800^\circ\text{C}$  и приводит к образованию нитрида алюминия:



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



Взаимодействие алюминия с аммиаком, в зависимости от чистоты и дисперсности порошка, начинается при  $600-800^\circ\text{C}$ , выше  $1000^\circ\text{C}$  степень азотирования достаточно велика.

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



Наличие побочной соли водонерастворимого криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в конечном продукте азидного СВС с использованием всех трех солей ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) значительно отличает экспериментально найденные составы продуктов горения от термодинамически рассчитанных теоретических составов конечных продуктов, в которых отсутствует соль  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Такое отличие может быть объяснено тем, что термодинамический расчет показывает состав продуктов горения при адиабатических температурах реакций, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

Температура плавления криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  составляет  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением), поэтому при горении он разлагается по реакциям (6)-(8), что объясняет отсутствие криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в продуктах горения согласно результатам термодинамических расчетов, так как адиабатические температуры значительно выше температуры плавления криолита. При охлаждении продуктов горения при температурах около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в результате взаимодействия высокотемпературных продуктов горения будет происходить обратный процесс образования криолита.

Таким образом, предложенная химическая стадийность образования нитрида алюминия из исходных смесей с использованием солей  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  в режиме горения позволяет объяснить различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения.

**В шестой главе** представлены результаты изготовления литых алюмоматричных композитов, армированных нанопорошком нитрида алюминия состава  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  марки СВС-Аз. Экспериментально было исследовано три специальных метода ввода продукта  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в расплав алюминия или его сплавов и получены следующие результаты с различным содержанием нанопорошка  $\text{AlN}$ , который удалось ввести в состав композитов. В первом методе использовалась нанопорошковая псевдолигатура состава  $\text{Cu}-4\%(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ , полученная прессованием смеси порошка-носителя меди с нанопорошком  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , что позволило ввести  $0,035\%$  нитрида алюминия в расплав чистого алюминия и получить композиционный алюминиевый сплав  $\text{Al}-1,2\%\text{Cu}-0,035\%\text{AlN}$ . Во втором методе использовалась композиционная лигатура, полученная сплавлением флюса  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$  с нанопорошком  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , с помощью которой удалось ввести повышенное количество  $0,1-1,0\%$  нанопорошка армирующей фазы в расплав сплава  $\text{AMg6}$  и получить литые композиционные сплавы  $\text{AMg6}+0,1\%\text{AlN}$  и  $\text{AMg6}+1,0\%\text{AlN}$ . В третьем методе нанопорошок  $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$  вводился в твердожидкий расплав сплава  $\text{AM5}$ , что позволило усвоить  $1,0\%$  и  $4,0\%$   $\text{AlN}$  и получить литые композиционные алюминиевые сплавы  $\text{AM5}-1\%\text{AlN}$  и  $\text{AM5}-4\%\text{AlN}$ . Полученные литые алюмоматричные композиты, армированные наночастицами нитрида алюминия марки СВС-Аз, показали повышенные значения механических свойств (твердости, прочности при растяжении и относительного удлинения) по сравнению с матричными сплавами соответственно: на  $36,0$ ,  $35,0$  и  $14,0\%$  у композита  $\text{Al}-1,2\%\text{Cu}-0,035\%\text{AlN}$ ; на  $25,0$ ,  $44,0$  и  $53,0\%$  у композита  $\text{AMg6}+1,0\%\text{AlN}$ ; на  $22,8$ ,  $20,0$  и  $78,8\%$  у композита  $\text{AM5}-4,0\%\text{AlN}$ . При использовании всех трех методов соль криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  выполняла функцию флюса при вводе нанопорошка  $\text{AlN}$  в расплав, самопроизвольно удалялась из расплава и в конечный состав алюмоматричных композитов не входила.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ . 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 «Thermo» 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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ . Равновесный состав продуктов всех реакций показывает полное образование целевого продукта — нитрида алюминия.

3. Экспериментально установлено, что при использовании каждой из трех галоидных солей порошок  $\text{AlN}$  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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ : 61 масс. % при использовании соли  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 35 масс. % при использовании соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 29 масс. % при использовании соли  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  (вместе с примесью 50 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в последнем случае, обусловленной наличием этой примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе исходной соли  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ).

4. Установлено, что в случае каждой из трех галоидных солей при добавлении порошка  $\text{Al}$  в исходную смесь «алюмосодержащий галогенид – азид натрия – алюминий» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в продуктах горения уменьшается, но размер синтезируемых при этом частиц  $\text{AlN}$  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  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  с максимальным содержанием добавки алюминия, позволяющим синтезировать  $\text{AlN}$  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 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,

$K_3AlF_6$  и  $(NH_4)_3AlF_6$ ) выявлено значительное отличие найденных экспериментально составов продуктов горения, содержащих примесь соли криолита  $Na_3AlF_6$ , от теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль  $Na_3AlF_6$ . 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  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения с образованием криолита из высокотемпературных продуктов горения при температурах ниже  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

6. Впервые исследована возможность применения трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава  $AlN+35\%Na_3AlF_6$  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  $Cu-4\%(AlN+35\%Na_3AlF_6)$ ; 1,0 масс. % при использовании композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса  $KCl \cdot MgCl_2$  с нанопорошком  $(AlN+35\%Na_3AlF_6)$ ; 4,0 масс. % при введении  $AlN+35\%Na_3AlF_6$  в расплав в твердожидком состоянии. Показано, что соль криолита  $Na_3AlF_6$  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 36,0 35,0 и 14,0 % у композита  $Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN$ ; на 25,0, 44,0 и 53,0 % у композита  $AMg6+1,0\%AlN$ ; 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.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях, индексируемых базой Scopus и Web of Science:*

1. 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 // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016, – Vol. 61, – No. 10, – pp. 1225-1234. Амосов, А.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида алюминия из смеси порошков  $Na_3AlF_6 + 3NaN_3 + nAl$  / А.П. Амосов,

Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова // Журнал Неорганической Химии. – 2016, – том 61, – № 10, – С. 1282-1291. (ВАК).

2. Titova, Y.V. Azide 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, – 156 (2016) 012037.– pp. 1-7.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

3. Титова, Ю.В. Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN марки СВС-Аз / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Шоломова // Известия Самарского научного центра РАН, 2017. – № 1 (3). – С. 523-528.

4. Шоломова, А.В. Получение нанокompозита 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.

Публикации в других изданиях:

5. 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.

6. Шоломова, А.В. Получение наноразмерного порошка AlN из системы « $uAl + (NH_4)_3AlF_6 + 6NaN_3$ » методом азидного СВС / 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, Липецк). – Липецк, 2021 г. – С. 77-82.

7. 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., Волгоград). – Волгоград, 2018 г. – С. 48-52.

8. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерного порошка нитрида алюминия с использованием азид натрия и галоидных солей / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова, В.А. Новиков // Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...» (20-21 ноября 2017 г., Черноголовка). – Черноголовка, 2017 г. – С. 201-202.

9. 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). – Черноголовка, 2017 г. – С. 50-53.

10. Ахмедова, Л.Р. Получение порошка AlN по азидной технологии СВС / Л.Р. Ахмедова, 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). – Черноголовка, 2017 г. –С. 41-44.

11. Титова, Ю.В. Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN марки СВС-Аз / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Шоломова// Процессы пластического деформирования авиакосмических материалов. Наука, технология, производство («Металлдеформ-2017»): Тезисы 1-го международного конгресса, посвященного 75-летию деятельности СГАУ-Самарского университета (4-7 июля 2017 г., Самара). – Самара, 2017 г. – С. 229-231.

12. 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 High Temperature Synthesis (September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia). – Tbilisi, Georgia, 2017 – pp. 29-31.

13. Titova, Yu.V. SHS of ultrafine and nanosized powder of aluminum nitride using sodium azide and halide salt  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, A.V. Sholomova, A.V. Bolotskaya // Book of abstracts XIV International symposium on Self-propagating High Temperature Synthesis (September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia). – Tbilisi, Georgia, 2017 – pp. 25-28.

14. Болоцкая, А.В. Азидный СВС нанопорошка нитрида алюминия и его применение для получения литого нанокompозита 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 (23-25 ноября 2016 г., Черноголовка). – Черноголовка, 2016 г. – С. 50-53.

15. 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. – Курск, 2016 г. – С. 139-143.

16. 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: Материалы Международной практической конференции. – Уфа, 2016 г. – С. 12-15.

17. 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: Материалы международной научно-практической конференции. – Стерлитамак, 2016 г. – С. 236-241.

18. Шоломова, А.В. Получение нитрида алюминия по азидной технологии СВС/ А.В. Шоломова, Г.В. Бичуров // Будущее машиностроения России: Материалы восьмой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. – Москва, 2015 г. – С. 307-311.

19. Шоломова, А.В. Использование энергосберегающей технологии СВС-Аз для получения нанопорошка AlN / А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, Т.Н. Хусаинова // Электротехника. Электротехнология. Энергетика. ЭЭЭ-2015: Материалы VII Международной научной конференции молодых ученых. – Новосибирск, 2015 г. – С.106-108.

20. 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 // Fundament and applied science – 2015: Materials of the XI international scientific and practical conference, 2015. – Volume 14. – pp. 87- 93.

21. Titova, Yu.V., Self-propagating high-temperature synthesis of nanostructured AlN powder with the use of AlF<sub>3</sub> and NaN<sub>3</sub> / Titova Yu.V, Maidan D.A., Sholomova A.V., Aleksandrov D.Yu., Khisamutdinova A.V. // Conduct of modern science – 2015: Materials of the XI international scientific and practical conference, 2015. – Volume 24. – pp. 80-82.

22. Попова, А.В. (Шоломова, А.В.) Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида алюминия / А.В. Попова (А.В. Шоломова), Ю.В. Титова // Студенчество в науке - инновационный потенциал будущего: Материалы первой международной студенческой научно-практической конференции. – Набережные-Челны, 2013 г. – С. 312.

23. Титова, Ю.В. Получение нитрида алюминия и композиции на его основе в режиме СВС-Аз / Ю.В. Титова, А.В. Попова (А.В. Шоломова), Т.Н. Хусаинова // Актуальные вопросы современной техники и технологии: Материалы VIII Международной научной конференции. (21 апреля 2012 г., Липецк). – Липецк, 2012 г. – С. 156-157.

24. Попова, А.В. (Шоломова, А.В.) Исследование возможности получения нанопорошка нитрида алюминия с использованием азиды натрия и галоидной соли алюминия методом СВС / А.В. Попова (А.В. Шоломова), Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова // Поколение будущего: взгляд молодых ученых: Материалы Международной молодежной научной конференции (14-20 ноября 2012 г., Курск). – Курск, 2012 г. – С. 139-142.

25. Попова, А.В. (Шоломова, А.В.) Разработка способа получения нановолокон нитрида алюминия в режиме СВС-Аз / А.В. Попова (А.В. Шоломова), Ю.В. Титова // Студенчество в науке – инновационный потенциал будущего: Материалы V Всероссийской студенческой научно-практической конференции. (13 апреля 2012 г., Набережные челны). – Набережные челны, 2012 г. – С. 74-77.

26. Попова, А.В. (Шоломова, А.В.) Исследование возможности получения нанопорошка нитрида алюминия с использованием азида натрия и галоидной соли алюминия методом СВС / А.В. Попова (А.В. Шоломова), Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова // Высокие технологии в машиностроении: Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием (24-26 октября 2012 г., Самара). – Самара, 2012 г. – С. 103-106.

27. Попова, А.В. (Шоломова, А.В.) Исследование возможности синтеза нанорошка нитрида алюминия методом СВС-Аз/ А.В. Попова (А.В. Шоломова), Ю.В. Титова // XXXVIII Самарская областная студенческая научная конференция (10-20 апреля 2012 г., Самара). – Самара, 2012 г. – С. 209-210.

28. 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 (А.В. Шоломова) // Актуальные вопросы современной техники и технологии: Материалы VI-й Международной научной конференции (28 января 2012 г., Липецк). – Липецк, 2012 г. – С. 135-138.

29. Титова, Ю.В. Исследование возможности получения наноструктурированного порошка нитрида алюминия в системе «азид натрия - фторид алюминия»/ Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова, А.В. Попова (А.В. Шоломова) // Современные техника и технологии: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (9-13 апреля 2012 г., Томск). – Томск, 2012 г. – С. 213-214.

30. Титова, Ю.В. Сравнительный анализ методов получения нитрида алюминия / Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова, А.В. Попова (А.В. Шоломова) // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: Материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции (31 октября – 2 ноября 2011 г., Тамбов). – Тамбов, 2011 г. – С. 158-159.

Автореферат отпечатан с разрешения  
диссертационного совета 24.2.377.01 (Д 212.217.01)  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
(протокол № 5 от 18 октября 2021 г.)

Заказ № \_\_\_\_\_. Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус.