

Абзалов Данил Илдусович

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ  
ОКСИНИТРИДА МАГНИЯ-АЛЮМИНИЯ И  
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

**Научный руководитель**      **Акопджанян Тигран Гагикович**  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник ИСМАН

**Официальные оппоненты**      **Амосов Александр Петрович**  
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий  
кафедрой металловедения, порошковая металлургия,  
наноматериалы, Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования Самарский  
государственный технический университет, г. Самара

**Салганский Евгений Александрович**  
доктор физико-математических наук, ведущий научный  
сотрудник лаборатории горения в высокоскоростных потоках,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической  
физики и медицинской химии Российской академии наук,  
г. Черноголовка

**Ведущая организация**      Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова**  
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится « 28 » октября 2026 года в 10.00 на заседании диссертационного  
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[https://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/abzalov-d/abzalov.pdf](https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/abzalov-d/abzalov.pdf)

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)  
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна  
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
К.Т.Н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Создание прозрачных керамических материалов является одной из наиболее важных задач современного материаловедения. Исследования по данному направлению интенсивно проводятся во всех промышленно развитых странах.

Данный класс материалов преодолевает фундаментальные ограничения традиционных оптических изделий (таких как стекло и монокристаллы):

- Классические оптические стекла обладают низкой прочностью, теплопроводностью и термостойкостью. В условиях резких перепадов температур или давления обычное стекло трескается и разрушается. Стекло обладает низкой устойчивостью к механическим повреждениям и ударам;
- Монокристаллы обладают таким существенным недостатком, как сложность выращивания крупных и однородных изделий – это крайне дорогой, энергоемкий и медленный процесс. Часто невозможно получить кристаллы большой формы без дефектов. Также стоит отметить невозможность получения монокристаллических изделий из азотсодержащих соединений на данном этапе развития науки и техники.

Прозрачная керамика обладает комбинацией свойств, недоступных для традиционных прозрачных материалов: высокая прочность, твердость, теплопроводность, устойчивость к термическим и механическим ударам. Прозрачную керамику можно создавать в виде изделий сложной формы и больших размеров. Кроме того, процесс производства менее сложен и энергозатратен, чем выращивание монокристаллов.

Благодаря такому сочетанию свойств, прозрачная керамика находит применение в различных областях науки и техники. Данные материалы используются в области лазерной техники, оптоэлектроники и аэрокосмической промышленности.

Одним из перспективных материалов для создания прозрачной керамики является оксинитрид магния-алюминия ( $\text{MgAlON}$ ). Сочетание широкого спектра пропускания (от УФ- до ИК-диапазона), исключительной термомеханической стабильности, высокой твердости и прочности, выводит  $\text{MgAlON}$  в ряд приоритетных объектов исследований в области новых керамических материалов.

Для синтеза порошка  $\text{MgAlON}$  используются различные методы, наиболее распространенными являются: прямая твердофазная реакция при печном нагреве без воздействия давления в среде азота, и карботермическое восстановление оксида алюминия в среде азота в присутствии оксида магния. Однако традиционные методы синтеза порошков обладают рядом существенных недостатков: большие времена выдержки при высоких температурах, а также использование крупногабаритного и сложного оборудования, что приводит к значительным капитальным расходам и энергозатратам.

Поэтому поиск эффективных методов синтеза порошковых материалов для прозрачной керамики продолжает оставаться одной из приоритетных задач современного материаловедения.

В данной работе для получения порошкового материала на основе оксинитрида магния-алюминия предлагается использование метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Актуальность использования данного метода связана с его преимуществами перед традиционными методами синтеза: небольшие энергозатраты (процесс синтеза протекает за несколько минут за счет энергии химической реакции), возможность получения высокочистых продуктов, использование малогабаритного и простого оборудования.

Таким образом, СВС представляет собой не просто альтернативу, а энерго- и ресурсосберегающую технологию для получения перспективных порошковых материалов.

**Целью работы** является разработка метода синтеза порошков оксинитрида магния-алюминия ( $\text{MgAlON}$ ), консолидация их в плотные прозрачные керамики, а также исследование теплофизических и механических свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное и теоретическое исследование макрокинетических параметров горения смесей  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$  в присутствии порошкового окислителя при синтезе  $\text{MgAlON}$  в газообразном азоте.
2. Изучение зависимости фазового состава и структуры продуктов горения от состава реакционных смесей и начальных условий синтеза.
3. Определение оптимальных условий синтеза порошкового сырья для получения керамики на основе оксинитрида магния-алюминия ( $\text{MgAlON}$ ).
4. Исследование процессов спекания и консолидации полученных порошков оксинитрида магния-алюминия, определение влияния температуры изотермической выдержки на светопропускание керамического материала.
5. Исследование зависимости температуропроводности, теплопроводности, коэффициента термического расширения, твердости и трещиностойкости от состава полученных материалов.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые разработан способ получения однофазного порошка оксинитрида магния-алюминия различного элементного состава методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и получена прозрачная керамика на основе этих порошков со светопропусканием более 50% в ИК диапазоне.
2. Исследовано влияние начального давления азота на макрокинетические параметры горения смесей  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$  с перхлоратом магния и калия. Установлено, что с увеличением давления азота до 20 МПа растет температура (до 1750 °С) и скорость горения (до 2,5 мм/с), однако дальнейшее увеличение давления приводит к снижению параметров горения, что связано с избыточным содержанием азота в порах образца, поглощающего часть тепла.
3. Установлено влияние реакций азотирования и окисления алюминия на процессы синтеза. Показано, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на горение смесей. Обнаружена корреляция температуры горения с суммарным тепловыделением реакций азотирования и окисления алюминия, что позволяет для заданного значения температуры горения определять состав исходной смеси.
4. Показано, что при использовании перхлората магния температура и скорость горения значительно ниже, чем при использовании перхлората калия (~100 °С и 0,5-1,5 мм/с), что обусловлено гигроскопичностью  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .
5. Установлено, что оптимальная температура спекания (в диапазоне 1830-1930 °С) зависит от элементного состава оксинитрида магния-алюминия и при смещении расчетного состава в сторону алюмомагниевого шпинели (с  $\text{Mg}_{0.28}\text{Al}_{2.92}\text{O}_{3.88}\text{N}_{0.52}$  до  $\text{Mg}_{0.78}\text{Al}_{2.28}\text{O}_{3.96}\text{N}_{0.16}$ ) оптимальная температура спекания снижается.
6. Установлено, что механические и теплофизические свойства существенно зависят от элементного состава оксинитрида магния-алюминия. Смещение расчетного состава оксинитрида магния-алюминия в сторону  $\text{AlON}$  увеличивает твердость (с  $13,6\pm0,5$  до  $15,2\pm0,5$  ГПа) и трещиностойкость (с  $1,9\pm0,2$  до  $2,2\pm0,2$  МПа $\cdot\sqrt{\text{м}}$ ). Смещение элементного состава  $\text{MgAlON}$  в сторону алюмомагниевого шпинели приводит к увеличению теплопроводности (с 11 до 14 Вт $\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  при 25 °С) и коэффициента термического расширения (с  $9,28\pm0,02$  до  $9,64\pm0,02$  КТР $\times 10^6$ ,  $\text{K}^{-1}$  при 700-1000 °С).

#### **Практическая значимость работы**

1. Разработан способ получения однофазных порошков оксинитридов магния-алюминия в

режиме фильтрационного горения порошкообразных реагентов в среде газообразного азота, что обеспечивает научные основы для создания технологии получения порошков  $MgAlON$  в полупромышленных масштабах. Продемонстрирована возможность масштабирования процесса с получением 0,2 кг порошка за один синтез.

2. Разработан способ получения оптически прозрачных керамических материалов (патент РФ на изобретение № 2815897 от 17.05.2023 г.).

3. Установлено влияние элементного состава синтезированных порошков  $MgAlON$  на свойства керамических изделий, а именно на твердость, трещиностойкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения.

4. Установлено, что состав используемых перхлоратов существенно влияет на процессы СВС из-за количества продуктов разложения, в том числе связанной влаги.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Основные результаты исследований процессов горения при синтезе оксинитрида магния-алюминия, а именно влияние реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические параметры горения (температуру и скорость распространения фронта горения), фазовый состав продуктов горения.

2. Результаты исследований влияния состава окислителя на процессы горения (температуру и скорость распространения фронта горения).

3. Закономерности влияния элементного состава порошков оксинитрида магния-алюминия, полученных методом СВС, на механические и теплофизические свойства материала.

4. Закономерности влияния температуры спекания СВС-порошков оксинитрида магния-алюминия различного элементного состава на оптические свойства керамики.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:**

Диссертационная работа «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида магния-алюминия и получение прозрачной керамики на его основе» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (отрасль науки – технические), в частности направлениям исследований:

✓ п. 1. «... поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в условиях статического и динамического сжатия...»;

✓ п. 4. «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

✓ п. 5. «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

#### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2022, 2023, 2024, 2025, ИМЕТ РАН; XXXV Симпозиум «Современная химическая физика, Туапсе 2023 г.; Международная школа-конференция имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, 2023, 2024, НИЯУ МИФИ; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2024, 2025, ННГУ им. Н.И. Лобачевского; X Всероссийская молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути

интеграции» Москва, 2024, ФИЦ ХФ РАН; XVI International Symposium on «Self-propagating High-Temperature Synthesis» (SHS), 2024 in Yerevan, Armenia; Всероссийская научная конференция с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», 2025, Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Горячинск); XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2025, ИОНХ РАН; VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные («высокоэнтропийные») материалы», Москва, 2025.

#### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 14 тезисов в сборниках конференций, получен 1 патент РФ.

#### **Личный вклад автора**

Автором работы проведен литературный обзор по тематике исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи работы. Автор самостоятельно занимался подготовкой исходных смесей порошков, а также проведением экспериментов в СВС-реакторах при различном начальном давлении газа. При непосредственном участии автора получены и проанализированы экспериментальные данные по температурам и скоростям горения порошковых систем  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{KClO}_4$  при различном соотношении исходных компонентов. Изучено влияние реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические параметры горения смесей. Проведены теоретические расчеты адиабатической температуры систем и расчеты тепловыделения химических реакций. При непосредственном участии автора получены прозрачные керамические материалы методом спекания в среде азота. Автор принимал непосредственное участие при написании научных статей в высокорейтинговые журналы и представлял результаты на научных конференциях.

#### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается комплексным и разносторонним подходом к проведению исследования. Повторяемость и воспроизводимость экспериментальных данных свидетельствует о корректности выбранных методик. Согласие с теоретическими расчётами подтверждает надежность и достоверность полученных экспериментальных результатов. Применение современных методов анализа продуктов синтеза обеспечивает высокую точность при определении состава и структуры получаемых материалов. Достоверность также подтверждена публикациями в высокорейтинговых журналах, участием в российских и международных конференциях, а также докладами на научных семинарах.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы и список использованных источников. Общий объем работы составляет 147 страниц, включая 60 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 167 наименований.

#### **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ЛМУ – смесь оксидов лантана, магния и иттрия в пропорциях 1:5:4; КТР – коэффициент термического расширения.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор прозрачных керамических материалов на основе оксинитрида алюминия ( $\text{AlON}$ ), алюмомагниевого шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и оксинитрида магния-алюминия ( $\text{MgAlON}$ ). Подробно рассмотрена история исследований в области прозрачной

керамики, методы синтеза и спекания керамических материалов на основе AlON,  $MgAl_2O_4$  и MgAlON.

**Во второй главе** диссертационной работы указаны исходные материалы, использованные в экспериментах (таблица 1). Описан процесс приготовления исходной шихты, а также представлены схемы экспериментальных установок и методика проведения синтеза.

Таблица 1 – Характеристики исходных реагентов

| Компонент                          | Марка  | Размер частиц, мкм |             | Удельная пов-ть, м <sup>2</sup> /г |
|------------------------------------|--------|--------------------|-------------|------------------------------------|
|                                    |        | до 50 мас.%        | до 90 мас.% |                                    |
| Al                                 | АСД-6  | 4                  | 7           | 2,3                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | Ч.Д.А. | 1,4                | 2,5         | 14                                 |
| MgO                                | Ч.Д.А. | 1,4                | 4           | 14                                 |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Х.Ч.   | -                  | <100        | -                                  |
| KClO <sub>4</sub>                  | Х.Ч.   | -                  | <100        | -                                  |
| N <sub>2</sub> (99.99%)            | ВЧ     | -                  | -           | -                                  |

Для выполнения экспериментов с давлением до 5 МПа использовался реактор СВС, схема которого представлена на рисунке 1. Особенностью данного реактора являются окна, позволяющие делать видеосъемку процессов горения и изучать распространение фронта горения. Для выполнения экспериментов с давлением выше 5 МПа использовался СВС-газостат, схема которого представлена на рисунке 2.

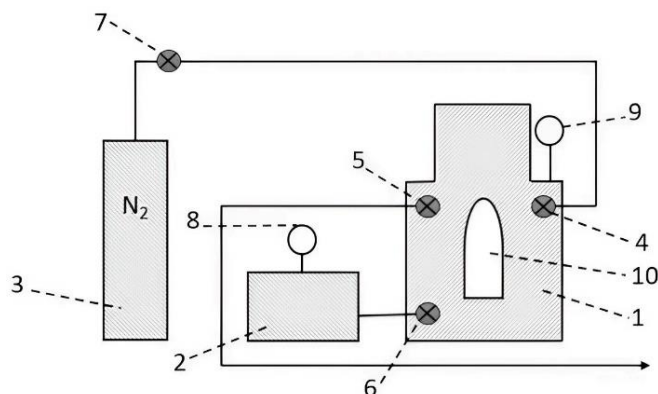


Рисунок 1 – Схема установки с СВС-реактором  
1 – Реактор СВС. 2 – Вакуумный насос. 3 – Баллон с азотом. 4,5,6,7 – Вентили. 8,9 – Манометры. 10 – Наблюдательное окно

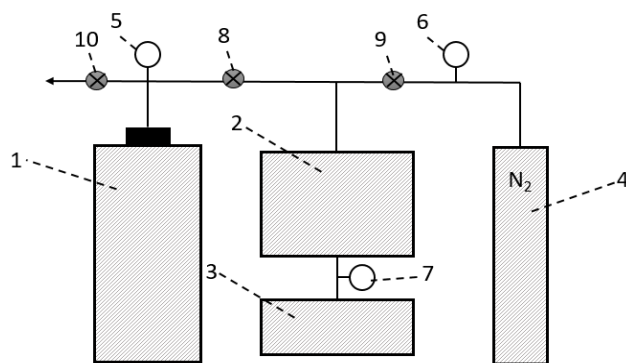


Рисунок 2 – Схема установки с СВС-газостатом  
1 – СВС-газостат. 2 – Мультипликатор. 3 – Насосная станция. 4 – Баллон с азотом. 5,6,7 – Манометры. 8,9,10 – Вентили

На рисунке 3 представлена схема проведения эксперимента. Исходная реакционная смесь, предварительно перемешанная в шаровой мельнице в течение 4 часов, засыпалась в стаканчик из беззольной бумаги высотой 70 мм и диаметров 20 мм. Насыпная плотность составила около 1,1 г/см<sup>3</sup>, а пористость – около 75 %. Для регистрации температуры горения в центре образца устанавливались две вольфрам-рениевые термопары на расстоянии 20 мм друг от друга. Для защиты термопар от разрушения участки, находящиеся в высокотемпературной зоне, покрывали обмазкой на основе нитрида алюминия. Реакция горения инициировалась через нагреваемую электрическим током вольфрамовую спираль, установленную сверху образца.

Оксинитрид магния-алюминия можно представить как непрерывный ряд твердых растворов AlON и  $MgAl_2O_4$ . Состав исходной смеси порошкообразных реагентов рассчитывался из предположения, что в результате реакции азотирования алюминия в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO в продуктах реакции соотношение AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO будет соответствовать содержанию AlON

(состава  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ) и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в оксинитриде магния-алюминия в соответствии с выбранными пропорциями. Однако для получения однофазных порошков в исходную смесь необходимо вводить  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в таких количествах, что тепловыделения от реакции азотирования

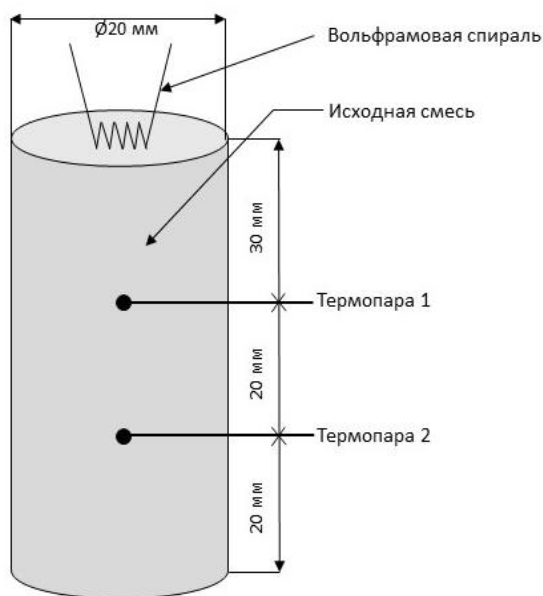
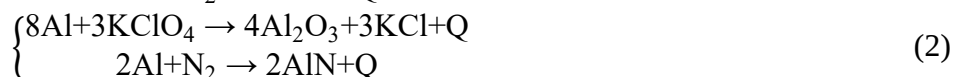
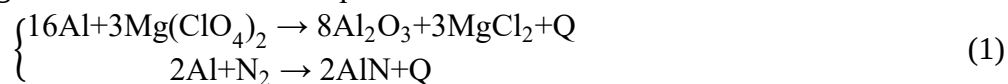


Рисунок 3 – Схема проведения эксперимента

соответствующей доли алюминия недостаточно для обеспечения процесса распространения волны горения. Поэтому использовалась дополнительная высокоэкзотермичная реакция окисления алюминия, в результате которой образовывалась часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве окислителей были использованы порошки  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{KClO}_4$ . Образующийся в реакции окисления оксид алюминия учитывался в расчетах с целью получения рассчитанного соотношения  $\text{AlON}$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в составе  $\text{MgAlON}$ .

В результате, в процессе синтеза оксинитрида магния-алюминия происходят две основные тепловыделяющие реакции: азотирование и окисление алюминия (формула 1 и 2). Оба процесса сопровождаются значительным выделением тепловой энергии, что обеспечивает достижение необходимых температурных условий для формирования целевого продукта.

Регулируя соотношения между исходными компонентами, можно получать  $\text{MgAlON}$  различного состава: ближе к  $\text{AlON}$  или к  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Далее в работе составы обозначены следующим образом: M10, M30, M50 и т.д., где число в названии указывает на расчетное содержание шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в составе оксинитрида магния-алюминия.



Фазовый анализ продуктов горения определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Буревестник, Россия) с применением  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Параметры элементарной ячейки анализируемых фаз были рассчитаны с помощью уточнения рентгенограмм методом Ритвельда с использованием кремния в качестве стандарта. Гранулометрический состав порошков после помола был измерен прибором Микросайзер 201 (ВА ИНСТАЛТ, Россия). Измерения удельной поверхности проводились по многоточечному методу БЭТ. Микроструктуру полученных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой INCA Energy + Analyzer EDS (Oxford Instruments, Великобритания).

Содержание азота в соединениях оценивали с помощью прибора TC-600 (Leco, США) по теплопроводности во время восстановительной плавки в печи сопротивления в потоке гелия.

Перед спеканием полученные порошки измельчались в планетарной мельнице FRITSCH Pulverisette 5/2 (Fritsch, Германия). В порошки до измельчения закладывались спекающие добавки:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{LiF}$  и смесь из  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Y}_2\text{O}_3$  (далее в тексте – LMY). После измельчения порошки сушили при температуре  $80^\circ\text{C}$  и просеивали через сито размером 100 мкм.

Измельченные порошки массой 3,5 грамма подвергали одноосному прессованию в цилиндры диаметром 20 мм под давлением 50 МПа. Спрессованные образцы спекали в среде азота при температурах  $1830^\circ\text{C}$ ,  $1880^\circ\text{C}$  и  $1930^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Полученные плотные керамические материалы были отшлифованы до толщины 1,5 мм и отполированы с двух сторон.

Измерение плотности спеченных образцов проводилось путем гидростатического взвешивания. Светопропускание измеряли инфракрасным спектрометром Vertex 80V (Bruker, США) в диапазоне 1500-6500 нм. Коэффициент температуропроводности и теплопроводности определяли на приборе LFA 447 NANOFLASH (NETZSCH, Германия) на цилиндрических образцах диаметром 12,7 мм и толщиной 1,5 мм в диапазоне температур от 25 до 300 °С. Измерения коэффициента термического расширения проводились на прямоугольных образцах с использованием вертикального dilatометра Linseis L75 (Linseis, Германия) при постоянной скорости нагрева/охлаждения 3 °С/мин в потоке воздуха. Микротвердость (H) и модуль Юнга (E) были определены на твердомере Nanoscan-4D согласно ГОСТ 8.748 – 2011 при нагрузке 0,5 Н, для расчета микротвердости и модуля Юнга использовалось не менее 20 точек на образец. Твердость по Виккерсу (HV<sub>1</sub>) измерялась с помощью твердомера HVS-50 (TimeGroup Inc., Китай) при нагрузке на индентор ≈ 9,8 Н. Трещиностойкость (K<sub>1C</sub>) определялась по методу Пальмквиста. Поскольку длина трещины (с) была больше половины диагонали углубления (d/2) более чем в 2,5 раза, для расчетов использовалась модель Эванса (3):

$$K_{1C} = 0,16 * \left(\frac{d}{2}\right)^2 * c^{\frac{3}{2}} * HV_1 \quad (3)$$

В третьей главе проведено исследование синтеза MgAlON с использованием Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Для определения влияния начального давления реагирующего газа были проведены эксперименты при давлении азота от 5 до 60 МПа. Для экспериментов был использован состав, рассчитанный на получение MgAlON M30 (таблица 2).

Результаты экспериментов отображены на рисунке 4. Согласно полученным данным, начальное давление газа оказывает существенное влияние на кинетику протекания реакций. Согласно расчетам по уравнению состояния идеального газа, необходимое количество азота в порах образца для этих смесей содержится при начальном давлении в 4,7 МПа.

Таблица 2 – Исходный состав смеси, использованной для экспериментов с различным начальным давлением азота: (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

| Состав/ Формула                                                                | Al (I),<br>масс. % | Al (II),<br>масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>масс. % | MgO,<br>масс. % | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>масс. % |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| M30 / Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>2,87</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,48</sub> | 8,6                | 6                   | 68,3                                        | 8,1             | 9                                               |

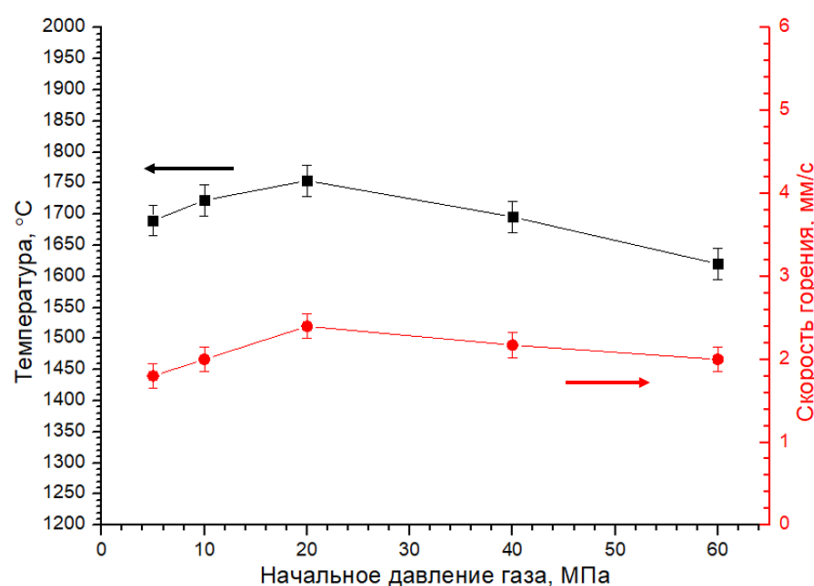


Рисунок 4 – Зависимость температуры и скорости распространения фронта горения от начального давления азота

Однако, экспериментальные данные свидетельствуют о повышении температуры и скорости горения с ростом давления вплоть до 20 МПа. Выделяемый при разложении кислород может создавать избыточное давление в порах образца, тем самым вытесняя азот. Расчеты показали, что если принять во внимание давление кислорода, образующегося в порах образца при разложении перхлората, то суммарное давление в порах будет составлять ~9,4 МПа. Также известно, что температура начала реакции разложения перхлората магния составляет ~250 °С.

Если принять данную температуру за начальную, то расчетное суммарное давление газов составит более 16,8 МПа, что согласуется с экспериментальными данными.

Снижение температуры и скорости горения с увеличением давления свыше 20 МПа связано с тем, что в порах образца возникает избыточное количество газа, забирающего часть тепла на собственный нагрев, тем самым азот играет роль разбавителя.

Как показывают результаты рентгенофазового анализа (рисунок 5), при изменении начального давления азота с 5 до 40 МПа продукты горения представлены одной фазой MgAlON. При давлении 60 МПа в полученном порошке присутствует непрореагировавший оксид алюминия, что связано с недостаточной температурой для образования однофазного MgAlON.

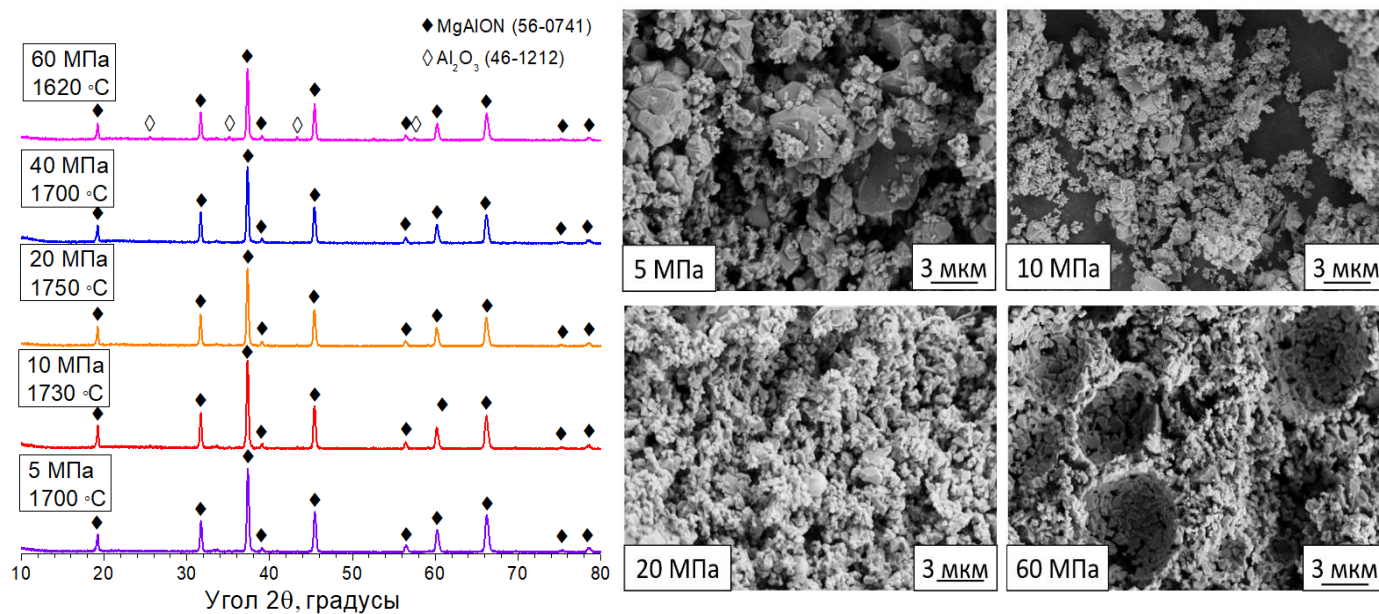


Рисунок 5 – Рентгенограммы и микроструктурный анализ продуктов горения смесей, полученных при разном начальном давлении азота

Анализ микроструктуры порошков (рисунок 5) показывает, что в продуктах горения, полученных при давлении 5 МПа, присутствуют частицы размером от 0,5 до 5 мкм. С повышением давления наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера зерен и формированию более однородной морфологии частиц. Данный эффект обусловлен интенсификацией теплоотвода, что препятствует агломерации частиц. Выявленные полости округлой формы на изображении продуктов горения, полученных при начальном давлении 60 МПа, образуются из-за используемого алюминия марки АСД, характеризующегося сферической формой частиц. Диаметр полостей соответствует среднему диаметру частиц использованного алюминия АСД-6 6 мкм. В процессе горения алюминий плавится и растекается в окружающие микропоры, оставляя после растекания соответствующие полости в структуре синтезированного материала.

На основе полученных данных был сделан вывод о том, что начальное давление азота 5 МПа является достаточным для получения однофазных порошков, поэтому дальнейшие эксперименты по синтезу порошков были выполнены при указанном давлении.

Поскольку в процессе синтеза происходит две основные тепловыделяющие реакции, то было проведено исследование влияния реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические параметры горения смесей. Для этого были подготовлены исходные составы с различным содержанием алюминия, который участвует в реакции окисления и азотирования (таблица 3 и 4). Так как из-за сильного разбавления инертными компонентами экспериментально изучить влияние реакций по отдельности не представляется возможным, их влияние было изучено

следующим образом: тепловой эффект одной из реакции оставался фиксированным, а другой реакции варьировался путем изменения содержания участвующих в этой реакции компонентов.

Таблица 3 – Исходные составы с различным содержанием азотируемого алюминия: (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

| Состав / Формула                                                                   | Al (I),<br>масс. % | Al (II), масс. % | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. % | MgO, масс. % |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|
| M10 /<br>Mg <sub>0,11</sub> Al <sub>3,14</sub> O <sub>3,87</sub> N <sub>0,63</sub> | 11,1               | 6                | 9                                               | 71,3                                     | 2,6          |
| M30 /<br>Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>2,87</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,48</sub>  | 8,6                |                  |                                                 | 68,3                                     | 8,1          |
| M40 /<br>Mg <sub>0,43</sub> Al <sub>2,73</sub> O <sub>3,92</sub> N <sub>0,41</sub> | 7,4                |                  |                                                 | 66,8                                     | 10,8         |
| M50 /<br>Mg <sub>0,53</sub> Al <sub>2,6</sub> O <sub>3,93</sub> N <sub>0,34</sub>  | 6,2                |                  |                                                 | 65,3                                     | 13,5         |
| M60 /<br>Mg <sub>0,63</sub> Al <sub>2,47</sub> O <sub>3,95</sub> N <sub>0,27</sub> | 4,9                |                  |                                                 | 63,8                                     | 16,3         |
| M70 /<br>Mg <sub>0,72</sub> Al <sub>2,35</sub> O <sub>3,96</sub> N <sub>0,2</sub>  | 3,7                |                  |                                                 | 62,3                                     | 19           |

Таблица 4 – Исходные составы с различным содержанием окисляемого алюминия: (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

| Состав / Формула                                                                  | Al (I),<br>масс. % | Al (II), масс. % | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. % | MgO, масс. % |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|
| M30 /<br>Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>2,87</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,48</sub> | 8,6                | 4                | 6,2                                             | 73                                       | 8,2          |
|                                                                                   |                    | 5                | 7,5                                             | 70,7                                     |              |
|                                                                                   |                    | 6                | 9                                               | 68,2                                     |              |
|                                                                                   |                    | 7                | 10,4                                            | 65,8                                     |              |
|                                                                                   |                    | 8                | 11,8                                            | 63,4                                     |              |

Результаты экспериментов представлены на рисунке 6. При увеличении содержания азотируемого алюминия на 1 масс. % температура горения увеличивается в среднем на 50 °С, а скорость горения изменяется на 0,2 мм/с (рисунок 6а). При увеличении содержания окисляемого алюминия на 1 масс. % температура горения в среднем увеличивается на 100 °С, при этом скорость горения возрастает нелинейно до 5 мм/с (рисунок 6б).

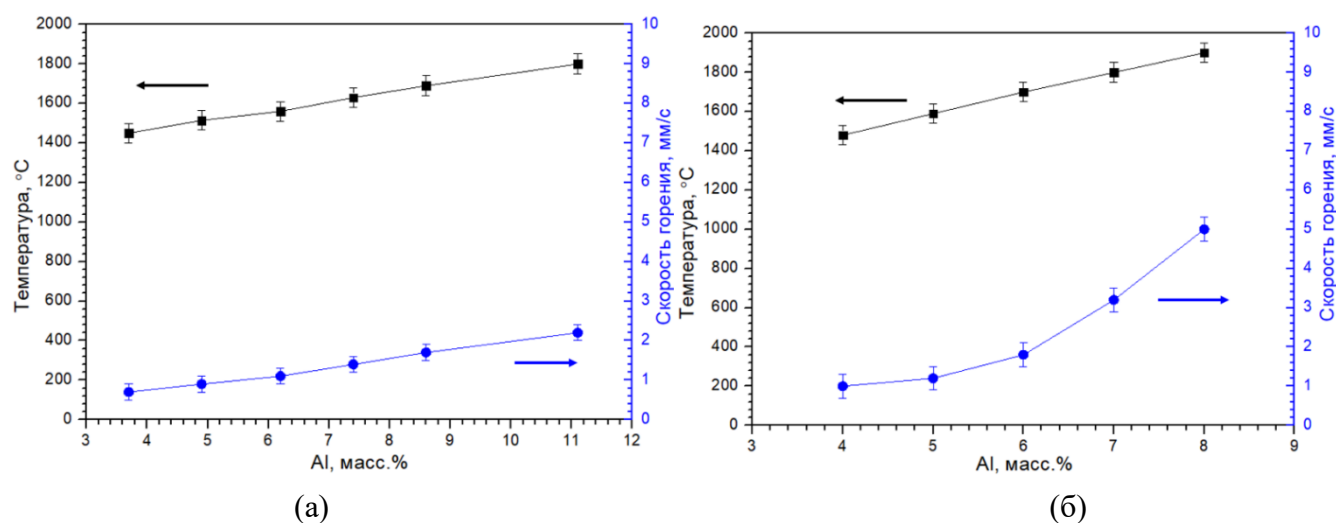


Рисунок 6 – Зависимости температуры и скорости горения от содержания Al, участвующего в реакциях азотирования (а) и окисления (б) при давлении азота 5 МПа

Для получения дополнительной информации о влиянии данных реакций были проведены термодинамические расчеты в программе ИСМАН-Thermo. Тепловыделение каждой реакции было рассчитано по формуле:

$$Q = -(\sum b_j H_j^* - \sum a_i H_i) \quad (4)$$

где  $H_i$  – энтальпия  $i$ -ого моля исходной смеси,  $H_j^*$  – энтальпия  $j$ -ого моля продукта,  $b_j$  – количество молей продукта,  $a_i$  – количество молей исходной смеси.

Результаты расчетов представлены на рисунке 7. Адиабатическая температура была рассчитана двумя способами: первый способ заключался в расчете температуры горения смеси, соответствующей экспериментальной. Однако температура горения при таком расчете достигает температуры плавления оксида алюминия и не изменяется. Для наглядности результаты данных расчетов представлены на графиках цифрой 1. Поэтому использовался второй способ – расчет температуры горения только одной из реакций, заменяя вторую реакцию ее продуктами: нитридом алюминия или оксидом алюминия и хлоридом магния. Результаты расчетов данным способом представлены на графиках цифрой 3.

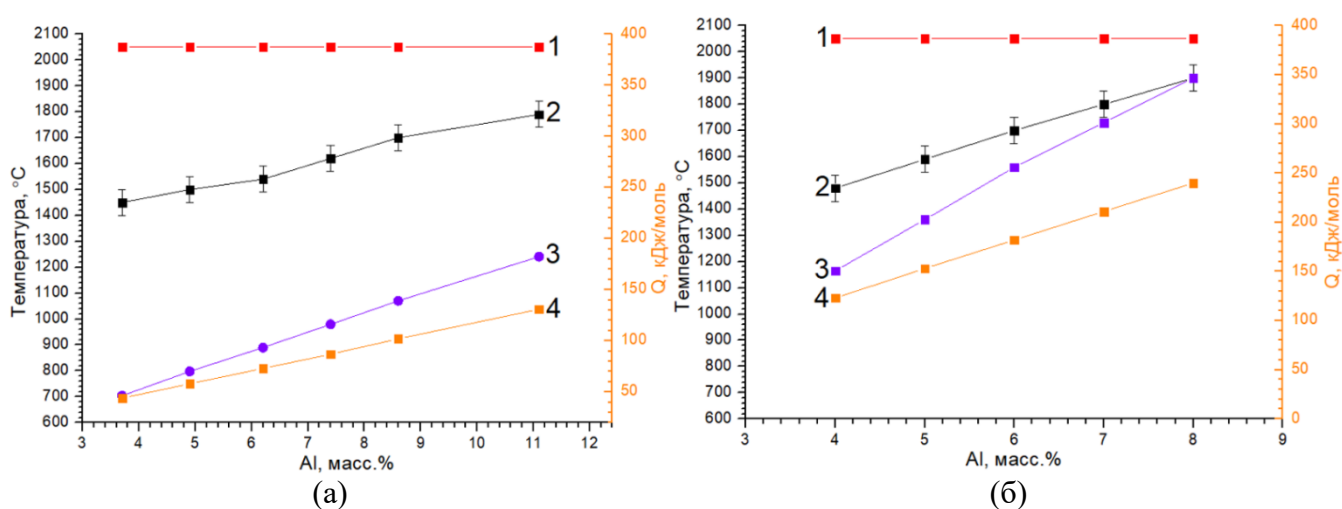


Рисунок 7 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакциях азотирования (а) и окисления (б) при давлении азота 5 МПа.

1 – расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте;  
2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только одной из реакций – либо азотирования, либо окисления; 4 – расчетное тепловыделение

Как видно на рисунке 7, с ростом содержания азотируемого алюминия на 1 масс.% при протекании только реакции азотирования алюминия адиабатическая температура изменяется в среднем на 100 °С, а тепловыделение на 15 кДж/моль, тогда как при протекании только реакции окисления (рисунок 7б) расчетная температура горения и тепловыделение изменяются на 200 °С и 30 кДж/моль соответственно.

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно заключить, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на макрокинетические параметры горения смесей.

В четвертой главе диссертационной работы рассматривается синтез  $MgAlON$  с использованием  $KClO_4$ . Использованный выше перхлорат магния обладает такими недостатками как высокая гигроскопичность и стоимость. Сравнение данных, полученных с использованием различных окислителей, позволяет расширить представление о влиянии их состава и свойств на процессы горения. В главе приведены результаты исследования влияния реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические параметры горения смесей.

В таблице 5 и 6 представлены исходные составы, в которых изменялось содержание алюминия, заложенного на реакцию азотирования и окисления. Методика исследования реакций аналогична использованной в третьей главе диссертационной работы.

Таблица 5 – Исходные составы для изучения реакции азотирования: Al (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

| Состав / Формула                                                                | Al (I), масс. % | Al (II), масс. % | KClO <sub>4</sub> , масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. % | MgO, масс. % |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------|
| M10 / Mg <sub>0,11</sub> Al <sub>3,14</sub> O <sub>3,87</sub> N <sub>0,63</sub> | 10,8            | 6                | 10,8                        | 69,8                                     | 2,6          |
| M30 / Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>2,87</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,48</sub>  | 8,4             |                  |                             | 67                                       | 7,8          |
| M50 / Mg <sub>0,53</sub> Al <sub>2,6</sub> O <sub>3,93</sub> N <sub>0,34</sub>  | 6               |                  |                             | 64                                       | 13,2         |
| M60 / Mg <sub>0,63</sub> Al <sub>2,47</sub> O <sub>3,95</sub> N <sub>0,27</sub> | 4,8             |                  |                             | 62,4                                     | 16           |
| M70 / Mg <sub>0,72</sub> Al <sub>2,35</sub> O <sub>3,96</sub> N <sub>0,2</sub>  | 3,6             |                  |                             | 61                                       | 18,6         |

Таблица 6 – Исходные составы для изучения реакции окисления: Al (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

| Состав                                                                            | Al (I), масс. % | Al (II), масс. % | KClO <sub>4</sub> , масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. % | MgO, масс. % |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------|
| M30 /<br>Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>2,87</sub> O <sub>3,9</sub> N <sub>0,48</sub> | 8,6             | 4                | 7,3                         | 72                                       | 8,1          |
|                                                                                   |                 | 5                | 9                           | 69,3                                     |              |
|                                                                                   |                 | 6                | 10,6                        | 66,7                                     |              |
|                                                                                   |                 | 7                | 12,2                        | 64,1                                     |              |
|                                                                                   |                 | 8                | 13,8                        | 61,5                                     |              |

Результаты экспериментов отражены на рисунке 8. Температура и скорость горения в обоих случаях изменяются линейно. По мере изменения содержания азотируемого алюминия на 1 масс.% температура и скорость горения изменяются незначительно (рисунок 8а): на 20 °С и 0,2 мм/с соответственно. С изменением содержания окисляемого алюминия на 1 масс.% температура изменяется в среднем на 100 °С, а скорость горения на 1 мм/с, достигая 6 мм/с (рисунок 8б).

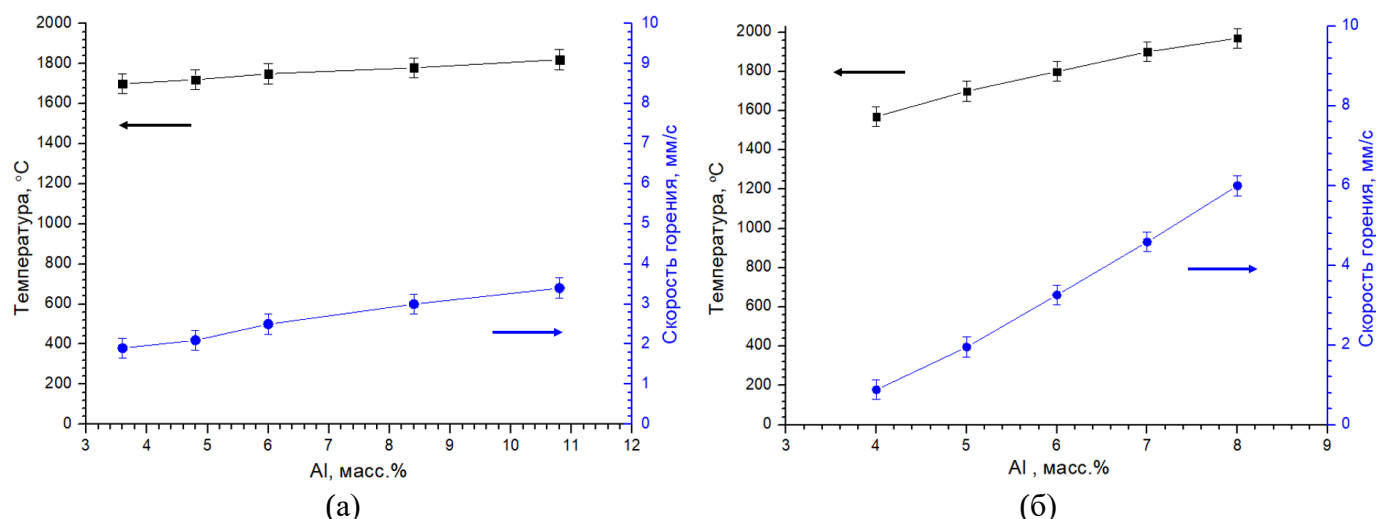


Рисунок 8 – Зависимости температуры и скорости горения от содержания Al, участвующего в реакциях азотирования (а) и окисления (б) при давлении азота 5 Мпа

Тепловыделение каждой реакции было рассчитано по формуле 4. Расчет адиабатической температуры был выполнен по такому же принципу, как для составов с Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Результаты расчетов представлены на рисунке 9.

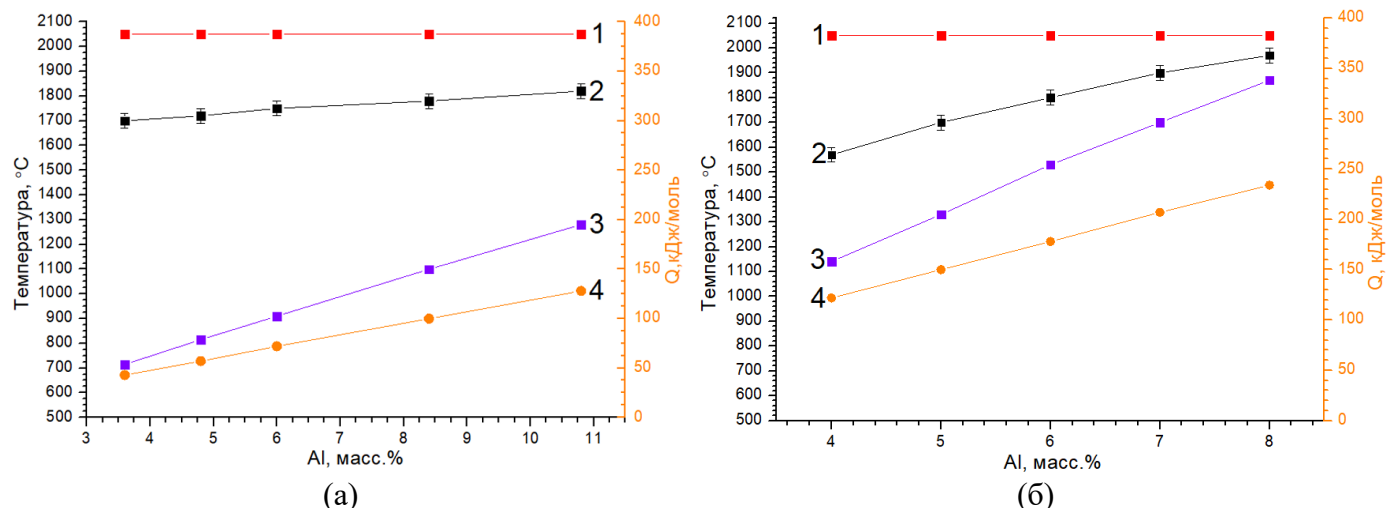


Рисунок 9 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакциях азотирования (а) и окисления (б) при давлении азота 5 МПа.

- 1 – расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте;  
 2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только одной из реакций либо азотирования, либо окисления;  
 4 – расчетное тепловыделение

Как показали результаты расчетов, при изменении содержания азотируемого алюминия на 1 масс.%, адиабатическая температура изменяется в среднем на 100 °C, а тепловыделение на 15 кДж/моль (рисунок 9а), тогда как в реакции окисления (рисунок 9б) с изменением содержания окисляемого алюминия на 1 масс.% расчетная температура горения и тепловыделение изменяются на 200 °C и 30 кДж/моль соответственно.

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно сделать вывод, что при использовании перхлората калия реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на макрокинетические параметры горения смесей.

Представляет интерес сравнить экспериментально измеренные значения температуры и скорости горения смесей с использованием разных окислителей  $Mg(ClO_4)_2$  и  $KClO_4$  в реакциях азотирования и окисления алюминия. Результаты сравнения представлены на рисунке 10.

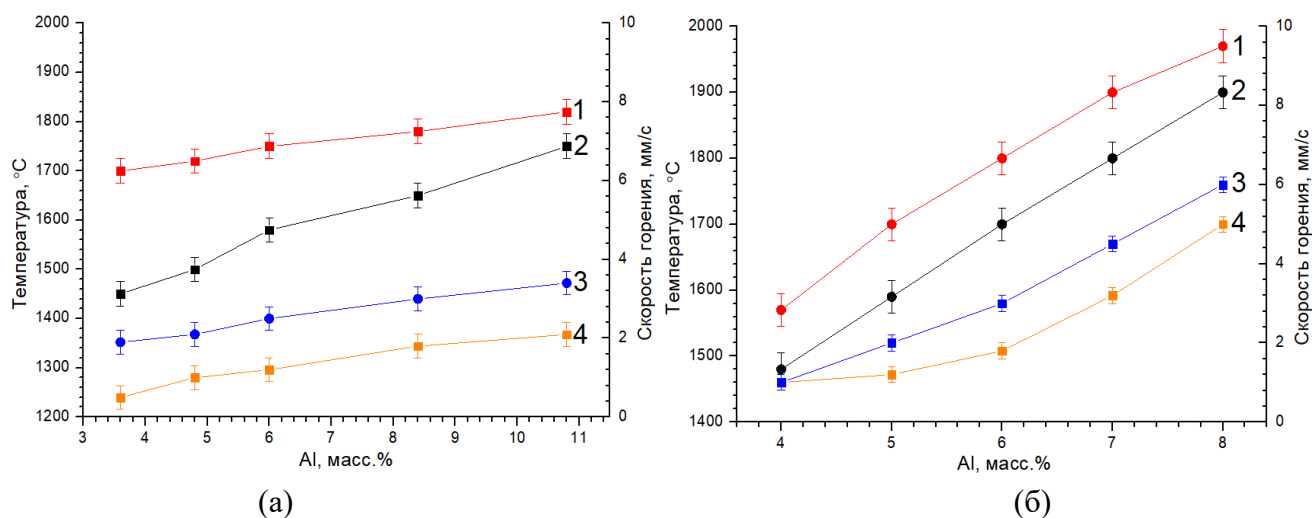


Рисунок 10 – Зависимости температуры и скорости горения смесей от разновидности окислителя и от содержания алюминия, участвующего в реакции азотирования (а), реакции окисления (б) при давлении азота 5 МПа.

- 1 – Температура горения смесей при использовании  $KClO_4$ ; 2 – Температура горения смесей при использовании  $Mg(ClO_4)_2$ ; 3 – Скорость горения смесей при использовании  $KClO_4$ ; 4 – Скорость горения смесей при использовании  $Mg(ClO_4)_2$

Как видно на рисунке 10б, при использовании перхлората калия температура и скорость горения значительно выше. Температура горения выше в среднем на 100 °С. При этом количество окисляемого алюминия, а также кислорода, образующегося при разложении окислителей, было одинаково. Такая разница может быть обусловлена множеством факторов, одним из которых является различная температура разложения окислителей. Температура разложения  $\text{KClO}_4$  составляет ~530 °С, тогда как разложение  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  начинается при температуре ~250 °С. Однако термодинамические расчеты в программе Thermo показали, что адиабатическая температура практически одинакова для смесей, содержащих перхлорат калия и перхлорат магния. Это позволяет предположить, что температура разложения перхлоратов не играет решающей роли в определении макрокинетики горения.

Значительное влияние на параметры горения может оказывать высокая гигроскопичность  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . При введении воды в расчеты Thermo адиабатическая температура значительно снижается (~150 °С).

На рисунке 10а можно заметить разный наклон кривых зависимости температуры горения от количества азотируемого алюминия для разных окислителей. Данный эффект может быть связан с ограничением подвода азота в зону реакции. Указанное явление может быть напрямую связано с количеством продуктов разложения перхлоратов. Для окисления того же количества алюминия необходимо большее количество перхлората калия (в массовом соотношении), чем перхлората магния, что приводит к образованию вдвое большего количества (в молях) хлорида калия, чем хлорида магния при разложении перхлората магния. Избыточное количество  $\text{KCl}$  снижает газопроницаемость образца и создает дополнительные фильтрационные затруднения для подвода азота в зону реакции. Данное предположение подтверждается более низким содержанием азота в продуктах горения, полученных с использованием перхлората калия.

Было проведено сравнение фазового состава продуктов горения при изменении содержания алюминия. На рисунке 11 представлены рентгенограммы продуктов горения исходных смесей и их максимальные температуры горения при использовании  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в качестве окислителя. Основной фазой во всех продуктах горения является  $\text{MgAlON}$ .

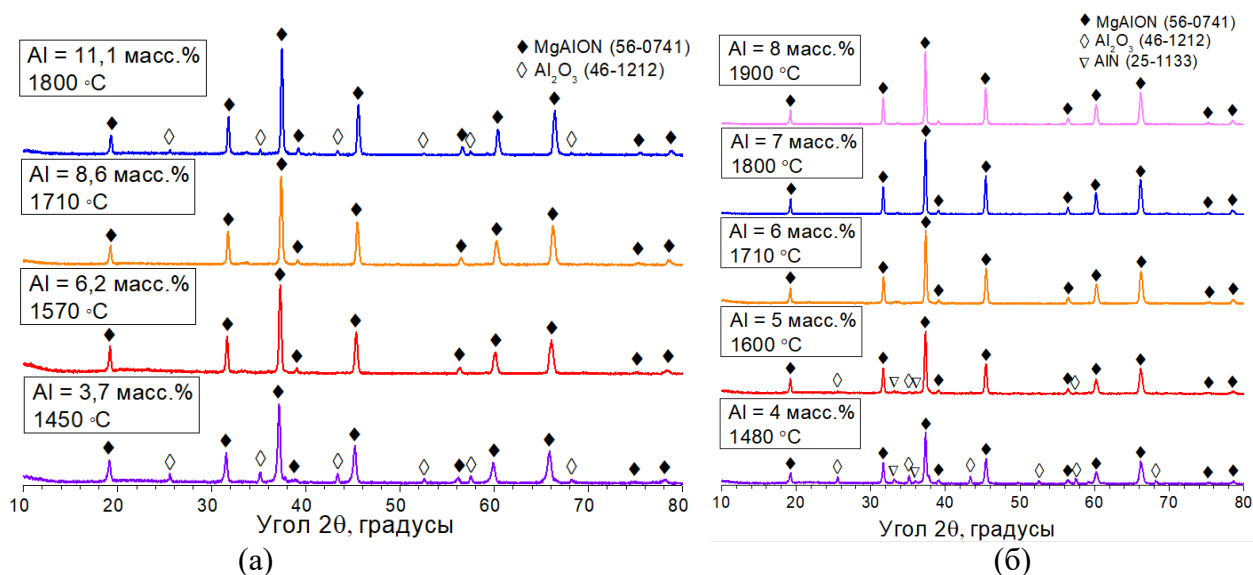


Рисунок 11 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  с различным содержанием азотируемого (а) и окисляемого (б) алюминия при давлении азота 5 МПа

При низком содержании азотируемого и окисляемого алюминия наблюдаются вторичные фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$ , что связано с низкой температурой горения. Также при содержании азотируемого алюминия 11 масс. % в продукте горения обнаружено наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что может быть связано с высокой расчетной долей оксинитрида алюминия в исходном составе, температура образования которого значительно выше, чем у  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Эти данные позволяют сделать вывод о том, что для образования  $MgAlON$  с большим расчетным содержанием  $AlON$  требуется более высокая температура горения.

На рисунке 12 представлены рентгенограммы продуктов горения при использовании  $KClO_4$ . В данном случае во всех продуктах горения присутствует  $KCl$ , тогда как при использовании  $Mg(ClO_4)_2$  хлорида магния в продуктах горения обнаружено не было. Вероятно, это связано с тем, что, как упоминалось ранее, для окисления того же количества алюминия необходимо большее количество перхлората калия (в массовом соотношении), чем перхлората магния, что приводит к образованию в двое большего количества (в молях) хлорида калия, чем хлорида магния при разложении перхлората магния. Кроме того, связанная с перхлоратом магния вода может интенсифицировать испарение хлорида магния.

Однако, с учетом свойств хлорида калия, его присутствие в продуктах горения не создает существенных затруднений. Хлорид калия характеризуется высокой растворимостью в воде, что позволяет эффективно удалять его из конечного продукта посредством промывки в воде. Кроме того, температура кипения  $KCl$  составляет  $1420\text{ }^{\circ}C$ , что существенно ниже температуры консолидации керамики, в результате чего остаточный хлорид калия должен испариться до образования закрытой пористости.

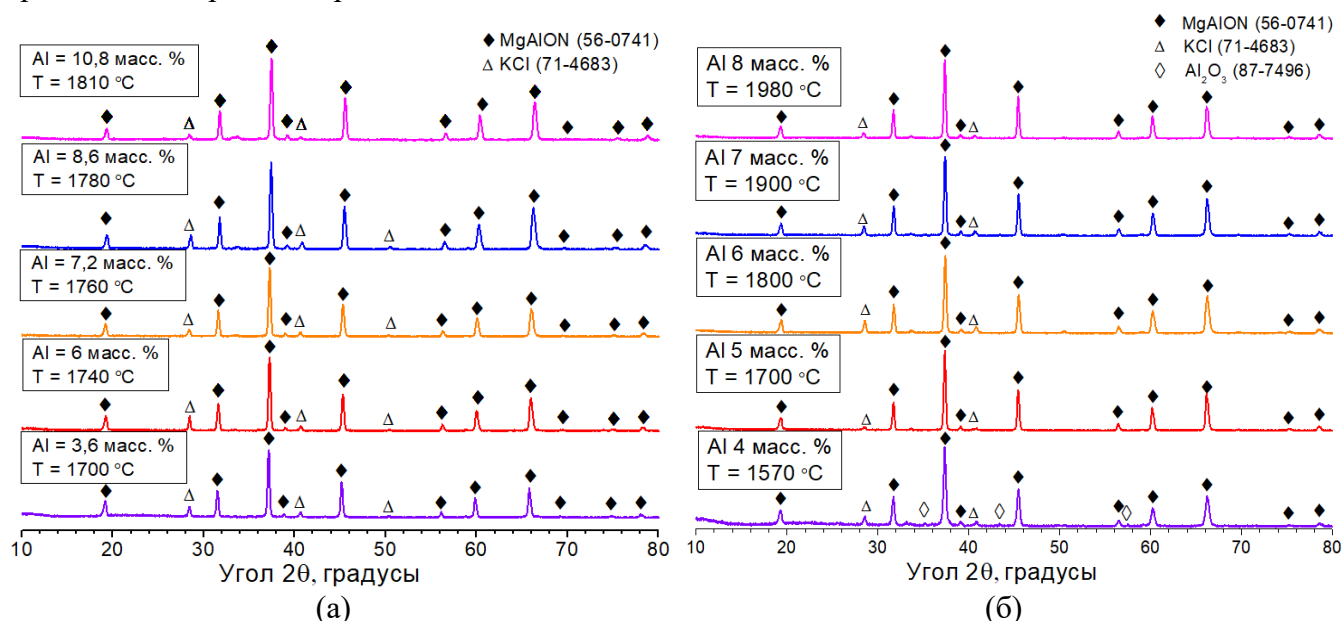


Рисунок 12 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании  $KClO_4$  с различным содержанием азотируемого (а) и окисляемого (б) алюминия при давлении азота 5 МПа

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных была установлена корреляция общего тепловыделения (рассчитанного по формуле 4) с температурой горения смесей. Принимая это во внимание, были построены корреляционные кривые для составов с  $Mg(ClO_4)_2$  и  $KClO_4$ , которые могут быть описаны линейными уравнениями (5) для смесей с  $Mg(ClO_4)_2$  и (6) для смесей с  $KClO_4$ . Принимая во внимание тот факт, что для получения однофазных порошков  $MgAlON$  требуемая температура горения может варьироваться в зависимости от конечного элементного состава, по уравнению можно рассчитать требуемое общее тепловыделение исходной смеси от требуемой температуры горения. А зная общее требуемое тепловыделение смеси, можно рассчитать исходный состав смеси. На основе этих данных были рассчитаны исходные смеси для получения оксинитрида магния-алюминия состава M25, M50 и M75, использованные в главе 5 для спекания и получения прозрачной керамики.

$$Q=0,285 \cdot T-201,1 \quad (5)$$

$$Q=0,268 \cdot T-204,4 \quad (6)$$

где  $Q$  – тепловыделение,  $T$  – желаемая температура синтеза.

В пятой главе диссертационной работы исследуются свойства СВС-порошков оксинитрида магния-алюминия, рассматривается возможность получения из СВС-порошков плотных керамических материалов, в том числе прозрачных. Изучены оптические, механические и физические свойства керамик.

На основе ранее полученных экспериментальных и теоретических данных было установлено влияние соотношения исходных компонентов на макрокинетические параметры горения, фазовый и микроструктурный состав продуктов горения. Используя имеющиеся данные, для изучения процесса спекания было выбрано три состава порошков MgAlON, представленных в таблице 7.

Таблица 7 – Соотношение компонентов в тройной системе AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO полученных порошков MgAlON различной стехиометрии (расчётные значения)

| Состав/ Формула                                                                 | AlN, масс. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. % | MgO, масс.% |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------|-------------|
| M25 / Mg <sub>0.28</sub> Al <sub>2.92</sub> O <sub>3.88</sub> N <sub>0.52</sub> | 13,68        | 79,28                                    | 7,04        |
| M50 / Mg <sub>0.52</sub> Al <sub>2.62</sub> O <sub>3.94</sub> N <sub>0.34</sub> | 9,12         | 76,79                                    | 14,09       |
| M75 / Mg <sub>0.78</sub> Al <sub>2.28</sub> O <sub>3.96</sub> N <sub>0.16</sub> | 4,56         | 74,31                                    | 21,13       |

Рентгенофазовый анализ подтверждает образование однофазных порошков MgAlON (рисунок 13а). Дифрактограммы порошков схожи, что в целом указывает на одинаковую кристаллическую структуру. Относительная интенсивность совпадает, но заметен сдвиг в положении пиков, что указывает на разные параметры элементарной ячейки.

На рисунке 13б показана зависимость параметра ячейки от состава порошков. Также на рисунок нанесена расчетная кривая параметра ячейки, основанная на параметрах AlON (0,7950 нм) и алюмомагниевого шпинели (0,808 нм). При смещении состава в сторону MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наблюдается снижение параметра ячейки относительно расчетного значения. Это может указывать на отклонение элементного состава относительно расчетных значений. Известно, что параметр ячейки алюмомагниевого шпинели снижается при изменении соотношения MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сторону Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

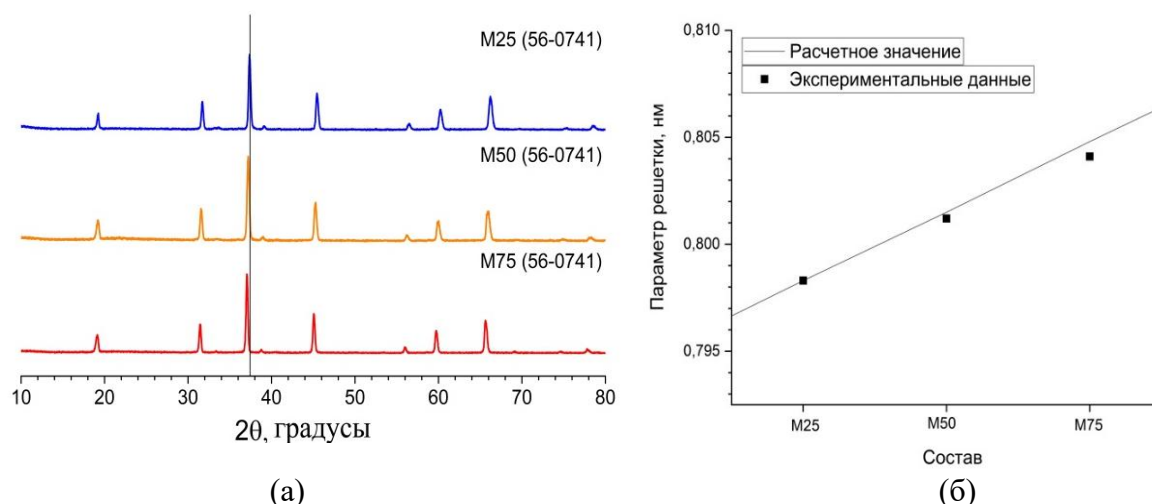


Рисунок 13 – Рентгенограммы порошков (а) и зависимость параметра ячейки MgAlON от исходного состава (б)

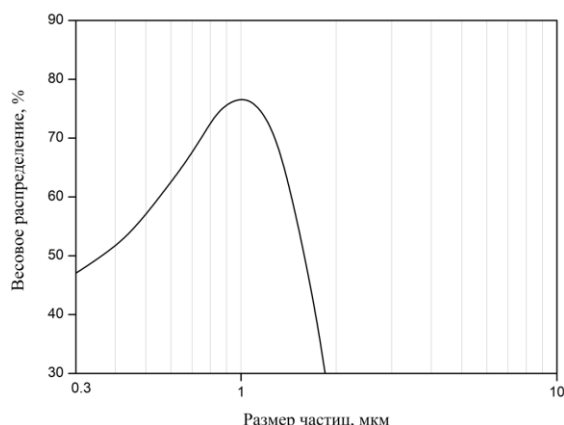
Для дальнейшего спекания было проведено измельчение порошков в планетарной мельнице. В таблице 8 указаны значения удельной поверхности порошков до измельчения и после, а также содержание азота. Результаты демонстрируют увеличение удельной поверхности порошков с увеличением доли алюмомагниевого шпинели. Это можно объяснить снижением необходимой температуры синтеза с увеличением доли шпинели в составе. Известно, что более высокая температура синтеза приводит к росту размера частиц.

Результаты в таблице 8 демонстрируют, что большая удельная поверхность порошков после синтеза позволяет получить более мелкие порошки после измельчения.

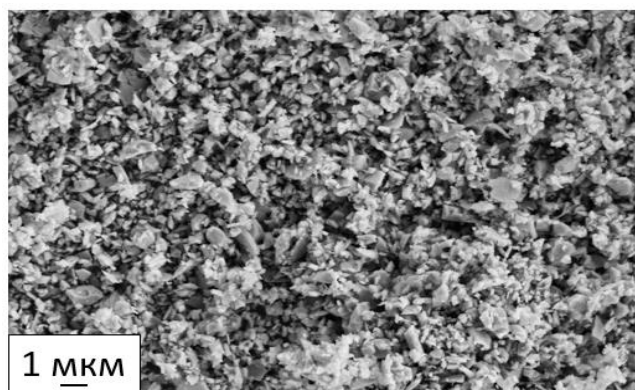
Таблица 8 – Содержание азота, параметр ячейки и удельная поверхность синтезированных порошков:  $N_2$  (I) – расчетное содержание азота;  $N_2$  (II) – экспериментальное содержание азота;  $\alpha$  – параметр ячейки;  $S_1$  – удельная площадь поверхности до измельчения;  $S_2$  – удельная площадь поверхности после измельчения

| Состав | $N_2$ (I), масс. % | $N_2$ (II), масс. % | $\alpha$ , нм | $S_1$ , м <sup>2</sup> /г | $S_2$ , м <sup>2</sup> /г |
|--------|--------------------|---------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| M25    | 4,67               | 4,75±0,5            | 0,79853       | 2,9                       | 18,5                      |
| M50    | 3,12               | 3,46±0,5            | 0,80069       | 3,2                       | 19,2                      |
| M75    | 1,56               | 1,72±0,5            | 0,80278       | 3,6                       | 20,5                      |

На рисунке 14а показан результат гранулометрического анализа синтезированного порошка после измельчения в планетарной мельнице, средний размер частиц составил менее 1 мкм.



(а)

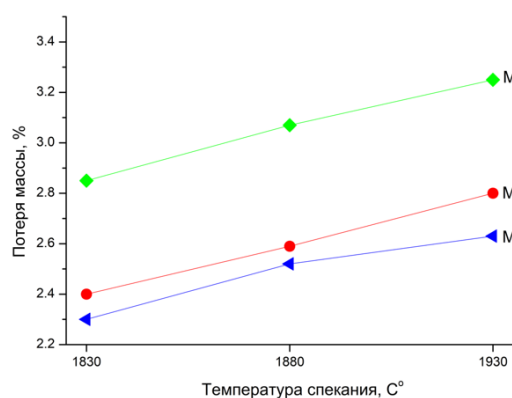


(б)

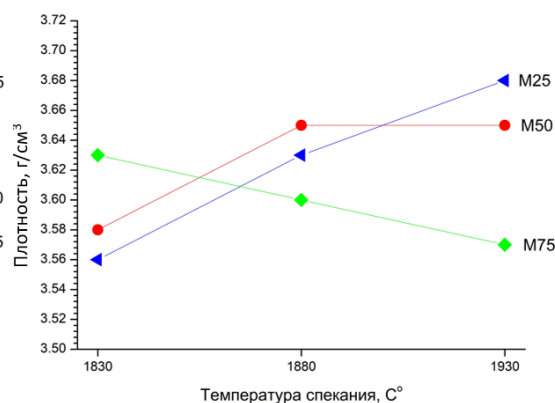
Рисунок 14 – Гранулометрический состав порошков MgAlON после шарового измельчения в планетарной мельнице при 250 оборотах в минуту в течение 6 часов (а) и микрофотография порошка M25 после измельчения в планетарной мельнице (б)

Также на рисунке 14 (б) представлено изображение порошка M25 после измельчения. Микроструктура всех порошков после измельчения очень похожа. Порошки представляют собой осколки частиц размером 300–1000 нм. Однако встречаются частицы размером до 2 мкм.

Образцы спекали в среде азота в течение 10 часов при трех различных температурах: 1830, 1880 и 1930 °С. На рисунке 15 представлена потеря массы и конечная плотность полученных керамик. Согласно результатам, со смещением состава в сторону алюмомагниевого шпинели потеря массы возрастает. При увеличении температуры спекания наблюдается повышение потери массы для всех составов.



(а)



(б)

Рисунок 15 – Зависимость потери массы (а) и плотности образцов (б) с добавкой 0,2 масс.% LMU от температуры спекания

Максимальная плотность образцов достигается при разной температуре спекания в зависимости от состава. Так, для состава М25 максимальная плотность достигнута при максимальной температуре спекания 1930 °С. Для состава М75, с более высоким содержанием магния, максимальная плотность была достигнута при минимальной температуре спекания 1830 °С.

При сравнении плотностей керамик в зависимости от использованной добавки было установлено, что добавка LMY способствует наиболее эффективному уплотнению материала.

На рисунке 16 представлены результаты исследования светопропускания полученных керамических материалов. Согласно графикам, увеличение температуры спекания приводит к различным результатам в зависимости от состава керамики. Так, для состава М25 максимальным светопропусканием обладает образец, полученный при максимальной температуре спекания (1930 °С). А для состава М75 максимальным светопропусканием обладает образец, полученный при минимальной температуре спекания (1830 °С). Важно отметить, что полученные данные по светопропусканию коррелируют с данными по плотности образцов (рисунок 15).

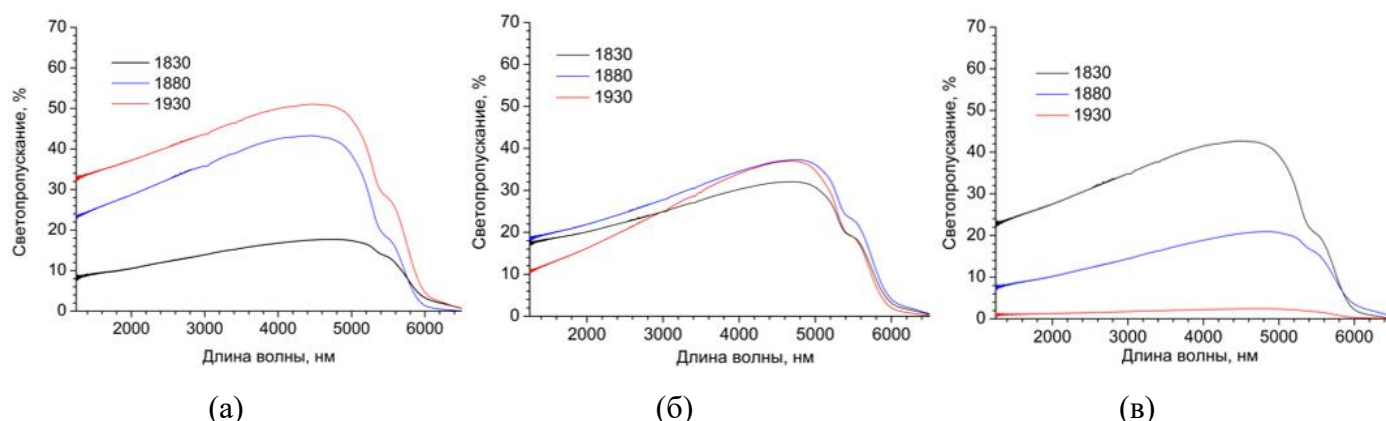


Рисунок 16 – Линейный коэффициент пропускания образцов, полученных при различных температурах с использованием добавки LMY для составов: М25 (а); М50 (б); М75 (в)

На рисунке 17 представлены спектры светопропускания лучших образцов прозрачной керамики MgAlON различного состава, а также фотографии образцов на бумаге с текстом, демонстрирующие их прозрачность.

Все исследованные образцы обладают высокой прозрачностью в ближней и средней инфракрасной области спектра (2000-5000 нм). Максимальное светопропускание достигает ~50% в области 4500-4800 нм для состава М25. Образцы М50 и М75 показывают близкие значения светопропускания с максимумом 42-44%.

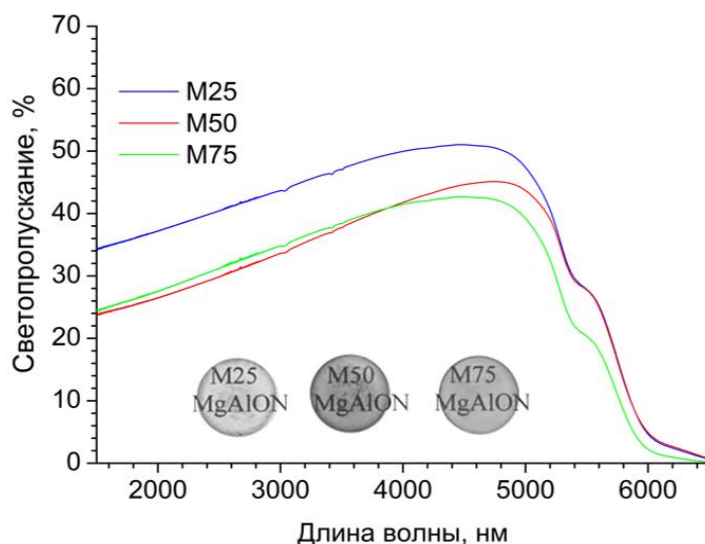


Рисунок 17 – Светопропускание и фотографии лучших образцов MgAlON

Далее были исследованы свойства лучших керамических материалов. На рисунке 18 представлены дилатометрические кривые образцов. Средние коэффициенты теплового расширения (КТР) варьируются в диапазоне  $(7,6 - 9,64) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , увеличиваясь при нагревании (таблица 9). С увеличением доли шпинели в составе КТР повышается.

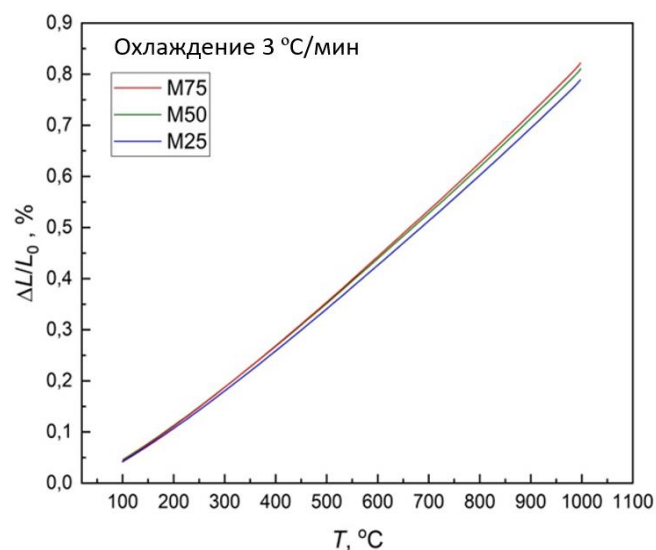


Рисунок 18 – Дилатометрические кривые керамики на воздухе.  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $\Delta L$  – относительное удлинение

Таблица 9 – Средние коэффициенты линейного теплового расширения керамики на воздухе

| Состав | T, °C    | КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$ |
|--------|----------|----------------------------------|
| M75    | 200-400  | 7,9 $\pm$ 0,03                   |
|        | 400-700  | 8,86 $\pm$ 0,02                  |
|        | 700-1000 | 9,64 $\pm$ 0,02                  |
| M50    | 200-400  | 7,78 $\pm$ 0,03                  |
|        | 400-700  | 8,70 $\pm$ 0,02                  |
|        | 700-1000 | 9,46 $\pm$ 0,02                  |
| M25    | 200-400  | 7,60 $\pm$ 0,03                  |
|        | 400-700  | 8,54 $\pm$ 0,02                  |
|        | 700-1000 | 9,28 $\pm$ 0,02                  |

На рисунке 19 представлены результаты измерения коэффициента температуропроводности (а) и теплопроводности (б). При повышении температуры температуропроводность полученных материалов уменьшается, что хорошо согласуется с известными в литературе данными для многих керамических материалов. Температуропроводность увеличивается со смещением состава в сторону алюмомагниевошпинели. Аналогичная зависимость была обнаружена для теплопроводности.

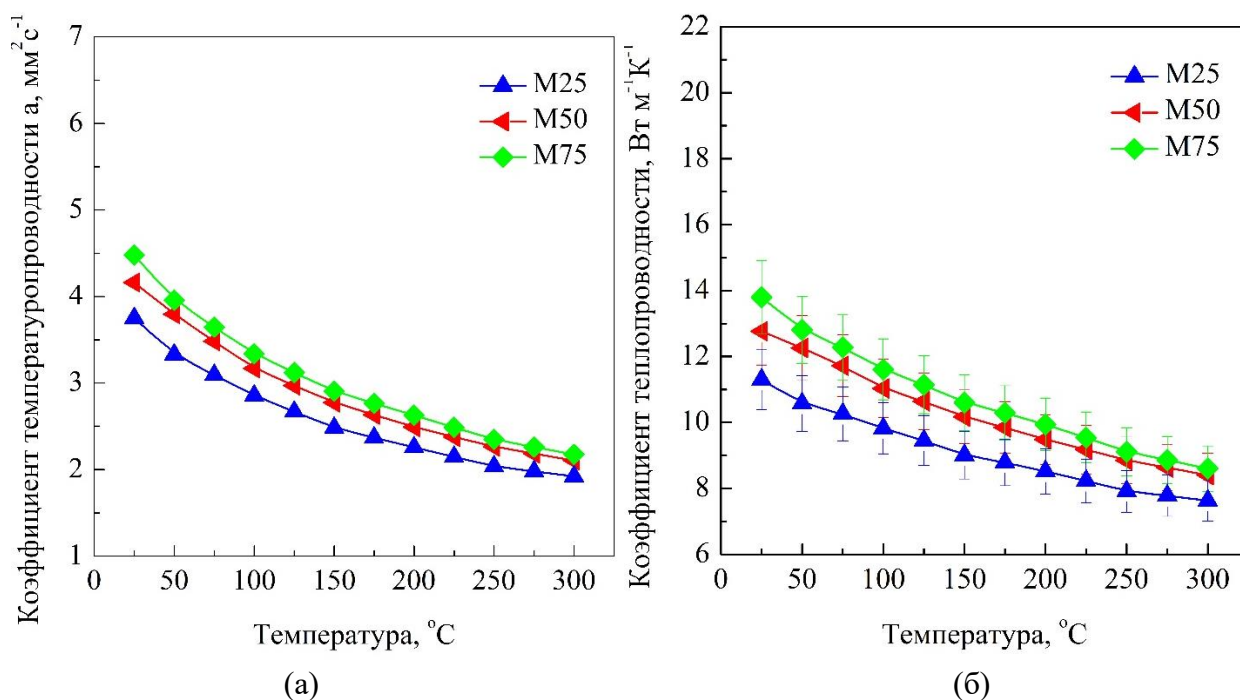


Рисунок 19 – Зависимости коэффициентов температуропроводности (а) и теплопроводности (б) спеченных образцов от температуры, полученные при температуре спекания 1880 °C

В таблице 10 указаны механические свойства спеченных образцов: твердость по Виккерсу, трещиностойкость, микротвердость, модуль упругости и упругое восстановление. Результаты показали, что с увеличением содержания AlON в составе (при переходе от M75 к M25) наблюдается рост твердости по Виккерсу, микротвердости и трещиностойкости.

Таблица 10 – Механические свойства спеченных образцов

| Состав | $H_{V1}$ , ГПа | $K_{Ic}$ ,<br>МПа· $\sqrt{м}$ | $H$ , ГПа | $E$ , ГПа | $R$ , %  |
|--------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|----------|
| M25    | 15,2±0,5       | 2,2±0,2                       | 16,5±0,7  | 341±13,5  | 40,1±1,1 |
| M50    | 14,2±0,5       | 2,1±0,2                       | 16,3±0,8  | 347±13,1  | 38,9±1,4 |
| M75    | 13,6±0,5       | 1,9±0,2                       | 15,9±0,9  | 340±9,7   | 39,1±1,6 |

Установленная закономерность обусловлена тем, что фаза AlON обладает более высокими прочностными характеристиками по сравнению с  $MgAl_2O_4$  благодаря более прочным ковалентным связям Al-N и высокой энергии кристаллической решетки.

Модуль упругости и упругое восстановление практически не изменяются, что говорит о нечувствительности упругих характеристик к изменению стехиометрии  $MgAlON$ .

### Общие результаты и выводы по работе

1. Разработан способ получения однофазного порошка оксинитрида магния-алюминия различного состава методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при использовании смесей Al,  $Al_2O_3$ , MgO с перхлоратом магния и калия в газообразном азоте.

2. Экспериментально установлено, что при повышении начального давления азота до 20 МПа температура и скорость горения реакционной смеси растут (до 1750 °С и 2,5 мм/с соответственно). Это связано с увеличением количества азота в порах образца, расчетное стехиометрическое давление азота с учетом разложения перхлората магния составило 16,8 МПа. Дальнейшее увеличение давления азота приводит к снижению параметров горения. Это связано с избыточным количеством азота в реакционной зоне, в результате чего значительная часть тепловой энергии расходуется на нагрев азота.

3. Экспериментально-расчетным методом установлена степень влияния реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические параметры горения изученных смесей. Показано, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на процессы горения смесей, повышая температуру и скорость горения до более высоких значений (до 1970 °С и 6 мм/с). Установлена корреляция температуры горения с суммарным тепловыделением реакций азотирования и окисления алюминия, что позволяет для заданного значения температуры горения определять состав исходной смеси.

4. При сравнении процессов горения смесей с  $KClO_4$  и  $Mg(ClO_4)_2$  в качестве окислителей установлено, что при использовании перхлората магния температура и скорость горения ниже (~100 °С и 0,5-1,5 мм/с), что обусловлено его гигроскопичностью. Количество продуктов разложения окислителей оказывает влияние на реакцию азотирования, снижая фильтрацию азота в зону реакции.

5. Определена оптимальная температура спекания (в диапазоне 1830-1930 °С) для различных составов  $MgAlON$ . Установлено, что при увеличении расчетного содержания алюмомagneзовой шпинели в составе порошков оптимальная температура спекания снижается.

6. Получена прозрачная керамика на основе СВС-порошков  $MgAlON$  различного состава со светопропусканием более 50% в ИК диапазоне.

7. Установлена зависимость механических и теплофизических свойств полученных керамик от состава оксинитрида магния-алюминия. Смещение расчетного состава оксинитрида магния-алюминия в сторону AlON приводит к увеличению твердости по Виккерсу (с  $13,6 \pm 0,5$  до  $15,2 \pm 0,5$  ГПа), микротвердости (с  $15,9 \pm 0,9$  до  $16,5 \pm 0,7$  ГПа) и трещиностойкости (с  $1,9 \pm 0,2$  до  $2,2 \pm 0,2$  МПа $\cdot\sqrt{м}$ ), а в сторону алюмомагниевого шпинели – к увеличению теплопроводности (с 11 до 14 Вт $\cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$  при 25 °С) и коэффициента термического расширения (с  $9,28 \pm 0,02$  до  $9,64 \pm 0,02$  КТР $\times 10^6$ , К $^{-1}$  при 700-1000 °С).

#### Статьи по теме диссертации

1. Akopdzhanyan, T.G. Thermal, Mechanical and Optical Properties of Transparent AlON, MgAlON and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramics / T.G. Akopdzhanyan, **D.I. Abzalov**, D.A. Agarkov, E.V. Tsipis, D.S. Katrich, M.I. Petrzhik, K.A. Shcherbakova, V.V. Grachev // *Ceramics International*. – 2026. – Vol. 52. – No. 15. – Part B. – P. 30315-30326. DOI: 10.1016/j.ceramint.2026.05.131.
2. Akopdzhanyan, T.G. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of MgAlON Using Mg Powder. / T.G. Akopdzhanyan, **D.I. Abzalov** // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2024. – Vol. 33. – No.3. – P. 195-199. DOI: 10.3103/S1061386224700146.
3. Akopdzhanyan, T.G. Synthesis and Sintering of MgAlON: Influence of Sintering Additives. / T.G. Akopdzhanyan, **D.I. Abzalov** // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2024. – Vol. 33. – No. 4. – P. 303-307. DOI: 10.3103/S1061386224700286.
4. Akopdzhanyan, T. Combustion Synthesis of Magnesium-Aluminum Oxynitride MgAlON with Tunable Composition. / T. Akopdzhanyan, **D. Abzalov**, D. Moskovskikh, M. Abedi, V. Romanovski // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – No. 3648 – P. 1-14. DOI: 10.3390/ma16103648.
5. **Abzalov, D.I.** Granulation Effect on Chemically Activated SHS of MgAlON. / D.I. Abzalov, T.G. Akopdzhanyan, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, V.V. Grachev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2023. – Vol. 32. – No. 4. – P. 338-343. DOI: 10.3103/S1061386223040106.

#### Патент

Акопджанян Т.Г., **Абзалов Д.И.** «Способ получения оптически прозрачной керамики на основе оксинитрида алюминия». Патент РФ на изобретение № 2815897 от 17.05.2023.