

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АБЗАЛОВ ДАНИЛ ИЛДУСОВИЧ

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Акопджанян Т.Г.

Черноголовка – 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Анализ способов получения прозрачной керамики	13
1.2 Оксинитрид алюминия (AlON).....	16
1.2.1 Методы синтеза оксинитрида алюминия.....	17
1.3 Алюмомагниева шпинель ($MgAl_2O_4$).....	18
1.3.1 Методы синтеза алюмомагниевой шпинели	19
1.4 Оксинитрид магния-алюминия (MgAlON).....	22
1.4.1 Методы синтеза оксинитрида магния-алюминия.....	23
1.5 Синтез порошков AlON, $MgAl_2O_4$, MgAlON методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)	25
1.6 Спекание AlON, $MgAl_2O_4$, MgAlON	32
1.6.1 Свободное спекание без воздействия давления	35
1.6.2 Горячее прессование (ГП).....	37
1.6.3 Горячее изостатическое прессование (ГИП)	38
1.6.4 Искровое плазменное спекание (ИПС).....	39
1.7 Сравнение свойств керамик AlON, $MgAl_2O_4$ и MgAlON	43
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1 Характеристики исходных материалов	45
2.2 Приготовление шихты.....	46
2.3 Характеристики оборудования	46
2.3.1 СВС-реактор	46
2.3.2 СВС-газостат	47

2.4 Методика проведения синтеза	49
2.4.1 Используемые подходы для синтеза MgAlON	50
2.5 Измельчение продуктов горения.....	53
ГЛАВА 3. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ MgAlON С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ	
Mg(ClO ₄) ₂	56
3.1 Влияние начального давления реагирующего газа (азота) на	
макрокинетические параметры горения при сжигании смесей Al + Al ₂ O ₃ +	
MgO + Mg(ClO ₄) ₂	56
3.2 Влияние начального давления реагирующего газа (азота) на фазовый	
состав и микроструктуру продуктов горения при сжигании смесей Al + Al ₂ O ₃	
+MgO + Mg(ClO ₄) ₂	59
3.3 Влияние реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетику	
процессов горения смесей Al + Al ₂ O ₃ + MgO + Mg(ClO ₄) ₂	61
3.4 Термодинамические расчеты горения смесей Al + Al ₂ O ₃ + MgO +	
Mg(ClO ₄) ₂	65
3.5 Влияние грануляции исходных смесей на процесс СВС MgAlON	69
3.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MgAlON с	
использованием порошка Mg	74
3.7 Влияния легирующих добавок на фазообразование в процессе синтеза	
MgAlON	80
3.8 Влияние дисперсности порошка алюминия на макрокинетические	
параметры, микроструктуру и фазовый состав продуктов горения	84
3.9 Выводы по главе 3.....	87
ГЛАВА 4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ MgAlON С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ	
KClO ₄	90

4.1 Влияние реакций азотирования и окисления на макрокинетику процессов горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{KClO}_4$	90
4.2 Термодинамические расчеты горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{KClO}_4$	93
4.3 Сравнение экспериментальных данных при использовании перхлората калия KClO_4 и перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	96
4.4 Сравнение фазового состава и микроструктуры продуктов горения при использовании перхлората калия KClO_4 и перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	100
4.5 Определение корреляции общего тепловыделения с температурой горения для расчета исходных составов смесей с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и KClO_4	104
4.6 Выводы по главе 4	106
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВС ПОРОШКОВ MgAlON , ИХ СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ.....	108
5.1 Синтез и свойства СВС-порошков MgAlON	108
5.2 Спекание СВС-порошков MgAlON	115
5.3 Исследование светопропускания спеченных керамических образцов MgAlON	118
5.4 Исследование свойств спеченных керамических образцов MgAlON ..	120
5.5 Выводы по главе 5.....	124
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А	147

ВВЕДЕНИЕ

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 (MgAlON). Сочетание

широкого спектра пропускания (от УФ- до ИК-диапазона), исключительной термомеханической стабильности, высокой твердости и прочности, выводит MgAlON в ряд приоритетных объектов исследований в области новых керамических материалов.

Для синтеза порошка 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 (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 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 (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 растёт 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 ($\sim 100^\circ\text{C}$ и $0,5\text{--}1,5\text{ мм/с}$), что обусловлено гигроскопичностью $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

5. Установлено, что оптимальная температура спекания (в диапазоне $1830\text{--}1930^\circ\text{C}$) 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 AlON увеличивает твердость (с $13,6\pm 0,5$ до $15,2\pm 0,5$ ГПа) и трещиностойкость (с $1,9\pm 0,2$ до $2,2\pm 0,2$ МПа $\cdot\sqrt{\text{м}}$). Смещение элементного состава MgAlON в сторону алюмомагниевого шпинели приводит к увеличению теплопроводности (с 11 до 14 Вт $\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при 25°C) и коэффициента термического расширения (с $9,28\pm 0,02$ до $9,64\pm 0,02$ КТР $\times 10^6$, K^{-1} при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$).

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Анализ способов получения прозрачной керамики

Впервые возможность создания прозрачной керамики была продемонстрирована компанией General Electric в 1960-х годах – была представлена прозрачная керамика из оксида алюминия (Al_2O_3) [1]. Изготовление полупрозрачного поликристаллического Al_2O_3 стало возможным благодаря обширным исследованиям обработки порошка и спекания для устранения пор, что было достигнуто с использованием субмикронного порошка оксида алюминия.

Основной сложностью при производстве прозрачной керамики является удаление пор в материале. Для решения этой проблемы было предложено добавление небольшого количества оксида магния (MgO). Это привело к более эффективному спеканию и уплотнению материала. Полученный образец обладал высокой химической стабильностью в среде паров натрия под высоким давлением, благодаря чему его использовали для замены стеклянных колб в лампах [2].

Помимо прозрачной керамики из оксида алюминия, в компании General Electric в 1966 году был получен прозрачный поликристаллический диоксид иттрия (Y_2O_3). Основным преимуществом Y_2O_3 является наличие изотропной кубической структуры, в то время как Al_2O_3 обладает анизотропной гексагональной структурой. Изотропная кубическая структура позволяет обеспечить более высокую прозрачность за счет минимизации светорассеяния на границах зерен [1]. Однако для спекания керамики из Y_2O_3 необходимо поддержание высоких температур (2000-2200 °C), что значительно ограничивает его производство. Интерес к прозрачной керамике из диоксида иттрия наблюдался в 1970-1980-х годах, что было вызвано высокой потребностью в обтекателях, которые полностью пропускают весь

средневолновой инфракрасный диапазон излучения. Полное пропускание до длины волны 5 мкм и выше важно для максимизации сигнала [3].

В 1985 году в компании Raytheon разработали обтекатели из диоксида иттрия. Их подход заключался в отказе от добавок из-за значительного отрицательного влияния последних на теплопроводность. Вместо этого компания использовала метод спекания с дополнительным этапом горячего изостатического прессования для изготовления 100 % плотной керамики без пор. На рисунке 1 представлена полусфера из прозрачного нелегированного диоксида иттрия.



Рисунок 1 – Обтекатель из прозрачного нелегированного Y_2O_3 [3]

Также одной из важнейших разработок 1970-80-х годов является создание малопрозрачного иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$). Данный материал был получен в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ с использованием SiO_2 или MgO в качестве спекающей добавки [4].

Дальнейшее развитие производства прозрачной керамики связано с разработкой новых методов спекания, которые позволяют получать материалы с минимальными дефектами и высокой прозрачностью. Кроме того, развитию данной области способствует рост спроса на прозрачную

керамику в таких областях, как электроника, лазерные технологии, аэрокосмическая промышленность.

Среди современных достижений в данной области стоит отметить применение двухфотонной полимеризации нанокомпозитов для аддитивного производства прозрачной керамики, что открывает новые возможности для точного и масштабного производства. Проводятся исследования по созданию новых составов и улучшенных методов спекания с целью дальнейшего повышения прозрачности и функциональности материалов [5, 6].

Таким образом, история прозрачной керамики насчитывает 60 лет активных исследований и разработок. Основными задачами были снижение пористости и контроль структуры зерен для достижения прозрачности, сравнимой с монокристаллами, что открыло возможности в лазерной технике, оптике и защитных покрытиях.

Современная прозрачная керамика производится на основе различных соединений: оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид иттрия (Y_2O_3), иттрий-алюминиевые гранаты ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), оксид магния (MgO), оксид бериллия (BeO), диоксид лютеция (Lu_2O_3) и др. Эти материалы обладают плотностью, близкой к плотности монокристаллов, минимальным рассеянием света и высокой твердостью.

Данная диссертационная работа посвящена оксинитриду магния-алюминия (MgAlON), который представляет собой твердый раствор на основе тройной системы $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Разработка прозрачной керамики на основе MgAlON тесно связана с оксинитридом алюминия (AlON) и алюмомагниевого шпинелью (MgAl_2O_4). Поэтому для более полного понимания необходимо подробнее остановиться на истории разработки, методах синтеза и спекания оксинитрида алюминия и алюмомагниевого шпинели.

1.2 Оксинитрид алюминия (AlON)

Оксинитрид алюминия представляет собой твердый раствор в псевдобинарной системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [7].

Впервые о синтезе γ -оксинитрида алюминия (AlON) сообщили Ямагучи и Янагида в 1959 году при изучении системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$. В 1970-х годах рост интереса к термомеханически стабильным стёклам привлёк повышенное внимание к получению прозрачного AlON. Основной целью было уточнение фазовой диаграммы и получение полностью плотного материала. МакКоли и Корбин продолжили работу, полностью завершив фазовую диаграмму $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$. В 1983 [8] и 1988 [9] годах авторы получили подробную диаграмму фазового равновесия для псевдо-бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$.

Изначально оксинитрид алюминия не нашел широкого применения, однако в 2002 году компания Surmet приобрела у Raytheon интеллектуальную собственность и оборудование, связанное с производством AlON. Surmet вложила значительные инвестиции в производство оксинитрида алюминия с целью выпуска большого количества материала по доступной цене. В настоящее время данная компания является одной из крупнейших на рынке по производству оксинитрида алюминия. В организации удалось реализовать изготовление керамики от стадии порошкового материала до полировки сложных форм и больших размеров [10].

Поликристаллические керамические материалы из оксинитрида алюминия обладают высокой прочностью и твердостью, а также данная керамика обладает высокой прозрачностью как в ультрафиолетовом, так и в инфракрасном диапазонах. Сочетание таких свойств обеспечивает широкое применение материала в качестве высокотемпературных линз, обтекателей, полупроводниковых подложек и так далее [11, 12].

1.2.1 Методы синтеза оксинитрида алюминия

Согласно литературным данным, впервые получить соединение AlON удалось методом прямой твердофазной реакции при печном нагреве в среде азота. В данном методе в качестве исходных компонентов используются порошки оксида и нитрида алюминия. Шихту помещают в высокотемпературную печь и выдерживают при температуре около 1700-1800 °С в течение нескольких часов. Данный метод обладает таким преимуществом, как возможность производства материалов в промышленных масштабах. Однако для получения однофазного AlON необходим ультрадисперсный AlN высокой чистоты с высокой стоимостью. Также большие времена выдержки при высоких температурах приводят к значительным энергозатратам [13].

Во многих работах упоминается метод карботермического восстановления оксида алюминия в среде азота [14, 15, 16]. В отличие от твердофазного синтеза, в данном случае исходная смесь состоит из порошков оксида алюминия и углерода; в процессе выдержки в печи в среде азота происходит реакция восстановления оксида алюминия. Данный метод является наиболее популярным для получения порошков AlON, с помощью него также возможен синтез материала в промышленных масштабах. Однако технология карботермического восстановления обладает некоторыми существенными недостатками. Во-первых, сложность контролирования соотношения между Al_2O_3 и C. Кроме того, наличие углерода в реакции может привести к загрязнению продукта, что является критически важным фактором при производстве прозрачной керамики.

В более ранних работах существовало мнение о невозможности получения высокочистого порошка AlON методом карботермического восстановления из-за высокого содержания углерода. Однако в исследованиях [16] и [17] сообщается о успешном синтезе фазы AlON благодаря контролю соотношения между оксидом алюминия и углеродом, а также температуры процесса. В настоящее время существует большое количество работ с

применением карботермического восстановления для получения AlON. Например, в работе [18] с целью получения прозрачной керамики AlON для синтеза порошка был применен данный метод. В результате работы было продемонстрировано влияние количества пор и наличия жидкой фазы на прозрачность керамики. В работе [19] также была успешно получена прозрачная керамика с использованием порошка, синтезированного этим методом. Максимальный коэффициент светопропускания составил 85% при длине волны 3700 нм.

Оксинитрид алюминия синтезируют и другими методами. К примеру, авторы работы [20] реализовали технологию химического осаждения из паровой фазы, используя аммиак, триметилалюминий и закись азота. А в работе [21] сообщается о получении оксинитрида алюминия аммиачным азотированием оксидного прекурсора, полученного пептизацией глицинового геля нитратом алюминия. Известно также о синтезе оксинитрида алюминия жидкофазной реакцией азотирования алюминия с участием органических соединений [22].

Стоит отметить методику плазменно-дугового плавления, который также применяется для синтеза порошка AlON [23]. Данный метод подразумевает плавление смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с AlN в плазме, при котором происходит испарение AlON. Сообщается, что конденсированный оксинитрид алюминия представляет собой наноразмерные сферические монокристаллы.

1.3 Алумомагниева шпинель (MgAl_2O_4)

Алумомагниева шпинель (MgAl_2O_4) представляет собой твердый раствор на основе двойной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и также является одним из основных прозрачных материалов благодаря отличным механическим и оптическим свойствам.

Исследования в области прозрачной керамики на основе MgAl_2O_4 активно ведутся благодаря ее перспективам в сложных оптических системах.

Первоначальные исследования были посвящены изучению проблем спекания шпинели до высокой плотности, необходимой для прозрачности, а также вопросам обработки порошков и соблюдения стехиометрии. Впервые о разработке прозрачной поликристаллической керамики MgAl_2O_4 было сообщено в 1960-х годах, что привлекло значительное внимание во всем мире. Полученный материал обладал коэффициентом светопропускания 70-80 % в ближнем ультрафиолетовом и среднем инфракрасном диапазоне. На тот момент алюмомагниева шпинель изготавливалась посредством двухэтапного спекания с использованием субмикронного порошка Al_2O_3 и MgO с добавлением LiF в качестве спекающей добавки. Полученный материал использовался в качестве оболочки лампы, передающей инфракрасное излучение [1].

Последующие исследования были направлены на совершенствование методов спекания, анализ сложных процессов обработки и управление микроструктурой для достижения максимальной прозрачности и улучшения механических характеристик.

В настоящее время прозрачная керамика на основе MgAl_2O_4 применяется в различных высокотехнологичных областях. Её используют как защитный материал, а также для изготовления ИК-прозрачных окон и обтекателей. Кроме того, этот материал востребован в производстве иллюминаторов для космических аппаратов, систем ночного видения, дальномеров и навигационного оборудования для различных транспортных средств.

1.3.1 Методы синтеза алюмомагниева шпинели

В настоящее время существует довольно большое количество способов получения порошков алюмомагниева шпинели с заданными свойствами. Во многих работах для синтеза шпинели используют метод золь-геля [24-26]. Под золь-гель методом понимается химический процесс получения материалов из

жидких прекурсоров через промежуточные стадии золя и геля. Стадии включают в себя приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Золь-гель метод позволяет получать порошки разных типов, например, мелкие порошки, тонкие пленки, монолиты или волокна. Технология обладает рядом значимых преимуществ, среди которых выделяются: возможность получения аморфных и плотных материалов при значительно более низких температурах (на сотни градусов ниже, чем в традиционных методах), контроль над размером частиц порошков, высокая чистота и дисперсность частиц в диапазоне 0,05-0,1 мкм, а также высокая однородность и гомогенность конечного материала. Эти особенности делают золь-гель процесс эффективным и экономичным способом синтеза материалов с улучшенными свойствами. Однако у метода есть недостатки: сложность процесса и ограниченная масштабируемость для промышленности.

Авторы работы [26] использовали метод золь-гель, где в качестве исходных компонентов использовали $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%). Синтез шпинели был выполнен следующим образом: исходные компоненты растворяли в деионизированной воде и перемешивали в течение 30 минут. Далее добавлялась лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (99,99%) при перемешивании и нагревании раствора в течение 1 часа. Значение pH регулировалось добавлением аммиака в смешанный раствор. После чего вода выпаривалась с образованием геля при температуре 120 °C. Высушенный гель нагревали в муфельной печи при температуре 350 °C в течение 1 часа до образования золы, которая является предшественником шпинели. Полученную золу измельчали и спекали при температурах 700-1200 °C в течение 1 часа для получения шпинели в виде порошка.

Еще одним способом синтеза шпинели является метод совместного осаждения [27, 28]. Протекание процесса осаждения и свойства получаемых

соединений зависят от многих факторов, таких как концентрация осаждаемых веществ, скорость осаждения, температура, pH среды, время нахождения осадка в растворе.

Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, который не требует повышенных температур и давлений, а также органических растворителей. Также преимуществом является относительно короткое время реакции. Поэтому метод совместного осаждения является одним из основных при синтезе порошков алюмомагниевого шпинели. В качестве прекурсоров для синтеза исходных оксидов применяются различные соли алюминия и магния. К примеру, в работе [28] смешивали нитрат магния с нитратом алюминия в растворе 50% безводного этанола и воды при комнатной температуре. Ионный раствор капали в раствор аммиака чтобы обеспечить минимальное колебание pH во время осаждения при постоянном перемешивании. Высокая концентрация аммиака способствует быстрому образованию гидроксидов, обеспечивая получение мелких и однородных частиц. Осадок выдерживали при перемешивании 5 минут, а затем центрифугировали при 300 об/мин в течение 4 часов. После собранный осадок промывали и сушили, а затем прокаливали в тигле при 750 °C.

Также для получения MgAl_2O_4 используется метод твердофазного синтеза, который включает смешивание оксидов магния (MgO) и алюминия (Al_2O_3) в определенных пропорциях с последующим нагревом смеси до высоких температур (обычно выше 1200 °C) в течение продолжительного времени. В процессе происходит реакция между оксидами с образованием шпинели MgAl_2O_4 [29-32].

Есть упоминания о применении метода высокотемпературного обжига специального раствора [33, 34]. Для этого предварительно готовят раствор с определенными исходными компонентами ($(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), раствор помещают в печь и подвергают прокаливанию при температуре около 1000-1200 °C. Время выдержки составляет около 3-4 часов. После прокалики порошок просеивают и на выходе получают MgAl_2O_4 .

Помимо описанных методик, для синтеза шпинели используют и другие методы: термобарический синтез [35], дуговой плазменный синтез [36, 37], лазерная абляция [38], однако данные методики упоминаются реже.

1.4 Оксинитрид магния-алюминия (MgAlON)

Магнийсодержащие соединения AlON впервые были описаны в 1976 году Джеком и др. при синтезе различной азотсодержащей керамики [39]. С тех пор фазовые превращения в системе AlN-MgO-Al₂O₃ и синтез MgAlON были интенсивно исследованы. В 1993 году был опубликован патент [40], в котором Мэттэрс с соавторами сообщили о производстве прозрачной керамики на основе MgAlON. Исследователи сделали несколько образцов с различными соотношениями MgO, Al₂O₃, AlN, а также с разным временем выдержки в высокотемпературной печи и одинаковой во всех случаях температурой (1950 °C). В некоторых образцах им удалось добиться прозрачности более 60%. Ранее считалось, что высокое содержание оксида магния (более 1 масс.%) неблагоприятно сказывается на прозрачности конечного материала. Как показали авторы патента, при правильном подборе состава и условий спекания высокое содержание оксида магния (1-12 масс.%) способствует ускоренному спеканию, достижению высокой плотности и прозрачности материала.

Стоит отметить работы Грэнона с соавторами. В 1994 году они изучали систему Al₂O₃-AlN-MgO и отметили, что при определенных условиях возможно получить прозрачную керамику [41]. После чего в этом же году Грэнону с соавторами в работе [42] удалось получить прозрачную керамику MgAlON. В данной работе были приготовлены несколько образцов путем выдержки в высокотемпературной печи при высоких температурах с последующим горячим изостатическим прессованием. Полученная керамика обладала прозрачностью в видимом диапазоне 65%, а в инфракрасном – 80%. Также авторы отметили, что выбор условий спекания, то есть температуры и

времени выдержки, является главным фактором для получения прозрачной керамики с однородной структурой.

За последующие годы исследования в области прозрачных керамик MgAlON значительно продвинулись. В частности, дальнейшее совершенствование методов синтеза и спекания позволило добиться еще более высоких характеристик материала. Так, в 2014 году была получена высокопрозрачная керамика MgAlON с коэффициентом пропускания более 80% при свободном спекании в высокотемпературной печи при температуре 1875 °C в течение 24 часов (рис. 2) [43].

Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию оптических, термических и механических свойств, улучшение понимания процессов уплотнения, подбор наиболее оптимальных условий синтеза и спекания, а также изучение влияния спекающих добавок.

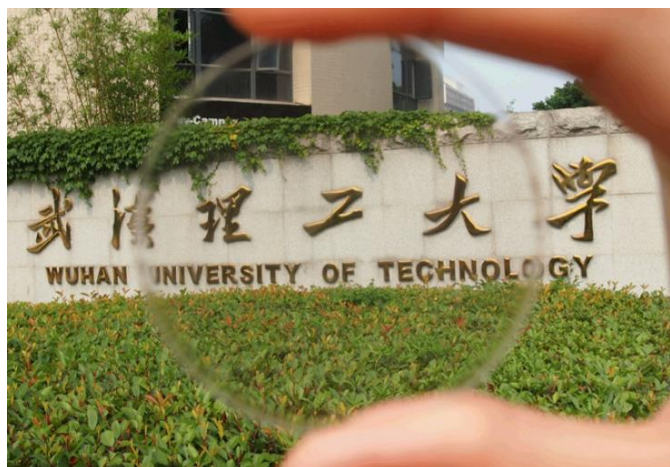


Рисунок 2 – Прозрачная керамика MgAlON из работы [43]

1.4.1 Методы синтеза оксинитрида магния-алюминия

В открытой литературе упоминаются различные методы синтеза порошков оксинитрида магния-алюминия, в целом не сильно отличающиеся от синтеза оксинитрида алюминия.

Во многих работах используется твердофазный синтез [44-49]. Сначала порошки Al_2O_3 , MgO и AlN перемешивают в шаровой мельнице [44]. Метод

сухого смешивания более предпочтителен, чтобы избежать реакции компонентов с водой, которая может привести к образованию гидроксида алюминия и газообразного аммиака. Также используются мелющие тела из оксида алюминия. Они обладают высокой твердостью, благодаря чему достигается снижение вероятности загрязнения смесей. В дальнейшем порошковая смесь помещается в высокотемпературную печь и нагревается до определенной температуры, согласно литературным источникам от 1300 до 1800 °C в течение 2-4 часов. В течение всего процесса возможно наличие органических остатков. Для их удаления полученные тела подвергаются прокаливанию на воздухе [46, 47].

Авторы работ [50, 51] провели твердофазную реакцию с применением азеотропного растворителя и ультразвуковой обработки. Азеотропный растворитель, в который помещали исходную смесь, включал эфир фосфорной кислоты и поливинилпирролидон в качестве диспергирующих агентов. Ультразвуковая обработка использовалась с целью деагломерации смеси, после чего проводилась гомогенизация суспензии на роликовых подшипниках, финальным этапом были сушка смеси и термическая обработка в печи.

Согласно литературным данным, в качестве источника магния для получения порошка MgAlON возможно использование различных соединений. Например, в работе [45] упоминается использование MgAl_2O_4 как источника Mg. Шпинель получают путем твердофазной реакции между MgO и Al_2O_3 . В дальнейшем полученный состав смешивают с Al_2O_3 и AlN либо с порошком AlON , после чего смеси подвергаются стандартной термической обработке для получения чистых порошков MgAlON .

Одним из основных способов синтеза порошка MgAlON является карботермическое восстановление оксида алюминия в среде азота [52-55]. Исходными компонентами в данной методике являются углерод (C), оксид алюминия (Al_2O_3) и оксид магния (MgO). Смесей подвергаются шаровому измельчению в этаноле [53, 55]; после сушки полученные составы постепенно

нагреваются до определенных температур (1100-1800 °C) и выдерживаются в высокотемпературной печи в течение нескольких часов в потоке азота. В некоторых случаях для получения наиболее однородной смеси выполняется дополнительное шаровое смешивание [55]. В процессе выдержки в печи в порошке возможно наличие остаточных углерода и этанола. Для их удаления выполняется дополнительный отжиг.

Авторы работы [56] использовали в качестве исходных компонентов порошки Al, Al₂O₃ и MgO, которые перемешивали и прессовали при давлении 300 МПа для получения образцов в форме таблеток. Полученные образцы сушили в течение нескольких часов и помещали в высокотемпературную печь, где выдерживали 3 часа при температуре 1800 °C. В результате работы было установлено, что при повышенных температурах в потоке азота Al/Al₂O₃ диффундирует и перемещается вдоль пор или промежутков в композите Al-Al₂O₃-MgO, азотируясь до AlN, а затем AlN вступает в реакцию со шпинелью, богатой Al₂O₃, с образованием гранулированного MgAlON.

1.5 Синтез порошков AlON, MgAl₂O₄, MgAlON методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

Как было рассмотрено ранее, для синтеза порошков AlON, MgAl₂O₄ и MgAlON используются различные методы. Однако описанные методики обладают значительными недостатками: большие времена выдержки при высоких температурах, крупное и сложное в эксплуатации оборудование, необходимость использования дорогостоящего сырья, что в совокупности приводит к значительным затратам. Кроме того, некоторые методы ограниченно пригодны для промышленного и полупромышленного применения.

Одной из перспективных альтернатив является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции

(реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в малой области образца и передается от слоя к слою путем теплопередачи.

СВС-процессы были созданы на основе научного открытия явления твердого пламени («Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций»), сделанного в 1967 году в Научном Центре Академии наук СССР в Черноголовке (авторы научного открытия и метода СВС – А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро). Позднее А.Г. Мержанов с сотрудниками активно исследовали явление твердопламенного горения. Исследования в этой области позволили расширить ассортимент систем, в которых может быть реализован процесс СВС, и получить новые формы самого процесса твердопламенного горения.

СВС характеризуется высокой температурой (до 3500 К), скоростью распространения фронта горения (до 15 см/с) и быстрым нагревом (10^3 - 10^6 °С/с) [57]. Данный метод представляет собой очень сложный физико-химический процесс, и его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера образцов и их начальной температуры, состава и давления окружающего газа и др. [58].

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза отличается от традиционных подходов порошковой металлургии, предлагая следующие ключевые преимущества:

- Экономия энергии. Энергозатраты в СВС связаны исключительно с начальным нагревом и зажиганием исходных образцов. Затем процесс поддерживается благодаря теплу, выделяемому в ходе интенсивной экзотермической реакции.
- Простота и компактность оборудования. Благодаря отсутствию необходимости в продолжительном внешнем нагреве оборудование для СВС может быть более простым и менее громоздким.
- Чистота продукции и экологическая безопасность. Высокие температуры синтеза способствуют разложению и испарению загрязнителей,

что обеспечивает чистоту конечного продукта и его экологическую безопасность.

- Разнообразие материалов. СВС позволяет получать широкий спектр материалов, включая порошки, пористые и непористые изделия, отливки, композиты, наплавки и покрытия.
- Высокая скорость производства. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии. Длительность синтеза в реакторе СВС составляет от нескольких секунд до нескольких минут, тогда как в печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов [58].

Таким образом, СВС является привлекательной альтернативой традиционным методам синтеза, особенно при синтезе нитридной керамики.

В соответствии с опубликованными данными известно о возможности синтеза методом СВС керамических материалов на основе AlON и MgAl_2O_4 .

О получении AlON методом СВС впервые было сообщено в 2002 году [59]. Показано, что при горении грубодисперсных промышленных порошков алюминия в смеси с оксидом алюминия происходит связывание азота воздуха с образованием нитрида алюминия и оксинитрида алюминия. Также говорится о двухстадийном горении с вероятным образованием промежуточных газообразных и жидких продуктов. Сообщается о важности процессов спекания и недогорания. Несмотря на это, возможность образования однофазного продукта, состоящего из оксинитрида алюминия, при горении на воздухе вызывает сомнения, так как AlON обладает стойкостью к окислению на воздухе лишь до 1200 °C [12].

Также известно об использовании метода СВС-металлургии для получения литого оксинитрида алюминия [60]. Исходная смесь состояла из Al , AlN , Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Шихта была помещена в форму из кварца, графита или нержавеющей стали, после чего форма со смесью помещалась в реактор СВС. При инициировании реакции горения смесь воспламенялась с последующим

реагированием ее компонентов в определенной газовой среде (азот, азот с воздухом, азот с аргоном) под давлением 0,1-10 МПа. Однако в данном случае продукт горения получается в литом виде, и для спекания в прозрачную керамику его необходимо измельчать, что осложнено высокой твердостью оксинитрида алюминия.

В исследовании [61] описывается метод синтеза оксинитрида алюминия (AlON) путем азотирования смеси алюминия и корунда в среде газообразного азота. Авторы отмечают возможность успешного синтеза AlON при давлениях азота в диапазоне от 1 до 5 МПа. При этом при давлении 1 МПа в продуктах реакции обнаруживаются следы непрореагировавшего алюминия, однако их количество уменьшается с ростом давления. Полное азотирование алюминия достигается при давлении 5 МПа. Анализ дифрактограмм показывает, что интенсивность пиков AlON возрастает с увеличением давления, тогда как интенсивность пиков оксида алюминия (Al_2O_3) и нитрида алюминия (AlN) снижается. Предполагается, что образование AlON происходит в две стадии: первичное формирование нитрида алюминия с последующей реакцией между AlN и Al_2O_3 при высокой температуре, поддерживаемой догоранием алюминия.

В другом исследовании [62] изучен аналогичный процесс синтеза AlON с использованием смесей алюминия и корунда в среде газообразного азота. В работе исследованы составы смесей с содержанием алюминия от 15 до 50 масс.% с шагом 5%. Реакция азотирования инициировалась путем подогрева графитового контейнера, что позволило запустить процесс даже для смесей с низким содержанием алюминия (менее 20 масс.%). Максимальный выход AlON (~50%) был достигнут при горении смеси с 40 масс.% алюминия. Для смесей с 15 масс.% алюминия в продуктах горения преобладал оксид алюминия (более 75%), что указывает на недостаточную экзотермичность реакции. Чтобы получить чистый оксинитрид алюминия данным методом, требуется содержание алюминия около 13 масс.%.

Использование горячего прессования продуктов горения при давлении 25 МПа в течение одного часа позволило достичь практически полного выхода AlON (около 100%) для образцов, полученных из смеси с 15 масс.% алюминия. Однако данные об оптических свойствах этих образцов не представлены.

В исследовании [63] рассмотрен синтез композиционного материала на основе BN-AlON. Композит был получен путем горения смеси системы Al-B₂O₃-AlN при низком давлении азота (0,5 МПа). При горении системы Al-B₂O₃ при том же давлении наблюдались различные фазы, включая оксид алюминия, бориды алюминия, нитрид алюминия и AlON, в зависимости от соотношения компонентов. Однако следы нитрида бора (BN) обнаружены не были. Большая часть элементарного бора, образовавшегося в ходе реакции, оставалась непрореагировавшей и находилась в аморфном состоянии. Добавление нитрида алюминия в качестве разбавителя в количестве 15-30 масс.% оказалось эффективным для формирования гексагональной фазы нитрида бора (h-BN) и получения композита AlON-BN.

Авторы работ [64-68] провели комплексный анализ процессов синтеза AlON методом СВС. В работе [64] было изучено влияние начального давления газообразного азота (от 5 до 80 МПа) на фазовый состав и микроструктуру продуктов горения. Исходная смесь состояла из порошков алюминия Al, оксида алюминия Al₂O₃ и перхлората магния Mg(ClO₄)₂. Mg(ClO₄)₂ был добавлен для повышения температуры горения в процессе синтеза порошка. В результате работы было обнаружено, что при давлении 20 МПа образуется однофазный порошок AlON, а также был сделан вывод, что порошки AlON, полученные методом СВС, могут использоваться в производстве прозрачной керамики. При дальнейшем изучении процессов синтеза AlON методом СВС в работе [65] авторы в качестве альтернативного варианта вместо добавки Mg(ClO₄)₂ использовали перхлорат калия KClO₄. Было изучено влияние количества добавки на процессы синтеза, микроструктуру и фазовый состав продуктов горения. Эксперименты проводились при различном начальном

давлении азота (от 5 до 60 МПа). В результате работы была показана возможность синтеза оксинитрида алюминия с использованием KClO_4 в качестве окислителя.

В работе [66] было рассмотрено влияние различных марок порошков в исходной смеси и соотношение исходных реагентов $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при синтезе оксинитрида алюминия в режиме СВС. Кроме того, в работе исследовался синтез материала с использованием химической печи (порошок В или $\text{В}+\text{ВН}$). Было определено оптимальное соотношение $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$; при начальном давлении 40 МПа содержание азота в составе AlON достигает 5,8 масс.%, что близко к теоретическим значениям (5,7 масс.%), а при использовании химической печи температура синтеза достигла 2500 °С.

Результаты исследований [64-68] были отражены в диссертационной работе [69]. Проведено исследование получения порошкового материала AlON в режиме термически и химически сопряженных реакций горения смесей алюминия и оксида алюминия при высоких давлениях газообразного азота для последующего создания беспористой керамики. В ходе работы были установлены оптимальные условия для синтеза порошков, соответствующие требованиям, предъявляемым к сырью для получения прозрачной керамики. Установлена зависимость параметров кристаллической решетки оксинитрида алюминия от начального давления газа. Также исследования масштабного эффекта показали возможность применения метода СВС в промышленности. Кроме того, в данном исследовании были представлены результаты спекания порошковых материалов, полученных методом СВС. После спекания плотность образца AlON составила 99% от теоретической, а светопропускание – более 25% в среднем инфракрасном диапазоне (4000 нм).

Метод СВС используется и для синтеза алюмомагниевого шпинели. Так, авторы работы [70] исследовали последовательность химических реакций и их влияние на структурообразование и фазовый состав алюмомагниевого шпинели, полученной методом СВС. В качестве исходных реагентов использовали порошки оксида магния, оксида алюминия, порошок алюминия,

бора и гексагидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Состав исходной смеси соответствовал стехиометрии MgAl_2O_4 . Порошки были спрессованы в бруски с относительной плотностью 0,65. В данном случае синтез осуществлялся в режиме теплового взрыва путем нагрева исходной смеси. В ходе исследования было установлено, что выход шпинельной фазы существенно зависит от использования алюминия и бора в качестве горючих компонентов в исходной смеси, а также от скорости нагрева. Более 95 масс.% шпинели удалось получить при скорости нагрева образца 100 °C/мин.

В работе [71] авторы изучали возможность получения методом СВС шпинели с добавлением марганца для применения в качестве люминофора. В данном случае исходная смесь состояла из MgO , Al_2O_3 , MnO , Al и NaClO_4 . Перхлорат натрия (NaClO_4) добавлялся в качестве окислителя алюминия. Исходная смесь прессовалась в цилиндрические заготовки с относительной плотностью 0,5-0,55. Для инициирования волны горения использовался вспомогательный состав из пероксида бария и алюминия. Рентгеноструктурный анализ показал наличие основной фазы MgAl_2O_4 с небольшим содержанием Mn (1 масс.%).

Авторы работы [72] в качестве исходных компонентов использовали порошки оксида молибдена, оксида магния и алюминия. Смеси помещались в кварцевые стаканы, синтез проводили в СВС-реакторе при начальном давлении аргона 5 МПа. В результате исследования было выявлено, что ключевыми параметрами, влияющими на состав конечных продуктов, являются состав исходной смеси и начальное давление в реакторе. Варьируя эти параметры, можно управлять процессом горения, фазовым составом и микроструктурой продуктов синтеза.

Исследование [73] отличается тем, что для синтеза шпинели использовали проточный реактор. В качестве исходных реагентов использовали порошки Al и Mg . Смеси перемешивали и помещали в проточный реактор, реакция горения инициировалась в противотоке диоксида углерода при атмосферном давлении (расход газа 1000 л/ч). Скорость

распространения фронта горения составила 55 см/с. Рентгенофазовый анализ продукта горения показал содержание MgAl_2O_4 в виде единственной фазы.

Анализ открытых литературных данных показывает, что на момент проведения исследования отсутствуют публикации, описывающие использование метода СВС для синтеза MgAlON . Данное обстоятельство подчеркивает необходимость дальнейших исследований в этой области, направленных на изучение возможности использования СВС для получения материалов на основе оксинитрида магния-алюминия.

1.6 Спекание AlON , MgAl_2O_4 , MgAlON

Для получения прозрачной керамики необходима плотность материала не менее 99,5%, так как даже небольшая пористость может значительно ухудшить оптические свойства материала. Поэтому важно подобрать оптимальные условия спекания керамики.

Согласно литературным данным, для спекания AlON , MgAl_2O_4 и MgAlON используются схожие методы. Наиболее часто встречаются такие методы, как свободное спекание в высокотемпературной печи без воздействия давления [47, 74-76], горячее прессование (ГП) [77-80], горячее изостатическое прессование (ГИП) [81-83] и искровое плазменное спекание (ИПС) [84-86]. Для каждого материала могут отличаться условия спекания: температура, давление, время выдержки, состав газовой среды.

В некоторых работах исследователи получили прозрачную керамику, используя вакуумное [87] и микроволновое спекание [88]. Однако в открытых источниках такие подходы встречаются реже.

Стоит отметить, что во многих работах авторы используют сочетание нескольких технологий, например, режим свободного спекания с ГИП [76] или ГИП с ИПС [85]. Комбинация нескольких методов позволяет наиболее эффективно уплотнять материалы и достигать минимальной пористости; кроме того, оно может сократить общее время спекания образцов.

Во многих работах для получения прозрачной керамики используются спекающие добавки. Добавки способствуют снижению температуры спекания, более эффективному и равномерному уплотнению и удалению пор. Такой эффект связан с образованием жидкой фазы спекающей добавки на границах зерен. Спекание сопровождается ростом зерен, поскольку уменьшение их границ энергетически выгодно. Когда подвижность границ зерен слишком высока, поры остаются внутри быстро растущих зерен, в результате чего образуются закрытые поры, которые практически невозможно устранить.

При создании прозрачной керамики крайне важно, чтобы у спеченного материала отсутствовали вторичные фазы, так как разница в показателях преломления приведет к рассеянию света и потере светопропускания. Поэтому спекающие добавки должны либо покидать материал во время спекания, либо растворяться в основной матрице. Для рассмотрения последнего варианта очень полезно знать предел растворимости различных ионов в керамике [89].

В целом при спекании керамики на основе AlON, $MgAl_2O_4$ и MgAlON используют схожие добавки. В открытой литературе наиболее часто встречаются такие добавки, как Y_2O_3 , $CaCO_3$, LiF [90-93]. Например, для спекания оксинитрида алюминия авторы работы [90] добавили 0,5 масс.% диоксида иттрия (Y_2O_3). В результате работы был получен образец с прозрачностью 77% в видимом диапазоне.

В качестве спекающей добавки возможно использование смеси из нескольких соединений [94, 95]. К примеру, авторы в работе [94] в качестве добавки использовали смесь из 0,03 масс.% La_2O_3 с 0,04 масс.% Y_2O_3 . В ходе работы было установлено, что добавки положительно повлияли на спекание материала, полученный образец обладал высокой плотностью и прозрачностью.

Для спекания алюомагниевого шпинели авторы работы [96] в качестве добавки использовали Dy_2O_3 . В результате работы было установлено, что Dy_2O_3 предотвращает ускоренный рост зерен и способствует процессу

уплотнения образца. Авторы работы [97] при спекании алюмомагниево-шпинели изучали влияние добавки CeO_2 . Также исследовались порошки CeO_2 разной дисперсии. В результате работы было определено, что добавка CeO_2 оказывает положительное влияние на механические свойства материала (микротвердость, трещиностойкость). С использованием нанопорошков CeO_2 удалось получить шпинель с светопропусканием до 69% в видимом диапазоне.

Известно о спекании шпинели с добавлением Tb_4O_7 в качестве спекающей добавки [98]. Для исследования было подготовлено несколько образцов с содержанием добавки от 0 до 5 масс.%. В результате работы было установлено, что из полученных образцов лучшими свойствами обладает шпинель с добавкой Tb_4O_7 0,01 масс.% (прозрачность 54,7%, микротвердость 17,05 ГПа).

Брэттон в работе [99] использовал добавку CaO (0,25 масс.%) и применил вакуумное спекание для получения полупрозрачной керамики MgAl_2O_4 из ультрадисперсного соосажденного порошка шпинели.

Также различные добавки используются для спекания MgAlON . Так, в работе [100] авторы исследовали влияние спекающей добавки из оксида церия (CeO_2) на свойства керамики. Для этого синтезированные порошки MgAlON смешивали с различным содержанием CeO_2 , прессовали и выдерживали в высокотемпературной печи в режиме свободного спекания при температуре 1875 °C в течение 24 часов. Лучшим светопропусканием обладала керамика с содержанием добавки 0,005 масс.%, а увеличение содержания добавки до 0,02 масс.% отрицательно сказывалось на оптических свойствах керамики.

В работе [101] для получения MgAlON и применения его в качестве люминофора использовалась добавка из MnCO_3 . В результате был получен прозрачный материал, а Mn , располагаясь на границе зерен, способствовал появлению сильного пика зеленого излучения. Такой керамический люминофор может стать преобразователем цвета для использования в мощных светодиодах с целью улучшения цветопередачи.

В работе [102] авторы показали, что спекающие добавки из Er (0,01 масс.%) могут способствовать получению материала для использования в флуоресцентной термометрии. В полученном образце в диапазоне 800 нм светопропускание достигало 82%, а в диапазоне 2,5 мкм – 85%. Также в УФ-диапазоне пропускание света было выше 70%.

Авторы работы [103] помимо Er добавили Yb и получили высокопрозрачную керамику с коэффициентом пропускания в видимом диапазоне света 81%. Также было замечено красное однополосное излучение при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм.

1.6.1 Свободное спекание без воздействия давления

Одним из самых распространенных методов является выдержка образцов в высокотемпературной печи в режиме свободного спекания. Существует большое количество работ, в которых упоминается применение данного метода для получения керамических материалов на основе AlON [74, 90, 104-106], $MgAl_2O_4$ [75, 76, 107] и MgAlON [45-47, 53].

Данным методом впервые удалось получить прозрачный AlON при температуре 1920 °C и временем выдержки 24 часа. Плотность полученного образца составляла более 99 % теоретической, а светопропускание образца толщиной 1,78 мм составило 43 % при длине волны 4 мкм [74].

В работе [104] авторы исследовали влияние времени выдержки образцов во время нагрева при свободном спекании на фазовые превращения и микроструктуру полученных материалов. Для этого было подготовлено несколько образцов, которые выдерживали при температуре 1500, 1600 и 1700 °C без выдержки и с выдержкой в течение 30 и 60 минут. В ходе работы было установлено, что дополнительная выдержка привела к снижению относительной плотности и коэффициента пропускания по сравнению с образцом без выдержки во время нагрева.

Авторы работы [105] отмечают, что получение высокопрозрачных керамических материалов методом свободного спекания возможно только с использованием мелкозернистого порошка (менее 1 мкм). Для решения этой проблемы было предложено использование трехэтапного спекания без воздействия давления. Трехэтапное спекание заключается в нагреве образца до температуры 1700 °С, затем в увеличении температуры до 2050 °С в течение всего 5 минут, и охлаждении материала до температуры 1700 °С. В качестве исходного сырья был использован крупнозернистый порошок AlON (2,5 мкм). В результате работы было установлено, что высокая температура 2050 °С в течение всего 5 мин значительно улучшает скорость массопереноса и способствует росту зерен, что приводит к устранению остаточных пор и уплотнению. Полученная керамика AlON обладала максимальным коэффициентом пропускания 83,9% в диапазоне длин волн 2500-6000 нм по сравнению с 72,4% при традиционном одноступенчатом спекании без воздействия давления.

Изготовление прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ с использованием традиционных технологий спекания без давления представляет собой сложную задачу [99, 108-110], поэтому для разработки такой керамики обычно используются сложные стратегии спекания, такие как горячее прессование, горячее изостатическое прессования и искровое плазменное спекание [111-119].

К примеру, в работе [76] авторы воспользовались сочетанием метода свободного спекания в высокотемпературной печи с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП). Свободное спекание образца было проведено при относительно невысоких температурах (1280 °С) в течение 3 часов, после чего образец поместили в установку ГИП. Полученный образец обладал светопропусканием 80% при толщине 2 мм. А в работе [120] авторы спекали образец при более высокой температуре 1400-1500 °С в течение 3 часов с последующим ГИП. В результате работы полученный образец обладал пропусканием света 81%.

Для спекания оксинитрида магния-алюминия также используется спекание в высокотемпературной печи без воздействия давления. Так, в работах [45, 47, 53] была получена прозрачная керамика MgAlON при температуре спекания 1800-1900 °С в течение 24 часов в среде азота. Прозрачность полученных образцов составила более 80%. Во многих работах для наиболее эффективного уплотнения материала используется сочетание свободного спекания с другими методами.

1.6.2 Горячее прессование (ГП)

Технология горячего прессования представляет собой способ изготовления материалов, при котором сочетаются высокая температура и давление. В этом процессе сырье в виде порошка засыпается в пресс-форму, на которую одновременно воздействует нагрев и сжатие. Для этого часто применяются системы индукционного нагрева и гидравлические механизмы. Данный метод особенно подходит для обработки материалов, требующих высоких температур, так как он увеличивает их плотность, уменьшает время обработки и снижает необходимые параметры температуры и давления по сравнению с классическими способами.

Прозрачную керамику на основе AlON методом ГП получили Такеда и Хосака в работе [77] при давлении 20 МПа и температуре спекания 1900 °С в течение 1 часа. А в работе [121] авторы использовали сочетание двух методов: свободного спекания в высокотемпературной печи без воздействия давления и горячего прессования. Прессование материала было выполнено при температуре 1700-1750 °С при давлении 50 МПа. Таким способом удалось получить материал с теоретической плотностью 98%. Также в работе [122] использовалось горячее прессование при температуре 1850 °С и давлении 30 МПа в течение 30 минут; в результате полученный керамический материал обладал высокими механическими характеристиками и низкой пористостью.

В открытых литературных данных упоминается метод ГП для получения материала на основе MgAl_2O_4 [78, 79, 123]. В работе [78] с использованием горячего прессования при температуре 1600 °С и давлении 50 МПа удалось получить MgAl_2O_4 с прозрачностью 83,7% при длине волны 1100 нм. В работе [79] была исследована возможность получения прозрачной керамики методом ГП при воздействии умеренного давления (менее 40 МПа). В результате работы был сделан вывод о том, что прозрачность, близкая к теоретической, может быть достигнута только при очень высоких давлениях (200 МПа и более).

1.6.3 Горячее изостатическое прессование (ГИП)

Технология ГИП основана на воздействии всестороннего сжатия при высоких температурах. Исходный порошковый материал засыпается в специальный контейнер и помещается в камеру ГИП. Камера нагревается до заданной температуры, и подается газ (обычно аргон) под высоким давлением (200 МПа), который воздействует равномерно со всех сторон. Чем сильнее материалы сжимаются и нагреваются изостатическим способом, тем сильнее материал уплотняется [124].

Для выполнения изостатического прессования используются специальные камеры – газостаты. Давление газа варьируется в пределах 100-200 МПа. В случае необходимости ускоренного горячего изостатического прессования давление увеличивается до 500 МПа, что позволяет получить материал за более короткий период [125].

Метод ГИП является одним из наиболее популярных для получения прозрачной керамики [81, 126-128]. К примеру, в работе [81] исследователям удалось получить керамику AlON, используя сочетание технологии ГИП со свободным спеканием. ГИП был выполнен в среде аргона при температуре 1800 °С и давлении 190 МПа в течение 3 часов. В результате работы изготовленный образец обладал светопропусканием 85 %. В работе [126] были

изучены разные условия спекания для получения прозрачной керамики на основе оксинитрида алюминия. Авторы изготовили несколько образцов путем сочетания метода свободного спекания и ГИП с разными периодами выдержки. В результате образец с коэффициентом пропускания 88 % получился при выдержке в печи в течение 2,5 часов с температурой 1880 °С и двухчасовой обработкой ГИП при давлении 200 МПа и температуре 1850 °С. При сочетании двух методов авторам удалось сократить время спекания материала до 4,5 часов.

Горячее изостатическое прессование также используют для спекания MgAl_2O_4 [82, 129-131]. Например, в работе [82] при температуре спекания 1500-1700 °С и давлением 180 МПа была изготовлена керамика из алюмомагниевого шпинели с светопропусканием 80 %. В работе [130] авторы использовали метод ГИП после свободного спекания. ГИП выполнялся при температуре 1600-1800 °С и давлении 150 МПа в среде аргона. Полученный материал обладал отличными оптическими и механическими свойствами.

Горячее изостатическое прессование является одним из основных методов для изготовления керамики на основе MgAlON [46, 52, 83, 101]. Условия спекания в данном случае не сильно отличаются от AlON и MgAl_2O_4 . Температура спекания в среднем составляет 1700-1800 °С, время выдержки 2-5 часов при давлении 180 МПа.

1.6.4 Искровое плазменное спекание (ИПС)

Во многих источниках для создания керамики на основе AlON , MgAl_2O_4 и MgAlON используется метод искрового плазменного спекания. ИПС был разработан недавно и зарекомендовал себя как эффективный метод для производства прозрачных керамических материалов. Данная технология позволяет получить мелкозернистый материал высокой плотности.

ИПС основан на двух методах – горячем прессовании и электростимулированном спекании. Основным средством спекания является

процесс консолидации порошка под действием импульсных токов и разрядной плазмы. Плазма образуется при воздействии искрового разряда между соседними частицами порошка.

Последовательность операций ИП-спекания состоит в следующем. Порошок засыпается в пресс-форму, в которой создается вакуум; к пуансонам прикладывается давление в интервале 50-100 МПа, а также импульсное напряжение до 3 кВ, обеспечивающее протекание через прессформу тока величиной до 5 кА. Длительность и скважность импульсов тока составляют величины порядка миллисекунд. ИП-спекание осуществляется при температуре до 2200 °С. Импульсное напряжение способствует более интенсивному протеканию процесса спекания керамики.

Установка искрового плазменного спекания позволяет обрабатывать электропроводные, неэлектропроводные и композитные материалы до любой степени плотности, включая полную плотность, с высокой однородностью и особо прочными связями между частицами [132].

В целом технология ИП-спекания является одной из основных для получения керамики на основе AlON [84, 133, 134]. К примеру, авторы работы [135] изучали различные условия ИПС для получения прозрачной керамики AlON. В данной работе ИП-спекание проводили при различной температуре (1560, 1580, 1600 °С), давлении (40, 50, 60 МПа) и времени выдержки (0, 5 и 10 мин). В результате работы оптимальными условиями спекания оказались: температура спекания 1580 °С, давление 50 МПа и время выдержки 5 минут. При таких параметрах полученная керамика обладала мелкозернистой и однородной структурой, отличными механическими свойствами, а светопропускание составило 76 % при длине волны 750 нм.

Одним из основных недостатков метода ИПС является загрязнение материала углеродом. Для решения этой проблемы авторы работы [136] поместили порошковую смесь в графитовую фольгу с покрытием из Nb. ИПС было выполнено при температуре 1650 °С, давлении 40 МПа с временем выдержки 30 минут. Для сравнения также был спечен образец без графитовой

фольги. В результате работы керамика AlON, спеченная с графитовой фольгой с покрытием из Nb, обладала более высокой плотностью (99,6 %) и прозрачностью (81 % при длине волны 2500 нм).

ИПС используется и для получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели [85, 113, 116, 137-140]. Так, в работе [113] авторы продемонстрировали возможность получения прозрачной $MgAl_2O_4$ в условиях ИП-спекания. Температура спекания составила 1300 °С, время выдержки – 20 минут, давление – 80 МПа. Полученная керамика обладала светопропусканием 47 % в видимом диапазоне. В работе [137] с применением ИПС удалось добиться плотности образца 99,3 %, а прозрачность достигала 80 % со средним размером зерен 40 мкм.

В исследовании [85] была показана возможность сочетания метода искрового плазменного спекания с ГИП для получения керамики на основе $MgAl_2O_4$. Авторы спекали образцы разной толщины от 4 до 8 мм. Было установлено, что углеродные загрязнения после ИПС не могут быть устранены методом ГИП независимо от температуры и приложенного давления. В целом углеродное загрязнение увеличивается с ростом толщины образца. Кроме того, при увеличении толщины образца необходимо снижать скорость нагрева. При сочетании двух методов удалось получить образец толщиной 8 мм с светопропусканием 80% в видимом диапазоне.

Авторы работы [116] изучали механические и оптические свойства алюмомагниевого шпинели, полученной методом ИП-спекания с разными условиями. Температура варьировалась от 1150 до 1300 °С, скорость нагрева от 5 до 50 °С/мин, время выдержки от 2 до 30 минут, а давление от 150 до 400 МПа. В результате работы из всех полученных образцов лучшим сочетанием механических и оптических свойств обладал образец, полученный при температуре спекания 1200 °С, скорости нагрева 5 °С/мин, времени выдержки 15 минут и приложенном давлении 350 МПа.

На момент проведения исследования в открытой литературе мало данных по использованию ИПС для получения керамики на основе MgAlON.

Одним из примеров является работа [86], в которой авторы провели сравнение метода ИП-спекания с горячим прессованием. ИПС было выполнено при температуре 1700 °С со скоростью нагрева 200 °С/мин, время выдержки составило 1 минуту с давлением 20 МПа. Экспериментальное исследование показало, что ИПС является более эффективным методом для получения беспористого MgAlON за счет более короткого времени спекания. Однофазная керамика MgAlON легче получается в процессе ИПС по сравнению с традиционным горячим прессованием. Спеченный методом ИПС MgAlON обладал гораздо более высокой прочностью на изгиб.

Также в работе [48] удалось получить высокопрозрачную керамику MgAlON, используя технологию ИПС с последующим горячим изостатическим прессованием. Температура спекания при ИПС достигала 1800 °С, прозрачность полученной керамики составила 80 % при длине волны 450 нм.

Анализ литературы показывает, что история развития прозрачной керамики охватывает несколько десятилетий, начиная с первых попыток создания материала с уникальными оптическими свойствами в середине XX века. За это время были достигнуты значительные успехи, которые позволили преодолеть ограничения традиционных материалов, таких как стекло и монокристаллы, и открыть новые возможности для применения в различных областях, включая лазерную технику, оптику и защитные системы.

Методы синтеза и спекания играют ключевую роль в формировании оптических и механических характеристик керамики. Классические подходы, такие как свободное спекание в высокотемпературной печи и горячее прессование, дополняются современными технологиями, например, ИПС и ГИП. Эти методы позволяют эффективно удалять поры, достигать высокой плотности материала, минимизировать рассеяние света, а также обеспечивать однородность химического состава.

Несмотря на значительный прогресс, остаются трудности, связанные с оптимизацией технологических параметров, снижением стоимости

производства, повышением механической прочности и термостойкости материала.

1.7 Сравнение свойств керамик AlON, MgAl₂O₄ и MgAlON

Согласно открытым литературным источникам, в настоящее время свойства керамического материала на основе MgAlON мало изучены. Также стоит понимать, что характеристики прозрачной керамики зависят от таких факторов, как размер зерен материала и исходный химический состав.

Размер зерен спеченной керамики оказывает существенное влияние на механические свойства материала. В различных литературных источниках размер зерен варьируется в зависимости от выбора исходных порошков, способа синтеза и спекания. Например, в работе [46] удалось получить мелкозернистую керамику MgAlON с размером зерен 10 мкм, однако в работе [55] была получена керамика со средним размером зерна 50 мкм.

В таблице 1 представлены некоторые свойства керамических материалов на основе AlON, MgAl₂O₄ и MgAlON.

Таблица 1 – Сравнение свойств керамик AlON, MgAl₂O₄ и MgAlON из литературных данных [69, 101, 141-145].

	AlON	MgAl ₂ O ₄	MgAlON
Размер зерна, мкм	150-250	10-450	10-150
Структура	Кубическая		
Параметр решетки, А	7,956-7,936	8,797-8,808	7,992
Плотность, г/см ³	3,696-3,691	3,58	3,139-3,579
Температура плавления, °С	2250	2105-2250	2250
Модуль Юнга, ГПа	320	260-310	280-325
Модуль сдвига, ГПа	124	110	111-117

Продолжение таблицы 1

	AlON	MgAl ₂ O ₄	MgAlON
Прочность на изгиб, МПа	300-700	117	230-380
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	17	12-16	13-15
Коэффициент теплового расширения (10 ⁻⁶ /K ⁻¹)	7,5-9	8,3-9,6	7,6-9,6
Удельная теплоемкость (Дж· (г·К) ⁻¹)	0,83	0,82	0,84-0,86

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики исходных материалов

В качестве исходного сырья использовалась смесь порошков алюминия, оксида алюминия, перхлораты магния и калия, оксид магния и технический азот. Исходные реагенты и их характеристики указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики исходных материалов

Наименование	Марка	Размер частиц, мкм		Удельная пов-ть, м ² /г
		до 50 масс.%	до 90 масс.%	
Порошок алюминия (Al)	АСД-1	18	30	1
	АСД-4	7	17	1,4
	АСД-6	4	7	2,3
Оксид магния (MgO)	Ч.Д.А.	1,4	4	14
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)		1,4	2,5	14
Перхлорат магния Безводный (Mg(ClO ₄) ₂)	Х.Ч.	-	<100	-
Перхлорат калия (KClO ₄)		-	<100	-
Mg	МПФ-4	60	100	1,4
N ₂ (99.99%)	ВЧ	-	-	-

2.2 Приготовление шихты

На рисунке 3 представлена схема установки шаровой мельницы, которая использовалась для смешивания компонентов реакционной смеси. Для смешивания использовался пластиковый барабан, в который засыпалась исходная шихта, а также шары из оксида алюминия диаметром 10 мм. Соотношение порошка к шарам 1:3. Длительность смешивания составляла 4 часа.

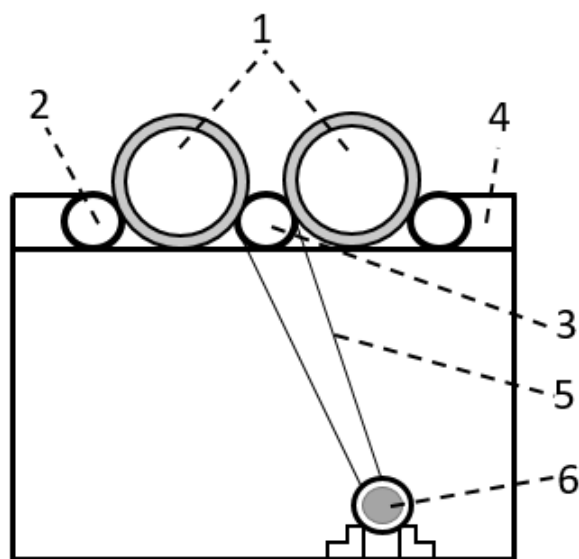


Рисунок 3 – Схема установки шаровых мельниц: 1) Барабаны шаровых мельниц; 2) Поддерживающие валы; 3) Приводной вал; 4 – Станина; 5 – Клиноременная передача; 6 – Электродвигатель

2.3 Характеристики оборудования

Для экспериментов по синтезу оксинитрида магния-алюминия использовались два СВС-реактора, разработанные в ИСМАН.

2.3.1 СВС-реактор

Для выполнения экспериментов с давлением до 5 МПа использовался реактор СВС, схема которого представлена на рисунке 4. Установка состоит

из реактора объемом 3 литра, насоса, баллона с азотом, вентилях и манометров.

Также в реакторе имеются окна небольших размеров, позволяющие проводить видеосъемку процессов горения и изучать распространение фронта горения.

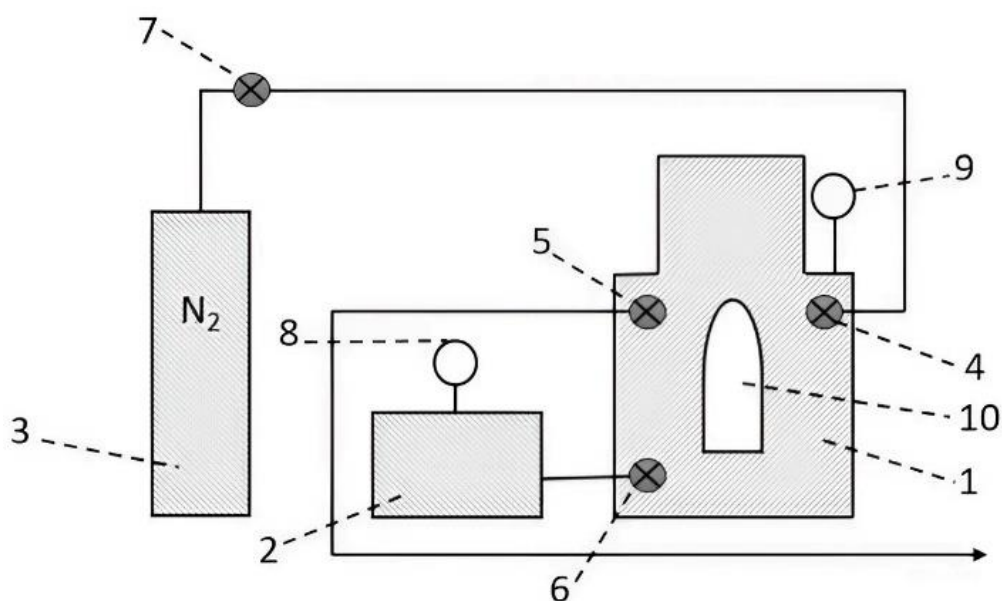


Рисунок 4 – Схема установки с СВС-реактором. 1 –СВС-реактор; 2 – Вакуумный насос; 3 – Баллон с азотом; 4,5,6,7 – Вентили; 8,9 – Манометры; 10 – Окно

2.3.2 СВС-газостат

В СВС-газостате объемом 2 литра, рассчитанном на давление до 300 МПа, выполнялись эксперименты с давлением от 10 до 60 МПа. Система включает в себя несколько ключевых элементов: реактор, способный выдерживать высокое давление, компрессор с гидравлическим приводом, масляную станцию, азотные баллоны и соединительные трубопроводы. Центральным элементом является СВС-реактор, который выполнен в виде прочного цилиндрического сосуда для работы под высоким давлением. Для

защиты от перегрева его конструкция предусматривает водяную рубашку, обеспечивающую охлаждение стенок реактора.

Для достижения необходимого давления внутри реактора используется специальная компрессорная установка, разработанная с применением гидравлического привода, питающегося от масляной станции. Данная установка отличается высокой производительностью и эффективностью. Конструктивная схема установки представлена на рисунке 5. На данной компрессорной установке удастся достичь рабочего давления до 300 МПа, начиная с исходного давления газа 5 МПа.

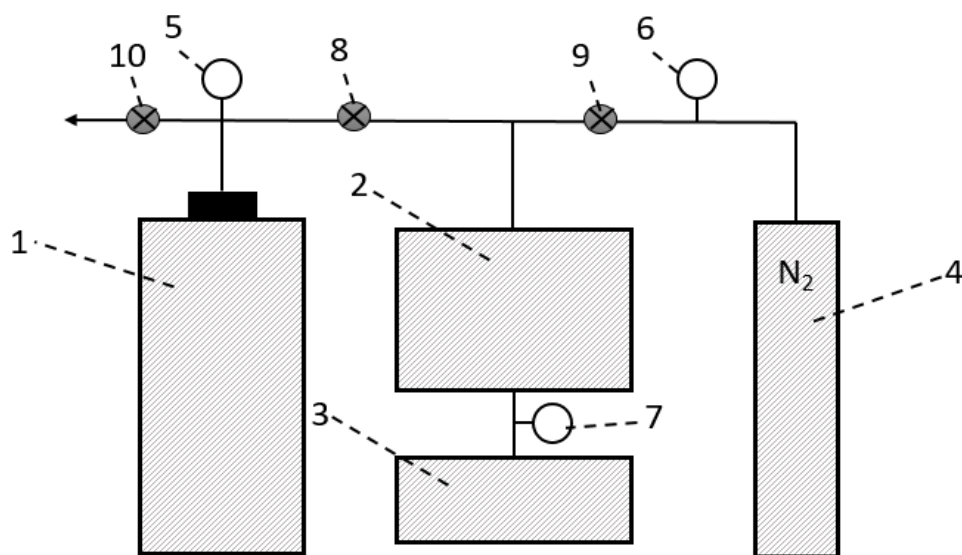


Рисунок 5 – Схема установки с СВС-газостатом. 1 – СВС-газостат; 2 – Мультипликатор; 3 – Насосная станция; 4 – Баллон с азотом; 5,6,7 – Манометры; 8,9,10 – Вентили

Изменения избыточного давления газа регистрировались датчиком КОРУНД-ДИ-001 с диапазоном до 160 МПа. Показания термопар и датчика давления обрабатывались АЦП-ЦАП QMBOX с использованием программы QMLAB.

2.4 Методика проведения синтеза

Схема подготовленного для эксперимента образца представлена на рисунке 6. Исходная смесь массой 20 граммов, предварительно перемешанная в шаровой мельнице, засыпалась в стаканчик из беззольной бумаги высотой 70 мм и диаметром 20 мм. Насыпная плотность составила около $1,1 \text{ г/см}^3$, а пористость – около 75 %. Сверху образца устанавливалась вольфрамовая спираль для инициирования реакции горения. Для регистрации температуры к центру образца устанавливались две термопары на расстоянии 20 мм друг от друга. Использовались вольфрам-рениевые термопары ВР5–ВР20 диаметром 100 мкм. Верхняя термопара устанавливалась на расстоянии 30 мм от верхней части образца для снижения влияния нагрева от спирали. В целях предотвращения разрушения термопар участки, подверженные высоким температурам, покрывались смазкой на основе нитрида алюминия. Две термопары устанавливались для дальнейшего расчета скорости горения путем деления расстояния между термопарами на время их срабатывания. Экспериментальное давление варьировалось от 5 до 60 МПа.

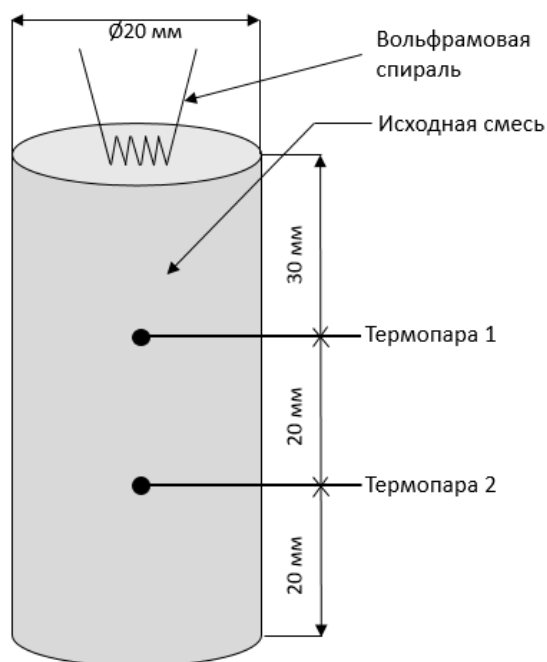


Рисунок 6 – Схема образца для эксперимента

2.4.1 Используемые подходы для синтеза MgAlON

Как упоминалось ранее, оксинитрид магния-алюминия представляет собой твердый раствор на основе тройной системы $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. На рисунке 7 представлены исходные составы (в мольных долях) MgAlON , взятые из выбранных литературных источников и указанные в таблице 3, представленные в виде упрощённой тройной диаграммы $\text{MgO}-\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

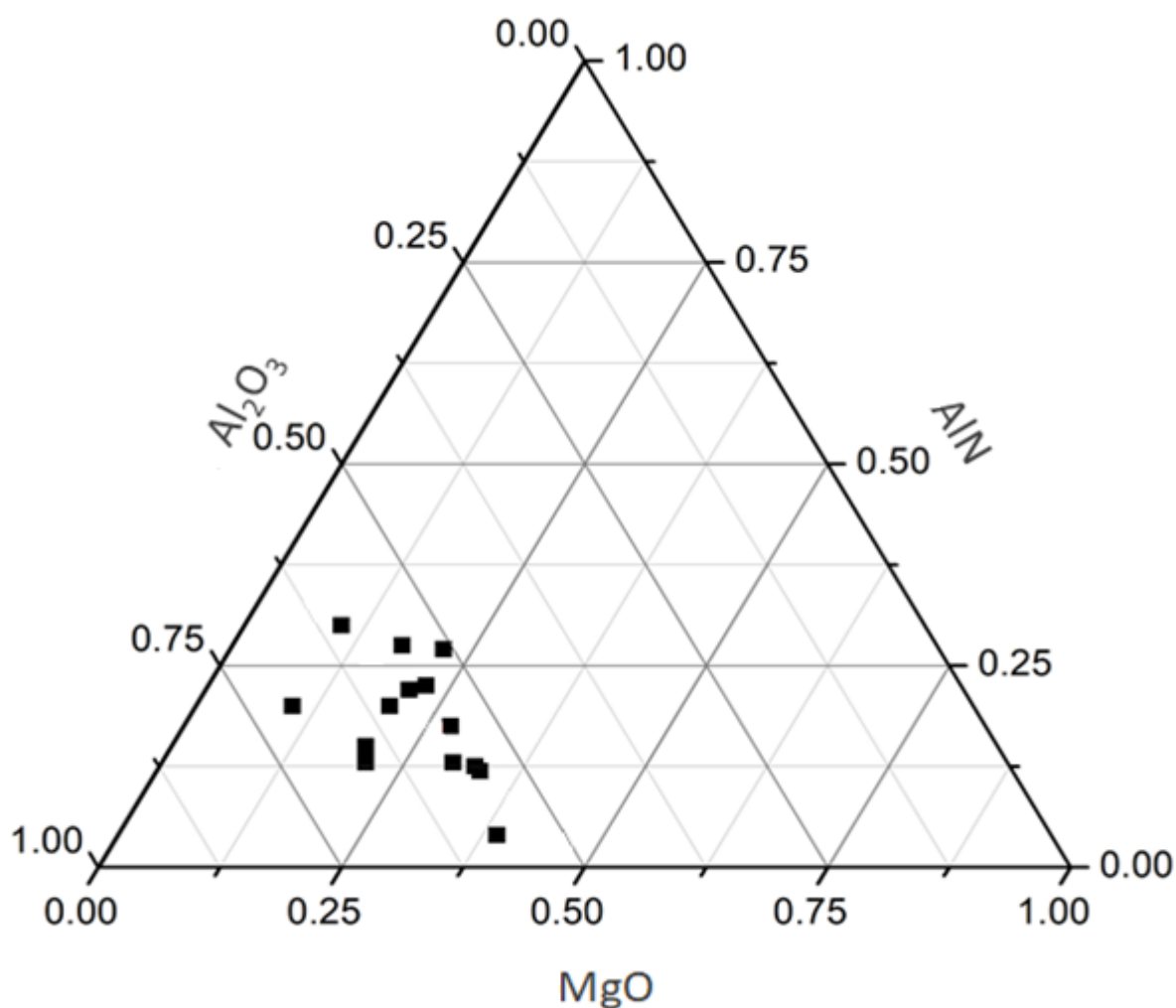


Рисунок 7 – Исходные составы (в мольных долях) MgAlON , взятые из выбранных литературных источников (таблица 3), представленные в виде упрощённой тройной диаграммы $\text{AlN}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 3 – Исходные составы (мольные доли) AlN, MgO и Al₂O₃, используемые в литературе для получения MgAlON

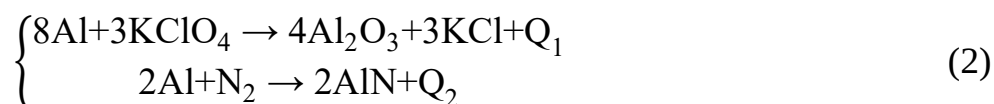
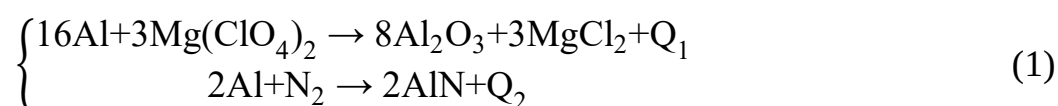
Источник	AlN	MgO	Al ₂ O ₃	T, °C	Время, ч
[42]	0,13	0,21	0,66	1550-1675	6
[146]	0,225	0,225	0,55	1500-1650	5
[146]	0,175	0,275	0,55	1500-1650	5
[146]	0,125	0,325	0,55	1500-1650	5
[147]	0,15	0,2	0,65	1550-1800	3
[147]	0,2	0,1	0,7	1550-1800	3
[147]	0,3	0,1	0,6	1550-1800	3
[148]	0,27	0,22	0,51	1300-1600	3
[149]	0,119	0,333	0,548	1550-1650	5
[150]	0,2	0,2	0,6	1600	1
[151]	0,275	0,175	0,55	1450-1700	6
[51]	0,04	0,39	0,57	1450	9
[51]	0,13	0,3	0,57	1450	9
[51]	0,22	0,21	0,57	1450	9
[41]	0,04	0,39	0,57	1400	3
[41]	0,22	0,21	0,57	1400	3

Однако в данном исследовании для синтеза MgAlON был использован подход, в котором при расчетах исходных компонентов тройная система AlN-Al₂O₃-MgO была представлена в виде двойной системы AlON-MgAl₂O₄.

Для реализации данного подхода методом СВС расчет исходных смесей порошкообразных реагентов был выполнен из предположения, что в результате реакции азотирования алюминия в присутствии Al₂O₃ и MgO соотношение AlN-Al₂O₃-MgO в продуктах реакции будет соответствовать содержанию AlON (состава Al₂₃O₂₇N₅) и MgAl₂O₄ в оксинитриде магния алюминия в выбранных пропорциях. Однако для получения MgAlON в

исходную смесь требуется добавление такого количества Al_2O_3 и MgO , что тепловыделения от реакции азотирования соответствующей доли алюминия недостаточно для процесса распространения волны горения. Поэтому необходимо использовать дополнительную высокоэкзотермическую реакцию, например, реакцию окисления алюминия. В этом случае часть оксида алюминия заменяется смесью алюминия и окислителя. В качестве окислителя были использованы перхлораты магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и калия KClO_4 . Образующийся в реакции окисления алюминия оксид алюминия учитывался в расчетах с целью получения рассчитанного соотношения AlON и MgAl_2O_4 в составе MgAlON .

Таким образом, в процессе синтеза MgAlON происходят две основные тепловыделяющие реакции: азотирование и окисление алюминия (формулы 1 и 2). Оба процесса сопровождаются значительным выделением тепловой энергии, что обеспечивает достижение необходимых температурных условий для формирования целевого продукта:



Регулируя соотношение между исходными компонентами, возможно получение однофазных порошков MgAlON различного состава: ближе к AlON или ближе к MgAl_2O_4 .

Далее в работе составы обозначены следующим образом: М10, М30, М50 и т.д., где число в названии указывает на расчетное массовое содержание шпинели MgAl_2O_4 в составе MgAlON .

2.5 Измельчение продуктов горения

Продукты горения представляют собой порошки и агломерированные спеки, которые легко размалываются до исходного состояния порошка. Для получения мелкозернистых порошков использовалась планетарная мельница FRITSCH Pulverisette 5/2 (рис. 8), размольные стаканы и шары из оксида алюминия. Объем стаканов составлял 250 мл, а диаметр шаров 5 мм. Измельчение проводилось в изопропиловом спирте, время измельчения составляло 6 часов при 250 об/мин. Измельченные продукты синтеза просеивались через сито 100 мкм.



Рисунок 8 – Планетарная мельница FRITSCH Pulverisette 5/2

2.6 Методики исследования продуктов синтеза

Фазовый состав продуктов синтеза определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Буревестник, Россия) с применением $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Параметры элементарной ячейки анализируемых фаз были рассчитаны путем уточнения рентгенограмм методом Ритвельда с

использованием кремния в качестве стандарта. Гранулометрический состав порошков после помола был измерен на приборе Микросайзер 201 (ВА ИНСТАЛТ, Россия). Измерения полной 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: оксид иттрия (Y_2O_3), карбонат кальция ($CaCO_3$), фторид лития (LiF) и смесь из оксидов лантана, магния и иттрия ($La_2O_3+MgO+Y_2O_3$) (далее в тексте – LMY). После измельчения порошки сушили при температуре 80 °C и просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм.

Измельченные порошки массой 3,5 грамма подвергали одноосному прессованию в цилиндры диаметром 20 мм под давлением 50 МПа. Спрессованные образцы спекали в высокотемпературной печи (рис. 9) в среде азота при температурах 1830, 1880 и 1930 °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 методом 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 °C.



Рисунок 9 – Высокотемпературная печь для спекания керамики

Измерения коэффициента термического расширения проводились на прямоугольных образцах с использованием вертикального дилатометра Linseis L75 (Linseis, Германия) при постоянной скорости нагрева/охлаждения 3 °C/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 (HV₁) измерялась с помощью твердомера HVS-50 (TimeGroup Inc., Китай) при нагрузке на индентор ≈ 9,8 Н. Трещиностойкость (K_{1C}) определялась по методу Пальмквиста [152]. Поскольку длина трещины (с) была больше половины диагонали углубления (d/2) более чем в 2,5 раза, для расчетов использовалась модель Эванса [153] (3):

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

ГЛАВА 3. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ MgAlON С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

В данной главе приведены результаты синтеза оксинитрида магния-алюминия с использованием перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Проведены исследования влияния начального давления реагирующего газа азота, реакций азотирования и окисления алюминия, а также дисперсности порошка алюминия на макрокинетические параметры горения смесей, фазовый и микроструктурный состав продуктов горения. Рассмотрена возможность использования гранулирования исходной шихты. Проведены эксперименты с использованием порошка магния для синтеза оксинитрида магния-алюминия. Исследовано влияние легирующих добавок на фазообразование в продуктах горения [154-157].

3.1 Влияние начального давления реагирующего газа (азота) на макрокинетические параметры горения при сжигании смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

В разделе представлены результаты проведения экспериментов с различным начальным давлением азота: от 5 до 60 МПа. Для экспериментов была использована шихта, состав которой приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Исходный состав смеси, использованной для экспериментов с различным начальным давлением азота: (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

Состав/ Формула	Al (I), масс.%	Al (II), масс.%	Al_2O_3 , масс.%	MgO , масс.%	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, масс.%
M30 / $\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{2,87}$ $\text{O}_{3,9}\text{N}_{0,48}$	8,6	6	68,3	8,1	9

Результаты экспериментов представлены на рисунке 10 в виде графика зависимости температуры и скорости распространения фронта горения от начального давления азота.

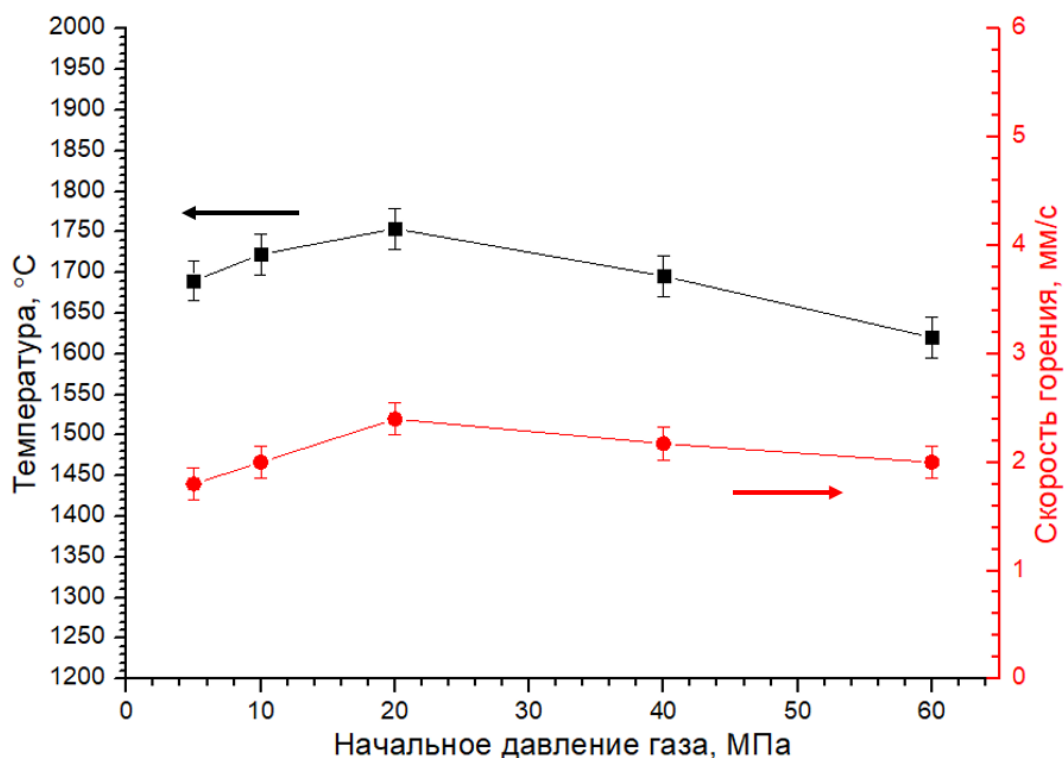


Рисунок 10 – Зависимость температуры горения и скорости распространения фронта горения от начального давления азота

Как показали результаты, начальное давление реагирующей газовой среды оказывает существенное влияние на кинетику протекания реакций. Кроме проведения экспериментов, была выполнена оценка требуемого давления азота, обеспечивающего достаточное его количество в порах образца для полного азотирования алюминия. Расчеты были выполнены по уравнению состояния идеального газа:

$$P = \frac{mRT}{MV}, \quad (4)$$

где P – давление в порах образца; m – масса образца (20 г); M – молярная масса компонента (N_2 , O_2); R – универсальная газовая постоянная; T – начальная температура (293 К); $V_{\text{п}}$ – объем пор в образце.

Объем пор определялся по формуле:

$$V_{\text{п}} = \frac{V \cdot \Pi}{100} \quad (5)$$

где V – объем всего образца:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (6)$$

где $r = 1$ см, $h = 7$ см;

Π – пористость образца, равная:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{теор}}}\right) \cdot 100. \quad (7)$$

Результаты расчетов показали, что необходимое количество азота в порах образца достигается при начальном давлении 4,7 МПа. Однако экспериментальные результаты демонстрируют увеличение температуры и скорости горения с ростом начального давления вплоть до 20 МПа.

При разложении перхлората магния образующийся кислород может создавать избыточное давление в порах, вытесняя тем самым азот. Учитывая это, было рассчитано суммарное давление кислорода и азота, которое составило 9,4 МПа. Температура разложения перхлората магния составляет ~250 °С. Принимая данную температуру за начальную, расчеты показали, что общее давление составило более 16 МПа, что согласуется с экспериментальными данными (таблица 5).

Таблица 5 – Расчет давления в порах образца

Т, К	Давление (N_2), МПа	Давление (O_2), МПа	Общее давление, МПа
523	8,5	8,3	16,8

При низких давлениях содержание газообразного реагента в порах образца незначительное и распространение фронта экзотермической реакции

возможно только за счет подвода газа из окружающего образец объема. При высоких давлениях содержания газообразного реагента в порах образца достаточно для поддержания горения без подвода газа извне. При повышении давления более 20 МПа в порах возникает избыточное количество азота, которое забирает часть тепла на собственный нагрев; таким образом, азот в данном случае играет роль разбавителя.

Полученные расчетные и экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что полное азотирование алюминия без подвода газа извне возможно при начальном давлении азота 15–20 МПа. Увеличение давления более 20 МПа нецелесообразно ввиду избыточного количества газа в порах, который забирает часть тепла на собственный нагрев.

3.2 Влияние начального давления реагирующего газа (азота) на фазовый состав и микроструктуру продуктов горения при сжигании смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

На рисунке 11 представлены результаты рентгенофазового анализа и максимальные температуры продуктов горения. Согласно полученным данным, в диапазоне давлений от 5 до 40 МПа наблюдается формирование однофазной структуры MgAlON . При повышении давления до 60 МПа в образующихся продуктах реакции был обнаружен непрореагировавший оксид алюминия. Это обусловлено тепловыми потерями при избыточном давлении, которые препятствуют полноценному формированию конечного продукта.

Микроструктурный анализ порошков (рис. 12) показал, что при давлении 5 МПа в структуре продуктов горения присутствуют зерна различного размера – от 0,5 до 5 мкм. С повышением давления наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера зерен и формированию более однородной микроструктуры. Данный эффект обусловлен интенсификацией теплоотвода, что препятствует агломерации частиц.

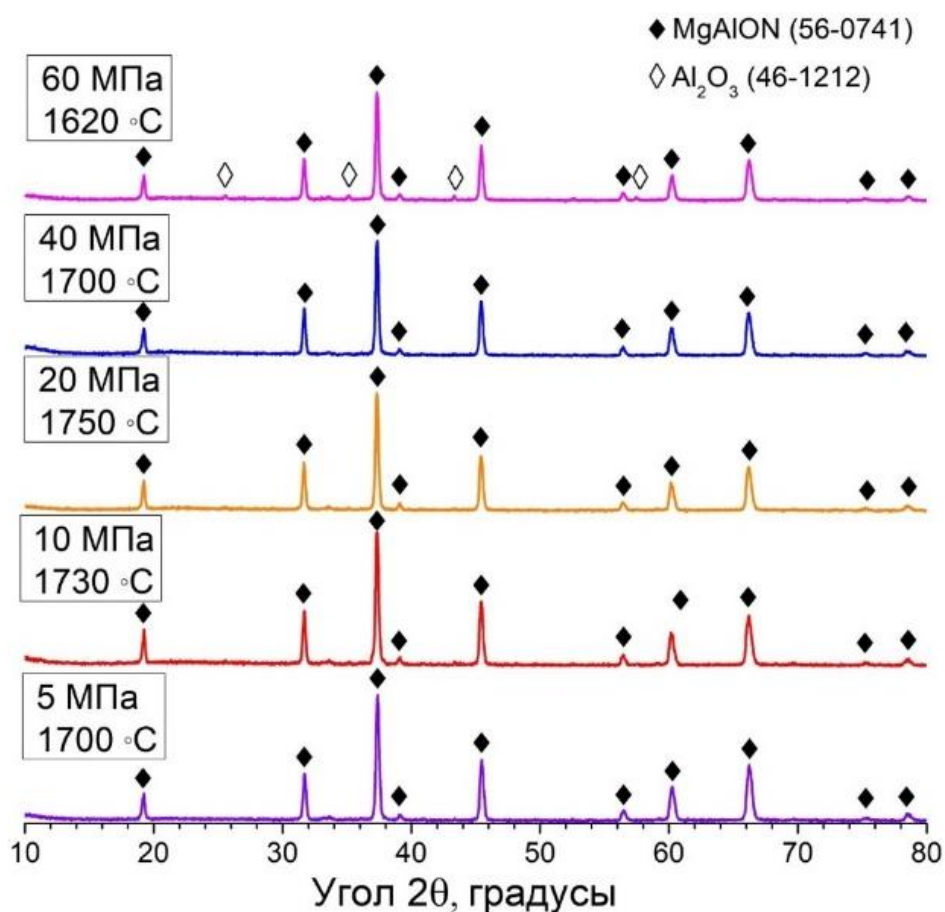


Рисунок 11 – Рентгенограммы продуктов горения при различном начальном давлении азота

При воздействии давления, равного 60 МПа, в структуре продукта горения формируются полости, имеющие округлую (сферическую) морфологию. Формирование указанных полостей обусловлено использованием в составе исходной смеси порошка алюминия марки АСД. Данная марка характеризуется сферической морфологией частиц, что предопределяет характер последующего структурообразования в продуктах горения. Диаметр полостей соответствует среднему диаметру частиц использованного алюминия АСД-6. На стадии горения частицы алюминия переходят в расплавленное состояние. Под действием капиллярных сил и градиента давлений жидкая фаза мигрирует в окружающую пористую структуру материала. По завершении процесса синтеза на месте первоначальной локализации частиц формируются полости округлой формы.

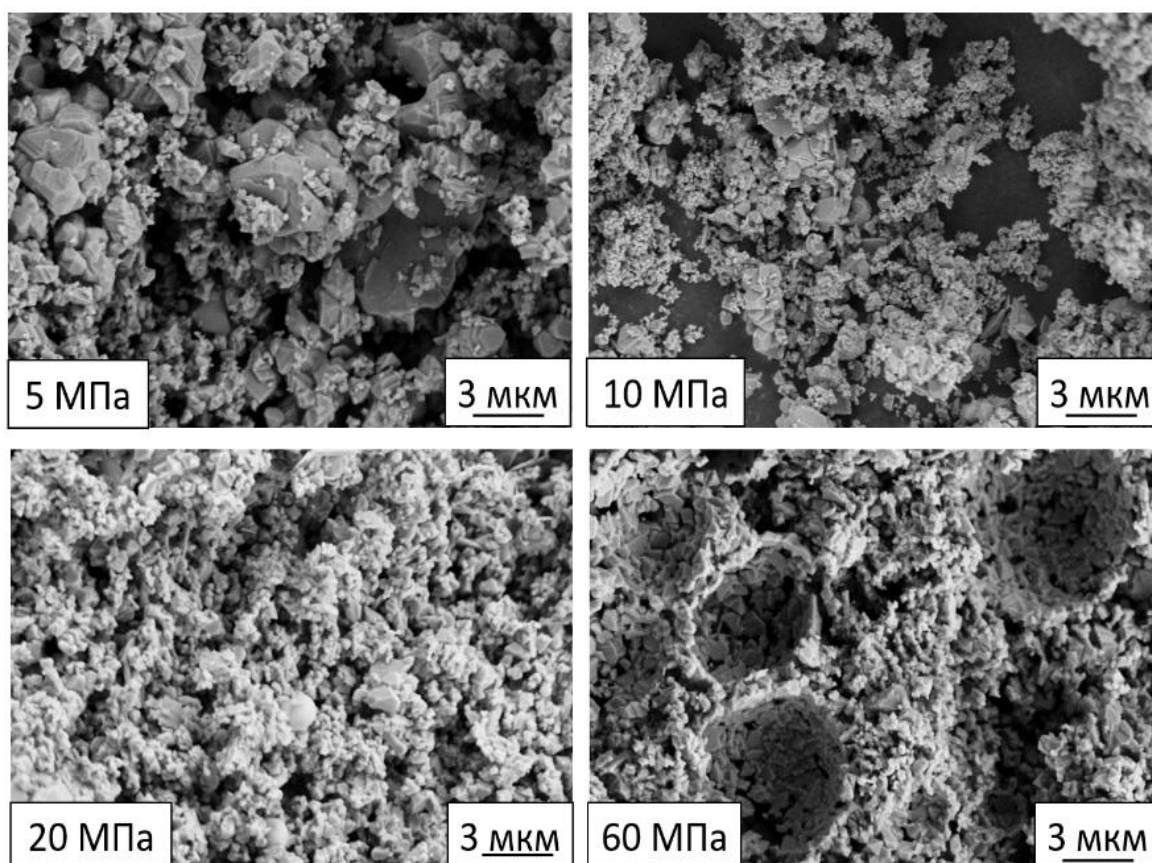


Рисунок 12 – Микроструктурный анализ продуктов горения, полученных при различном давлении азота: а – 5 МПа; б – 10 МПа; в – 20 МПа; г – 60 МПа

На основе полученных данных был сделан вывод, что для получения однофазных порошков MgAlON достаточно проводить эксперименты при начальном давлении 5 МПа. Поэтому все дальнейшие эксперименты были выполнены при указанном давлении.

3.3 Влияние реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетику процессов горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Поскольку в процессе синтеза оксинитрида магния-алюминия происходит две основные тепловыделяющие реакции (формула 1 и 2), то была поставлена задача изучить влияние данных реакций на макрокинетические параметры горения смесей.

Из-за высокого содержания инертных компонентов в шихте (Al_2O_3 , MgO) экспериментально изучить реакции по отдельности не представляется возможным (тепловыделения одной отдельной реакции недостаточно для распространения волны горения). Поэтому был использован подход, в котором тепловой эффект одной из реакции фиксировался, а другой изменялся путем изменения содержания участвующих в данной реакции компонентов.

Составы исходных смесей для изучения реакции азотирования алюминия представлены в таблице 6. Все эксперименты выполнялись в СВС-реакторе при начальном давлении азота 5 МПа. В данном случае изменялось содержание азотируемого Al , а содержание компонентов, участвующих в реакции окисления (окисляемый Al и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), оставалось неизменным во всех составах. Таким образом тепловой эффект от реакции окисления алюминия фиксировался, а от реакции азотирования алюминия варьировался.

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

Состав / Формула	Al (I), масс. %	Al (II), масс. %	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, масс. %	Al_2O_3 , масс. %	MgO , масс. %
M10 / $\text{Mg}_{0,11}\text{Al}_{3,14}\text{O}_{3,87}\text{N}_{0,63}$	11,1	6	9	71,3	2,6
M30 / $\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{2,87}\text{O}_{3,9}\text{N}_{0,48}$	8,6			68,3	8,1
M40 / $\text{Mg}_{0,43}\text{Al}_{2,73}\text{O}_{3,92}\text{N}_{0,41}$	7,4			66,8	10,8
M50 / $\text{Mg}_{0,53}\text{Al}_{2,6}\text{O}_{3,93}\text{N}_{0,34}$	6,2			65,3	13,5
M60 / $\text{Mg}_{0,63}\text{Al}_{2,47}\text{O}_{3,95}\text{N}_{0,27}$	4,9			63,8	16,3
M70 / $\text{Mg}_{0,72}\text{Al}_{2,35}\text{O}_{3,96}\text{N}_{0,2}$	3,7			62,3	19

На рисунке 13 представлен пример температурного профиля горения смеси M30.

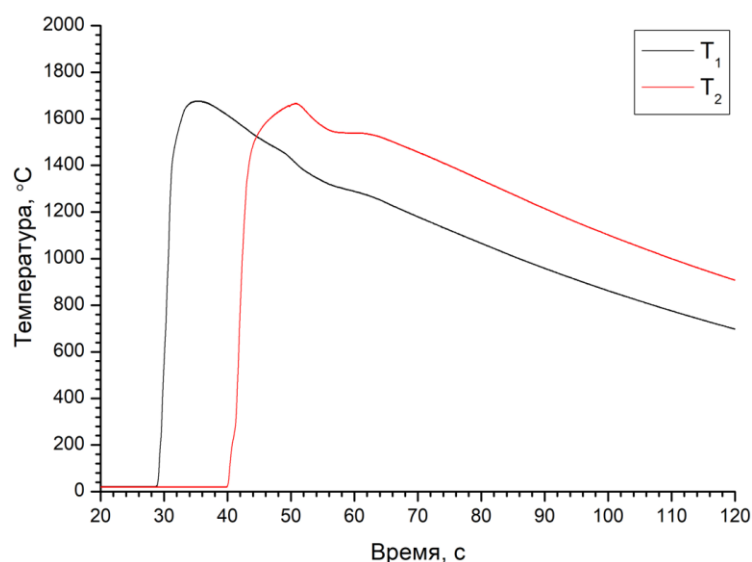


Рисунок 13 – Температурный профиль горения смеси М30 с содержанием азотируемого Al=8,6 масс.%. Т₁, Т₂ – термопары

Результаты исследования представлены на рисунке 14 в виде общего графика зависимости температуры и скорости горения от содержания алюминия, участвующего в реакции азотирования. Температура и скорость горения изменяются линейно, с увеличением содержания алюминия на 1 масс.% температура горения повышается в среднем на 50 °С, а скорость горения на 0,2 мм/с.

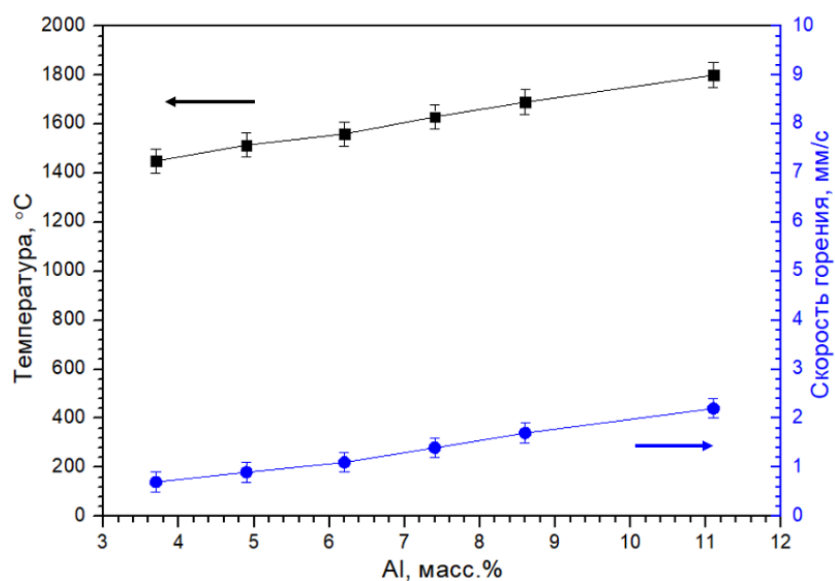


Рисунок 14 – Зависимость температуры и скорости горения от содержания Al, участвующего в реакции азотирования

Для изучения влияния реакции окисления алюминия были подготовлены отдельные составы, представленные в таблице 7. В данном случае изменялось содержание компонентов, участвующих в реакции окисления, а содержание азотируемого алюминия оставалось фиксированным.

Таблица 7 – Исходные составы для изучения реакции окисления Al. (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

Состав / Формула	Al (I), масс. %	Al (II), масс. %	Mg(ClO ₄) ₂ , масс. %	Al ₂ O ₃ , масс. %	MgO, масс. %
M30 / Mg _{0,33} Al _{2,87} O _{3,9} N _{0,48}	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	

На рисунке 15 представлен пример температурного профиля горения состава M30 с содержанием окисляемого Al=7 масс. %.

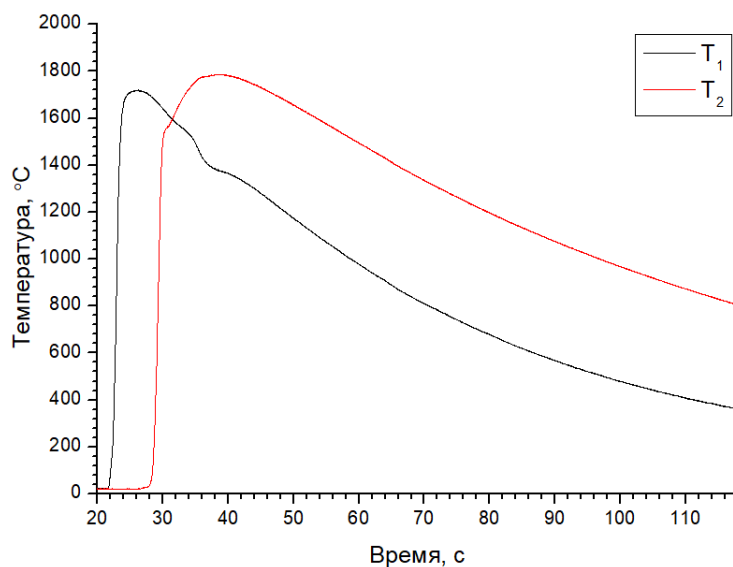


Рисунок 15 – Температурный профиль горения смеси M30 с содержанием окисляемого Al=7 масс. %. T₁, T₂ – термопары

Результаты экспериментов представлены на рисунке 16 в виде графика зависимости температуры и скорости распространения фронта горения от содержания алюминия в реакции окисления. С увеличением содержания окисляемого алюминия на 1 масс. % температура горения повышается в

среднем на 100 °С. При этом, скорость горения изменяется нелинейно, достигая 5 мм/с.

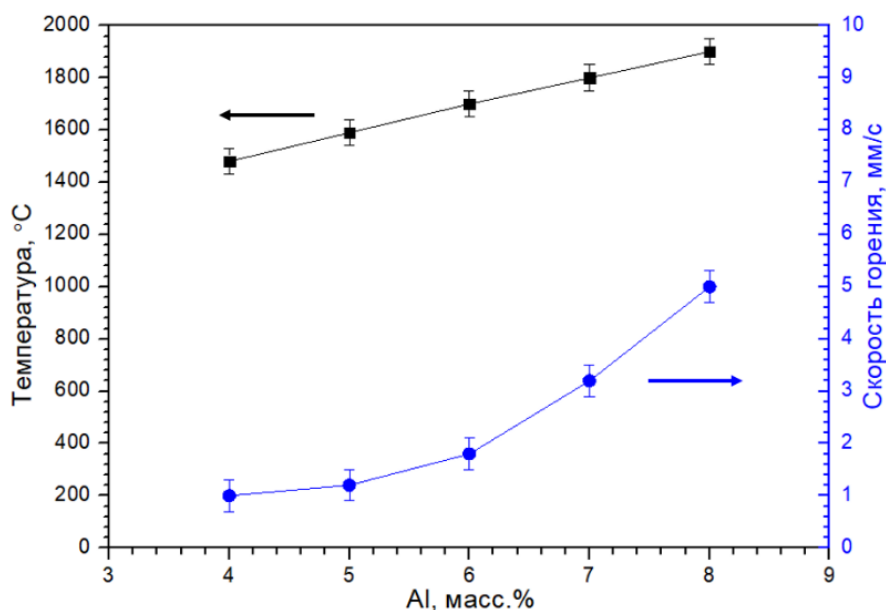


Рисунок 16 – Зависимость температуры и скорости горения от содержания Al, участвующего в реакции окисления

Сравнение экспериментальных данных на рисунках 14 и 16 показывает, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на макрокинетические параметры горения смесей. Для подтверждения этого вывода, а также получения дополнительной информации о процессах горения данных составов, были выполнены расчеты в программном комплексе ИСМАН-Thermo.

3.4 Термодинамические расчеты горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Программный комплекс ИСМАН-Thermo используется для выполнения термодинамических расчетов различных систем с постоянным давлением или объемом. Благодаря наличию собственной базы данных термодинамической

информации можно анализировать адиабатическую температуру и потенциальные продукты реакции с их массовыми долями.

Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Алгоритм минимизации термодинамического потенциала основан на методе градиентного спуска.

Для термодинамических расчетов использовалось два подхода. В первом состав исходных компонентов был аналогичен экспериментальным. Однако при таком подходе адиабатическая температура достигала температуры плавления оксида алюминия (2050 °C) и не изменялась, что ограничивало возможность исследования кинетики химических реакций. Для решения данной проблемы методика ввода исходных данных была изменена. При исследовании азотирования алюминия реакция окисления заменялась на ее продукты – оксид алюминия (Al_2O_3) и хлорид магния (MgCl_2). Данный подход позволил исключить реакцию окисления из расчетной схемы с целью исследования вклада реакции азотирования.

Кроме расчетов в Thermo, были проведены расчеты тепловыделения по формуле 8. Тепловыделение было определено отдельно для реакции азотирования алюминия.

$$Q = -(\sum b_j H_j^* - \sum a_i H_i) \quad (8)$$

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.

Все расчеты были выполнены для составов из таблицы 6. На основе полученных экспериментальных и теоретических данных были построены графики зависимости температуры (T) и расчетного тепловыделения (Q) от содержания алюминия в реакции азотирования (рис.17).

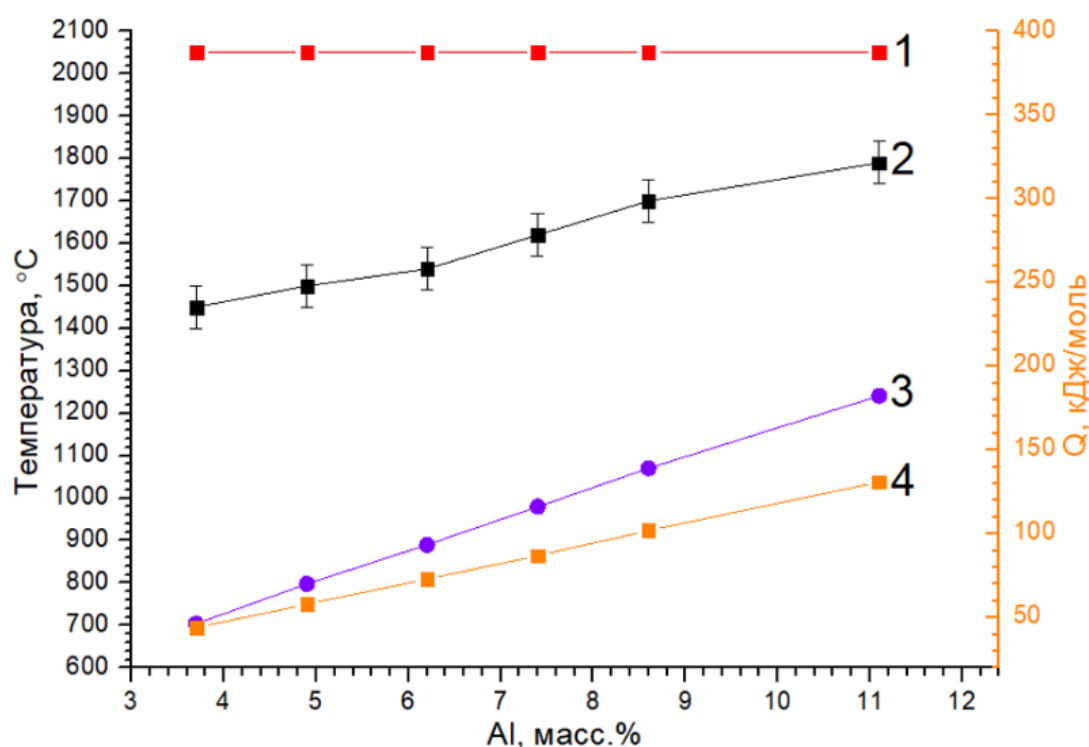


Рисунок 17 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакции азотирования при давлении азота 5 МПа. 1 – расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте; 2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только реакции азотирования; 4 – расчетное тепловыделение

Адиабатическая температура изменяется в диапазоне 700-1250 °С. При увеличении содержания алюминия на 1 масс.% наблюдается повышение адиабатической температуры в среднем на 100 °С, в то время как экспериментальные данные демонстрируют рост лишь на 50 °С. Данное расхождение может быть обусловлено особенностями расчета температурных параметров в программном комплексе Thermo. В экспериментальных условиях температурный режим горения ограничивается теплоотводом, что не учитывается при проведении расчетов.

Кроме того, по разнице между экспериментальной температурой горения и адиабатической для реакции азотирования можно судить о вкладе

реакции окисления алюминия, которая достигает 800 °С. Расчетное тепловыделение изменяется в среднем на 15 кДж/моль.

Аналогичным образом для изучения реакции окисления алюминия были проведены расчеты адиабатической температуры. Однако в данном случае в расчетах реакция азотирования алюминия заменялась на ее продукт – нитрид алюминия (AlN). Расчет тепловыделения по формуле 8 был выполнен отдельно для реакции окисления алюминия. Все расчеты были выполнены для составов из таблицы 7. Результаты представлены на рисунке 18.

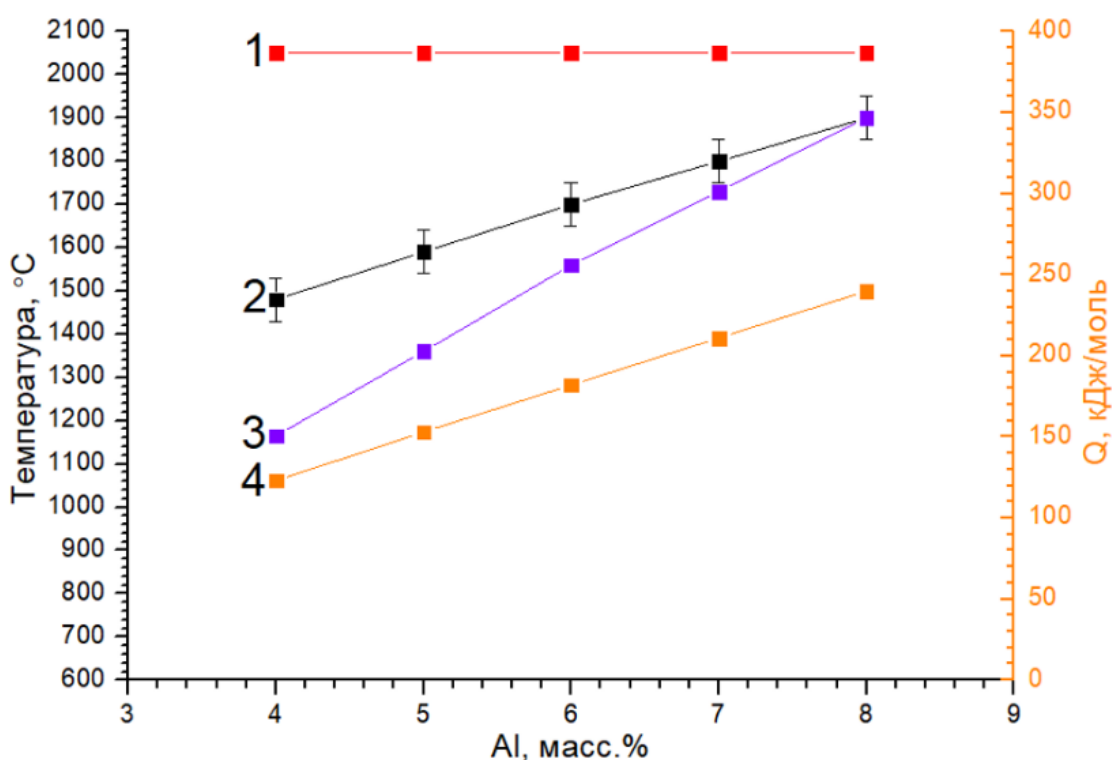


Рисунок 18 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакции окисления при давлении азота 5 МПа. 1 – расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте; 2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только реакции окисления; 4 – расчетное тепловыделение

Адиабатическая температура изменяется в интервале 1200-1800 °С. С увеличением содержания алюминия на 1 масс.% расчетная температура

повышается в среднем на 200 °С, тогда как экспериментальные измерения показывают увеличение на 100 °С, что также объясняется особенностями термодинамических расчетов.

По разнице между экспериментальной температурой горения и адиабатической температурой для реакции окисления можно оценить вклад реакции азотирования. В данном случае ее вклад достигает 300 °С и уменьшается с увеличением содержания окисляемого алюминия. Тепловыделение изменяется в среднем на 30 кДж/моль.

Сравнительный анализ температурных зависимостей демонстрирует, что как экспериментальная, так и расчетная температура в реакции окисления показывает более существенные изменения, чем в реакции азотирования. Кроме того, согласно расчетному тепловыделению, в реакции азотирования оно изменяется в среднем на 15 кДж/моль, тогда как в реакции окисления – на 30 кДж/моль. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция окисления оказывает более значительное влияние на макрокинетические параметры горения смесей.

3.5 Влияние грануляции исходных смесей на процесс СВС MgAlON

Целью данного раздела являлось экспериментальное исследование влияния гранулометрических характеристик исходных смесей на кинетику и механизм протекания процесса синтеза. Особое внимание было уделено изучению влияния размера гранул на формирование микроструктуры конечного продукта и его физико-химических характеристик.

Цель раздела обусловлена тем, что согласно ранее опубликованным данным [158], применение технологии СВС к гранулированным смесям обеспечивает формирование мелкодисперсных порошковых материалов, что является важным фактором при производстве керамики с высокими показателями прозрачности. Полученные результаты позволили установить

взаимосвязь между параметрами грануляции исходных компонентов и характеристиками синтезируемых материалов.

Для проведения экспериментов были использованы составы М10, М30 и М50 (таблица 8).

Таблица 8 – Исходные составы для исследования влияния грануляции исходных смесей

Состав	Al, масс.%	Al ₂ O ₃ , масс.%	MgO, масс.%	Mg(ClO ₄) ₂ , масс.%
М10	15,6	74,9	2,7	6,8
М30	13,6	70,7	8,2	7,5
М50	12,3	64,4	13,6	9,7

Гранулирование составов осуществлялось следующим образом: порошковую смесь с добавлением этилового спирта перемешивали и протирали через 2 мм сито, полученные частицы прокатывали на вращающейся горизонтальной поверхности до придания им сферической формы, затем сушили на воздухе в течение 10 часов и просеивали на вибросите. В работе использовали гранулы размером 0,6–1,6 мм.

Порошковые смеси массой 15 граммов с насыпной плотностью 1,1–1,2 г/см³ или гранулированные смеси массой 10 граммов помещали в бумажный стаканчик диаметром 15 мм и высотой 60 мм.

На рисунке 19 представлены температуры и скорости горения порошковых и гранулированных смесей. Согласно графику, скорость горения гранулированных смесей ниже, чем у порошковых, что может быть связано с задержкой перехода горения от гранулы к грануле. Поскольку исходные смеси малоэкзотермичны, эта задержка значительна. Следует отметить, что разница в значениях температур горения, которая может достигать 150 °С, отчасти объясняется способом ее измерения: в гранулированных системах возможно измерение температуры на поверхности гранулы, которая может значительно отличаться от температуры внутри нее.

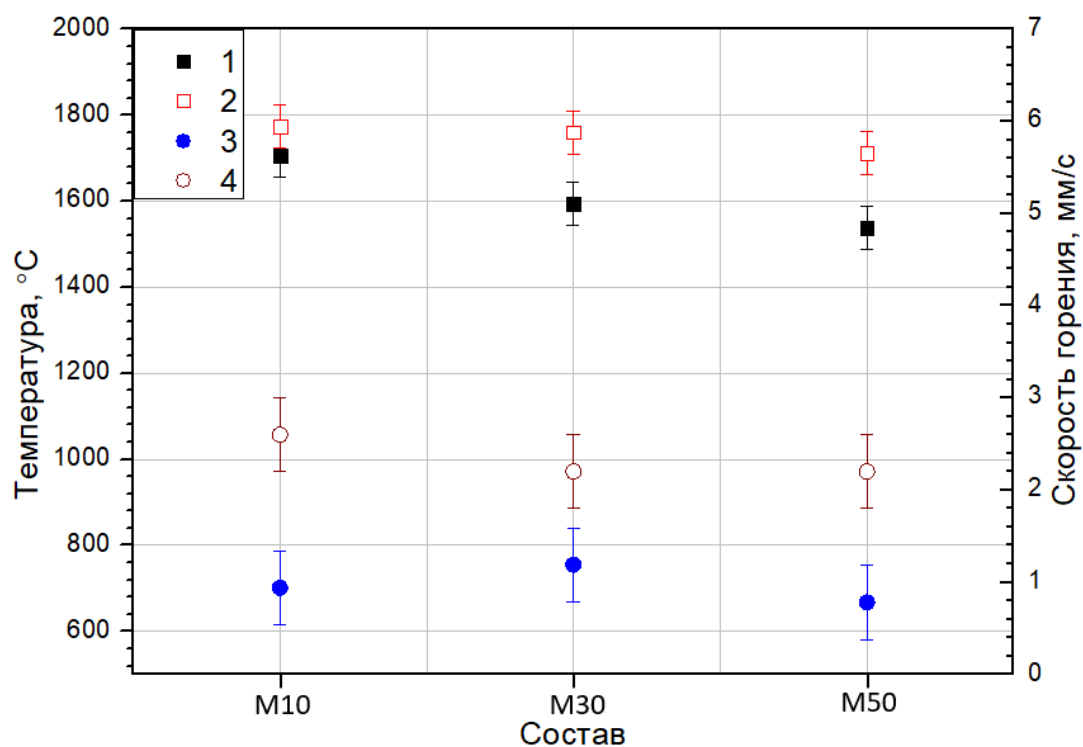


Рисунок 19 – Температура и скорость горения порошковых и гранулированных смесей. 1 – Температура горения гранулированных смесей; 2 – Температура горения порошковых смесей; 3 – Скорость горения гранулированных смесей; 4 – Скорость горения порошковых смесей

Продукты горения, полученные из порошковых смесей, представлены одной фазой MgAlON (рис. 20), в то время как продукты горения для гранулированных смесей содержат (рис. 21) до четырех фаз: MgAlON , оксид алюминия, нитрид алюминия и непрореагировавший алюминий. Присутствие непрореагировавшего алюминия указывает на то, что либо реакция окисления, либо реакция азотирования не завершилась. Уменьшение интенсивности пиков, принадлежащих алюминию и нитриду алюминия, по мере уменьшения доли AlON свидетельствует о том, что реакция азотирования лимитирует процесс, а реакция окисления протекает полностью. Это может быть обусловлено повышенным содержанием Al в составе смеси M10, что приводит к плавлению алюминия и возникновению фильтрационных затруднений. Несмотря на снижение общего количества алюминия, увеличение его доли,

рассчитанной на реакцию окисления, позволяет уменьшить содержание вторичных фаз в продуктах горения.

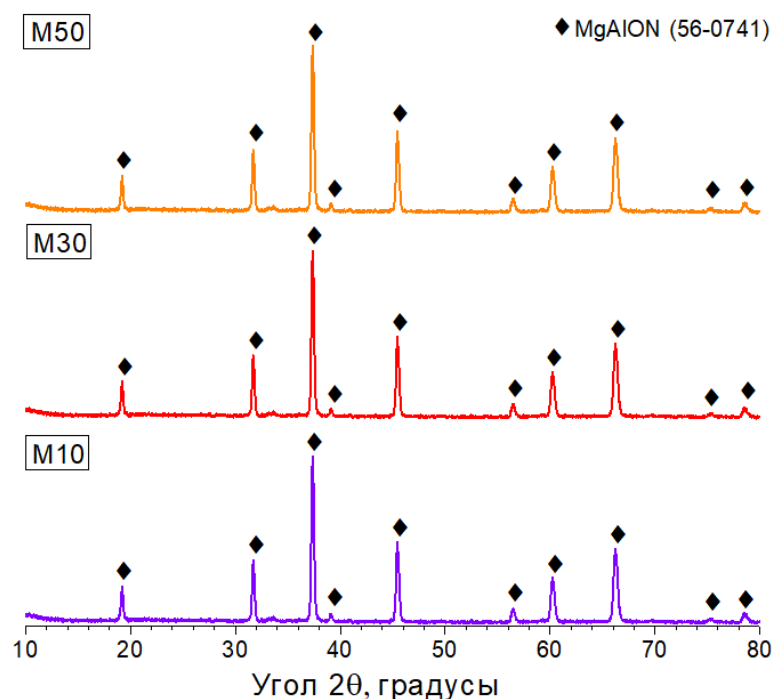


Рисунок 20 – Рентгенограммы продуктов горения, полученных из порошковых смесей

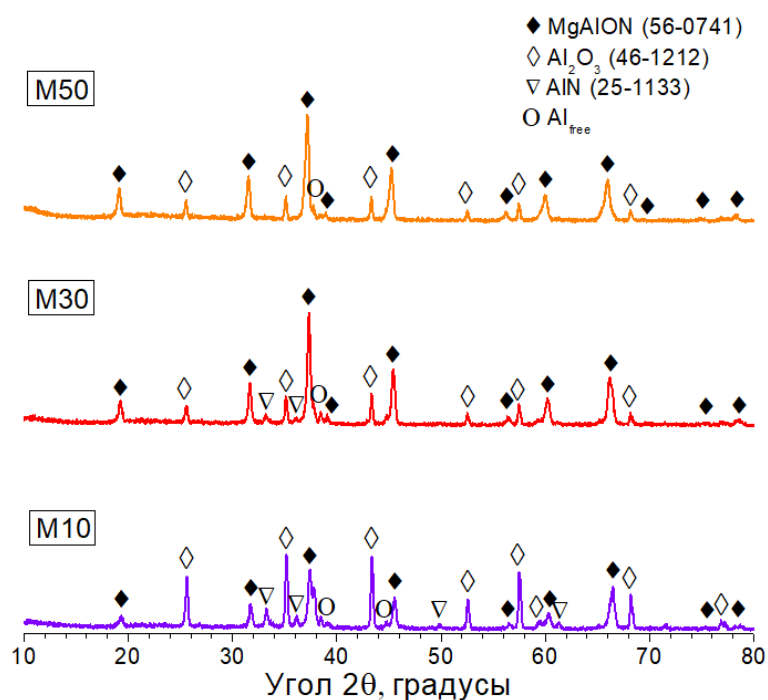


Рисунок 21 – Рентгенограммы продуктов горения, полученных из гранулированных смесей

На рисунке 22 представлены результаты микроструктурного анализа продуктов горения, полученных из гранулированных и порошковых смесей. Заметны частицы нитрида алюминия размером 1–2 мкм (рис. 22 (а)) и скопления мелких частиц, которые, скорее всего, соответствуют частицам оксида алюминия и MgAlON (рис. 22 (а,в)). На рисунке 22 (б) изображена разрушенная сферическая частица. Эта фотография позволяет визуализировать образование нитрида алюминия из сферической алюминиевой частицы, при котором рост зерна начинается с поверхности. Структура порошковой смеси представлена мелкозернистыми и однородными частицами MgAlON (рис.22 (г)).

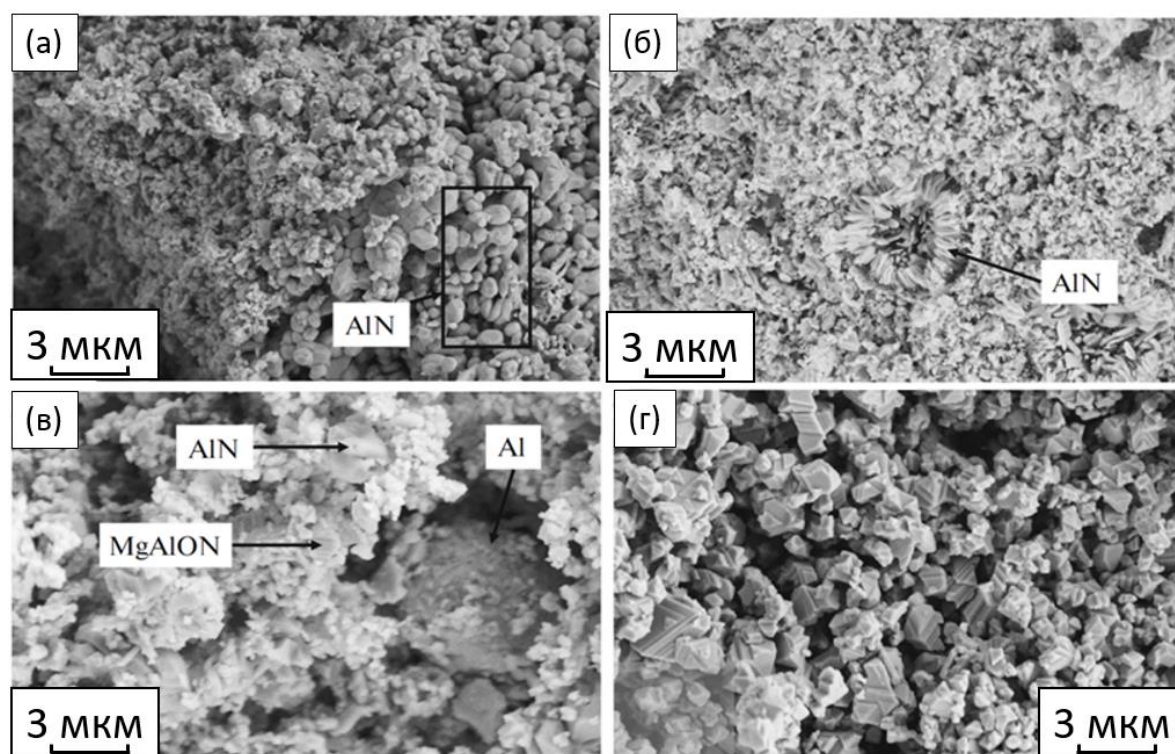


Рисунок 22 – Микроструктурный анализ продуктов горения гранулированных (а-в) и порошковых смесей (г)

В результате проведенного исследования было установлено, что использование гранул слабоэкзотермических смесей является нецелесообразным для синтеза однофазных порошков MgAlON, так как

недостаточный тепловой эффект не обеспечивает полноту протекания реакции, что приводит к формированию многофазного состава.

3.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MgAlON с использованием порошка Mg

В данном разделе исследована возможность синтеза оксинитрида магния-алюминия путем замены в исходной шихте окисляемого алюминия порошком магния. В таком случае реакция окисления будет описываться уравнением:



Исходная смесь состояла из порошков Al, Al₂O₃, Mg(ClO₄)₂, MgO и Mg. Были использованы составы М90 и М50. В составах изменялось содержание Mg и Mg(ClO₄)₂. Содержание алюминия при этом оставалось фиксированным и соответствовало количеству азотируемого алюминия (таблица 9).

Таблица 9 – Составы исходных смесей

№	Состав	Al, масс. %	Mg, масс. %	Mg(ClO ₄) ₂ , масс. %	Al ₂ O ₃ , масс. %	MgO, масс. %
1	М90	1,3	9,7	11,1	73,2	4,7
2			9,3	10,7	73,4	5,3
3			9	10,3	73,5	5,9
4			8,6	9,9	73,6	6,6
5			7,5	8,6	74,1	8,5
6	М50	6,4	6,8	7,8	79	0
7			6,2	7,1	79,1	1,2
8			5,8	6,6	79,3	1,9
9			5,4	6,2	79,4	2,6
10			4,8	5,5	79,7	3,6

В ходе исследования было изучено влияние реакции окисления магния на кинетику процессов горения, фазовый состав и микроструктуру продуктов горения. В связи с более высокой реакционной способностью порошков магния, возможное окисления алюминия не учитывалось. Содержание вводимого в исходную смесь магния рассчитывалось с учетом полного окисления перхлоратом магния, поэтому порошок алюминия должен участвовать только в реакции азотирования.

На рисунке 23 представлены температурные профили горения для составов № 5 и 6 из таблицы 9. Видно, что состав с высокой степенью азотирования алюминия обладает более широкой зоной реакции, типичной для фильтрационного горения.

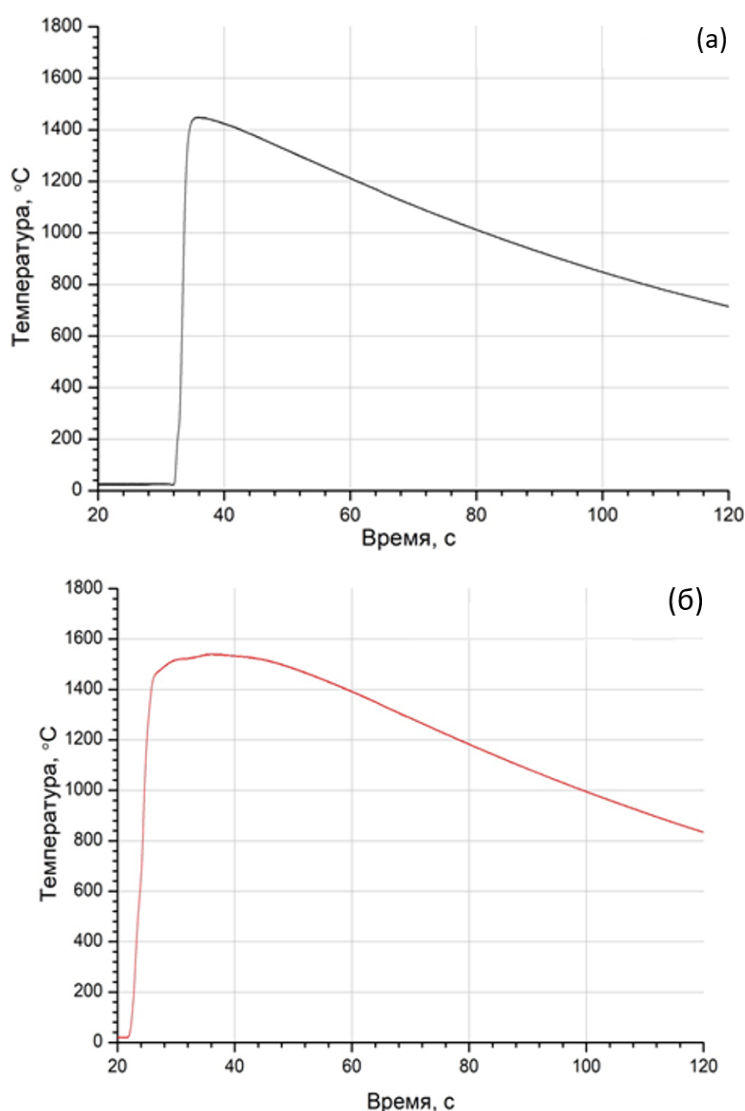


Рисунок 23 – Температурные профили горения смесей М90 (а) и М50 (б)

На рисунке 24 представлены значения температуры и скорости горения для порошковых смесей из таблицы 9. Видно, что с повышением содержания магния оба параметра горения постепенно увеличиваются. Разница в значениях температур, достигающая 200 °С (составы № 5 и 6 в таблице 9), объясняется реакцией азотирования алюминия. Как показано в таблице 9, в смесях М50 азотируется на 5,1 масс.% больше алюминия.

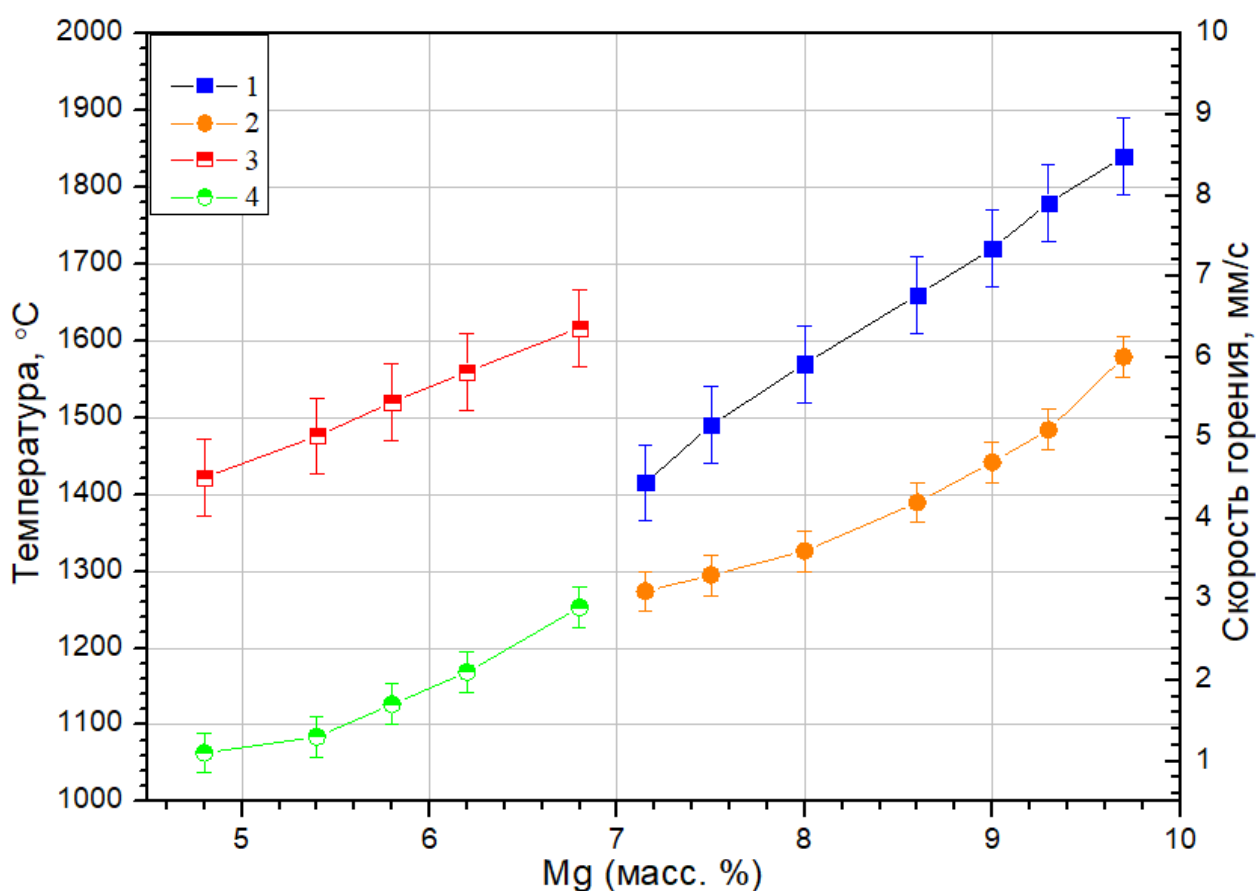


Рисунок 24 – Зависимость температуры и скорости горения от содержания магния в исходном составе. 1 – Температура горения состава М90; 2 – Скорость горения состава М90; 3 – Температура горения для состава М50; 4 – Скорость горения состава М50

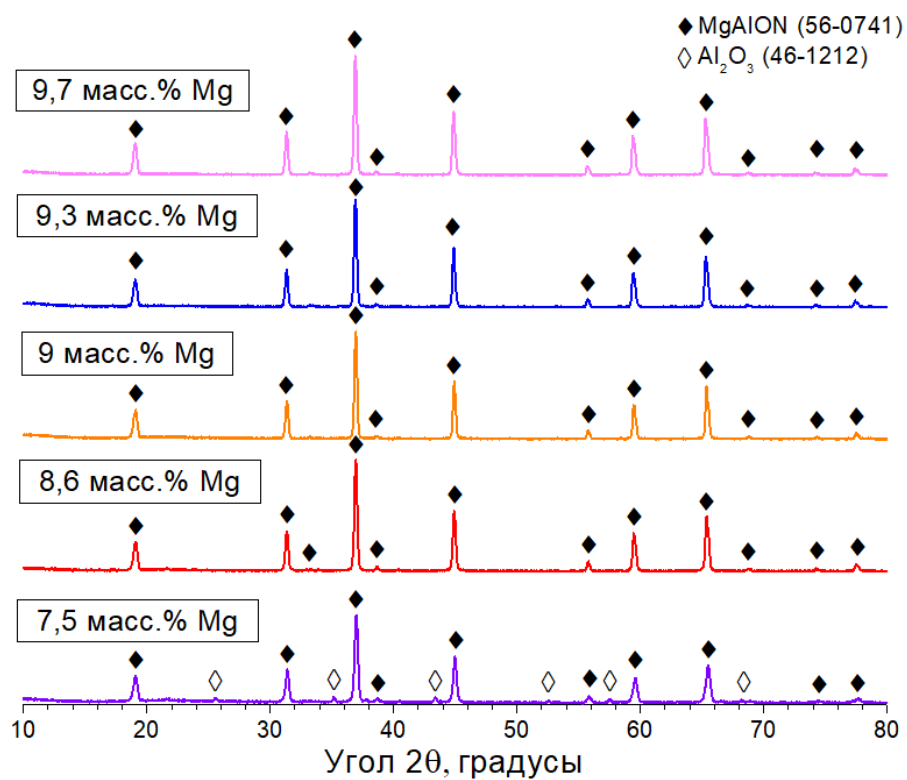
Что касается скорости горения, наблюдаемый рост в зависимости от содержания магния и окислителя является нелинейным. При содержании Mg 7 масс.% скорости горения двух составов очень близки. Это свидетельствует о том, что скорость горения в значительной степени зависит от реакции

окисления магния. Содержание азотируемого алюминия крайне мало, а реакция азотирования протекает медленно и, по-видимому, за фронтом горения.

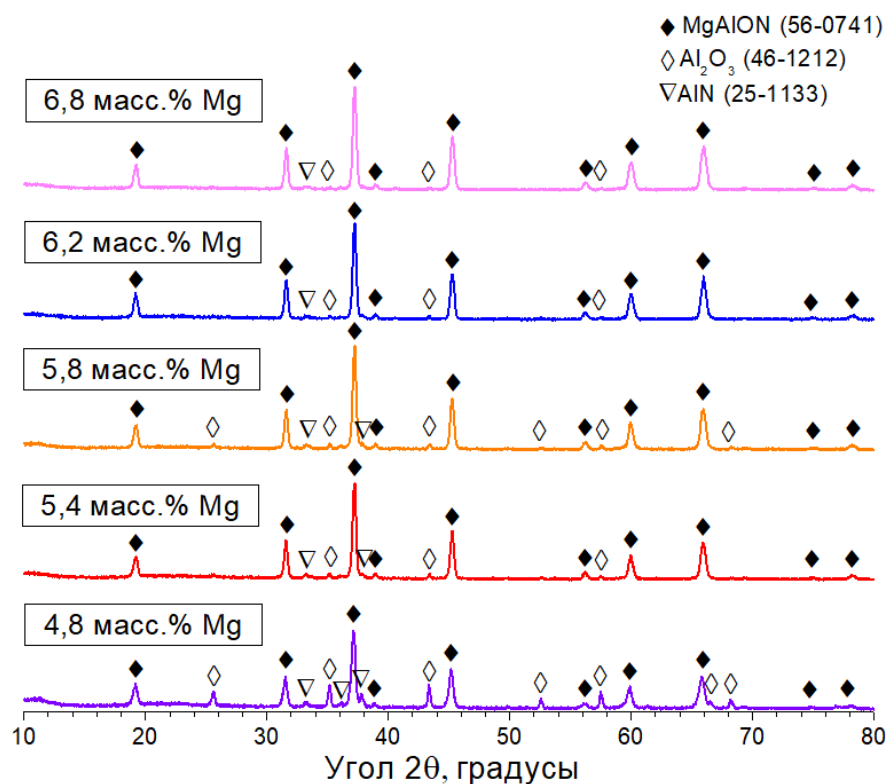
На рисунке 25 представлены рентгенограммы синтезированных порошков. Продукты, полученные из смесей порошков с расчетным содержанием алюмомагниевого шпинели 90 масс.%, содержащих 10 масс.% Mg и более, представлены одной фазой MgAlON, тогда как для смесей с содержанием шпинели 50 масс.% в продуктах горения обнаружено три фазы: MgAlON, Al_2O_3 и AlN. Наличие оксида и нитрида алюминия в продуктах синтеза из смесей с содержанием Mg до 6,8 масс.% свидетельствует о том, что реакция азотирования лимитирует процесс, поскольку в смесях с расчетным содержанием шпинели 50 масс.% концентрация алюминия выше на 5,1 масс.%. Реакция азотирования протекает медленнее и, возможно, даже за фронтом. Выделяющегося тепла недостаточно для дальнейшего взаимодействия нитрида алюминия с другими компонентами смеси с образованием оксинитрида. Таким образом, добавление порошка магния позволяет получать однофазный MgAlON при расчетном содержании алюмомагниевого шпинели более 50 масс.%.

Для других составов (например, с содержанием шпинели 10 или 30 масс.%) требуется меньшее содержание магния в смеси, что значительно снижает температуру горения, не компенсируемую повышенным содержанием алюминия.

Полученные результаты позволяют контролировать температуру и скорость горения других аналогичных смесей с Mg (к примеру M75). Температура горения критически важна для образования однофазного материала, кроме того, превышение оптимальной температуры приведет к увеличению размера зерна, что неблагоприятно при дальнейшем спекании.



(a)



(б)

Рисунок 25 – Рентгенограммы продуктов горения, полученных из смесей M90 (a) и M50 (б)

С точки зрения скорости горения, снижение скорости распространения фронта реакции способствует повышению степени связывания азота в образующихся соединениях, а также может приводить к уменьшению начального давления, необходимого для осуществления синтеза.

На рисунке 26 видно, что продукты горения имеют мелкозернистую структуру с размером частиц менее 1 мкм, что крайне необходимо для получения высокопрозрачной керамики.

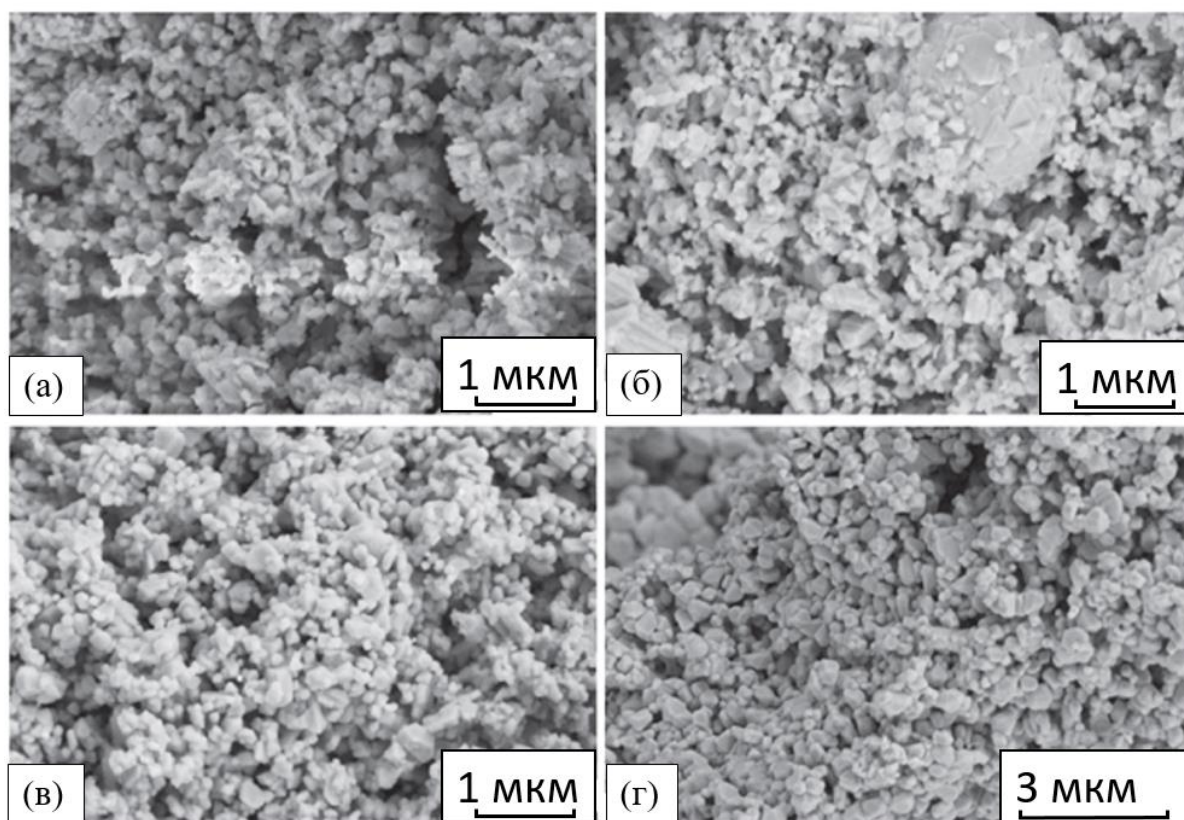


Рисунок 26 – Микроструктурный анализ продуктов горения, полученных из смесей (а) M50 (№ 6 в табл. 9), (б) M50 (№ 10), (в) M90 (№ 1) и (г) M90 (№ 5)

Однако морфология частиц демонстрирует выраженные различия в зависимости от состава: в образце с расчетной долей MgAl_2O_4 90 масс.% частицы имеют преимущественно округлую форму, тогда как в образце с долей MgAl_2O_4 50 масс.% наблюдается выраженная огранка частиц.

Следует подчеркнуть, что округлая морфология частиц потенциально способствует повышению эффективности процесса механического

измельчения. Данный эффект обусловлен ослаблением межзёрнных связей в материалах с такой микроструктурой – сферическая форма частиц минимизирует площадь контакта между зёрнами, снижая тем самым энергию, необходимую для их разделения при диспергировании.

3.7 Влияния легирующих добавок на фазообразование в процессе синтеза MgAlON

Для получения прозрачной керамики одной из ключевых задач является управление фазовым составом и микроструктурой на этапе синтеза порошкового материала. Одним из подходов является предварительное введение легирующих компонентов в исходные порошковые смеси до синтеза. Данный подход обладает несколькими существенными преимуществами:

- Обеспечивается более равномерное распределение легирующих компонентов по всему объёму образца;
- Технологически проще в реализации по сравнению с добавлением компонентов после синтеза.

Поэтому в данном разделе было проведено исследование влияния легирующих компонентов на процесс синтеза и фазообразования в волне горения. В качестве основного состава использовалась порошковая смесь М50 (табл. 10). В исходную композицию вводили следующие добавки:

- LiF;
- CaCO₃;
- Смесь из La₂O₃ + Y₂O₃ + MgO (LMY).

Выбор легирующих компонентов и их оптимальных концентраций основан на анализе литературных данных ([19, 93, 159-162]). Основными целями исследования являлись установление корреляции между типом и содержанием добавки на макрокинетические параметры горения и фазовый состав полученных смесей.

В исходный состав из таблицы 10 вводились отдельно 1 масс.% LiF, 0,6 масс.% CaCO₃ или 0,02 масс.% La₂O₃ + 0,08 масс.% Y₂O₃ + 0,1 масс.% MgO. Однако, из-за малого количества добавок существенного влияния на процессы горения замечено не было (рис. 27).

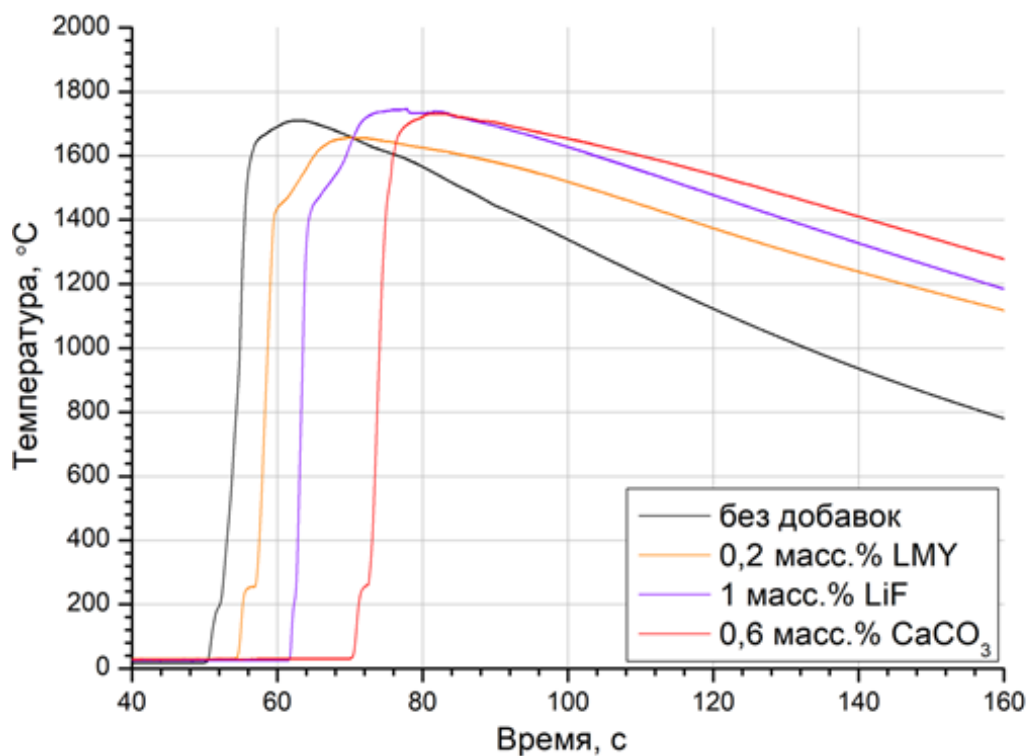


Рисунок 27 – Температурные профили горения смеси М50 с введением добавок согласно литературным данным

Так же, количество возможных соединений, образующихся при использовании добавок, находится ниже границы определения методом РФА. Поэтому были проведены эксперименты по горению смесей с добавками в количестве 10 масс.% (рис.28).

Таблица 10 – Исходный состав

Состав	Al, масс.%	Al ₂ O ₃ , масс.%	MgO, масс.%	Mg(ClO ₄) ₂ , масс.%
М50	12	65,4	13,6	9

С увеличением концентрации добавок до 10 масс.% в некоторых случаях наблюдается значительное снижение температуры. Так, добавление 10 масс.% CaCO_3 резко снижает температуру горения, вплоть до остановки фронта, что может быть вызвано плавлением и разложением карбоната кальция при 800 и 1000 °С. Образующаяся жидкая фаза затрудняет доступ азота в зону реакции, а разложение приводит к образованию в зоне реакции диоксида углерода CO_2 , который также создает фильтрационные затруднения.

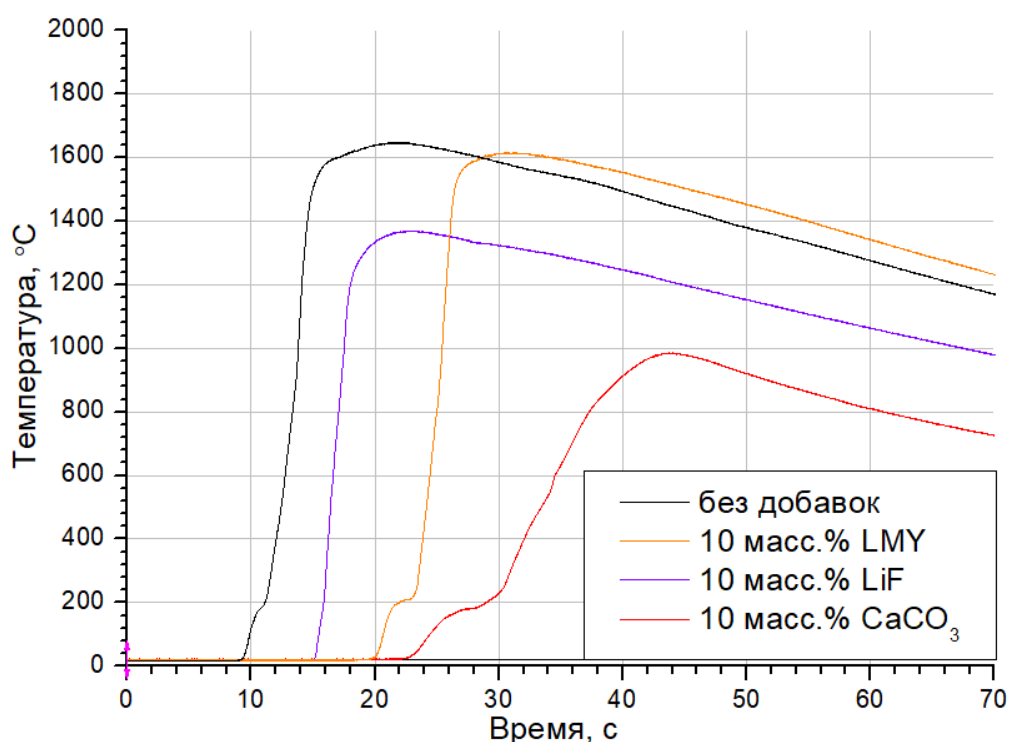


Рисунок 28 – Температурные профили горения смеси М50 с введением добавок 10 масс.%

РФА для составов с содержанием добавок 10 масс.% представлен на рисунке 29. При использовании карбоната кальция в продуктах горения наблюдается образование алюмината кальция CaAl_4O_7 , температура плавления которого очень близка к температуре горения смесей и который может быть источником жидкой фазы. При этом термодинамический анализ показывает, что в продуктах реакции должны образовываться газообразные и жидкие хлориды кальция, а также CaO в твердом состоянии.

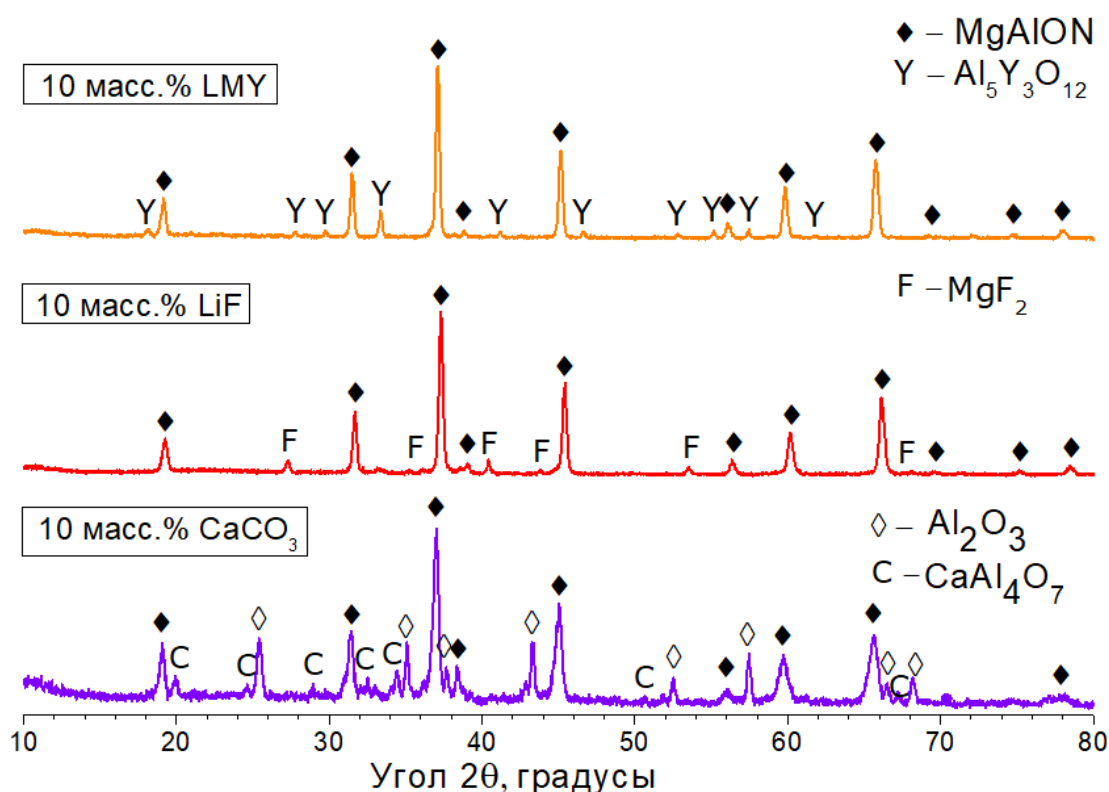


Рисунок 29 – Рентгенограммы продуктов горения смесей с введением добавок 10 масс.%

Добавление фторида лития приводит к значительному снижению температуры горения (до 1400 °C). Термодинамический анализ показал как снижение адиабатической температуры горения, так и изменение фазового состава смеси. Согласно расчётам, часть LiF переходит в газообразное состояние, а часть – в AlLiO_2 и LiCl . Снижение температуры горения, по-видимому, связано с фильтрационными затруднениями, возникающими при плавлении LiF (температура плавления составляет 850 °C). На рентгенограмме полученной смеси, содержащей LiF , присутствуют пики MgF_2 ; низкая температура плавления MgF_2 (1260 °C) также указывает на образование жидкой фазы.

В таблице 11 представлены данные ЭДС синтезированных продуктов. Следует отметить, что о наличии LiF после синтеза можно судить только по содержанию F, поскольку Li этим методом не определяется. Таким образом,

анализ подтверждает наличие легирующих добавок в составе продуктов горения.

Таблица 11 – Данные ЭДС анализа для синтезированных порошков MgAlON (в масс. %)

Добавка	Mg	Al	O	N	F	Ca	La	Y
10 масс.% LiF	6,4	43,4	44,1	2,6	3,5	-	-	-
10 масс.% CaCO ₃	6,1	43,1	44,3	2,4	-	4,1	-	-
10 масс.% LMY	10,3	41,8	42,3	2,1	-	-	1,2	2,3

3.8 Влияние дисперсности порошка алюминия на макрокинетические параметры, микроструктуру и фазовый состав продуктов горения

Порошок алюминия в процессе синтеза участвует как в реакции азотирования, так и в реакции окисления, поэтому его дисперсность может оказывать существенное влияние на процессы горения смесей.

Для исследования был использован состав М50 из таблицы 10, в котором использовали 3 марки порошка Al: АСД-1, АСД-4 и АСД-6 с различным размером зерен.

Результаты экспериментов представлены на рисунках 30 и 31. Согласно полученным данным, значительного влияния на температуру горения не обнаружено, температура горения находится в пределах 1720-1750 °С. Однако измеренные значения скорости горения выявили значительное влияние дисперсности порошков алюминия. С использованием порошка АСД-1 скорость горения составляет 0,9 мм/с, тогда как при использовании порошка АСД-6 скорость горения в 2 раза выше. Порошок алюминия АСД-6 является более мелкодисперсным и обладает более развитой удельной поверхностью.

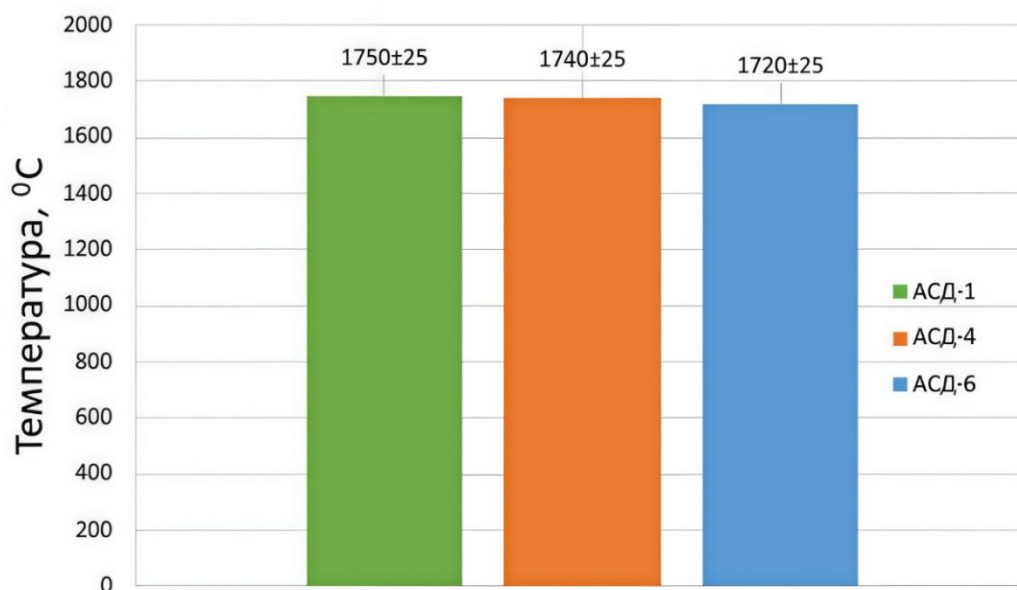


Рисунок 30 – Температура горения смесей М50 при использовании порошков алюминия различной дисперсности

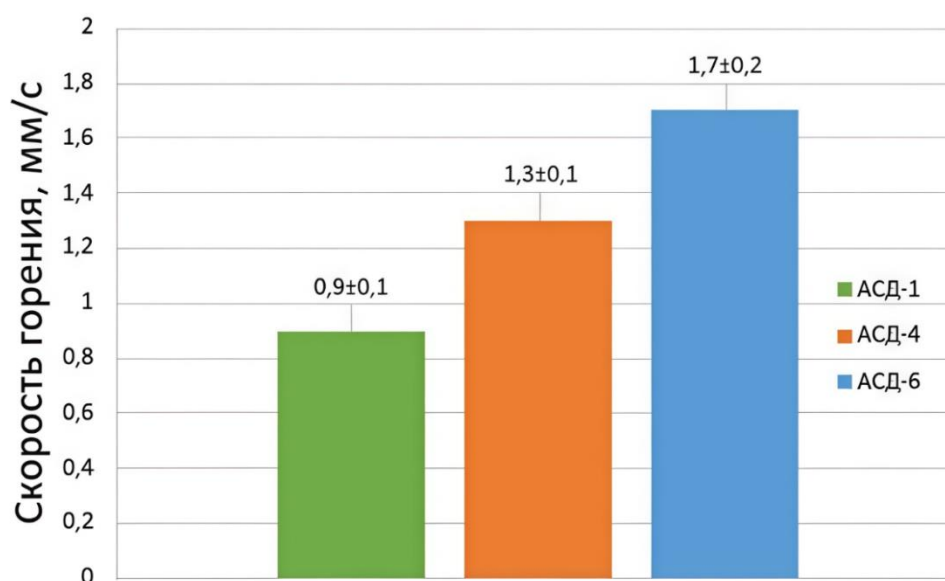


Рисунок 31 – Скорость горения смесей М50 при использовании порошков алюминия различной дисперсности

На рисунке 32 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения, полученных при использовании порошков алюминия различной дисперсности. На рисунке 33 представлен микроструктурный анализ продуктов горения.

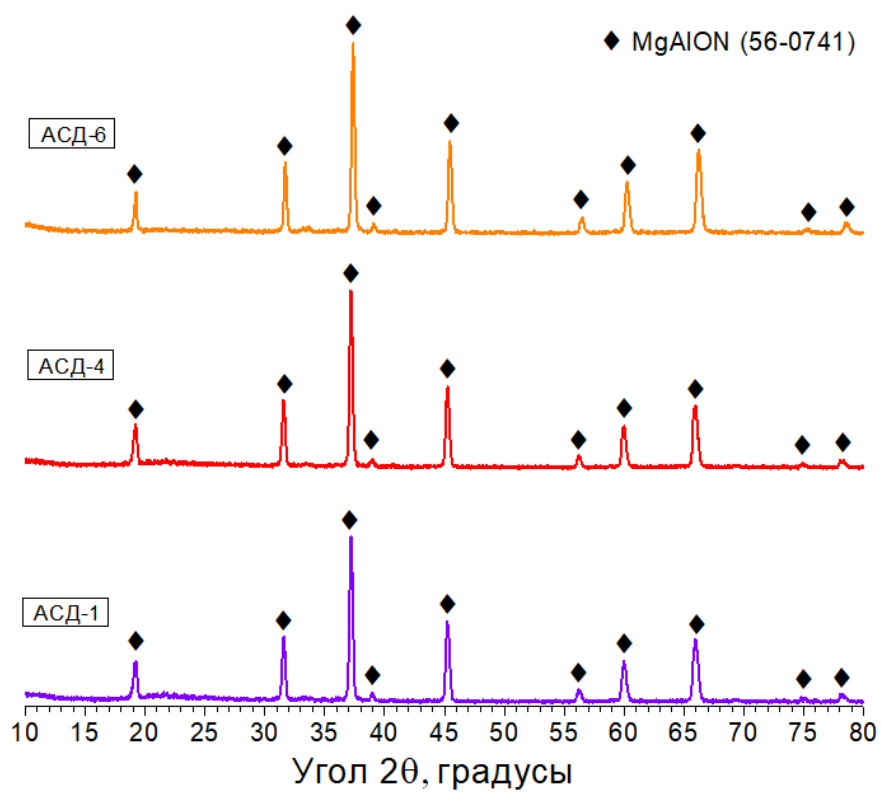


Рисунок 32 – Рентгенограммы продуктов горения, полученных при использовании порошков алюминия различной дисперсии

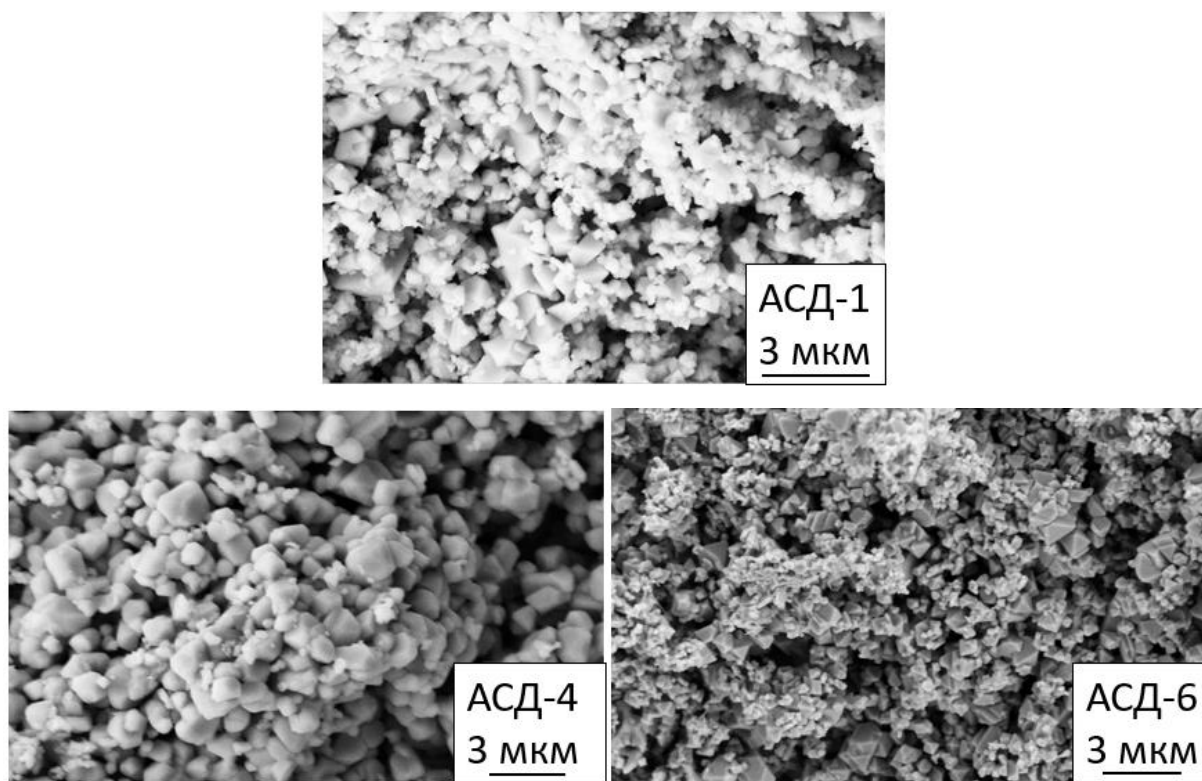


Рисунок 33 – Микроструктурный анализ продуктов горения, полученных при использовании порошков алюминия различной дисперсии

Согласно рентгенофазовому анализу, все продукты горения представлены одной фазой MgAlON . Однако дисперсность порошков алюминия значительно влияет на конечный микроструктурный состав. При использовании порошков АСД-1 и АСД-4 наблюдается неоднородный гранулометрический состав. Тогда как при использовании алюминия АСД-6 формируется наиболее однородная и мелкозернистая структура, что важно при дальнейшем спекании материала.

3.9 Выводы по главе 3

- В рамках исследования продемонстрирована возможность получения оксинитрида магния-алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием подхода химической активации смеси высокоэкзотермической добавкой $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Данный подход позволяет обеспечить устойчивое распространение волны горения в системе и достичь необходимых температурных условий для формирования целевой фазы.
- Проведены эксперименты с различным начальным давлением реагирующего газа азота, а также выполнены расчеты требуемого давления азота в порах образца для полного азотирования алюминия. Установлено, что начальное давление газа оказывает существенное влияние на процесс синтеза и конечный продукт горения. На основе экспериментальных и расчетных данных установлено, что при начальном давлении азота 15-20 МПа содержание газообразного реагента в порах образца достаточно для поддержания горения без подвода газа извне. При меньших давлениях содержание газообразного реагента в порах образца незначительное, и распространение фронта экзотермической реакции возможно только за счет подвода газа из окружающего образец объема. При давлении азота более 20 МПа в порах образца создается избыточное количество газа, забирающего часть тепла на собственный нагрев. На основе полученных данных был сделан

вывод, что для получения однофазных порошков $MgAlON$ достаточно начального давления азота 5 МПа.

- Были выполнены экспериментальные и теоретические работы, включающие серию экспериментов и термодинамических расчетов систем с различным содержанием алюминия в исходной реакционной смеси. Особое внимание уделено анализу влияния химических реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические характеристики горения, такие как температура и скорость распространения фронта горения. На основании полученных экспериментальных данных и термодинамических расчетов установлено, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на общую кинетику процесса горения смесей.

- Рассмотрено влияние грануляции исходных смесей порошков алюминия, оксида алюминия, оксида магния и перхлората магния на макрокинетические параметры горения, фазовый состав и микроструктуру продуктов горения. При сравнении результатов с порошковыми смесями было установлено, что грануляция смесей снижает температуру и скорость горения. При горении гранулированных смесей образуется многофазный продукт, содержащий $MgAlON$, оксид алюминия, нитрид алюминия и не прореагировавший алюминий. В случае с порошковыми смесями продукты горения представлены одной фазой $MgAlON$.

- Рассмотрена возможность синтеза оксинитрида магния-алюминия путем замены в исходной шихте окисляемого алюминия порошком магния. Изучено влияние реакции окисления магния перхлоратом магния при синтезе оксинитрида магния-алюминия на параметры его горения, фазовый состав и микроструктуру. Установлено, что реакция окисления магния существенно влияет как на температуру, так и на скорость горения, а реакция азотирования алюминия – на температуру горения. При горении порошков с магнием образуется однофазный продукт $MgAlON$, состоящий из 50 масс.% и более алюмомагниевого шпинели. Показано, что его микроструктура представлена зернами размером 1 мкм.

- Изучено влияние легирующих добавок на фазообразование синтезированных продуктов. LiF , CaCO_3 и смесь из $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ взаимодействовали с исходными реагентами с образованием вторичных фаз: MgF_2 , CaAl_4O_7 и $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ соответственно. Исследование с избыточным количеством добавок позволило определить, какие фазы образуются при превышении оптимальной концентрации добавок, что расширяет общее представление о том, какие фазы могут остаться в керамике после спекания и повлиять на ее оптические свойства.

- Исследовано влияние дисперсности алюминиевого порошка на макрокинетические параметры горения, а также на фазовый состав и структурные характеристики продуктов реакции. Установлено, что степень дисперсности является значимым фактором, определяющим скорость горения смесей и морфологию конечного материала. Показано, что применение мелкозернистого алюминиевого порошка способствует формированию более гомогенной и тонкодисперсной структуры продукта.

ГЛАВА 4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ MgAlON С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ KClO_4

В данной главе приведены результаты горения смесей $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-KClO}_4\text{-MgO}$ в среде азота при начальном давлении 5 МПа. Основной целью главы является исследование возможности синтеза оксинитрида магния-алюминия с использованием перхлората калия в качестве альтернативы перхлорату магния. Используемый в 3 главе $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ обладает такими недостатками, как высокая гигроскопичность и высокая стоимость. Сравнение результатов, полученных при использовании различных окислителей, позволит расширить представление о влиянии их состава и свойств на процессы горения.

В главе проведено исследование влияния реакций азотирования и окисления алюминия, методика изучения реакций аналогична использованной в главе 3 диссертационной работы. Проведено сравнение экспериментальных данных при использовании различных окислителей, а также исследованы результаты рентгенофазового и микроструктурного анализа.

4.1 Влияние реакций азотирования и окисления на макрокинетику процессов горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{KClO}_4$

Для изучения реакций азотирования и окисления алюминия использовался тот же подход, что и ранее с использованием перхлората магния. Все эксперименты выполнялись аналогично описанным в главе 3. Для изучения реакции азотирования алюминия были подобраны составы, представленные в таблице 12. В данных смесях содержание алюминия, участвующего в реакции окисления, а также содержание перхлората калия было фиксированным.

Таблица 12 – Исходные составы для изучения реакции азотирования Al. Al (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

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

Результаты экспериментов представлены на графике зависимости температуры горения и скорости распространения фронта горения от содержания алюминия, участвующего в реакции азотирования (рис. 34).

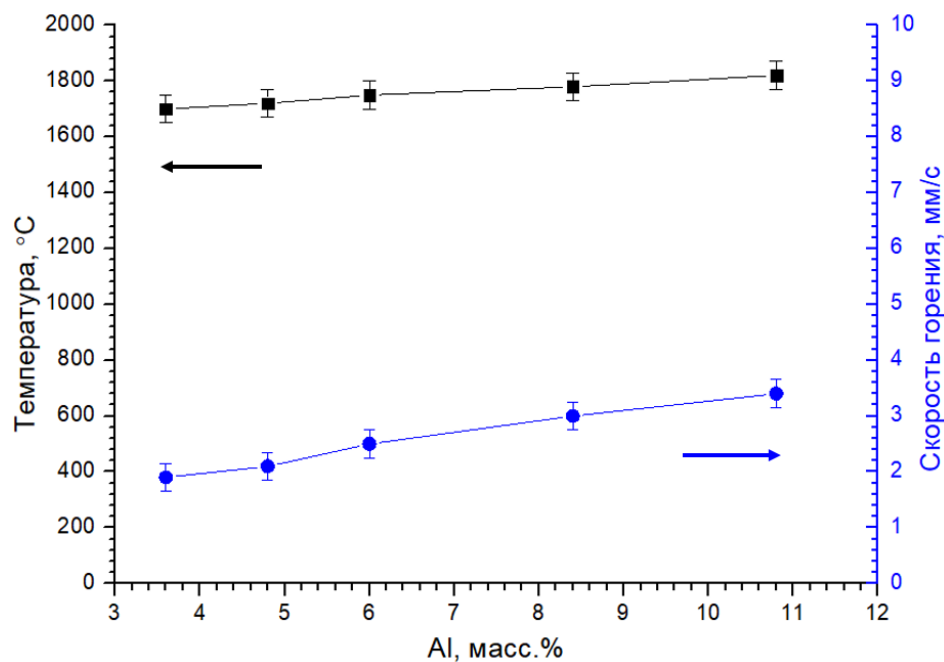


Рисунок 34 – Зависимость температуры горения и скорости распространения фронта горения от содержания Al, участвующего в реакции азотирования

При содержании азотируемого алюминия 3,6 масс.% температура горения составляет 1700 °С. При дальнейшем повышении концентрации алюминия на 1 масс.% температура горения в среднем увеличивается на 20 °С, при содержании алюминия 10,8 масс.% температура горения достигает примерно 1790 °С. Скорость горения варьируется от 2 до 3,5 мм/с. Повышение температуры незначительно, что является необычным, учитывая разницу в содержании алюминия. Это может указывать на то, что реакция азотирования лимитируется подачей газообразного азота в зону реакции, то есть процесс контролируется фильтрацией азота. Подробнее это рассмотрено далее, при сравнении результатов экспериментов смесей с перхлоратом калия и перхлоратом магния.

Для изучения влияния реакции окисления алюминия были подобраны исходные смеси, представленные в таблице 13. В данном случае в исходных составах изменялись концентрации перхлората калия и алюминия, участвующего в реакции окисления. Содержание азотируемого алюминия оставалось неизменным во всех составах.

Таблица 13 – Исходные составы для изучения реакции окисления Al. Al (I) – в реакции азотирования; (II) – в реакции окисления

Состав	Al (I), масс. %	Al (II), масс. %	KClO ₄ , масс.%	Al ₂ O ₃ , масс.%	MgO, масс.%
М30 / Mg _{0,33} Al _{2,87} O _{3,9} N _{0,48}	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	

Зависимость температуры и скорости распространения фронта горения от содержания окисляемого алюминия представлена на рисунке 35. Согласно графику, температура горения изменяется от 1550 °С до 1950 °С. Скорость горения при этом варьируется от 1 до 6 мм/с. При увеличении концентрации алюминия в реакции окисления на 1 масс. % температура горения

увеличивается в среднем на 100 °С, а скорость распространения фронта горения – на 1,5 мм/с.

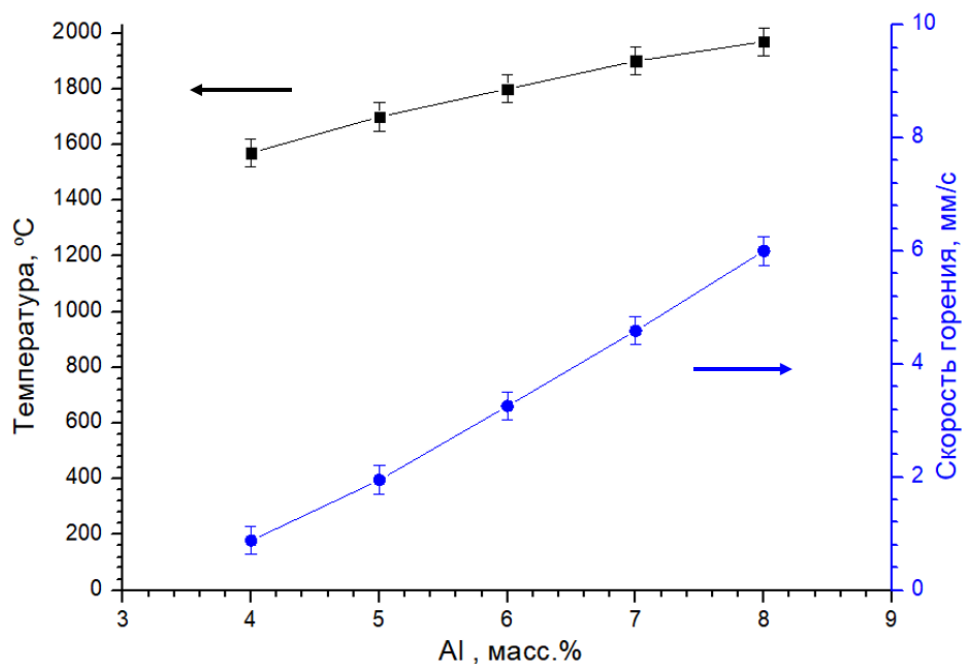


Рисунок 35 – Зависимость температуры горения и скорости распространения фронта горения от содержания Al, участвующего в реакции окисления

4.2 Термодинамические расчеты горения смесей $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{KClO}_4$

Для получения дополнительной информации о влиянии реакций азотирования и окисления алюминия были выполнены расчеты в программном комплексе ИСМАН-Thermo.

Методика расчета адиабатической температуры горения и расчетного тепловыделения была аналогична использованной в 3 главе диссертационной работы. Результаты расчетов для реакции азотирования представлены на рисунке 36. Расчеты были выполнены для составов из таблицы 12.

Полученные результаты показывают, что при рассмотрении реакции азотирования отдельно расчетная адиабатическая температура варьируется от 715 до 1280 °С, что свидетельствует о сильной теоретической зависимости от содержания алюминия. Однако экспериментальная температура горения в том

же диапазоне меняется незначительно. Это резкое несоответствие убедительно подтверждает гипотезу о том, что реакция азотирования в реальных экспериментах ограничена подачей азота в реакционную зону. Наиболее правдоподобным объяснением является затруднение фильтрации газообразного азота (при давлении 5 МПа) в узкую зону горения, вследствие чего процесс контролируется фильтрацией газа, а не температурным ограничением.

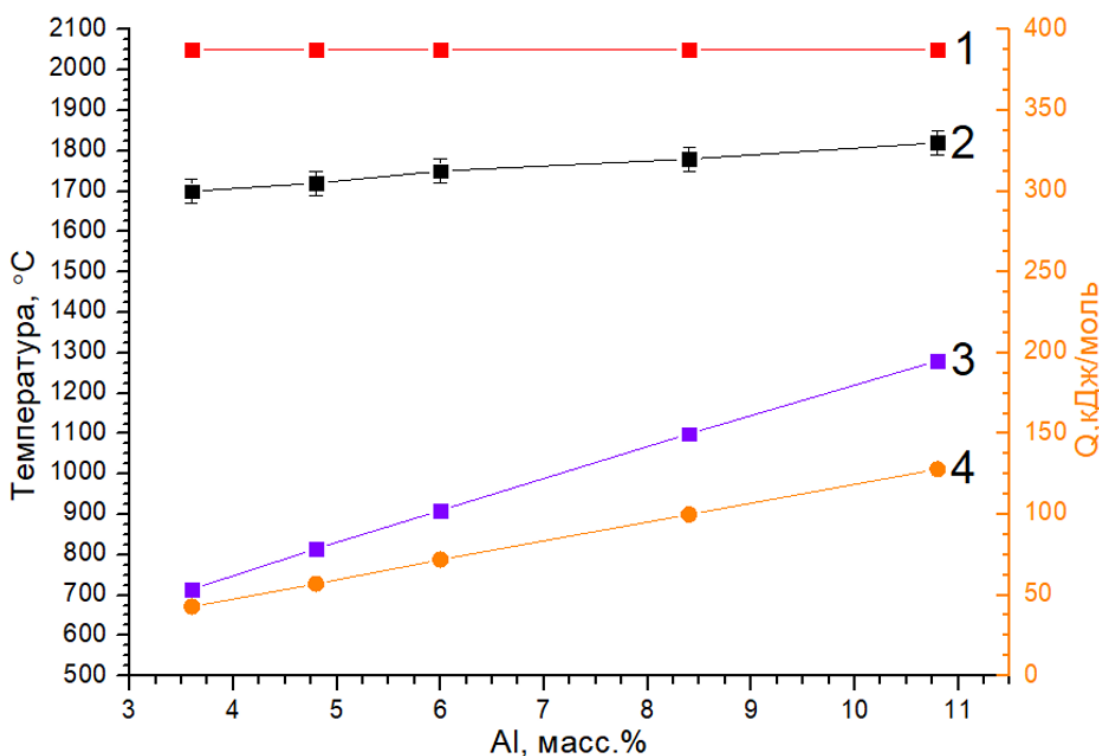


Рисунок 36 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакции азотирования при давлении азота 5 МПа. 1

– расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте; 2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только реакции азотирования; 4 – расчетное тепловыделение

Расчетное тепловыделение изменяется в среднем на 10 кДж/моль. Кроме того, по разнице экспериментальной и адиабатической температуры можно

оценить вклад реакции окисления алюминия. В данном случае ее вклад достигает 1000 °С.

На рисунке 37 представлены результаты расчетов для реакции окисления алюминия. В данном случае расчеты были выполнены для составов из таблицы 13. Согласно полученным данным, при увеличении концентрации окисляемого алюминия на 1 масс.% адиабатическая температура повышается на 200 °С, а расчетное тепловыделение на 28 кДж/моль.

По разнице между экспериментальной и адиабатической температурой для реакции окисления можно оценить вклад реакции азотирования алюминия (достигает 400 °С). В данном случае он значительно ниже вклада реакции окисления и снижается с увеличением содержания окисляемого алюминия.

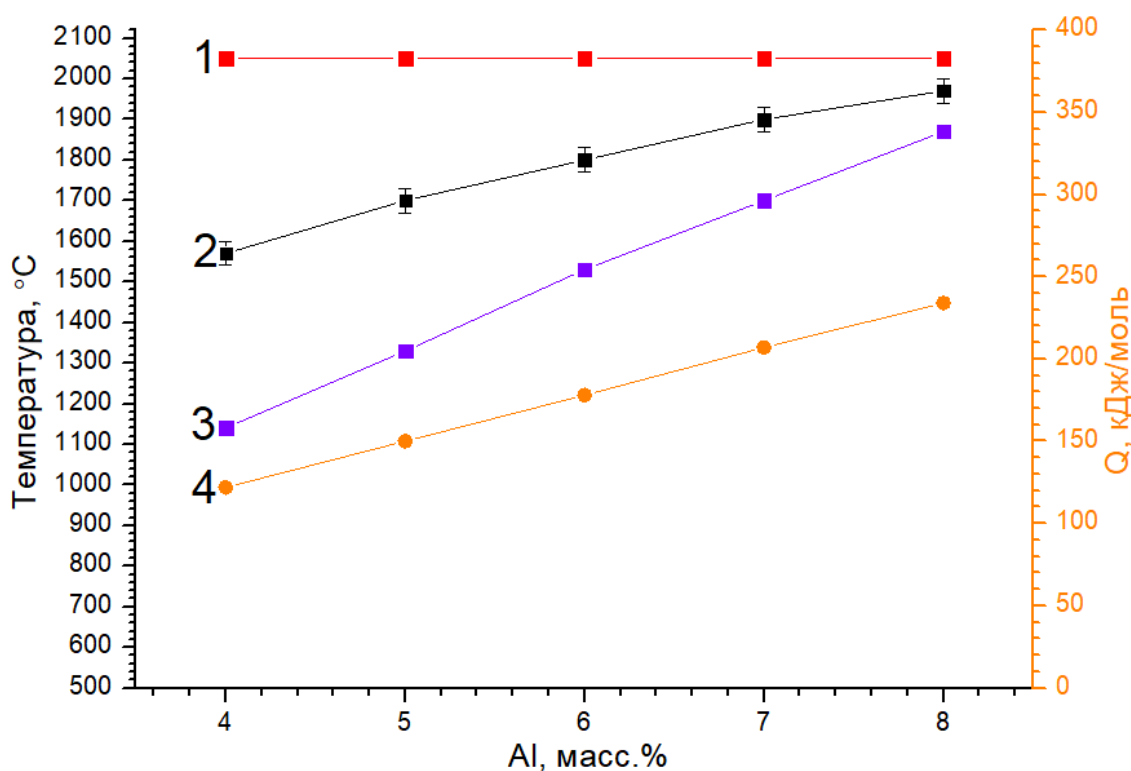


Рисунок 37 – Зависимости температуры и расчетного тепловыделения от содержания алюминия в реакции окисления при давлении азота 5 МПа. 1 – расчетная температура горения для составов исходных смесей в эксперименте; 2 – экспериментальная температура горения; 3 – расчетная температура горения в предположении протекания только реакции окисления; 4 – расчетное тепловыделение

Несмотря на то, что реакция окисления обеспечивает большую часть тепловой энергии, необходимой для поддержания фронта, полученные данные подтверждают, что реакция азотирования, хотя и является экзотермической, ограничена подачей газа. Поэтому ее вклад в общее повышение температуры гораздо меньше, чем можно было бы предположить с точки зрения термодинамики (рис. 35). Хорошее соответствие между экспериментальной и расчетной температурами на рисунке 36, где окисление является основным источником тепла, подтверждает, что стадия окисления в меньшей степени зависит от фильтрации газов (поскольку окислитель находится в виде KClO_4) и является доминирующим фактором, определяющим макрокинетику горения в этой системе.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что реакция окисления алюминия оказывает более существенное влияние на процессы горения.

4.3 Сравнение экспериментальных данных при использовании перхлората калия KClO_4 и перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Представляет интерес сравнить экспериментальные результаты, полученные при использовании перхлората магния и перхлората калия, что позволит расширить представление о влиянии состава и свойств окислителей на процессы горения смесей.

На рисунке 38 представлено сравнение экспериментальных результатов, полученных при изучении реакции азотирования алюминия. Согласно полученным данным, температура и скорость горения при использовании перхлората калия значительно выше. Кроме того, замечен разный угол наклона кривых зависимостей температуры от содержания азотируемого алюминия. Это может быть связано с ограничением подвода азота в зону реакции, что напрямую может быть 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 в двое большего количества (в молях) хлорида калия, чем хлорида магния при разложении перхлората магния. Избыточное количество хлорида калия снижает газопроницаемость образца и создает дополнительные фильтрационные затруднения для подвода азота в зону реакции. Данное предположение дополнительно подтверждается более низким содержанием азота в продуктах горения, полученных при использовании перхлората калия.

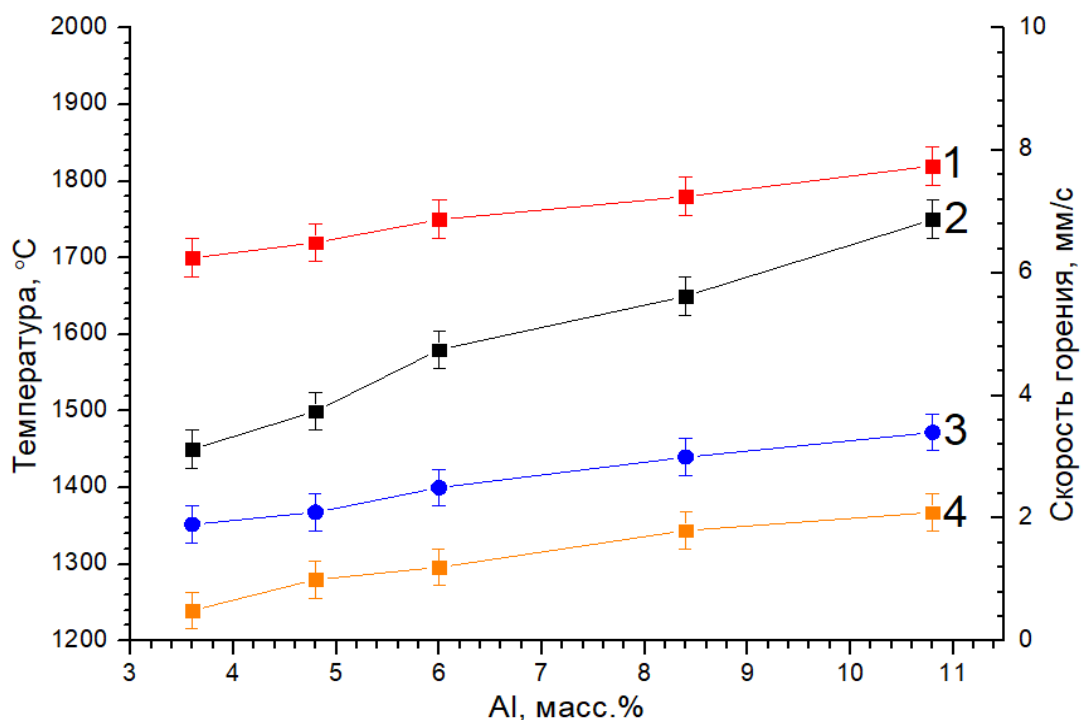


Рисунок 38 – Зависимость температуры и скорости горения смесей от разновидности окислителя и от содержания алюминия, участвующего в реакции азотирования при давлении азота 5 МПа. 1 – Температура горения смесей при использовании KClO_4 ; 2 – Температура горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 – Скорость горения смесей при использовании KClO_4 ; 4 – Скорость горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

На рисунке 39 представлено сравнение экспериментальных результатов при изучении реакции окисления алюминия, где также заметно, что при использовании перхлората калия температура и скорость горения значительно выше. Температура горения выше в среднем на 100 °C. При этом содержание

окисляемого алюминия, а также кислорода, образующегося при разложении перхлоратов, было одинаково.

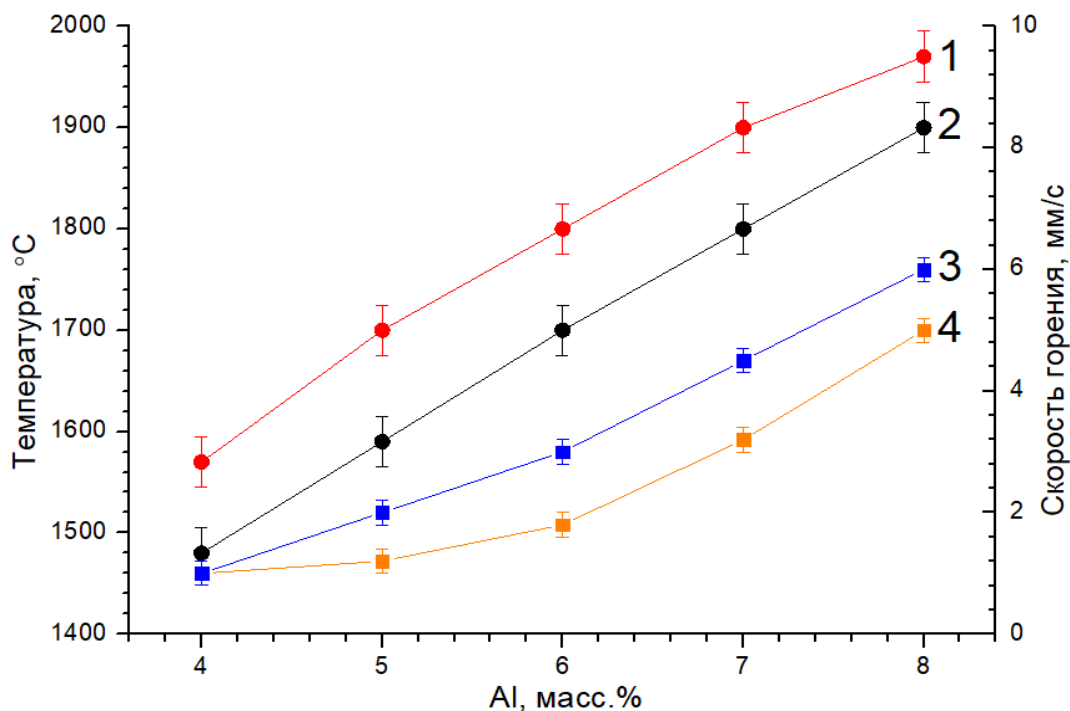


Рисунок 39 – Зависимость температуры и скорости горения смесей от разновидности окислителя и от содержания алюминия, участвующего в реакции окисления при давлении азота 5 МПа. 1 – Температура горения смесей при использовании KClO_4 ; 2 – Температура горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 – Скорость горения смесей при использовании KClO_4 ; 4 – Скорость горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Такая разница может быть обусловлена множеством факторов, одним из которых является различная температура разложения окислителей. Реакция окисления алюминия начинается с выделения кислорода в момент разложения перхлоратов: температура разложения KClO_4 составляет $\sim 530^\circ\text{C}$, тогда как разложение $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ начинается при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$. Таким образом, температура алюминия при использовании перхлората калия в момент его окисления значительно выше. Однако термодинамические расчеты показывают, что адиабатическая температура одинакова для смесей, содержащих перхлорат калия или перхлорат магния, при одинаковом содержании кислорода. Это позволяет предположить, что температура

разложения перхлоратов не играет существенной роли в определении макрокинетики горения.

Одной из причин различия экспериментальных данных может быть связанная с перхлоратом магния вода, ведь, как упоминалось ранее, перхлорат магния обладает высокой гигроскопичностью. Для изучения влияния гигроскопичности $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ на температуру горения смесей были выполнены расчеты в программе Thermo, где на один моль перхлората магния были заложены 2 моля воды. Результаты представлены на рисунке 40.

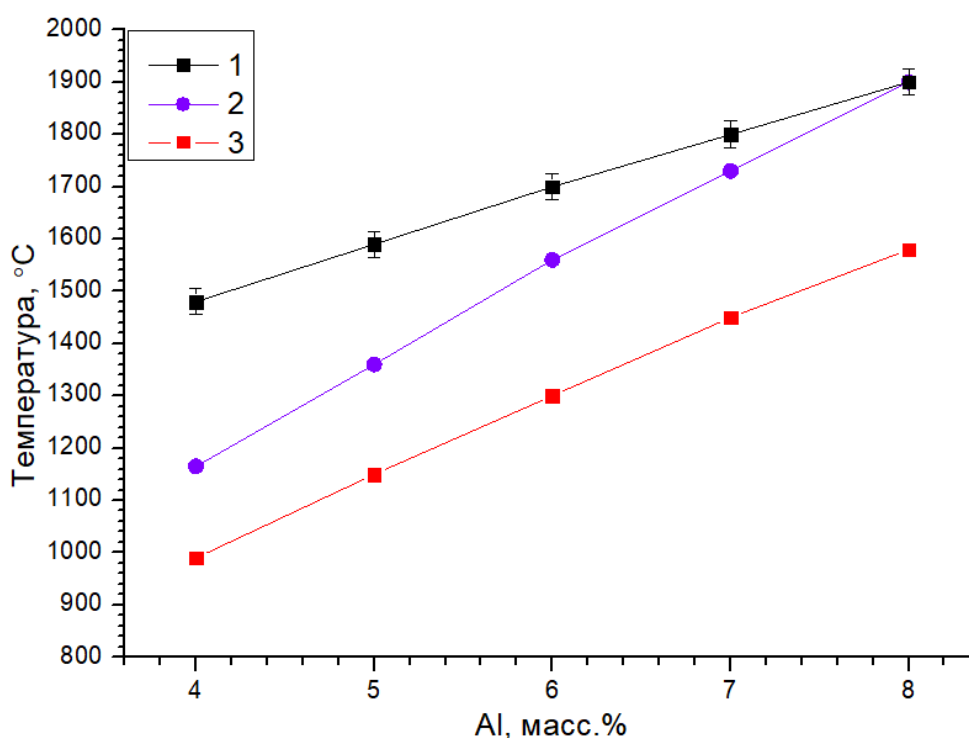


Рисунок 40 – Зависимость экспериментальной и адиабатической температуры от содержания алюминия в реакции окисления. 1 – экспериментальная температура горения; 2 – адиабатическая температура; 3 – адиабатическая температура с введением воды

Как показали результаты расчетов, связанная вода может оказывать существенное влияние на температуру горения. Влияние воды и продуктов разложения перхлората на температуру и скорость горения проявляется в

повышении давления газа на фронте горения, что, в свою очередь, снижает скорость фильтрации газа в реакционную зону.

4.4 Сравнение фазового состава и микроструктуры продуктов горения при использовании перхлората калия KClO_4 и перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

На рисунках 41 и 42 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с различным содержанием азотируемого и окисляемого алюминия, а также соответствующие температуры горения. Согласно результатам, основной фазой во всех продуктах горения является MgAlON . Однако при низком содержании азотируемого и окисляемого алюминия наблюдаются непрореагировавшие Al_2O_3 и AlN , что связано с низкой температурой горения.

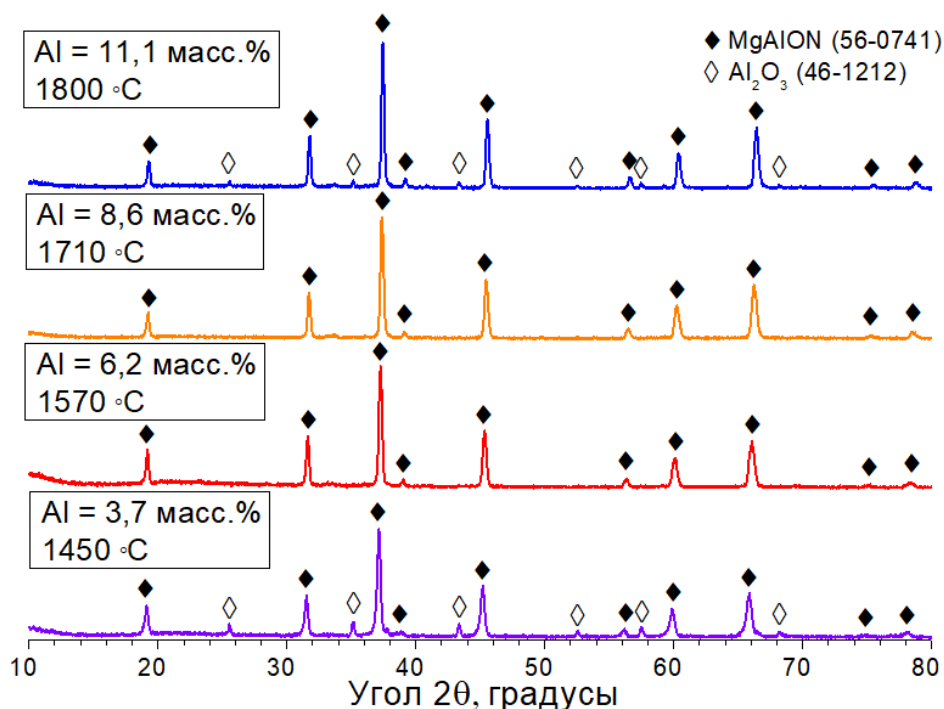


Рисунок 41 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с различным содержанием азотируемого алюминия при давлении азота 5 МПа

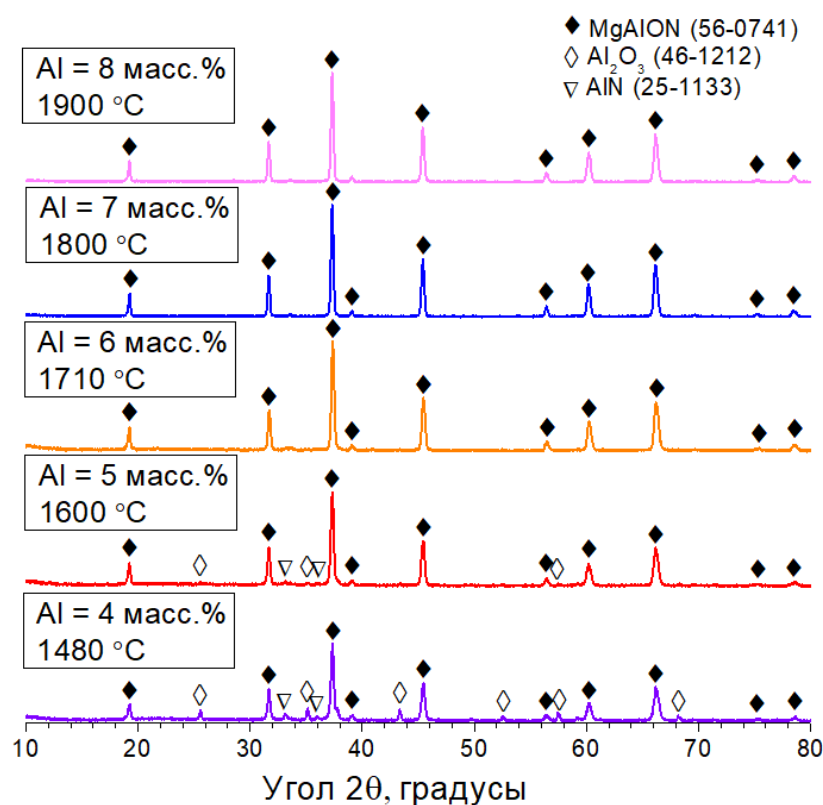


Рисунок 42 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с различным содержанием окисляемого алюминия при давлении азота 5 МПа

При содержании алюминия 11,1 масс.%, несмотря на температуру горения 1800 °C, также присутствует оксид алюминия. Это может быть связано с тем, что в данном случае исходный состав с высокой расчетной долей оксинитрида алюминия, температура образования которого значительно выше температуры образования алюмомагниевого шпинели.

На основе полученных данных можно предположить, что для синтеза однофазных порошков MgAlON требуемая температура синтеза может варьироваться в зависимости от состава: для составов с высокой долей оксинитрида алюминия требуемая температура синтеза выше, а для составов с высокой долей алюмомагниевого шпинели – ниже.

На рисунках 43 и 44 представлены рентгенограммы продуктов горения при использовании перхлората калия в качестве окислителя. Согласно полученным данным, во всех образцах основной фазой является MgAlON.

Однако в продуктах горения присутствуют вторичные фазы хлорида калия, которые образовались при разложении KClO_4 . Как видно из рентгенограмм на рисунках 41 и 42, при использовании перхлората магния хлорида магния в продуктах горения обнаружено не было. Температура кипения хлорида магния и хлорида калия очень близки – 1412°C и 1420°C соответственно. 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.

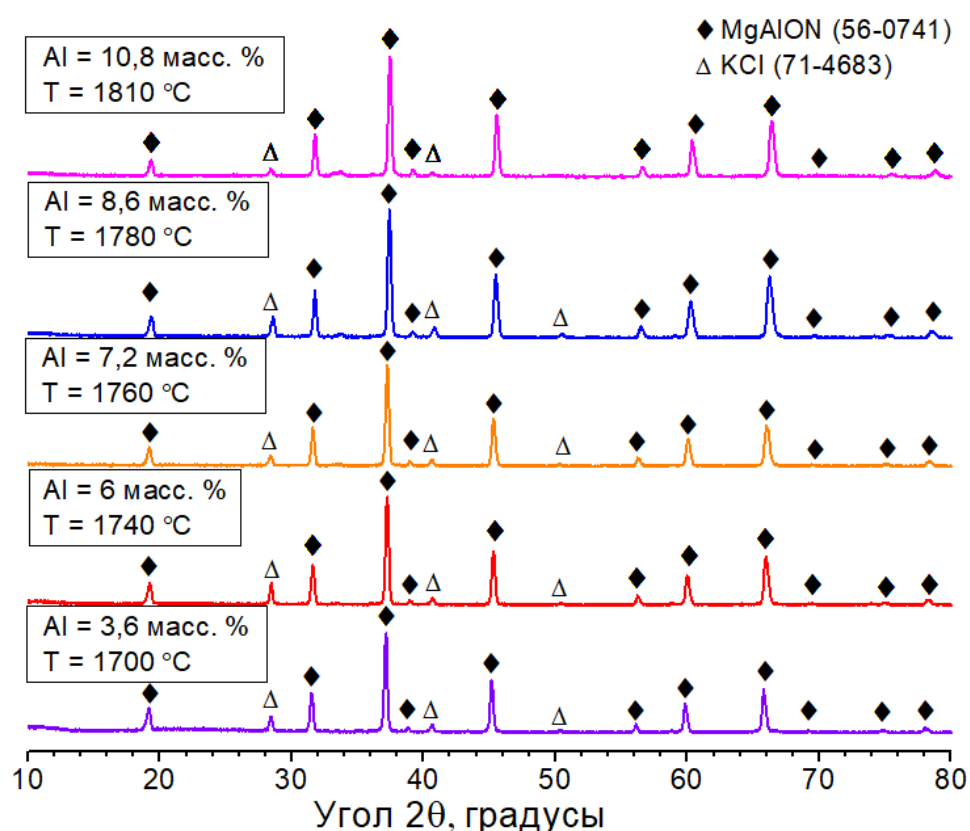


Рисунок 43 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании KClO_4 с различным содержанием азотируемого алюминия при давлении азота 5 МПа

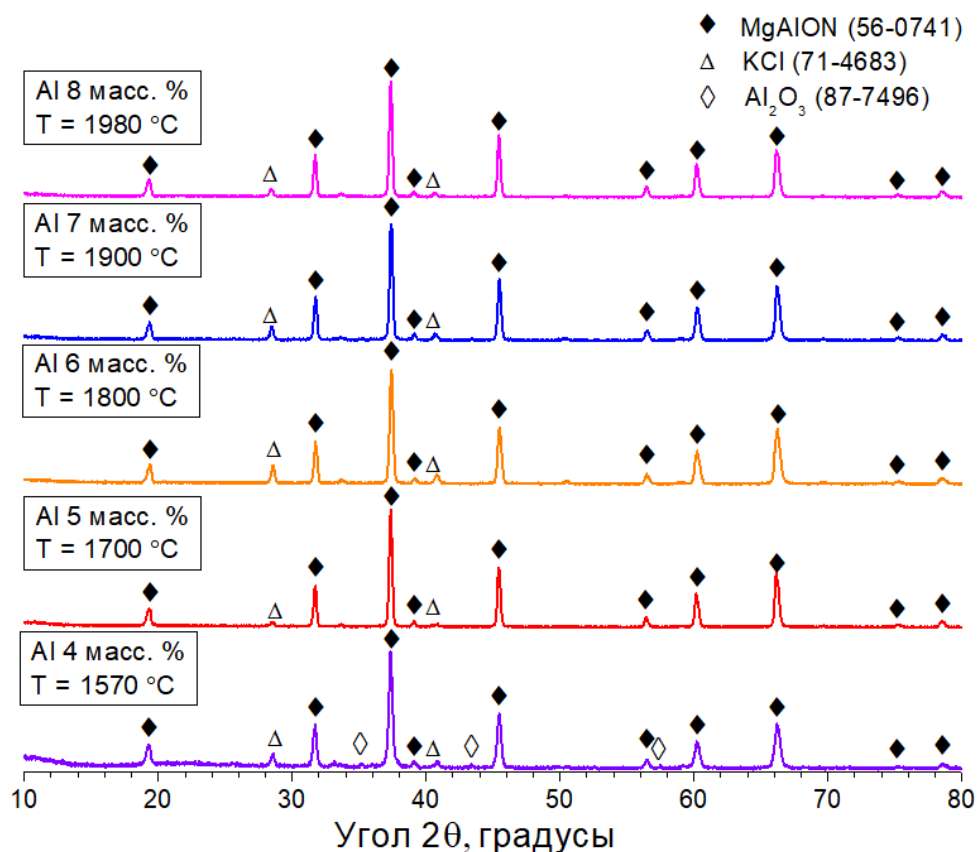


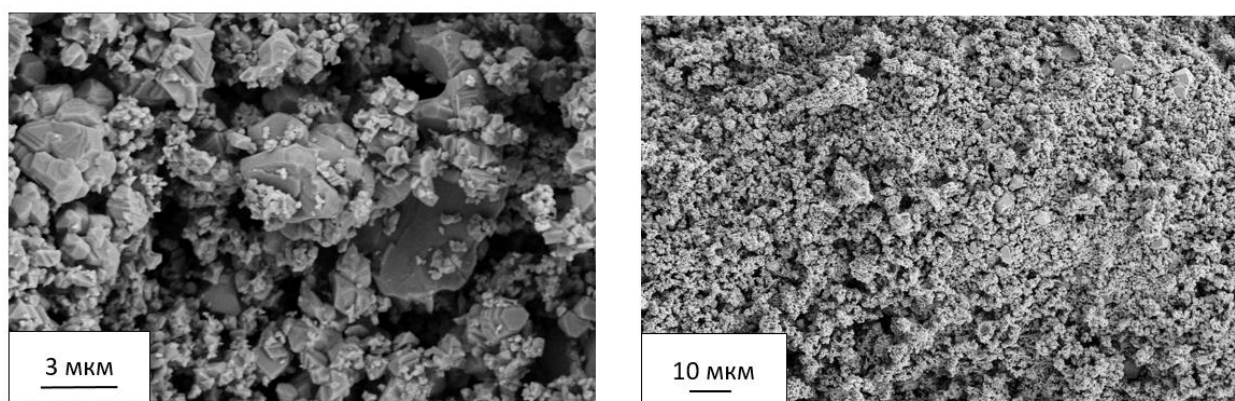
Рисунок 44 – Рентгенограммы продуктов горения смесей при использовании KClO_4 с различным содержанием окисляемого алюминия при давлении азота 5 МПа

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 °C, что существенно ниже температуры консолидации керамики, в результате чего остаточный хлорид калия должен испариться до образования закрытой пористости.

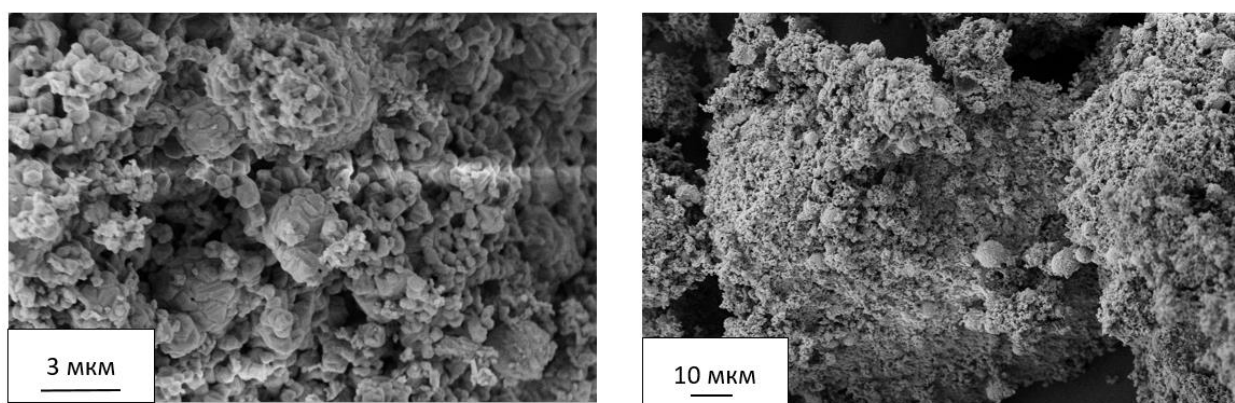
На рисунке 45 представлен микроструктурный анализ порошков MgAlON M30, полученных при использовании перхлората магния и перхлората калия. В целом структуры полученных порошков схожи. При масштабе 3 мкм в обоих случаях наблюдается относительно однородная микроструктура с хорошо выраженными кристаллическими частицами

угловатой формы. Частицы имеют четкие границы и различную морфологию – от отдельных кристаллитов размером 1-3 мкм до их агрегатов.

При масштабе 10 мкм наблюдается более равномерное распределение частиц по объему. Микроструктура характеризуется высокой степенью гомогенности с преобладанием мелкозернистой фракции.



(a)



(б)

Рисунок 45 – Микроструктурный анализ порошков MgAlON , полученных при использовании $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (a) и KClO_4 (б)

4.5 Определение корреляции общего тепловыделения с температурой горения для расчета исходных составов смесей с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и KClO_4

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных была установлена корреляция общего тепловыделения (рассчитанного по формуле 8) с температурой горения смесей. Принимая это во внимание, были

построены корреляционные кривые для составов с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и KClO_4 (рис. 46), которые могут быть описаны линейными уравнениями (10) для смесей с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и (11) для смесей с KClO_4 .

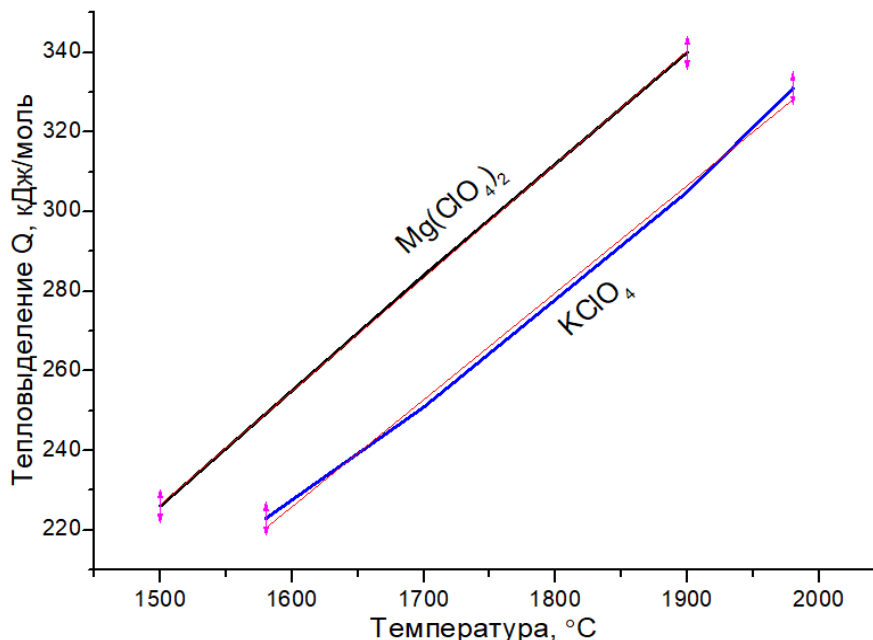


Рисунок 46 – Корреляционные кривые для составов с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и KClO_4

$$Q = 0,285 \cdot T - 201,1 \quad (10)$$

$$Q = 0,268 \cdot T - 204,4 \quad (11)$$

где Q – тепловыделение, кДж/моль; T – желаемая температура синтеза, °C.

Учитывая, 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.

4.6 Выводы по главе 4

- В рамках исследования продемонстрирована возможность получения оксинитрида магния-алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием подхода химической активации смеси высокоэкзотермической добавкой KClO_4 . Данный подход позволяет обеспечить устойчивое самораспространение волны горения в системе и достичь необходимых температурных условий для формирования целевой фазы.
- Были выполнены комплексные экспериментальные и теоретические работы, включающие серию экспериментов и термодинамических расчетов систем с различным содержанием алюминия в исходной реакционной смеси. Особое внимание уделено анализу влияния химических реакций азотирования и окисления алюминия на макрокинетические характеристики горения, такие как скорость распространения фронта горения и температура. На основании полученных экспериментальных данных и термодинамических расчетов установлено, что реакция окисления алюминия оказывает более значительное влияние на общую кинетику процесса горения смесей.
- Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при горении смесей с перхлоратом магния, позволило установить, что при использовании перхлората магния температура и скорость горения ниже, что обусловлено его гигроскопичностью. Количество продуктов разложения окислителей оказывает влияние на реакцию азотирования, снижая фильтрацию азота в зону реакции.
- При использовании перхлората калия в продуктах горения были обнаружены вторичные фазы хлорида калия, тогда как хлорида магния при использовании перхлората магния обнаружено не было. Однако это не создает значительных затруднений, так как хлорид калия обладает высокой растворимостью в воде. Кроме того, температура кипения хлорида калия

составляет 1420 °С, что существенно ниже температуры консолидации керамики, поэтому весь остаточный хлорид калия должен испариться до момента образования закрытой пористости.

- На основе рентгенофазового анализа продуктов горения было установлено, что требуемая температура синтеза варьируется в зависимости от состава MgAlON: для составов с высокой расчетной долей AlON оптимальная температура горения для получения однофазных порошков выше, чем для составов с высокой расчетной долей шпинели.

- На основе экспериментальных и расчетных данных была установлена корреляция общего тепловыделения с температурой горения, которая позволила рассчитывать исходные смеси для получения порошков MgAlON разных составов.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВС ПОРОШКОВ $MgAlON$, ИХ СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

В пятой главе диссертационной работы исследуется возможность получения плотных керамических материалов из синтезированных СВС-порошков $MgAlON$, включая разработку лабораторной технологии получения прозрачной керамики [163].

На основе анализа литературных данных известно, что основными факторами, влияющими на оптические свойства керамики, являются пористость, вторичные фазы и примеси, которые вызывают рассеяние и поглощение света. Кроме того, на прозрачность материала влияют шероховатость поверхности керамики, а также строение границ зерен (от которых свет отражается и преломляется).

Исходя из литературного обзора, для получения прозрачной керамики необходимо соблюдение следующих условий:

- высокая относительная плотность, близкая к теоретической;
- остаточная пористость менее 1 %;
- отсутствие оптической анизотропии;
- отсутствие вторичных фаз и примесей;
- плоская поверхность с низкой шероховатостью.

5.1 Синтез и свойства СВС-порошков $MgAlON$

На основе ранее полученных корреляционных уравнений были рассчитаны три состава $MgAlON$, представленные в таблице 14.

Рентгенофазовый анализ подтверждает образование однофазных порошков $MgAlON$ (рис. 47). 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.

Таблица 14 – Соотношение компонентов в тройной системе AlN-Al₂O₃-MgO полученных порошков MgAlON различной стехиометрии (расчётные значения)

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

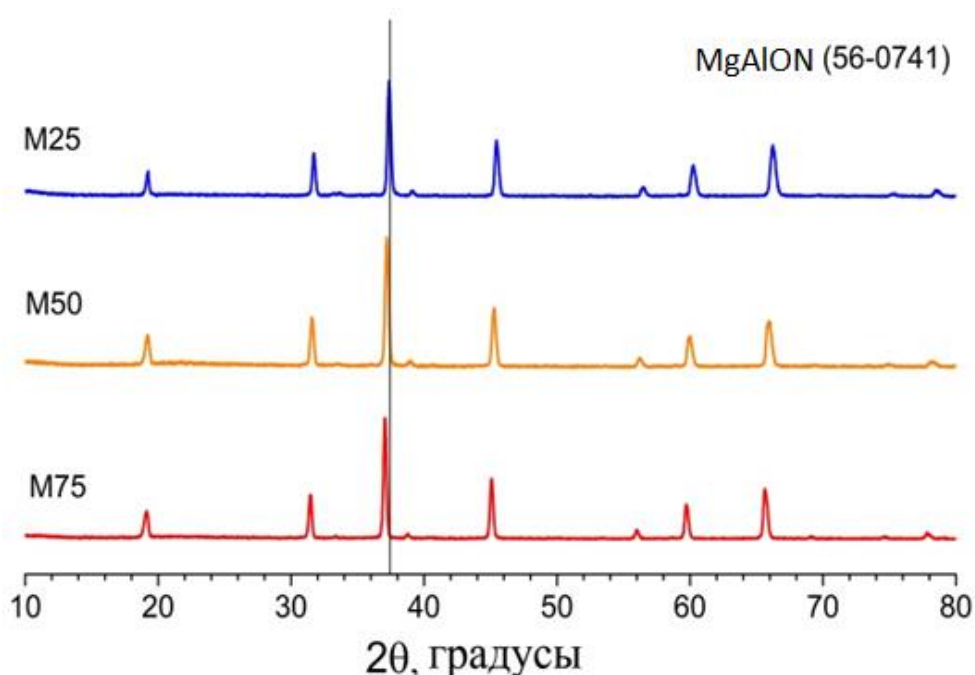


Рисунок 47 – Рентгенограммы порошков из таблицы 14

На рисунке 48 показана зависимость параметра ячейки от состава порошков. Также на рисунок нанесена расчетная кривая параметра ячейки, основанная на параметрах AlON (0,7950 нм) и алюмомагниево-шпинели (0,808 нм). При смещении состава в сторону MgAl₂O₄ наблюдается снижение параметра ячейки относительно расчетного значения. Это может указывать на отклонение элементного состава относительно расчетных значений. Известно, что параметр ячейки алюмомагниево-шпинели снижается при изменении соотношения MgO-Al₂O₃ в сторону Al₂O₃ [164].

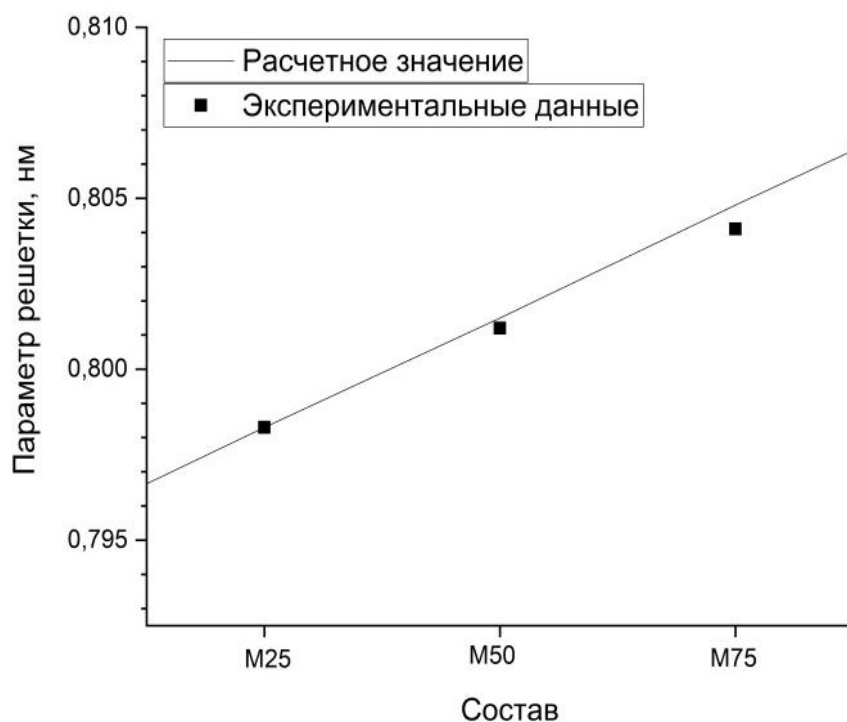


Рисунок 48 – Зависимость параметра ячейки синтезированных порошков от исходного состава

На рисунке 49 показаны исходные составы (молярные доли) для синтеза MgAlON из литературных источников и исходные составы для синтеза MgAlON, использованные в этой работе, показанные на упрощенной схеме тройной системы AlN-Al₂O₃-MgO.

Для дальнейшего спекания полученные порошки измельчались в планетарной мельнице. Перед измельчением в порошки вводили различные спекающие добавки: 0,5 масс. % Y₂O₃, 0,6 мас. % CaCO₃, 1 масс. % LiF и 0,2 масс. % смеси La₂O₃ (0,02 масс. %), Y₂O₃ (0,08 масс. %) и MgO (0,1 масс. %) (обозначены как LMY).

В таблице 15 указаны значения удельной поверхности порошков до измельчения и после. Результаты демонстрируют увеличение удельной поверхности порошков с ростом доли алюмомагниевого шпинели.

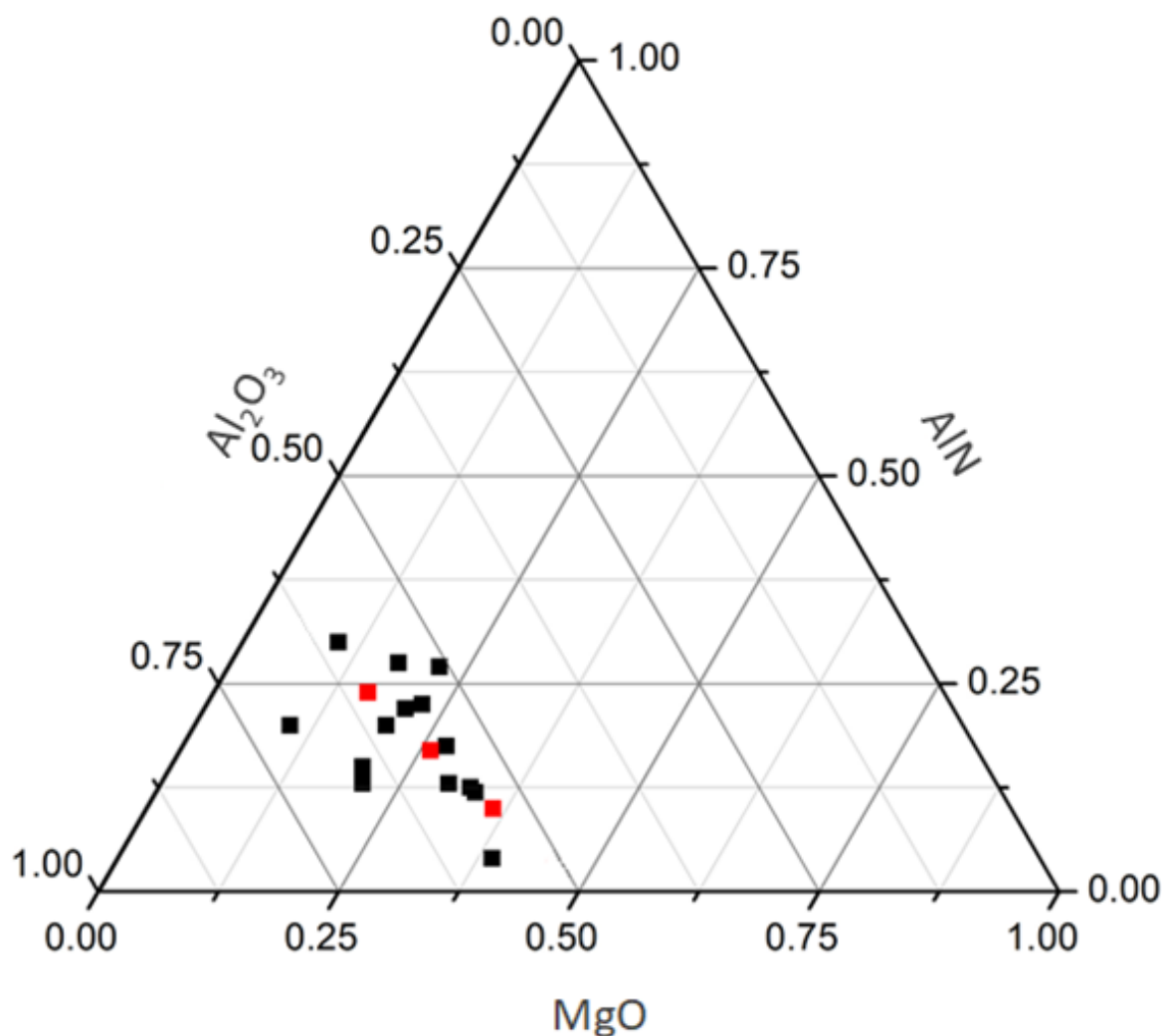


Рисунок 49 – Исходные составы (молярные доли) для синтеза MgAlON из литературных источников (черные точки) и исходные составы (молярные доли) для синтеза MgAlON, использованные в данной работе (красные точки)

Это можно объяснить снижением необходимой температуры синтеза при увеличении доли шпинели в составе. Известно, что более высокая температура синтеза приводит к росту размера частиц. Результаты, представленные в таблице 15, демонстрируют, что большая удельная поверхность порошков после синтеза позволяет получить более мелкие порошки после измельчения.

Таблица 15 – Параметр решетки и удельная поверхность синтезированных порошков: α – параметр решетки; S_1 – удельная площадь поверхности до измельчения; S_2 – удельная площадь поверхности после измельчения

Состав	α , нм	S_1 , м ² /г	S_2 , м ² /г
M25	0,79853	2,9	18,5
M50	0,80069	3,2	19,2
M75	0,80278	3,6	20,5

На рисунке 50 показан результат гранулометрического анализа синтезированного порошка после измельчения в планетарной мельнице, средний размер частиц составил менее 1 мкм.

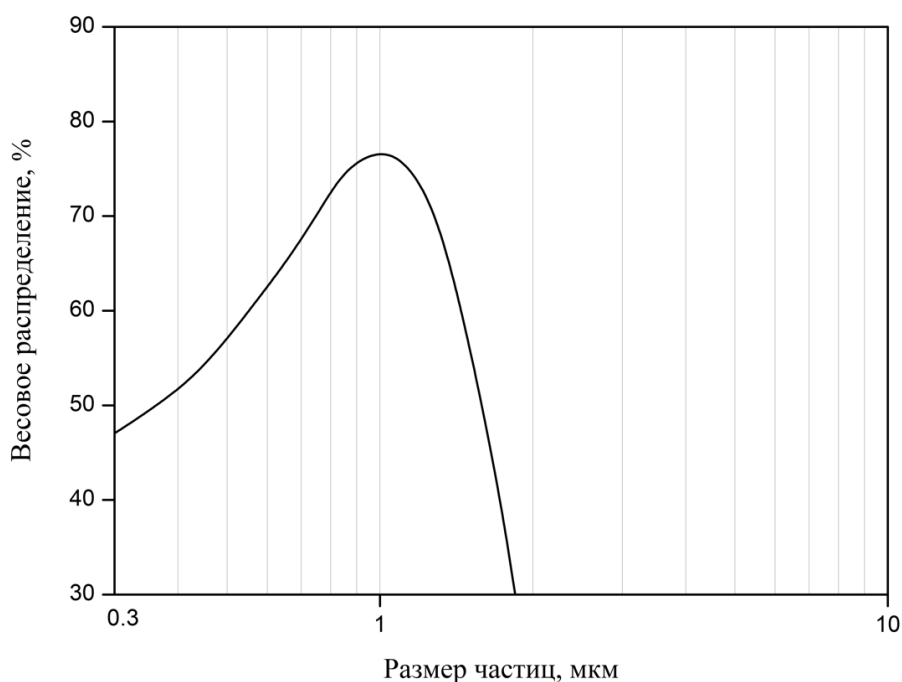


Рисунок 50 – Гранулометрический состав порошков MgAlON после шарового измельчения в планетарной мельнице при 250 оборотах в минуту в течение 6 часов

На рисунке 51 представлен микроструктурный анализ порошков после измельчения. Микроструктура всех порошков после измельчения очень похожа. Порошки представляют собой оскольчатые частицы размером 300–1000 нм. Однако встречаются частицы размером до 2 мкм.

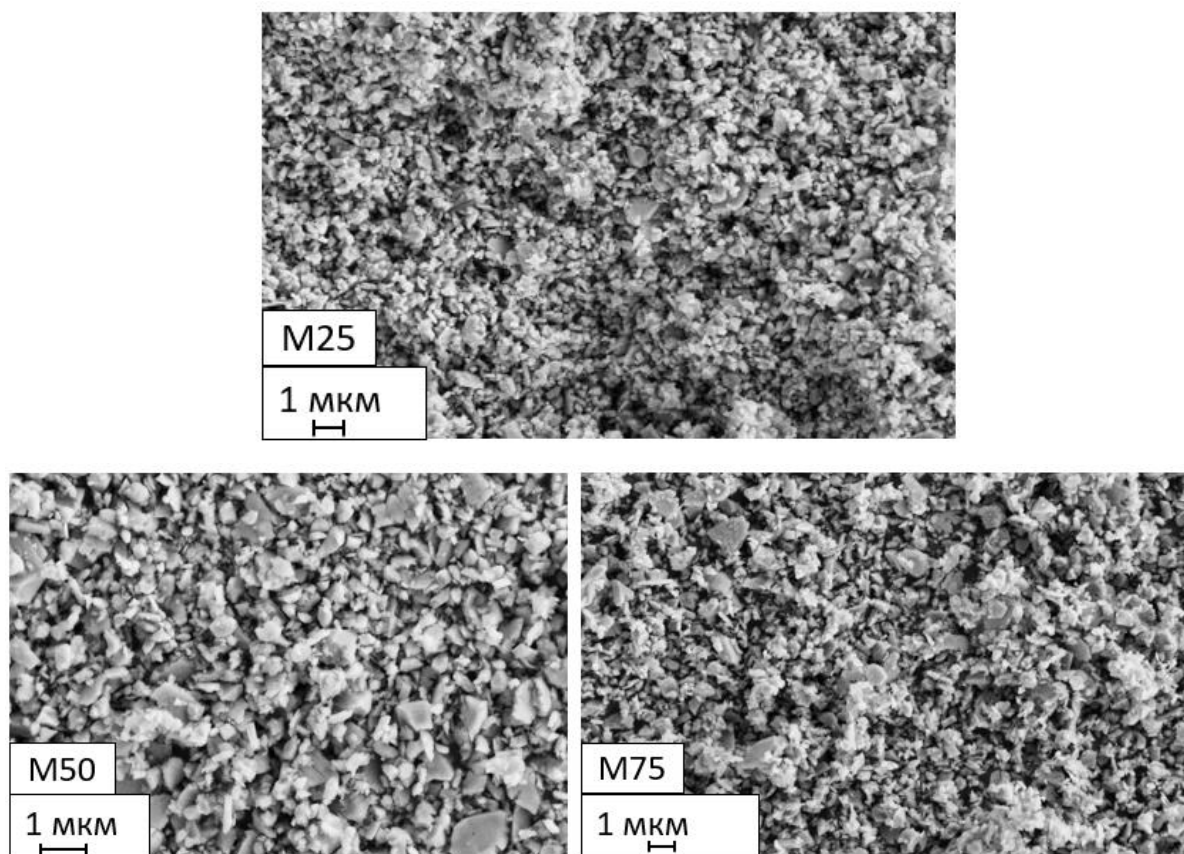


Рисунок 51 – Микроструктурный анализ порошков после измельчения

Для исследования стойкости порошков к окислению был проведен термогравиметрический анализ (рис. 52), который показал, что окисление начинается при 800-850 °С для всех составов. Уменьшение массы после максимального увеличения, особенно выраженное M25, можно объяснить двухстадийным механизмом окисления. Этот механизм хорошо изучен в литературе [12, 165, 166] и аналогичен механизму, описанному для других оксинитридных систем, таких как оксинитрид титана [167]. При нагревании кислород входит в решетку AlON. Это приводит к образованию метастабильной переходной фазы, известной в литературе как γ' -AlON. Эта фаза сохраняет шпинельную структуру, но имеет расширенный параметр решетки из-за замещения азота кислородом и частичного сохранения азота в решетке. Этот процесс связывания кислорода из газовой фазы непосредственно приводит к наблюдаемому увеличению массы. При дальнейшем повышении температуры или воздействии высоких температур

активизируются процессы разложения. Азот, остающийся в кристаллической решетке метастабильной фазы γ' -AlON, начинает выделяться в виде газа. Одновременно переходная шпинельная фаза постепенно трансформируется в стабильную фазу α -Al₂O₃. Выделение газообразного азота непосредственно приводит к потере массы, наблюдаемой на втором этапе.

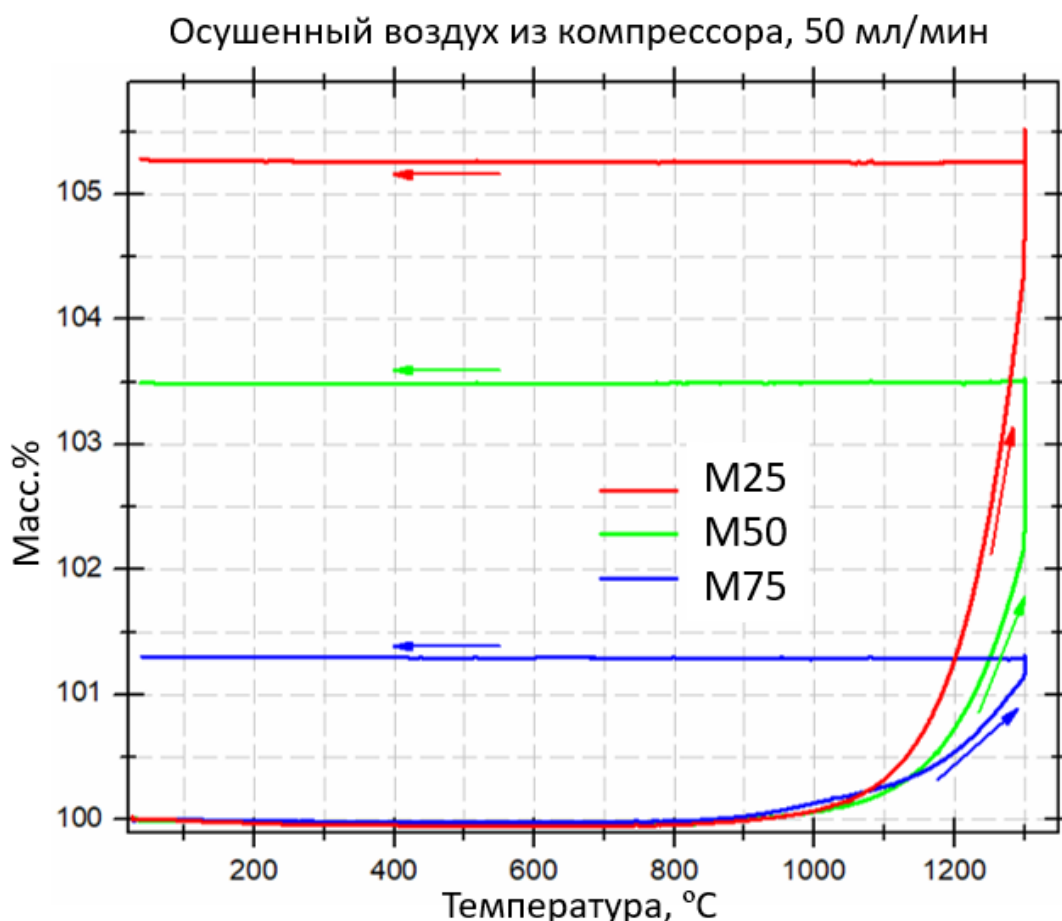


Рисунок 52 – Термогравиметрический анализ синтезированных порошков

Содержание азота в синтезированных порошках определялось химическим анализом. В таблице 16 показано, что экспериментальные значения близки к расчетным, основанным на исходном составе смесей. Это подтверждает, что процесс синтеза сохраняет номинальное содержание азота в пределах экспериментальной погрешности.

Таблица 16 – Содержание азота: N₂ (I) – расчетное содержание азота; N₂ (II) – экспериментальное содержание азота (химический анализ)

Состав	N ₂ (I), масс.%	N ₂ (II), масс.%
M25	4,67	4,75±0,5
M50	3,12	3,46±0,5
M75	1,56	1,72±0,5

5.2 Спекание СВС-порошков MgAlON

Синтезированные порошки были спрессованы методом одноосного прессования при давлении 50 МПа в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 5 мм.

Спрессованные образцы спекали в высокотемпературной печи в среде азота в течение 10 часов при трех различных температурах: 1830, 1880 и 1930 °С.

На рисунке 53 представлена зависимость плотности спеченной керамики от состава спекающей добавки. Согласно результатам, добавки оказывают различное влияние в зависимости от состава оксинитрида магния-алюминия. Наилучшие значения плотности достигаются при использовании добавки LMУ (особенно для составов с высокой расчетной долей оксинитрида алюминия) и Y₂O₃. Образцы с LiF обладают наименьшей плотностью; таким образом, LiF является наименее эффективной добавкой для уплотнения керамики.

Таким образом был сделан вывод, что спекающая добавка LMУ является наиболее универсальной для всех соединений, поэтому дальнейшие исследования были выполнены на образцах, полученных с этой добавкой.

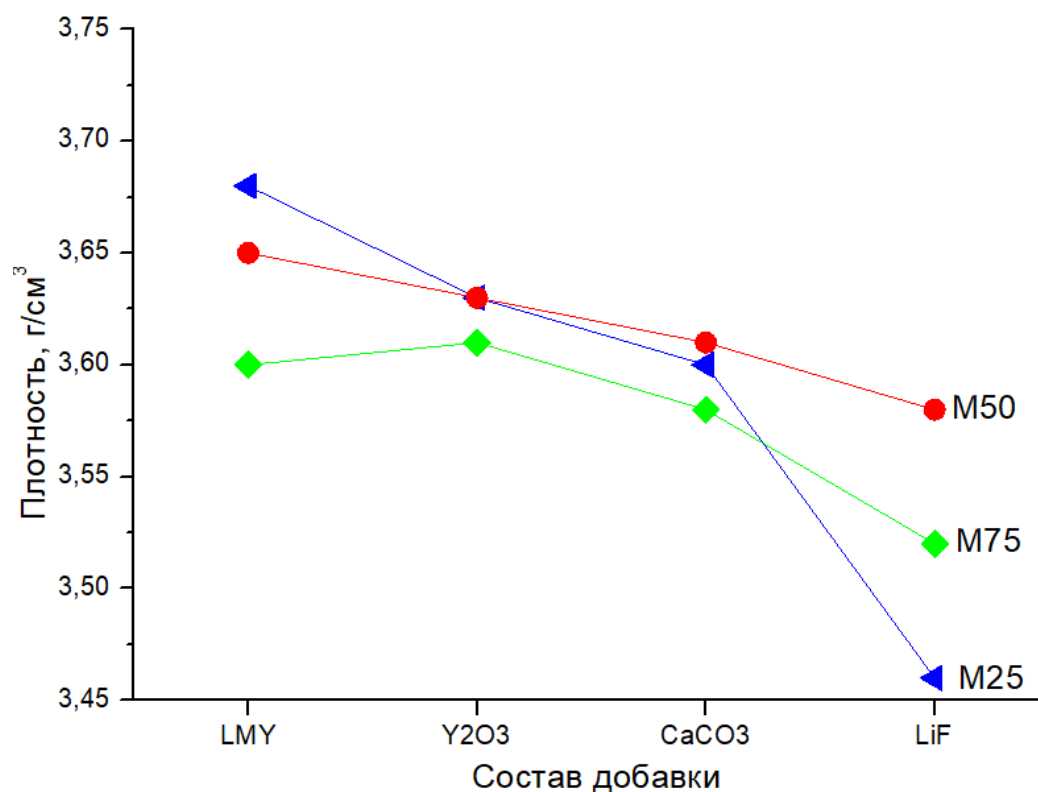


Рисунок 53 – Зависимость плотности керамики от состава спекающей добавки

На рисунке 54 представлена потеря массы полученных керамик. Согласно результатам, со смещением состава в сторону алюмомагниево-шпинели потеря массы возрастает. При увеличении температуры спекания наблюдается повышение потери массы для всех составов.

На рисунке 55 представлена плотность образцов в зависимости от температуры спекания. Максимальная плотность образцов достигается при разной температуре спекания в зависимости от состава. Так, для состава M25 максимальная плотность достигнута при температуре спекания 1930 °C, тогда как для состава M75 (с более высоким содержанием магния) максимальная плотность была достигнута уже при минимальной температуре спекания 1830 °C.

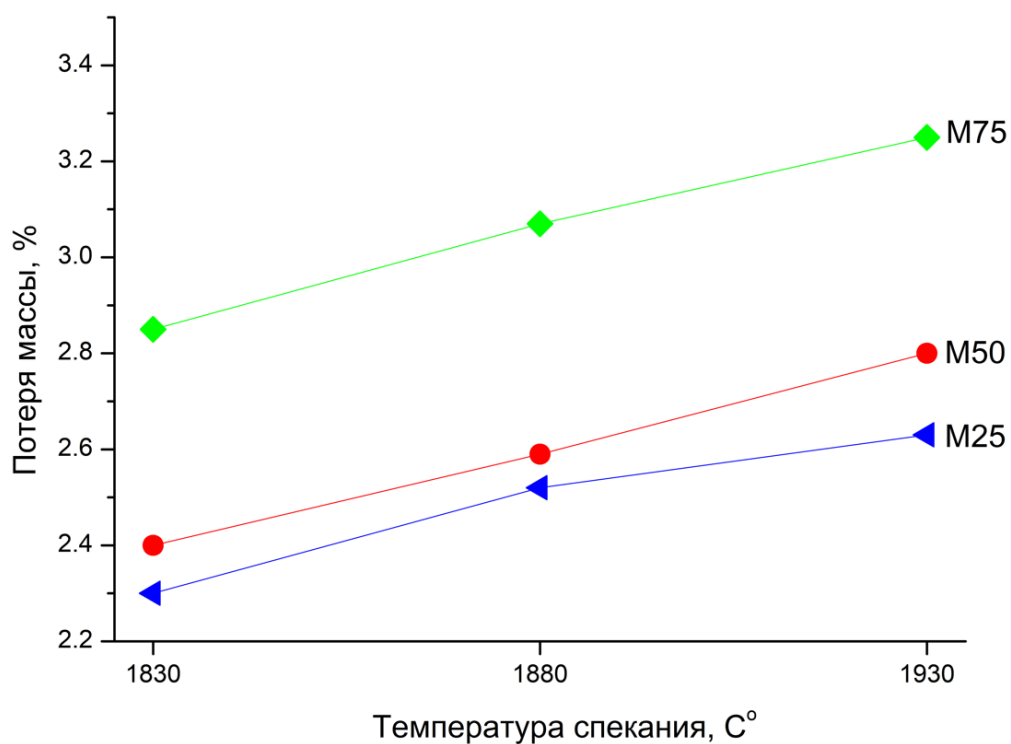


Рисунок 54 – Зависимость потери массы образцов (с добавкой 0,2 масс.% LMY) от температуры спекания

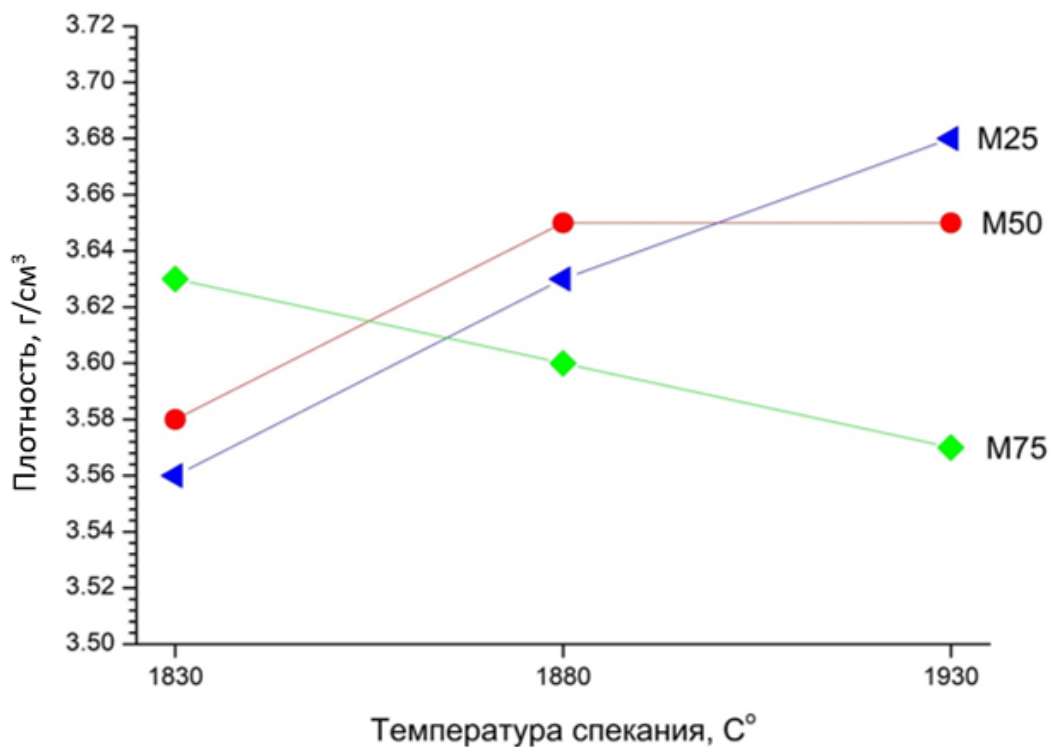


Рисунок 55 – Зависимость плотности образцов (с добавкой 0,2 масс.% LMY) от температуры спекания

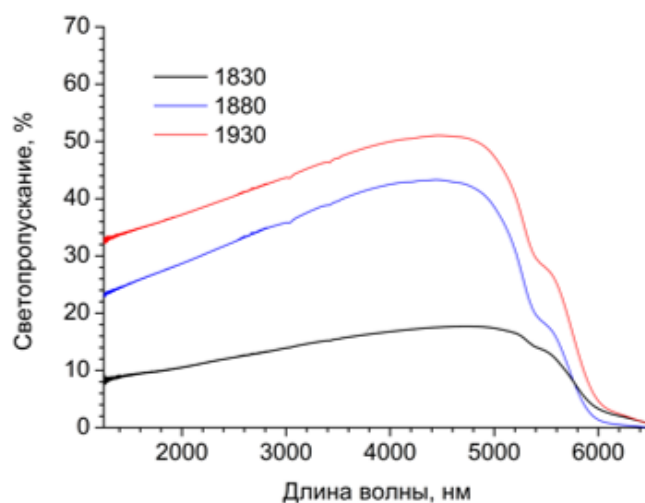
5.3 Исследование светопропускания спеченных керамических образцов MgAlON

На рисунке 56 представлены результаты исследования светопропускания полученных керамических материалов. Согласно графикам, увеличение температуры спекания приводит к различным результатам в зависимости от состава керамики. Так, для состава M25 максимальным светопропусканием обладает образец, полученный при максимальной температуре спекания 1930 °С. Для состава M50 лучшее светопропускание было достигнуто для образца, полученного при температуре спекания 1880 °С. А для состава M75 наиболее высокими показателями светопропускания обладает образец, полученный при температуре спекания 1830 °С.

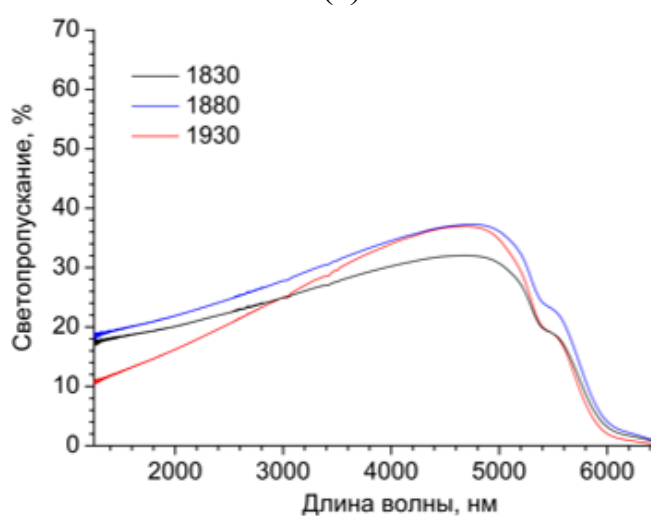
Важно отметить, что полученные данные по светопропусканию коррелируют с данными по максимальной плотности образцов (рис. 55). Это имеет важное практическое значение: плотность может служить надежным индикатором оптических свойств материала на стадии контроля качества. Таким образом, для достижения максимальной прозрачности необходимо оптимизировать параметры спекания именно для достижения максимальной плотности, что и было реализовано для каждого состава.

На рисунке 57 представлены спектры светопропускания лучших образцов прозрачной керамики MgAlON различного состава, а также фотографии образцов на бумаге с текстом, демонстрирующие их прозрачность.

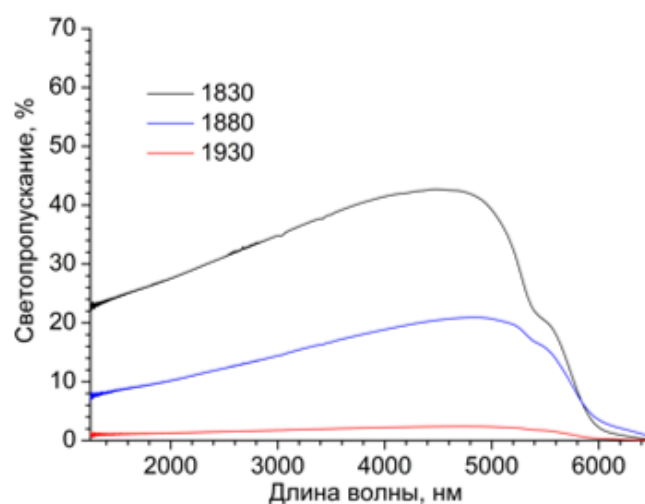
Анализ спектральных зависимостей показывает, что все исследованные образцы обладают высокой прозрачностью в ближней и средней инфракрасной области спектра (2000-5000 нм). Максимальное светопропускание достигает ~50% в области 4500-4800 нм для состава M25. Образцы M50 и M75 показывают близкие значения светопропускания с максимумом 42-44%.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 56 – Линейный коэффициент пропускания образцов, полученный при различных температурах с использованием добавки LMУ для составов: M25 (a); M50 (б); M(75) (в)

Характерным для всех составов является резкое падение пропускания при длинах волн выше 5000 нм, что связано с собственным поглощением материала в средней ИК-области.

Фотографии образцов, помещенных на бумагу с текстом, наглядно демонстрируют их высокую прозрачность и подтверждают возможность практического применения данных керамик в качестве прозрачных материалов.

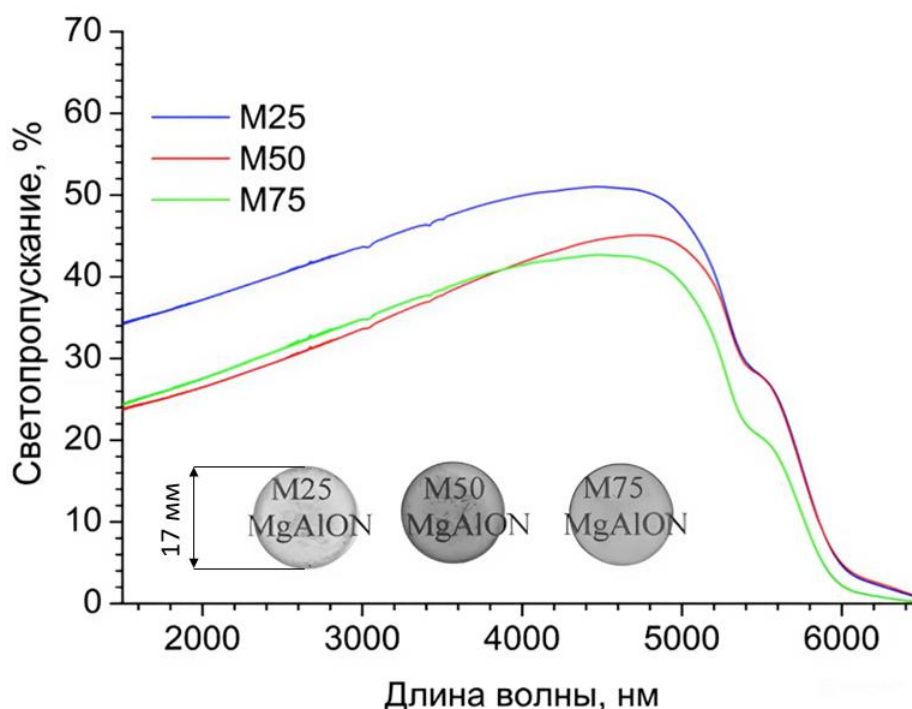


Рисунок 57 – Светопропускание и фотографии лучших образцов MgAlON

5.4 Исследование свойств спеченных керамических образцов MgAlON

На рисунке 58 представлены дилатометрические кривые спеченных образцов. Для всех образцов наблюдается практически линейная зависимость: с увеличением количества магния в составе тепловое расширение возрастает.

Средние коэффициенты теплового расширения (КТР) варьируются в диапазоне $(7,6 - 9,64) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, увеличиваясь при нагревании (таблица 17). Согласно полученным данным, с увеличением содержания магния в составе КТР повышается.

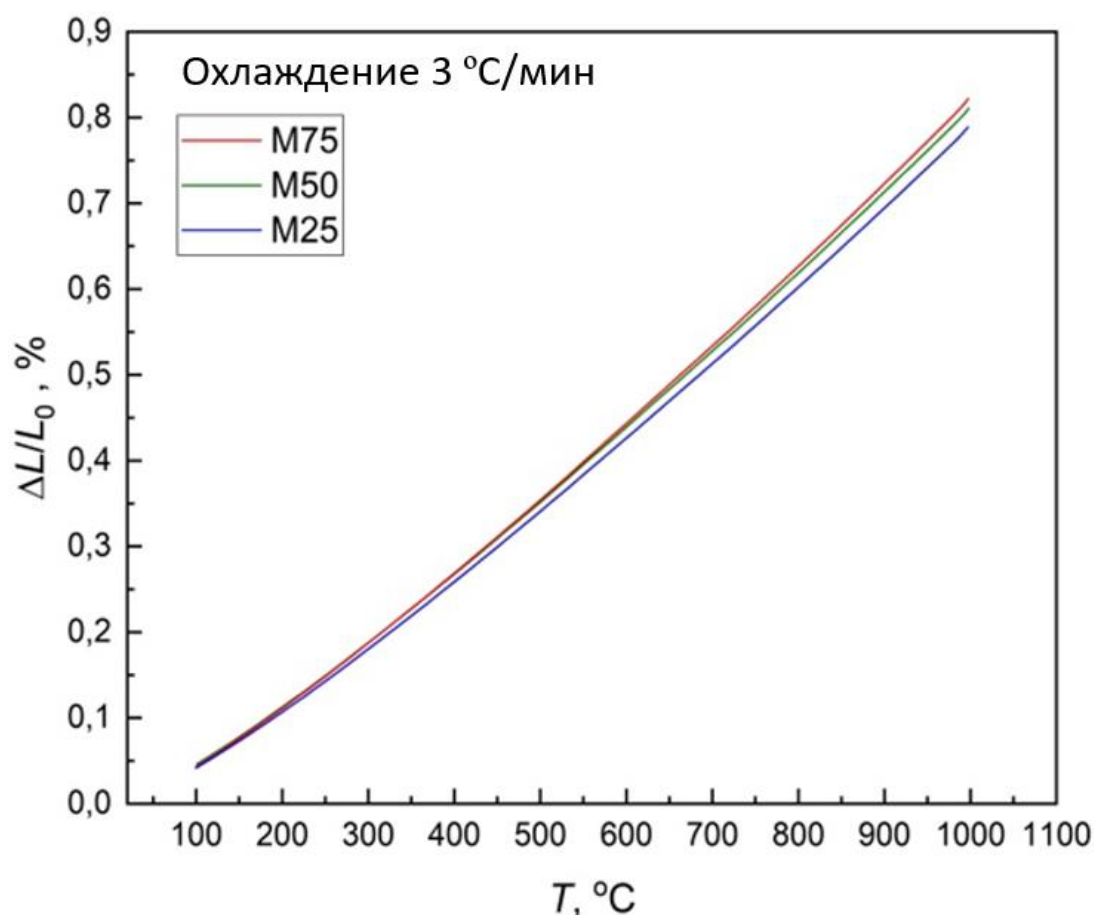


Рисунок 58 – Дилатометрические кривые керамики на воздухе. L_0 – длина образца при комнатной температуре, ΔL – относительное удлинение

Таблица 17 – Средние коэффициенты линейного теплового расширения керамики на воздухе

Состав	T, °C	$KTP \times 10^6, K^{-1}$
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 59 представлены результаты измерения коэффициента температуропроводности (α) и теплопроводности (λ). При повышении температуры температуропроводность полученных материалов уменьшается,

что хорошо согласуется с известными в литературе данными для многих керамических материалов. Температуропроводность возрастает при смещении состава в сторону алюмомагниевой шпинели. Аналогичная зависимость была обнаружена для теплопроводности.

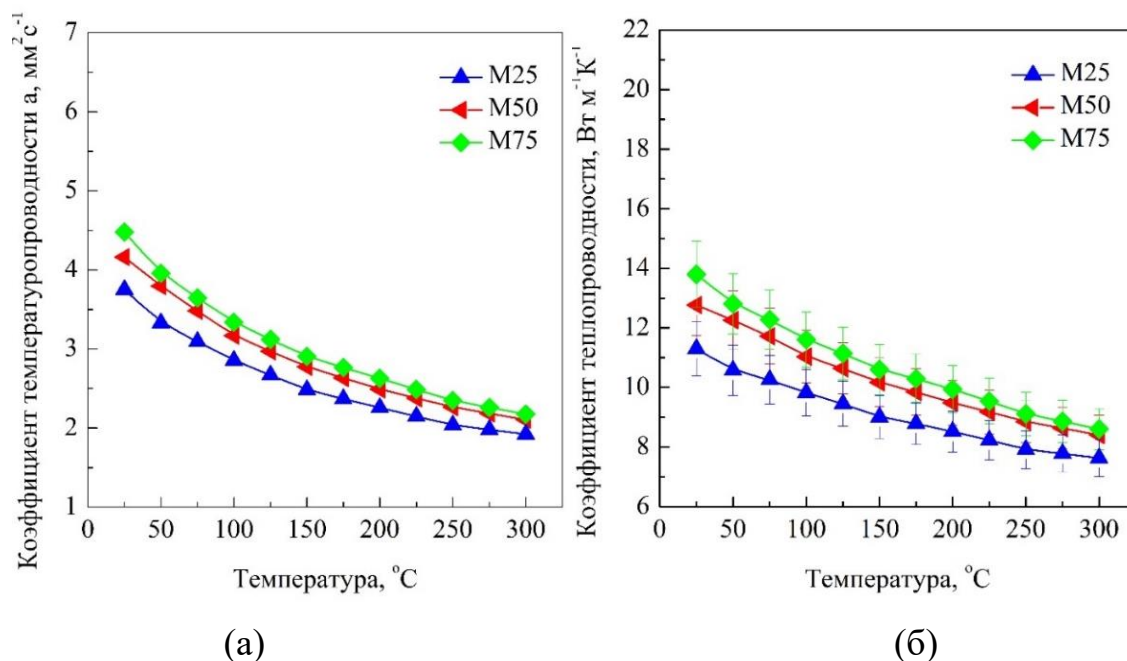


Рисунок 59 – Зависимости коэффициентов температуропроводности (а) и теплопроводности (б) спеченных образцов от температуры, полученные при температуре спекания 1880 °C

В таблице 18 представлены результаты комплексного исследования механических свойств спеченных образцов прозрачной керамики MgAlON различного фазового состава, включая твердость по Виккерсу (Hv_1), микротвердость (H), модуль упругости (E), трещиностойкость (K_{1c}) и упругое восстановление (R). На рисунке 60 представлена микрофотография шлифа образца M25 с отпечатками индентора.

Анализ полученных данных выявил тенденцию: с увеличением содержания AlON в составе (при переходе от M75 к M25) наблюдается рост твердости по Виккерсу, микротвердости и трещиностойкости.

Таблица 18 – Механические свойства спеченных образцов

Состав	Hv ₁ , ГПа	K _{1c} , МПа √м	Н, ГПа	Е, ГПа	Р, %
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

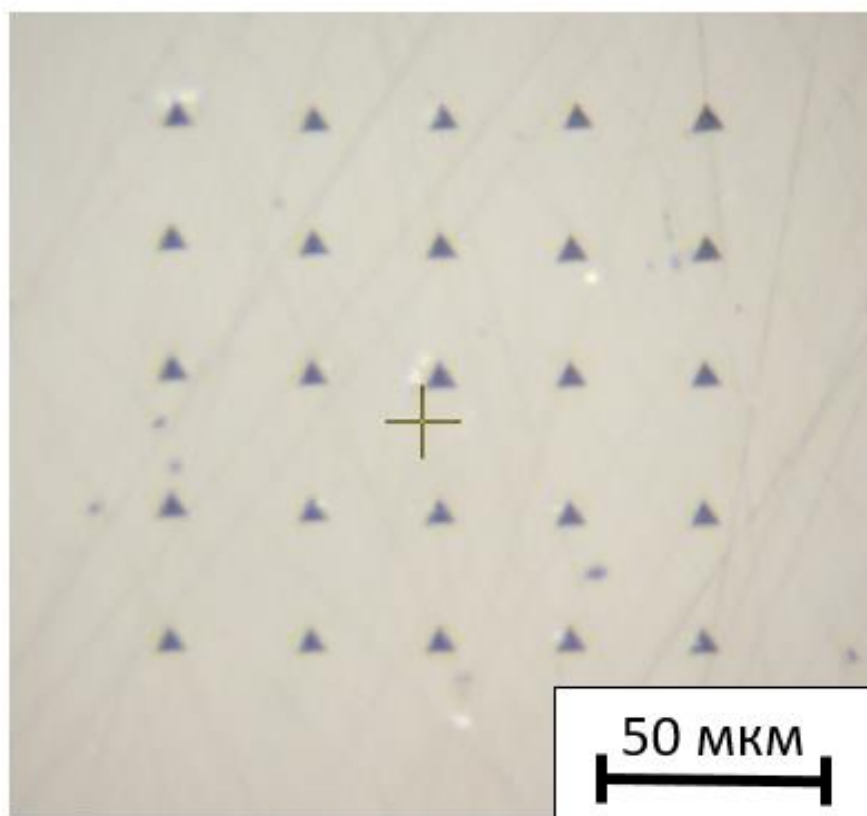


Рисунок 60 – Микрофотография шлифа образца M25 с отпечатками индентора

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 об нечувствительности упругих характеристик к изменению стехиометрии MgAlON .

5.5 Выводы по главе 5

- Исследованы свойства синтезированных порошков MgAlON трех составов: M25, M50 и M75. Установлено, что при смещении состава в сторону алюмомагниевого шпинели (то есть от M25 к M75) параметр решетки увеличивается.
- Термогравиметрический анализ порошков показал, что окисление начинается при 800-850 °С для всех составов. Уменьшение массы после максимального увеличения можно объяснить двухстадийным механизмом окисления.
- Спрессованные образцы были спечены при температурах: 1830, 1880 и 1930 °С. Установлено, что максимальная плотность образцов достигается при различной температуре в зависимости от элементного состава MgAlON. Так, для состава M25 максимальная плотность достигается при температуре спекания 1930 °С, а для состава M75 – при 1830 °С.
- Исследование светопропускания полученных образцов показало, что увеличение температуры спекания приводит к различным результатам в зависимости от состава керамики. Для состава M25 максимальное светопропускание достигнуто для образца, полученного при температуре спекания 1930 °С, а для состава M75 – при 1830 °С.
- Полученные данные по светопропусканию коррелируют с данными по максимальной плотности образцов. Таким образом, для достижения максимальной прозрачности необходимо оптимизировать параметры спекания для достижения максимальной плотности, что и было реализовано для каждого состава.
- Исследованы коэффициент термического расширения, температуропроводности и теплопроводности спеченных образцов. Установлено, что при смещении состава MgAlON в сторону шпинели КТР, температуропроводность и теплопроводность образцов увеличиваются.

- Исследованы механические свойства полученных образцов. Установлено, что смещение состава в сторону оксинитрида алюминия приводит к увеличению твердости по Виккерсу, микротвердости и трещиностойкости.

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 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 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 алюмомагниевой 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 алюмомагниевой 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).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tsabit, A. M. Review on transparent polycrystalline ceramics / A. M. Tsabit, D.-H. Yoon // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2022. – V. 59. – № 1. – P. 1-24.
2. Burke, J. E. Lucalox alumina: The ceramic that revolutionized outdoor lighting / J. E. Burke // MRS Bulletin. – 1996. – V. 21. – № 6. – P. 61-68.
3. Hogan, P. Transparent Yttria for IR Windows and Domes – Past and Present / P. Hogan, T. Stefanik, C. Willingham [и др.] // 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium. – 2004. – P. 1-13.
4. De, G. Translucent Y₃Al₅O₁₂ ceramics / G. de, H. J. A. van Dijk // Materials Research Bulletin. – 1984. – V. 19. – № 12. – P. 1669-1674.
5. Ming, W. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications / W. Ming, Z. Jiang, G. Luo [и др.] // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – № 9. – P. 1491.
6. Prediger, R. Two-Photon Polymerization of Nanocomposites for Additive Manufacturing of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics / R. Prediger, N. Sriyotha, K. G. Schell [и др.] // Advanced Science. – 2024. – V. 11. – № 20.
7. Kong, L. B. Transparent Ceramics : Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering / L. B. Kong, Y. Z. Huang, W. X. Que, [и др.]. – Cham : Springer International Publishing, 2015. – P. 12-734.
8. McCauley, J. W. High Temperature Reactions and Microstructures in the Al₂O₃-AlN System / J. W. McCauley, N. D. Corbin // Progress in Nitrogen Ceramics. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1983. – V. 65. – P. 111-118.
9. McCauley, J. W. Anion Controlled Microstructures in the Al₂O₃-AlN System / J. W. McCauley, K. M. Krishnan, R. S. Rai [и др.] // Ceramic Microstructures '86. – Boston, MA : Springer US, 1987. – P. 577-590.

10. Wahl, J. M. Recent advances in ALON optical ceramic / J. M. Wahl, T. M. Hartnett, L. M. Goldman [и др.] // Window and Dome Technologies and Materials IX / ред. R. W. Tustison. – SPIE, 2005. – V. 5786. – P. 71.
11. McCauley, J. W. ALON: A brief history of its emergence and evolution / J. W. McCauley, P. Patel, M. Chen [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – № 2. – P. 223-236.
12. Corbin, N. D. Aluminum oxynitride spinel: A review / N. D. Corbin // Journal of the European Ceramic Society. – 1989. – V. 5. – № 3. – P. 143-154.
13. Willems, H. X. Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperatures / H. X. Willems, M. M. R. M. Hendrix, R. Metselaar, G. de With // Journal of the European Ceramic Society. – 1992. – V. 10. – № 4. – P. 327-337.
14. Li, Y. Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ -aluminum oxynitride spinel powder / Y. Li, N. Li, R. Yuan // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – № 11. – P. 2547-2552.
15. Ish-Shalom, M. Formation of aluminium oxynitride by carbothermal reduction of aluminium oxide in nitrogen / M. Ish-Shalom // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – V. 1. – № 4. – P. 147-149.
16. Zheng, J. Carbothermal Synthesis of Aluminum Oxynitride (ALON) Powder: Influence of Starting Materials and Synthesis Parameters. / J. Zheng, B. Forslund // J. Eur. Ceram. Soc. – 1996. – V. 27. – № 6. – P. 1087-1100.
17. Maguire, E. A. Method of producing aluminum oxynitride having improved optical characteristics / E. A. Maguire, T. M. Hartnett, R. L. Gentilman // USA, patent № 4686070. – 1987.
18. Liu, X. J. Hard transparent ALON ceramic for visible/IR windows / X. J. Liu, F. Chen, F. Zhang [и др.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 39. – P. 38-43.
19. Shan, Y. Pressureless sintering of highly transparent ALON ceramics with CaCO_3 doping / Y. Shan, X. Sun, B. Ren [и др.] // Scripta Materialia. – 2018. – V. 157. – P. 148-151.

20. Aspar, B. Organometallic chemical vapour deposition in the Al-O-N system / B. Aspar, B. Armas, C. Combescure, D. Thenegal // Journal of the European Ceramic Society. – 1991. – V. 8. – № 4. – P. 251-256.
21. Kikkawa, S. Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum-glycine gel and the effects of the presence of europium / S. Kikkawa, N. Hatta, T. Takeda // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – P. 924-928.
22. Galakhov, A. B. Synthesis of aluminum oxynitride from starter organic compounds / A. B. Galakhov, V. A. Zelenskii, L. V. Vinogradov [и др.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2012. – V. 53. – № 4. – P. 269-271.
23. Fukuyama, H. New synthetic method of forming aluminum oxynitride by plasma arc melting / H. Fukuyama, W. Nakao, M. Susa, K. Nagata // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – V. 82. – № 6. – P. 1381-1387.
24. Kim, S. Sol-gel Synthesis of MgAl₂O₄-stabilized CaO for CO₂ Capture / S. M. Kim, A. M. Kierzkowska, M. Broda, C. R. Müller // Energy Procedia. – Elsevier Ltd, 2017. – V. 114. – P. 220-229.
25. Wu, Q. Nonhydrolytic sol-gel in-situ synthesis of high performance MgAl₂O₄/C adsorbent materials / Q. Wu, F. Jiang, G. Feng [и др.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2023. – V. 16. – № 3. – P. 104393.
26. Deng, Y. Sol-gel combustion synthesis and near-infrared luminescence of Ni²⁺-doped MgAl₂O₄ spinel phosphor / Y. Deng, Y. Gao, F. Zhu [и др.] // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 7. – P. 12319-12325.
27. Pal, S. MgAl₂O₄- γ -Al₂O₃ solid solution interaction: Mathematical framework and phase separation of α -Al₂O₃ at high temperature / S. Pal, A. K. Bandyopadhyay, S. Mukherjee [и др.] // Bulletin of Materials Science. – 2011. – V. 34. – № 4. – P. 859-864.
28. Muche, D. N. F. Grain boundary energy, disordering energy and grain growth kinetics in nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel / D. N. F. Muche, M. A. T. Marple, S. Sen, R. H. R. Castro // Acta Materialia. – 2018. – V. 149. – P. 302-311.

29. Sun, X. Low-temperature solid reaction synthesis of high sinterability MgAl₂O₄ powder from γ -Al₂O₃+MgO and θ/α -Al₂O₃+MgO batches / X. Sun, X. Jiang, Y. Shan [и др.] // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 12. – P. 17471-17480.
30. Alhaji, A. Development of synthesis and granulation process of MgAl₂O₄ powder for the fabrication of transparent ceramic / A. Alhaji, M. H. Taherian, S. Ghorbani, S. A. Sharifnia // *Optical Materials*. – 2019. – V. 98. – P. 109440.
31. Song, E. H. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor MgAl₂O₄:Mn²⁺ for wide color gamut backlight display application / E. H. Song, Y. Y. Zhou, Y. Wei [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – № 27. – P. 8192-8198.
32. Li, X. Insight into site occupancy of cerium and manganese ions in MgAl₂O₄ and their energy transfer for dual-mode optical thermometry / X. Li, H. Yu, F. Yao [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 928. – P. 166701.
33. Lu, T. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramics / T. C. Lu, X. H. Chang, J. Q. Qi [и др.] // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – № 21.
34. Fu, P. Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties / P. Fu, W. Lu, W. Lei [и др.] // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – № 3. – P. 2481-2487.
35. Kiryakov, A. N. Residual strain and effects of lattice compression in thermobaric-synthesized optical nanoceramics MgAl₂O₄:Mn / A. N. Kiryakov, A. F. Zatsepin, T. V. Dyachkova, A. P. Tyutyunnik // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – V. 43. – № 4. – P. 1671-1682.
36. Valiev, D. Technological aspects of Mn-doped MgAl₂O₄ luminescent spinel ceramics fabricated by arc plasma synthesis method / D. Valiev, V. Shekhovtsov, S. Sharafeev, S. Stepanov // *Ceramics International*. – 2025. – V. 51. – № 24. – P. 42916-42924.

37. Valiev, D. Cr³⁺-doped MgAl₂O₄ spinel ceramics fabricated by arc plasma melting method / D. Valiev, V. Shekhovtsov, Sh. Sharafiev, S. Stepanov // *Ceramics International*. – 2025. – V. 51. – № 16. – P. 21546-21553.
38. Kiryakov, A. N. Optical properties of polyvalent iron ions and anti-site defects in transparent MgAl₂O₄ ceramics / A. N. Kiryakov, A. F. Zatsepin, V. V. Osipov // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 239. – P. 118390.
39. Jack, K. H. Sialons and related nitrogen ceramics / K. H. Jack // *Journal of Materials Science*. – 1976. – V. 11. – № 6. – P. 1135-1158.
40. Mathers, J. P. Transparent aluminum oxynitride-based ceramic article / J. P. Mathers, R. G. Frey // USA patent № 5231062. – 1993.
41. Granon, A. Reactivity in the Al₂O₃-AlN-MgO system. The MgAlON spinel phase / A. Granon, P. Goeuriot, F. Thevenot [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1994. – V. 13. – № 4. – P. 365-370.
42. Granon, A. Aluminum magnesium oxynitride: A new transparent spinel ceramic / A. Granon, P. Goeuriot, F. Thevenot // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1995. – V. 15. – № 3. – P. 249-254.
43. Liu, X. Highly transparent Mg_{0.27}Al_{2.58}O_{3.73}N_{0.27} ceramic prepared by pressureless sintering / X. Liu, H. Wang, B. Tu [и др.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – № 1. – P. 63-66.
44. Schramm, A. Reaction Sintering of MgAlON at 1500 °C from Al₂O₃, MgO and AlN and Its Wettability by AlSi₇Mg / A. Schramm, M. Thümmeler, O. Fabrichnaya [и др.] // *Crystals*. – 2022. – V. 12. – № 5. – P. 654.
45. Jiang, X. A two-step heating strategy for low-temperature fabrication of high sinterability and fine MgAlON powder with MgAl₂O₄ as Mg source / X. Jiang, Y. Shan, X. Sun [и др.] // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 20. – P. 30348-30355.
46. Zhang, R. Pressureless reaction sintering and hot isostatic pressing of transparent MgAlON ceramic with high strength / R. Zhang, H. Wang, M. Tian [и др.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 14. – P. 17383-17390.

47. Liu, X. Novel divalent europium doped MgAlON transparent ceramic for shortwave ultraviolet erasable windows / X. Liu, H. Wang, B. Tu [и др.] // Scripta Materialia. – 2015. – V. 105. – P. 30-33.
48. Liu, L. Uniform and fine Mg- γ -AlON powders prepared from MgAl₂O₄: A promising precursor material for highly-transparent Mg- γ -AlON ceramics / L. Liu, C. Zhang, K. Takahashi [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – № 4. – P. 928-933.
49. Morey, O. «MgAlON» spinel structure: A new crystallographic model of solid solution as suggested by ²⁷Al solid state NMR / O. Morey, P. Goeuriot // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – № 4. – P. 501-507.
50. Sun, Y. Formation mechanism of MgAlON phase in aluminum–magnesia composite materials / Y. Sun, S. J. Chen, L. Tian, G. H. Li // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 197. – P. 65-69.
51. Morey, O. Spectroscopic analysis of «MgAlON» spinel powders: Influence of nitrogen content / O. Morey, P. Goeuriot, P. Grosseau [и др.] // Solid State Ionics. – 2003. – V. 159. – № 3-4. – P. 381-388.
52. Zhang, W. Preparation and elastic–plastic indentation response of MgAlON transparent ceramics / W. Zhang, Y. Wang, J. Chen [и др.] // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – № 1. – P. 855-863.
53. Chen, Q. A contrast of carbothermal reduction synthesis of MgAlON and AlON powders for transparent ceramics / Q. Chen, Y. Wang, J. Qi, H. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 791. – P. 856-863.
54. Ma, B. Pressureless sintering and fabrication of highly transparent MgAlON ceramic from the carbothermal powder / B. Ma, Y. Wang, W. Zhang, Q. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 745. – P. 617-623.
55. Ma, B. Hot isostatic pressing of MgAlON transparent ceramic from carbothermal powder / B. Ma, W. Zhang, Y. Wang [и др.] // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 4. – P. 4512-4515.

56. Yan, M. Evolution mechanism of MgAlON in the Al-Al₂O₃-MgO composite at 1800 °C in flowing nitrogen / M. Yan, Y. Li, H. Li [и др.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 4. – P. 3856-3861.
57. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов / Рос. акад. наук. Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) – Черногловка : Изд-во ИСМАН. – 2000. – 238 p.
58. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // под науч. ред. акад. РАН, д.т.н., проф. В.Н. Анциферова. — Москва: Машиностроение-1. – 2007. – 567 p.
59. Popenko, E. M. Combustion of mixtures of commercial aluminum powders and ultrafine aluminum powders and aluminum oxide in air / E. M. Popenko, A. P. Il'in, A. M. Gromov [и др.] // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2002. – V. 38. – № 2. – P. 157-162.
60. Тарасов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых оксидных растворов на основе корунда и оксинитрида алюминия: дис. канд. техн. наук / А.Г. Тарасов. – Черногловка. 2008. 148 p.
61. Jaeryeong, L. Self-propagating high-temperature synthesis for aluminum oxynitride (AlON) / L. Jaeryeong, L. Ikkyu, C. Hunsang [и др.] // *Materials Science Forum*. – 2006. – V. 510-511. – P. 662-665.
62. Zientara, D. Alon-based materials prepared by SHS technique / D. Zientara, M. M. Bućko, J. Lis // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – № 2-3. – P. 775-779.
63. Jung, J. Combustion synthesis of AlON-BN composites under low nitrogen pressure / J. Jung, S. Baik // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 3063-3069.
64. Akopdzhanyan, T. G. Aluminum oxynitride by SHS under high pressure of nitrogen gas / T. G. Akopdzhanyan, I. P. Borovinskaya, E. A. Chemagina // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2017. – V. 26. – № 2. – P. 110-114.

65. Akopdzhanyan, T. G. AlON powders by SHS under nitrogen pressure with KClO_4 as a booster / T. G. Akopdzhanyan, I. P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2017. – V. 26. – № 4. – P. 244-247.

66. Borovinskaya, I. P. Structure and phase formation of combustion products during the synthesis of γ -AlON in self-propagating high-temperature synthesis / I. P. Borovinskaya, T. G. Akopdzhanyan, T. I. Ignatieva, E. A. Chemagina // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – V. 58. – № 4. – P. 405-410.

67. Akopdzhanyan, T. G. SHS of AlON Powder under Pressure of Nitrogen Gas: Controlling Product Patterning / T. G. Akopdzhanyan // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – V. 29. – № 2. – P. 124-125.

68. Akopdzhanyan, T. G. Dense AlON Ceramic by SHS under Nitrogen Gas Pressure / T. G. Akopdzhanyan, I. P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2019. – V. 28. – № 3. – P. 193-195.

69. Акопджанян, Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида алюминия в режиме фильтрационного горения при высоких давлениях азота: дис. канд. техн. наук / Т.Г. Акопджанян. – Черноголовка. – 2017. – 155 р.

70. Radishevskaya, N. I. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of MgAl_2O_4 Spinel / N. I. Radishevskaya, A. Yu. Nazarova, O. V. L'vov [и др.] // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56. – № 2. – P. 142-150.

71. Tomilin, O. B. Preparation of MgAl_2O_4 Spinel Activated with Manganese Ions by Self-Propagating High-Temperature Synthesis / O. B. Tomilin, E. E. Muryumin, M. V. Fadin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – № 3. – P. 256-262.

72. Gorshkov, V. A. Preparation of magnesium aluminate spinel by self-propagating high-temperature synthesis metallurgy methods / V. A. Gorshkov,

P. A. Miloserdov, V. I. Yukhvid [и др.] // Inorganic Materials. – 2017. – V. 53. – № 10. – P. 1046-1052.

73. Grigoryan, R. A. Magnesium Aluminate Spinel by SHS from the Elements / R. A. Grigoryan, A. G. Tarasov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2019. – V. 28. – № 3. – P. 202-203.

74. Gentilman, R. L. Transparent Aluminium Oxynitride and Method of Manufacture / R. L. Gentilman, E. A. Maguire, L. E. Dolhert, A. of Mass. – USA patent № 4520116. – 1985.

75. Chen, S. K. Reducing the sintering temperature for MgO-Al₂O₃ mixtures by addition of cryolite (Na₃AlF₆) / S. K. Chen, M. Y. Cheng, S. J. Lin // Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – V. 85. – № 3. – P. 540-544.

76. Goldstein, A. Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel with submicron grains, by low temperature sintering / A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Hefetz // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2009. – V. 117. – № 1371. – P. 1281-1283.

77. Wu, J. Recent progress and challenges of transparent AlON ceramics / J. Wu, Z. J. Wang, Z. C. Hu [и др.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2023. – V. 33. – № 3. – P. 653-667.

78. Balabanov, S. S. Fabrication of transparent MgAl₂O₄ ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders / S. S. Balabanov, R. P. Yavetskiy, A. V. Belyaev [и др.] // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – № 10. – P. 13366-13371.

79. Esposito, L. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl₂O₄) by hot pressing / L. Esposito, A. Piancastelli, P. Miceli, S. Martelli // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – № 2. – P. 651-661.

80. Lysenkov A. S. Synthesis of aluminum oxynitride (AlON) and study of the properties of ceramics based on it / A. S. Lysenkov, I. A. Timoshkin, Yu. F. Kargin [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – V. 7. – № 4. – P. 517-519.

81. Li, J. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics assisted by dissolution of gas inclusions / J. Li, B. Zhang, R. Tian [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – № 7. – P. 4327-4336.
82. Kim, S. Y. Optimization of Ca additive and HIP condition in fabrication of the transparent MgAl₂O₄ ceramics / S. Y. Kim, Y. J. Park, H. J. Ma [и др.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – V. 120. – P. 106577.
83. Chu, X. Preparation of transparent MgAlON ceramics with tunable compositions / X. Chu, X. Mao, X. Li [и др.] // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 17. – P. 29560-29567.
84. Shan, Y. Highly infrared transparent spark plasma sintered AlON ceramics / Y. Shan, X. Wei, X. Sun [и др.] // Journal of Materials Research. – 2017. – V. 32. – № 17. – P. 3279-3285.
85. Cohen, S. Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP) / S. Cohen, B. Ratzker, M. Sokol [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – № 15. – P. 5153-5159.
86. Huang, Q. Comparison of Spark Plasma Sintering and Hot Pressing of MgAlON / Q. Huang, H. X. Zhang, Y. Huang [и др.] // Key Engineering Materials. – 2007. – V. 336-338. – P. 1060-1061.
87. Chu, H. Transient Liquid Phase Reactive Sintering of Aluminum Oxynitride / H. Chu // USA patent № 7045091. – 2006.
88. Cheng, J. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics / J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, R. Roy // Journal of Materials Science Letters. – 2001. – V. 20. – № 1. – P. 77-79.
89. Hostaša, J. Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics / J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, V. Nečina // Open Ceramics. – 2021. – V. 7. – P. 100137.

90. Li, H. Rapid synthesis of AlON powders by low temperature solid-state reaction / H. Li, P. Min, N. Song [и др.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 7. – P. 8188-8194.
91. Huang, J. L. Investigation of high-alumina spinel: Effect of LiF and CaCO₃ addition / J. L. Huang, S. Y. Sun, Y. C. Ko // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – № 12. – P. 3237-3241.
92. Feng, Z. Planetary ball-milling of AlON powder for highly transparent ceramics / Z. Feng, J. Qi, X. Huang [и др.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – V. 102. – № 5. – P. 2377-2389.
93. Rozenburg, K. Sintering kinetics of a MgAl₂O₄ spinel doped with LiF / K. Rozenburg, I. E. Reimanis, H. J. Kleebe, R. L. Cook // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – V. 91. – № 2. – P. 444-450.
94. Shan, Y. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by inhibiting decomposition of AlON / Y. Shan, X. Xi, L. Ma [и др.] // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – № 9. – P. 14739-14748.
95. Shan, Y. Fast densification mechanism of highly transparent AlON ceramics pressureless sintered by co-doping Y₂O₃ and MgO additives / Y. Shan, C. Wei, L. Ma [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – V. 44. – № 4. – P. 2395-2407.
96. Tripathi, H. S. Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy₂O₃ / H. S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35. – № 6. – P. 2541-2544.
97. Paygin, V. The particle size effect of CeO₂ on the structure and properties of MgAl₂O₄ spinel ceramics / V. Paygin, E. Dvilis, S. Stepanov [и др.] // *Ceramics International*. – 2025. – V. 51. – № 1. – P. 331-338.
98. Paygin, V. Effect of Tb₄O₇ content on the optical and mechanical properties of transparent ceramics based on MgAl₂O₄ / V. D. Paygin, E. S. Dvilis, O. L. Khasanov [и др.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 19. – P. 2089-2092.

99. Bratton, R. J. Translucent Sintered MgAl_2O_4 / R. J. Bratton // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – V. 57. – № 7. – P. 283-286.
100. Liu, X. Variation of structure and photoluminescence properties of Ce^{3+} doped MgAlON transparent ceramics with different doping content / X. Liu, B. Chen, B. Tu [и др.] // Materials. – 2017. – V. 10. – № 7. – P. 792.
101. Li, K. Mn^{2+} activated MgAlON transparent ceramic: A new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED / K. Li, H. Wang, X. Liu [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37. – № 13. – P. 4229-4233.
102. Chen, B. Linear response for temperature sensing achieved by implanting Er^{3+} into the grain boundary of transparent MgAlON ceramic / B. Chen, B. Wang, Z. Jing [и др.] // Scripta Materialia. – 2023. – V. 231. – P. 115467.
103. Chen, B. Cooperative-luminescence-assisted single-band upconverted red emission in Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped MgAlON transparent ceramic / B. Chen, B. Wang, Z. Jing [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – V. 44. – № 2. – P. 1143-1152.
104. Shan, Y. Further experimental investigation on fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent AlON ceramics / Y. Shan, Z. Zhang, X. Sun [и др.] // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – № 11. – P. 8195-8201.
105. Zhu, D. Fabrication of high transmittance AlON ceramics by three-step pressureless sintering / D. Zhu, J. Zhou, T. Huo [и др.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – V. 33. – P. 8992-9000.
106. Jin, X. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method / X. Jin, L. Gao, J. Sun [и др.] // Journal of the American Ceramic Society / ред. H. -J. Kleebe. – 2012. – V. 95. – P. 2801-2807.
107. Guo, S. Q. Fabrication and Property of Fine-grained $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel Transparent Ceramic / S. Q. Guo, H. Wang, B. T. Tu [и др.] // Wujia Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials. – 2019. – V. 34. – № 10. – P. 1067-1071.

108. Li, J. Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics / J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83. – № 11. – P. 2866-2868.
109. Reimanis, I. A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl_2O_4) / I. Reimanis, H. Kleebe // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – № 7. – P. 1472-1480.
110. Dericioglu, A. F. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 / A. F. Dericioglu, Y. Kagawa // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – № 6. – P. 951-959.
111. Dericioglu, A. F. Effect of Chemical Composition on the Optical Properties and Fracture Toughness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics / A. F. Dericioglu, A. R. Boccaccini, I. Dlouhy, Y. Kagawa // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2005. – V. 46. – № 5. – P. 996-1003.
112. Wang, C. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering / C. Wang, Z. Zhao // Scripta Materialia. – 2009. – V. 61. – № 2. – P. 193-196.
113. Morita, K. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing / K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58. – № 12. – P. 1114-1117.
114. Meir, S. Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing / S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin [и др.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – № 2. – P. 358-364.
115. Frage, N. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel / N. Frage, S. Cohen, S. Meir [и др.] // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42. – № 9. – P. 3273-3275.
116. Sokol, M. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS) / M. Sokol, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, N. Frage // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – V. 34. – № 16. – P. 4305-4310.

117. Kim, B. Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent MgAl_2O_4 Spinel / B. Kim, K. Morita, J. Lim [и др.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – V. 93. – № 8. – P. 2158-2160.
118. Morita, K. Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl_2O_4 Spinel Polycrystal / K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – № 6. – P. 1208-1216.
119. Zou, Y. Nanosintering mechanism of MgAl_2O_4 transparent ceramics under high pressure / Y. Zou, D. He, X. Wei [и др.] // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V. 123. – № 2-3. – P. 529-533.
120. Li, Y. Effect of CaF_2 on the preparation and optical property of MgAl_2O_4 transparent ceramics / Y. Li, J. Zhang, H. Luo [и др.] // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 8. – P. 12968-12974.
121. Martin, C. Synthesis And Hot Pressing Of Transparent Aluminum Oxynitride / C. Martin, B. Cales // Window and Dome Technologies and Materials. – 1989. – V. 1112. – P. 20.
122. Lysenkov, A. S. Hot pressed AlON ceramic / A. S. Lysenkov, M. G. Frolova, K. A. Kim [и др.] // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics Inc., 2023. – V. 2929. – P. 030004.
123. Rubat du Merac, M. Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel / M. Rubat du Merac, I. E. Reimanis, C. Smith [и др.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. – V. 10. – № s1. – P. E33-E48.
124. Wang, S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [и др.] // Progress in Solid State Chemistry. – 2013. – V. 41. – № 1-2. – P. 20-54.
125. Мухин, В. С. Современные научные, методологические и производственные проблемы высокотехнологического машиностроения (на примере авиадвигателестроения) / В. С. Мухин // М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф.

образования “Уфим. гос. авиац. техн. ун-т”. – Уфа. – 2015.

126. Shan, Y. Fast fabrication of AlON ceramics with ultra-high transmittance by the assistance of hot isostatic pressing treatment / Y. Shan, L. Ma, X. Sun [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42. – № 13. – P. 5538-5544.

127. Chen, F. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y₂O₃/La₂O₃ additives / F. Chen, F. Zhang, J. Wang [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 650. – P. 753-757.

128. Zheng, K. The hydrolysis process of γ -AlON powder and preparation of highly transparent ceramics with aqueous gel-casting / K. Zheng, H. Wang, P. Xu [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – V. 43. – № 2. – P. 555-564.

129. Tsukuma, K. Transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics produced by HIP post-sintering / K. Tsukuma // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2006. – V. 114. – № 1334. – P. 802-806.

130. Shimada M. Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials / M. Shimada, T. Endo, T. Saito, T. Sato // Materials Letters. – 1996. – V. 28. – № 4-6. – P. 413-415.

131. Liu, Q. Microstructure and properties of MgAl₂O₄ transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing / Q. Liu, Y. Jing, S. Su [и др.] // Optical Materials. – 2020. – V. 104. – P. 109938.

132. Шевцова, Л. И. Структура и механические свойства материалов на основе алюминидов никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей: дис. канд. тех. наук / Л. И. Шевцова. – Новосибирск. – 2015. – 200 р.

133. Sahin, F. C. Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering / F. C. Sahin, H. E. Kanbur, B. Apak // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – № 4. – P. 925-929.

134. Li, X. Spark plasma sintering behavior of AlON ceramics doped with different concentrations of Y₂O₃ / X. Li, J. Luo, Y. Zhou // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – № 7. – P. 2027-2032.
135. Jia, X. T. Investigation on mechanical properties of AlON ceramics synthesized by spark plasma sintering / X. T. Jia, Z. H. Zhang, X. Y. Li [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – V. 43. – № 3. – P. 889-899.
136. Aydogmus, D. In-situ spark plasma sintering behavior of La₂O₃–Y₂O₃ co-doped AlON ceramics: An attempt to prevent carbon contamination / D. Aydogmus, O. Duygulu, F. C. Sahin // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – V. 27. – P. 2323-2335.
137. Rothman, A. The effect of grain size on the mechanical and optical properties of spark plasma sintering-processed magnesium aluminate spinel MgAl₂O₄ / A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov [и др.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2014. – V. 11. – № 1. – P. 146-153.
138. Valiev, D. Structural and Spectroscopic Characterization of Tb³⁺ - Doped MgAl₂O₄ Spinel Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering Technique / D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis [и др.] // physica status solidi (b). – 2020. – V. 257. – № 8.
139. Dvilis, E. S. Transparent Ceramics Fabricated via Spark Plasma Sintering–Magnesium Aluminate Spinel with Increased Aspect Ratio / E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, D. E. Deulina [и др.] // Reviews and Advances in Chemistry. – 2024. – V. 14. – № 3. – P. 243-251.
140. Valiev, D. Structural and Luminescent Peculiarities of Spark Plasma Sintered Transparent MgAl₂O₄ Spinel Ceramics Doped with Cerium Ions / D. Valiev, S. Stepanov, V. Paygin [и др.] // Inorganics. – 2022. – V. 10. – № 10. – P. 153.
141. Xiao, Z. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Z. Xiao, S. Yu, Y. Li [и др.] // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2020. – V. 139. – P. 100518.

142. Wei, G. C. Transparent ceramic lamp envelope materials / G. C. Wei // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – V. 38. – P. 3057-3065.
143. Сенина, М. О. Способы синтеза порошков алюмомагниево-шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / М. О. Сенина, Д. О. Лемешев // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – P. 101-103.
144. Ma, B. Fabrication and nanoindentation characterization of MgAlON transparent ceramics / B. Ma, W. Zhang, Y. Wang [и др.] // *Optical Materials*. – 2018. – V. 84. – P. 714-721.
145. Zong, X. A novel spinel-type $\text{Mg}_{0.55}\text{Al}_{2.36}\text{O}_{3.81}\text{N}_{0.19}$ transparent ceramic with infrared transmittance range comparable to c-plane sapphire / X. Zong, H. Wang, H. Gu [и др.] // *Scripta Materialia*. – 2020. – V. 178. – P. 428-432.
146. Cheng, Z. Synthesis of MgAlON-bonded MgO refractory / Z. Cheng, J. Sun, F. Li [и др.] // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 105-106. – P. 769-772.
147. Li, Y. Preparation and characterization of novel nonstoichiometric magnesium aluminate spinels / Y. Li, D. Yang, C. Liu [и др.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 13. – P. 15104-15109.
148. Wang, X. T. Synthesis of MgAlON from Al-Al₂O₃-MGO by reaction sintering / X. T. Wang, H. Z. Wang, W. J. Zhang [и др.] // *Key Engineering Materials*. – 2002. – V. 224-226. – P. 373-378.
149. Pichlbauer, S. Preliminary investigations of the production of MgAlON bonded refractories / S. Pichlbauer, H. Harmuth, Z. Lenčes, P. Šajgalík // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. – № 9. – P. 2013-2018.
150. McCauley, J. W. A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel / J. W. McCauley // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1978. – V. 61. – № 7-8. – P. 372-373.
151. Bandyopadhyay, S. Effect of Controlling Parameters on the Reaction Sequences of Formation of Nitrogen-Containing Magnesium Aluminate Spinel from

MgO, Al₂O₃, and AlN / S. Bandyopadhyay, G. Rixecker, F. Aldinger, H.S. Maiti // J. of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – № 3. – P. 480-482.

152. Palmqvist, S. Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard metals / S. Palmqvist // Arch Eisenhüttenwes. – 1962. – V. 33. – P. 629-633.

153. Evans, A. G. Fracture toughness determinations by indentation / A. G. Evans, E. A. Charles // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – V. 59. – P. 371-372.

154. Akopdzhanyan, T. Combustion Synthesis of Magnesium-Aluminum Oxynitride MgAlON with Tunable Composition / T. Akopdzhanyan, D. Abzalov, D. Moskovskikh [и др.] // Materials. – 2023. – V. 16. – № 10. – P. 3648.

155. Abzalov, D. I. Granulation Effect on Chemically Activated SHS of MgAlON / D. I. Abzalov, T. G. Akopdzhanyan, N. I. Abzalov [и др.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2023. – V. 32. – № 4. – P. 338-343.

156. 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. – V. 33. – № 3. – P. 195-199.

157. 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. – V. 33. – № 4. – P. 303-307.

158. Seplyarskii, B. S. Effect of the Content of Polyvinyl Butyral on the Synthesis and Phase Composition of Products of Combustion of Ti–Cr–C Granular Mixtures / B. S. Seplyarskii, N. I. Abzalov, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina // Russian J. of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 95. – № 12. – P. 2410-2416.

159. Nečina, V. Grain growth of MgAl₂O₄ ceramics with LiF and NaF addition / V. Nečina, W. Pabst // Open Ceramics. – 2021. – V. 5. – P. 100078.

160. Huang, C. Fast pressureless sintering of highly infrared-transparent MgAlON ceramics at a low temperature using CaCO₃-doped coarse bimodal

powder / C. Huang, H. Guo, Y. Shan [и др.] // *Materialia*. – 2025. – V. 41. – P. 102425.

161. Wang, J. Effect of Y₂O₃ and La₂O₃ on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics / J. Wang, F. Zhang, F. Chen [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – № 1. – P. 23-28.

162. Li, X. In-situ hot pressing sintering behaviors of Y₂O₃-La₂O₃ co-doped AlON ceramic / X. Li, J. Luo, Z. Feng [и др.] // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 15. – P. 17382-17386.

163. Akopdzhanyan, T. G. Thermal, mechanical and optical properties of transparent AlON, MgAlON and MgAl₂O₄ ceramics / T. G. Akopdzhanyan, D. I. Abzalov, D. A. Agarkov [и др.] // *Ceramics International*. – 2026. – V. 52. – № 15. – P. 30315-30326.

164. Wu, H. Effect of alumina content on the crystal structure, lattice thermal expansion and thermal conductivity of aluminium-rich spinel solid solutions / H. Wu, X. Liu, X. Liu [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 288. – P. 126366.

165. Goursat, P. Contribution a l'étude du systeme Al/O/N I — reactive de l'oxynitride d'aluminium γ / P. Goursat, P. Goeuriot, M. Billy // *Materials Chemistry*. – 1976. – V. 1. – № 2. – P. 131-149.

166. Mao, X. A thermal oxidation route for strengthening transparent AlON ceramics via transitional oxide film / X. Mao, B. Zhang, R. Qi [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2026. – V. 46. – № 10. – P. 118272.

167. Yoo, J. B. Titanium oxynitride microspheres with the rock-salt structure for use as visible-light photocatalysts / J. B. Yoo, H. J. Yoo, H. J. Jung [и др.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 3. – P. 869-876.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2815897

**Способ получения оптически прозрачной керамики на
основе оксинитрида алюминия**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.
Мержанова Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Акопджанян Тигран Гагикович (RU), Абзалов
Данил Илдусович (RU)*

Заявка № 2023112769

Приоритет изобретения 17 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 25 марта 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 17 мая 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов