**Неронов, Владимир Александрович.**

## Цикл исследований и разработок экстремальных процессов получения тугоплавких боридов и материалов на их основе : диссертация ... доктора технических наук в форме науч. докл. : 01.04.07. - Новосибирск, 1998. - 53 с.; 20х15 см.

## Оглавление диссертациидоктор технических наук в форме науч. докл. Неронов, Владимир Александрович

Актуальность проблемы. Ускорение научно-технического прогресса в значительной мере обеспечивается созданием новых материалов, способных работать в условиях высоких температур, скоростей, напряжений и обладающих сложным комплексом физико-химических и технических свойств. В создании новых и существенном улучшении традиционных материалов большую роль играют тугоплавкие соединения, среди которых важное место занимают бориды. Анализ работ в области боридов, выполненный автором в монографиях [1-5], показал, что возможности традиционных квазиравновесных процессов получения этих соединений, а также процессов их спекания оказались фактически исчерпанными.

Практическое достижение экстремальных значений давления, температур, скоростей, размеров реагентов и других физических параметров привело к развитию качественно новых - сильно неравновесных экстремальных процессов. В области тугоплавких соединений, боридов в частности, такими процессами являются плазмохимические, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), металлотермические и др. Меташютермические способы разработаны слабо, хотя обладают рядом известных достоинств [6-9] и в некоторых случаях не имеют альтернативы. Развитие физико-химических аспектов активированного спекания высокотемпературных соединений является и будет впредь актуальным.

Среди тугоплавких соединений особое место занимают бескислородные неметаллические соединения, образуемые легкими ер-элементами 3-5 групп периодической системы - бором, углеродом, азотом, кремнием и алюминием. Рис. 1 демонстрирует неоднозначность литературных данных о фазовых равновесиях в системах и тем самым подчеркивает их сложность. Наиболее изучены системы В - С, В - В - N. Соединения этих систем и сплавы на их основе успешно используются в химии и металлургии, машиностроении, инструментальной промышленности, электро- и Чдиотехнике, ракетной технике и других областях. К началу настоящей "/боты сведения о диаграмме состояния В - А1, числе и составе фаз, усло-лх их получения, свойствах были отрывочными и противоречивыми, -">тя бориды алюминия относятся к числу первых синтезированных со- 'инений бора с металлами (1857 г.) [1].

1000 2000 3000 4000 т,°с р-Т диаграмма нитрида бора BNrfBNs, BNK - гексагональная графито-подобная, гексагональная вюртцитная и кубическая сфалеритная модификации.

S1Be' т, с 2800 ' у .',/ ПГ / га» а» ж B,jC / / ' 7\л ' Ьг / /г LiCflie « i ---[ гД-А / /; [ lit/ г\* М

W/ ¿SL н / М 1 1 t.iii т, с 2600 Г

10 20 30 40 50 С, мае. % j 2450° 18.5 ^ i

1 1.9 9 ! ! в„< В4С

7 14 21 28 35 С, ат. %

Система В-С

SiB. SiB.

ТС --ТО ж+SiB / / t х + ат. % 1300 si

Система B-Si

Рис. 1. Неметаллические соединения в двойных системах, образованных бором, углеродом, азотом, кремнием и алюминием; некоторые варианты диаграмм состояния по литературным данным [2, 3, 5].

50 С. ат. 7:

Сложившаяся противоречивая ситуация - практическая значимость боридов алюминия (высокая твердость, малая плотность, большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, полупроводниковые и др. ценные свойства) и их недостаточная изученность - обусловлена отсутствием до последнего времени чистых образцов бора, высокой реакционной способностью В и А1, сложностью идентификации образуемых этими и примесными элементами фаз, а также технологическими и методическими трудностями.

В свете изложенного в качестве основного объекта исследования была выбрана система В - А1. Не ослабевающий интерес к этой системе подтверждают международные симпозиумы по бору, боридам и родственным соединениям.

Что касается систем В - С и В - 81, несмотря на большое количество работ, вопрос о числе и составе фаз и, следовательно, фазовых равновесиях в этих системах постоянно дискутируется.

Пробелом в исследовании таких экстремальных процессов синтеза тугоплавких соединений, как СВС, является слабая изученность механизма взаимодействия компонентов. Знание этого механизма позволяет не только грамотно подойти к решению технологических вопросов синтеза и спекания, но и в определенных случаях сделать обоснованное заключение о существовании тех или иных спорных фаз.

Главное внимание было сосредоточено на металлотермических процессах получения соединений и сплавов, а также СВС. Приведены результаты технологических исследований получения ультрадисперсных порошков конгруэнтно плавящихся высокотемпературных соединений- ди-боридов титана и циркония - в плазме.

Работа выполнялась в соответствии с плановыми заданиями по проблеме "Создать и освоить прогрессивные технологические процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и оборудования для производства тугоплавких неорганических соединений, материалов и изделий на их основе" (Распоряжение Президиума АН СССР № 10103-289 от 24.02.82), по планам подпрограммы "Научные основы создания новых материалов с заданным комплексом свойств и разработка технологии их получения" научно-технической программы государственного значения "Сибирь" (Постановление Государственного Комитета СССР по Науке и Технике и Президиума АН СССР № 385/96 от 13.07.84), темой 10.3.2.5 "Разработка керамических композиционных материалов на основе додекаборида алюминия" Программы СО РАН "Новые материалы и вещества - основа создания нового поколения техники, технологии и решения социальных задач" (Постановление Президиума СО АН СССР № 579 от 25.12.89), спецзаданиями директивных органов (тема "Гипотеза" и ДР-)

Основная цель работы заключалась в экспериментально-теоретическом анализе систем с участием тугоплавких неметаллических боридов, разработке научных основ и технологии синтеза боридов в экстремальных условиях, материалов на их основе и оценке перспектив применения в новой технике (наиболее детально на примере системы бор -алюминий). В связи с этим основное внимание было сосредоточено на:

• обобщении литературных и собственных данных по боридным системам, в частности по системам В - А1, В - С, В - Si, В - N;

• изучении физико-химических закономерностей металлотермиче-ского синтеза боридов;

• исследовании воздействия экстремальных условий на процессы спекания (на модельных системах, включая системы, образующие бори-ды); комплексном изучении свойств материалов.

Научная новизна. В исследованиях автора:

1. Критически обобщены и систематизированы сведения о кристаллической структуре, свойствах и методах получения неметаллических боридов - соединениях бора с алюминием, углеродом, кремнием и азотом. Приведены наиболее достоверные диаграммы состояния бинарных систем. Обобщены сведения о сложных системах с участием неметаллических боридов и материалах на их основе. Рассмотрены методы получения изделий из боридов, описаны важнейшие области их применения. Сказанное отражено в монографиях [1-5].

2. Изучены условия образования фаз в системе бор - алюминий. Показано, что в системе существуют два борида: А1В2и а-А1В12. Соединения со структурой А1В10, Р-А1В12, и, вероятно, у-А1В12, описанные в литературе рядом исследователей как двойные, образуются в присутствии третьих элементов (углерода, кремния, РЗМ и др.) и представляют, таким образом, тройные фазы.

3. На основании экспериментальных и литературных данных предложена диаграмма состояния системы бор - алюминий.

4. Обоснован способ алюминотермического получения боридов алюминия. Впервые систематически исследованы физико-химические закономерности процесса алюминотермического восстановления борного ангидрида, борсодержащих минералов (бура, иниоит, улексит, колеманит, гидроборацит, ашарит) и нитрида бора. Оценено влияние на процесс не только отдельных факторов — природы подогревающих добавок, плотности, начальной температуры и массы шихты, соотношения и крупности компонентов и др. - но и их совместное воздействие. Разработаны научные основы синтеза. Варианты синтеза защищены авторскими свидетельствами [10,11] и серией закрытых авторских свидетельств.

5. Предложена модификация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза - синтез химических соединений, теплота образования которых из элементов недостаточна для осуществления СВС при обычных температурах (независимо и одновременно с учеными Томска и Москвы [12]). Изучен механизм взаимодействия компонентов- порошков бора и металла - в процессах СВС тугоплавких боридов. Показана существенная роль жидкой фазы.

6. Рассмотрены особенности процессов спекания в экстремальных условиях нагрева и предварительной механической обработки порошков. Показана роль химических превращений в процессах спекания. Положено начало новому научно-техническому направлению в процессах спекания -спеканию тугоплавких соединений в мощном пучке ускоренных электронов. видит в том, что:

1. Написанные автором книги используются отечественными и зарубежными специалистами-материаловедами с целью направленного поиска материалов с перспективными свойствами.

2. Результаты и обобщения настоящей работы:

• используются в ВУЗах и НИИ при подготовке специалистов-материаловедов ;

• вошли в справочные издания: Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. - М.Металлургия, 1976; Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ, изд. под ред. Косолаповой Т.Я. - М.:Металлургия, 1986; Handbook of high - temperature compounds: properties, production, applications/Ed. T.Ya. Kosolapova. - New York, Washington, Philadelphia, London: Hemisphere Publ. Corp., 1990; Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник. М.:Металлургия, 1990; Энциклопедия неорганических материалов, тома 1 и 2. Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977; Подерган В.А. Металлотермические системы. М.:Метал-лургия, 1992;

• освещены в монографической литературе: Самсонов Г.В., Перми-новВ.П. Магниетермия. М.Металлургия, 1971; Ковальченко М.С., Огородников В.В., Роговой Ю.И. и др. Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М.: Атомиздат, 1979; Гордиенко С.П., ФеночкаБ.В., ВиксманГ.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова Думка, 1979; Болгар A.C., Литвиненко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова Думка, 1980; Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Кур-дюмов A.B. и др. Сверхтвердые материалы. Киев: Наукова Думка, 1980;

КузьмаЮ.Б. Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983; Косо-лапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.'Металлургия, 1985; Кислый П.С., Боднарук H.H., Боровинская М.С. и др. Керметы. Киев: Наукова Думка, 1985; Кислый П.С., Боднарук Н.И., Горичок Я.О. и др. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов. Киев: Наукова Думка, 1986; Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Б.Л.Грабчук. Карбид бора. Киев: Наукова Думка, 1988; Голикова O.A., Саматов С. Бор и его полупроводниковые соединения. Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1982 и др.

3. Проведенные автором исследования, в частности в области боридов, послужили теоретическим и практическим обоснованием постановки в ряде научных центров соответствующих работ, в том числе совместных, что привело к подготовке квалифицированных кадров, созданию новых материалов с уникальным комплексом свойств, организации их производства. Разработки защищены 15 авторскими свидетельствами на изобретения.

На защиту выносятся следующие результаты:

1. Обобщение и систематизация сведений о неметаллических высокотемпературных боридах и материалах на их основе.

2. Как итог теоретических и прикладных работ автора - расширение и интенсификация в научных центрах бывшего СССР исследований одной из важнейших, сложной и малоизученной борсодержащей системы - системы бор - алюминий, которые привели к фундаментальным результатам в широком спектре направлений: моно- и поликристаллы, дисперсные (безразмольные) порошки, композиционные материалы, свойства, области применения.

3. Результаты исследования природы и условий образования фаз в системе бор - алюминий. Диаграмма состояния этой системы.

4. Научные основы металлотермического синтеза боридов. Новые алюминотермические способы и принципы синтеза додекаборида алюминия, как наиболее эффективные, обеспечивающие производительность и техническую чистоту продукта. Технологии синтеза.

5. Общие закономерности и представления о механизме процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких боридов. Модификация СВС, обеспечивающая получение низкоэнталь-пийных химических соединений.

6. Цикл работ, которые положили начало новому научно-техническому направлению, - спекание тугоплавких соединений в мощном пучке ускоренных электронов.

Основной объем экспериментальных и теоретических исследований физико-химических закономерностей синтеза боридов, фазовых равновесий в системах выполнен диссертантом лично.

Часть работ выполнена на основе хоздоговоров, договоров о сотрудничестве и личных творческих связей автора. При этом автору принадлежит постановка задач исследований, а также непосредственное участие в создании опытных установок, проведении экспериментов, обработке результатов и подготовке публикаций. ставлены: