

На правах рукописи



Маликова Екатерина Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ СВС В СИСТЕМАХ
«Al-O-N», «Ti-O-N», «Zr-O-N»**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Научный руководитель:

Громов Александр Александрович доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Плетнев Петр Михайлович доктор технических наук,
профессор кафедры физики Сибирского государственного
университета путей сообщения,
г.Новосибирск

Чухломина Людмила Николаевна доктор технических наук, старший
научный сотрудник лаборатории
новых металлургических процессов
Отдела структурной макрокинетики
ТНЦ СО РАН, г.Томск

Ведущая организация:

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН,
г.Новосибирск

Защита состоится «29» января 2013 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Автореферат разослан «28» декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиционные керамические материалы на основе нитридов и оксинитридов (ZrN/Al_2O_3 , $ZrN/ZrO_2/AlN$, Al_2O_3/Al_3O_3N , TiN/Al_2O_3 и т.д.) успешно применяются в современных технологиях за счет высоких эксплуатационных характеристик. Материалы на основе нитридов характеризуются стабильностью диэлектрических свойств, высокой механической прочностью, термостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах. Существующие технологии получения нитридов и оксинитридов металлов являются энергозатратными и сложными в аппаратном обеспечении. Нитридосодержащие материалы являются трудноспекаемыми в виду особенностей свойств химических связей. Поэтому актуальным является разработка технологии получения нитридных и оксинитридных керамических материалов высокотехнологичным и экономичным способом.

Одним из перспективных направлений в области нитридной и оксинитридной керамики является получение композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). За счет того, что процессы фазообразования при СВС протекают в режиме теплового взрыва, материал, полученный этим методом, находится в активном состоянии, что способствует интенсификации процесса спекания керамики на его основе. Множество исследований отечественных и зарубежных научных групп проведено в области получения нитридосодержащих материалов методом СВС (А.Г. Мержанов, А.П. Ильин (Россия), Т. Tsuchida (Япония), G. Liu (Китай) и др.).

СВС в азоте широко исследован (А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Л.Н. Чухломина и др.) и используется в промышленности. Применение способа ограничено необходимостью использования сверхчистого азота, применения дорогостоящего оборудования, создания высоких давлений (до 100 МПа). В работах А.П. Ильина, Т. Tsuchida и др. показана возможность образования нитридов при горении металлов на воздухе. Использование воздуха в качестве азотсодержащего компонента и сжигание исходных порошков в свободнонасыпанном состоянии значительно упрощает и снижает затраты на получение нитридосодержащих материалов. Соотношение компонентов воздуха (78 об. % - кислород, 21 об.% - азот) предполагает получение композиционных материалов методом СВС на воздухе, содержащих оксиды, нитриды и оксинитриды. Актуальным является исследование, направленное на выявление способов интенсификации нитридообразования при СВС на воздухе и способов получения композиционной керамики на основе продуктов сгорания.

Работа проводилась при поддержке ФЦП ГК 11.519.11.3004 «Применение нанопорошков металлов в энергетических и керамических технологиях» Федеральная целевая программа Минобрнауки мероприятие 1.9, Гранта Президента РФ 901.2012.8, в рамках госзадания «Наука» Минобрнауки РФ 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов» и III Межвузовского конкурса исследова-

тельских проектов ТПУ, Томск, (№ 08-03/2012) «Создание функциональной наноструктурированной нитридной и оксинитридной керамики с экстремальными свойствами для высокотехнологичных отраслей экономики».

Объект исследования – нитридсодержащие керамические порошки, полученные методом СВС, и керамика на их основе.

Предмет исследования – физико-химические процессы, протекающие при СВС и при спекании керамических материалов.

Цель работы: разработка составов и основ технологии композиционной керамики на основе нитридсодержащих порошков, полученных методом СВС на воздухе в системах «Zr-O-N», «Al-O-N», «Ti-O-N».

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

1. Исследование физико-химических характеристик исходных реагентов СВС: металлов (Zr, Al, Ti), их оксидов (нано-ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂), а также добавок (Y₂O₃, C).

2. Определение оптимальных составов исходных смесей для проведения СВС на воздухе.

3. Разработка способов повышения выхода нитридов в продуктах сгорания.

4. Исследование микроструктуры, фазового и химического состава продуктов сгорания и керамики на их основе.

5. Разработка основ технологии получения композиционной керамики с применением СВС-метода.

Научная новизна

1) Установлено, что добавка 10-40%¹ нанопорошка ZrO₂ увеличивает выход ZrN в продуктах СВС до 42% за счет создания «теплоизолирующей» оксидной прослойки между частицами металла, которая приводит к локализации выделяющегося тепла внутри одной частицы и повышению температуры горения, а, следовательно, степени превращения металла в нитрид. Оптимальным по выходу нитрида в продуктах сгорания является соотношение исходных реагентов 80Zr/20ZrO₂. Добавка 2-3% Y₂O₃ к смесям Zr/ZrO₂ для сжигания на воздухе увеличивает выход ZrN в продуктах сгорания до 66%. Y₂O₃, внедряясь в решетку ZrN, повышает его устойчивость к окислению. Введение Y₂O₃ приводит к расширению интервала нахождения в области высоких температур и снижению скорости СВС. При этом необходимо регулирование продолжительности процесса закалкой горящих образцов Zr/ZrO₂ и Zr/ZrO₂/Y₂O₃ для предотвращения окисления образовавшегося ZrN.

2) Установлено, что при обжиге в азоте при 1850°С керамика на основе СВС-порошков, полученных при горении смесей Zr/ZrO₂, не спекается за счет протекания полиморфных превращений ZrO₂ с изменением объема. Добавка 1-3% Y₂O₃ в продукты СВС сгорания Zr/ZrO₂ на стадии спекания приводит к частичной стабилизации образующегося моноклинного ZrO₂ до тетрагонального и спеканию керамики состава 60ZrN/40ZrO₂ (относительная плотность до 72%). Введение 1-3% Y₂O₃ в состав исходной смеси Zr/ZrO₂ на стадии СВС позволяет получить более плотную керамику состава 80ZrN/20ZrO₂ (относительная плот-

¹Здесь и далее указаны массовые проценты, если не оговорено иное

ность до 82%). Введение добавки Y_2O_3 поэтапно: 2% - на стадии СВС, 2% - на стадии спекания, увеличивает плотность до 91% и прочность на изгиб 380 МПа керамики состава 80ZrN/20ZrO₂ за счет дополнительного эффекта, достигаемого интенсификацией диффузионных процессов при образовании твердого раствора Y_2O_3 в ZrN.

3) Установлено, что добавки 30% микронного порошка Al_2O_3 (за счет создания «теплоизолирующей» оксидной прослойки) и 5% нанопорошка графита С (из-за его восстановительных свойств) к микронному порошку Al увеличивают количество азотсодержащих фаз в продуктах СВС (до 42% AlN, 47% Al_3O_3N); обогащение продуктов сгорания Al/ Al_2O_3 путем термообработки в токе азота при 1100°C позволяет перевести практически весь остаточный Al в нитрид. Керамика на основе продуктов сгорания Al/ Al_2O_3 за счет интенсификации процесса спекания ($T_{спек}=1850^\circ C$) при взаимодействии остаточного Al с азотом характеризовалась более высокими прочностными показателями при более низких пористости 18% и водопоглощении 6%. Введение Y_2O_3 , а также комплексных добавок Y_2O_3/C и $Y_2O_3/C/B_2O_3$ обеспечивает улучшение свойств керамики AlN/ Al_3O_3N/Al_2O_3 (относительная плотность до 91 %, микротвердость до 9 ГПа).

4) Установлено, что при обжиге образцов из продуктов сгорания на воздухе смесей 60Ti/40TiO₂, 70Ti/30TiO₂/10Al и 30Al/70TiO₂ в азоте при 1550°C весь остаточный Ti, а также частично TiO₂, переходят в TiN, что обеспечивает фазовый состав керамики 90TiN/10TiO₂, 90TiN/10Al₂O₃, 70TiN/30Al₂O₃, соответственно; последующее горячее изостатическое прессование при 1550°C приводит к полному спеканию керамических образцов (относительная плотность 98-99%), обладающих высокими значениями прочности на сжатие (990-2190 МПа) и микротвердости (10-17 ГПа); спекание без последующего горячего изостатического прессования обеспечивается при 1850°C (относительная плотность 90-96%, микротвердость 8-9 ГПа, прочность на сжатие 690-960 МПа), при этом TiO₂ вступает во взаимодействие с азотом с образованием TiN, обеспечивая фазовый состав керамики 100 TiN, 90TiN/10Al₂O₃, 70TiN/30Al₂O₃, соответственно.

Положения, выносимые на защиту:

- положение о влиянии нанопорошка ZrO₂ на процесс горения микронного порошка Zr и фазообразование при СВС на воздухе в системе «Zr-O-N»;
- положение о влиянии микронного порошка Al_2O_3 на процесс горения микронного порошка Al и фазообразование при СВС на воздухе в системе «Al-O-N»;
- положение об активизирующем воздействии Y_2O_3 на нитридообразование при горении смесей Zr/ZrO₂ на воздухе;
- положение о способах получения композиционной керамики в системах «Zr-O-N», «Al-O-N», «Ti-O-N», «Ti-Al-O-N» на основе продуктов сгорания;
- положение о влиянии Y_2O_3 на процессы спекания композиционной керамики ZrN/ZrO₂ на основе шихты, полученной методом СВС на воздухе;
- положение о влиянии спекающих добавок (Y_2O_3 , Y_2O_3/C и $Y_2O_3/C/B_2O_3$) при получении композиционной керамики AlN/ Al_3O_3N/Al_2O_3 .

Практическая значимость

- разработаны составы исходных шихт и предложена технология получения нитридсодержащих материалов методом СВС при использовании промышленных микронных порошков металлов в качестве энергетической составляющей и воздуха в качестве азотирующего агента;

- предложена композиционная керамика состава ZrN/ZrO_2 (может использоваться для изготовления сопловых насадок для пескоструйных аппаратов и распылителей растворов и расплавов, элементов запорной арматуры, буровых сверел), $AlN/Al_3O_3N/Al_2O_3$ (может использоваться для изготовления подложек для интегральных схем для микроэлектроники, а также в качестве радиопоглощающего материала), TiN/Al_2O_3 (электропроводящая керамика, может использоваться для изготовления нагревательных элементов), $TiN/AlN/Al_2O_3$ (может использоваться для изготовления режущего инструмента, держателей нитей для текстильной промышленности), свойства полученных материалов близки к свойствам известных аналогов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: XVI, XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (Томск, 2010, 2012); Международной конференции «High Energy Materials: Performances and Civil applications» (La Rochelle, France, 2011), X Международном симпозиуме «Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications» (Dresden, Germany, 2012) и др.

Публикации. По материалам работы опубликовано 20 работ, включая 2 статьи в зарубежных журналах и 3 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК, получено 1 положительное решение о выдаче патента РФ.

Объем и структура работы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 30 рисунков, 28 таблиц. Состоит из 5 глав, выводов, списка использованных литературных источников и приложений.

Автор представленной диссертационной работы выражают глубокую благодарность профессору кафедры ТСН, д.т.н. Верещагину В.И. за научную консультацию при подготовке диссертации к защите.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, поставлена цель работы, сформулированы задачи исследования, приведена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу литературных данных в области свойств и применения керамических материалов в системах «Zr-O-N», «Al-O-N», «Ti-O-N», «Ti-Al-O-N». Проведен анализ способов синтеза нитридов и оксинитридов металлов и особенностей получения композиционной керамики в указанных системах. Рассмотрены теоретические и технологические основы СВС. Данный способ получения новых материалов был разработан в 60-х годах 20 века академиком А.Г. Мержановым. Механизм воспламенения и горения металлов в активных средах при высоких температурах был изучен П.Ф. Похилом

(1972). А.П. Ильин открыл явление связывания азота воздуха при горении металлов (1986), совместно с коллегами разработал ряд способов получения нитридов, в основе которых лежит сжигание нанопорошка (НП) Al на воздухе. В работах Т. Tsuchida синтезированы AlN, ZrN методом СВС на воздухе из механически активированных смесей Al-C, Zr-C (1996). Томской школой подробно изучено горение НП Al (А.П. Ильин, А.А. Громов, Т.А. Хабас и др.), микронных порошков Al, Zr, Ti, а также смесей Al/НП Al₂O₃, Ti/TiO₂ (А.А. Громов, А.А. Дитц, Ю.И. Строкова и др.). Анализ научно-технической информации определил цель, задачи и направление исследования, заключающееся в интенсификации процессов нитридообразования при СВС на воздухе и получении оксинитридной керамики с высоким содержанием нитридов на основе шихт, полученных методом СВС.

Во второй главе представлены методы исследований и характеристики исходных материалов. В качестве реагентов СВС в работе применялись микронные порошки Al, Ti и Zr, а также микронные и нанопорошки добавок (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики реагентов СВС

Характеристика	Al	Al ₂ O ₃	Ti	TiO ₂	Zr	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	C _{графит}
Марка материала	ПАП-2, ГОСТ 5494-95	Ч, ТУ 6- 09-3916- 75	ПТМ, ТУ 14-1-958- 74	А-1, ГОСТ 9808-84	ПЦрК-3, ТУ 48-4- 234-84	ПЦИ-8, ТУ 95 2782- 2001	Ито-И, ТУ 48-4- 191-72	П803, ГОСТ 7885-86
Удельная площадь поверхности (БЭТ) $S_{уд}, м^2/г$	5,400	0,030	0,002	0,018	0,600	9,040	0,190	16,142
Среднеповерхностный размер частиц, мкм	0,4	52,0	686,0	80,0	1,5	0,1	6,3	0,2
Содержание основного вещества, %	98,2	99,0	98,9	98,0	96,3	98,0	98,6	98,0
Насыпная плотность, кг/м ³	440	1030	1190	540	1860	1100	1150	320
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	2680	3870	4370	4180	6550	6100	5013	1760

Синтез нитридосодержащих материалов осуществляли сжиганием смесей Zr/ZrO₂, Al/Al₂O₃, Ti/TiO₂, Ti/TiO₂/Al, Ti/Al₂O₃, Al/TiO₂, Ti/Al в свободном состоянии на воздухе. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали ($T_{иниц} \sim 1000^\circ\text{C}$). Изменение температуры в процессе горения регистрировали с помощью вольфрамовой термопары ВР-5/20 (200 мкм), которая помещалась в центр конусообразного образца, а также с помощью тепловизора Jade J530 SB. В ходе работы исследовали различные способы повышения выхода соответствующих нитридов (оксинитридов). Продукты сгорания (ПС) использовали в качестве шихты для получения керамики. Спекание керамических образцов осуществляли в свободном состоянии в среде азота и методом горячего изостатического прессования (ГИП) в среде аргона при температурах 1550-1850°C.

Среднеповерхностный размер частиц исходных порошков определяли, исходя из значений удельной площади поверхности (БЭТ, Quantachrome NOVA 2200 e). Исходные и полученные материалы были исследованы с помощью

рентгенофазового анализа (РФА), химических методов анализа (метод Кьельдаля – определение количества связанного азота, волнометрический метод – определение количества неокисленного металла). Термические характеристики исходных реагентов и ПС определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК-ТГ анализ). Структурные особенности исходных, синтезированных и спеченных материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi S-3400N) и рентгенофлуоресцентного анализа. Микротвердость определяли по методу Виккерса с помощью прибора ПТМ-3.

Третья глава посвящена получению нитридсодержащих материалов методом СВС в системе «Zr-O-N».

Горение Zr. Для микронного порошка Zr горение происходило в режиме теплового взрыва (рис. 1). После инициирования смеси волна горения с высокой скоростью проходила через весь образец. Скорость подъема температуры была равна 987 град/мин. При горении порошка Zr начальной быстрой стадией горения является выгорание водорода в объеме порошка, накопленного при хранении, затем следуют менее быстрые реакции с кислородом и азотом воздуха.

Время горения свободно насыпанного образца ($m = 5$ г) порошка Zr составило 660 с, причем 90% времени горения приходилось на стадию остывания.

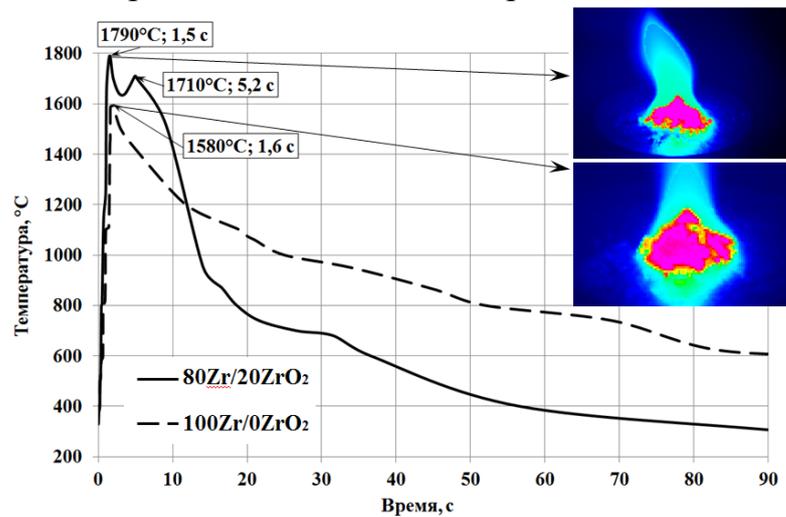


Рисунок 1 – Термограммы процессов горения Zr и смеси 80Zr/20ZrO₂

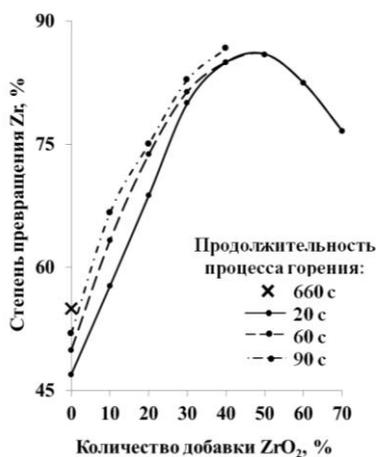


Рисунок 2 – Влияние добавки нанопорошка ZrO₂ на степень превращения Zr

ПС были представлены четырьмя фазами: ZrN, Zr, ZrO₂ (моноклинный и тетрагональный). Преобладающей фазой являлся остаточный Zr (45%), не вступивший во взаимодействие, кроме того в ПС содержалось значительное количество ZrO₂ (32% - сумма моноклинного и тетрагонального). Чтобы не допустить окисления образующегося ZrN, осуществляли быструю закалку промежуточных ПС (скорость закалки ~1000 град/с): через 20 с после инициирования - при 1100°C; через 60 с после инициирования - при 800°C; через 120 с после инициирования – при 500°C. Уменьшив длительность процесса при помощи закалки, удалось увеличить выход ZrN с 23% (при 660 с) до 27% (при 60 с), при этом снизилась степень превращения металла (рис.2).

Горение смесей Zr/ZrO₂. В технологиях СВС для оптимизации процесса используют разбавители. С целью повышения выхода ZrN исследовали влияние добавки НП ZrO₂. Добавка НП ZrO₂ к микронному порошку Zr «изолирует» частицы металла друг от друга (рис. 3). Теплопроводность смеси снижается, и плавление металла перед фронтом горения происходит менее интенсивно, чем при горении чистого металла, что приводит к локализации выделяющегося тепла внутри одной частицы и более высокой температуре процесса.

Процессы горения Zr и смесей Zr/(10-40)ZrO₂ визуальными значительных отличий не имели: после локального инициирования, фронт горения с высокой скоростью распространялся по всему образцу, сопровождаясь ярким свечением (рис.1). Скорость подъема температуры для смеси 80Zr/20ZrO₂ составила 1190 град/с. Максимальная температура горения смеси 80Zr/20ZrO₂ (T_{max}=1790°C) была выше, чем для Zr без добавок (T_{max}=1590°C).

В ходе проведения экспериментов осуществлялось регулирование длительности процесса горения образцов закалкой путем гашения горящих образцов через 20, 60 и 120 с. Закалка ПС позволила увеличить выход ZrN за счет предотвращения его окисления.

При введении добавки НП ZrO₂ в исходную шихту выход ZrN в ПС увеличился (с 23% до 42%) по сравнению с ПС ZrN без добавок. При этом увеличилась степень превращения циркония (рис.2) за счет более высокой температуры горения. Количество оксида в ПС увеличивалось пропорционально его доле в исходной смеси.

Влияние добавки Y₂O₃ на СВС в системе «Zr-O-N». В процессе горения Zr одной из фаз ПС является моноклинный ZrO₂. С целью получения более стабильной модификации ZrO₂ (тетрагональной) была испытана добавка Y₂O₃, применяющегося в качестве стабилизатора ZrO₂, к смеси Zr/ZrO₂ в количестве 1, 2 и 3% сверх 100%. Образцы 80Zr/20ZrO₂/(1-3)Y₂O₃ сжигали при варьировании времени горения от 30 до 90 с. Результат стабилизации проверяли на стадии получения керамики на основе ПС смеси 80Zr/20ZrO₂ без и с добавкой Y₂O₃ (рис.4).

Добавка Y₂O₃ значительно влияла на процесс горения смеси 80Zr/20ZrO₂ (рис.4) и фазовый состав ПС (рис.5). С увеличением количества Y₂O₃ увеличилось время нахождения в области высоких температур, при этом значительно снизилась скорость подъема температуры (рис. 4, табл. 2). Максимальная температура горения смеси 80Zr/20ZrO₂/2Y₂O₃ составила 1820°C, что выше, чем для других образцов (рис. 4, табл. 2).

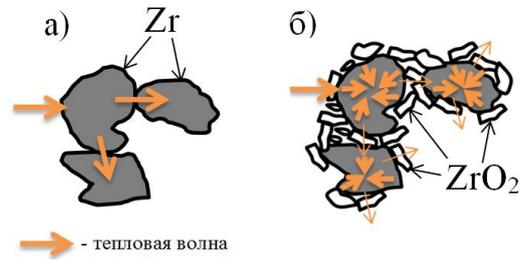


Рисунок 3 – Схема передачи тепла при горении а) Zr и б) смеси Zr/ZrO₂

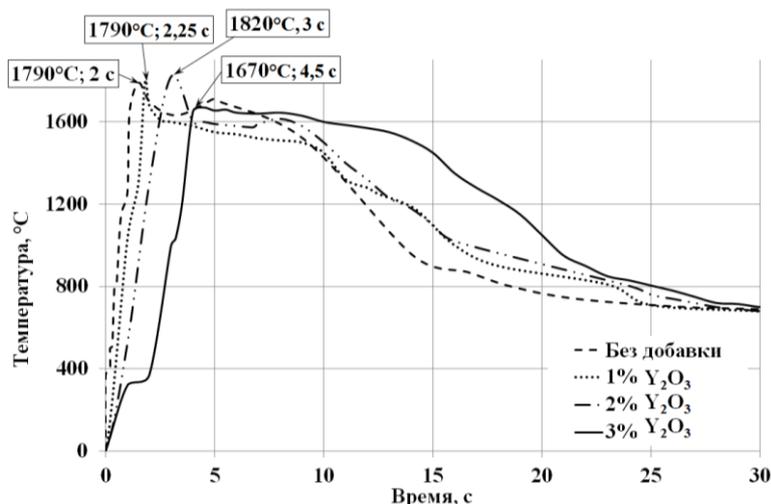


Рисунок 4 – Термограммы процессов горения смеси $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2$ при варьировании количества добавки Y_2O_3

Таблица 2 – Параметры горения $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2$ в зависимости от количества добавки Y_2O_3

Количество добавки Y_2O_3 , %	0	1	2	3
Максимальная температура, °C	1790	1790	1820	1670
Время нахождения в области выше 800°C, с	17,0	19,5	21,0	21,5
Средняя скорость подъема температуры, град/с	890	790	600	370

При введении 1% Y_2O_3 увеличился выход ZrN по сравнению с ПС $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2$ без добавки (рис.5). С увеличением времени горения смеси $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2/1\text{Y}_2\text{O}_3$ выход нитрида повысился. Рост выхода ZrN наблюдался при введении 2 и 3% Y_2O_3 , но с увеличением времени горения выход нитрида уменьшился. С введением Y_2O_3 количество ZrO_2 в ПС $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2/(1-3)\text{Y}_2\text{O}_3$ снизилось по сравнению с ПС $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2$. Максимальное содержание ZrN (более 60%) было получено при введении 2-3% Y_2O_3 для образцов, закаленных через 30 с (рис.5).

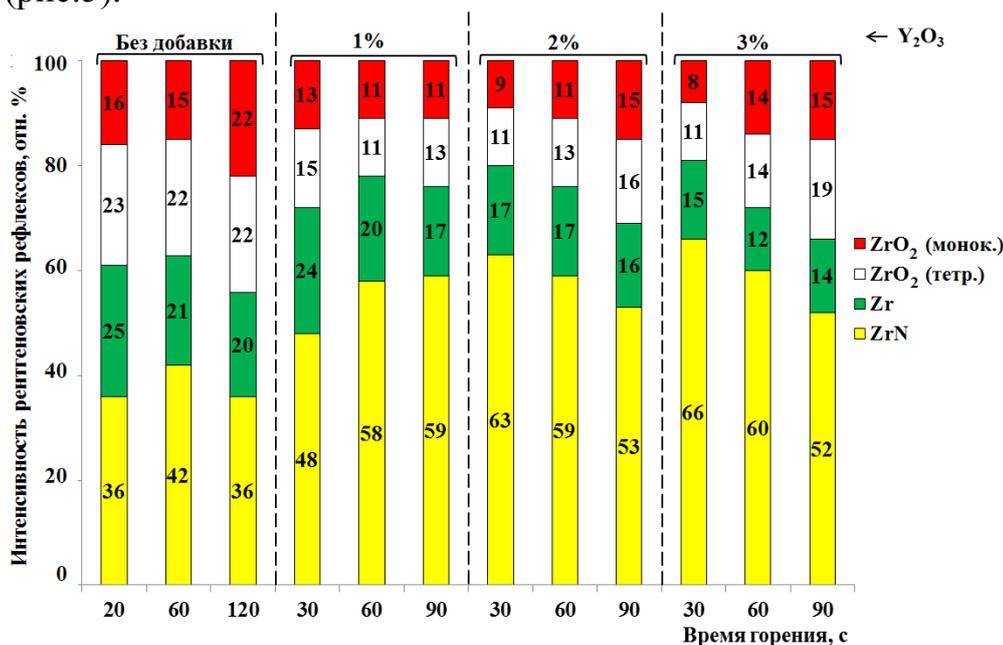


Рисунок 5 – Фазовый состав ПС $80\text{Zr}/20\text{ZrO}_2$ в зависимости от продолжительности процесса горения и количества добавки Y_2O_3

Y_2O_3 играет роль активирующей добавки в процессе нитридообразования, он позволяет расширить интервал нахождения образца в области высоких температур. Создаются оптимальные условия для образования нитрида при высоких температурах. За счет введения Y_2O_3 время нахождения в области высоких температур может быть увеличено до 28 с (рис. 5). Кроме того, внедрение ионов иттрия в решетку ZrN делает его более устойчивым к окислению, что также влияет на выход ZrN.

При горении порошка Zr на воздухе протекает реакция металла с компонентами воздуха, в результате чего ПС представлены четырьмя фазами – ZrN, ZrO₂ (моноклинный и тетрагональный), Zr. Прерывание процесса горения закалкой позволяет предотвратить окисление образующегося нитрида и увеличить его содержание в ПС. Добавки 20 % нано-ZrO₂ и 2-3% Y_2O_3 позволяют увеличить выход ZrN до 66%.

Получение керамики в системе «Zr-O-N». В качестве исходной шихты для получения керамики выбрали ПС с высоким выходом нитрида циркония (табл.3).

Таблица 3 – Фазовый состав шихт для получения керамики в системе «Zr-O-N»

Состав шихты	Состав IZ ПС 80Zr/20ZrO ₂	Состав IIZ ПС 80Zr/20ZrO ₂ /2Y ₂ O ₃
ZrN	42	66
Zr	21	15
ZrO ₂ тетр.	23	11
ZrO ₂ монок.	14	9

Обжиг производился при 1550-1950°C и выдержке 1 ч в среде азота. Образцы керамики состава IZ при различных температурах обжига не спекались, что связано с наличием в исходной шихте 14% моноклинного ZrO₂, претерпевающего фазовые превращения при обжиге, вызывающие изменение объема. Максимальная плотность ($\rho_{отн}=82\%$) образцов состава IIZ была достигнута при 1900°C, но керамика характеризовалась высокой пористостью ($\Pi=5\%$) и водопоглощением ($B=1\%$).

С целью увеличения спекаемости керамики было исследовано влияние добавки Y_2O_3 (1-3% сверх 100%) к составам IZ и IIZ. Введение Y_2O_3 к керамической шихте состава IZ не дало эффекта. Добавка Y_2O_3 в керамическую шихту состава IIZ оказала положительный эффект на свойства керамики ZrN/ZrO₂ (табл.4). 1-3% Y_2O_3 привело к увеличению плотности и прочности, микротвердость всех образцов составила в среднем 18 ГПа (рис. 6).

Таблица 4 – Зависимость свойств керамики состава IIZ от количества добавки Y_2O_3 (азот, 1850°C, 1 ч)

Количество добавки Y_2O_3 , %	Плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа
0	82	270
1	87	380
2	91	360
3	89	-

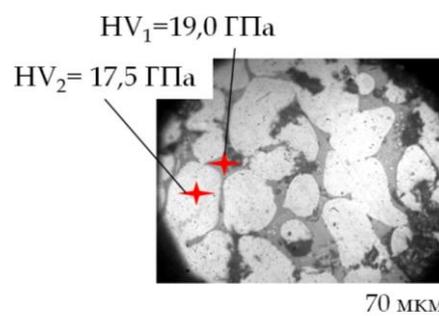


Рисунок 6 – Микроструктура керамики состава IIZ +2% Y_2O_3 , (азот, 1950°C, 1 ч)

Таблица 5 – Характеристики полученной керамики в системе «Zr-O-N»

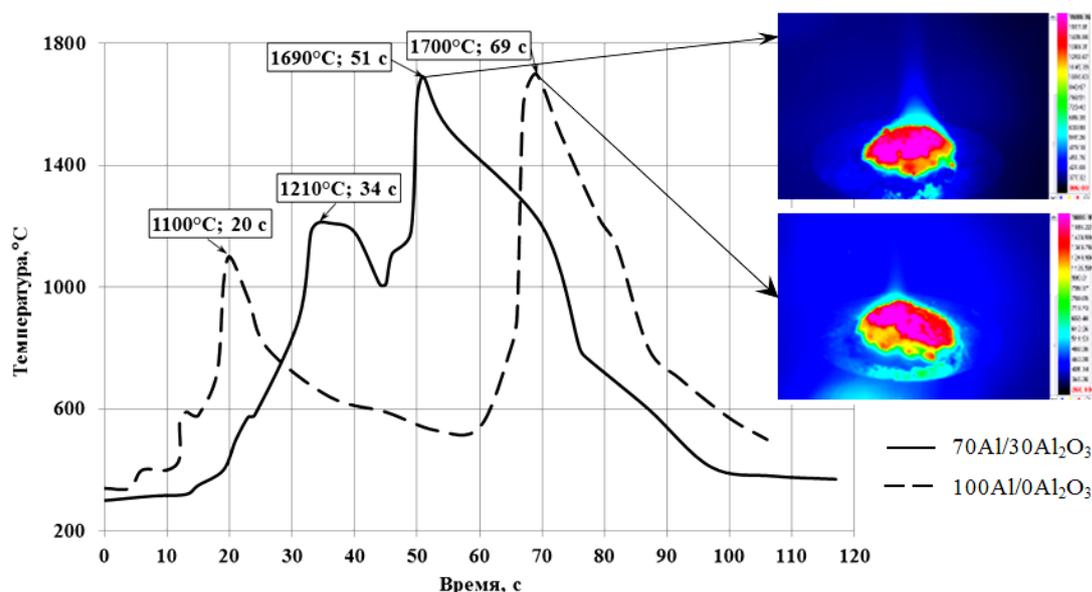
Состав керамики	Предел прочности при изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	Микротвердость, ГПа	Источник
Состав ПЗ+1% Y ₂ O ₃	307	4,8	18,7	Данная работа
Состав ПЗ+2% Y ₂ O ₃	380	5,7	18,0	
ZrO ₂ /ZrN/Al ₂ O ₃	650-750	5-14	-	[1]

Получена композиционная керамика на основе ПС в системе «Zr-O-N» при обжиге в среде азота в температурном диапазоне 1550-1950°C с выдержкой 1 ч. Добавка Y₂O₃ к смеси 80Zr/20ZrO₂ при синтезе керамической шихты оказала стабилизирующее воздействие на тетрагональную модификацию ZrO₂. Стабилизация тетрагональной фазы ZrO₂ не происходит при спекании смеси ПС 80Zr/20ZrO₂ и Y₂O₃, добавленного перед обжигом. Введение дополнительной добавки Y₂O₃ к ПС смеси 80Zr/20ZrO₂/2Y₂O₃ оказывает положительное воздействие. Свойства полученной керамики не уступают свойствам аналогов (табл.5).

Четвертая глава посвящена получению керамических материалов в системе «Al-O-N».

Горение смесей Al/Al₂O₃. В данной работе рассматривалось влияние добавки микронного порошка Al₂O₃ к микронному порошку Al марки ПАП-2 (далее смеси Al/Al₂O₃) на состав ПС.

Процесс горения смесей Al/Al₂O₃ принципиально не отличался от горения порошка Al. Термограмма процесса горения смеси 70Al/30Al₂O₃ приведена на рис.8. Процесс горения смеси Al/Al₂O₃ протекал в две стадии, также как процесс горения Al.

**Рисунок 7** – Термограммы процессов горения Al и смеси 70Al/30Al₂O₃

Добавка микронного порошка Al₂O₃ повлияла на скорость горения (рис.7): при инициировании температура горения для смеси 70Al/30Al₂O₃ увеличива-

лась медленнее, чем при горении Al без добавки, поэтому первый максимум при горении смеси наступает позже на 14 с, но при этом второй максимум температуры – раньше на 20 сек. Уменьшение скорости подъема температуры на первом этапе связано с уменьшением теплопроводности смеси из-за инертной составляющей (т.е. добавки порошка Al_2O_3), что приводит к локализации выделяющегося тепла внутри, как для смесей Zr/ZrO₂ (глава 3). Таким образом, высокотемпературная волна проходит через образец с коротким интервалом после первой. Температура образца на границе первой и второй волн снижается незначительно, что увеличивает время нахождения реагентов в области высоких температур, и увеличивается степень связывания азота воздуха, которое происходит при температурах от ~1000°C и выше. Как следствие, выход AlN повысился. Максимальная температура на первой стадии составила 1230°C, на второй – 1670°C. Длительность полного сгорания образца массой 5 г составила 150 с. Максимальное количество AlN (37%) содержалось в смеси 70Al/30Al₂O₃, в ПС смеси 50Al/50Al₂O₃ преобладающей фазой был оксинитрид (36%). ПС смеси 40Al/60Al₂O₃ содержали более 50% недогоревшего металла. Смесей, состоящие более чем на 60% из Al₂O₃, инициировать не удалось.

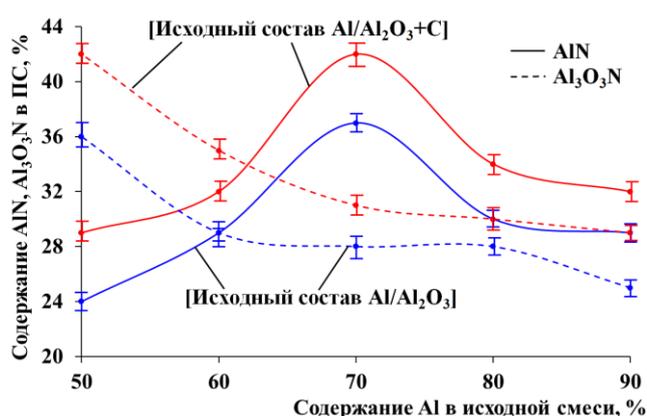


Рисунок 8 – Влияние добавки графита на содержание AlN и Al₃O₃N в ПС Al/Al₂O₃

Влияние добавки графита на СВС в системе «Al-O-N». С целью увеличения выхода AlN при горении смесей Al/Al₂O₃ была проведена серия экспериментов с добавлением графита 2-20% сверх 100%. Выход AlN в ПС заметно увеличился (рис. 9). При этом увеличилось количество Al₃O₃N (рис.8), а количество недогоревшего металла и оксида соответственно уменьшилось.

Для выявления оптимального количества добавки графита были приготовлены и сожжены смеси 70Al/30Al₂O₃/(2-20)C (рис.9).

В соответствии с результатами РФА (рис. 9) на содержание AlN в ПС положительно сказалось введение добавки графита в количестве 2-7%. Выход целевого продукта (AlN) увеличивался, количество Al₂O₃ уменьшалось, при этом степень превращения Al увеличивалась по сравнению с ПС Al/Al₂O₃ без добавки графита.

При добавлении графита свыше 7% идет процесс образования карбоксинитрида алюминия $Al_{(2-x)}C_{(1-x)}N_xO_{(1-x)}$, при этом часть добавки не вступает во взаимодействие, тем самым загрязняя ПС.

Исследование способов обогащения ПС смесей Al/Al₂O₃. Нитридсодержащая шихта, представляла собой полифазный материал, содержащий AlN, Al₃O₃N, Al₂O₃, Al. В ходе работы был исследован процесс обогащения получен-

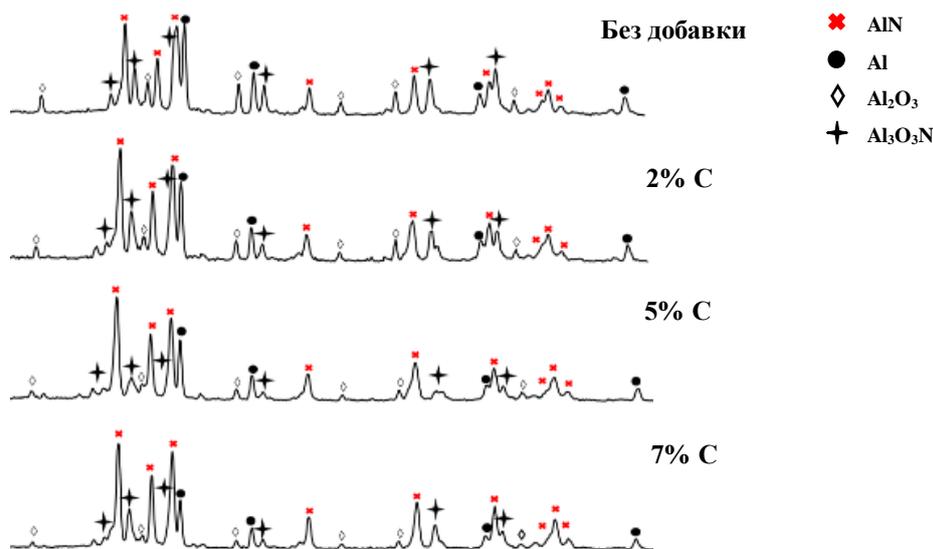


Рисунок 9 – Результаты РФА ПС Al/Al₂O₃ без и с добавкой графита

ной шихты двумя способами: 1) обработка HCl, H₂SO₄ и NaOH; 2) термообработка в токе азота.

Эксперименты по обогащению ПС обработкой кислотами и щелочью не дали положительного результата, т.к. наряду с уменьшением количества недогоревшего металла в керамическом материале, также уменьшалось содержание AlN из-за частичного разложения. Также при обработке ПС кислотами и щелочами образовывались побочные продукты реакции.

С целью увеличения содержания нитрида в ПС за счет азотирования остаточного Al были приготовлены образцы трех составов, содержавших наибольшее количество AlN: ПС 90Al/10Al₂O₃, ПС 80Al/20Al₂O₃, ПС 70Al/30Al₂O₃. Термообработку осуществляли при температурах 800-1100°C и выдержке 1-2 ч в токе азота.

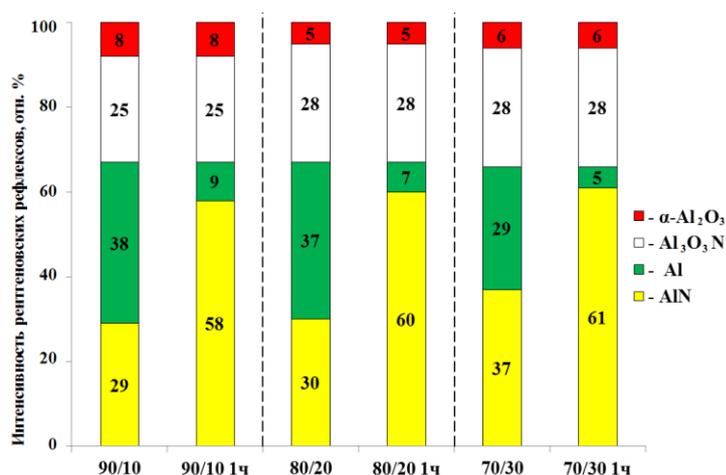


Рисунок 10 – Фазовый состав ПС Al/Al₂O₃ до и после термообработки (азот, 1100°C, 1 ч)

7% сверх 100%, повышают выход AlN и Al₃O₃N. Обогащение ПС в токе азота при 1100°C позволяет перевести практически весь остаточный металл в нитрид и увеличить его содержание в ПС до 60%.

В ходе термообработки количество нитрида увеличилось пропорционально количеству алюминия в исходных ПС (рис.10). Увеличение продолжительности термообработки от 1 до 2 ч не внесло существенных изменений в фазовый состав шихты.

Добавки Al₂O₃ в количестве 30% к Al, а также графита в количестве 5-

Получение керамики в системе «Al-O-N». Для получения керамики подготавливались шихты: ПС 50Al/50Al₂O₃, преобладающая фаза Al₃O₃N - IA; ПС 70Al/30Al₂O₃, преобладающая фаза AlN - IIA.

Был проведен предварительный эксперимент по спеканию образцов из указанных керамических шихт при 1550°C и выдержке 2 ч в среде азота. Остаточный Al под действием высокой температуры вступал во взаимодействие с азотом с образованием AlN (рис. 11).

Структура поверхности керамики была представлена округлыми зернами неправильной формы размером 1-2 мкм и пронизывающими их иглами длиной 4-5 мкм, шириной 100-300 нм, являющимися характерными морфологическими признаком формирования AlN (рис.12). Спеченные в данных условиях образцы обладали высокой пористостью, высокими значениями водопоглощения и низкой прочностью (табл.6).

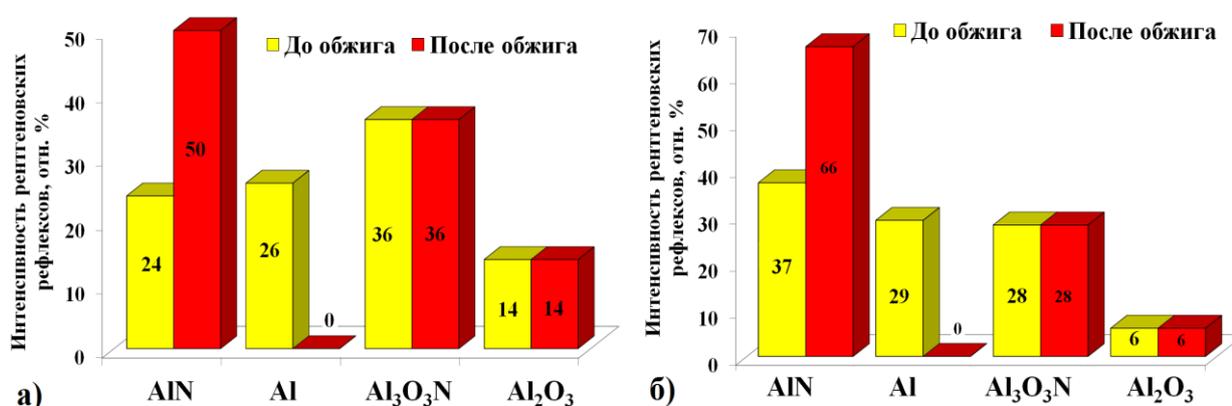


Рисунок 11 – Фазовый состав керамики (азот, 1550°C, 2 ч): а) состав IA; б) состав IIA

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что образцы спеклись частично и температура обжига 1550°C недостаточна для получения плотноспеченной керамики. Следующим этапом исследований было

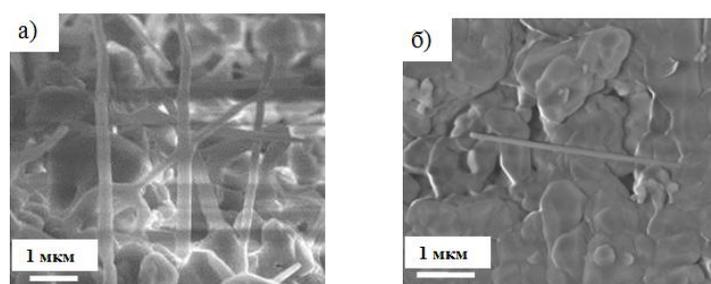


Рисунок 12 – Микрофотографии: а) ПС 70Al/30Al₂O₃; б) поверхности керамики состава IIA (азот, 1550°C, 2ч)

проведение обжига при более высокой температуре. Для проведения сравнительного анализа и установления влияния остаточного металла в шихтах на спекание керамики были приготовлены образцы на основе ПС 70Al/30Al₂O₃, обогащенных в токе азота при 1100°C и выдержке 1 ч (состав IIIA).

Характеристики образцов состава IA и IIA после обжига при 1850°C заметно изменились по сравнению с характеристиками образцов этих составов, обожженных при 1550°C (табл.6). В частности, для обоих составов уменьшилось значение пористости, соответственно уменьшилось водопоглощение, увеличились прочностные показатели. Образцы состава IIA и IIIA имели одинаковый фазовый состав после обжига, но плотность и прочность образцов состава

ПА были несколько выше, что, является следствием активизации процесса спекания при взаимодействии Al с азотом.

Степень спекания образцов всех составов осталась низкая при 1850°C, что, вероятно, связано с высокой степенью ковалентности AlN, содержащегося в значительных количествах в полученных керамических шихтах. Для компактированного AlN без спекающих добавок при 2000°C в среде азота степень уплотнения не превышает 90-93%.

Таблица 6 – Свойства керамики на основе ПС Al/Al₂O₃

Параметры	Состав IA		Состав ПА		Состав ША
	1550	1850	1550	1850	
Температура обжига, °С	1550	1850	1550	1850	1850
Водопоглощение, %	18	13	15	6	8
Пористость, %	43	31	38	18	21
Отн. плотность, %	54	69	57	75	70
Прочность на сжатие, МПа	195	298	238	369	325

С целью улучшения свойств керамики были выбраны спекающие добавки, %: (1; 2; 4) Y₂O₃; 3,5Y₂O₃/1,5C; 2,5Y₂O₃/0,45C/0,7B₂O₃.

Спечённые образцы без добавок содержали две основных фазы: AlN и Al₃O₃N. В образцах, приготовленных из шихты со спекающими добавками, был идентифицирован иттрийалюминиевый гранат Y₃Al₅O₁₂, количество которого зависело от количества введенной добавки. Соединения, содержащие углерод и бор, не были обнаружены на рентгенограммах керамических образцов. Керамика состава ПА с добавкой 1% Y₂O₃, обожженной при 1850°C в азоте, характеризовалась мелкозернистой структурой с размером зерен менее 2 мкм (рис. 13).

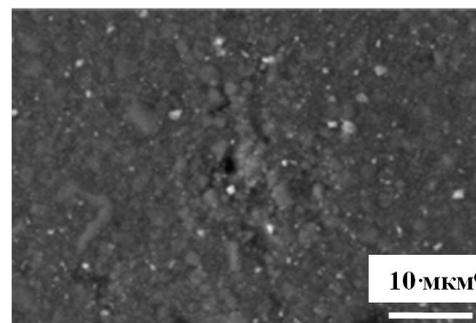


Рисунок 13 – Микрофотография поверхности керамики состава ПА + 1% Y₂O₃ (азот, 1850°C, 2 ч)

С увеличением количества добавки Y₂O₃ уменьшилось водопоглощение (с 13 до 3%) и пористость (с 31 до 9%), увеличилась относительная плотность (с 69 до 89%) и прочность на сжатие (с 355 до 827 МПа). Введение комплексных добавок (3,5Y₂O₃/1,5C; 2,5Y₂O₃/0,45C/0,7B₂O₃) также оказало положительное влияние на свойства спеченных образцов. Оптимальной добавкой для состава IA оказалась комплексная добавка 3,5Y₂O₃/1,5C, при введении которой удалось достичь относительной плотности 91% и микротвердости 7,3 ГПа (табл. 7).

Для образцов состава ПА все исследованные добавки также как и для предыдущего состава, повысили степень спекания образцов, но наибольшую относительную плотность (89%) имели образцы, содержащие 1% Y₂O₃. При увеличении количества добавки плотность снизилась до 88% при 4% Y₂O₃. Комплексные добавки (3,5Y₂O₃/1,5C; 2,5Y₂O₃/0,45C/0,7B₂O₃) положительно повлияли на свойства керамики, но в меньшей степени, чем добавка Y₂O₃. Наилучшими прочностными характеристиками (HV=7 ГПа, σ_{сж}=612 МПа) обладали образцы состава ПА +1% Y₂O₃ (табл. 7).

Таблица 7 – Свойства керамики, полученной на основе ПС Al/Al₂O₃ с различными добавками (T_{обжига}=1850°C в среде азота)

Параметры	Состав IA						Состав IIA					
	Без добавок	1% Y ₂ O ₃	2% Y ₂ O ₃	4% Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ +C	Y ₂ O ₃ +C + B ₂ O ₃	Без добавок	1% Y ₂ O ₃	2% Y ₂ O ₃	4% Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ +C	Y ₂ O ₃ +C + B ₂ O ₃
Водопоглощение, %	13	4	3	3	3	3	9	3	3	4	6	5
Открытая пористость, %	31	13	12	11	9	10	28	8	9	12	15	13
Отн.плотность, %	69	86	88	89	91	90	71	89	89	88	84	87
Прочность на сжатие, МПа	355	770	790	827	751	640	369	612	528	458	333	425
Микротвердость, ГПа	-	6	6	7	7	5	2	7	6	3	3	3

При спекании керамики на основе ПС Al/Al₂O₃ в среде азота при 1550-1850°C остаточный Al вступает во взаимодействие с азотом и переходит в AlN. Химическая реакция Al с азотом интенсифицирует процесс спекания керамики. Керамика на основе ПС Al/Al₂O₃ с высокой относительной плотностью и прочностью может быть получена при введении добавки Y₂O₃ или комплексных добавок на его основе при обжиге в азоте в азоте при 1850°C.

Пятая глава посвящена получению нитридсодержащих керамических материалов в системах «Ti-O-N» и «Ti-Al-O-N». Для синтеза керамической шихты горением были выбраны смеси: 60Ti/40TiO₂, 70Ti/30TiO₂/HP10Al, 30Al/70TiO₂, 70Ti/30Al₂O₃, фазовый состав ПС которых приведен на рис.14.

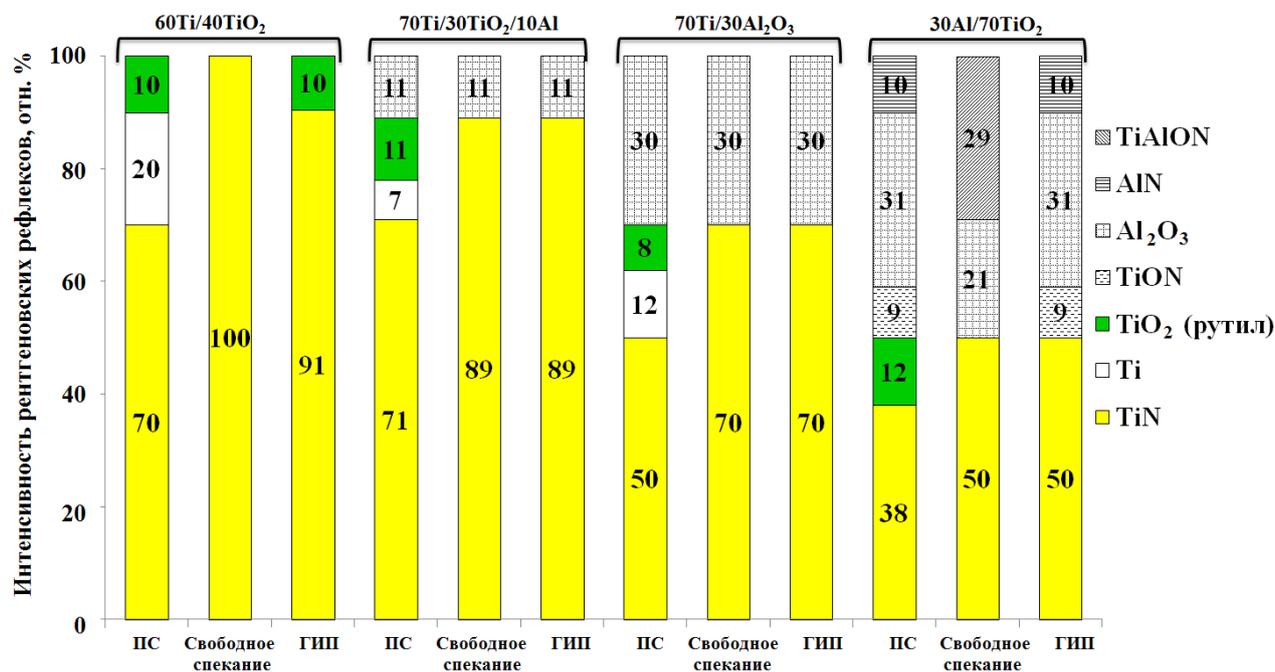


Рисунок 14 – Фазовый состав ПС титансодержащих смесей и керамики на их основе, полученной свободным спеканием (азот, 1850°C) и методом ГИП (аргон, 1550°C)

Керамические образцы на основе ПС титансодержащих смесей получали двумя способами: методом ГИП (аргон, 1550°C, 200 МПа, выдержка 15 мин) с

предварительной термической обработкой (азот, 1550°C, выдержка 1 ч); свободным спеканием (азот, 1850°C, выдержка 2 ч)

Фазовый состав керамики, полученной разными способами, несколько отличался, что связано с различной организацией процессов спекания при ГИП и при спекании в свободном состоянии. Для всех образцов не наблюдалось пиков металлов, а интенсивность пиков нитридов в образцах увеличилась по сравнению с ПС (рис.14).

Микроструктура полученной керамики (рис.15) характеризовалась низкой пористостью, равномерным распределением фаз и малозернистой структурой.

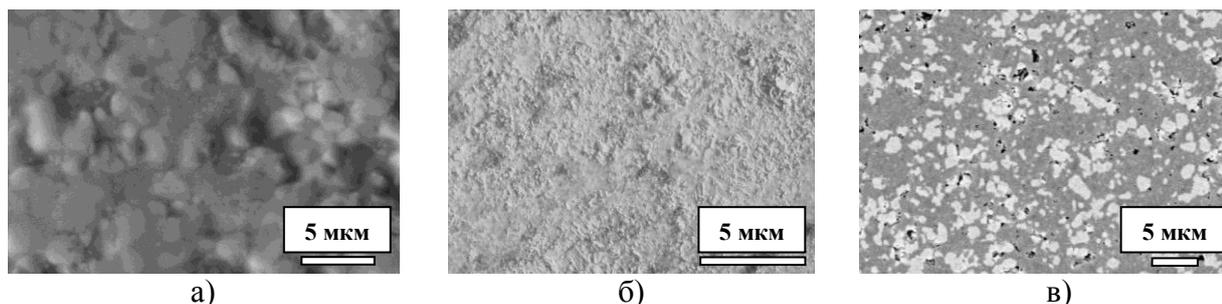


Рисунок 15 – Микроструктура керамики: а) свободное спекание (азот, 1850°C); б) метод ГИП (аргон, 1550°C); в) аналог – керамика 70TiN/30Al₂O₃, Технологический институт Карлсруэ, Германия

Из выбранных составов наилучшими прочностными характеристиками обладали образцы состава 70Ti/30TiO₂/10Al ($\sigma_{сж}$ =2200 МПа и HV=17,0 ГПа).

В табл. 8 приведены характеристики керамики, полученной в результате обжига при 1850°C в среде азота на основе ПС титансодержащих смесей. Наибольшую степень спекания имели образцы на основе ПС 70Ti/30TiO₂/10Al.

Таблица 8 – Свойства керамики на основе ПС «Ti-O-N» и «Ti-Al-O-N» (азот, 1850°C, 2 ч)

Параметр	Керамика на основе ПС								Аналог [2] НП TiN/ НП Al ₂ O ₃
	60Ti/40TiO ₂		70Ti/30TiO ₂ / 10Al		30Al/70TiO ₂		70Ti/30Al ₂ O ₃		
Условия спекания	ССп*	ГИП	ССп	ГИП	ССп	ГИП	ССп	ГИП	ГП**, 1550°C, 30 МПа, 60 мин, азот
Относительная плотность, %	92	98	96	99	92	97	90	95	99
Прочность на сжатие, МПа	690	990	957	2194	654	1566	564	720	600
Микротвердость, ГПа	8	10	9	17	6	16	7	15	16

* ССп – свободное спекание

** ГП – горячее прессование

Плотноспеченная керамика с высокими прочностными характеристиками на основе ПС систем 60Ti/40TiO₂, 70Ti/30TiO₂/10Al (Al сверх 100%), 30Al/70TiO₂, 70Ti/30Al₂O₃ может быть получена как горячим изостатическим прессованием в среде аргона, так и свободным спеканием в среде азота.

Технологическая схема получения композиционной керамики. На основе результатов исследований по синтезу и спеканию нитридсодержащих

материалов была разработана технологическая схема получения композиционной керамики на основе СВС-порошков (рис.16).



Рисунок 16 – Технологическая схема получения композиционной керамики на основе СВС-порошков

На стадии входного контроля определяется содержание основного вещества, дисперсность, насыпная плотность исходных материалов. Смешивание реагентов СВС производится в шаровой мельнице при соотношении количества материалов к количеству мелющих тел М:Ш=1:2, время смешивания 6-8 ч. Для систем «Al-O-N» и «Zr-O-N» необходимо введение добавок, активирующих процесс горения. Процесс СВС осуществляется сжиганием навески на воздухе на подложке (от 5 г до 20 кг) или конвейере (более 20 кг), для обеспечения теплоотвода используется стальная подложка или водяное охлаждение. Для более полного превращения реагентов СВС требуется обеспечение фильтрации воздуха, которая достигается геометрической формой навески и ее насыпной плотностью. Для системы «Zr-O-N» требуется закалка, которая может быть осуществлена гашением с помощью стальной пластины или валков (при использовании конвейера) через 20-60 с момента инициирования. Полученные в процессе СВС спеки подвергаются измельчению в шаровой мельнице М:Ш=1:3 (0,5-2 ч) или в планетарной мельнице М:Ш=1:3 (5-15 мин, 400-700 об/мин). Остаточный металл может быть переведен в нитрид путем термообработки СВС-порошков в среде азота при 1100-1550°C и выдержке 1-2 ч. Измельченные СВС-порошки смешиваются со спекающей добавкой и органической связкой, готовится пресс-порошок, из которого методом одноосного прессования при 300-450 МПа формируются изделия. Прессованные изделия на основе обогащенного или необогащенного СВС-порошка обжигаются в среде азота при 1850-1950°C и выдержке 1-5 ч. При получении керамики методом ГИП (аргон, 1550°C, 200 МПа, 15-20 мин) требуется предварительная термообработка в азоте. Конечный продукт подвергается контролю, при этом определяются плотность, микротвердость, прочность на изгиб/на сжатие, трещиностойкость и др.

Разработанная технология предполагает использование промышленных микронных порошков металлов в качестве реагентов СВС и воздуха в качестве азотирующего агента, что значительно снижает затраты на производство изделий. Согласно схеме (см. рис.16) в предложенной технологии получения компо-

На стадии входного контроля определяется содержание основного вещества, дисперсность, насыпная плотность исходных материалов. Смешивание реагентов СВС производится в шаровой мельнице при соотношении количества материалов к количеству мелющих тел М:Ш=1:2, время смешивания 6-8 ч. Для систем «Al-O-N» и «Zr-O-N» необходимо введение добавок, активирующих процесс горения. Процесс СВС осуществляется сжиганием навески на воздухе на подложке (от 5 г до 20 кг) или конвейере (более 20 кг), для обеспечения теплоотвода используется стальная подложка или водяное охлаждение. Для более полного превращения реагентов СВС требуется обеспечение фильтрации воздуха, которая дости-

зиционной керамики для получения СВС-порошков используется недорогое оборудование и не требуются значительные энергетические затраты.

Выводы

1) Выход ZrN в продуктах СВС сгорания порошка циркония в воздухе увеличивается на 10-15 % (до 42 %) при введении добавки 10-40 % нанопорошка ZrO₂ за счет создания «теплоизолирующей» оксидной прослойки между частицами металла, которая приводит к снижению теплопроводности смеси и менее интенсивному плавлению металла перед фронтом горения, что приводит к локализации выделяющегося тепла внутри частиц металла и повышению температуры горения на 50-100°С.

2) Добавка 2-3% Y₂O₃ оказывает активизирующее воздействие на процесс нитридообразования при горении смесей Zr/ZrO₂ на воздухе, увеличивая выход ZrN на 20-24% (до 66% ZrN в продуктах СВС горения 80Zr/20ZrO₂), за счет увеличения устойчивости ZrN к окислению, снижения скорости процесса и увеличения интервала времени нахождения в области высоких температур.

3) Регулирование длительности процесса горения смесей Zr/ZrO₂, Zr/ZrO₂/Y₂O₃ закалкой горящих образцов позволяет предотвратить окисление образовавшегося ZrN. Оптимальным временем горения для смесей Zr/ZrO₂ – 60 с, для смесей Zr/ZrO₂/Y₂O₃ – 30 с.

4) Получение композиционной керамики ZrN/ZrO₂ с высокими прочностными характеристиками (прочность на изгиб до 380 МПа, микротвердость до 18,7 ГПа, трещиностойкость до 5,7 МПа·м^{0,5}) возможно при введении добавки Y₂O₃ на стадии СВС в количестве до 2% при обжиге в азоте при 1850°С и выдержке 1 ч.

5) Максимальный выход AlN (до 37%) в СВС-порошках достигается при содержании в исходной смеси Al/Al₂O₃ микронного Al₂O₃ в количестве 30%. Максимальный выход Al₃O₃N (до 36%) – при содержании в исходной смеси Al/Al₂O₃ микронного Al₂O₃ в количестве 50%.

6) Добавка графита в количестве 5-7% позволяет повысить выход AlN до 42% и Al₃O₃N до 47% в продуктах СВС горения Al/Al₂O₃ за счет его реакции с кислородом воздуха.

7) Остаточный Al в продуктах сгорания выступает интенсификатором процесса спекания за счет его взаимодействия с азотом и образованием нитрида алюминия при обжиге. Керамика на основе продуктов сгорания обладала высокими прочностными характеристиками при низких показателях пористости 18% и водопоглощения 6%. При этом обогащение продуктов сгорания Al/Al₂O₃ путем термообработки в токе азота при 1100°С позволяет перевести весь остаточный Al в нитрид. Керамика на основе обогащенных продуктов сгорания не спекается при 1850°С, о чем свидетельствуют высокие значения пористости 21% и водопоглощения 8%.

8) Введение Y₂O₃, а также комплексных добавок Y₂O₃/C и Y₂O₃/C/B₂O₃ обеспечивает улучшение свойств керамики AlN/Al₃O₃N/A₂O₃ (относительная плотность 91%, микротвердость 9 ГПа) при обжиге в азоте при 1850°С и выдержке 4

ч, за счет образования жидкой фазы (эвтектики Y_2O_3 с Al_2O_3 и/или бората иттрия), восстановительных свойств графита.

Керамика на основе продуктов сгорания титансодержащих смесей может быть получена при спекании в среде азота при $1850^\circ C$ и выдержке 4 ч ($89TiN/11Al_2O_3$, относительная плотность 96%, микротвердость 9 ГПа) и горячим изостатическим прессованием в среде аргона при $1550^\circ C$, выдержке 15 мин и давлении 200 МПа с предварительной термической обработкой в среде азота при $1550^\circ C$ и выдержке 1 ч ($89TiN/11Al_2O_3$, относительная плотность 99%, микротвердость 17 ГПа).

Список цитируемой литературы

1. Патент РФ МПК №2455261 27.02.2012 C04B35/486, C04B35/58 Шихта для керамического материала на основе оксидов циркония и алюминия и нитрида циркония / Н.Н.Чумакова, О.В. Кузевич, И.Б. Пантелеев, С.С. Орданьян. Оpubл. 27.02.2012.
2. Li J., Gao L., Guo J. Mechanical properties and electrical conductivity of TiN- Al_2O_3 nanocomposites // J Eur Cer Soc. – V. 23, 2003. – P. 69-74.

Список публикаций

1. **Е.В. Чаплина**², Ю.И. Паутова, А.Г. Коротких, С.С. Ильенко, А.А. Громов. Исследование процессов получения композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «Zr-O-N» // Известия вузов. Физика. – Т. 55, № 5/2, 2012. – С. 234-239.
2. **Е.В. Чаплина**, Ю.И. Паутова, А.А. Дитц, А.А. Громов. Керамический материал из пресс-порошка, полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом нитрида титана в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. – № 4-5, 2012. – С. 27-32.
3. **Е.В. Чаплина**, А.А. Дитц, А.А. Громов, Н.А. Митина. Спекание оксинитридной керамики из шихты, полученной самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Известия вузов. Физика. – Т. 54, № 11/3, 2011. – С. 283-287.
4. A.A. Gromov, Yu.I. Pautova, A.M. Lider, A.G. Korotkikh, U. Teipel, **E.V. Chaplina**, T.I. Sigfusson. Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air // Powder Technology. – V. 214, Is. 2, 10 December 2011. – P. 229-236.
5. E.M. Popenko, A.A. Gromov, Yu.I. Pautova, **E.V. Chaplina**, H.J. Ritzhaupt-Kleissl. SEM-EDX Study of the Crystal Structure of the Condensed Combustion Products of the Aluminum Nanopowders Burned in the Air under the Different Pressures // Applied Surface Science. – V. 257, Is. 8, 1 February 2011. – P. 3641-3644.
6. Положительное решение по заявке на патент РФ МПК C01B 21/076 от 23.04.2012 №2012116353. Способ получения порошка нитрида титана / **Чаплина Е.В.**, Паутова Ю.И., Громов А.А.
7. **Е.В. Маликова**, А.А. Богаев, Ю.К. Непочатов. Свойства и микроструктура алюмооксидной керамики с различными добавками // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «КЕРАМСИБ 2012», Москва, 31 октября – 3 ноября 2012. – С. 64-65.
8. **Е.В. Чаплина**, Ю.К. Непочатов, к.т.н. А.А. Богаев, О.В. Медведко. Повышение физико-механических характеристик алюмооксидной керамики различными технологическими способами // Тезисы докладов XII Международной научно-практической «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», Москва, 18-19 октября. – С. 52.
9. **Е. Chaplina**, V. Mukhin, A. Bogaev. Ballistic Performance of Armour Ceramics on the Base of Alumina with Different Additives // Book of abstracts of the 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes; Miskolc-Lillafired, Hungary, 8-12 October, 2012. – P. 111.
10. E. Popenko, Yu. Pautova, **E. Chaplina**, A. Gromov. Morphological features of the condensed combustion products of burning system "nanoaluminium-air" // The 7th International Forum on Strategic Technology; Tomsk Polytechnic University, 17-21 September, 2012. – Vol. I. – P. 202-207.
11. **E.V. Chaplina**, V.V. Mukhin, A.A. Bogaev, O.V. Medvedko. Influence of complex additives on sintering temperature and mechanical properties of polycrystalline corundum // The 10th International Symposium on Ce-

² Здесь и далее прошу Чаплину считать Маликовой

ramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS, Dresden, Germany, 20-23 May, 2012. – P. 78-81.

12. **Е.В. Чаплина**, Ю.И. Паутова, А.А. Громов. Использование керамических СВС-порошков при реакционном спекании нитридсодержащей керамики системы «Al-O-N» [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 9-13 Апреля 2012. - Томск: ТПУ, 2012 - Т. 2 - С. 263-264 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

13. **Е.В. Чаплина**, А.А. Богаев, Ю.К. Непочатов, В.В. Мухин. Баллистическая эффективность бронекерамики на основе оксида алюминия с разными добавками [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 9-13 Апреля 2012. - Томск: ТПУ, 2012 - Т. 2 - С. 263-264 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

14. **E.V. Chaplina**, Yu.I. Pautova, A.A. Gromov, A.A. Ditts, A.B. Vorozhtsov, U. Teipel. Aluminum, zirconium and titanium combustion in air with nitrides stabilization in condensed combustion products International // International Conference «High Energy Materials: Performances and Civil applications», Association Aéronautique et Astronautique de France, La Rochelle, France, 3-4 October, 2011. – P.5-1 – 5-8.

15. **Е.В. Чаплина**, А.А. Дитц, А.А. Громов. Получение нитридсодержащих керамических материалов методом СВС на воздухе в системе «Al-O-N» // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 Мая 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - Т. 1 - С. 129-131.

16. **Е.В. Чаплина**, Ю.И. Паутова, А.А. Громов. Получение керамики методом ГИП в системах «Ti-O-N» и «Ti-Al-O-N» на основе СВС-порошков, полученных на воздухе [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 18-22 Апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 263-264 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

17. **Е.В. Чаплина**, Ю.И. Строкова, А.А. Громов. Получение керамических СВС-порошков на основе нитрида циркония методом сжигания в воздухе смесей состава Zr-ZrO₂ // Современные техника и технологии: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах - Томск, ТПУ, 12-16 апреля 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - С. 264-266.

18. **Е.В. Чаплина**, А.А. Громов. Получение керамических СВС-порошков на основе нитрида циркония методом сжигания в воздухе смесей состава Zr-ZrO₂ // XX Менделеевская конференция молодых ученых - Институт экологических проблем Севера УрО РАН, 26 апреля - 1 мая 2010. - Архангельск: АГТУ, 2010. - С. 77.

19. **Е.В. Чаплина**, М.Ю. Пономарёва, А.А. Громов. Исследование метода горячего прессования для получения нитридной керамики на основе продуктов сгорания в воздухе грубодисперсного порошка титана с добавками // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - С. 18-20.

20. **E.V. Chaplina**, Yu.I. Strokov, A.A. Gromov. Combustion of the «Zr-ZrO₂» Powdery Mixtures in Air // VI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». ТПУ, ТГАСУ, 26-29 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009. – С. 53-54.