Федеральное государственное автономного образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Шишкин Роман Александрович

Разработка и реализация на модельной установке технологии получения нитрида алюминия газофазным способом

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Бекетов Аскольд Рафаилович

Екатеринбург – 2018

Оглавление

Введение 5

Глава 1. Методы синтеза нитрида алюминия и его применение 13

1.1 Методы получения нитрида алюминия 13

1.1.1 Карботермическое восстановление 13

1.1.2 Прямое азотирование 18

1.1.3 Химическое осаждение из газовой фазы 20

1.1.4 Другие методы получения нитрида алюминия 31

1.2 Перспективные сферы применения 32

Выводы к главе 1, постановка цели и задач 33

Глава 2. Исходные материалы, методы исследования и методология работы35

2.1 Исходные материалы 35

2.2 Методика определения размера частиц 40

2.2.1 Метод динамического рассеяния света 40

2.2.2 Метод электронной сканирующей микроскопии 41

2.3 Методика определения содержания кислорода 41

2.4 Методика определения содержания углерода 43

2.5 Методика исследования состава 44

2.5.1 Инфракрасная спектроскопия 44

2.5.2 Рентгенофазовый анализ 44

2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ 45

2.7 Методология работы 46

Выводы к главе 2 47

Глава 3. Моделирование реакций получения нитрида алюминия 48

3.1 Влияние отдельных фазовых примесей на состав AlN 51

3.2 Возможность добавки фторидов редкоземельных металлов 54

3.3 Исследование механизма образования AlN газофазным способом 56

Выводы к главе 3 59

Глава 4. Разработка технологии получения нитрида алюминия газофазным способом на модельной установке 60

4.1 Описание модельной установки 63

4.2 Постановка задач математического моделирования 67

4.3 Результаты численного моделирования 71

4.3.1 Укрупненный материальный баланс химических реакций и массообменных процессов 71

4.3.2 Узел образования монофторида алюминия 74

4.3.3 Узел образования нитрида алюминия 81

4.3.4 Гидравлическое сопротивление реакционной камеры 86

4.4 Исследование скорости сублимации трифторида алюминия 87

4.5 Методика подготовки и проведения экспериментов 90

4.6 Исследование технологических параметров синтеза 91

4.6.1 Исследование влияния мольного соотношения Al и AlF_3 91

4.6.2 Исследование влияния температуры 93

4.6.3 Зависимость расхода азота от площади испаряющей поверхности. 97

4.6.4 Влияние размера частиц алюминия 101

4.6.5 Влияние газового потока на зону конденсации AlF_3 101

4.6.6 Влияние добавки трифторида иттрия 102

4.6.7 Материальный баланс 105

4.7 Обсуждение газофазной технологии получения AlN 106

4.8 Исследование состава и строения образцов нитрида алюминия..... 109

Выводы к главе 4 111

Глава 5. Разработка и исследование физико-химических свойств композиционных материалов на основе нитрида алюминия 114

5.1 Модели теплопроводности композиционных материалов..... 115

5.1.1 Модель Максвелл-Гарнетта 116

5.1.2 Асимметричная модель Бругеммана..... 117

5.1.3 Модель Хэмилтон-Кроссера 118

5.1.4 Модель Ченг-Вачона..... 118

5.2 Прибор для измерения теплопроводности..... 122

5.3 Технология изготовления композиционного материала 124

5.4 Исследование теплопроводности композиционного материала 127

5.4.1 Исследование степени наполнения термопаст..... 127

5.4.2 Исследование модификаторов теплопроводных паст..... 130

5.5 Исследование термической стабильности термопаст 134

5.6 Исследование электро-физических свойств теплопроводных паст .. 135

5.7 Исследование адгезионных свойств термопаст 137

Выводы к главе 5. 139

Заключение 140

Список литературы 143

Приложение Акт внедрения результатов НИР АО «Уралэлемент» 160

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Благодаря своим отличным физико-химическим свойствам, таким как: высокая теплопроводность – до 258 Вт/(м·К) для поликристаллического материала и до 319 Вт/(м·К) – в монокристалле, низкое значение коэффициента термического линейного расширения ($4{,}6 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ при 293 – 773 К), высокий показатель твердости (9 по шкале Мооса), устойчивость при нагреве до 2400 К в инертной среде (окисление на воздухе начинается около 1200 К) и высокая устойчивость к термоударам, высокое удельное электрическое сопротивление (10^{13} Ом·см), относительная диэлектрическая проницаемость (8,8), коррозионная и эрозионная стойкость во многих агрессивных средах (например, в расплавах металлов и их солей) нитрид алюминия является перспективным керамическим материалом [1-13].

Очевидно, что свойства конечных изделий напрямую зависят от параметров исходного материала. Так как изделия из нитрида алюминия получают методами порошковой металлургии, то качество порошкообразного нитрида алюминия в значительной степени влияет на свойства получаемого продукта. Важнейший параметр порошкообразного нитрида алюминия – его химическая чистота, поскольку наличие примесей кислорода и углерода, концентрирующихся на границах зёрен в несколько раз снижает наиболее ценное свойство нитрида алюминия – теплопроводность. Даже небольшое содержание примесей в пределах 0,1 – 0,5% может существенно снизить теплопроводность спечённого материала. Поэтому многие учёные на протяжении более чем 30 лет решают задачу получения особо чистого нитрида алюминия.

Сегодня проблема изменилась, ведь химическая чистота должна в первую очередь соответствовать технико-экономическим показателям. Поэтому требования к физико-химическим свойствам получаемого нитрида алюминия формулируются напрямую областью его применения.

В последние годы вместе с совершенствованием способа получения нитрида алюминия значительно расширяются области его применения. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам он может использоваться в электротехнике, электронике, металлургии, космическом и авиационном машиностроении, химической и атомной промышленности. А при достижении приемлемой себестоимости изготовления, AlN может быть применён в чистом (спечённом) виде, как футеровочный материал электролизных ванн, резервуаров, тиглей для получения алюминия, олова, галлия, стекла; футеровочный материал для элементов атомного реактора и др., а также в качестве наполнителя для теплопроводных электроизоляционных композиционных материалов, используемых в изготовлении радиаторов, термопаст и пр. При этом основное его свойство, которому ищут новые применения исследователи – теплопроводность наряду с высоким электросопротивлением.

Способы получения порошкообразного нитрида алюминия можно разделить на 6 основных групп [1-3], а именно:

1) восстановление оксида алюминия в контакте с азотом или азотсодержащим веществом;

2) взаимодействие алюминия в жидкой, или в газовой фазе в виде паров, с газообразными азотом или азотсодержащими соединениями;

3) взаимодействие в газовой фазе легколетучих неорганических соединений алюминия с азотом или азотсодержащими газами;

4) взаимодействие неорганических соединений алюминия с азотсодержащими органическими соединениями;

5) взаимодействие органических соединений, содержащих алюминий, с азотсодержащими органическими соединениями или азотом;

6) комбинированные методы получения AlN.

Промышленными из них на данный момент являются лишь первые два: карботермическое восстановление и прямое азотирование. Но они не лишены недостатков, так карботермическое восстановление проводится при высоких

температурах (более 1500°С), что обусловливает высокие энергозатраты, использование оксида алюминия в качестве сырья не позволяет избежать остаточного кислорода в полученном порошке AlN, обжиг при 650 – 700°С в атмосфере воздуха для удаления избыточного углерода способствует дополнительному загрязнению кислородом из атмосферы порошка нитрида алюминия. Недостатком прямого азотирования в первую очередь является низкий выход реакции вследствие образования плотной нитридной плёнки на поверхности алюминия. Загрязнение порошка AlN непрореагировавшим алюминием и оксидной плёнкой (на исходном порошке алюминия) не позволяет достичь высокой чистотой нитрида алюминия.

Наиболее перспективным методом синтеза нитрида алюминия является химическое осаждение из газовой фазы (группа способов 3) [1-3]. Разрабатываемый в рамках настоящей работы способ, основанный на реакции рафинирования металлического алюминия, представляет собой взаимодействие паров трифторида алюминия с расплавом металлического алюминия с образованием монофторида алюминия, который активно реагирует с азотом с образованием нитрида алюминия.

Химическое осаждение из газовой фазы, как показано в реакциях 1 и 2 основано на реакции рафинирования металлического алюминия, что позволяет получить нитрид алюминия высокой чистоты.

$$AlF_{3(г)} + 2Al_{(ж)} = 3AlF_{(г)} \quad (1)$$

$$3AlF_{(г)} + N_{2(г)} = 2AlN + AlF_{3(г)} \quad (2)$$

Особенно важными являются вопросы химических процессов в газах при синтезе нитрида алюминия химическим осаждением из газовой фазы.

Цель настоящей работы – разработка технологии газофазного синтеза нитрида алюминия, теоретических и экспериментальных положений для выбора технологических параметров модельной установки для получения нитрида алюминия, изучение физико-химических свойств AlN и разработка на его основе теплопроводного композиционного материала перспективного для внедрения на предприятиях электронной промышленности России.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- Выполнение научно-технических расчетов необходимых для проектирования модельной установки.
- Изготовление модельной установки для получения нитрида алюминия.
- Исследование технологических параметров модельной установки для получения нитрида алюминия.
- Исследование кинетических параметров процесса и отработка технологических режимов для газофазного способа получения нитрида алюминия в модельной установке.
- Определение оптимальных технологических параметров: продолжительности и температуре процесса, общего давления газовой смеси в реакционной камере, скорости подачи газообразных азота и аргона для получения нитрида алюминия.
- Предположение механизма газофазного получения нитрида алюминия при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота.
- Разработка и исследование физико-химических свойств теплопроводного композиционного материала на основе нитрида алюминия.

Научная новизна

1. Установлено влияние технологических параметров газофазного синтеза нитрида алюминия на модельной установке на выход нитрида алюминия: оптимальные технологические параметры синтеза при которых химическая чистота нитрида алюминия составляет не менее 99,09%: давление в реакционной камере 8 мм рт. столба, температура 1000 °C, мольное соотношение $Al:AlF_3$ 1:1, масса шихты 433,8 г, продолжительность процесса 2 часа, скорость подачи азота не менее 0,226 л·мин/дм^3.

2. Исходя из термодинамических предпосылок предложен механизм образования частиц нитрида алюминия в газовой фазе, заключающийся в формировании аддитивного соединения $AlFN_2$ и его последующее взаимодействия с монофторидом алюминия, продуктом которого является $Al_2F_2N_2$, подвергающийся последующему пиролизу с образованием нитрида алюминия.
3. Впервые установлен механизм воздействия добавок трифторида иттрия на синтез нитрида алюминия: происходит совместная сублимация AlF_3 и YF_3 и совместное осаждение нитрида алюминия и трифторида иттрия.
4. Установлен перколяционный эффект, выраженный в резком увеличении теплопроводности композиционного материала при введении игольчатого кремния (5 мас. %) в качестве модификатора в теплопроводную пасту на основе нитрида алюминия.

Теоретическая и практическая значимость

Получены новые данные по кинетике и механизму газофазного способа получения AlN в модельной установке, что является научно-технической предпосылкой для создания промышленной технологии синтеза.

Сформулированы предположения о механизме образования частиц нитрида алюминия в газовой фазе, при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия с газообразным азотом.

Спроектирована и изготовлена модельная установка и определены параметры технологии, которая позволяет получать в количестве до 500 г за 1 технологический цикл, что может являться основой для создания нового высокотехнологичного производства передовой технической керамики.

Разработанные теплопроводные композиционные материалы на основе нитрида алюминия с повышенными теплофизическими свойствами могут использоваться в ряде динамично развивающихся и критически важных отраслей промышленности, таких как: электроника, светотехника, электротехника, космическое машиностроение, приборостроение.

Термопасты с нитридом алюминия в качестве наполнителя обладают высоким значением напряжения пробоя – 51,7 кВ; высокой адгезией к меди и алюминию (угол смачивания 39° и 42° соответственно), высокой термической стойкостью 150 – 400 °С, а также теплопроводностью не менее 1,130±0,056 Вт/(м·К), что на 40% больше, чем у промышленно используемой термопасты КПТ-8.

Методология работы

Методологической основой диссертационной работы послужило исследование газофазной технологии синтеза порошкообразного нитрида алюминия на модельной установке, а также его применение в качестве наполнителя композиционных материалов для электронной промышленности. Объектом исследования является технология получения нитрида алюминия в условиях низких давлений, что связано с интенсификацией процессов образования монофторида алюминия для увеличения производительности технологии. Изменение таких параметров, как мольное соотношение алюминия к трифториду алюминия, температура, расход азота, продолжительность процесса позволяет влиять на выход AlN, таким образом позволяя синтезировать материал с требуемыми свойствами для дальнейшего применения в качестве основы теплопроводных паст.

Методы исследования

Для изучения размеров частиц использовались методы динамического рассеяния света и электронной сканирующей микроскопии. Исследование состава материалов производился с помощью метода восстановительного плавления и сжигания при высокой температуре с последующей регистрацией ИК-спектра, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа. Исследование кинетических характеристик процессов, протекающих в образцах и их термоустойчивости вели с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Термодинамический анализ проводился на программе HSC 8 для расчета фазового состава и возможных реакций в процессе синтеза.

Положения, выносимые на защиту

1. Производительность газофазной технологии получения нитрида алюминия составляет 150 г за 1 технологический цикл при 1000 °С, общем давлении в системе 8 мм рт. столба и расходе азота 0,226 л·мин/дм^3, длительности синтеза 120 минут, массе шихты 433,8 г.
2. Добавки трифторида иттрия в количестве 3,5 массовых % при газофазном синтезе совместно осаждаются с нитридом алюминия при давлении 8 мм рт. столба и температуре не менее 1000 °С.
3. Введение не менее 5 массовых % игольчатого модификатора в виде металлического кремния приводит вследствие перколяционного эффекта к резкому увеличению теплопроводности композиционных материалов на 15%.

Степень достоверности результатов исследования

Полученные автором данные по проектированию реакционной камеры модельной установки и проведению термодинамического анализа были получены с использованием специализированного программного обеспечения. Все результаты настоящей диссертационной работы подтверждены, как анализом научной и научно-технической литературы, так и экспериментальными данными. Достоверность полученных экспериментальных значений подтверждается исследованием физико-химических свойств продуктов стандартными и современными методами.

Апробация работы

Диссертация и ее отдельные части обсуждались на XX Менделеевском съезде (г. Екатеринбург, 26 – 30 сентября, 2016 г.), Третьей Международной молодёжной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» ФТИ-2016 (г. Екатеринбург, 16 – 20 мая, 2016 г.), XXVI Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 26 – 28 апреля, 2016 г.), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 5 – 9 октября, 2015 г.), Всероссийской научной

конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Уде, 29 июня – 5 июля, 2015 г.), XXXV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии, посвящённой 70-летию победы (г. Миасс 16 – 18 июня, 2015 г.).

Работа выполнена с использованием результатов ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение № 14.578.21.0200 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0200).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 44 научных работы, в которых отражены основные положения диссертации, в том числе 10 статей, опубликовано в зарубежных и ведущих отечественных рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК. Получено 4 патента Российской Федерации.

Личный вклад автора

В настоящей диссертации представлены теоретические расчеты и результаты исследований, выполненные непосредственно автором или при его личном участии. Автором была поставлена цель выполнения работы, задачи необходимые для достижения заданной цели, теоретические и экспериментальные исследования, обобщение, анализ, систематизация и обсуждение полученных данных и результатов. Прикладные результаты и их последующее внедрение было выполнено непосредственно автором.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, приложений и списка использованных источников, включающего 146 наименований. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 16 таблиц, 1 приложение.

Глава 1. Методы синтеза нитрида алюминия и его применение

1.1 Методы получения нитрида алюминия

1.1.1 Карботермическое восстановление

Наиболее распространённый химизм процесса карботермического восстановления можно выразить следующей реакцией:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2^{(г)} = 2AlN + 3CO^{(г)} \quad (1.1)$$

Карботермическое восстановление, как правило, проводится при температурах 1500 – 1800°C с добавкой 1-5% фтористого кальция (CaF_2) в течение 2-3 часов с давлением азота 0,1 МПа (ток азота 0,5 – 3 л/мин). После чего избыток углерода удаляется отжигом при температурах 650 – 700°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха.

Получаемые частицы нитрида алюминия, чистого в пределах рентгенофазового анализа, имеют сферическую форму со средним размером частиц от 0,5 до 8 мкм.

Основная решаемая исследователями задача – повышение чистоты готового нитрида алюминия. Для её достижения используются разные методы. Наиболее распространёнными являются:

- Использование порошка соединения редкоземельного [14-22] или щелочноземельного [22-24] металла. Широкое применение нашли добавки оксида иттрия (Y_2O_3) и фторида кальция (CaF_2), связывающие примеси оксида алюминия (Al_2O_3) в следующие соединения: $Al_5Y_3O_9$, $CaAl_{12}O_{19}$, $CaYAl_3O_7$ [21, 22], удаляя тем самым оксидные плёнки с поверхности нитрида алюминия, предотвращая рассеяние фононов на поверхности границ зёрен, ведущее к снижению теплопроводности поликристаллического материала. Следует отметить, что добавки оксида иттрия и фторида кальция благоприятно

сказываются на уменьшении размеров частиц синтезируемого нитрида алюминия, вплоть до 0,5 мкм [21].

- Интенсификация восстановления оксида алюминия за счёт увеличения поверхности твёрдофазной реакции оксид алюминия – углерод [21, 22, 25-27] и содержания более реакционноспособной γ-Al_2O_3 модификации [26, 27, 29, 39] также приводит к увеличению чистоты нитрида алюминия. Измельчение шихты в шаровой или планетарной мельнице [21, 22, 25, 34-38], синтез оксида алюминия методом золь-гель [28, 29] или сжиганием [26, 27] позволяют значительно снизить размер исходного оксида алюминия, тем самым не только увеличивая степень завершения реакции, но и снижая температуру получения нитрида алюминия до 1300 – 1600 °C.

Для увеличения степени завершения реакции исследователи прибегают к более реакционноспособным источникам азота, таким как меламин [40] или аммиак [41]. Азотсодержащий газ продувается через реакционную зону, выполненную в форме трубки, где происходит одна из следующих реакций:

$$Al_2O_3 + 3HCN^{(г)} = 2AlN_{(тв)} + 3CO^{(г)} + 3/2H_2^{(г)} + 1/2N_2^{(г)}\ . \qquad (1.2)$$

$$Al_2O_3 + 2NH_3^{(г)} + C_3H_8^{(г)} = 2AlN + 3CO^{(г)} + 7H_2^{(г).} \qquad (1.3)$$

Температура подаваемых газов устанавливается на уровне 300°C. Молярное соотношение азотсодержащих газов к оксиду алюминия составляет не менее 6:1. Однако использование меламина или аммиака не позволяют достаточно снизить температуру протекания реакции.

Одним из основных недостатков карботермического восстановления является необходимость удаления избыточного углерода, непрореагировавшего в процессе синтеза. Так, нитрид алюминия, с примесью углерода обжигается в атмосфере воздуха при температурах 650 – 700°C в течение 2 часов, что неблагоприятно влияет на размер частиц нитрида

алюминия и на содержание кислорода в готовом продукте. С целью исключения процесса обжига, было предложено использовать углеродсодержащий газ, например, метан [42], в качестве восстановителя. Восстановление оксида алюминия метаном представлено в реакции 1.4.

$$Al_2O_3 + 3CH_4^{(г)} + N_2^{(г)} = 2AlN + 6H_2^{(г)} + 3CO^{(г)} \quad (1.4)$$

Было показано [42], что использование каталогизаторов (железа и никеля) позволяет активировать поверхность оксида алюминия, таким образом, металлические частицы образуют центры кристаллизации для углеродных нитей. Использование метана с добавками металлического никеля к оксиду алюминия позволило лучше распределить углерод, образованный в процессе разложения CH_4, на поверхности Al_2O_3, тем самым значительно увеличив скорость восстановления, а значит и всей карботермической реакции.

Перспективным направлением исследований, направленных в первую очередь на снижение затрат на производство нитрида алюминия, является использование микроволнового излучения [43-47]. В качестве исходных материалов [45] предлагается использовать мочевину, нитрат натрия и глюкозу. Мольное отношение мочевины к нитрату алюминия и глюкозы к нитрату алюминия 1,56 и 1,04 соответственно. Девятиводный нитрат алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), мочевина ($CO(NH_2)_2$) и глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) растворяются в дистиллированной воде; путём испарения при температуре около 100°C образуется гелеобразная масса, после дальнейшего нагревания масса раздувается и испускает большое количество газов. В результате получается пенистая смесь оксида алюминия с углеродом (прекурсор). Пена загружается в графитовую лодочку и помещается в реакционную камеру, продуваемую азотом со скоростью 3 л/мин. Прекурсор нагревается за счёт микроволнового излучения мощностью 3 кВт, частотой 2,4 ГГц до температур 1200 – 1500°C, измеренных пирометром. Скорость нагрева до

1000°C составила 30 минут, до 1500°C – 55 минут. Время выдержки – 120 минут. Оставшийся углерод выжигался в муфельной печи в атмосфере воздуха в течение 2 часов при температуре 700°C. Полученный нитрид алюминия, при температурах более 1300°C – чистый в пределах РФА. Размер сферических частиц нитрида алюминия, полученного при 1300°C – 70 нм, при 1500°C – 100 – 110 нм. Похожие результаты были получены при покрытии углеродных нанотрубок оксидом алюминия в атмосфере аммиака или азота, с получением нановолокон из нитрида алюминия [46]. Стоит отметить, что основной нагрев при карботермическом восстановлении оксида алюминия посредством микроволнового излучения происходит за счёт быстрого нагрева графита [47] (в течение 1,75 минут нагревается до 1073°C).

Одно из технологических решений по снижению затрат на производство нитрида алюминия – проведение восстановления оксида алюминия в режиме СВС [48, 49]. В качестве исходных материалов были использованы: α-Al_2O_3 (99,9%, средний размер частиц 0,2 – 0,3 мкм) и магниевая пудра (99%, размер частиц 50 – 200 мкм); NH_4Cl (99%) – для увеличения концентрации азота внутри реакционной таблетки и для контролирования температуры горения. Для экспериментов использовалась следующая шихта: Al_2O_3+(3,5+0.5k) Mg+kNH_4Cl (где k – мольное количество хлорида аммония); k варьировалась от 2 до 6 моль.

Шихта была получена путём смешивания исходных компонентов в керамической ступке в течение 30 минут и мягкого компактирования в бумажную чашку. 2-3 г порошка титана насыпалось сверху шихты, в качестве инициатора реакции. Нагрев и инициирование реакции проводились путём пропускания электрического тока через нихромовую проволоку. Давление азота в реакционной камере устанавливалось на уровне 2,5 МПа для поддержания стабильного горения.

После синтеза поверхностный слой (1-2 мм) механически убирался, остальной образец помещался в дистиллированную воду на 10-20 минут для

удаления хлорида магния, после чего промывался тёплым раствором соляной кислоты (20%) для удаления оксида магния. Промытый порошок нитрида алюминия помещался на бумажный фильтр и промывался до нейтрального pH. После чего AlN обрабатывался ультразвуком в ацетоне в течение 5-10 минут и сушился в вакууме при температурах 80 – 100°C.

Полученный нитрид алюминия содержал 2,5 – 4,8% кислорода и 2,47 – 3,6% магния. Удельная поверхность 7,9 – 20,8 $м^2/г$ (размер частиц от 60 до 250 нм).

Новым направлением синтеза нитрида алюминия, путём восстановления из оксида является проведение экзотермических реакций при низких температурах в автоклавах [50, 51]. Химизм процесса заключается в восстановлении оксида металла магнием и его реакции с азидом натрия (NaN_3). Каталитическими добавками могут являться сера [50] или кристаллический йод [51]. Предложенный химизм реакции может быть записан согласно уравнению:

$$Al_2O_3 + 3Mg + 8NaN_3 + 8S + 8Na = 2AlN + 3MgO + 8Na_2S + 11N_2^{(г)} + Q \quad (1.5)$$

Примесные компоненты (оксид магния, сульфид натрия) удаляются путём промывания чистым спиртом, дистиллированной водой и соляной кислотой (0,5 М). Полученные порошки, являются чистыми в пределах РФА, имеют волокнистую структуру с диаметром 50 – 100 нм и длиной до нескольких мкм.

Наряду с преимуществами карботермического восстановления, таких как: широкодоступные исходные материалы, простая технология, возможность получения наноразмерных порошков (преимущественно сферической формы), масштабируемость технологического процесса, существует также ряд недостатков, а именно: высокие температуры процесса (более 1400°C), необходимость удаления непрореагировавшего углерода из

продуктов взаимодействия, невозможность получения особо чистого нитрида алюминия (вследствие загрязнения кислородом и углеродом).

1.1.2 Прямое азотирование

Наиболее распространенный химизм процесса можно выразить следующей реакцией:

$$2Al^{(ж)} + N_2^{(г)} = 2AlN \qquad (1.6)$$

Данный процесс, как правило, проводится при температурах более 800 – 1100 °С в течение 1-3 часов. Таким способом получаются игольчатые или сферические частицы с размером от 20 нм до 1 мкм. В пределах рентгенофазового анализа могут наблюдаться слабые пики непрореагировавшего алюминия.

Основное внимание ученых в данной группе способов направлено на преодоление проблемы образования нитридной пленки на поверхности расплава металлического алюминия, препятствующего дальнейшему протеканию реакции азотирования. Для её решения предлагается использование следующих методов:

- Добавление легколетучего соединения для барботирования расплава металлического алюминия и обновления его реакционной поверхности. Для этого предложено использовать трихлорид алюминия [52] или хлорид аммония [53]. Как было показано исследователями при содержании трихлорида алюминия более 50 весовых % в полученном продукте не наблюдается пиков непрореагировавшего алюминия.
- Использование плазмы азота. В качестве ионизирующегося газа в [54] использовался аргон, азот добавлялся как защитный газ стенок горелки и для контролирования атмосферы. В статье [55] плазменная струя образуется при подаче смеси азота и аргона (1 к 6,5), в то время как реакционная камера заполнена аммиаком. В результате применения

плазмы были получены сферические частицы средним размером от 20 до 100 нм.

Для снижения затрат на производство нитрида алюминия путем прямого азотирования часто используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отличающийся высокой скоростью реакции и производительностью, низким энергопотреблением и простым легко масштабируемым технологическим процессом.

Для снижения температуры горения металлического алюминия в шихту добавляется нитрид алюминия, так что соотношение Al:AlN составляет от (2:3 до 9:41) [56-59, 62]. Давление азота в системе устанавливается от 2 атмосфер [57, 60] до 10 или даже 80 атмосфер [57,59-61].

В результате получаются волокна или сферы нитрида алюминия с размером частиц от 90 нм до 10 мкм и содержанием кислорода от 0,86 до 4,8%, зачастую наблюдаются остатки непрореагировавшего алюминия [59, 60].

Как и в прямом азотировании в СВС могут добавляться следующие хлориды: NaCl, KCl, $MgCl_2$ или NH_4Cl, которые обновляют реакционную поверхность при горении алюминиевой пудры [58, 60, 61]. Также эффективным методом увеличения выхода нитрида алюминия является механическая активация шихты в планетарной мельнице [58, 60].

Среди возможных добавок можно выделить фторопласт, который при нагревании согласно авторам [57] взаимодействует с примесью оксида алюминия по следующей реакции:

$$Al_2O_3 + 3(C_2F_4)_n^{(г)} = 4nAlF_3 + 6CO^{(г)} \qquad (1.7)$$

Вследствие применения фторопласта методом СВС были получены полые сферы диаметром 2-3 мкм, состоящие из агломерировавшихся частиц нитрида алюминия 30 – 120 нм.

Интересным приемом является добавление (5 массовых %) металлического никеля (99,7%, 45 мкм), железа (99,8%, 55 мкм) или меди (99,9%, 40 мкм) в качестве катализатора [56]. Самая высокая скорость горения была зафиксирована при использовании железа (1,67 мм/с при температуре горения 2045°С), чуть хуже результат показал никель (1,62 мм/с при 2037°С). Самая низкая скорость горения была зафиксирована с медным катализатором – 0,72 мм/с при температуре 2030°С. Ввиду использования катализаторов методом СВС были получены волокна нитрида алюминия диаметром 130 – 200 нм и длинной 2 – 5 мкм.

Методы получения AlN из металлического алюминия обладают рядом преимуществ, таких как широкодоступные исходные материалы и высокая скорость процесса (в случае СВС). Но, несмотря на это, также существуют и значительные недостатки, например, использование дополнительного оборудования для создания плазмы, применение повышенных давлений в процессе синтеза, сложное технологическое оформление процесса, не высокая чистота получаемого нитрида алюминия.

1.1.3 Химическое осаждение из газовой фазы

Наиболее распространенный вид синтеза в данной группе – химическое осаждение нитрида алюминия из газовой фазы (CVD), представленное следующим уравнением [63]:

$$AlCl_3^{(г)} + NH_3^{(г)} = AlN + 3HCl^{(г)} \quad (1.8)$$

Данный процесс, как правило, проводится при температурах 700 – 1000 °С в течение 2 часов. В результате получается чистый нитрид

алюминия в пределах рентгенофазового анализа. Частицы нитрида алюминия представляют собой наноиголки длинной 1 – 3 мкм и диаметром около 20 нм.

Настоящая группа способов решает несколько уникальных технических задач, а именно: повышение ресурса работы оборудования, экологичности и безопасности производства, получение игольчатых частиц нитрида алюминия. Такая разница легко объясняется – в отличие от карботермического восстановления и прямого азотирования CVD работает с хлоридами и/или фторидами алюминия, аммиаком и образующимися при азотировании галогенида алюминия парами соляной или плавиковой кислот. Вследствие чего наблюдается сильное коррозионное воздействие на оборудование и недопустимость потерь паров реагентов.

Для интенсификации азотирования нитрида алюминия был разработан способ его получения с помощью активации редкоземельными металлами (RE) [64]. Получаемый AlN может быть использован в качестве нитридных полупроводников. Среди потенциальных добавок RE были рассмотрены: Dy, Tb, Eu, Tm, Ho, Sm, Er, Nd, Pr, Gd и их комбинации. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании Tb, Eu, Tm, Dy или их комбинаций ввиду наилучших фотолюменесцентных свойств.

Предлагаемый синтез включает в себя стадию приготовления фторидного прекурсора для получения нитрида алюминия. Для этого в деионизированной воде растворяются нитраты алюминия и требуемого редкоземельного металла, после чего их осаждают аммиаком, отфильтровывают и промывают деионизированной водой до постоянного значения pH. После чего полученный гидроксид при 80 °C реагирует с концентрированным фторидом аммония с образованием фторидного продукта, который после получения просушивается при 200 °C в течение 12 часов. Просушенный фторидный продукт нагревается в атмосфере сверхчистого аммиака до температуры более 900 °C и выдерживается в течение 2 – 3 часов для полного азотирования продукта согласно следующей реакции:

$$(NH_4)_3Al_xRE_{1-x}F_6 + NH_3^{(г)} = Al_xRE_{1-x}N + 6NH_4F^{(г)} \quad (1.9)$$

Содержание допирующих добавок нитридов редкоземельных металлов в полученном нитриде алюминия может варьироваться на первой стадии растворения нитратов.

Повышение чистоты получаемого нитрида алюминия методами CVD в первую очередь ведется за счет варьирования технологических параметров, а именно: чистоты аммиака, скорости подачи аммиака и галогенида алюминия, осаждения нитрида на подложке из поликристаллического нитрида алюминия или кремния.

Газофазные технологии получения нитрида алюминия обладают большими возможностями развития: изменение насыщения газовой фазы и/или температуры подложки при осаждении нитрида алюминия может влиять на размер и морфологию частиц. Однако, вследствие дорогого аппаратурного оформления и дороговизны исходных реагентов CVD не нашел промышленного применения на текущий момент.

1.1.3.1 Газофазный субгалогенидный способ

Заметно отличается от вышеупомянутого метода синтеза, разработанный на кафедре редких металлов и наноматериалов газофазный способ получения нитрида алюминия посредством азотирования субгалогенида алюминия. Данный процесс может быть представлен следующими реакциями:

$$AlF_{3(г)} + 2Al_{(ж)} = 3AlF_{(г)} \quad (1.10)$$

$$3AlF_{(г)} + N_{2(г)} = 2AlN + AlF_{3(г)} \quad (1.11)$$

Предложенный подход дал возможность решению сразу нескольких актуальных технологических задач, а именно:

- возможность получения нитрида алюминия в одну стадию;
- возможность использования исходных материалов технических марок;
- относительно низкие температуры синтеза (до 1350 °C);

- высокая производительность;
- отсутствие вредных выбросов и экологическая безопасность;
- высокая чистота конечного продукта;
- получение субдисперсных и нанодисперсных частиц.

Первая установка по газофазному получению нитрида алюминия [65] была основана на принципе поверхностного контакта газообразного трифторида алюминия и расплава алюминия и состояла из 3 частей. Кристаллический трифторид алюминия нагревают в вакууме при высокой температуре (1200 – 1300 °С) для перевода его в газообразное состояние в первой части установки, после чего он реагирует с металлическим алюминием по реакции (1.10) во второй секции установки.

Образующийся в результате реакции монофторид алюминия удаляется из зоны реакции и взаимодействует с поступающим азотсодержащим газом (азотом или аммиаком) в последней третьей зоне печи. В результате взаимодействия монофторида с газообразным аммиаком образуется мелкодисперсный нитрид алюминия.

$$3AlF^{(г)} + 2NH_3^{(г)} = 2AlN + AlF_3 + 3H_2^{(г)} \qquad (1.12)$$

Общая схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.1. Экспериментальная установка состояла из: 1 – многозонной реакционной камеры газофазного синтеза нитрида алюминия, 2 – промышленного компьютера, 3 – блока управления тиристорами, 4 – тиристорных блоков, 5 – хромель-алюмелевой термопары, 6 – термисторов, 7 – баллона с аммиаком, 8 – натекателя, устанавливающего расход аммиака, 9 – ячейки с гидроксидом натрия, 10 – форвакуумного насоса НВРПР-16-066, 11 – фильтра, 12 – вентиля отключения реактора от насоса, 13 – вакуумметра, 14 – вентиля напуска воздуха.

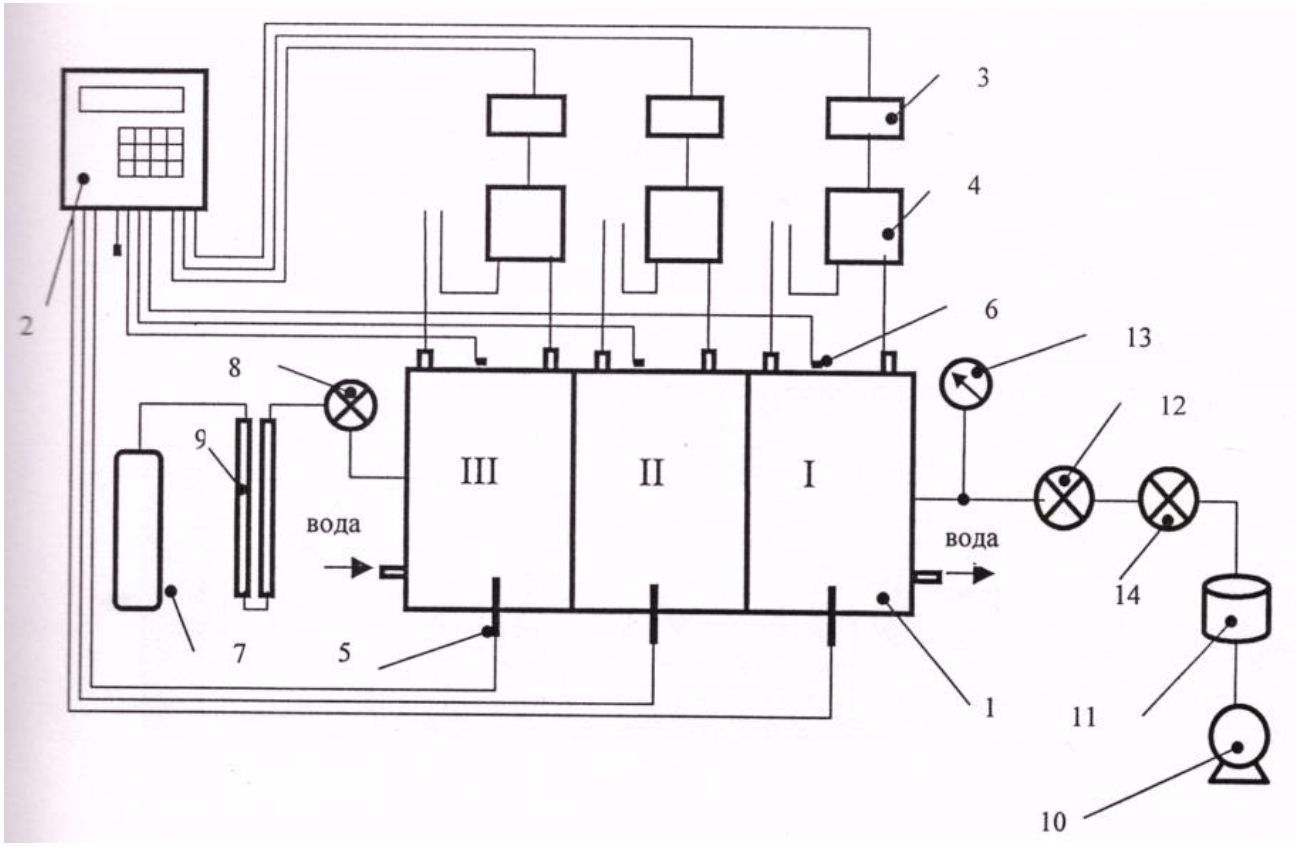


Рисунок 1.1 – Общая схема установки

Рабочая температура синтеза – 1150 °С, температура зоны конденсации – 700 °С.

Химический состав и размер частиц AlN приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики порошка нитрида алюминия

Показатель	Значение
Результаты седиментационного анализа, мкм	5-22
Размер частиц, мкм (расчет по удельной поверхности)	2,93
Удельная поверхность, $м^2/г$	0,63
Al, мас. %	65,1
N, мас. %	32,9
O, мас. %	0,1
C, мас. %	0,39

Но данная технология и установка для ее реализации обладали целым рядом недостатков:

- нитрид алюминия загрязнен побочными продуктами реакции;
- низкая площадь поверхностного контакта паров трифторида алюминия и расплава алюминия;
- загрязнение компонентами конструкционных материалов (нержавеющей стали).

Для решения проблемы обновления реакционной поверхности металлического алюминия было предложено использовать устройство вращения горизонтальной цилиндрической реакционной ячейки вокруг центральной оси, что существенно повлияло на полноту протекания химической реакции [66]. С помощью графитового нагревателя удалось создать необходимый градиент температур вдоль горизонтальной цилиндрической реакционной ячейки. Это позволило разбить реакционную ячейку на несколько температурных зон, благодаря чему появилась возможность создавать необходимые температурные условия для получения конечного продукта с заданными свойствами. Для минимизации возможности попадания примесей в конечный продукт внутренняя поверхность реакционной ячейки футерована кольцами из нитрида алюминия. Также добавлено устройство изменения угла наклона реакционной ячейки, позволяющее влиять на скорость перемещения исходных материалов через разные температурные зоны во время процесса.

Таким образом, с помощью модернизации конструкции и создания необходимых технических условий для проведения процесса удалось достичь реализации важнейших технологических задач.

Эскиз горизонтальной вращающейся печи для получения нитрида алюминия представлен на рисунке 1.2.

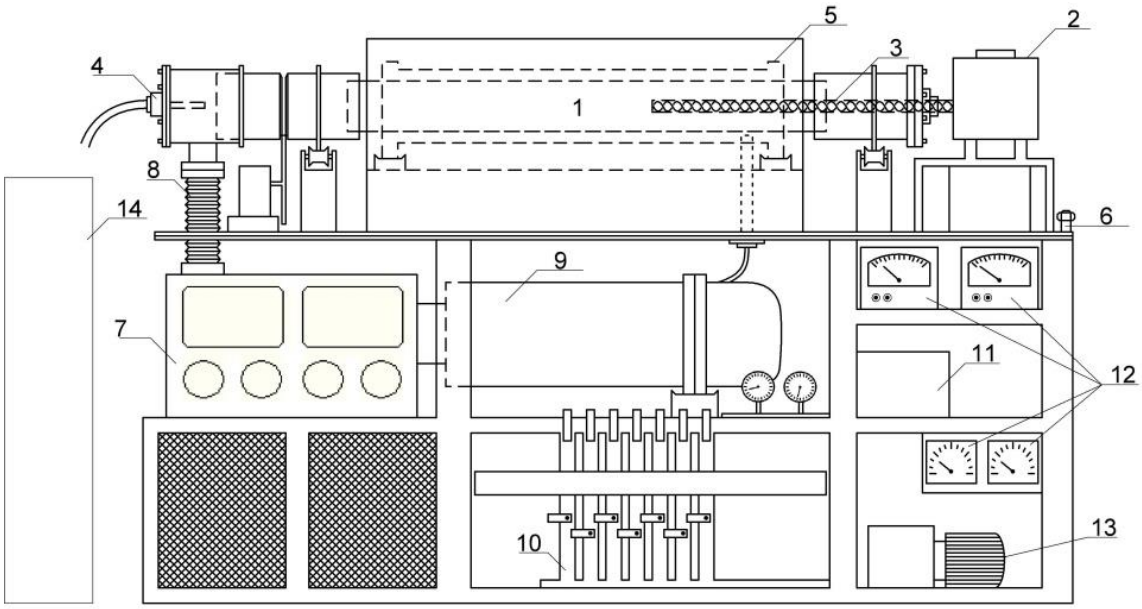


Рисунок 1.2 – Горизонтальная вращающаяся печи для синтеза AlN

Через герметичное загрузочное устройство подается шихта (2) в горизонтальную цилиндрическую реакционную камеру (1) с помощью шнекового питателя (3). Противотоком, через систему подачи газа (4) в реакционную камеру подается азот. Температура задается с помощью графитового нагревателя (5). С помощью устройства изменения угла наклона (6) существует возможность регулирования скорости прохождения шихты через реакционную камеру. Для перемешивания шихты и обновления реакционной поверхности предусмотрено вращение реакционной зоны. Полученные продукты попадают в зону выгрузки и через соединительное устройство (8) в перчаточный бокс (7). Для разделения нитрида и фторида алюминия предусмотрена камера (9). Установка оснащена системой водного охлаждения (10), системой фильтрации (11) и вакуумной системой (13). Контроль над основными параметрами процесса осуществляется с помощью измерительных приборов (12). Управление установкой осуществляется с помощью шкафа управления (14). Температура синтеза – 1100 °С.

В результате синтеза нитрида алюминия исходными продуктами являются смесь порошков нитрида и фторида алюминия.

Характеристика получаемого нитрида алюминия приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – характеристики порошка нитрида алюминия

Наименование показателя	Значение
Результаты седиментационного анализа, мкм	0,4 – 35
Al, мас. %	65,5
N, мас. %	32,5
O, мас. %	1,3
C, мас. %	0,53

Недостатки конструкции горизонтальной вращающейся печи для получения нитрида алюминия:

- необходимость разделения трифторида и нитрида алюминия после синтеза;
- нарастание кристаллов трифторида внутри реторты, что затрудняло удаление продуктов реакции и приводило к необходимости производить постоянные очистки реторты;
- прямое взаимодействие азота с металлическим алюминием.

В тоже время проводилось исследование газофазного синтеза на лабораторных установках и трубчатой печи [67, 68].

Для устранения необходимости разделения продуктов реакции после синтеза была предложена новая конструкция лабораторной установки с раздельными зонами для синтеза нитрида алюминия, представленная на рисунке 1.3.

Трифторид алюминия испаряется в отдельной емкости, после чего подается в реактор (2) по каналу (3), где вступает в реакцию с металлическим

алюминием при повышенной температуре. В результате взаимодействия образуется монофторид алюминия. Через канал (4) подается газообразный азот для осуществления реакции (2) синтеза нитрида алюминия. Далее порошкообразный AlN и газообразный AlF_3 по каналу (5) отводится в зону разделения (6). Газообразный трифторид отводят в конденсационный сосуд (7) при температуре менее 900 °С током избыточного азота и собирают в приемнике (8) для повторного использования. Температура синтеза составляла 1100 – 1200 °С при давлении близком к атмосферному.

Продолжение идеи была развита в работе [67], где лабораторная установка с раздельными зонами представляла собой графитовую реакционную ячейку, помещенную в печь Таммана (рис. 1.4). На представленной установке были выявлены оптимальные технологические параметры, а именно: мольное соотношение Al:AlF_3 1:2, скорость подачи азота 3 мл/с, температура 1150 °С, давление близкое к атмосферному. Морфология полученный частиц: нановолокна на поверхности металлического алюминия и сферический порошок в зоне образования AlN.

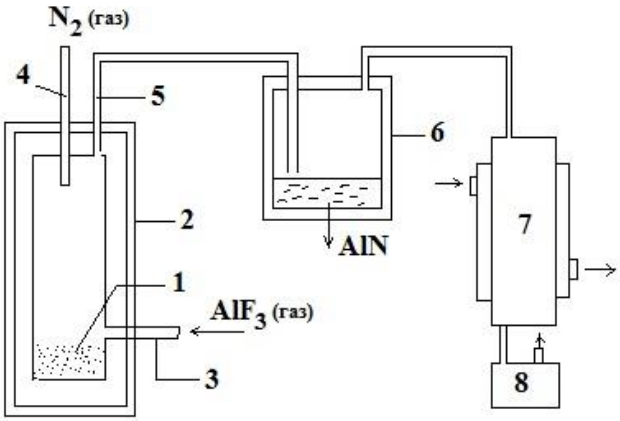


Рисунок 1.3 – Схема лабораторной установки с раздельными зонами для синтеза нитрида алюминия:

1 – металлический Al; 2 – реактор; 3 – канал для подвода газообразного AlF_3; 4 – канал для подвода N_2; 5 - канал для отвода порошкообразных продуктов взаимодействия; 6 – зона разделения; 7 – конденсационный сосуд; 8 – приемник для AlF_3

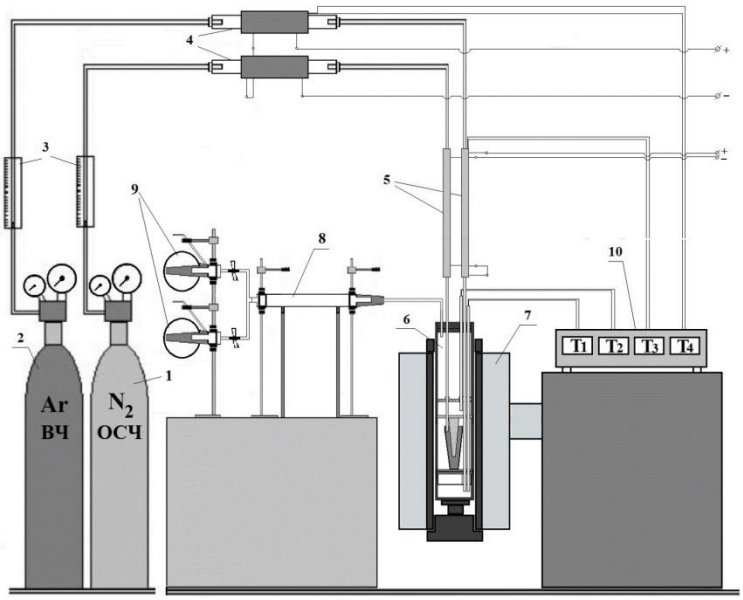


Рисунок 1.4 – Установка для получения AlN:

1 – баллон с азотом; 2 – баллон с аргоном; 3 – расходомеры-ротаметры; 4 – устройства для очистки газов от примеси кислорода; 5 – устройства подогрева входящих газов; 6 – реакционная ячейка; 7 – печь Таммана; 8 – устройство охлаждения выходящих газов; 9 – конденсационные емкости; 10 – терморегуляторы

В работах [68] было рассмотрено снижение давления в системе до 0,3 – 0,5 бар. Нановискеры нитрида алюминия были получены в кварцевой ячейке при температуре 1100 °С. В работах отмечалось, что при высоких скоростях протекания газового потока (азота или азотсодержащего газа) происходило удаление из реакционной камеры паров монофторида алюминия. Факт подтверждался конденсацией кристаллов трифторида вместе с каплями металлического алюминия при скоростях подачи азота более 50 мл/мин. Оптимальная скорость подачи была зафиксирована на уровне 25 мл/мин, а в качестве азотсодержащего газа был выбран азот. Также автор отмечал необходимость создания дополнительных поверхностей для осаждения вискеров нитрида алюминия и уменьшения отвода газообразных реагентов.

Результаты анализа технологий получения AlN газофазным способом сведены в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнение оптимальных технологических параметров синтеза AlN предыдущих работ

Параметр	[68]	[65]	[66]	[67]
Температура синтеза, °C	1100	1150 - 1300	1100	1150 - 1250
$P_{газовой\ фазы}$, мм рт. столба	228 - 380	760	692	760
Используемые газы	N_2 или NH_3	NH_3, Ar	N_2	N_2, Ar
Скорость подачи азота, л/мин	0,025 – 0,050	1,0	1,0	0,12 – 0,60
Масса образцов, г	1 – 5	15 – 30	20 – 100	10 – 15
Разделение AlF_3, AlN	+	-	-	+
Конструкционный материал	Алунд	Сталь	AlN	Графит

Как видно из приведенной таблицы, исследователи [65-68] оперируют температурами синтеза 1100 – 1150 °C. Температура синтеза 1300 °C, согласно источнику [65] применялась в зоне возгонки трифторида алюминия для интенсификации его сублимации. Такая же цель была решена в работе [68], но с помощью другого метода: снижения давления газовой фазы в реакционной ячейке. Очевидно, что ранее не рассматривалось проведение синтеза нитрида алюминия при условиях, близких к вакууму (давление 0 – 20 мм рт. столба), что могло бы интенсифицировать процесс сублимации трифторида алюминия и образования монофторида.

Последние работы [67, 68] показали возможность разделения образующихся в процессе синтеза нитрида и трифторида алюминия, а также использование азота [66-68] в качестве азотирующего реагента.

Однако не наблюдается единого решения при подборе конструкционных материалов: сталь [65], как было упомянуто ранее загрязняет конечный продукт, алунд и нитрид алюминия [66,68] могут выступить в виде материалов футеровки, однако невозможным является

выполнение реакционной ячейки для масштабирования газофазной технологии из этих материалов. Графит [67] является наиболее технологичным решением – его легко обрабатывать, он коммерчески доступен, но недостатком может являться загрязнение конечных материалов и оказание влияния на гетерогенные равновесия в системе, что требует тщательного анализа в дальнейшем при помощи термодинамического анализа.

1.1.4 Другие методы получения нитрида алюминия

Методы взаимодействия неорганических и органических соединений алюминия с азотсодержащими органическими соединениями или азотом, наряду с комбинированными методами получения AlN не нашли широкого применения.

В настоящее время существуют 2 основные технологические задачи, решаемые в рамках данных методов учеными: повышение чистоты готового нитрида алюминия и снижение затрат на производство.

Первая технологическая задача решается в первую очередь за счет использования безводных растворителей на этапе подготовки прекурсора. Так 6 водный хлорид алюминия растворяют в бистриметилсилилкарбодиимиде (БТСК, 99%), этаноле или формамиде [69-71]. После получения органического прекурсора, содержащего алюминий и аммонийные группы производят пиролиз при температурах 1000 – 1400 °C.

Полученный нитрид алюминия содержит 0,37 – 0,98 % углерода и 1,55 – 3,77 % кислорода. Форма частиц – сферическая, а размеры от 40 нм до 1 мкм.

При использовании неорганического прекурсора, такого как безводный галогенид или сульфид алюминия, в качестве источника азота применяются азиды или амиды щелочных металлов, например азид лития (Li_3N) или амид лития ($LiNH_2$), также может использоваться хлорид аммония (NH_4Cl). Реакция азотирования выглядит следующим образом [72]:

$$AlCl_3 + Li_3N = AlN + 3LiCl \quad (1.13)$$

Полученный нитрид алюминия промывается 0,5 М раствором соляной кислоты и просушивается для удаления влаги при температуре 250 – 450 °С.

1.2 Перспективные сферы применения

С целью оценки перспективных областей коммерциализации был проведен анализ сфер применения дисперсного нитрида алюминия из открытых информационных источников и описаний, представленных в документации к отобранным патентам и заявкам [3].

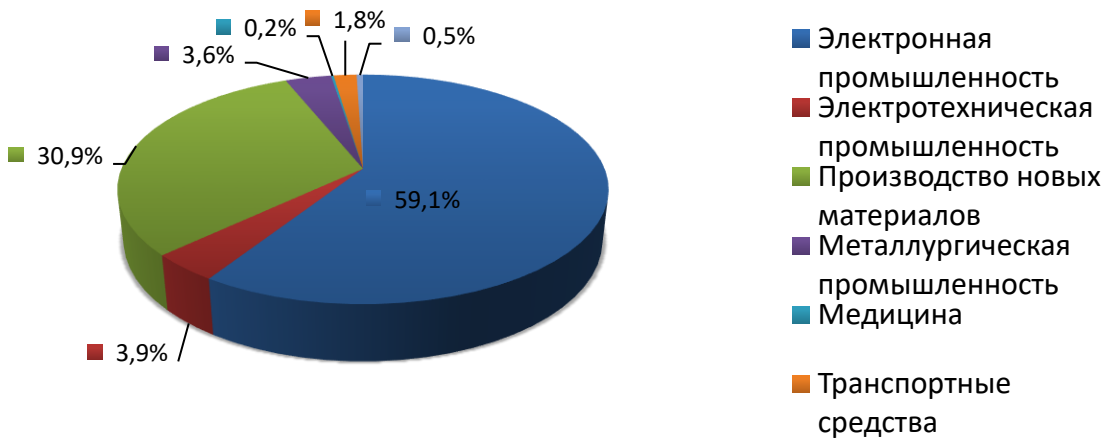


Рисунок 1.5 – Области применения дисперсного нитрида алюминия

Анализируя данные приведенные выше можно заключить, что нитрид алюминия благодаря своим ценным физико-химическим характеристикам широко применяют в технике высоких температур в качестве огнеупорного и электроизоляционного материала. Нитрид алюминия широко применяют для создания композиционных материалов. При добавлении AlN в полимерную матрицу улучшаются физико-химические и физико-механические характеристики композиционного материала, такие как теплопроводность, электросопротивление, стойкость к износу и т. д. Нитрид алюминия

используется в качестве добавки при изготовлении медной краски с высокими теплопроводностью и коррозионной стойкостью. Пленки из AlN применяют в микроэлектронике при изготовлении микромодулей, интегральных схем, а также в качестве активных элементов. Благодаря высокой коррозионной стойкости к расплавленным солевым средам покрытия из AlN применяются в ядерной индустрии. Алюмонитридная керамика используется в нагревательных элементах, терморезисторах, подложках чипов, изоляторах, конденсаторах, термисторах, солнечных батареях. В последнее время AlN используется в металлургии, т.к. он обладает высокой стойкостью к жидким металлам (Al, Cu, Li, U) и сплавам железа и никеля. Наиболее популярными областями применения дисперсного нитрида алюминия согласно рисунку 1.5 являются электронная промышленность и область производства новых материалов, в том числе керамики и композитных материалов.

Выводы к главе 1, постановка цели и задач

- Нитрид алюминия является перспективным керамическим материалом с растущим рынком.
- Основной промышленный метод получения AlN – карботермическое восстановление в атмосфере азота.
- Промышленные способы получения нитрида алюминия не полностью отвечают требованиям, предъявляемым промышленностью к физико-химическим и технико-экономическим свойствам AlN.
- Химическое осаждение нитрида алюминия из газовой фазы практически не исследуется в последние годы ввиду ряда серьезных недостатков, таких как дорогостоящее оборудование вследствие токсичности и коррозионной активности реагентов и продуктов реакции, низкая производительность процесса и дороговизна получаемого AlN.
- Газофазный способ получения нитрида алюминия позволяет получить высокочистый нитрид алюминия различной морфологии.

- Наиболее перспективной можно считать графитовую реакционную камеру, позволяющую получить дисперсный нитрид алюминия в одну стадию.
- Снижение рабочего давления при газофазном синтезе нитрида алюминия – эффективный способ интенсификации процесса образования монофторида алюминия и как следствие получения нановолокон нитрида алюминия.
- Необходимо обеспечить разделение зон реакционной камеры, а именно: зоны образования монофторида алюминия, нитрида алюминия, конденсации нитрида алюминия и конденсации трифторида алюминия.
- Практически отсутствуют работы по промышленному получению AlN газофазным способом.

Цель настоящей работы: разработка газофазной технологии получения нитрида алюминия и ее модельной реализации, а также применение AlN в качестве наполнителя теплопроводного композита. Для ее достижения необходимо:

- произвести проектирование и изготовление модельной установки для получения порошкообразного нитрида алюминия;
- исследовать технологические параметры модельной установки;
- исследователь кинетические параметры процесса и отработать технологические режимы для газофазного синтеза AlN;
- определить оптимальные технологические параметры газофазной технологии;
- разработать и исследовать физико-химические свойства теплопроводного композиционного материала на основе AlN.

Глава 2. Исходные материалы, методы исследования и методология работы

2.1 Исходные материалы

Для синтеза нитрида алюминия, согласно реакциям (1, 2) необходимы следующие материалы: алюминий металлический, трифторид алюминия, азот газообразный. Для поддержания инертной среды, предотвращения нитрирования поверхности металлического алюминия, а также в качестве транспортного газа предложено использовать газообразный аргон.

Известно, [73, 74] что чистота исходных реагентов значительно влияет на чистоту металлического алюминия, получаемого рафинированием через субгалогениды алюминия. Метод получения нитрида алюминия основан на рафинировании алюминия, поэтому, также было показано [73, 74], что примеси, особенно, кислородсодержащие, такие как оксифторид алюминия, могут значительно влиять на чистоту получаемого нитрида алюминия. Поэтому были изучены трифториды марок ХЧ 1 сорт ГОСТ 19181-78 (AlF_3 88%) и ОСЧ 7-3 по ТУ- 6-09-01-652-84 (AlF_3 97%).

Для определения содержания легколетучих компонентов, в том числе химически связанной воды были проведены ДСК и ТГА анализы, приведённые на рисунках 2.1, 2.2.

Трифторид алюминия марки ХЧ при нагревании от комнатной температуры до 212°С набирает 0,53% массы, что может быть связано с интенсивным поглощением влаги из газовой среды в порошке исследуемого AlF_3. Трифторид образует трёхводные и полуводные кристаллогидраты ($AlF_3 \cdot 3H_2O$ и $AlF_3 \cdot 0{,}5H_2O$), разлагающиеся при температурах до 277°С и до 550°С соответственно [75-77]. Механизм разложения может быть описан следующими реакциями:

$$AlF_3 \cdot 3H_2O \rightarrow AlF_3 \cdot 0.5H_2O + 2.5H_2O \quad (2.1)$$

$$AlF_3 \cdot 0{,}5H_2O \rightarrow AlF_3 + 0.5H_2O \quad (2.2)$$

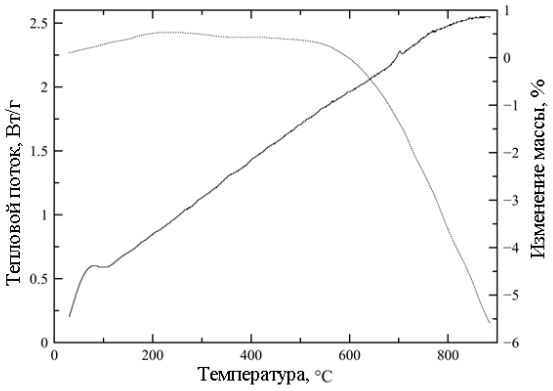


Рисунок 2.1 – ДСК и ТГА трифторида алюминия ХЧ

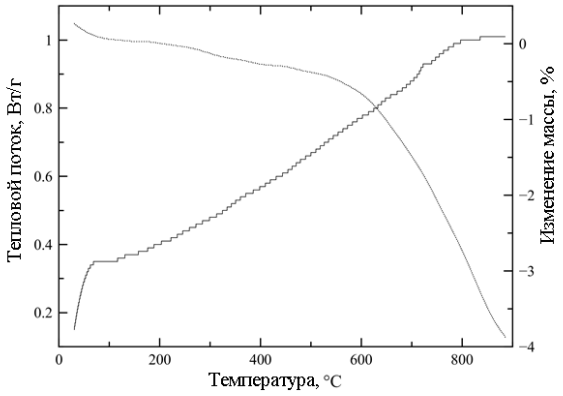


Рисунок 2.2. – ДСК и ТГА трифторида алюминия ОСЧ

Согласно рисунку 2.1 наблюдается потеря массы 0,10% при нагревании образца до 350°С, связанное с разложением трёхводного кристаллогидрата по реакции 2.1. Падение массы образца на 6,01% при достижении температуры 885°С связано с разложением полуводного кристаллогидрата по реакции 2.2. Общая потеря массы образца составляет 5,68% обусловленная химически связанной водой в виде кристаллогидратов. Экзотермический пик при температуре около 700°С связан с взаимодействием трифторида алюминия с парами воды с образованием оксида алюминия [75-77].

Поведение трифторида ОСЧ немного отличается от предыдущего образца (рис. 2.2). При температурах до 175°С наблюдается удаление адсорбированной влаги (0,23%). Потеря массы, связанная с разложением трёхводного гидрата, составляет 0,32%. Разложение полуводного

кристаллогидрата до безводного трифторида алюминия наблюдается при температурах свыше 450°С и сопровождается изменением массы образца на 3,58%. Общая потеря массы трифторида ОСЧ составляет 4,13%. При 700°С также наблюдается небольшой пик, свидетельствующий о реакции с оксидом алюминия.

Таким образом, для подготовки трифторида алюминия марки ХЧ необходимо произвести дистилляцию в вакууме со следующими ступенями:

- 250°С – для разрушения трёхводного гидрата и удаления адсорбированной влаги;
- 500°С – для разрушения полуводного гидрата;
- 950°С – для сублимации трифторида алюминия.

Ступенчатый нагрев необходим для предотвращения реакции окисления трифторида алюминия водными парами, происходящей при температурах выше 380°С [75-77].

$$\mathrm{AlF_3 \cdot 3H_2O} \rightarrow \mathrm{Al_2}O_3 + 6\mathrm{HF} \qquad (2.3)$$

ИК-спектры порошков и кристаллов трифторида алюминия (ОСЧ и ХЧ) после возгонки представлены на рисунках 2.3 и 2.4.

На графиках четко видны пики трифторида алюминия на 2350, 1380, 740 и 525 см $^{-1}$. Пик, относящийся к трифториду алюминия, на 340 см $^{-1}$ вследствие шумов неразличим. На ИК-спектре ХЧ трифторида алюминия явно виден пик 1100 см $^{-1}$, отвечающий связи Al-O, также хорошо различимы пики связи Al-O на 437,5 и 1575 см $^{-1}$.

На графике 2.4 несмотря на присутствие пиков 1575 и 437,5 см $^{-1}$ отсутствует основной пик, относящийся к связи Al-O – 1100 см $^{-1}$.

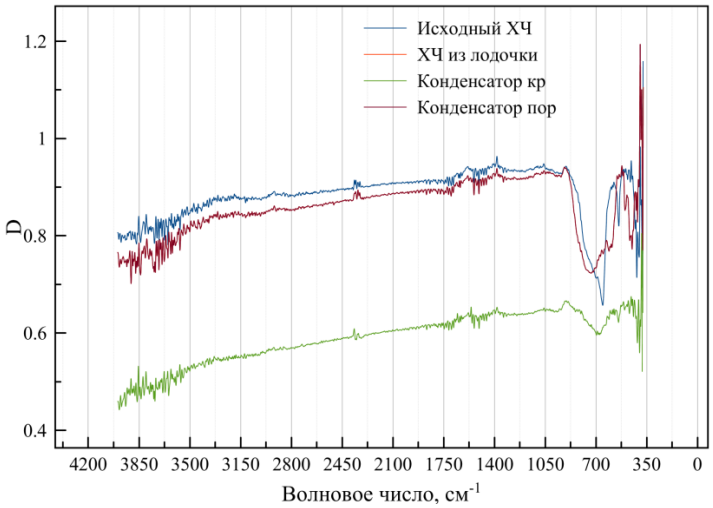


Рисунок 2.3 – ИК-спектр ХЧ трифторида алюминия после возгонки

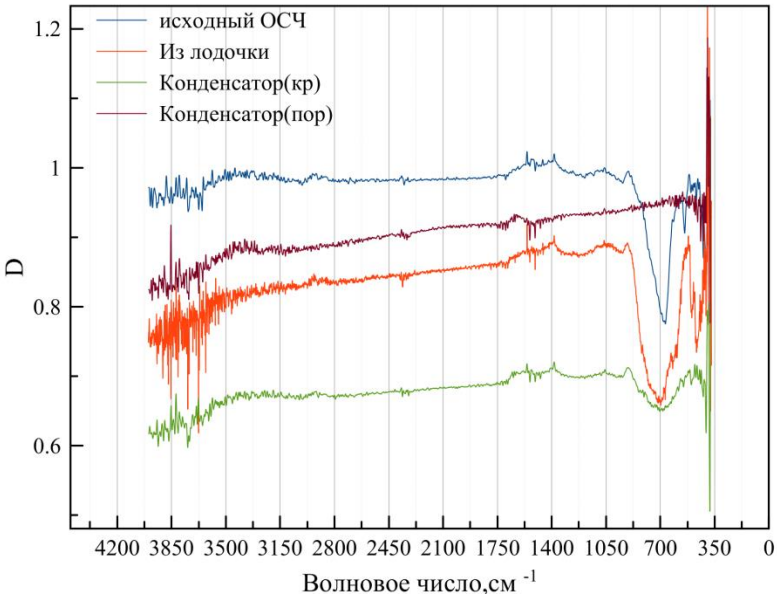


Рисунок 2.4 – ИК-спектр ОСЧ трифторида алюминия после возгонки

На рисунке 2.5 изображена рентгенограмма образцов трифторида алюминия после сублимации. У обоих образцов наблюдаются слабые пики оксида алюминия, что свидетельствует о небольшом окислении при удалении кристаллической воды при температурах более 380 °С с образованием паров фтороводорода. В свою очередь фтороводород взаимодействует с конструкционными материалами, вследствие чего на образцах наблюдается

слабый зеленый оттенок (вследствие вытравления хрома) и/или серый оттенок (вытравление молибдена) (фотография образца на рисунке 2.6).

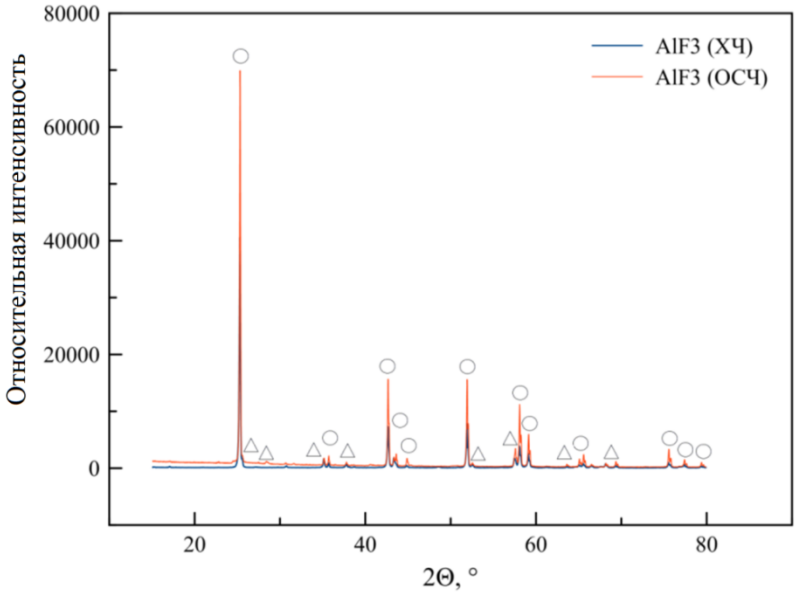


Рисунок 2.5 – рентгенограмма трифторида алюминия ○ – трифторид алюминия, Δ - оксид алюминия.

Рисунок 2.6 – фотография AlF_3 (ОСЧ) после возгонки

Также в качестве исходных материалов использовались:

- алюминий, марка А7Е по ГОСТ 11069-2001, 99,7%;
- азот газообразный особой чистоты, марки 6.0 по ТУ 2114-007-53373468-2008, 99,9999%;
- аргон газообразный особой чистоты, марки 5.6 по ТУ 2114-005-53373468-2006, 99,9996%;
- иттрий фтористый ТУ 6-09-4677-83, марки Ч (98%).

2.2 Методика определения размера частиц

Исходя из предполагаемого размера частиц AlN и доступности оборудования для проведения анализа, в качестве основных методов определения размеров частиц были выбраны метод электронной сканирующей микроскопии и метод динамического рассеяния света.

2.2.1 Метод динамического рассеяния света

В соответствии с квазиклассической теорией рассеяния света, когда свет падает на материю, электрическое поле индуцирует осциллирующую поляризацию электронов в молекулах и затем молекулы рассеивают свет. Угловое распределение, частотный сдвиг, поляризация и интенсивность рассеянного света определяются размером, формой и молекулярными взаимодействиями в рассеивающейся материи. С помощью электродинамики и теории нестационарной статистической механики можно получить информацию о структуре и молекулярной динамике рассеивающей среды с помощью светорассеивающих характеристик системы.

Исследование среднего размера частиц проводилось с помощью анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoTec plus. Для определения размеров частиц использовались водные (для неокисляющихся материалов) или безводные (нитрида алюминия в изопропаноле) коллоидные растворы. На основании эксплуатационных документов производителя анализаторов размеров частиц и существующих аттестованных методик измерений выбраны оптимальные условия проведения измерений AlN [78, 79]:

1. лазер: зеленый лазер, длина волны 532 нм;
2. мощность ультразвукового воздействия: 50 Вт;
3. частота ультразвукового воздействия: 40 кГц;
4. производительность насоса для подачи образца: 3 л/мин;
5. параметр «число снимков на сканирование»: 128;
6. количество последовательных измерений одного образца: 3;
7. время одного измерения составляет: 10 с.

2.2.2 Метод электронной сканирующей микроскопии

Использование метода сканирующей электронной микроскопии позволяет получать увеличенное изображение путем сканирования по объекту сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом. Для изучения рельефа поверхности и определения размера частиц используется сигнал, полученный от отражённых электронов.

Осаждение материала покрытия может осуществляться обычным методом вакуумного напыления. Для пленок углерода, алюминия, золота и сплава золота с палладием толщиной 50-100 Å потери энергии первичного пучка не имеют большого значения даже при низких ускоряющих напряжениях [80]. Для определения размеров частиц AlN в качестве проводящего покрытия наносят слой графита, как наиболее доступного материала.

Анализ проводился на приборе Mira 3 Tescan. На основании эксплуатационных документов производителя и существующих нормативных документов были выбраны оптимальные условия анализа [81, 82]:

1. толщина пленки графита на образце: 10 нм;
2. уровень вакуума: 10^{-6} Па;
3. напряжение на катоде: 30 кВ;
4. ток на катоде: 600 пА.

2.3 Методика определения содержания кислорода

Метод восстановительного плавления с последующей регистрацией инфракрасного спектра предназначен для прецизионного измерения низких концентраций кислорода [83, 84]. Условия экстракции AlN:

1. реакционная среда – графит;
2. температура – 2000 °C;
3. навеска – 0,03 г;

4. материал капсулы – никелевая фольга.

Навеску объекта испытания нагревают в потоке аргона или азота в зависимости от типа используемого оборудования в соответствии с инструкциями производителя. Использовался прибор Horiba O/N/H.

Холостой опыт проводят при тех же условиях, которые выбраны для анализа, но без испытываемой навески; холостой опыт повторяют два раза. Абсолютные допускаемые расхождения для холостого опыта принимаются такими же, как для порошка с массовой долей кислорода менее 0,005%.

Калибровку по кислороду проводят по инструкциям изготовителя анализатора кислорода с использованием порошка нитрида кремния JCRM R003 (навеска 0,04 г): содержание кислорода 1,27 мас.%.

Холостой и калибровочный опыт проводят перед каждыми 10–15 определениями кислорода в объекте испытаний.

Результаты калибровочного опыта считают правильными, если разность измеренной и аттестованных массовых долей кислорода в стандартном образце – порошке нитрида кремния JCRM R003 не превышает половины допускаемого расхождения на уровне аттестованного значения. Если разность превышает указанные значения, анализ необходимо повторить.

Измерения проводят в соответствии с инструкциями производителя по работе оборудования при выбранных условиях.

Массовую долю кислорода C, %, вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_1(a - a_1)}{m}, \qquad (2.4)$$

где m_1 – масса навески, при которой отградуирован прибор, г;

a – показания прибора, полученные в результате сжигания навески анализируемого материала, %;

a_1 – среднеарифметическое значение показаний прибора, полученное в результате сжигания плавня при проведении контрольного опыта, %;

m – масса анализируемой навески металла, г.

2.4 Методика определения содержания углерода

Метод определения содержания углерода путем сжигания навески с последующей регистрацией инфракрасного спектра разработан специально для определения следовых количеств углерода и характеризуется высокой точностью и низкими пределами обнаружения [85-87].

Метод основан на сжигании навески объекта испытаний в токе кислорода в присутствии плавня в высокочастотной (ВЧ) индукционной печи и определении количества образовавшейся двуокиси углерода путем измерения поглощенной ею инфракрасной радиации. Для определения содержание углерода использовался прибор Метавак CS-30.

Условия проведения измерений:

1. чистота используемого кислорода – 99,5 %;
2. температура нагрева индукционной печи – 2000ºС;
3. навеска объекта испытаний – 0, 5 г;
4. используемый плавень – W.

Перед проведением измерений объекта испытаний необходимо провести контрольный опыт для уменьшения систематической погрешности и построить градуировочный график.

Массовую долю углерода C, %, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m_0 - \overline{m}_1)}{m \cdot 10^3} 100 = \frac{(m_0 - \overline{m}_1)}{10m}, \qquad (2.5)$$

где m_0 – масса углерода, содержащаяся в анализируемом образце, мг;

$\overline{m}_1$ – масса углерода в контрольном опыте, мг;

m – масса анализируемого образца, г.

2.5 Методика исследования состава

2.5.1 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия основана на явлении поглощения химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул.

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении или колебаний. Такие изменения происходят в зависимости от распределения электрических зарядов в молекуле. Полная энергия молекулы представляется в виде суммы поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий. Поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры [88-90]. ИК-спектроскопия проводилось на Фурье-спектрометре Vertex 70, обладающего следующими характеристиками:

- спектральный диапазон, 7500-370 см$^{-1}$;
- спектральный диапазон, возможное расширение, 25000-30 см$^{-1}$;
- максимальное спектральное разрешение, 0,5 см$^{-1}$;
- максимальное спектральное разрешение, возможное улучшение, 0,2 см$^{-1}$;
- воспроизводимость волнового числа, 0,01 см$^{-1}$;
- пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений по шкале волновых чисел, ±0,1 см$^{-1}$;
- максимальная скорость сканирования,38 мм/с.

2.5.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре XpertPROMRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром на вторичном пучке на излучении λKα(Cu) с фокусировкой по Бреггу-Брентано [91, 92]. Для расшифровки полученных данных использовалась картотека PDF-2 и специализированная программа полнопрофильного анализа Rietvelda.

Новейшая технология детектирования рентгеновского излучения - широкодиапазонное измерение в режиме реального времени (RTMS), воплощена в новом быстродействующем твердотельном детекторе X'Celerator:

- эффективность регистрации CuKα-не менее 94%;
- тип - твердотельный необслуживаемый;
- пространственное разрешение – не хуже 65 мкм;
- активная зона облучения – не менее 9мм. х 15мм.

Все чувствительные элементы детектора имеют индивидуальные циклы счетной загрузки, что обеспечивает огромный динамический диапазон счета (более 25 миллионов импульсов в секунду для каждой линии пикселей), поэтому использование детектора PIXcel не требует установки аттенюатора. Детектор PIXcel фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный пропорциональный счетчик-детектор, а в диапазоне углов от 2Θ. Например, если измерение начинается от 17°, то в начальный момент детектор захватывает интервал углов от 15.3-18.7° (при условии, что ширина детектора 3.345°) и начинает перемещаться в область больших углов. К моменту, когда детектор сканирует интенсивность отражения в интервале углов от 17.0 до 20.345°, время выдержки в точке 17° при шаге 0.013° достигает уже 257 секунд. В результате продолжительность измерения рентгенограммы пленки сокращается примерно в 100 раз (с 600-700 часов при использовании обычного детектора до 7-8 часов с детектором PIXcel) без потери качества разрешения. Применение детектора PIXcel в комбинации с монохроматором обеспечивает запись дифрактограмм с непревзойденным отношением пик/фон.

2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

Дифференциальная сканирующая калориметрия основана на измерении разности тепловых потоков между образцом и эталоном. Тепловые потоки

измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени [90, 93, 94].

Термогравиметрический анализ (ТГ) основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры. Метод эффективен при образовании легколетучих веществ вследствие физических или химических преобразований в исследуемом образце [95, 96].

ДСК и ТГА проводился на приборе Sentsys Evolution в платиновом тигле в атмосфере аргона высшего сорта в диапазоне температур от 20 до 1000 °С. Образцы загружались в алундовые тигли, объемом 100 мкл. Точность измерения 0,03мкг.

2.7 Методология работы

В процессе выполнения работы использовались математические методы моделирования химических превращений и газовых потоков в реакционной камере, теплопроводности композиционных материалов, экспериментальные методы исследования химического и фазового состава: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Термодинамический анализ возможных реакций и продуктов взаимодействия был проведен с помощью программного модуля HSC Chemistry 8.0. При изучении морфологии частиц использовался электронный сканирующий микроскоп с полевым катодом Mira 3 Tescan. Содержание кислорода в нитриде алюминия определялось методом восстановительного плавления с регистрацией ИК-спектра CO, содержание углерода определялось путем сжигания навески в индукционной печи. Для измерения адгезии композиционных материалов использовался метод лежачей капли. Напряжение пробоя определялось между двумя электродами, расположенными на расстоянии 2,5 мм друг от друга согласно ГОСТ. Температуры фазовых превращений определялись методом ДТА.

Выводы к главе 2

1. Предложенные стандартизированные и общепринятые методы (соответствующие ГОСТ и ASTM) позволяют исследовать все необходимые параметры как получаемого нитрида алюминия, а именно: размер частиц, химическую чистоту (содержание примесей кислорода и углерода), фазовый состав, теплопроводность, так и исходных материалов.

2. Используемые материалы являются промышленно доступными и обладают достаточной химической чистотой для получения нитрида алюминия требуемого качества.

3. Отработана технология получения кристаллов трифторида алюминия методом сублимации в вакууме и сформулированы основные технологические параметры.

Глава 3. Моделирование реакций получения нитрида алюминия

Ниже приведен термодинамический анализ частных реакций. С учетом наличия сырьевых компонентов в реакционной камере выполнен дополнительный термодинамический анализ возможных совмещенных реакций и соответственно продуктов взаимодействия с использованием программного модуля HSC 8 Chemistry, Est (H, S, Cp Estimates).

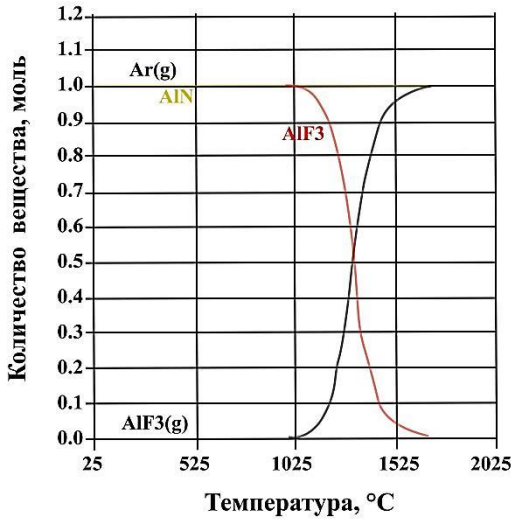


Рисунок 3.1. – Результаты моделирования условий синтеза нитрида алюминия из смеси порошков $Al:AlF_3:N_2=1:1:0.5$ в атмосфере газовой смеси $Ar+N_2=1:1$

Из графика (рис. 3.1) видно, что в отличие от металлического алюминия трифторид алюминия не реагирует с азотом во всём диапазоне температур. P(tot)=1 бар.

Увеличение отношения азота к алюминию в виде металла приводит к более сложному набору продуктов синтеза, рисунок 3.2. Таким образом наблюдается присутствие газообразного монофторида азота до температуры 1500 °C.

Присутствие в газовой среде кислорода понижает выход нитрида алюминия за счёт образования оксида Al_2O_3, рисунок 3.3.

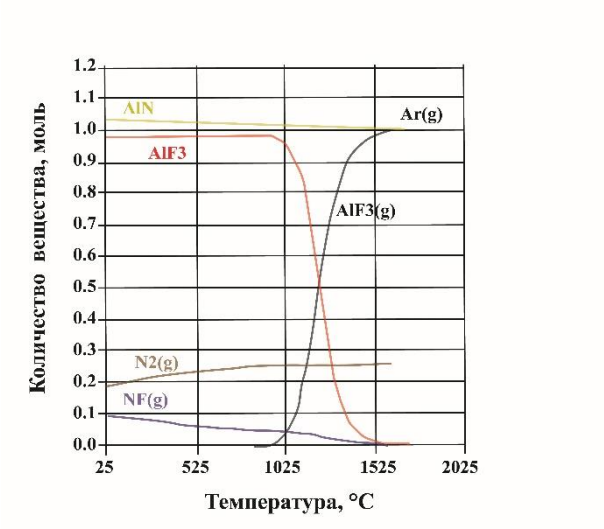


Рисунок 3.2 – Результаты моделирования условий синтеза нитрида алюминия из смеси порошков $Al:AlF_3:N_2=1:1:0.75$ в атмосфере газовой смеси $Ar+N_2=1:1$

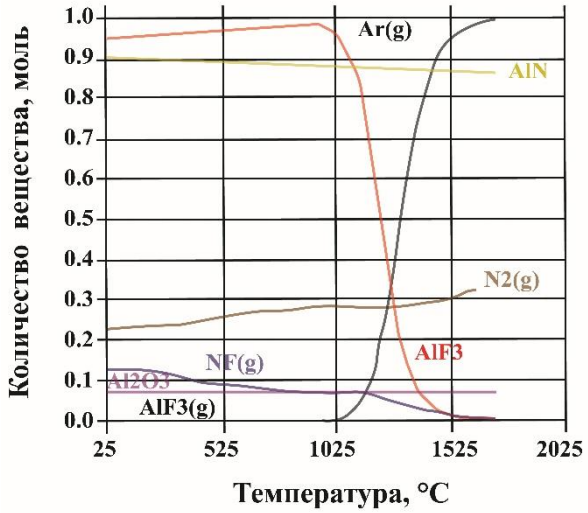


Рисунок 3.3. – Результаты моделирования условий синтеза нитрида алюминия из смеси порошков $Al:AlF_3:N_2:O_2=1:0.1:0.75:0.05$ в атмосфере газовой смеси $Ar:N_2:O_2=0.58:0.38:0.04$. P(tot)=1 бар

Добавка в шихту свободного углерода вместо фторида алюминия увеличивает выход целевого продукта, но за счёт сокращения технологически приемлемого температурного интервала до 1030-1050 ^{0}C, рисунок 3.4.

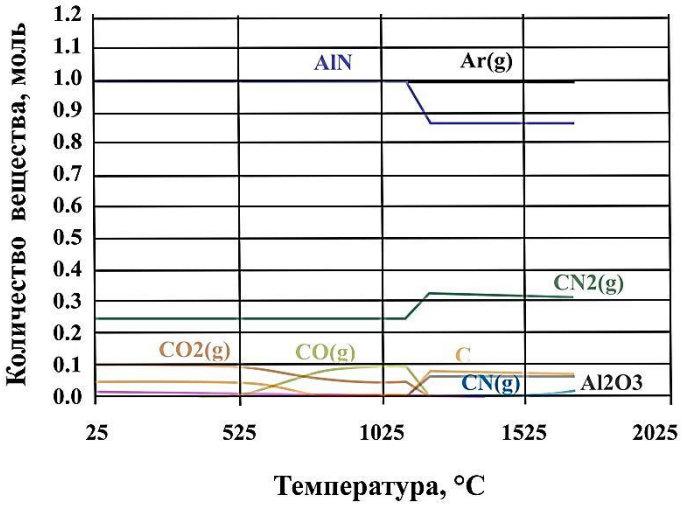


Рисунок 3.4 – Результаты моделирования условий синтеза нитрида алюминия из смеси порошков Al:C:N_2:O_2=1:0.4:0.75:0.05 в атмосфере газовой смеси Ar:N_2:O_2=0.58:0.38:0.04. P(tot)=1 бар

Рассмотрим влияние общего давления в системе (смесь Ar+N_2) на соотношение фаз целевого продукта и примесей в зависимости от температуры. На рисунке 3.5 приведена диаграмма, моделирующая условия синтеза нитрида алюминия из смеси порошков Al:N_2=1:0.75 в атмосфере газовой смеси Ar:N_2:=0.59:0.39 при общем давлении P(tot)=1 бар.

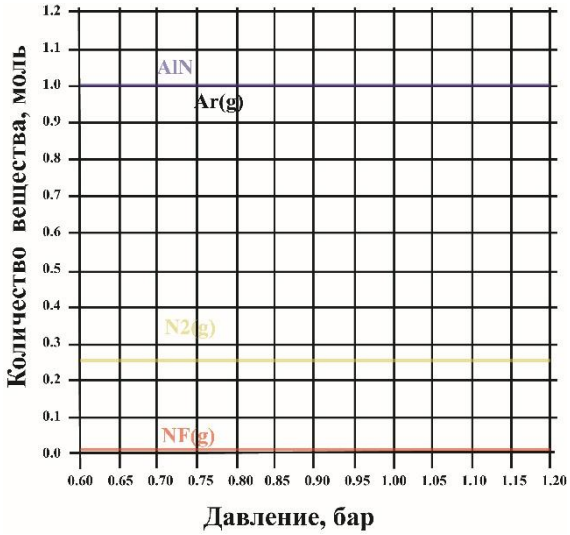


Рисунок 3.5 – Результаты моделирования условий синтеза нитрида алюминия из смеси порошков Al:N_2=1:0.75 в атмосфере газовой смеси Ar:N_2:=0.59:0.39: P(tot)=0.6 – 1.3 Бар, при температуре 600 °C

3.1 Влияние отдельных фазовых примесей на состав AlN

Влияние примеси оксида алюминия, Al_2O_3.

На рисунке 3.6 приведены результаты термодинамического моделирования равновесных продуктов превращения смеси $Al+Al_2O_3$.

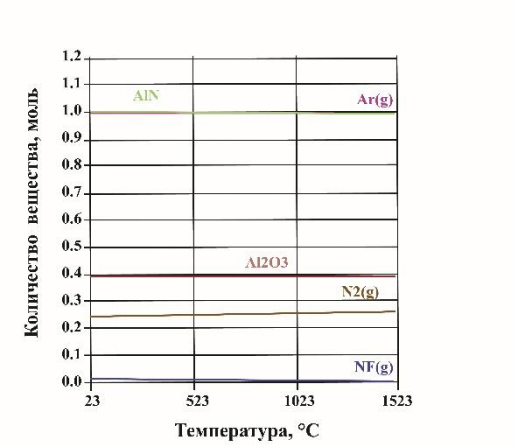


Рисунок 3.6 – Результаты моделирования равновесных продуктов превращения смеси $Al+Al_2O_3$ в атмосфере $Ar:N_2$:=0.59:0.39 при начальном соотношении $Al:Al_2O_3:N_2$=1:0.4:1.5. P(tot)=1 бар

Добавление MgF_2-CaF_2 на проведение реакции в системе рассмотрено на рисунке 3.7, качественно не меняет состава конечных продуктов, до 2300 ^{0}C доля Al_2O_3 и AlN практически не меняется.

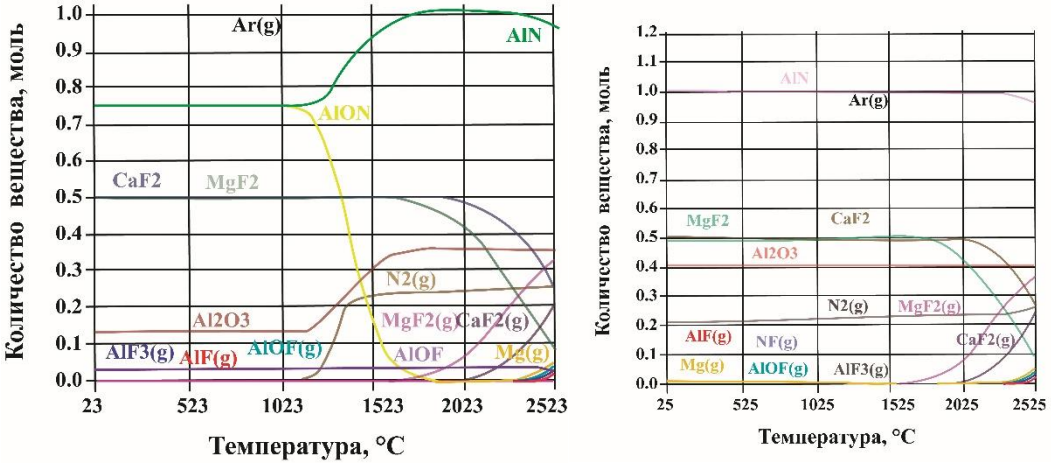


Рисунок 3.7 – Результаты моделирования равновесных продуктов превращения смеси $Al+Al_2O_3$ в атмосфере $Ar:N_2$:=0.59:0.39 при начальном соотношении $Al:Al_2O_3:N_2$=1:0.4:1.5. P(tot)=1 бар: с учетом (слева) и без учета образования AlOF-AlON (справа)

На рис. 3.7 (слева) принята термодинамическая вероятность образования оксифторида и оксинитрида алюминия при наличии MgF_2-CaF_2 в системе. Если предположить, что в газовой фазе поддерживается постоянное давление паров монофторида алюминия, AlF(g), то ситуация с соотношением фаз резко изменяется в пользу образования преимущественно AlN.

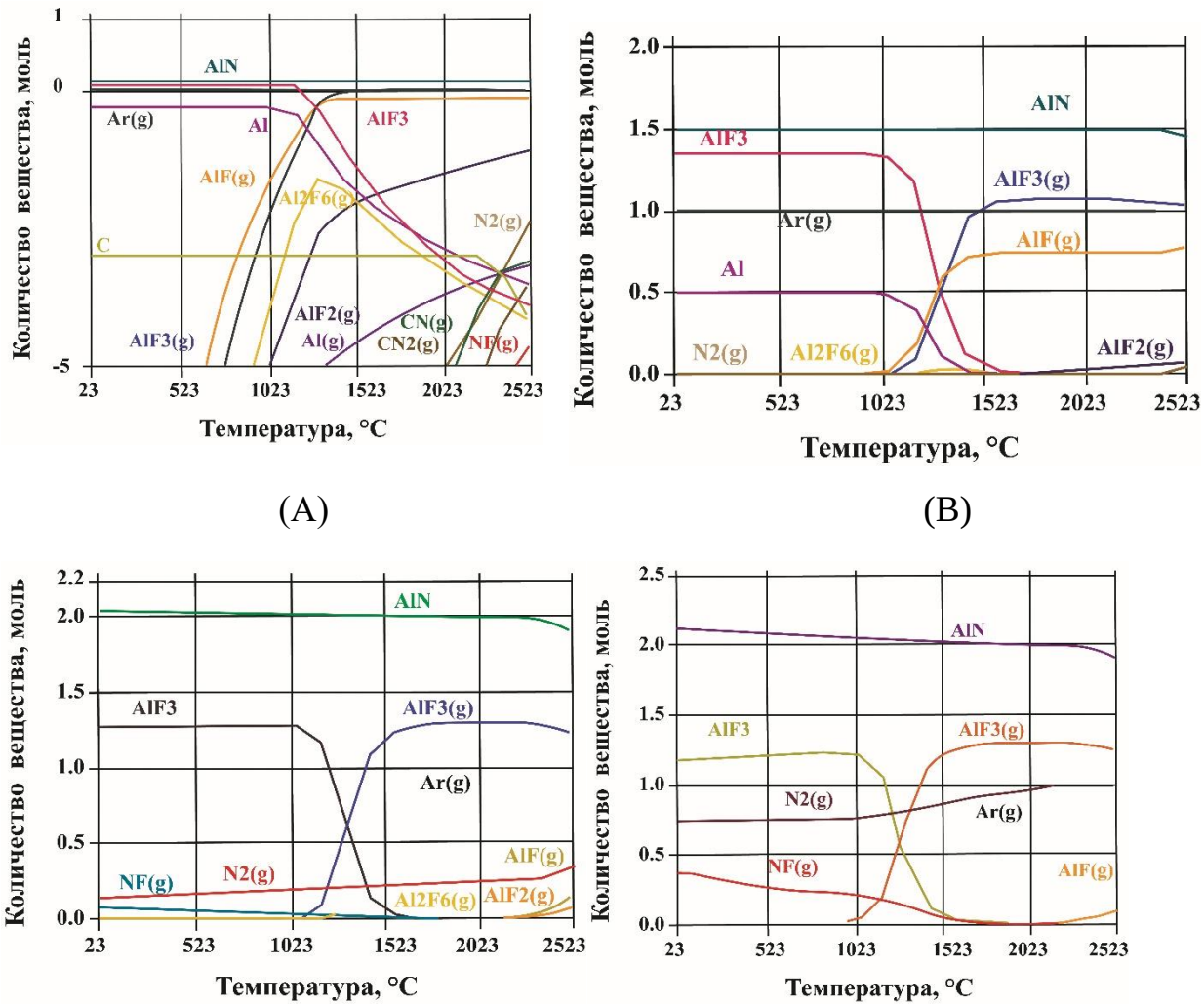


Рисунок 3.8 – Результаты моделирования равновесных продуктов превращения смеси Al+AlF_3 атмосфере Ar:N_2:$AlF^{(g)}$=0.25:0.37:0.37 при начальном соотношении (A) Al: N_2=1:0.75; (B) Al: N_2=1:0.75 (C) Al: N_2=1:2,5 (D) Al: N_2=1:4.5. P(tot)=1 бар

Приведены диаграммы фазового состава продуктов нитрирования смеси ($Al+AlF_3+AlF(g)$) при постоянном давлении AlF(g) и с увеличением доли азота в газовой фазе от $Al:N_2=1:0,75$ (A, B) до $Al:N_2=1:2.5$ (C) и $Al:N_2=1:4$ (D) на рисунке 3.8.

Влияние свободного углерода в форме графита на гетерогенные равновесия с участием Al-AlN-AlON-AlF(g) приведены на рисунке 3.9: видно, что при учёте возможности образования оксинитрида алюминия роль свободного углерода при формировании AlN начинает отрицательно сказываться только при температурах более 2000 °C.

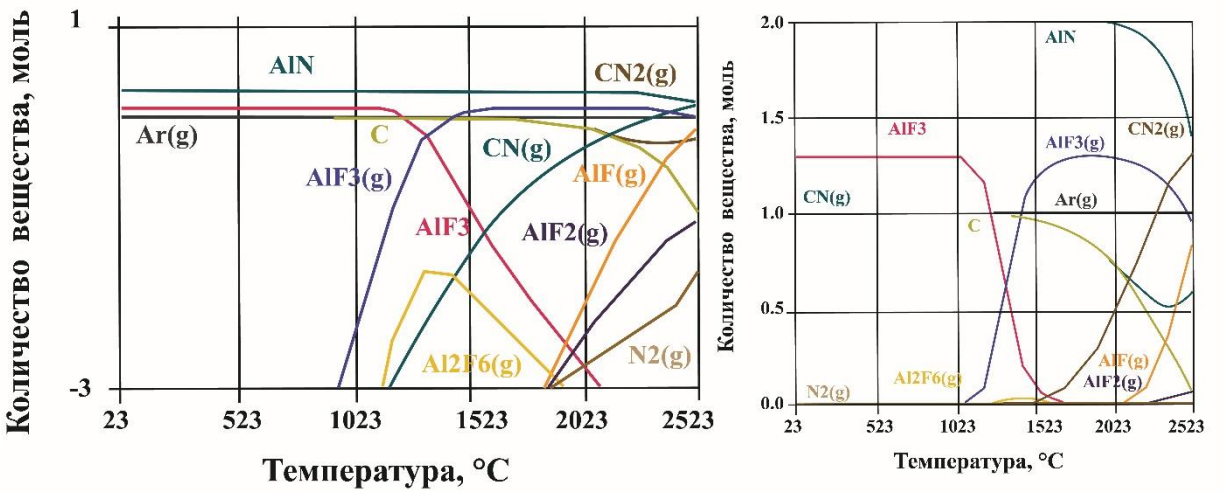


Рисунок 3.9 – Результаты моделирования равновесных продуктов превращения смеси $Al+AlF_3+C$ в атмосфере $Ar:N_2:AlF^{(g)}=0.25:0.37:0.37$ при начальном соотношении $Al:AlF_3:N_2:AlF^{(g)}:C=1:0.8:4:1.5:2$. P(tot)=1 бар

Диаграмма фазовой устойчивости продуктов синтеза AlN в атмосфере $N_2(g)+Ar(g)+AlF(g)$ в присутствии графита приведена на рисунке 3.10 с учетом образования AlOF, AlON и кубической фазы AlN.

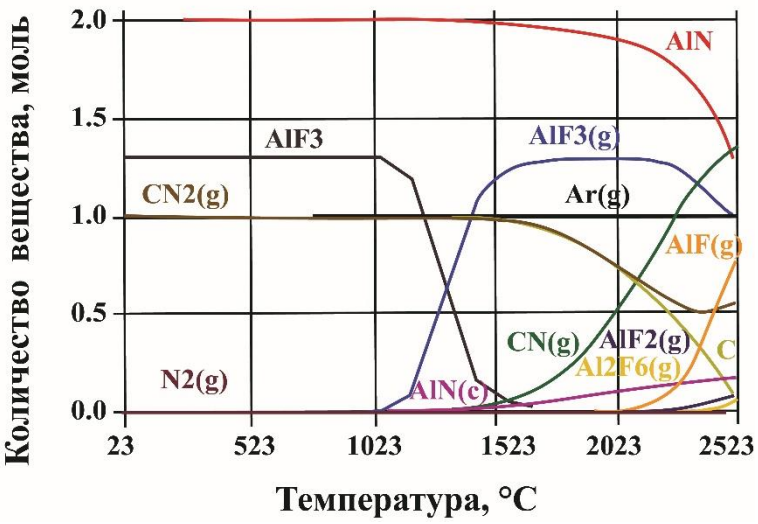


Рисунок 3.10 – Результаты моделирования равновесных продуктов превращения смеси $Al+AlF_3+C$ в атмосфере $Ar:N_2:AlF^{(g)}=0.25:0.37:0.37$ при начальном соотношении $Al:AlF_3:N_2:AlF^{(g)}=1:0.8:4:1.5$. P(tot)=1 бар

3.2 Возможность добавки фторидов редкоземельных металлов

Согласно физико-химическим данным возможные добавки для спекания могут быть разделены на две группы: присадки, образующие твёрдые растворы нитридов и не образующие таковых. Также особое внимание должно быть уделено тем присадкам, чьи температуры возгонки сопоставимы с температурами синтеза. Таким образом, наиболее интересные фторидные добавки – это YF_3, MgF_2, CaF_2, BaF_2, GaF_3, TaF_5, HfF_4, ZrF_4, TiF_4.

Было проанализировано, что ни один фторид не азотируется напрямую с получением нитрида металла. Однако, при взаимодействии с расплавом алюминия при температурах до 1200 °C было установлено, что часть из вышеупомянутых добавок образуют фториды более низких степеней окисления, из которых в свою очередь могут быть получены нитриды. Поэтому внимание с технологической точки зрения наиболее интересно уделить использованию трифторида иттрия, который является известной добавкой для спекания [97, 98], что позволит исключить технологическую стадию смешения нитрида алюминия с оксидом или фторидом иттрия, тем самым снизив загрязнение кислородом при перемешивании шихты (от 0,5 до 1,5 мас. %) [99].

Остановимся на нескольких возможных реакциях с участием трифторида иттрия в условиях получения нитрида алюминия газофазным способом.

$2Al_{(ж)} + YF_{3(г)} = YF_{(г)} + 2AlF_{(г)}$ (3.1)

$2Al_{(ж)} + 3YF_{3(г)} = 3YF_{(г)} + 2AlF_{3(г)}$ (3.2)

$Al_{(ж)} + YF_{3(г)} = Y + AlF_{3(г)}$ (3.3)

$2YF_{3(г)} + N_{2(г)} = 2YN + 3F_{2(г)}$ (3.4)

$2YF_{3(г)} + Al_2O_3 = Y_2O_3 + 2AlF_{3(г)}$ (3.5)

Термодинамический анализ показывает, что из приведённых реакций возможно только взаимодействие (3.5), рисунок 3.11. Введение трифторида иттрия стягивает кислород в нитриде алюминия, путем образования оксида иттрия, который способствует в дальнейшем процессу спекания порошкообразного нитрида алюминия. Давление паров трифторида иттрия приведено на рисунке 3.12.

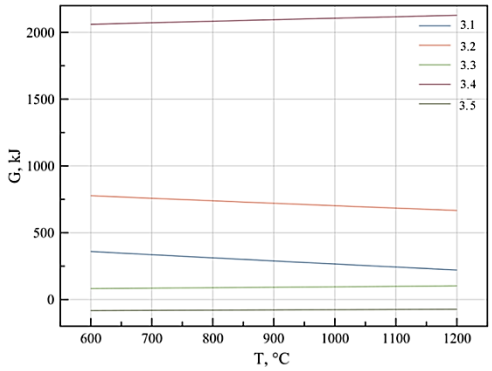


Рисунок 3.11 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций с участием YF_3

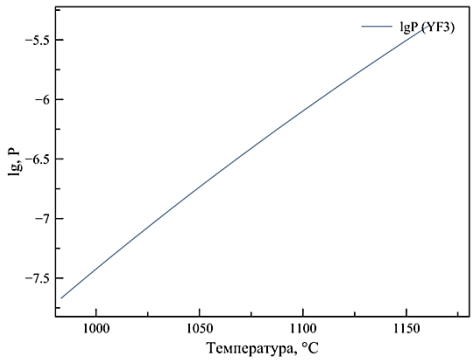


Рисунок 3.12 – Давление паров трифторида иттрия

3.3 Исследование механизма образования AlN газофазным способом

Газофазный синтез нитрида алюминия посредством взаимодействия метастабильного субфторида алюминия и газообразного азота описывается уравнениями реакции (1, 2). И если механизм реакции (1) – всецело понятен: газообразный трифторид алюминия последовательно сталкивается с двумя атомами металлического алюминия при прохождении паров через расплав с восстановлением до монофторида алюминия. То протекание реакции, представленной общей формулой (2) до сих пор не исследовалось.

Согласно кинетике химических процессов [100-104] одновременное столкновение трех молекул практически невозможно, а согласно реакции (2) наблюдается одновременное соударение сразу же четырех частиц в газовой фазе, что очевидно невозможно. А значит, существуют промежуточные реакции при взаимодействии монофторида алюминия с газообразным азотом. Изучение механизма взаимодействия позволит получить фундаментальные знания о химических свойствах метастабильного монофторида алюминия, а также появится возможность влиять на кинетику процесса образования нитрида алюминия.

Данные о разрыве химической связи некоторых неорганических соединений [105] представлены в таблице 3.1.

Потенциал ионизации азота составляет 15,850±0,001 эВ, а средняя энергия связи азота составляет ~3,250 эВ, поэтому наиболее вероятен механизм взаимодействия, основанный на разрыве одной π-связи в азоте и его присоединении к монофториду алюминия с образованием соединения $AlFN_2$.

Согласно данному допущению, были предложены два наиболее вероятных механизма образования нитрида алюминия, а именно:

1 прямое азотирование монофторида алюминия (рисунок 3.13);

2 азотирование азидом фтора (рисунок 3.14).

Таблица 3.1 – Энергия разрыва связи и потенциал ионизации

Соединение	Энергия разрыва связи, кДж/моль	Потенциал ионизации, эВ
AlF	670 ± 6	9,5 ± 0,3
AlF^+	330 ± 40	
AlF_2	500 ± 40	
AlF_3	600 ± 40	
AlO	480 ± 20	9,5 ± 0,5
AlN	360 ± 40	8,2 ± 0,2 [106]
Al_2N	470 ± 40	
N_2	941 ± 1	15,850 ± 0,001
N_2^+	842 ± 1	
N_2^-	1016 ± 1	
NF	290 ± 80	12,2 ± 0,4
NF^+	500 ± 120	

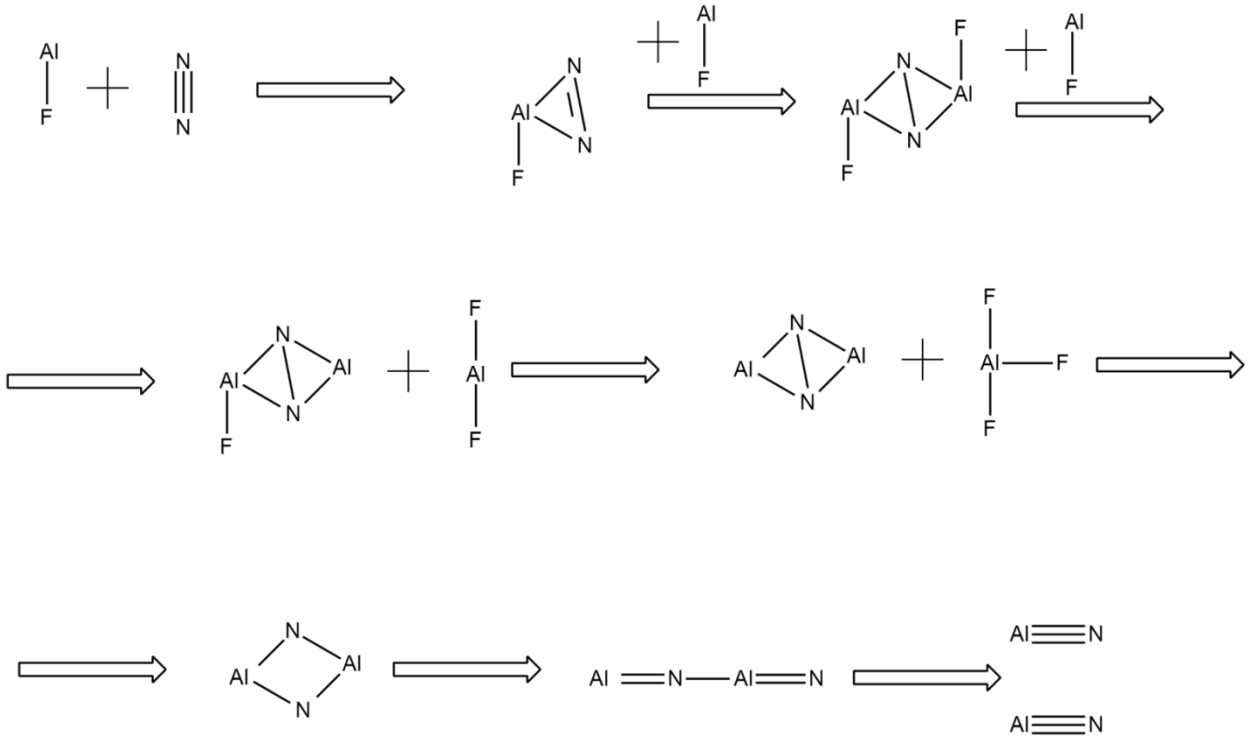


Рисунок 3.13 – Образование нитрида алюминия при прямом азотировании

Согласно первому механизму (прямому азотированию), при столкновении соединения $AlFN_2$ с монофторидом алюминия разрывается вторая π-связь между атомами азота. Тем самым два атома азота остаются связаны лишь прочной σ-связью. Алюминий же занимает зеркально диаметральные позиции по отношению к азоту. При дальнейших столкновениях с монофторидом алюминия может происходить перенос фтор-ионов в ненасыщенное соединение алюминия с переходом метастабильного одновалентного монофторида алюминия в устойчивый трифторид алюминия. При удалении фтора из соединения на алюминии остается некомпенсированный положительный заряд, а на азоте сосредотачивается отрицательный заряд и вследствие электростатических сил происходит разрыв σ-связи в азоте. После чего образуется молекулы нитрида алюминия.

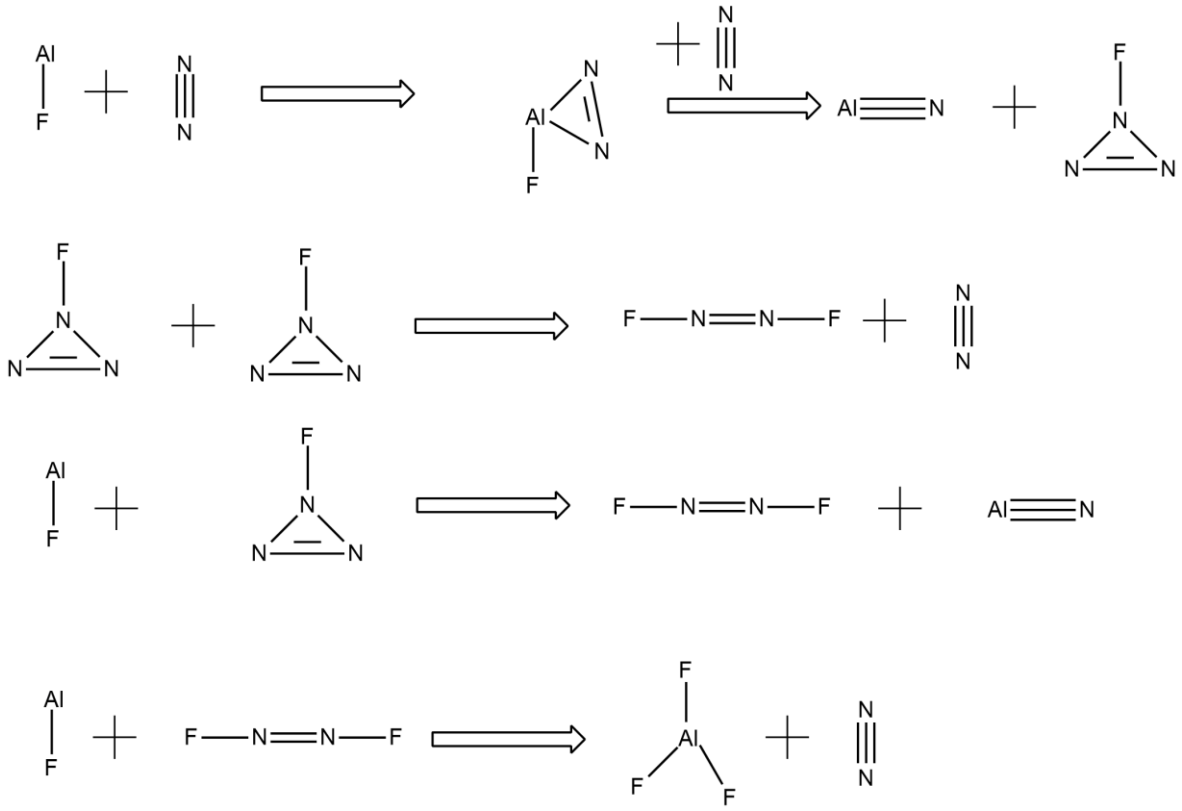


Рисунок 3.14 – Образование нитрида алюминия через реакцию с азидом фтора

Второй механизм взаимодействия основан на образовании азида фтора при взаимодействии соединения $AlFN_2$ с молекулой азота. Образованный азид фтора при столкновении с такой же молекулой образует дифтордиазин и азот. При столкновении с монофторидом образуется нитрид алюминия и дифтордиазин. Последний, в свою очередь, является превосходным фторирующим агентом и с легкостью фторирует монофторид алюминия до трифторида с выделением азота.

Выводы к главе 3

1. Весь трифторид алюминия переходит в газовую фазу при давлении в 1 бар при 1700 °C.

2. При высоком содержании азота ($Al:N_2$ 1:0,75) может образовываться монофторид азота ($NF^г$), содержание которого монотонно уменьшается с ростом температуры.

3. Присутствие кислорода в системе сказывается отрицательным образом на выходе нитрида алюминия.

4. Присутствие свободного графита сказывается на равновесии в системе только при температурах более 2000 °C.

5. Использование фторида иттрия может привести к получению годного для спекания нитрида алюминия, исключая технологическую стадию смешения компонентов для формования.

6. Взаимодействие метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота вероятно проходит через образование промежуточного аддитивного соединения $AlFN_2$.

Глава 4. Разработка технологии получения нитрида алюминия газофазным способом на модельной установке

Газофазная технология получения нитрида алюминия, как было показано экспериментально и теоретически [1-13], даёт возможность получения дисперсного нитрида алюминия высокой чистоты с прецизионным регулированием размеров и морфологии частиц (сферическая или игольчатая форма). Лабораторные исследования, проведенные ранее [107-110], подтвердили экспериментальные расчёты и позволили изучить кинетические и технологические параметры лабораторной реакционной камеры по синтезу нитрида алюминия газофазным способом. Диапазон температур синтеза нитрида алюминия 1150 ÷ 1350 °C, высокая скорость протекания процесса синтеза AlN, доступные сырьевые материалы и простота аппаратурного оформления делают возможным разработку модельной установки для получения нитрида алюминия с целью масштабирования процесса синтеза нитрида алюминия газофазным способом и определения кинетических и технологических параметров процесса синтеза AlN в модельном масштабе.

Основными конструкционными материалами узлов были выбраны:

- сталь 12Х18Н10Т (ГОСТ 7350-77) – корпус верхней и нижней камеры, корпус печи, бокс и др.;
- сплав ХН70Ю (ГОСТ 7350-77) – тигель;
- графит ГМЗ (ТУ 48-20-14-81) – реакционная камера;
- фехраль Х23Ю5Т (12766.2-90) – нагреватель;
- никель НП2 (ГОСТ 492-73) – чехлы для термопар и трубки подачи газов.

Для улавливания дисперсных частиц нитрида алюминия, частично унесённых из реакционной зоны, в модельной установке была предусмотрена конденсационная ёмкость.

Спроектированное оборудование относится к группе аппаратов соответствующих ГОСТ Р 52630-2012. Согласно приказу № 631 от 31

декабря 2014 года федеральной службы по экологическому, техническому и атомному надзору об утверждении Федеральный норм и правил в области промышленной безопасности «Требования к технологическим регламентам химико-технологических производств» спроектированная установка по суммарному объему для всех аппаратов относится к классу стендовых или модельных установок.

Основной задачей проектирования модельной установки для получения нитрида алюминия стало создание реакционной камеры, которая является сложным и нестандартным в научно-техническом плане устройством. Остальное вспомогательное оборудование и узлы являются стандартными, в специальном проектировании не нуждаются и представлены на блок-схемах.

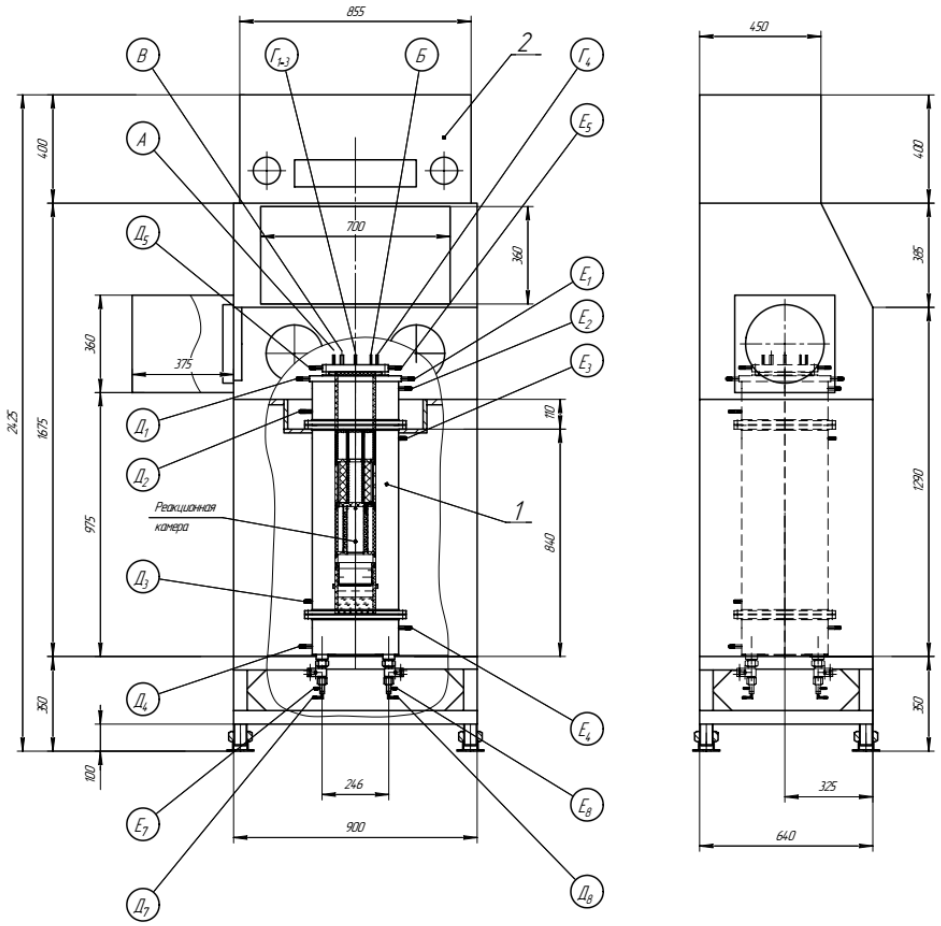


Рисунок 4.1 – эскиз модельной установки для получения поликристаллического нитрида алюминия газофазным способом

Разработка и исследование газофазной технологии получения поликристаллического нитрида алюминия велось на модельной установке для получения нитрида алюминия, представленного на рисунке 4.1, где назначение штуцеров следующее: А – вход аргона, Б – вход азота, В – выход газовой смеси, Г1 – Г4 – термопары, Д1 – Д8 – вход для охлаждающей воды, Е1 – Е8 – выход для охлаждающей воды.

Эскиз печи для получения нитрида алюминия с графитовой реакционной камерой представлен на рисунке 4.2.

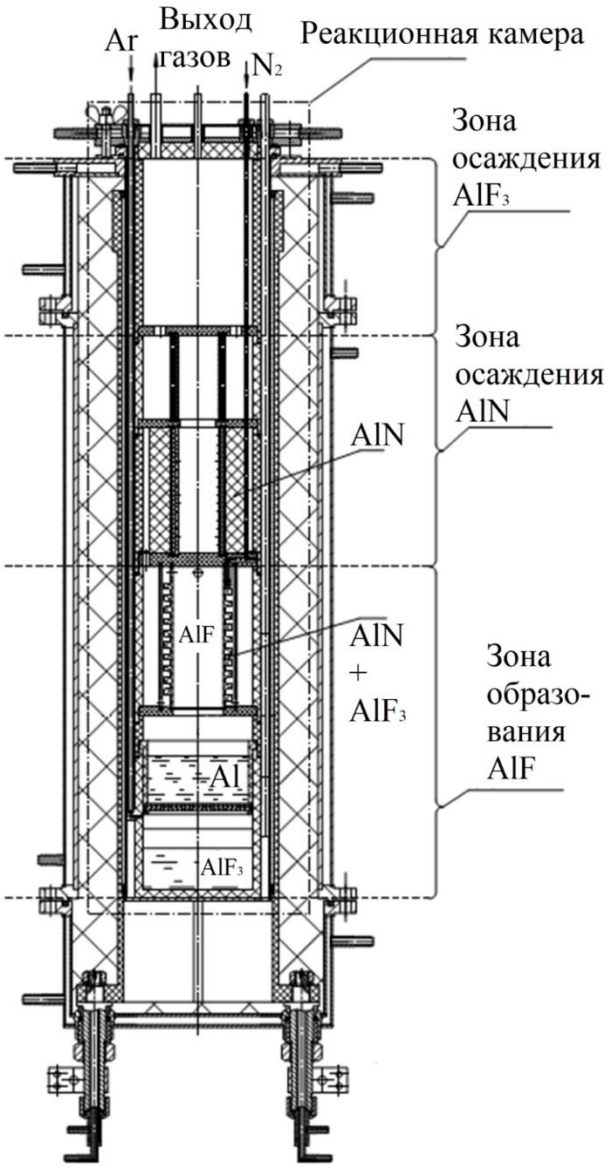


Рисунок 4.2 – эскиз печи для получения поликристаллического нитрида алюминия газофазным способом

4.1 Описание модельной установки

Технологическая схема процесса получения нитрида алюминия представлена на рисунке 4.3.

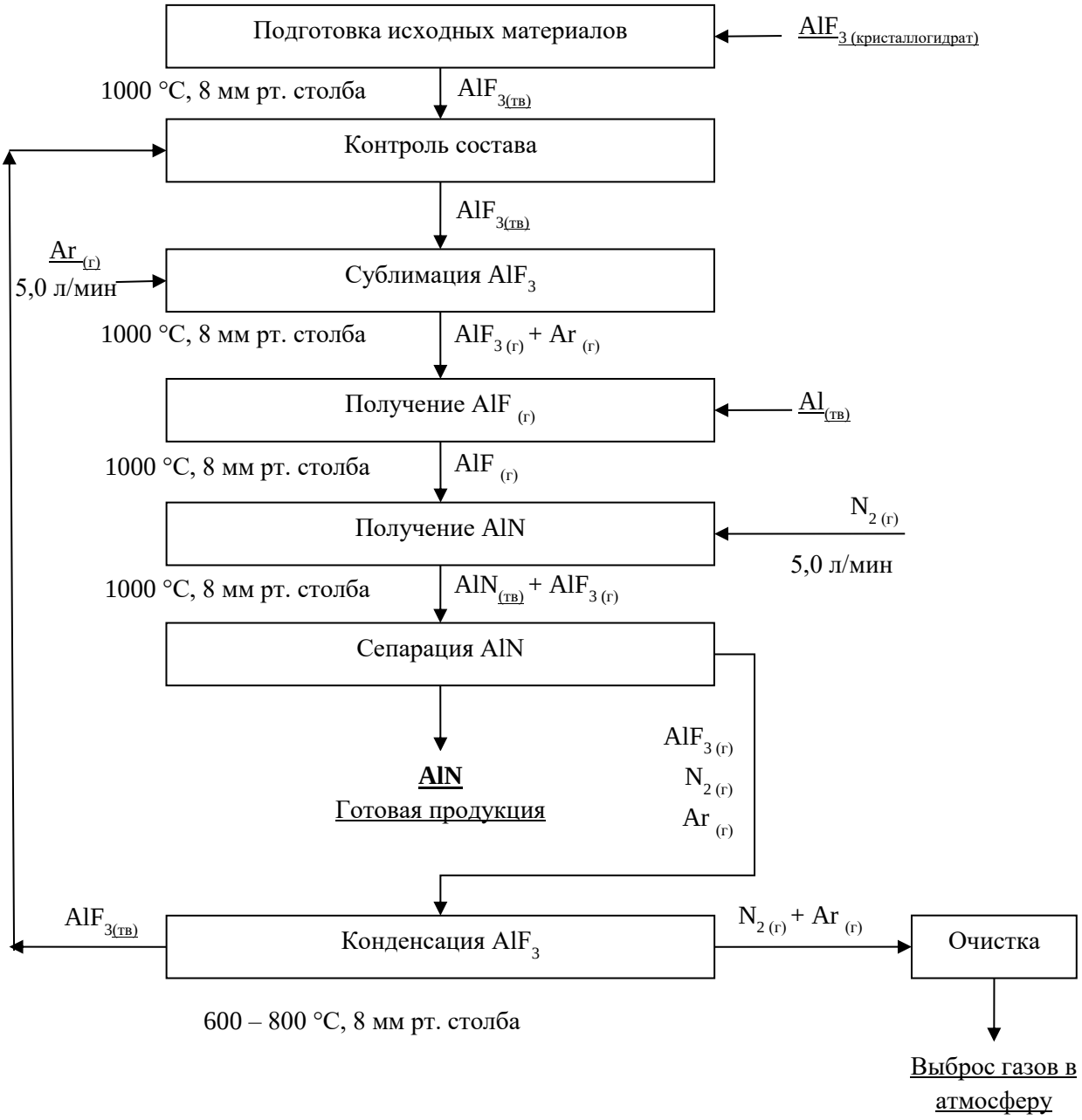


Рисунок 4.3 – Технологическая схема получения нитрида алюминия

Спроектированная, изготовленная и собранная модельная установка состоит из печи, газовой системы, системы охлаждения, тигля с реакционной камерой и компьютеризированного управляющего стенда. Фотография установки представлена на рисунке 4.4.

Рисунок 4.4 – Фотография модельной установки

На рисунке 4.5 представлена водоохлаждаемая крышка с термопарами ТХА, уплотненными грундбуксами.

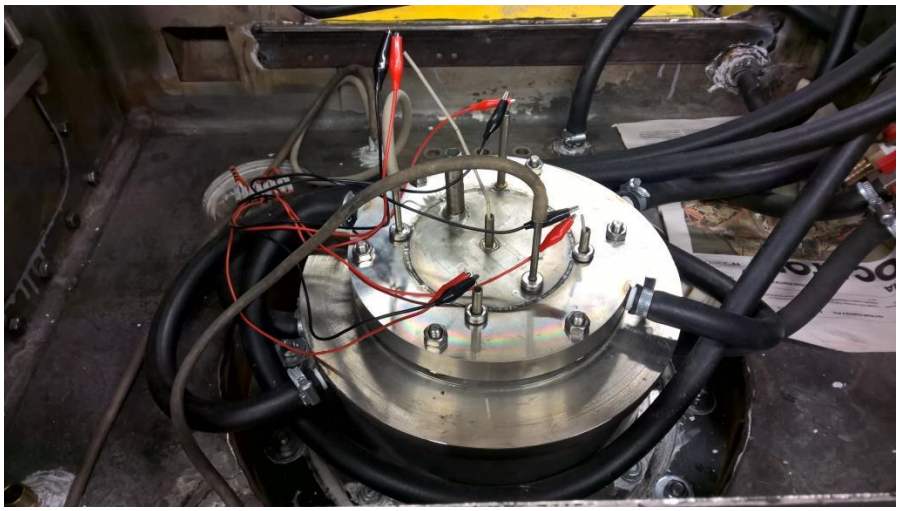


Рисунок 4.5 – Водоохлаждаемая крышка модельной установки

Компьютеризированный стенд управления (КСУ) позволяет осуществить следующие операции:

- Измерение и регулирование температуры. КСУ оснащен 5 ПИД-регуляторами ТРМ-101, 4 из которых подключены к ТХА, расположенным по высоте реакционной камеры, пятая ТХА расположена у нагревателя и по ней осуществляется регулирование температуры реакционной камеры. ПИД-регуляторы подключены к персональному компьютеру, находящемуся внутри КСУ и могут управляться через приложение разработчика.
- Регулирование температуры в ручном и автоматическом режиме. Для изменения тока на нагревателе использовался регулятор напряжения РН-1-160 УХЛ4. Существует возможность управления РН в ручном режиме с помощью выкручивания резистора, так и в автоматическом с помощью ПИД-регулятора.
- Подача газов. На КСУ осуществлено включение цифровых ротаметров MassView MV-304, а также подача газообразных азота и аргона через них. Цифровые ротаметры подключены к персональному компьютеру.
- Включение вакуумного насоса. Вакуумный насос VRD-24 предназначенный для создания вакуума в реакционной камере включается с КСУ.
- Аварийное охлаждение. На КСУ производится включение циркуляционного насоса, расположенного на баках с водой для обеспечения охлаждения системы при внезапном выключении подачи воды в систему.
- Анализ микроконцентраций кислорода АНКАТ-500. КСУ предусматривает включение прибора для анализа микроконцентраций кислорода в газах.

Исследование модельной технологии происходило на установке, газовая схема, которой изображена на рисунке 4.6. Газообразные азот (1) и аргон (2) по газовым шлангам через редукторы (3) подаются в систему. Открыв вакуумные вентили (4) начинается подача газов на цифровые ротаметры MV-304 (5), с помощью которых прецизионно контролируется скорость подачи газов (до 0,01 л/мин) в реакционную камеру (6) находящуюся в печи. Удаление газов происходит через вакуумную систему, состоящую из конденсационной ёмкости, выполненной из Бутыли Вульфа (7), вакуумного вентиля (4), масляного фильтра (8), манометра (9), вентиля для напуска газа в систему (4) и вакуумного насоса VRD-24 (10).

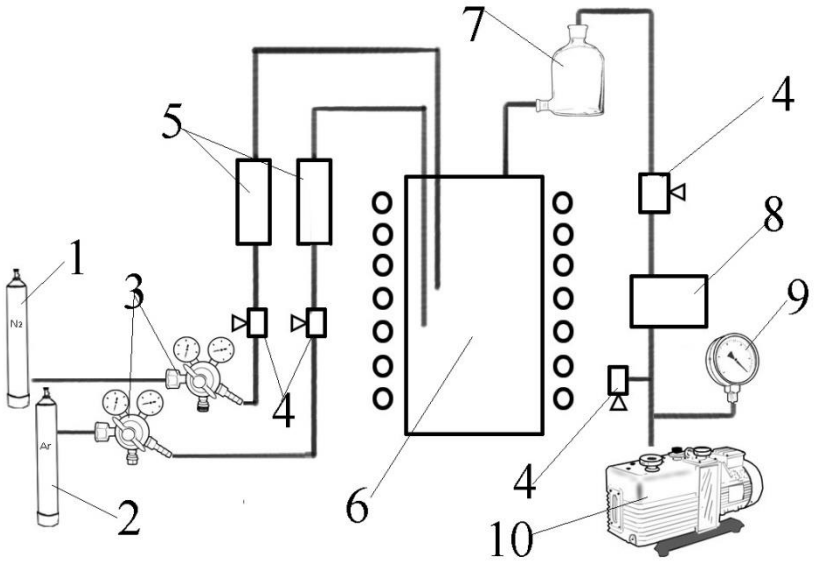


Рисунок 4.6 – Принципиальная газовая схема модельной установки для получения нитрида алюминия

Было изучено распределение температур по длине тигля с графитовой реакционной камерой и без нее. Распределение температуры по длине тигля (дно – начало отсчета) представлено на рисунке 4.7.

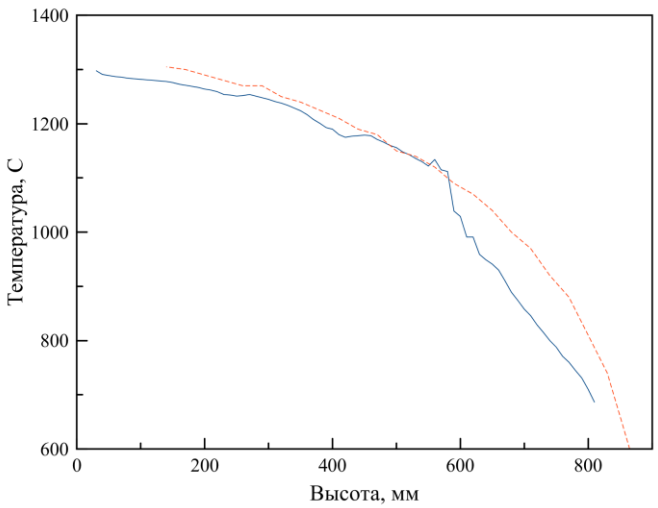


Рисунок 4.7 – Распределение температуры по тиглю: сплошная линия – температура с графитом, штриховка – температура без графита

4.2 Постановка задач математического моделирования

Математическое моделирование проводилось на программном продукте Ansys Academic Associate CFD (бессрочная академическая лицензия от 31 декабря 2012 года, дата поставки лицензии 25 декабря 2012 года, Licensee name: Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin).

Основными задачами математического моделирования являются корректировка размеров проходных сечений и конструктивных размеров реакционной камеры, определяющих технологические характеристики процесса. Кроме того, с помощью математического моделирования определяются некоторые характеристики гидродинамических и тепло-массообменных процессов, определение которых затруднительно в силу высоких материальных и временных затрат и сложности измерений в условиях высоких температур.

В реакционной камере предложенной конструкции (рисунок 4.8) можно выделить два характерных укрупненных узла: узел образования газообразного трифторида алюминия (AlF_3), барботажа AlF_3 и аргона (Ar) через слой расплава металлического алюминия (Al) и образования

монофторида алюминия (AlF) (далее – узел барботажа, на рисунке 4.8 узел показан оранжевым цветом) и узел реакции монофторида алюминия с азотом N_2, образования нитрида алюминия (AlN) и улавливания полученного продукта на поверхности патронного фильтра (далее – узел получения и улавливания нитрида алюминия, на рисунке 4.8 данный узел показан зеленым цветом).

При моделировании работы узла барботажа необходимо определить:

1. гидродинамическую картину течения технологических сред в барботажном слое [111, 112];
2. гидравлическое сопротивление узла [116];
3. высоту стакана расплава алюминия, обеспечивающую барботаж без уноса расплава [114, 115];
4. уровень барботажного слоя, обеспечивающий необходимую полноту реакции получения монофторида алюминия [111, 113, 116];
5. характерный размер пузырьков газовой фазы, барботирующей через расплав алюминия [111-116];
6. среднюю объемную долю газа в барботажном слое [111-116];
7. ориентировочную поверхность массопередачи алюминия из жидкой фазы в газообразную [111-115];
8. ориентировочное среднее значение коэффициента массопередачи [117-120];
9. динамические характеристики процессов массопереноса в барботажном слое [113-117].

При моделировании работы узла получения и улавливания нитрида алюминия необходимо определить:

2.1. аэродинамическую картину течения газовых потоков в данном узле;
2.2. аэродинамическое сопротивление узла;
2.3. пути смешения реагентов в реакционной зоне;
2.4. динамические характеристики химической реакции образования нитрида алюминия;

2.5.аэродинамические характеристики технологических потоков, движущихся через патронный фильтр.

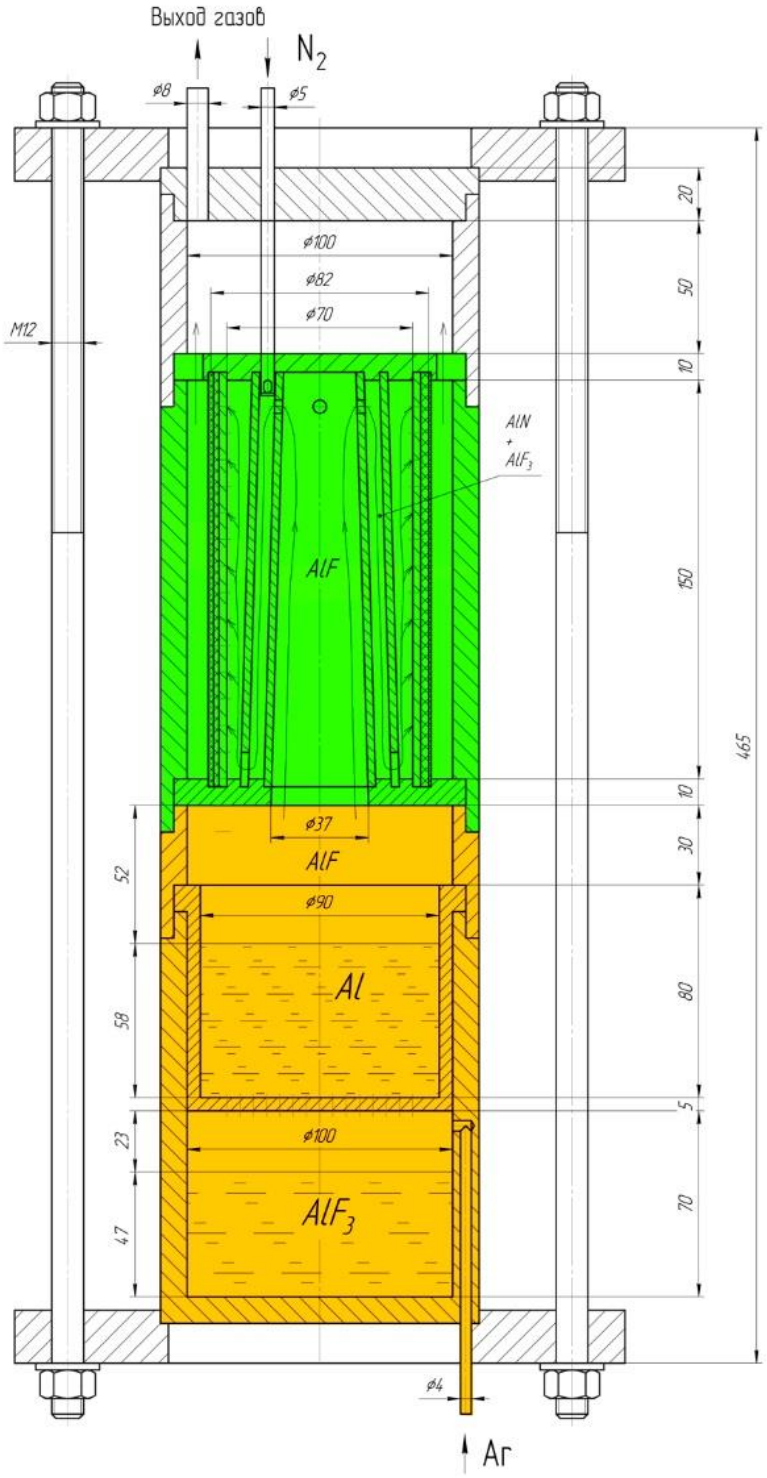


Рисунок 4.8 – Укрупненные узлы реакционной камеры

В целом по реакционной камере необходимо определить:

1. укрупненный материальный баланс химических реакций и массообменных процессов;
2. гидравлическое сопротивление реакционной камеры и необходимый для работы установки в проектном режиме расход аргона.

Решение задач определения полей скоростей течения, гидравлического сопротивления, размеров пузырьков газа, движущихся через слой расплава металла, объемных долей фаз, путей смешения реагентов и других гидродинамических характеристик рационально производить с помощью методов и средств вычислительной гидродинамики.

Получение динамических характеристик процессов массопереноса и химических реакций осуществляли независимо от гидродинамических расчетов. Совместное моделирование данных задач приводит к резкому снижению устойчивости решения, требует применения более плотных расчетных конечноэлементных сеток и использования относительно малых (до 10^{-8} с) шагов решения по времени, что приводит к увеличению временных затрат на моделирование на порядки. Моделирование данных процессов осуществляли с применением разностных алгоритмов. Результаты таких вычислений использовали в качестве исходных данных для моделирования процессов течения технологических потоков в макро-масштабе с использованием методов вычислительной гидродинамики.

Балансовые расчеты выполняли с использованием классических инженерных технохимических методик и моделей.

Особое внимание уделили расчетам аэродинамического сопротивления, в особенности в узле улавливания наработанного продукта. Потери напора в данном узле связаны с локальными скоростями течения, которые достаточно точно определены методами вычислительной гидродинамики. С другой стороны, прямое моделирование течения газов через фильтр и слой нафильтрованного осадка методом конечных элементов с наиболее полным воспроизведением геометрических размеров оказалось невозможно ввиду

того, что характерные размеры проходных сечений реакционной камеры и характерные размеры использующихся фильтров отличаются на несколько порядков. Такая разница характерных размеров сделала невозможным построение конечноэлементых сеток необходимого качества при использовании имеющейся расчетной техники.

Выходом из сложившейся ситуации явилось применение неявных моделей снижения количества движения в выделенных областях расчетных сеток, где сопротивление моделируется не реальным взаимодействием потоков с геометрическими элементами конечного размера, а с помощью модельных источников количества движения в заданном направлении течения.

4.3 Результаты численного моделирования

4.3.1 Укрупненный материальный баланс химических реакций и массообменных процессов

Укрупненный материальный баланс реакционной камеры получен на основе стехиометрического баланса реакций получения монофторида и нитрида алюминия и заданной производительности по нитриду алюминия 500 г за один цикл основных производственных операций (цикл работы камеры).

Процесс получения нитрида алюминия описывается химическими реакциями:

$$\mathrm{AlF_3(г) + 2Al = 3AlF(г)}, \quad (4.1)$$

$$\mathrm{3AlF(г) + N_2(г) = 2AlN + AlF_3(г)}. \quad (4.2)$$

Выходные данные автоматизированного расчета материального баланса по стехиометрическим коэффициентам реакций (4.1, 4.2) в размерностях количества и массы реагентов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Количество вещества и масса реагентов и продуктов реакций получения AlF и AlN

Реагенты и продукты реакции	Химическая формула	Количество вещества, моль	Масса, г
Выход по нитриду	AlN	12,195	500,000
Расход монофторида	AlF	18,293	841,463
Расход трифторида	AlF_3	6,098	512,195
Расход металлического алюминия	Al	12,195	329,268
Расход азота, моль	N_2	6,098	170,732

Данные, представленные в таблице 4.1, получены в допущении о максимальной возможной полноте течения реакций (4.1, 4.2). В реальных условиях выход реакций может быть ограничен в силу гидродинамических параметров потоков, химической чистоты реагентов и других факторов. Кроме того, реакция (4.1) протекает в барботажном слое. В ходе данной реакции расходуется расплав металлического алюминия, вследствие чего снижается высота барботажного слоя. Отсутствие необходимого запаса по расплаву алюминия может привести к концу цикла работы реакционной камеры к ликвидации барботажного слоя и прекращению химической реакции (4.1). Реакция получения нитрида алюминия (4.2) характеризуется достаточно высокой скоростью и, по имеющимся экспериментальным данным, часто лимитируется концентрацией азота в газовой смеси. В связи с этим реакцию (4.2) целесообразно осуществлять в условиях гарантированного избытка азота.

Из соображений обеспечения гарантированных запасов по реагентам были приняты ориентировочные коэффициенты избытка для трифторида алюминия 2, металлического алюминия 3 и азота 2. Выходные данные автоматизированного расчета материальных потоков с учетом заданной производительности установки и избытка реагентов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Материальный баланс процессов получения AlF и AlN

Загрузка твердого, г		
Трифторид алюминия		1000
Металлический алюминий		1000
МАТЕРИАЛЬНЫЕ ПОТОКИ		
Узел получения AlF		
реагенты	Трифторид, кг/ч	0,512
	Алюминий, кг/ч	0,329
продукты	Монофторид, кг/ч	0,841
	Остатки по окончании цикла, кг	
	Трифторид	0,488
	Алюминий	0,671
Узел получения AlN		
реагенты	Монофторид, кг/ч	0,841
	Азот, кг/ч	0,341
продукты	Нитрид, кг/ч	0,500
	Трифторид, кг/ч	0,512
	Остатки по окончании цикла, кг/ч	
	Азот	0,171

Гидродинамическая картина движения потоков в реакционной камере и ее гидравлическое сопротивление определяется, в первую очередь, газовыми потоками в реакционных узлах. При этом в барботажном узле в результате химической реакции совокупный объем газов, участвующих в химической реакции, увеличивается в три раза за счет образования 3 моль AlF на каждый поглощённый моль AlF_3 (см. уравнение (4.1)). В узле получения нитрида алюминия, напротив, совокупный объем газов, участвующих в реакции, уменьшается за счет поглощения 3 моль AlF и 1 моль N_2 при образовании 2 моль твердого AlN и 1 моль AlF_3. Для гарантированного обеспечения транспортировки технологических сред в реакционной камере под барботажную решетку узла получения монофторида алюминия подается некоторое количество аргона.

Необходимый расход аргона может быть определен только по результатам расчета гидравлического сопротивления реакционной камеры. В укрупненных расчетах принимали расход аргона равным расходу трифторида алюминия.

Выходные данные автоматизированного расчета газовых потоков таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Газовые потоки в укрупненных узлах реакционной камеры

Узел получения AlF				
	газ	моль/ч	л/ч (н.у.)	л/с (1200 ºС)
на входе в узел	трифторид	6,098	137	0,205
	аргон (по трифториду)	5,644	137	0,205
	итого			*0,409*
на выходе из узла	монофторид	18,293	410	0,614
	аргон (по трифториду)	5,644	137	0,205
	итого			*0,819*
Узел получения AlN				
	газ	моль/ч	л/ч (н.у.)	л/с (1200 ºС)
на входе в узел	монофторид	18,293	410	0,614
	азот (с учетом запаса)	12,195	273	0,409
	аргон	5,644	137	0,205
	итого			*1,228*
на выходе из узла	аргон	5,644	137	0,205
	азот (остатки)	6,098	137	0,205
	трифторид	6,098	137	0,205
	итого			*0,614*

4.3.2 Узел образования монофторида алюминия

Моделирование процессов образования монофторида алюминия осуществилось в три этапа. На первом этапе с помощью *VOF*-модели производился расчет формирования и отрыва пузырька газообразного

трифторида алюминия на барботажной решетке. Основной расчетной характеристикой, полученной на данном этапе, является начальный размер пузырька газовой фазы, движущейся в барботажном слое. На втором этапе моделировался процесс барботажа в укрупненном масштабе (масштабе слоя) с помощью модели многофазных течений Эйлера. Здесь определили среднюю объемную долю газов в барботажном слое, максимальную высоту слоя, среднюю скорость всплытия пузырька и среднее время пребывания пузырька в слое. На третьем этапе производилось моделирование массообменных процессов, происходящих в пузырьке газовой фазы, движущимся через слой, согласно физико-математической модели и разностной схеме. На данном этапе была определена зависимость полноты реакции от времени пребывания пузырька в барботажном слое, конечный и средний размер пузырька в ходе реакции, среднее значение коэффициента массопередачи через границу раздела фаз.

Основные результаты моделирования представлены на рисунках 4.9 – 4.16 и в таблице 4.4.

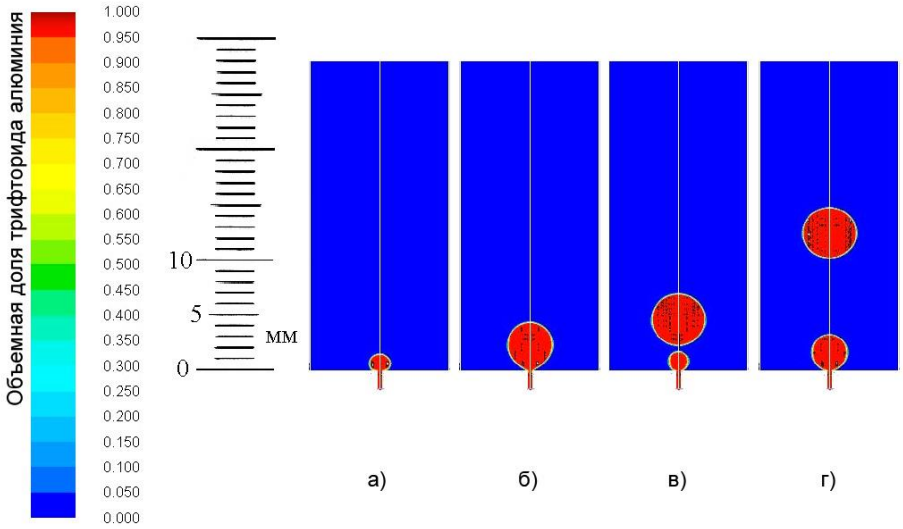


Рисунок 4.9 – Образование (*а)*, рост (*б)*, отрыв (*в)* и движение (*г)* пузырька газообразного трифторида алюминия в слое расплава алюминия

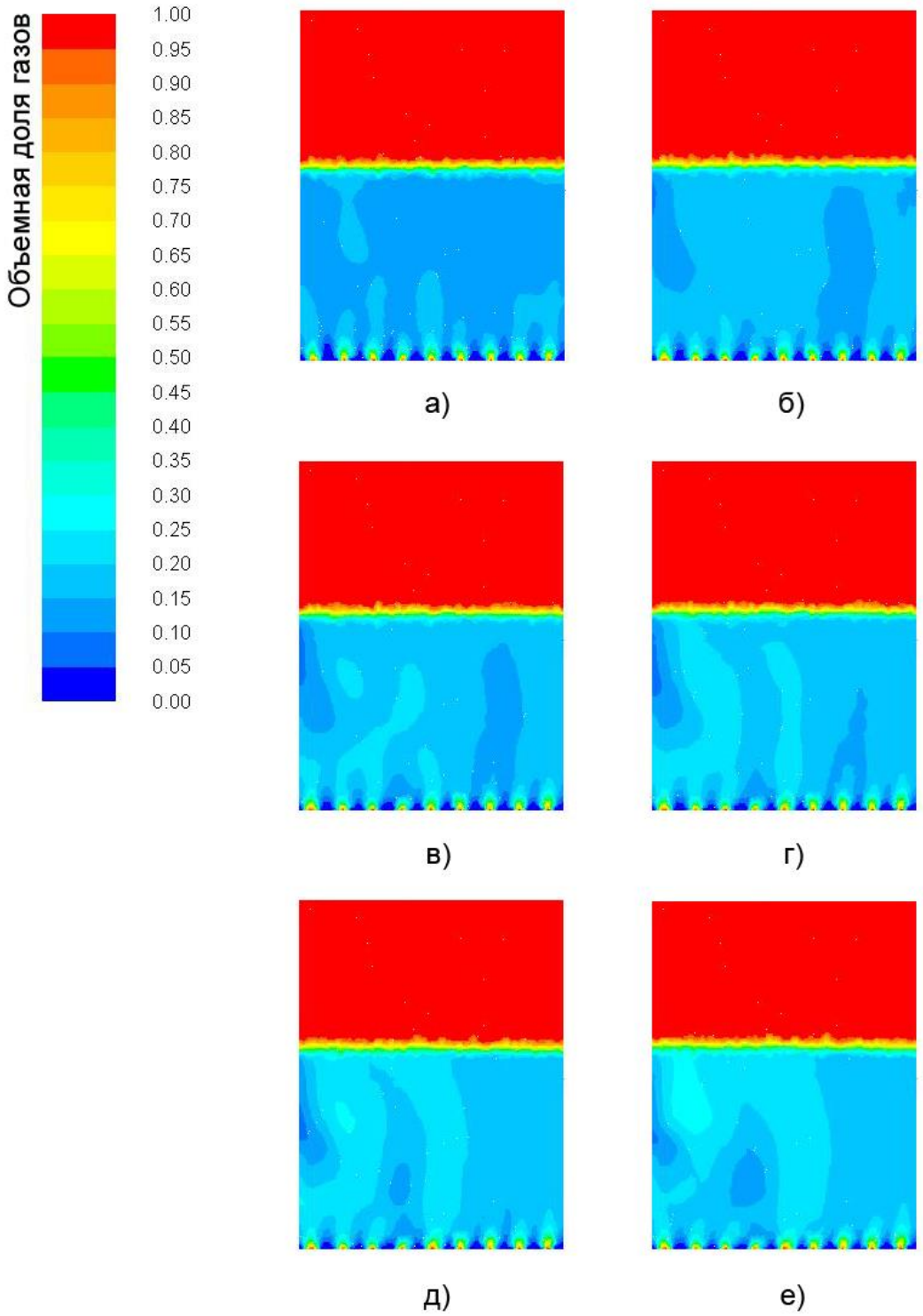


Рисунок 4.10 – Объемная доля газа в барботажном слое

а) без добавления аргона,
б) с добавлением аргона в отношении к трифториду алюминия 2:10,
в) с добавлением аргона в отношении к трифториду алюминия 4:10,
г) с добавлением аргона в отношении к трифториду алюминия 6:10,
д) с добавлением аргона в отношении к трифториду алюминия 8:10,
е) с добавлением аргона в отношении к трифториду алюминия 1:1

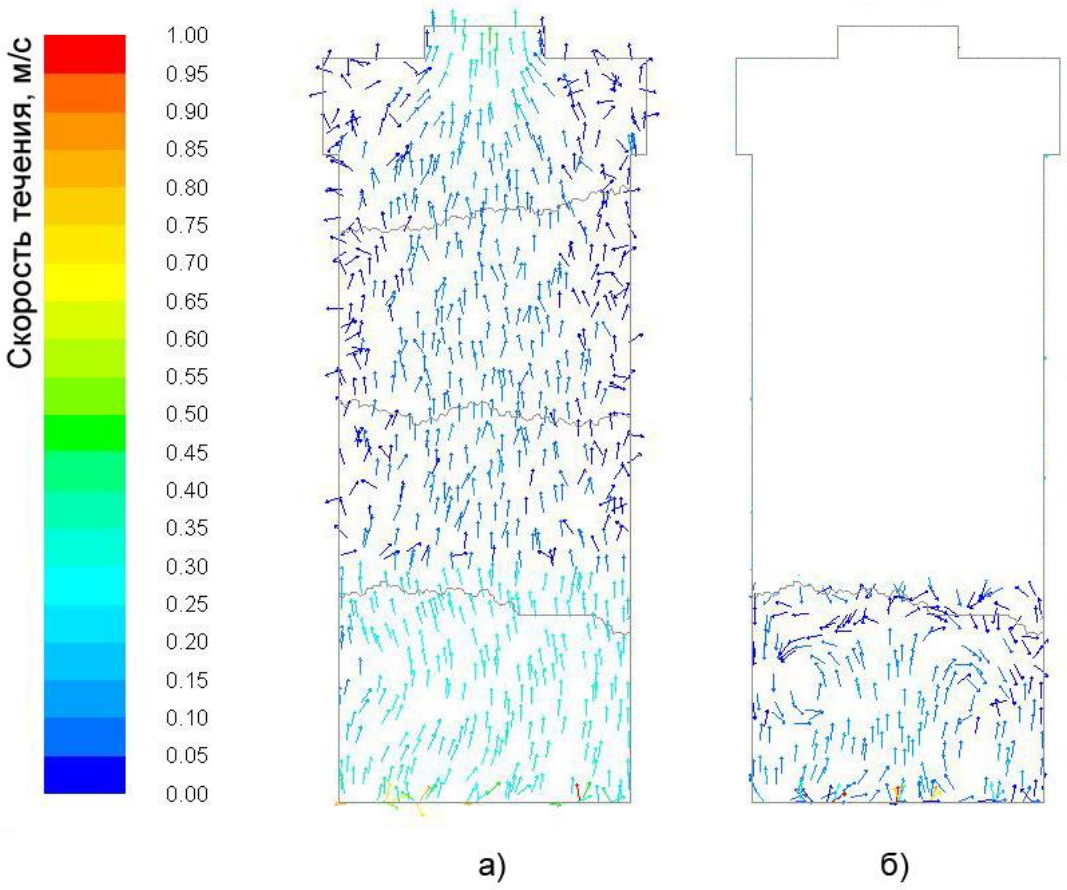


Рисунок 4.11 – Поле скоростей течения в барботажном узле: *а*) газов, *б*) расплава алюминия

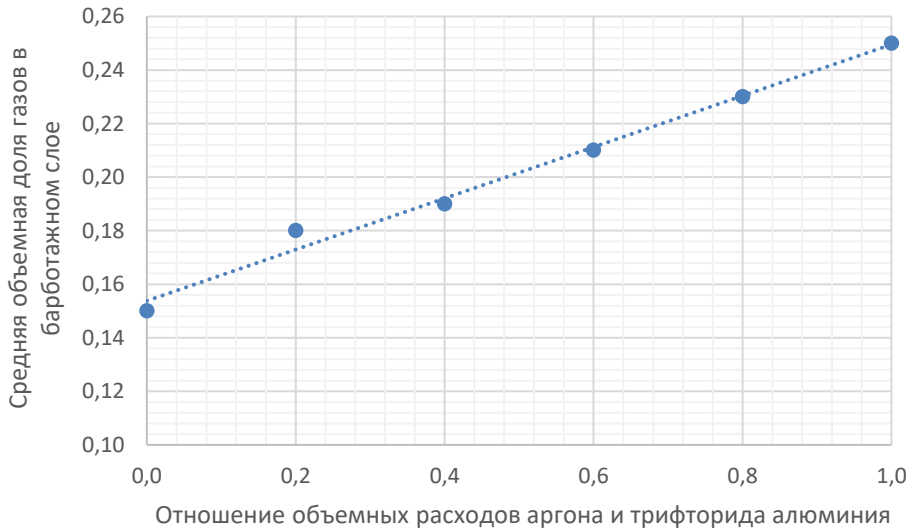


Рисунок 4.12 – Зависимость средней объемной доли газов в барботажном слое от отношения объемных расходов аргона и трифторида алюминия

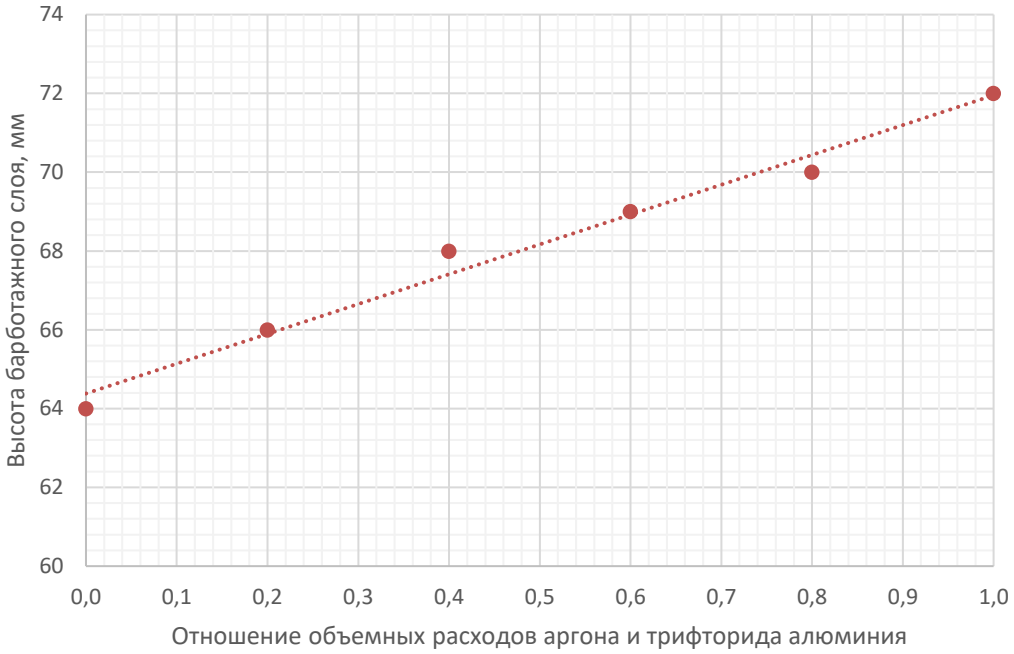


Рисунок 4.13 – Зависимость высоты барботажного слоя в начале реакционного цикла от отношения объемных расходов аргона и трифторида алюминия

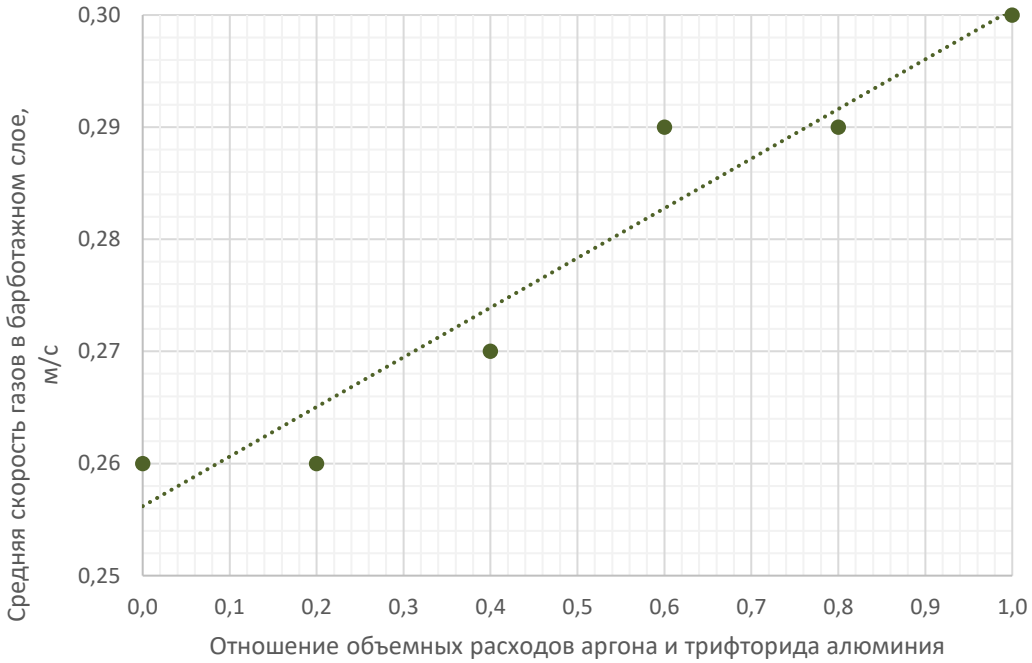


Рисунок 4.14 – Зависимость средней скорости газов в барботажном слое от отношения объемных расходов аргона и трифторида алюминия

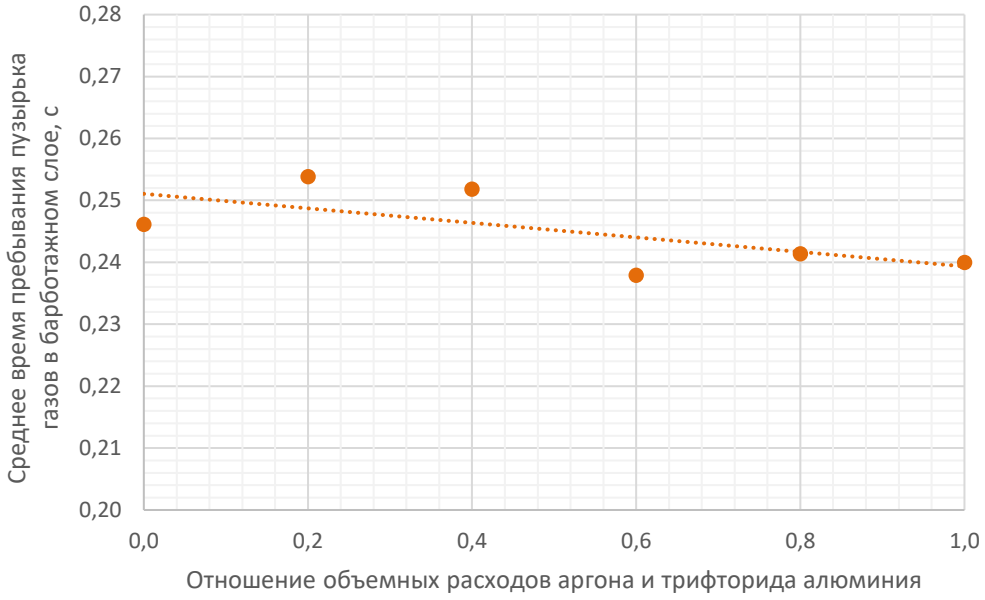


Рисунок 4.15 – Зависимость среднего времени пребывания пузырька газов в барботажном слое от отношения объемных расходов аргона и трифторида алюминия

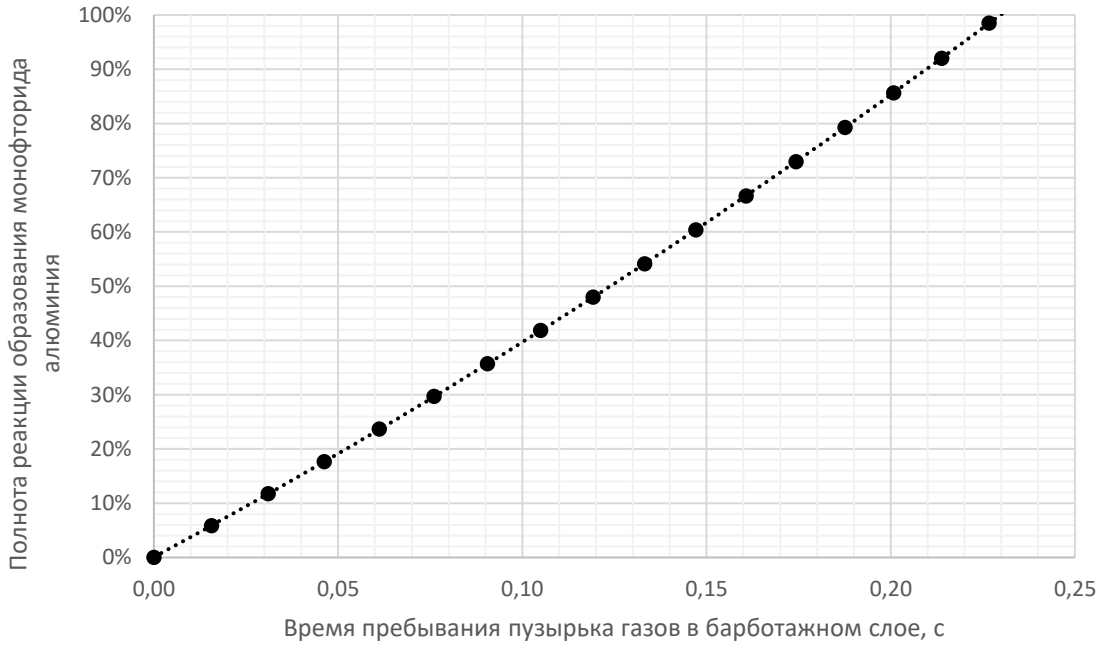


Рисунок 4.16 – Зависимость полноты реакции образования монофторида алюминия от времени пребывания пузырька газов в барботажном слое при отношении объемных расходов аргона и трифторида алюминия 1:1

Таблица 4.4 – Основные результаты расчета процессов массопереноса в барботажном слое

Время пребывания, с	Диаметр пузырька, м	коэффициент массопередачи, м/с	Изменение количества вещества × 10^9, моль		Полнота реакции, %
			AlF_3	AlF	
0,000	0,0038	0,035	-2,44	7,33	0%
0,016	0,0038	0,036	-2,46	7,38	6%
0,031	0,0038	0,036	-2,48	7,43	12%
0,046	0,0038	0,036	-2,50	7,49	18%
0,061	0,0039	0,036	-2,51	7,54	24%
0,076	0,0039	0,037	-2,53	7,59	30%
0,091	0,0039	0,037	-2,55	7,64	36%
0,105	0,0039	0,037	-2,56	7,69	42%
0,119	0,0040	0,037	-2,58	7,74	48%
0,133	0,0040	0,038	-2,60	7,79	54%
0,147	0,0040	0,038	-2,61	7,83	60%
0,161	0,0040	0,038	-2,63	7,88	67%
0,174	0,0041	0,038	-2,64	7,93	73%
0,188	0,0041	0,039	-2,66	7,98	79%
0,201	0,0041	0,039	-2,68	8,03	86%
0,214	0,0041	0,039	-2,69	8,07	92%
0,227	0,0042	0,039	-2,71	8,12	98%

Результаты численного моделирования показывают, что средние объемная доля, скорость газов и время пребывания пузырьков газа в барботажном слое и высота барботажного слоя практически линейно зависят от отношения объемных расходов, образовавшегося в результате возгонки газообразного трифторида алюминия и аргона (рисунки 4.10, 4.12 – 4.16) все перечисленные характеристики растут с увеличением расхода аргона.

Поле скоростей газа (рисунок 4.11 (*а*)) равномерно по всей высоте барботажного слоя, что свидетельствует о практически сквозном характере течения газов через расплав алюминия. Течение расплава алюминия, в свою очередь, сформировано вихрем, образованным восходящими потоками у оси

барботажной ванны и нисходящими потоками вдоль стенок барботажной ванны. Данный вихрь обеспечивает перемешивание расплава и практически исключает возможность существования в барботажном слое застойных зон. Форма и размеры проходных сечений барботажной решётки значительно влияют на характер течения трифторида алюминия через расплав металлического алюминия.

Среднее время пребывания пузырька в барботажном слое на начальной стадии работы реакционной камеры составляет 0,23 – 0,25 с (рисунок 4.15). В тоже время, полнота реакции 95 % обеспечивается при времени пребывания около 0,22 с (рисунок 4.16, таблица 4.4). Таким образом, в начальный период работы реакционной камеры обеспечиваются оптимальные условия для осуществления реакции получения монофторида алюминия. В дальнейшем, с занижением слоя расплава алюминия возможно снижение полноты реакции до 85 %. В связи с этим, рекомендуется увеличить начальный уровень расплава алюминия с 58 до 70 – 75 мм и высоту барботажной ванны с 80 до 100-110 мм.

Масштабирование результатов численных расчетов для пузырька газов, полученных с помощью метода конечных элементов (рисунки 4.9, 4.16, таблица 4.4), к размерам барботажного слоя в целом позволяет получить ориентировочные средние характеристики процесса массопереноса: среднее значение коэффициента массопередачи – 0,038 м/с и среднюю поверхность массопередачи – 0,652 м/с.

4.3.3 Узел образования нитрида алюминия

При анализе узла образования нитрида алюминия моделировались процессы, происходящие в пространстве, показанном на рисунке 4.17 голубым цветом. Моделирование осуществлялось в два этапа. На первом этапе рассматривались задачи расчета полей скоростей течения реагентов и продуктов реакции (4.2) с учетом массообменных эффектов с помощью моделей-источников массы. На втором этапе производился расчет

химической кинетики реакции (4.2) с помощью разностной схемы. Основные результаты моделирования представлены на рисунках 4.18 – 4.21.

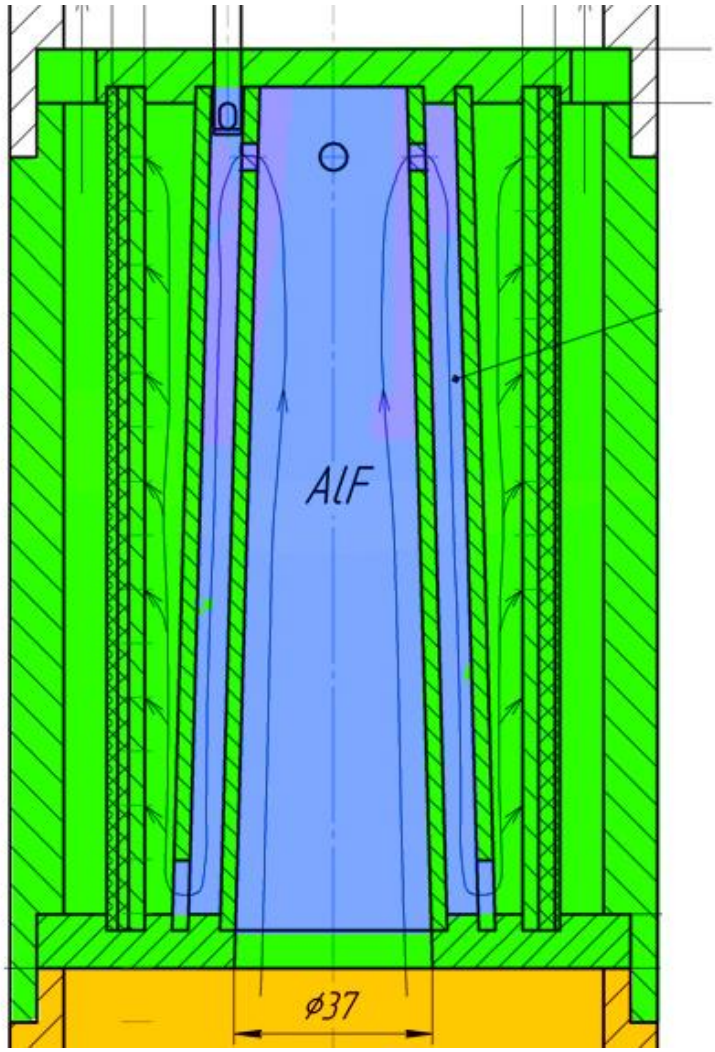


Рисунок 4.17 – Подводящее пространство и реакционная зона узла получения нитрида алюминия

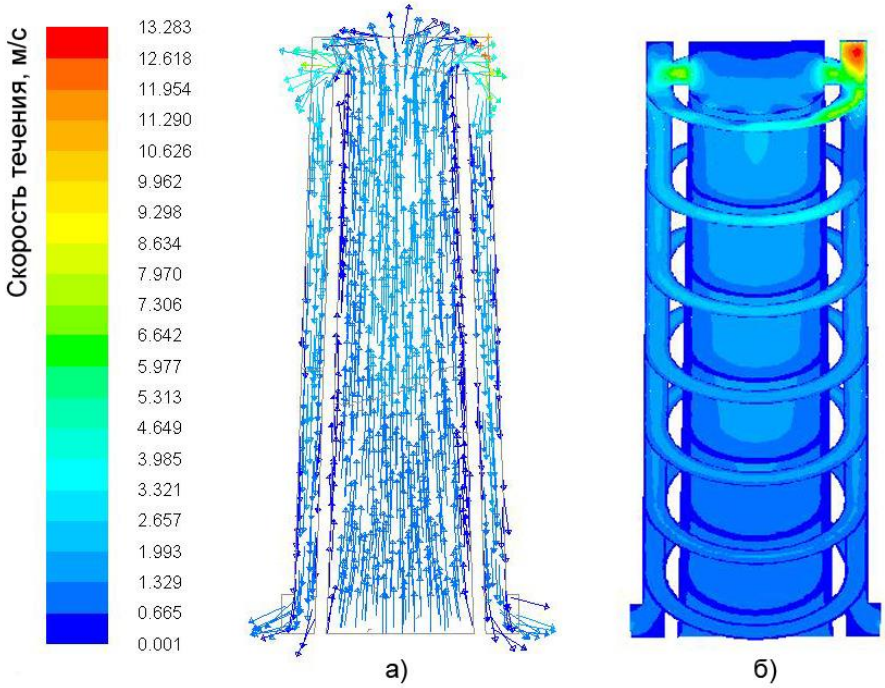


Рисунок 4.18 – Поле скоростей течения газовых сред в узле образования нитрида алюминия:
а) векторное отображения в плоскости *x*-*z* (без учета *y*-составляющей),
б) контурное отображение результирующей скорости

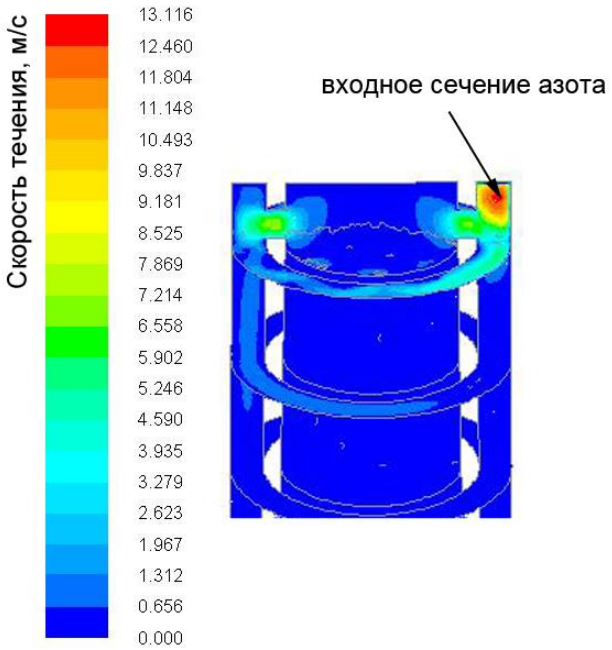


Рисунок 4.19 – Поле скоростей течения газовых сред в месте смешения реагентов, результирующая *x*-, *y*- составляющих скоростей

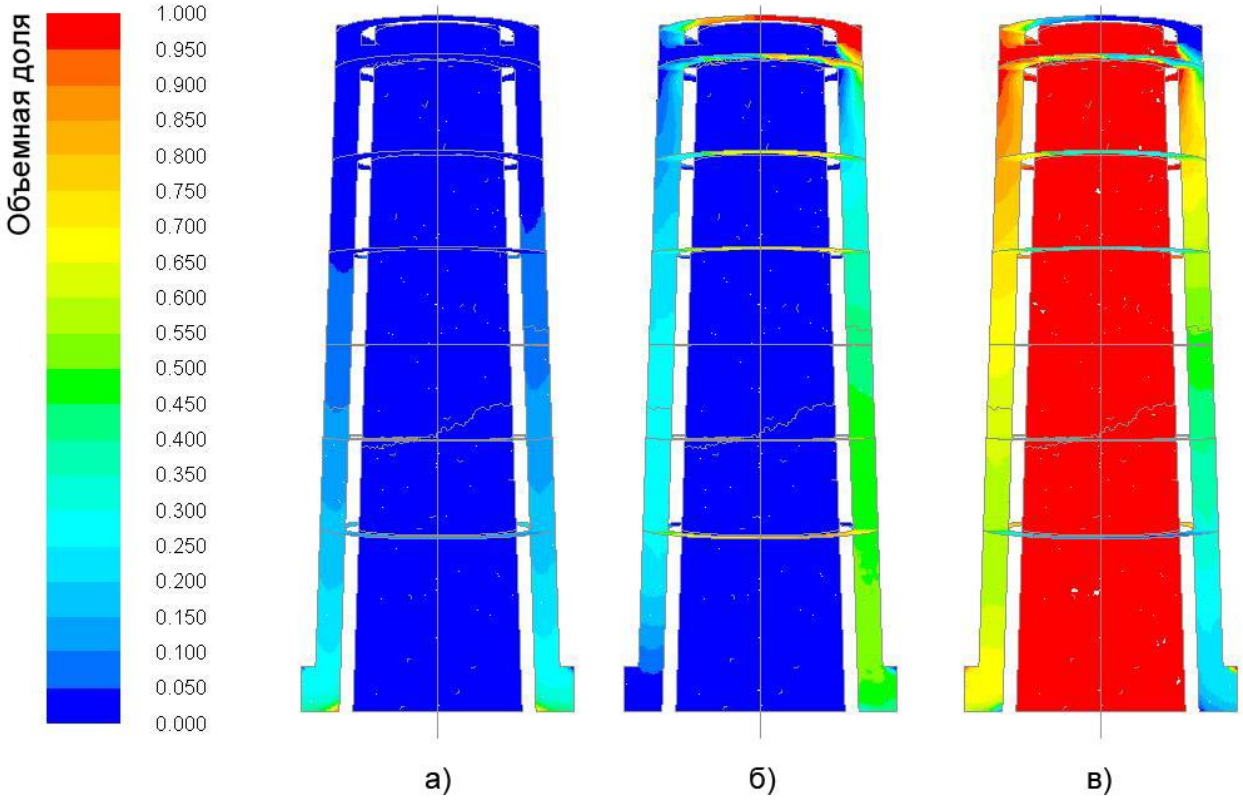


Рисунок 4.20 – Поля концентраций компонентов газовой смеси: *а*) смесь AlF+Ar, *б*) N_2, *в*) AlF_3

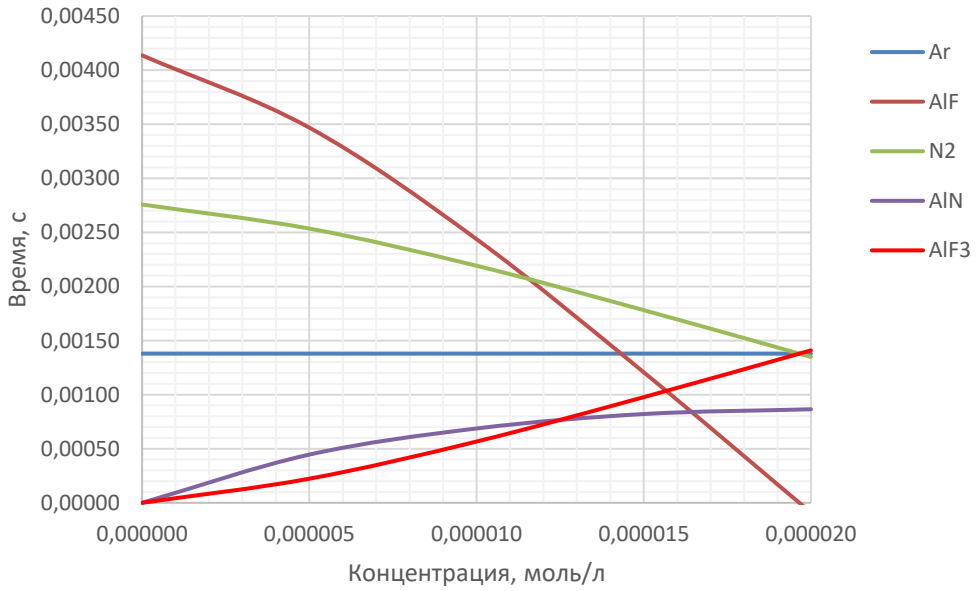


Рисунок 4.21 – Изменение концентрации реагентов и продуктов реакции в процессе синтеза нитрида алюминия

Реакция образования нитрида алюминия, как показывает рисунок 4.21, протекает практически мгновенно и, следовательно, лимитируется не химико-кинетической природой, а конвективной стадией, т.е. эффективностью смешения реагентов.

Смешение реагентов в проектном варианте реакционной камеры нельзя считать в полной мере удовлетворительным. На рисунке 4.20 (б) показано, что объемная доля азота (с учетом избытка) на выходе из реакционной зоны достигает 45 – 50 %, при этом, по укрупненному материальному балансу из расчета на идеальное перемешивание объемная доля азота на выходе из данного узла не должна превышать 33%. Объемный расход непрореагировавшего азота, таким образом, с учетом двукратного запаса по азоту, может достигать до 0,016 – 0,036 л/с (0,44 – 0,99 моль/ч по стехиометрическому балансу). Неполнота реакции (4.2) в результате недосмешения реагентов может привести к уносу до 1,31 – 2,97 моль/ч монофторида алюминия (до 16 % от общего количества) и снижению производительности установки по нитриду алюминия на 11 – 48 % масс.

Несмотря на высокую скорость (до 12 – 13 м/с) в месте ввода азота скорость течения реагентов в кольцевом пространстве реакционной зоны быстро замедляется (см. рисунки 4.18, 4.19) за счет поглощения 4 моль газов на каждый 1 моль образовавшегося газа. Так, уже на 60 мм ниже точки ввода азота радиальная скорость газовой смеси в кольцевом пространстве составляет около 1 м/с (рисунок 4.19), а результирующая скорость течения – 2,5 – 4 м/с, т.е. преобладающим направлением движения потока газовой смеси является осевое направление.

С другой стороны, газы, покидающие кольцевое пространство реакционной зоны на протяжении отрезка времени, значительно превышающего продолжительность химической реакции (4.2) имеют температуру около 1200°С, исключающую конденсацию и кристаллизацию трифторида алюминия, и химическая реакция (4.2) может продолжаться вне

рассмотренного узла, в том числе и после прохождения газами узла улавливания продукта.

4.3.4 Гидравлическое сопротивление реакционной камеры

Коэффициенты гидравлического сопротивления основных узлов реакционной камеры, рассчитанные по данным Идельчика [120] составляют для решетки барботажного узла $\zeta = 9830$, $\zeta = 7{,}5 \cdot 10^6$. Данные коэффициенты были заложены в модели-источники, после чего по точной геометрической модели реакционной камеры был произведен расчет методом конечных элементов, расчет производился для условий подачи аргона под барботажную решетку в соотношении 1:1 с трифторидом алюминия.

Результаты моделирования представлены на рисунке 4.22. Полученное расчетное гидравлическое сопротивление в абсолютных величинах не столь велико – 7,6 КПа, однако коэффициент сопротивления камеры составляет $1{,}5 \cdot 10^6$ из расчета по фиктивной скорости газов под барботажной решеткой.

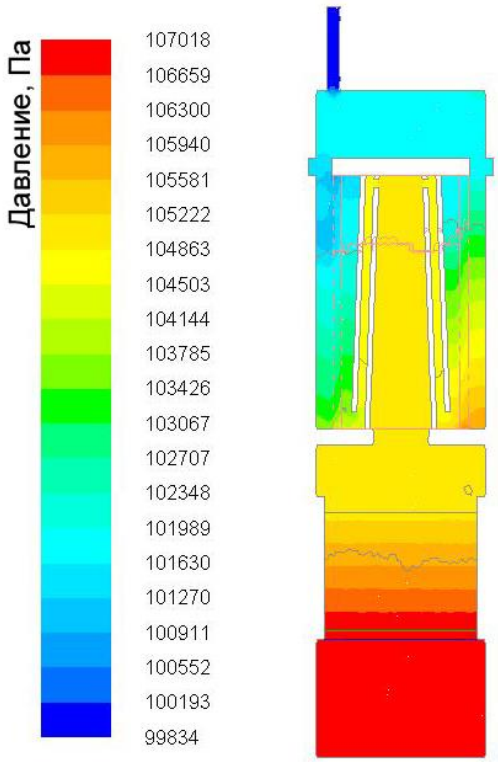


Рисунок 4.22 – Поле давлений газов в реакционной камере

Кроме того, при анализе данных следует учесть, что погрешность метода расчета полей скоростей и давлений на сетках доступной плотности составляет 8 – 12%, а погрешность определения коэффициента сопротивления узла фильтрации по Идельчику – 35 %. Таким образом, в проектных расчетах принимали запас 40 – 50% при использовании найденного коэффициента сопротивления реакционной камеры.

По результатам расчета гидравлического сопротивления реакционной камеры рекомендуется сохранить объемный расход аргона в соотношении 1:1 с объемным расходом трифторида алюминия.

4.4 Исследование скорости сублимации трифторида алюминия

Образование нитрида алюминия, как было показано в предыдущих работах [107-110] лимитируется стадией получения метастабильного монофторида алюминия. А значит, производительность всей технологии зависит от интенсивности его образования.

Монофторид алюминия образуется при взаимодействии паров трифторида алюминия с расплавленным алюминием при температурах выше 1171 °С при атмосферном давлении. Образование монофторида алюминия в вакууме наблюдается при температурах менее 1000 °С [73, 74]. Для оценки производительности газофазной технологии получения нитрида алюминия, можно предположить, что скорость образования монофторида алюминия равна скорости сублимации трифторида алюминия, а значит, может быть рассчитана производительность процесса образования нитрида алюминия.

В литературе встречаются данные о давлении паров трифторида алюминия [73, 121]. По данным [73] дана зависимость упругости паров AlF_3 и AlF в интервале температур 921 – 1077 °С, выраженные следующими формулами:

$$lgP_{AlF_3} = 11.064 - \frac{12970}{T} \quad (4.3)$$

$$lgP_{AlF} = 10.827 - \frac{11800}{T} \quad (4.4)$$

Где Р – давление выраженное в мм рт. столба, Т – температура, К.

В другом источнике [121] приводятся данные по давлении паров при более высоких температурах 1098 – 1294 °С. Обобщенные данные приведены на рисунке 4.23.

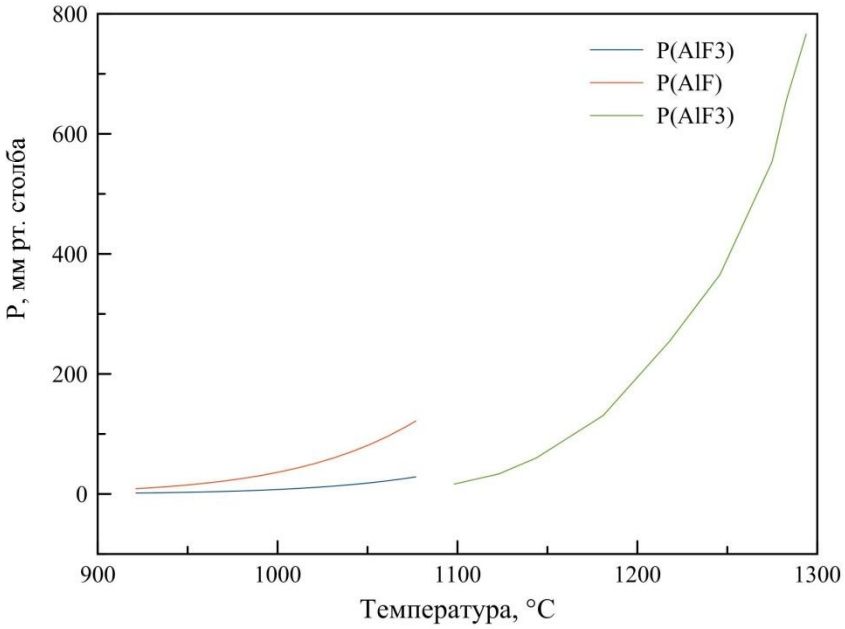


Рисунок 4.23 – Давление паров трифторида алюминия

Как видно из рисунка, приведенного выше – давление паров монофторида при росте температуры значительно превышает давление паров трифторида алюминия. Упругость паров над трифторидом алюминия достигает 1 атмосферы (760 мм рт. столба) при температуре около 1294 °С.

Однако отсутствует информация касательно скорости сублимации трифторида алюминия в зависимости от температуры и остаточного давления в реакционной камере. Для этого был поставлен ряд экспериментов с целью изучения скорости сублимации трифторида алюминия.

Эксперимент заключался в следующем: в трубчатую печь ПТ-1,2-40 с кварцевой трубкой загружалась навеска трифторида в алундовой лодочке. После чего кварцевая трубка вакуумировалась и наполнялась аргоном. Далее производился нагрев до требуемой температуры, производилось установление необходимого давления в кварцевой трубке с помощью манометра, и выполнялась выдержка в течение 1 часа. Для каждой

температуры был произведен эксперимент по определению потери веса лодочки при нагреве и охлаждении до заданной температуры, таким образом, делалась поправка относительно общей убыли массы при выдержке в течение 1 часа. Полученные данные приведены на рисунке 4.24.

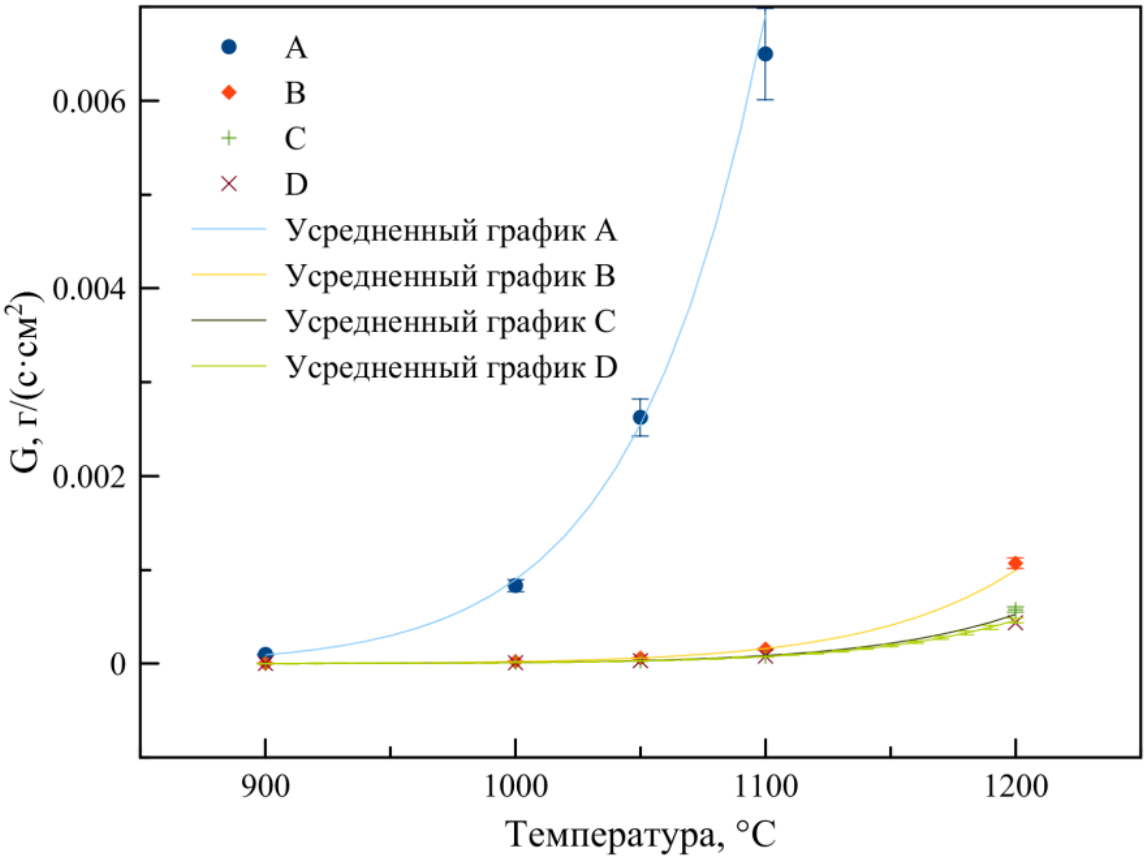


Рисунок 4.24 – скорость возгонки трифторида алюминия в зависимости от давления (A) 0,01 бар (8 мм рт. столба), (B) 0,3 бар (228 мм рт. столба, (C) 0,7 бар (532 мм рт. столба), (D) 1,0 бар (760 мм рт. столба)

Из представленных на рис. 4.24 данных заметно, что при вакууме (8 мм рт. столба) наблюдается значительное увеличение скорости возгонки трифторида алюминия по сравнению с разряжениями в 228 мм рт. столба (0,3 бар) и 532 мм рт. столба (0,7 бар). Исходя из полученных данных, можно рассчитать производительность процесса получения нитрида алюминия исходя из того, что количество сублимированного трифторида равно количеству полученного нитрида (1 к 1 по молям).

4.5 Методика подготовки и проведения экспериментов

Для проведения экспериментальных работ на модельной установке выполнялись следующие действия:

- навеска алюминия взвешивалась на технических весах с погрешностью ±0,1 г;
- трифторид алюминия подвергался сублимации по технологии, описанной в п. 2.1;
- кристаллы трифторида взвешивались в количестве, необходимом для заданного в эксперименте мольного соотношения металлического алюминия к трифторида алюминия;
- трифторид алюминия помещался в нижнюю часть графитовой реакционной камеры. Навеска алюминия располагалась в следующей части реакционной камеры, находящейся выше;
- реакционная камера по частям помещалась в тигель;
- по завершению сборки реакционной камеры производилась ее центровка. Затем в соответствующие в графите пазы вставлялись никелевые трубочки для подачи азота и аргона;
- на графитовую камеру для минимизации теплопотерь через водоохлаждаемую крышку помещался слой каолиновой ваты;
- тигель закрывался водоохлаждаемой крышкой с фторопластовой прокладкой;
- в водоохлаждаемую крышку помещались и уплотнялись термопары (ТХА, 1,2 мм сечением) с помощью грундбукс с графитовой набивкой НГ-100 (ТУ 2573-002-93978201-2008). Термопары подключались к компьютеризированному блоку управления;
- тигель вакуумировался с помощью насоса Value VRD-24, после чего заполнялся аргоном. Данная процедура проводилось троекратно;
- подавалась вода в систему охлаждения модельной установки;
- включался нагрев печи для выхода на рабочую температуру;

- при достижении рабочей температуры начиналась подача аргона со скоростью 3 – 8 л/мин, азота со скоростью 5 л/мин и включался вакуумный насос;
- газы, удаляемые из системы, проходили через систему очистки до вакуумного насоса, а именно: конденсационную емкость и масляный фильтр;
- модельная установка выдерживалась в течение 2 часов для полного проведения синтеза;
- по завершении синтеза прекращалась подача азота. Реакционную камеру наполняли аргоном и начинали охлаждение;
- при полном охлаждении (температура внутри тигля 25 – 40 °C) происходило отключение водной системы охлаждения;
- производилась разгерметизация системы и разборка графитовой камеры. Полученные порошки трифторида алюминия, нитрида алюминия и остатки исходных реагентов помещались в пакеты zip-lock;
- получившийся нитрид алюминия был исследован методами, подробно описанными в п. 2 настоящей диссертационной работы;

4.6 Исследование технологических параметров синтеза

4.6.1 Исследование влияния мольного соотношения Al и AlF_3

На данную тему было проведен ряд работ [65-68, 107-110], но из-за конструкционных особенностей реакционной камеры и печи (алюминий находится в отдельной зоне) существует необходимость в уточнении мольных соотношений трифторида алюминия к металлическому алюминию для его полного перевода в монофторид алюминия.

В технологии получения алюминия высокой чистоты [73] предложено весовое соотношение AlF_3 к Al 3:1 (приблизительно 1:1 по молям). В работе [67] на лабораторной установке, являющейся прототипом настоящей

установки, найдено оптимальное стехиометрическое соотношение AlF_3 к Al как 2:1 (т.е. также 1:1 по молям).

Полученные в экспериментах данные приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – влияние мольного соотношения AlF_3 к Al

AlF_3, моль	Al, моль	Убыль массы Al, %	Пересчет на 1 моль Al, %	Масса шихты, г
2	1	88,20	88,20	152
1	1	89,76	89,76	176
1	2	39,59	79,18	163
1	3	21,78	65,35	147
1	4	13,5325	54,13	178

Эксперименты по исследованию мольного соотношения проводились при следующих условиях: скорость подачи азота – 5 л/мин, скорость подачи аргона – 5 л/мин, температура процесса – 1000 °С, продолжительность – 2 часа, общее давление в реакционной камере – 8 мм рт. столба.

Поскольку трифторид алюминия начинает сублимировать раньше, чем происходит реакция образования монофторида алюминия, то часть трифторида теряется, что и объясняет оптимальное мольное соотношение 1:1 (или в 2 раза больше, чем стехиометрии). Для приближения к стехиометрическому соотношению необходимо обеспечить более высокую температуру в зоне расплава алюминия (на 100 – 150 °С), чем в зоне сублимации трифторида алюминия. Однако в данном аппаратурном оформлении это невозможно.

Как показали эксперименты, несмотря на конструктивные изменения и создания барботажного слоя, необходим избыток трифторида (минимум двукратный по отношению к стехиометрическому соотношению). Дальнейшее увеличение содержания трифторида в шихте не приводит к росту прореагировавшего алюминия, поскольку непрореагировавший

алюминий в данном случае объясняется частичным прямым азотированием металлического алюминия и наличием оксидной пленки на поверхности алюминия.

4.6.2 Исследование влияния температуры

Исследования, проводившиеся ранее рассматривали влияние температуры при синтезе нитрида алюминия при атмосферном давлении [65-67] и при разряжении 230 – 450 мм рт. столба (0,4 – 0,6 бар) [68], однако для промышленной технологии такие решения не представляются возможными вследствие целого ряда причин:

- как показано в п. 4.4 достаточное давление паров трифторида, и как следствие высокая скорость возгонки наблюдается при высоких температурах (около 1300 °С);
- при высоких температурах (более 1200 °С) не могут быть использованы жаростойкие и жаропрочные сплавы, например, сплав ХН70Ю работает при температурах до 1200 °С согласно ГОСТ 5632-72. Значит, необходимо изготовление тигля из редких и дорогостоящих металлов (например, молибдена), а также обеспечить его функционирование только в инертной среде;
- как было показано модельной технологией получения высокочистого алюминия [73, 74] алундовая керамика газопроницаема для кислорода, водорода и паров фторидов алюминия, кварц разрушается при воздействии фторидов алюминия, а углерод карбидизируется. С целью предотвращения коррозии высокочистый алюминий получали в вакууме при температурах менее 1000 °С и графитовой футеровке (при температурах менее 1000 °С не наблюдалась коррозия графита).

Поэтому для снижения коррозии конструкционных материалов, а также увеличения скорости возгонки трифторида алюминия (как следствие, скорости образования монофторида алюминия) было предложено проводить синтез нитрида алюминия в вакууме в диапазоне температур 900 – 1000 °С.

Снижение рабочих температур позволит снизить капиталоемкость оборудования и электроэнергии в конечном продукте. При снижении рабочей температуры с 1300 до 1000 °С происходит снижение электрической мощности нагревателя на 10-30% в зависимости от размеров термического оборудования.

Был поставлен ряд экспериментов с целью изучения выхода нитрида алюминия в зависимости от температуры. Полученные данные представлены в таблице 4.6.

После 2 часов при 900 °С прореагировало лишь 3,76% алюминия, также практически не наблюдалось возгонки трифторида алюминия (на фильтрах село 3,43% от массы загрузки трифторида), таким образом в вакууме при 900 °С практически не наблюдается образование монофторида алюминия, что может быть связано с продувкой азотом, тем самым происходит повышенное давление паров газовой фазы над поверхностью шихты, что препятствует возгонке трифторида и образованию монофторида алюминия.

При выдержке в течение 2 часов при 950 °С наблюдался белый налет на фильтрах, который является нитридом алюминия. Трифторид алюминия сконденсировался в другой температурной зоне на фильтрах. Однако не весь алюминий прореагировал (только 32,06% алюминия было переведено в монофторид).

При 1000 °С весь алюминий был переведен в газовую фазу, остатки в тигле представляют собой светло-серый порошок, состоящий из оксида алюминия (с поверхности металлического алюминия) и нитрида алюминия (частично азот диффундировал в нижнюю часть тигля).

Температура устанавливалась с помощью терморегулятора ТРМ-101 и регулятора напряжения РН-1, а замерялась с помощью хромель алюмелевых термопар (ТХА). Параметры получения образцов нитрида алюминия: мольное отношение Al:AlF3 1:1, скорости подачи газообразных азота и аргона по 5 л/мин, продолжительность синтеза – 2 часа, общее давление 8 мм рт. столба.

Таблица 4.6 – Результаты экспериментов по влиянию температуры

Температура, °C	Прореагировало Al, %	Содержание AlN, %
900	3,76	18,3
950	32,06	54,6
1000	89,76	79,6
1050	90,21	93,3
1100	91,17	95,7

Дальнейшее повышение температуры не привело к увеличению прореагировавшего алюминия, что может быть достигнуто с помощью изменения скорости газовых потоков, в первую очередь аргона для уменьшения попадания азота в зону с металлическим алюминием.

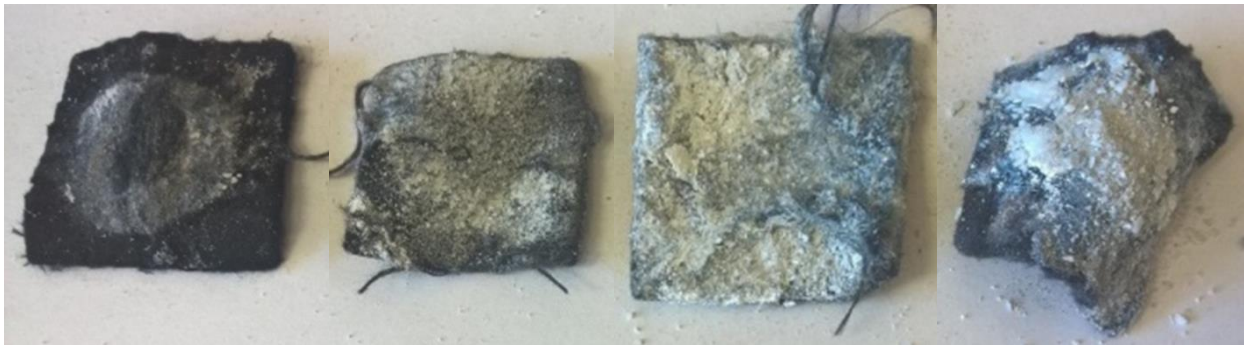
Фотография кусочков графитовых фильтров с нитридом алюминия, полученным при 950 – 1100 °C представлены на рисунке 4.25.

Рентгенофазовым анализом было показано, что содержание нитрида алюминия в конечном продукте на графитовых фильтрах растет с ростом температуры, так с 18,3% нитрида алюминия до 95,7%. Основной примесью является трифторид алюминия, частично конденсирующийся на фильтре с нитридом алюминия. Чем ближе температура к температуре конденсации трифторида алюминия (примерно 800 °C), тем большее количество трифторида алюминия находится в образце. Так при 1000 °C в образце присутствует 10,7 % трифторида алюминия, при увеличении температуры синтеза до 1050 °C количество трифторида сокращается до 4,9%, а при 1100 °C и вовсе становится 2,3%. Предположительно полное удаление от фторида алюминия возможно при большем снижении давления в реакционной камере или увеличении скорости газовых потоков.

Также загрязняют конечный продукт – графит, поскольку нитрид алюминия осаживается на графитовых фильтрах и при удалении AlN с фильтров происходит частичный перенос углерода в конечный продукт (1,8 – 2,1 %). При удалении лишь верхней части нароста порошка нитрида

алюминия, не находящейся в непосредственном контакте с графитовым фильтром содержание углерода, резко снижается до уровня фона в пределах рентгенофазового анализа. Большая часть примесного углерода локализована на границе контакта нитрида алюминия с графитовым фильтром, а значит, углерод с фильтров не диффундирует в AlN.

Резкое возрастание количества прореагировавшего алюминия и выхода нитрида алюминия в интервале температур от 900 до 1000 °C может быть связано с увеличением скорости сублимации трифторида алюминия и скорости химической реакции образования монофторида алюминия. Таким образом, оптимальная температура синтеза составляет 1000 – 1100 °C. Но стоит отметить, что значительным недостатком увеличения температуры является коррозионная активность монофторида алюминия к графиту при температурах более 1000 °C, вследствие чего наблюдается коррозия и разрушение перфорированного дна стакана с расплавом алюминия. Поскольку в данном аппаратурном оформлении нет заметной разницы между барботажем трифторида алюминия через расплав металлического алюминия с их простым перемешиванием в шихте, то узел образования монофторида алюминия может быть упрощен для избегания постоянного износа наиболее подверженной воздействию монофторида алюминия детали конструкции.



(A) (B) (C) (D)

Рис. 4.25 – образцы нитрида алюминия, полученные при (A) 950 °C, (B) 1000 °C, (C) 1050 °C, (D) 1100 °C

4.6.3 Зависимость расхода азота от площади испаряющей поверхности

При увеличении загрузки шихты и увеличении площади тигля изменяется количество образующегося монофторида алюминия в единицу времени, а значит необходимо проанализировать и изучить количество необходимого азота для перевода всего монофторида алюминия в нитрид.

Согласно п. 4.4 настоящей диссертации скорость возгонки трифторида алюминия при 1000 °С в вакууме составляет примерно 0,9 мг/(с см^2). Что значит в 1 час с 1 см^2 возгоняется примерно 3,2 г трифторида алюминия, т.е. 0,038 моль. Таким образом для перевода монофторида (исходя из стехиометрии реакции) необходимо 0,85 л азота в 1 час на 1 см^2. Значит можно рассчитать для различных площадей скорость подачи азота в реакционную камеру и сравнить с полученными данными (таблица 4.6).

Синтез нитрида алюминия проводился при следующих условиях: температура 1000 °С, продолжительность процесса – 2 часа, скорость подачи аргона – 5 л/мин, мольное соотношение алюминия к трифториду алюминия 1:1.

Расходы при низких площадях сечения тигля (1 – 6 см^2) хорошо коррелируют с полученными ранее лабораторными данными [67, 68, 107-110] с учетом различия габаритных размеров рассматриваемых установок, однако, дальнейшее изучение увеличения загрузки и как следствие расхода газа не проводились ранее.

Эксперимент заключался в следующем – тигель с известной площадью сечения погружался в реакционную камеру. После выхода на режим начиналась подача азота. Первый эксперимент проводился с расчетной скоростью подачи, после чего образовывались капли металлического алюминия на графитовом фильтре в зоне образования трифторида алюминия, что может считаться свидетельством нехватки азота, после чего эксперимент повторялся с увеличенной скоростью подачи азота. Значения расхода азота при которых не наблюдалось образование металлического алюминия, как

следствие прохождения монофторидом алюминия зоны образования нитрида алюминия без контакта с азотом, заносились в таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Данные по скорости подачи азота

Площадь сечения тигля, см^2	Масса шихты, г	Скорость подачи азота по стехиометрии, л/мин	Расход азота в эксперименте, л/мин
1	1 – 2	0,03	0,10
6	5 – 6	0,085	0,33
12	20 – 25	0,17	0,73
34	90 – 120	0,48	2,29
88	500 – 600	0,935	5,00

Значительное увеличение экспериментальной скорости подачи азота по сравнению с теоретической может быть объяснено кинетикой газофазных процессов. В данном случае для образования 2 молекул нитрида алюминия необходимо столкновение 2 молекул согласно п. 3.3 не менее 3 раз. И существует вероятностная характеристика возможности столкновения именно необходимых двух молекул с достаточной энергией для проведения реакции. В теоретических расчетах вероятность столкновения и прохождения реакции равняется единице. Но на практике, это далеко не всегда так.

Стоит отметить, что полученное оптимальное значение расхода азота 5 л/мин совпадает с теоретическим расчетом количества необходимого азота для проведения реакции с учетом двукратного запаса, приведенное в п. 4.3.1 настоящей диссертации, а именно: 273 л/час. Таким образом, расчетное значение скорости подачи азота составляет 4,55 л/мин, в то время как экспериментальное значение составило 5,00 л/мин. А значит, условия взаимодействия монофторида алюминия с газообразным азотом и как следствие условия образования нитрида алюминия близки к значениям,

заданным при проектировании. Относительная величина расхода азота для получения нитрида алюминия на модельной установке составляет 0,226 л·мин/дм^3, данное значение было получено путем деления экспериментальной скорости подачи азота на объем продуваемого тигля модельной установки для получения нитрида алюминия газофазным способом.

Важным вопросом технологии получения нитрида алюминия газофазным способом является изучение времени проведения синтеза. С этой целью был поставлен ряд экспериментов с варьированием времени синтеза от 30 до 180 минут. Параметры синтеза при экспериментах были заданы следующие: температура 1000 °С, мольное соотношение алюминия к трифториду алюминия 1:1, скорости подачи газообразных азота и аргона по 5 л/мин. Полученные зависимости количества прореагировавшего алюминия и относительное изменение массы загруженной шихты (убыль массы) приведены на рисунке 4.26.

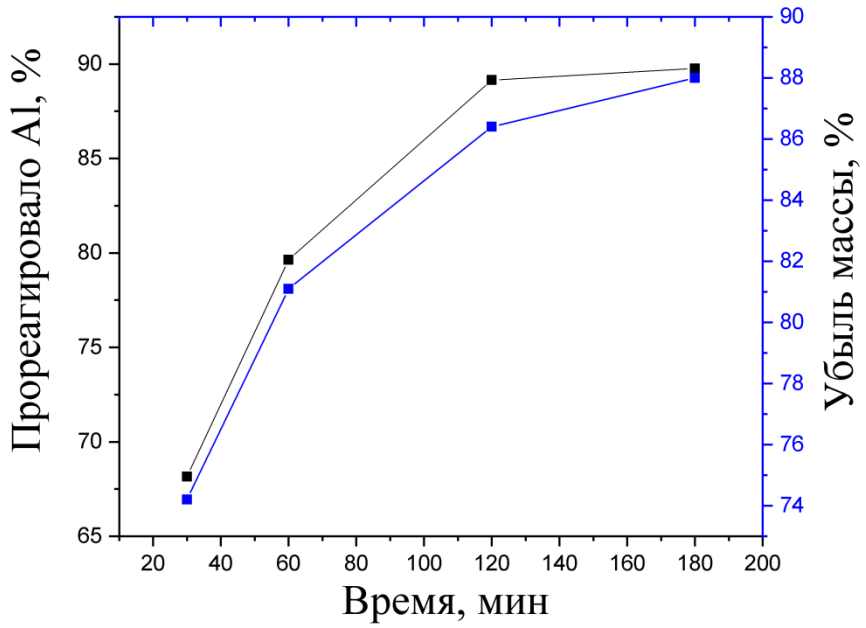


Рисунок 4.26 – Влияние времени на степень взаимодействия алюминия и убыли массы шихты Al+AlF3 по реакциям образования AlN

Как видно из рис. 4.26, наблюдается увеличение количества прореагировавшего алюминия и убыли массы шихты при проведении синтеза в течение 30-120 минут. Дальнейшее увеличение времени процесса не приводит к значительному увеличению количества прореагировавшего алюминия (89,15% против 89,76%), но в тоже время продолжает уменьшаться масса шихты (с 86,4% до 88,0%), что связано с дальнейшей сублимацией трифторида алюминия, но уже без реакции с остатками металлического алюминия. Особый интерес представляет увеличение количества нитрида алюминия, осевшего на графитовом фильтре. Так при 30 минутах наблюдаются маленькое количество образовавшегося нитрида алюминия (выход 10-12%), несмотря на то, что прореагировало 68,12% алюминия. Это может быть связано с тем, что монофторид находится в зоне рядом с фильтрами, а из-за недостатка азота не происходит его преобразование в нитрид. И не прореагировавший монофторид алюминия проявляет коррозионную активность путем карбидизации конструкционного графита. Аналогичная ситуация наблюдается при 60 минутах выдержки. Выход нитрида алюминия составляет 27-32%, а количество прореагировавшего алюминия 79,64%. При выдержке в течение 120 минут разница между прореагировавшим алюминием (89,76%) и выходом нитрида алюминия (78-83%) стремительно сокращается. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 180 минут не привело к значительному росту выхода нитрида алюминия (81 – 84%) при количестве прореагировавшего алюминия на уровне 89,85%.

Таким образом, в отличие от предыдущих работ были получены неожиданные данные: процесс образования нитрида алюминия может лимитироваться не стадией образования монофторида алюминия, а стадией его реакции с газообразным азотом.

4.6.4 Влияние размера частиц алюминия

Для определения количества прореагировавшего алюминия в зависимости от размера частиц (удельной поверхности) при простом перемешивании исходной шихты был поставлен ряд экспериментов. Оказалось, что при использовании алюминиевого порошка (средний размер частиц 0,2 мм), уменьшалось количество непрореагировавшего алюминия, стремясь к 0. При увеличении размеров частиц металлического алюминия (нарезанная проволока 3-4 мм), наблюдался меньший переход алюминия в газовую фазу, остаток алюминия 56,3%, дальнейшее увеличение размеров частиц алюминия не приводит к значительному изменению количества непрореагировавшего алюминия. Данная закономерность справедлива только для слабо оксидированного алюминия.

Полученные результаты могут быть объяснены значительным увеличением поверхности реакции трифторида алюминия и расплава металлического алюминия. Поскольку мелкие частицы алюминия перемешаны с порошкообразным трифторидом, то при плавлении не происходит их объединение в одну большую каплю со снижением поверхности, таким образом, сохраняется высокая реакционная поверхность.

4.6.5 Влияние газового потока на зону конденсации AlF_3

Для выявления закономерностей в изменении зоны осаждения трифторида алюминия был проведен ряд экспериментов с варьированием общей скорости подачи газов (азота и аргона). Было выявлено, что в пределах всех варьируемых значений (от 0,5 л/мин до 15 л/мин) не наблюдалось изменения зоны конденсации трифторида алюминия. Было обнаружено, что при остаточном давлении в системе порядка 8 мм рт. столба (0,01 бар) трифторид конденсируется на графитовых фильтрах в температурной зоне 600 – 800 °С.

Тем не менее, величина газового потока напрямую влияет на давление в реакционной камере, таким образом, при увеличении скорости подачи газов

до критической величины (зависит от площади сечения реакционной части и ее объема) наблюдается значительное снижение скорости возгонки трифторида алюминия и образования монофторида алюминия. Тем самым при рассматриваемых условиях синтеза, а именно: температура 1000 °С, продолжительность процесса – 2 часа, мольное соотношение алюминия к трифториду алюминия 1:1 и общее давление в системе порядка 8 мм рт. столба, при высоких скоростях подачи газов подавлялась сублимация трифторида алюминия. А значит, для проведения реакции при больших газовых потоках (что может являться следствием большой испаряющей поверхности и большой загрузки) необходимо повышение температуры синтеза для проведения реакции с достаточным выходом.

4.6.6 Влияние добавки трифторида иттрия

Как показал термодинамический анализ, трифторид иттрия помогает удалить кислород из нитрида алюминия путем реакции 3.5, представленной в п. 3.2 настоящей диссертации.

Был проведен эксперимент по определению энергии активации реакции трифторида иттрия с оксидом алюминия: смесь YF_3 и Al_2O_3 (2:1 по молям) загружалась графитовую лодочку и помещалась в трубчатую печь. После чего толстостенная кварцевая трубка троекратно продувалась аргоном и нагревалась до 900 – 1000 °С. По полученным данным был построен график изменения логарифма скорости реакции к обратной температуре (рис. 4.27).

Энергия активации химической реакции (3.5), вычисленная графическим способом по уравнению Аррениуса составила 17 388 Дж/моль.

После эксперимента образовались поры, в образце вследствие сублимации трифторида алюминия (продукта реакции), которые отчетливо видны на фотографии (рис. 4.28).

Согласно эксперименту, было рассчитано, что при температуре синтеза в 1000 °С добавление 1,3889 г. трифторида иттрия позволяет удалить 0,4852 г оксида алюминия. Таким образом, при загрузке в 30 г металлического

алюминия (3,5 массовых % по отношению к полученному AlN добавка YF_3) в полученном нитриде алюминия, возможно, удалить примерно 1,2 массовых % примесного кислорода.

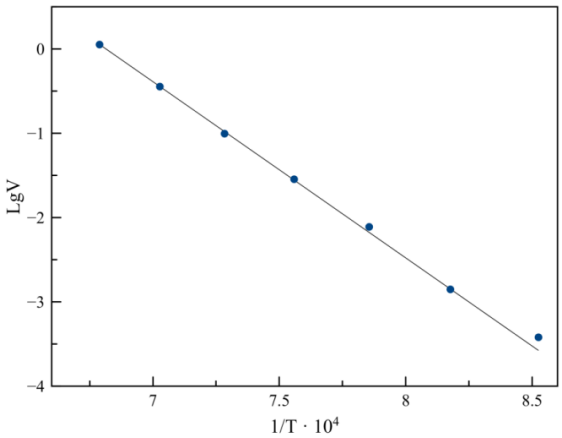


Рисунок 4.27 – Логарифмическая зависимость выхода реакции от обратной температуры (точки – экспериментальные данные, линия – усреднение)

Рисунок 4.28 – Фотография смеси YF_3 и Al_2O_3 после эксперимента

На рисунке 4.29 приведены дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ. Наблюдается падение массы образца на 0,81% до температуры 500 °C с небольшим эндотермическим эффектом около 100 °C, что может быть связано с удалением влаги с поверхности порошков. Дальнейшее снижение массы образца наблюдается при температурах более 500 °C и составляет 2,28% при 1100 °C. Небольшой

экзотермический эффект наблюдается при 864 °С с энтальпией -4,81 Дж/г. Еще один экзотермический процесс был зафиксирован на 932 °С с энтальпией -1,02 Дж/г. При 992 °С можно наблюдать маленький эндотермичекий процесс с энтальпией 1,19 °С, а при 1068 °С ярко выраженный обратимый эндотермический эффект с энтальпией 50,41 Дж/г.

Согласно данным [122] трифторид иттрия обладает двумя полиморфными модификациями с кристаллическими решётками следующих пространственных групп: C6/mcm и Pnma. Переход из первой в последнюю происходит при температуре 1052 °С, что хорошо согласуется с экспериментальными данными 1068 °С. При дальнейшем нагревании происходит возгонки трифторида иттрия [122] при температурах более 1059 °С.

В ходе реакции возможно образование оксифторида иттрия (3 различные модификации α-YOF Fm3m, β-YOF R$\bar{3}$m, γ-YOF P4/nmn), известен лишь переход $\beta \rightarrow \alpha$ при температуре 560 °С, что не наблюдается на рис. 4.29, значит оксифторид иттрия не образуется или же образуется при более высоких температурах.

Как показывают термодинамические расчеты, взаимодействие происходит только газообразного трифторида иттрия с оксидом алюминия по следующей реакции:

$$2YF_{3(г)} + Al_2O_3 = 2AlF_{3(г)} + Y_2O_3 \qquad (4.5)$$

Превращения, наблюдаемые в диапазоне 800 – 1000 °С совпадают с началом падением массы образца, что может свидетельствовать о реакции в шихте между оксидом алюминия и трифторидом иттрия с образованием трифторида алюминия, которая может представлять собой цепочку химических превращений, начиная с образования оксифторида иттрия, его дальнейшего окисления до оксида иттрия и последующей сублимации трифторида алюминия. Величина тепловых эффектов показывает, что при рассматриваемых температурах скорость реакции низкая, как и в вышеупомянутом эксперименте.

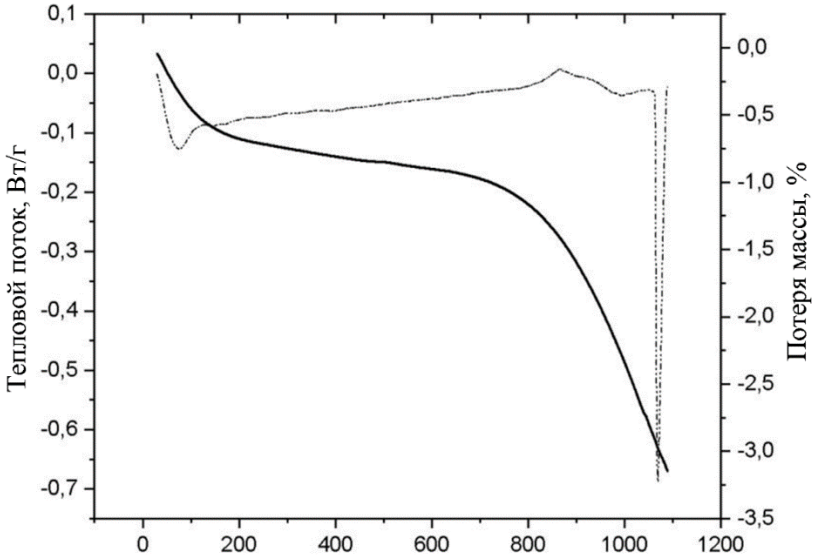


Рисунок 4.29 – ДСК смеси $2YF_3+Al_2O_3$

4.6.7 Материальный баланс

После получения технологических параметров и их влияния на протекание реакции образования монофторида алюминия был проведен модельный эксперимент по установлению материального баланса синтеза нитрида алюминия на модельной установке. Была произведена загрузка 433,8 г шихты. Исходя из расчетных и экспериментальных данных, впервые была показана возможность синтеза 150 г порошкообразного нитрида алюминия по газофазной технологии. Материальный баланс представлен в таблице 4.8.

Синтез был проведен согласно технологическим параметрам, указанным на технологической схеме (рис. 4.3), а именно: мольное соотношение $Al:AlF_3$ 1:1, скорости подачи газообразных азота и аргона по 5,0 л/мин, температура синтеза 1000 °С, синтез при рабочей температуре проводился длился в течение 2 часов.

Таблица 4.8 – Материальный баланс процесса получения AlN

Израсходовано		Получено	
Наименование	Количество, г	Наименование	Количество, г
Алюминий	110	Нитрид алюминия	150,0
Трифторид алюминия	323,8	Трифторид алюминия	275,2
Азот	2 506,2	Трифторид алюминия (потери)	48,6
Аргон	3 855,5	Азот (потери)	2 454,9
		Аргон (потери)	3 855,5
		Алюминий (потери)	11,3
Итого:	6 795,5	Итого:	6 795,5

4.7 Обсуждение газофазной технологии получения AlN

Настоящая работа по разработке технологии и освоения модельной установки для получения нитрида алюминия газофазным способом претерпела значительные изменения по сравнению с лабораторными опытами в предыдущих работах. Предложенное барботирование паров трифторида алюминия через расплавленный алюминий может позволить увеличить долю прореагировавшего трифторида алюминия, поскольку ранее реакция ограничивалась лишь поверхностью расплава. Однако было установлено, что начало сублимации трифторида алюминия происходит при более низких температурах, чем начало реакции трифторида алюминия с расплавленным металлическим алюминием. Поэтому в дальнейшей работе при реализации барботажа необходимо создать такой температурный градиент нагревателя, чтобы нижняя часть реакционной камеры с загруженным трифторидом алюминия находилась в зоне с температурой на 100 – 150 °С меньше, чем зона с расплавленным алюминием для достижения значительного эффекта. В настоящей работе трифторид и расплав алюминия

находились в одной изотермической зоне, вследствие чего барботаж не приносил сколь либо значительного преимущества по сравнению с простым перемешиванием шихты.

Первые опыты по масштабированию технологии показали необходимость применения вакуума для интенсификации процессов сублимации трифторида и образования монофторида алюминия. Снижение температуры синтеза до 1000 – 1050 °С и разряжении до 0,01 атм благоприятно сказалось на снижении коррозионной активности монофторида алюминия и продолжительности эксплуатации конструкционных материалов модельной установки. Более того, в отличие от предыдущих работ, была значительно увеличена производительность разрабатываемого метода синтеза до нескольких сотен грамм готового продукта.

Для предотвращения попадания азота в зону образования монофторида алюминия и препятствия азотирования поверхности расплавленного алюминия было установлено, что соотношение расходов газообразного азота и аргона должно быть 1:1 или с небольшим избытком аргона.

При недостаточной скорости подачи азота наблюдается образование наростов металлического алюминия на фильтрах вместе с осаждением трифторида алюминия (рисунок 4.30). Было установлено, что минимальная скорость подачи азота, при которой наблюдается значительное образование нитрида алюминия, составляет 5,0 л/мин. Увеличение скорости газовых потоков, как показали экспериментальные исследования, не повлияли на зону конденсации трифторида алюминия (фильтры, расположенные в температурной зоне от 600 до 800 °С).

Стоит отметить, что увеличение скорости подачи газов повышает парциальное давление над алюминием и трифторидом алюминия, что неблагоприятно сказывается на скорости возгонки AlF_3 и образовании AlF. Как показали исследования, скорость возгонки трифторида сильно зависит от давления при разряжении, резко возрастая, приближаясь к вакууму. Тем

самым для компенсации повышения давления может существовать необходимость в увеличении температуры до 1050 – 1100 °С.

Ввиду коррозионной активности непрореагировавшего монофторида алюминия к никелю (рисунок 4.31), что объясняется разложением монофторида на металлический алюминий (сплавляется с никелем) и трифторид алюминия, газовые потоки были пущены по специальным пазам, расположенным в стенках графитовой реакционной камеры.

Рисунок 4.30 – наросты металлического алюминия на фильтре

Недостатком разработанной конструкции является тот факт, что термопары не являются стационарными, а постоянно извлекаются и устанавливаются при каждом цикле сборки – разборки реакционной камеры, что не является технологичным решением и будет исправлено в дальнейшем.

Проведенный эксперимент по подтверждению возможности допирования нитрида алюминия фторидом иттрия подтвердил возможность получения продукта годного для спекания.

Рисунок 4.31 – коррозия никелевой трубки

Результаты настоящей диссертационной работы, а именно газофазная технология образования монофторида алюминия при пониженных давлениях с целью получения новых анодных материалов с повышенной емкостью к Li-содержащим электролитам была внедрена на АО «Уралэлемент», акт о внедрении результатах НИР приведен в приложении.

4.8 Исследование состава и строения образцов нитрида алюминия

Нитрид алюминия, осаждаемый на графитовых фильтрах, имеет волокнистую структуру, представленную на рисунках 4.32 и 4.33 с небольшими наростами сферических частичек. Дифрактограмма полученного нитрида алюминия представлена на рисунке 4.34. При исследовании порошкообразного нитрид алюминия согласно п. 2.3, 2.4 настоящей диссертации, были получены следующие значения, приведенные в таблице 4.9, таким образом химическая чистота порошкообразного AlN составляет не менее 99,09%.

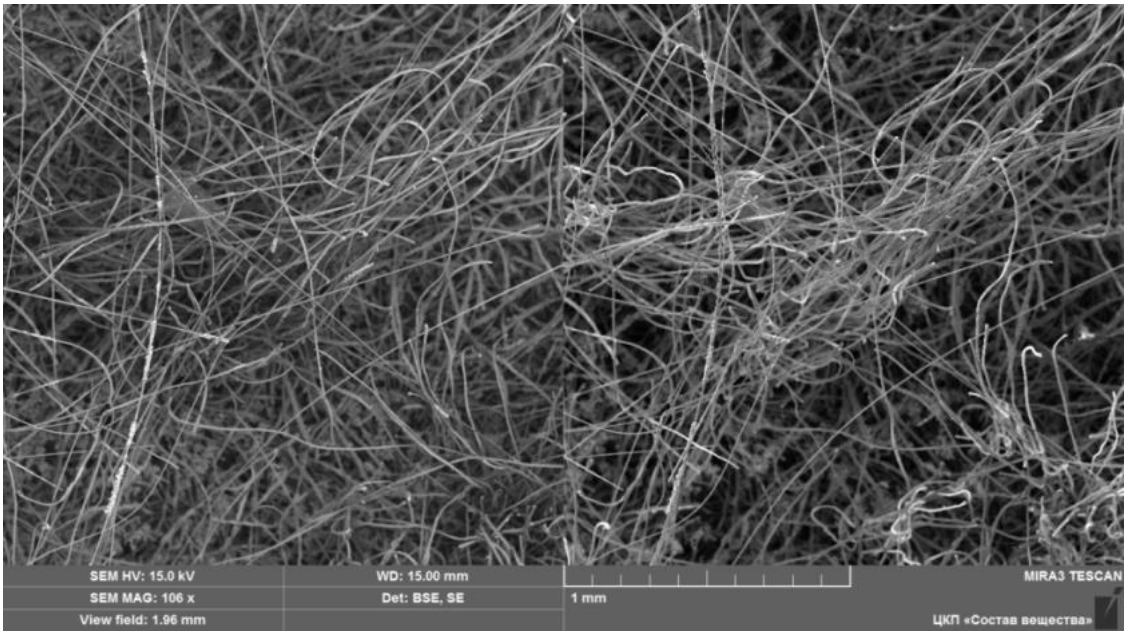


Рисунок 4.32 – снимок с электронного микроскопа AlN (увеличение x106)

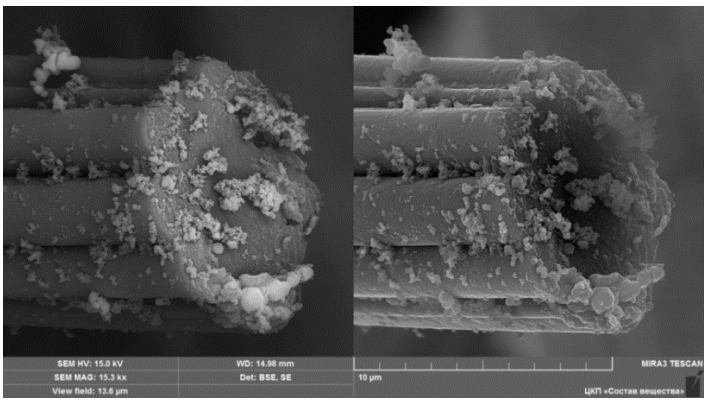


Рисунок 4.33 – снимок с электронного микроскопа AlN (увеличение x15300)

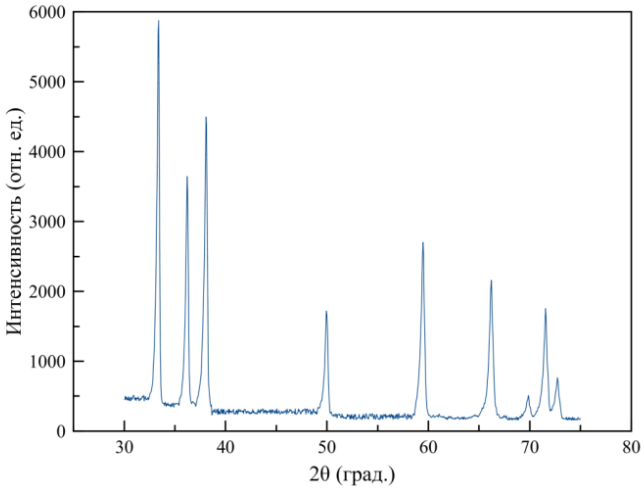


Рисунок 4.34 – дифрактограмма нитрида алюминия

Таблица 4.9. – Характеристика порошка нитрида алюминия

Показатель	Значение
N, мас. %	33,1
O, мас. %	0,56
C, мас. %	0,35

Полученные данные свидетельствуют о перспективности промышленного применения нитрида алюминия для изготовления керамических и композиционных материалов с высокой теплопроводностью.

Выводы к главе 4

В результате моделирования работы реакционной камеры определены следующие характеристики и показатели:

1. Из расчета на получение 500 г продукта за один цикл работы реакционной камеры определены требования к загрузке и расходу реагентов:
   - для трифторида алюминия – 1000 г с учетом двойного запаса;
   - для металлического алюминия – 1000 г с учетом тройного запаса;
   - для азота – 0,41 л/с при 1200 °С, 0,076 л/с при н.у. с учетом двукратного запаса;
   - для аргона – 0,205 л/с при 1200 °С, 0,038 л/с при н.у.
2. Среднее время пребывания пузырька в барботажном слое на начальной стадии работы реакционной камеры составляет 0,23 – 0,25 с, что обеспечивает полноту реакции получения монофторида алюминия в начале реакционного цикла.
3. В дальнейшем, с занижением слоя расплава алюминия, возможно снижение полноты реакции до 85 %.
4. Рекомендуется увеличить начальный уровень расплава алюминия с 58 до 70 – 75 мм и высоту барботажной ванны с 80 до 100 – 110 мм.
5. Определены среднее значение коэффициента массопередачи – 0,038 м/с и средняя поверхность массопередачи – 0,652 м/с.
6. Определен средний размер газового пузырька в барботажном слое – 4 мм.
7. Средняя объемная доля газов в барботажном слое составляет 0,2.
8. Реакция получения нитрида алюминия протекает практически мгновенно и лимитируется расходом азота и качеством перемешивания реагентов, т.е. конвективной стадией.
9. Смешение реагентов в проектном варианте реакционной камеры нельзя считать в полной мере удовлетворительным.

10. Неполнота реакции получения нитрида алюминия, вызванная недосмешением реагентов может привести к снижению производительности установки по нитриду алюминия на 11 – 48 % масс.
11. Несмотря на высокую скорость газовых потоков в месте ввода азота скорость течения реагентов в кольцевом пространстве реакционной зоны быстро замедляется за счет поглощения газов в процессе химической реакции получения нитрида алюминия.
12. Преобладающим направлением движения потока газовой смеси в кольцевом канале реакционной зоны является осевое направление.
13. Возможно продолжение течения реакции образования нитрида алюминия вне рассмотренного узла, в том числе и после прохождения газами узла улавливания продукта.
14. Коэффициент сопротивления реакционной камеры из расчета по фиктивной скорости газов под барботажной решеткой $\zeta = 1{,}5 \cdot 10^6 \pm 50\%$.
15. Проходные сечения в бароботажной решётке должны быть изменены.

В результате экспериментальных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Собранная модельная установка обеспечивает соблюдение необходимых технологических параметров для проведения экспериментальной работы по синтезу нитрида алюминия и масштабированию газофазной технологии.
2. Распределение температур внутри тигля практически не изменяется при наличии графитовой реакционной камеры (которая обладает достаточно высокой теплоемкостью, общая масса камеры 13,5 кг).
3. Градиент температур внутри тигля позволяет производить раздельное осаждение нитрида и трифторида алюминия.
4. Скорость сублимации трифторида алюминия сильно зависит от давления в системе. Так при полном разряжении наблюдается

значительный рост скорости возгонки, тем самым появляется возможность провести модельное получение нитрида алюминия при пониженных температурах (1000 °С).

5. Оптимальное мольное соотношение трифторида алюминия к металлическому алюминию 1:1 (весовое примерно 3:1).
6. В вакууме процесс образования монофторида алюминия (и, как следствие, нитрида алюминия) происходит интенсивно при температурах не менее 1000 °С.
7. Чем больше площадь испаряемой поверхности, с которой происходит сублимация трифторида алюминия, тем с большим запасом к теоретическому расходу необходимо подавать газообразный азот. При площади поверхности 88 см^2 необходимо подавать не менее 5,0 л азота в минуту (теоретическое значение – 0,935 л/мин).
8. Измельчение исходного алюминия положительно сказывается на протекании реакции образования монофторида алюминия. Наилучший эффект наблюдался при использовании порошка алюминия с размером частиц 0,2 мм.
9. Во всем интервале изменения газового потока не наблюдалось изменения зон конденсации трифторида алюминия и нитрида алюминия.
10. Трифторид иттрия является добавкой для спекания нитрида алюминия. При одновременной сублимации трифторид иттрия осаживается вместе с нитридом алюминия, тем самым получается продукт, готовый для спекания, исключая технологическую стадию смешения нитрида алюминия с добавкой для спекания.
11. Полученный материальный баланс позволяет рассчитать технико-экономические показатели модельной установки для получения нитрида алюминия.
12. Получаемый нитрид алюминия соответствует требованиям, предъявляемым промышленности к порошкообразному AlN.

Глава 5. Разработка и исследование физико-химических свойств композиционных материалов на основе нитрида алюминия

По мере стремительного развития высокотехнологических секторов промышленности (металлургия, химическая промышленность, космическое и авиационное машиностроение, ВПК и т.д.), в том числе связанного с развитием нанотехнологий (в особенности электроника и электротехника), возникла важнейшая проблема в обеспечении эффективного охлаждения тепловыделяющих элементов, таких как процессоры в вычислительной и мобильной технике, диоды в светотехнической промышленности, транзисторы и тиристоры в микроэлектронике и т.д. Значительное уменьшение габаритных размеров и массы устройств, наряду с увеличением мощности, приводит к перегреванию, снижению длительности срока службы и скорому выходу из строя.

Сдерживающим фактором увеличения мощности высокотехнологичных устройств является необходимость обеспечения низкой рабочей температуры (не более 60°С), позволяющей поддерживать прежний срок эксплуатации прибора. Эффективность переноса тепла в тепловыделяющих устройствах зависит не только от коэффициентов теплопроводности теплорассеивающего элемента (радиатора), но и от площади соприкосновения поверхностей теплогенерирующего и теплорассеивающего элементов. Площадь контакта составляет всего 3% в виду микронных шероховатостей соприкасающихся поверхностей, что приводит к снижению эффективности переноса тепла. Для решения этой проблемы используют теплопроводные пасты (термопасты). Термопаста – это гелеобразный композитный материал, (как правило, кремнийорганический) с высокой теплопроводностью (1 – 82 Вт/м·К), предназначенный для улучшения теплообмена между поверхностями, интенсивно выделяющих тепло, и охлаждающими элементами конструкции. Необходимое значение теплопроводности паст в системах естественного охлаждения (отсутствует устройство для искусственной конвекции –

вентилятор) – 6 Вт/(м К) [123-125]. Поскольку теплоотвод ограничен теплопроводящей способностью воздуха, применение дорогостоящих и коррозионно-активных жидкометаллических паст, обладающих высокой теплопроводностью (80 Вт/м·К), является нецелесообразным. Кремнийорганические пасты являются наиболее подходящими для эксплуатации их в светодиодной технике, так как они обладают достаточной теплопроводностью, химической инертностью, а также отличными диэлектрическими свойствами.

Все жидкости, в том числе и кремнийорганические масла обладают низким значением теплопроводности (0,1 – 0,17 Вт/(м·К)). В теплопроводных пастах, применяемых в промышленности, наполнителем для кремнийорганических масел являются порошки оксидной керамики (оксид алюминия, оксид цинка) в виду доступности и дешевизны, однако получаемые пасты обладают низкой теплопроводностью (до 1,0 Вт/(м·К)). Поэтому для увеличения теплофизических характеристик в термопасты вводят порошки высокотеплопроводных материалов (алюминий, медь, нитрид бора, серебро, искусственные алмазы и пр.), что приводит к значительному увеличению стоимости паст (в 5-10 раз).

Использование в качестве наполнителя высокотеплопроводного нитрида алюминия позволит достичь высокой теплопроводности теплопроводной пасты наряду с приемлемыми технико-экономическими параметрами.

5.1 Модели теплопроводности композиционных материалов

Для расчета теплопроводности композиционных материалов было выбрано 3 классические модели, получивших наибольшее распространение при расчете теплопроводности паст, а именно: Модель Максвелла-Гарнетта, асимметричная модель Бругеммана, модель Хэмилтон-Кросера; также рассмотрена более современная модель Ченг-Вачона, и ее редакция проведенная Окамото и Ишидо.

5.1.1 Модель Максвелл-Гарнетта

Модель Максвелл-Гарнетта [123, 126-130] является одной из наиболее часто используемых моделей в теории эффективной среды для описания эффективного коэффициента переноса в смесях и композиционных материалах. Данная теоретическая модель замечательно подходит для изолированных и случайным образом распределенных компонентов в гомогенной среде. Частички рассматриваются как изолированные без существования взаимодействия между ними. Для двухкомпонентной смеси, представляющую собой суспензию из сферических частиц Модель Максвелл-Гарнетта дает следующее уравнение теплопроводности:

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{[\lambda_p(1+2\alpha)+2\lambda_m]+2\varphi[\lambda_p(1-\alpha)-\lambda_m]}{[\lambda_p(1+2\alpha)+2\lambda_m]-\varphi[\lambda_p(1-\alpha)-\lambda_m]} \quad (5.1)$$

Где λ – теплопроводность композиционного материала (Вт/(м К)), λ_m – теплопроводность матрицы (Вт/(м К)), λ_p – теплопроводность частиц наполнителя (Вт/(м К)), φ – объемное наполнение композиционного материала, α – безразмерный параметр. Здесь коэффициент α связан с термическим сопротивлением наполнителя и полимерной матрицы (R_{Bd}), теплопроводностью связующего (полимерной матрицы) и радиусом дисперсных частиц наполнителя (r) и определяется следующим уравнением:

$$\alpha = \frac{R_{Bd} \cdot \lambda_m}{r} \quad (5.2)$$

При условии, что теплопроводность материала наполнителя значительно больше теплопроводности матричного материала ($\lambda_p \gg \lambda_m$) уравнение (5.1) может быть упрощено:

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{(1+2\alpha)+2\varphi(1-\alpha)}{(1+2\alpha)-\varphi(1-\alpha)} \quad (5.3)$$

Модель Максвелла-Гарнетта зарекомендовала себя как точная теория для композиционных материалов с низким объемным наполнением.

5.1.2 Асимметричная модель Бругеммана

Ассиметричная модель Бруггемана (БАМ) [123, 126, 127, 129-131] также как и модель Максвелл-Гарнетта является теорией эффективной среды. БАМ ранее рассматривалась как теоретическая модель для предсказания электропроводности не гомогенных сред. Эвери модифицировал БАМ путем добавления в формулу термического сопротивления между частицами наполнителя и связующего. Данная модель позволяет предсказывать теплопроводность композиционных материалов с более высоким объемным наполнением, чем модель Максвелл-Гарнетта. БАМ основана на поле усредненных величин, также БАМ учитывает эффект взаимодействия между случайным образом распределенными частицами. В данной модели нет ограничения по максимальному объемному наполнению, в тоже время БАМ хорошо коррелирует с моделью Максвелл-Гарнетта при низких степенях наполнения. Согласно БАМ теплопроводность композиционного материала со сферическими частицами наполнителя рассчитывается с помощью следующего уравнения:

$$(1-\varphi)^3 = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^{\frac{1+2\alpha}{1-\alpha}} \times \left\{\frac{\lambda-\lambda_p(1-\alpha)}{\lambda_m-\lambda_p(1-\alpha)}\right\}^{\frac{3}{1-\alpha}} \quad (5.4)$$

Однако, при значительной разнице в теплопроводности материала наполнителя и связующего ($\lambda_p \gg \lambda_m$) уравнение (5.4) может быть упрощено:

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{1}{(1-\varphi)^{\frac{3(1-\alpha)}{(1+2\alpha)}}} \quad (5.5)$$

5.1.3 Модель Хэмилтон-Кроссера

Теория Хэмилтон-Кроссера [123, 132, 133] основана на макроскопической модели системы. В отличие от модели Максвелл-Гарнетта и БАМ в модель Хэмилтон-Кроссера введен эмпирический коэффициент, учитывающий форму частиц. Данная модель также обладает рядом ограничений, а именно: существует серьезный вопрос, какую именно фазу считать матрицей, поскольку смесь веществ со значительно различающимися значениями теплопроводности сильно влияет на расчётное значение теплопроводности композиционного материала. Также стоит учитывать, что в композиционном материале частички могут быть настолько близко, что будут соприкасаться и поэтому их сферическая форма может быть поставлена под сомнение. Более того в данной модели допускается, что все частицы одинаковой формы и ориентированы случайным образом, хотя на практике это совсем иначе. Все эти допущения значительно сказываются на теоретическом значении теплопроводности для композиционных материалов с сильно различающимися значениями теплопроводности компонентов.

Формула для расчета теплопроводности по модели Хэмилтон-Кроссера может быть записана следующим образом:

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{\gamma+(n-1)-(n-1)(1-\gamma)\varphi}{\gamma+(n-1)+(1-\gamma)\varphi} \tag{5.6}$$

Где γ – это отношение теплопроводности материала наполнителя к теплопроводности связующего $\gamma = \frac{\lambda_p}{\lambda_m}$, а n – это эмпирический коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферических частиц равен 3, для цилиндров 6).

5.1.4 Модель Ченг-Вачона

Модель Ченг-Вачона [123, 134, 135] использует для предсказания эффективной теплопроводности двухфазного композиционного материала

простой куб, поделенный на дифференциальные элементы перпендикулярные к предполагаемому однонаправленному тепловому потоку (рисунок 5.1). Каждый элемент содержит какое-то количество непрерывной и дисперсной фазы. Поверхности параллельны к осям *XY* и *XZ* и идеально изолированы; направление распространения тепла происходит вдоль оси *X*. Закрашенные области представляют собой дисперсную фазу, а остальная часть куба считается непрерывной фазой.

Модель Ченг-Вачона предполагает следующие допущения:

- тепловой поток распространяется вдоль одной оси;
- тепловая конвекция и радиация пренебрежительно малы;
- термическое сопротивление на границе дисперсной и непрерывной фаз пренебрегается;
- композиционный материал не содержит пор;
- дисперсная фаза равномерно распределена в непрерывной фазе;
- композиционный материал является изотропным;
- в композиционном материале отсутствуют процессы механического перемешивания и химического взаимодействия.

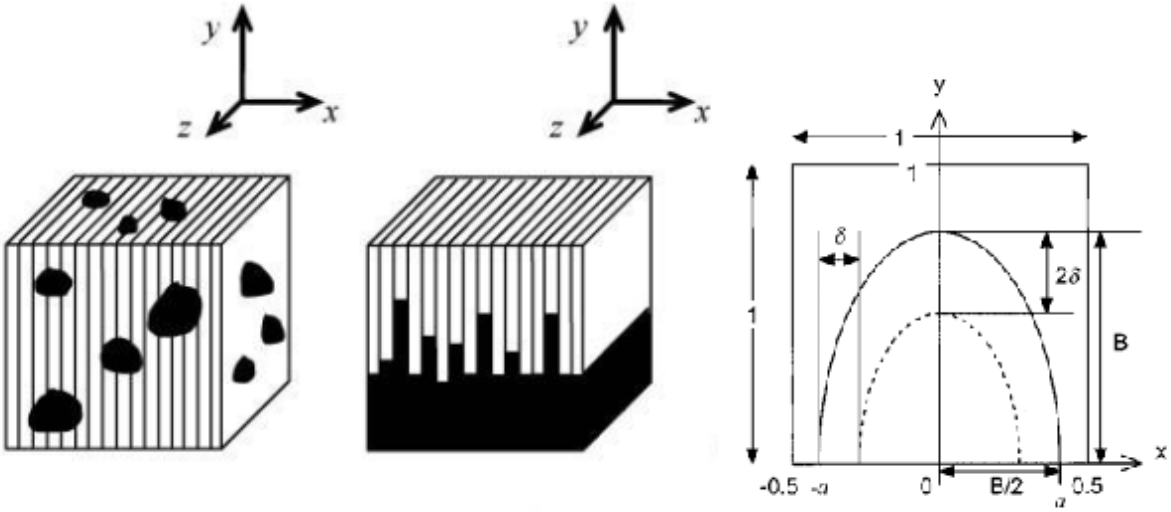


Рисунок 5.1 – Модель элементарного куба для предсказания теплопроводности двухфазного композиционного материала

В кубе по модели Ченг-Вачона, как показано на рисунке 5.1, предполагается, что распределение дисперсной фазы, которая представляет дисперсное объемное наполнение – кривая нормального распределения. Где *a* – значение отрезка, отсекаемый на оси X от начала координат; 2δ – разница между реальным наполнением и максимальным значением наполнения; φ – представлена областью, ограниченной кривой и осью X.

И теплопроводность двухфазного композиционного материала выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\{C(\lambda_p-\lambda_m)[\lambda_m+B(\lambda_p-\lambda_m)]\}^{1/2}} \times ln\frac{[\lambda_m+B(\lambda_p-\lambda_m)]^{1/2}+\frac{B}{2}[C(\lambda_p-\lambda_m)]^{1/2}}{[\lambda_m+B(\lambda_p-\lambda_m)]^{1/2}-\frac{B}{2}[C(\lambda_p-\lambda_m)]^{1/2}} + \frac{1-B}{\lambda_m} \qquad (5.7)$$

Где коэффициенты определяются следующими уравнениями:

$$B = \left(\frac{3}{2}\varphi\right)^{1/2} \qquad (5.8)$$

$$C = {4}\Big/{\left(\frac{3}{2}\varphi\right)^{1/2}} \qquad (5.9)$$

Стоит заметить, что максимальное значение объемного наполнения дисперсной фазой непрерывной (φ) составляет 0,667. Однако данное значение может зависеть от формы наполнителя (дисперсной фазы) и быть больше значения 0,667. Например, пористость материала может быть значительно больше, чем 0,667, т.е. наполнение непрерывной фазы дисперсной (воздушными порами в данном случае) превышает максимальный показатель в уравнении Ченг-Вачона. Причина того, что фаза и форма дисперсного наполнителя не рассматривается в данной теории, привела к ее доработке учеными из Японии – Шоджи Окамото и Хатсуо Ишида.

Окамото и Ишида [123, 134] предложили ввести новый параметр в уравнение – максимальную степень наполнения (φ_{max}). Этот параметр отражает состояние и форму дисперсной фазы и определяется как площадь, окруженная осью X и кривой распределения, представленной на рисунке 5.2.

Предполагая, что состояние дисперсной фазы не изменяется значительно при изменении объемного наполнения непрерывной фазы, то форма кривой φ_{max} будет иметь схожий вид с формой кривой φ (что представлено на рис. 5.2). Поскольку площади ограничиваемые кривыми пропорциональны, то параметры φ_{max} и φ могут быть связаны с помощью следующих уравнений:

$$B' = \left(\frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.10}$$

$$C' = 4\left(\frac{\varphi_{max}}{\varphi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.11}$$

Заменив значения коэффициентов B и C в уравнении 5.7 на значения исправленных коэффициентов B' и C' будет получена формула расчета эффективной теплопроводности двухфазного композиционного материала по теории Ченг-Вачона под редакцией Окамото-Ишида.

Стоит отметить, что параметр φ_{max} может принимать различные значения в зависимости от состояния и формы дисперсной фазы, как показано в таблице 5.1.

При условии, что параметр φ_{max} примет значение равное 0,667, то расчетные значения эффективной теплопроводности модифицированной теории будут идентичны исходной теории Ченг-Вачона.

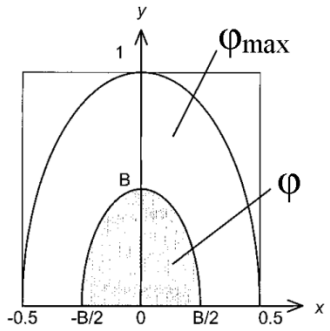


Рисунок 5.2 – схематическое изображение параметров φ_{max} и φ

Таблица 5.1 – значения параметра φ_{max}

Форма частиц	Тип упаковки	φ_{max}
Сферы	Гексагональная плотноупакованная	0,7405
Сферы	Гранецентрированная кубическая	0,7405
Сферы	Объёмно-центрированная кубическая	0,60
Сферы	Простая кубическая	0,524
Сферы	Произвольное плотное распределение	0,637
Сферы	Произвольное свободное распределение	0,601
Стержни или волокна	Одноосная гексагональная плотноупакованная	0,907
Стержни или волокна	Одноосная простая кубическая	0,875
Стержни или волокна	Одноосное произвольное распределение	0,82
Стержни или волокна	Трехосное случайное распределение	0,52

5.2 Прибор для измерения теплопроводности

При разработке и изготовлении прибора для измерения теплопроводности был взят за основу метод расчета теплопроводности цилиндрической стенки [136-138] и основанный на нем прибор из ГОСТ 19783-74 (Паста Кремний органическая) [139].

Эскиз ячейки для измерения теплопроводности представлен на рисунке 5.3. Измерительная ячейка выполнена в виде толстостенной медной трубки (1) длиной 180 мм и внутренним диаметром 30 мм. Торцы трубки теплоизолированы с помощью фторопластовых уплотнительных заглушек (2), зафиксированных накидными гайками (4). 8 тарированных хромель-алюмелевых термопар (диаметр проволоки 0,3 мм) в муллитокремнеземистой соломке, расположенны на радиусах r_1 и r_2 от оси вращения толстостенной медной трубки, а спаи располагаются в центральном сечении ячейки. Нагреватель (5) выполнен из нихромовой проволоки (Х20Н80-Н) диаметром 0,38 мм намотанной на муллитокремнеземистую трубку диаметром 2 мм.

Нагреватель помещается в тонкостенную алюминиевую трубку диаметром 6 мм и устанавливается по оси медной толстостенной трубки.

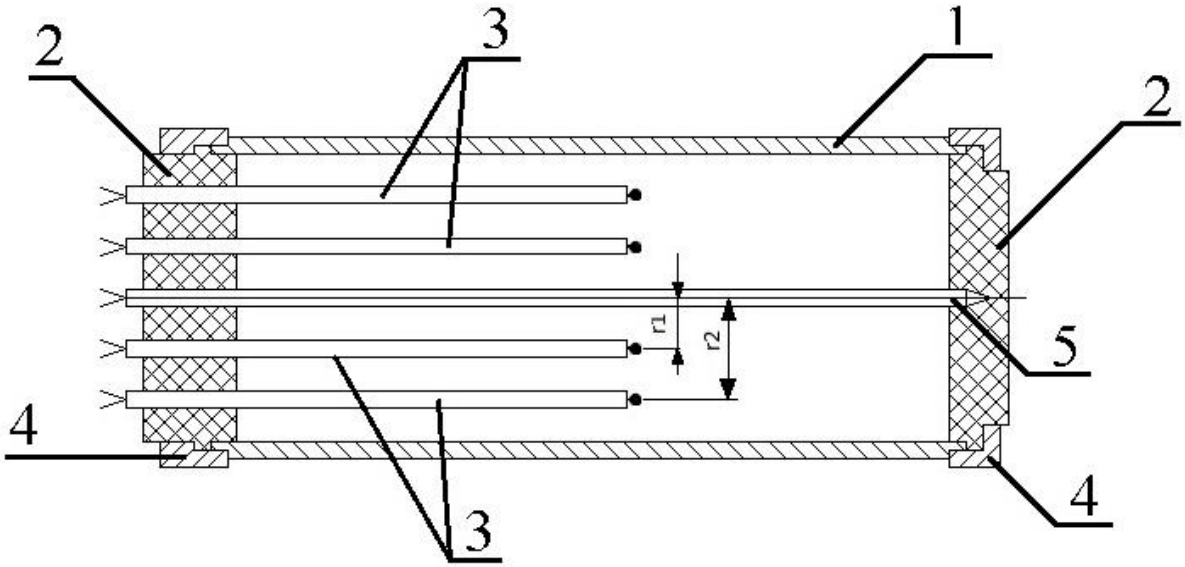


Рисунок 5.3 – Ячейка для измерения теплопроводности

Измерение теплопроводности проводилось следующим образом: образец теплопроводной пасты помещался внутрь толстостенной медной трубки, заглушенной, с одной стороны. Для исключения воздушных пустот измерительная ячейка помещалась на вибропривод и подвергалась вибрациям с частотой 50 Гц в течение 10-15 минут. После чего по оси медной трубки помещался нагреватель, и заглушалась вторая сторона трубки с помощью фторопластовой заглушки с закрепленными в ней термопарами.

Образец выдерживается при комнатной температуре до достижения одинаковых показателей на термопарах. После чего производится включение нагревателя с помощью прибора АКИП-1105. Сила тока, подаваемая на нагреватель равняется 0,208 А, а напряжение 8,48 В (общая электрическая мощность составляет 1,76384 Вт). Измерительная установка выдерживается при постоянной внешней температуре в течение 2 часов до достижения теплового равновесия.

Показания термопар списываются 3 раза каждые 5 минут. Теплопроводность термопасты вычисляется для каждой пары термопар с

помощью уравнения (5.12) и общее значение теплопроводности считается как среднее арифметическое всех расчетных значений.

$$\lambda = a \cdot \frac{K \cdot Q}{t_1 - t_2} \quad (5.12)$$

Где, λ – теплопроводность (Вт/(м К)), a – коэффициент, определяемый конструктивными размерами ячейки, Q – тепловой поток (считается равным общей электрической мощности нагревателя), t_1 и t_2 – температуры внутреннего и внешнего слоев термопасты (°С), К – коэффициент, учитывающий разницу между тепловой и электрической мощностью нагревателя, а также тепловые потери через фторопластовые уплотнительные заглушки.

Коэффициент К был определен в ходе калибровочных испытаний, проводимых по определению теплопроводности дистиллированной воды, полидиметилсилоксанового масла и глицерина. Значение коэффициента К принято равным 0,73.

Коэффициент a рассчитывается с помощью следующего уравнения:

$$a = \frac{\ln\frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l} \quad (5.13)$$

Где r_2 и r_1 – радиус внутреннего и внешнего слоёв термопасты (м), l – длина цилиндрического слоя термопасты (м). Погрешность метода, согласно ГОСТ 19783-74 не превышает 5%.

5.3 Технология изготовления композиционного материала

Композиционный материал изготавливался согласно схеме, приведенной на рисунке 5.4.

Для предотвращения агломерации порошкообразных материалов и активации их поверхности за счет использования ПАВ была выбрана модификация поверхности дисперсных частиц наиболее распространенными ПАВ – силанами [140-144].

Рисунок 5.4 – технология получения теплопроводной пасты

Активация поверхности нитрида алюминия позволяет увеличить смачиваемость дисперсных частиц материалом связующего (полидиметилсилоксановой жидкостью). Наиболее подходящим ПАВ был выбран тэтраэтоксисилан, обладающий четырьмя неполярными радикальными группировками ($C_2H_5^-$), схожими по своей природе с радикальными группировками полидиметилсилоксановой жидкости (CH_3^-).

Модификация поверхности нитрида алюминия может быть схематически представлена на рисунке 5.5.

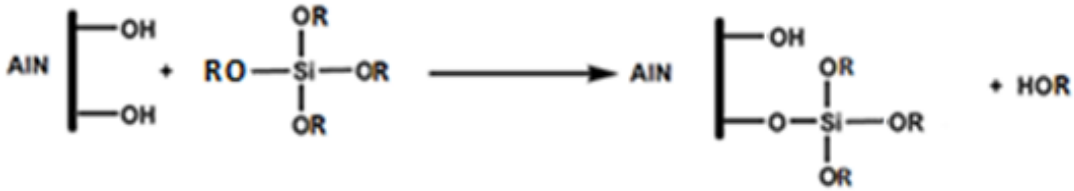


Рисунок 5.5 – Модифицирование поверхности нитрида алюминия

Исходя из предложенного механизма происходит замещение гидроксильной группировки (OH^-) на поверхности нитрида алюминия, образующейся при нахождении частиц в атмосфере воздуха, тэтраэтоксисиланом.

Исследование модифицированного нитрида алюминия было проведено методом ИК-спектроскопии, полученный спектр представлен на рисунке 5.6.

Пики со значениями волновых чисел 700-800 и 600 см$^{-1}$ указывают на абсорбцию ИК-излучения связями Al-N, Al-O ,соответственно. Пики 1120, 1270, 1530 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Si-O-Si, Si-R и O-R. Пик 1368 см$^{-1}$ соответствует связи N-O.

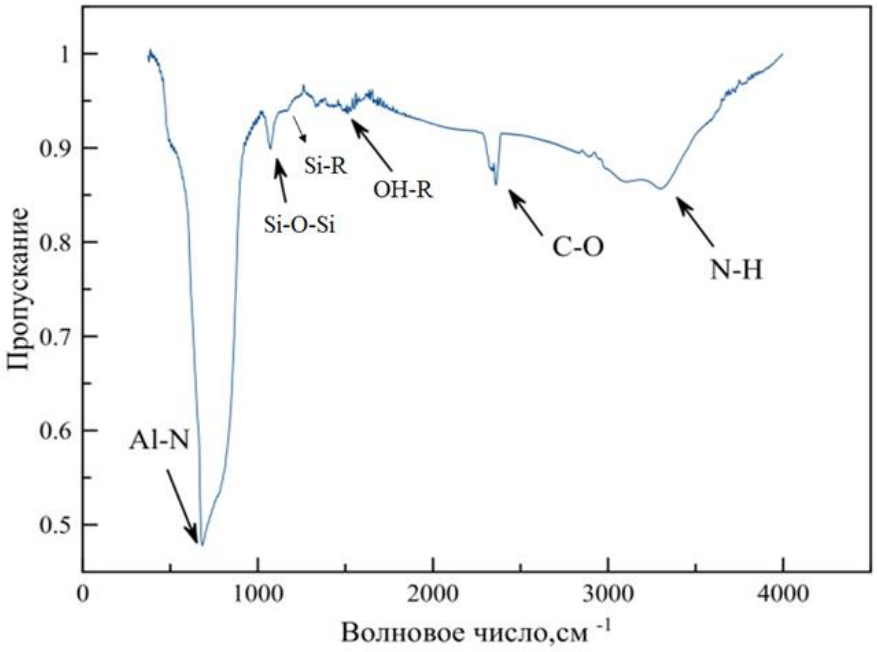


Рисунок 5.6 – ИК-спектр нитрида алюминия с модифицированной поверхностью

Механическая активация проводилась в мельнице МЛ-1М (диаметр барабана-18см, длина рабочей части 120 см) в течение 12 часов с добавкой тэтраэтоксисилана в количестве 15 мас. % в качестве ПАВ.

Сушка проводилась в сушильном шкафу ШСВ 3,5.3,5.6/2,5 до полного удаления неадосорбированного ПАВ в течение 4 часов при 120 °С в вакууме.

5.4 Исследование теплопроводности композиционного материала

5.4.1 Исследование степени наполнения термопаст

Для расчета теплопроводности по теоретическим моделям, упомянутым ранее (п. 5.1.1 – 5.1.4) были использованы следующие значения параметров:

1. теплопроводность частиц порошкообразного нитрида алюминия – 30 Вт/(м·К);
2. теплопроводность ПМС-1000 – 0,971 Вт/(м·К);
3. тип упаковки – произвольное свободное распределение.

Также было принято допущение, что термическое сопротивление на границе частиц нитрида алюминия с полидиметилсилоксановой жидкостью пренебрежительно мало, следовательно, коэффициент $\alpha = 0$. Ряд научно-исследовательских статей, связанных с изучением теплопроводности полимерных композиционных материалов [123, 126, 127] показывает допустимость такого упрощения.

Полученные расчетные значения эффективной теплопроводности представлены на графике (рисунок 5.7).

Широко известно, что объемное наполнение наряду с размерами, формой, теплофизическими свойствами и поверхностными свойствами материала наполнителя значительно влияют на теплопроводность композиционного материала [124, 127-135]. Было исследовано 4 образца. Полученные значения теплопроводности представлены на рисунке 5.7. Первый образец – полидиметилсиликоновая жидкость ПМС-1000 (полимерное число – 1000) обладает теплопроводностью 0,167±0,08 Вт/(м К). Теплопроводность второго образца (20 объемных % AlN), третьего (40 объемных % AlN) и четвертого (50 объемных % AlN) составили 0,370±0,018; 0,750±0,037 и 1,130±0,056 Вт/(м К) соответственно. С увеличением объемного наполнения увеличивается количество путей, по которым передается тепло в термопасте, в связи с этим увеличивается и значение

теплопроводности композиционного материала. Но стоит отметить, что при наполнении более 40 объемными % наблюдается стремительное увеличение вязкости термопасты. Чрезвычайно высокая вязкость препятствует равномерному распределению наполнителя. Наибольшая степень наполнения ПМС-1000 нитридом алюминия была достигнута на уровне 54 объемных % тем не менее, слишком высокая вязкость является причиной невозможности исследования теплопроводности такого образца предложенным методом на собранном приборе.

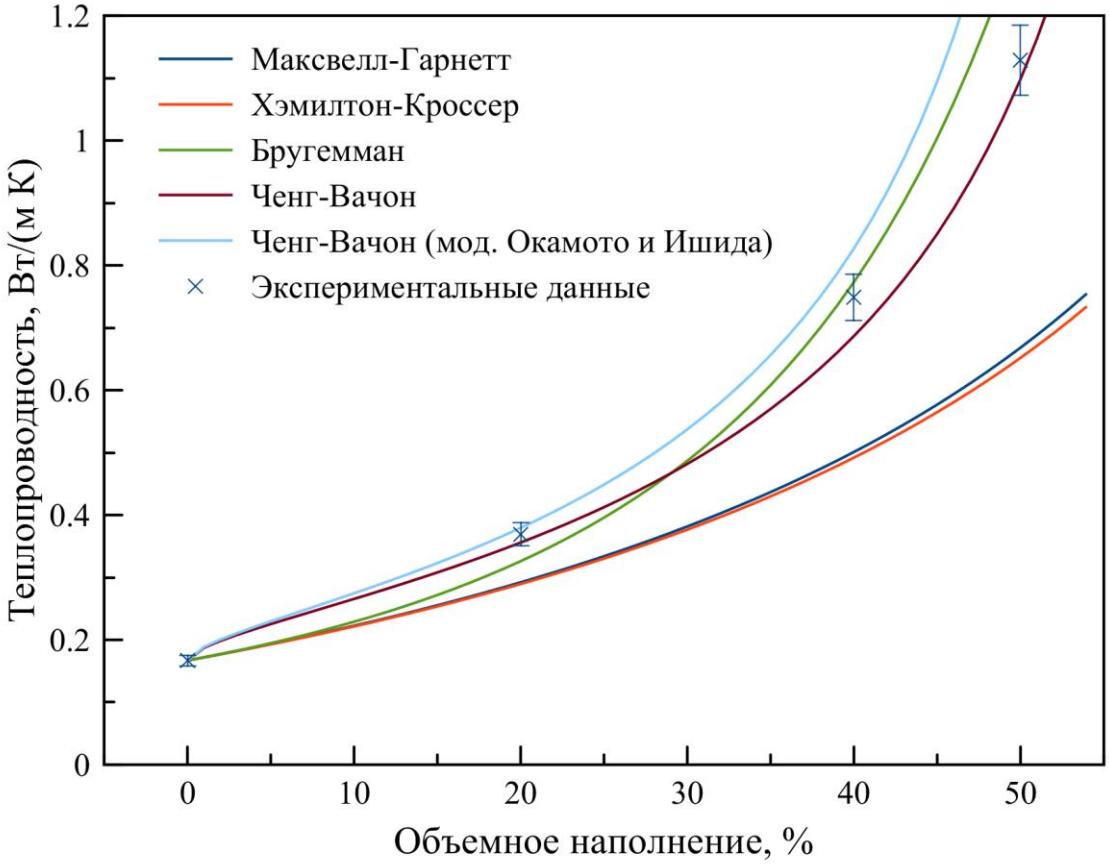


Рисунок 5.7. – сравнение значений расчетных значений теплопроводности по теоретическим моделям и экспериментальных данных

В рассматриваемом композиционном материале был использован нитрид алюминия, частицы которого обладают сферической формой и средним диаметром порядка 2 мкм. Исходя из расчетов теоретической

теплопроводности (рис. 5.7) согласно вышеописанным моделям, очевидно, что модели Максвелл-Гарнетта и Хэмилтон-Кроссера показывают заниженное значение теплопроводности. Даже при невысоких степенях наполнения (менее 40 объемных %) наблюдается существенное отличие. Теория Максвелл-Гарнетта хорошо работает для изолированных частиц наполнителя в объеме связующего и игнорирует возможную перколяцию между двумя или более частицами, поэтому, она может работать при очень низких наполнениях. Тем не менее, в рассматриваемой пасте присутствует контакт между несколькими частицами и поэтому обе модели дают значительную погрешность. Среднее отклонение значений, рассчитанных по теории Максвелл-Гарнетта, составляет 31,6%, а по модели Хэмилтон-Кроссера 32,7%.

Наиболее близкие значения были получены при использовании уравнений Ченг-Вачона (до приближения к максимальной степени наполнения лучше зависимость описывает редакция Окамото-Ишиды) и Бругеммана. Первая из упомянутых теорий имеет несколько допущений, а именно: наполнитель распределен равномерно, в композиционном материале отсутствует пористость, поверхностный эффект не рассматривается и вклад конвекции, как и излучения, в передачу тепла в композиционном материале близок к нулю. Дополнения Окамото и Ишиды исправляют важный недостаток модели – рассматриваются различные варианты распределения наполнителя в связующем, наряду с его морфологией. Среднее отклонение значений теплопроводности, рассчитанных согласно модели Ченг-Вачона, составляет 4,87% (стоит отметить, что данное отклонение даже меньше точности используемого метода измерения), в то время как по модифицированному уравнению Окамото-Ишиды 17,6%.

Теория Бругеммана рассматривает близкие друг к другу факторы наполнения в гетерогенной системе, а значит нельзя выделить отдельно наполнитель и матрицу. Бругемман предложил модель приближения эффективной среды (EMA – effective medium approximation). Данная теория

рассматривает включения как шары и существует допущение, что на каждый шар действует поле, усредненное по всему объему композиционного материала. Теория Бругеммана показала среднее отклонение от экспериментальных данных 11,05%.

Несмотря на значительное среднее отклонение уравнение Ченг-Вачона модифицированное Окамото-Ишидой, наиболее близко описывает характер изменения теплопроводности композиционного материала с увеличением степени наполнения. И только при значениях около 40 объемных % наполнения композиционного материала начинается возрастающее отклонение. Что может быть объяснено несколькими причинами. Во-первых, как было упомянуто ранее при высоких степенях наполнения резко возрастает вязкость композиционного материала, что негативно отражается на равномерности распределения частиц нитрида алюминия в силиконовом масле. Во-вторых, правильно выбранное значение максимальной степени наполнения в значительной степени влияет на расчеты (предполагается, что нитрид алюминия располагается произвольным свободным образом, значение коэффициента 0,601).

Тем не менее, модель Ченг-Вачона показала наименьшее среднее отклонение теоретических данных от экспериментальных результатов.

5.4.2 Исследование модификаторов теплопроводных паст

В качестве модификаторов были выбраны оксид магния (ЧДА, ГОСТ 13032-77, размер частиц 50-100 мкм), молотый оксид магния (распределение частиц по размерам представлено на рисунке 5.8) и игольчатый кремний (снимки с электронного микроскопа представлены на рисунке 5.9).

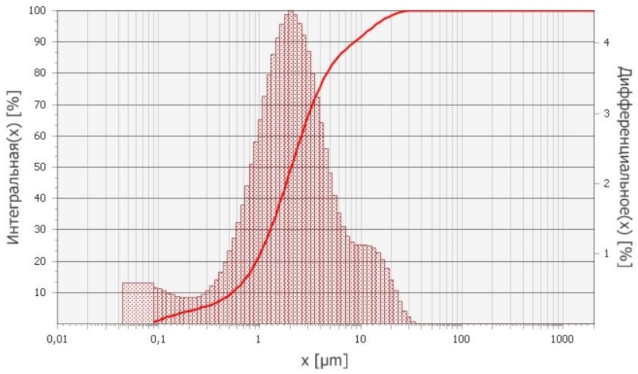


Рисунок 5.8 – Распределение частиц оксида магния по размеру

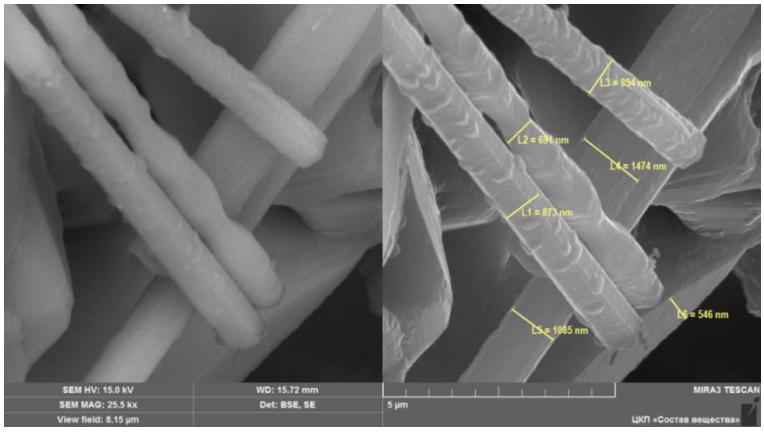


Рисунок 5.9 – изображение игольчатого кремния с электронного микроскопа

Для проведения сравнения экспериментальных образцов паст были проведены стендовые испытания, которые проводились на процессоре Intel Core 2 Duo E6750 (Conroe). Эксперимент заключался в следующем: образцы полученных паст, а также ряда коммерчески доступных аналогов, наносились тонким слоем на процессор. После чего компьютер выдерживался в течение 15 минут для достижения минимальной рабочей температуры. Данные с датчиком температуры ядер процессора списывались с помощью программы CoreTemp 1.0 RC6. После чего начиналась нагрузка процессора с целью генерации максимального теплового потока с помощью программы CPUStabilityTest 6.0 в течение 30 минут. В заключении компьютер остывал в течение 15 минут. Для каждого образца данное циклирование проводилось по 3 раза.

Стендовые испытания по технологии, описанной выше, показали высокие эксплуатационные характеристики разработанной пасты (рис. 5.10), а именно: рабочая температура процессора не превысила 66 °С (молотый оксид магния –нитрид алюминия), 70 °С (нитрид алюминия), 74 °С (оксид магния – нитрид алюминия). Данные измеренной теплопроводности и результаты стендовых испытаний отлично согласуются: так теплопроводная паста КПТ-8 показала максимальную температуру 84 °С (теплопроводность 0,8 Вт/(м К)), образцы Zalman STG-2 и DeepCool Z9 (теплопроводность 4,1 и 4,0 Вт/(м К), соответственно) показали результаты 69 и 68 °С. Стоит отметить, что вследствие высокой вязкости термопасты Zalman наблюдалась технологическая трудность нанесения, вследствие чего был нанесён неравномерный слой и значения температуры на ядрах процессора значительно отличаются. Лидером же по результатам испытаний была признана паста Artic MX-4, температура процессора при её использовании не превысила 61 °С (теплопроводность 8,5 Вт/(м·К)). Однако стоит отметить, что вследствие её высокой стоимости она не может применяться промышленно. Более того, превзойдённые по результатам стендовых испытаний DeepCool и Zalman, также не могут широко использоваться вследствие их стоимости. Расчёт себестоимости образца оксид магния – нитрид алюминия показал незначительное удорожание по сравнению с термопастой КПТ-8, однако благодаря своим выдающимся теплофизическим характеристикам данный фактор может легко окупиться вследствие увеличения мощности прибора с одновременным сохранением его срока службы.

Согласно графику, представленному на рисунке 5.10 использование более мелких частиц наполнителя (измельченный оксид магния) со средним размером порядка нескольких микрометров позволяет значительно улучшить теплофизические свойства по сравнению с крупными частицами.

Результаты экспериментов по исследованию образцов с наполнением 40 объемных процентов показали, следующие результаты. Образец (AlN + 5

массовых % Si) – ПМС 1000 (60 объемных %) продемонстрировал значение коэффициента теплопроводности, полученное согласно п. 5.2 на уровне 0,870±0,044 Вт/(м К), в то время как образец AlN – ПМС-1000 (60 объемных %), как было указано в п. 5.4.1 обладает теплопроводностью 0,750±0,037 Вт/(м К). Таким образом, при аналогичном объемном наполнении было достигнуто увеличение теплопроводности примерно на 15%, что может быть объяснено формированием большего количества теплопроводных путей за счет игольчатого модификатора, что подтверждает эффект перколяции. Также образование перколяции подтверждается тем фактом, что наблюдается резкое увеличение теплопроводности композиционного материала по сравнению с расчетными значениями по математическим моделям на 20 – 40%, что также не может объясниться даже большим увеличением коэффициента теплопроводности наполнителя.

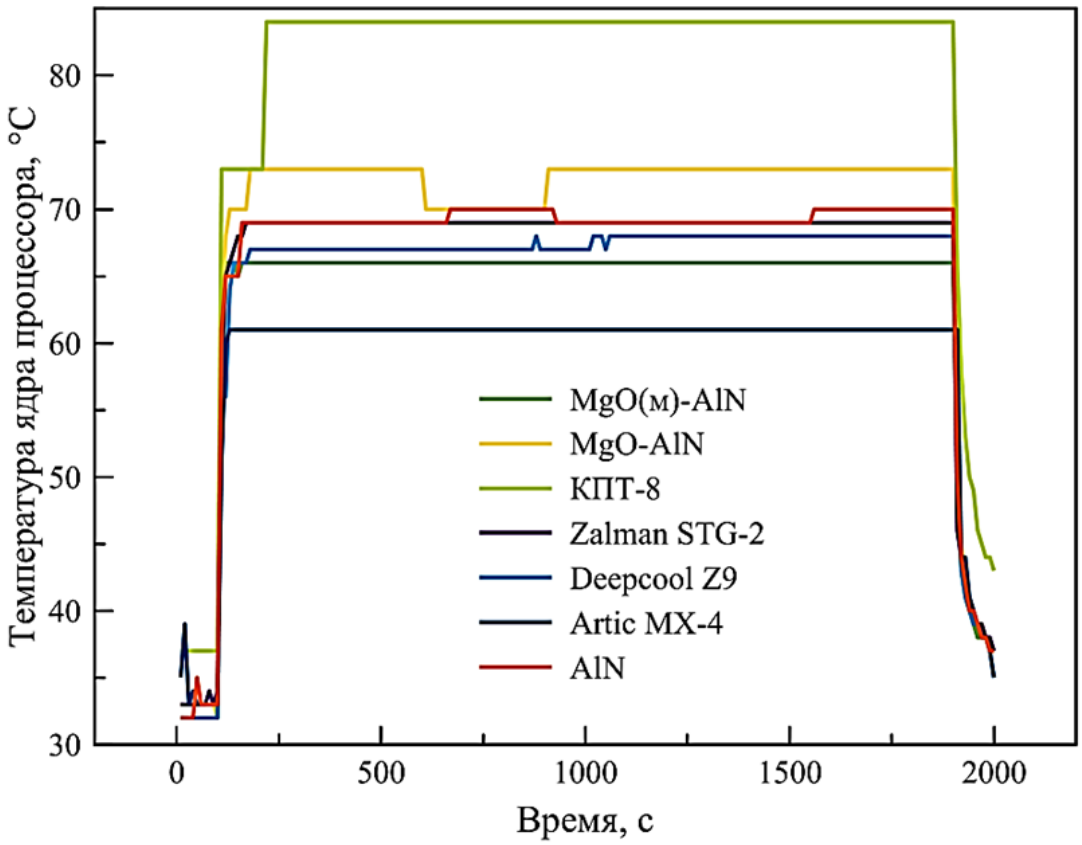


Рисунок 5.10 – результаты стендовых испытаний

5.5 Исследование термической стабильности термопаст

Исходя из рабочих температур применяемых композиционных материалов (термопаст) в электронных и светодиодных приборах равных при 100±30 °C [145], необходимо исследовать термическую стабильность при заданных температурах. Немаловажным аспектом является работа теплопроводной пасты при критических условиях, таких как перегрев электронных компонентов, который может возникнуть в аварийных ситуациях. Полученные данные о максимальной температуре без наблюдения деградации является чрезвычайно важной для практического применения термопаст.

Изготовленный по технологии, упомянутой выше, образец композиционного материала ПМС-1000 – нитрид алюминия (50 объемных %) был подвергнут дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе SETSYS Evolution 16 до 1100 °C. Термограмма композиционного материала приведена на рис. 5.11.

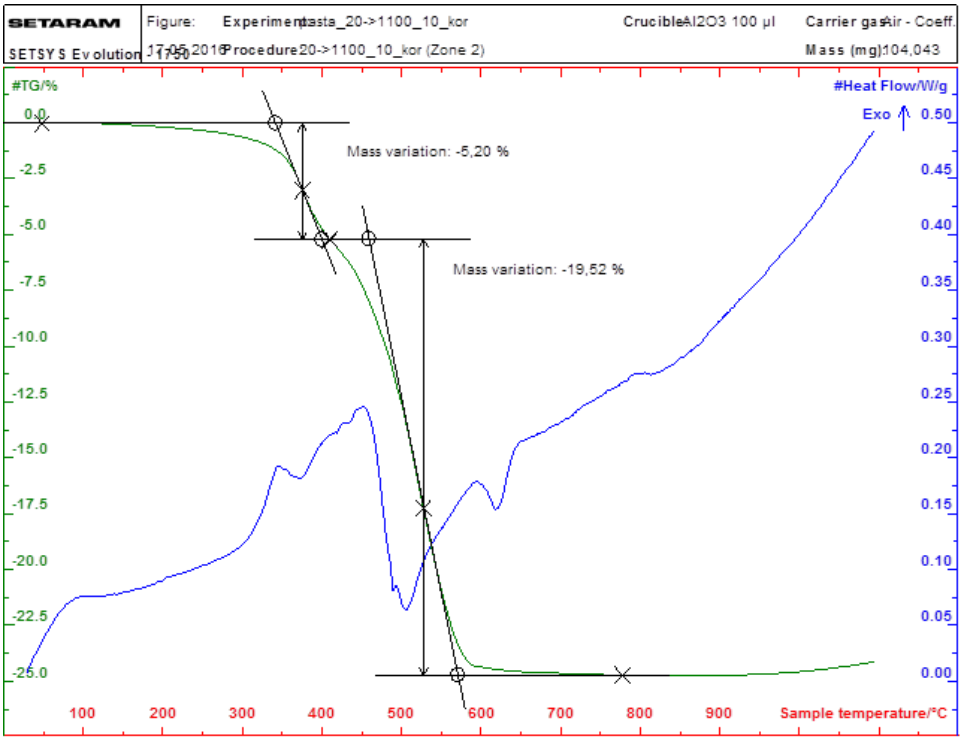


Рисунок 5.11 – Термограмма термопасты AlN – ПМС-1000

Исходя из термограммы в пределах рабочих температур (до 150 °С) не наблюдается каких-либо изменений массы образца. При нагреве свыше 150 °С и вплоть до 400 °С наблюдается убыль массы на 5,20% при одном заметном эндотермическом эффекте примерно на 350 °С, который может быть связан со вспышкой полидиметилсилоксана, т.к. в аргоне высшей категории присутствует небольшие количества кислорода.

При температурах более 400 °С с пиком при 500 °С наблюдается процесс кипения и разложения кремнийорганического связующего с образованием оксида кремния и газообразных продуктов, удаляемых из тигля (потеря массы 19,52%).

Дальнейшее нагревание приводит только к небольшому окислению поверхности порошка нитрида алюминия при температуре 650 °С.

5.6 Исследование электро-физических свойств теплопроводных паст

Немаловажным является наличие диэлектрических свойств у термопаст для предотвращения короткого замыкания между электропроводящими частями плат при попадании на них теплопроводной пасты [146]. Для этого было проведено определение пробивного напряжения при частоте 50 Гц на установке АИМ-80 по ГОСТ 6581-75.

Сосуд для жидкости изготовлен из эпоксидной смолы, которая не растворяется в жидких электроизоляционных материалах, а также не оказывает влияния на испытываемые жидкости. Сосуд имеет такую форму, что его стенки находятся на расстоянии не менее 12 мм от поверхности электродов и глубина их погружения в жидкий материал не менее 15 мм. Электроды смонтированы таким образом, что их оси располагаются на одной горизонтальной линии, лежащей в плоскости, параллельной нижней поверхности испытательной ячейки, зазор между электродами составляет 2,5±0,05 мм.

После заполнения ячейки образцом и выдержки его до прекращения выделения воздушных пузырей и установления температурного равновесия,

на образец подавали электрическое напряжение, плавно поднимая его с постоянной скоростью, равной 2 КВ/с до пробоя и фиксировали значения пробивного напряжения.

Осуществили шесть последовательных пробоев с интервалами между каждыми из них не менее 5 минут. После каждого пробоя жидкость между электродами осторожно перемешивали для удаления продуктов разложения и воздушных пузырей из межэлектродного пространства.

Результаты испытаний напряжения пробоя приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты определения напряжения пробоя исследуемого образца.

№ пробоя	$U_{пробоя}$, кВ
1	52
2	50
3	54
4	55
5	53
6	46
$\overline{U_{пробоя}}$, кВ	51,7
σ_u, кВ	1,33
V,%	2,58

Среднюю квадратическую ошибку σ_u среднего арифметического значения пробивного напряжения вычисляли по формуле 5.14:

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(U_{пр \cdot i} - \overline{U}_{пр})^2}{n(n-1)}} \qquad (5.14)$$

Значение коэффициента вариации V вычисляли по формуле 5.15:

$$V = \frac{\sigma_U 100}{\overline{U}_{пр}} \qquad (5.15)$$

Значение пробивного напряжения не превышает нормированный коэффициент вариации 20 %.

5.7 Исследование адгезионных свойств термопаст

Для определения адгезионных свойств композиционного материала могут быть использованы метод отслаивания, решетчатых или параллельных надрезов, однако, вышеперечисленные методы в первую очередь используются для затвердевающих полимерных материалов (ГОСТ 15140-78), в то время как для жидких и гелеобразных материалов наибольшее распространение получил метод лежащей капли.

Определение угла смачивания исследуемого образца на медной и алюминиевой поверхностях проводили методом лежащей капли по стандартной методике. В основе метода лежит фиксация параметров профиля капли по ее фотографии. Данный метод относится к статическим методам: поверхность неподвижна во время измерения.

Для определения смачиваемости плоскую металлическую пластину предварительно очищали ацетоном по ГОСТ 2603-79 от жира и грязи. С помощью клейкой ленты пластину фиксировали на плоской горизонтальной поверхности и стеклянной пипеткой наносили на нее по три капли образца, состава: полидиметилсилоксановая жидкость (ПМС-1000) – нитрид алюминия (1:1 по объему). Испытания проводили при стандартных условиях, согласно ГОСТ 2939-63. После установления четкого симметричного контура капли фотографировали цифровым фотоаппаратом.

Изображения, полученные в результате проведения испытаний методом лежащей капли, приведены на рисунках 5.12 и 5.13

По полученным изображениям измеряли угол смачивания, результаты приведены в таблице 5.3.

Среднее значение угла смачивания определяли по формуле 5.16:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i \qquad (5.16)$$

где θ_i – результат единичного измерения,

n – количество измерений.

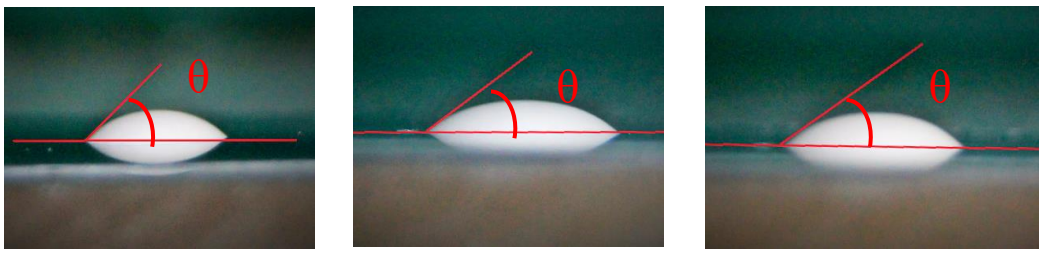


Рисунок 5.12 – Форма лежащей капли на поверхности алюминия (три параллельных измерения)

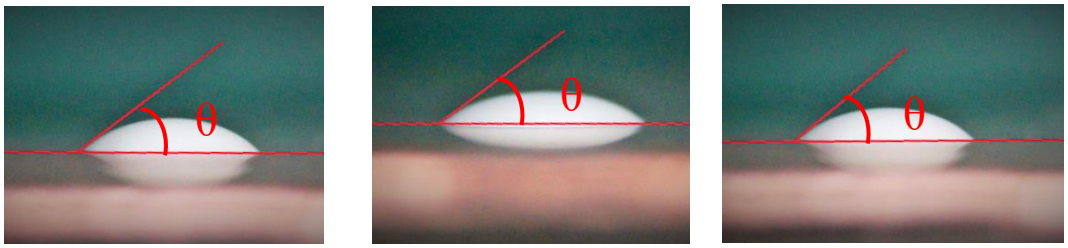


Рисунок 5.13 – Форма лежащей капли на поверхности меди (три параллельных измерения)

Таблица 5.3 – Результаты определения смачивания медной и алюминиевой поверхности

№ опыта	Угол смачивания θ, °	
	Медная пластина	Алюминиевая пластина
1	39	45
2	38	40
3	40	41
$\bar{\theta}$	39	42

По полученным данным можно сделать вывод о том, что исследуемый образец обладает хорошим смачиванием медной и алюминиевой поверхности (угол смачивания θ<90°).

Выводы к главе 5.

1. Спроектированный и изготовленный прибор для измерения теплопроводности пастообразных композиционных материалов обеспечивает точность измерения ±5%.

2. Исследованы образцы теплопроводного композиционного материала ПМС-1000 – AlN на зависимость теплопроводности от степени наполнения. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наименьшем отклонении теоретических расчетов от полученных значений теплопроводности при использовании модели Ченг-Вачона.

3. Максимальная теплопроводность термопасты при наполнении 50 объемными % нитрида алюминия составила 1,130±0,056 Вт/(м К), что на 40% выше, чем в промышленном аналоге КПТ-8.

4. Применение игольчатого модификатора (кремния) в количестве 5-10 массовых % позволяет увеличить теплопроводность композиционного материала на 10-15%.

5. Стендовые испытания разработанных паст показали значительное снижение значений температуры тестируемой системы до уровня 66 °С, что примерно на 3% ниже, чем у зарубежных аналогов (пасты с теплопроводностью 4,0 – 4,1 Вт/(м К).

6. Как показали термические исследования паста до 300 °С является термически устойчивой, а рекомендуемая температура использования – 150 °С.

7. Разработанная термопаста с нитридом алюминия в качестве наполнителя является диэлектриком, что показали исследования напряжения пробоя образца пасты, которое составило 51,7 кВ.

8. Теплопроводный композиционный материал полидиметилсилоксановая жидкость – нитрид алюминия обладает острым углом смачивания к основным подложкам, используемым в промышленности (алюминий и медь, углы смачивания 42 и 39° соответственно).

Заключение

В ходе проделанной работы была достигнута поставленная цель: были разработаны теоретические и экспериментальные положения для выбора технологических параметров модельной установки для получения нитрида алюминия, изучены физико-химические свойства AlN и разработан на его основе теплопроводный композиционный материал перспективный для внедрения на предприятиях электронной промышленности России.

При выполнении настоящей работы по мере достижения цели были достигнуты следующие задачи:

- Выполнены научно-технические расчеты необходимые для проектирования модельной установки.
- Изготовлена модельная установка для получения нитрида алюминия.
- Исследованы технологические параметры модельной установки для получения нитрида алюминия.
- Исследованы кинетические параметры процесса и отработаны технологические режимы для газофазного способа получения нитрида алюминия в модельной установке.
- Определены оптимальные технологические параметры: продолжительность и температура процесса, общее давление газовой смеси в реакционной камере, скорости подачи газообразных азота и аргона для получения нитрида алюминия.
- Предположен механизм газофазного получения нитрида алюминия при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота.
- Исследованы физико-химические свойства теплопроводного композиционного материала на основе нитрида алюминия.

Общие выводы по диссертационной работе:

1. Разработанная технология подготовки трифторида алюминия перед синтезом для снижения содержания кристаллогидратов и последующего окисления нитрида алюминия в процессе синтеза включает 3 ступенчатый нагрев в вакууме для последовательного удаления адсорбированной влаги, разрушения кристаллогидратов (в том числе полуводного), сублимации AlF_3 и осаждения его кристаллов.
2. Предложенный механизм образования нитрида алюминия в газовой фазе, основан на образовании аддитивного соединения $AlFN_2$ и его дальнейшем взаимодействии с монофторидом алюминия или азотом.
3. Скорость сублимации трифторида алюминия резко возрастает при давлениях близких к 8 мм рт. столба, вследствие снижения равновесия в сторону образования газообразного продукта, которое быстро удаляется из системы посредством вакуумной системы.
4. Оптимальное мольное соотношение металлического алюминия к трифториду – 1:1 при осуществлении барботажа, что обеспечивает степень взаимодействия металлического алюминия на уровне 89,76 %.
5. При синтезе нитрида алюминия при температуре 1000 °С и общем давлении в системе не более 8 мм рт. столба достигается химическая чистота нитрида алюминия не менее 99,09%.
6. Добавление трифторида иттрия в шихту в количестве 3,5 массовых % при синтезе нитрида алюминия позволяет получить смесь $AlN+YF_3$, при этом последний в процессе синтеза может связывать примесный кислород нитрида алюминия в оксид иттрия.
7. Разработана технология и составы теплопроводных композиционных материалов на основе AlN с повышенными физико-химическими свойствами: значение напряжения пробоя – 51,7 кВ; адгезия к меди и алюминию (угол смачивания 39° и 42° соответственно), термическая стойкость 150 – 400 °С, а также теплопроводностью не менее 1,130±0,056 Вт/(м·К).

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Анализ мирового рынка нитрида алюминия [15-18] и патентной активности в сферах синтеза и использования AlN [3] свидетельствуют об актуальности темы настоящей диссертации. Разработанная газофазная технология получения AlN и ее реализация на модельной установке, как показали технико-экономические расчеты, может быть внедрена в промышленность для получения нитрида алюминия с требуемыми физико-химическими и технико-экономическими свойствами.

Открытым вопросом остается экспериментальное изучение механизма образования нитрида алюминия в газовой фазе при взаимодействии метастабильного монофторида алюминия и газообразного азота. Изучение механизма позволит прецизионно оказывать влияние на морфологию, размер и даже кристаллическую структуру образующегося нитрида алюминия.

Эксперименты по синтезу AlN на модельной установке установили возможность осуществления газофазного синтеза с высокой производительностью порошка нитрида алюминия требуемого качества. Изученные технологические параметры процесса лягут в основу для проектирования промышленной установки по синтезу дисперсного AlN с производительностью до 10 кг/сутки.

Применение высоких теплофизических свойств нитрида алюминия при создании теплопроводных композиционных материалов является крайне востребованной областью исследований. Первые эксперименты по созданию теплопроводной пасты на основе нитрида алюминия показали значительное увеличение теплопроводности пасты (на 40%), по сравнению с промышленным аналогом (КПТ-8). Однако, необходимое значение теплопроводности 6,0 Вт/(м К), а значит, достигнутые результаты должны быть улучшены путем увеличения содержания нитрида алюминия в матрице, более равномерного распределения частиц и формированием перколяционного эффекта за счет нановискеров или наноиголок.

Список литературы

1. Elagin, A.A. Aluminum nitride. Preparation methods [Текст] / A. A. Elagin, R. A. Shishkin, A. R. Beketov, M. V. Baranov // Refractories and industrial ceramics. – 2013. – 1. – pp. 44-50.
2. Elagin, A. A. Aluminum nitride. Preparation methods (review) [Текст] / A. A. Elagin, R. A. Shishkin, A. R. Beketov, M. V. Baranov // Refractories and industrial ceramics. – 2013. – 6. – pp. 395-403.
3. Shishkin, R. A. The advanced aluminum nitride synthesis methods and its applications: patent review [Текст] / R. A. Shishkin, A. A. Elagin, A. R. Beketov, E. S. Mayorova // Recent Patents on nanotechnology. – 2016. – 1. – pp. 146-156.
4. Елагин, А. А. Механизм процесса и технологии газофазного синтеза нитрида алюминия [Электронный ресурс] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин, Ю. Д. Афонин // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – 3. – Режим доступа: http://science-education.ru/ru/article/view?id=9147. – Дата обращения: 12.04.2018.
5. Елагин, А. А. Термодинамический анализ реакции при получении нитрида алюминия газофазным способом [Электронный ресурс]/ А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – 2. – Режим доступа: www.science-education.ru/108-9013. – Дата обращения: 12.04.2018.
6. Shishkin, R. A. Thermodynamic analysis of a new gas-phase method of obtaining high purity aluminum nitride [Текст] / R. A. Shishkin, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin // Refractries and industrial ceramics. – 2015. – 1 (56). – pp. 97-102.
7. Shishkin, R. A. Graphite behavior during a gas phase method of aluminum nitride preparation [Текст] / R. A. Shishkin, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin // Refractories and industrial ceramics. – 2015. – 2 (56). – pp. 155-159.

8. Kuduakova, V. S. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of Aluminum nitride: a method and its advantages [Текст] / V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, V. V. Bannikov, M. V. Baranov, A. A. Elagin, R. A. Shishkin // Technical physics letters. – 2016. – 3 (42). – pp. 74-80.
9. Bannikov, V. V. Electronic structure and magnetic properties of doped Al1-xTixN (x = 0.03, 0.25) compositions based on cubic aluminum nitride from ab initio simulation data [Текст] / V. V. Bannikov, V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin, R. A. Shishkin // Physics of the solid state. – 2016. – 5 (58). – pp. 924-932.
10. Kudyakova, V. S. Aluminum nitride cubic modifications synthesis methods and its features: review [Текст] / V. S. Kudyakova, A. R. Beketov, A. A. Elagin, M. V. Baranov, R. A. Shishkin // Journal of the European ceramic society. – 2017. – 4 (37). – pp. 1143-1156.
11. Пат. 117153 Российская Федерация МПК C30B 29/38 (2006.01) Установка для получения порошкообразного нитрида алюминия высокой чистоты / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, Ю. Д. Афонин, Д. А. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин : заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2011149418/05 : заявл. 05.12.2011 ; опубл. 20.06.2012, Бюл. № 17.
12. Пат. 26310076 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Реакционная камера установки для получения дисперсного нитрида алюминия / А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, В. С. Кудякова, Ю. Д. Афонин : заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2014139238 : заявл. 29.09.2014 ; опубл. 18.09.2017, Бюл. № 26.
13. Пат. 2638975 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Способ получения дисперсного нитрида алюминия, установка и реакционная камера для его осуществления / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин, В. С. Кудякова : заявитель и патентообладатель

ФГАОУ ВО УрФУ (RU). - 2015152708 : заявл. 08.12.2015 ; опубл. 19.12.2017, Бюл. № 35.

14. Пат. 2312060 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Способ получения порошка нитрида алюминия / Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, Д. А. Бекетов, Н. Л. Черный : заявитель и патенообладатель ООО "Центр научно-технических разработок" (RU) - 2005102149/15 : заявл. 28.01.2005 ; опубл. 10.07.2006, Бюл. № 34.
15. Пат. JP 2013124202 Япония МПК C01B 21/072 Method for producing aluminium nitride powder / M. Takatoshi : заявитель и патентообладатель Tokuyama Corp (Japan). – опубл. 14.12.2014.
16. Пат. JP 2013107805 Япония МПК C01B 21/072 Aluminum nitride powder and method for producing the same / M. Takatoshi : заявитель и патентообладатель Tokuyama Corp (Japan). – опубл. 23.11.2011.
17. Пат. CN 10307996 Китай МПК C01B 21/072 Method for manufacturing spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W. Kazutaka : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 28.09.2010.
18. Пат. US 201302440361 США МПК C01B 21/072 Aluminum nitride powder and method of producing the same / M. Takatoshi, W. Kazutaka : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 12.06.2010.
19. Пат. KR 101859785 Южная Корея МПК C01B 21/072 Method of producing a spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W. Kazutaka : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 28.09.2010.
20. Пат. US 9090469 США МПК C01B 21/072 Method of producing a spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W. Kazutaka : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 28.09.2010.
21. Пат. US 9056774 США МПК C01B 21/072 Aluminum nitride powder and method of producing the same / M. Takatoshi, W. Kazutaka : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 12.06.2010.

22. Wang, Q. Carbothermal synthesis of spherical AlN granules: Effect of synthesis parameters and Y2O3 additive [Текст] / Q. Wang, W. Cui, Y. Ge, K. Chen, Z. Xie // Ceramics international. – 2015. – 41. – pp. 6715-6721.
23. Wang, Q. Preparation of spherical AlN granules directly by carbothermal reduction – nitridation method [Текст] / Q. Wang, W. Cui, Y. Ge, K. Chen, Z. Xie // Journal of American Ceramic Society. – 2015. – 2 (98). – pp. 392-397.
24. Пат. JP 2012121742 Япония МПК C01B 21/072 Method of producing a spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W.Kazutaki : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 12.06.2010.
25. Пат. JPH 10139407 Япония МПК C01B 21/072 Production of aluminum nitride solid of high thermal conductivity / K. Hiroaki, S. Yamaoka : заявитель и патентообладатель Toshiba Cermics Co Ltd (Japan). – опубл. 11.05.1996.
26. Liu, Z. Synthesis of aluminum nitride powders from plasma-assisted ball milled precursor through carbothermal reaction [Текст] / Z. Liu, L. Dai, D. Yang, S. Wang, B. Zhang, W. Wang, T. Cheng// Materials research bulletin. – 2015. – 61. – pp. 152-158.
27. Wu, H. AlN powder synthesis by sodium fluoride-assisted carbothermal combustion [Текст] / H. Wu, M, Qin, A. Chu, Z. Cao, Y. Liu, X. Qu, A. A. Volinsky // Ceramics International. – 2014. – 40. – pp. 14447 – 14452.
28. Wang, H. Influence of yttrium dopant on the synthesis of ultrafine AlN powders be CRN route from sol-gel low temperature combustion precursor [Текст] / H. Wang, Q. Yang, G. Jia, R. Lei, S. Wang, S. Xu // Advanced Powder technology. – 2014. – 25. – pp. 450-456.
29. Mylinh, D. T. Aluminum nitride formation from aluminum oxide/phenol resin solid-gel mixture by carbothermal reduction nitridation method [Текст] / D. T. Mylinh, D. H. Toon, C. Y. Kim // Archives of metallurgy and materials. – 2015. – 2 (60). – pp. 1550 – 1555.

30. Chaudhuri, M. G. A novel method of synthesis of nanostructured aluminum nitride through sol-gel route by in situ generation of nitrogen [Текст] / M. G. Chaudhuri, J. Basu, G. C. Das, S. Mukherjee, M. K. Mitra // Journal of American Ceramic Society. – 2013. – 2 (96). – pp. 385-390.
31. Пат. US 9073755 США МПК C01B 21/072 Spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W. Kazutaki : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 09.03.2010.
32. Пат. JP 2012193054 Япония МПК C01B 21/072 Aluminum nitride powder, and method for producing the same / T. Junichi, Y. Ken, Y. Katsuoshi, W. Toru, F. Yutaka, K. Yukihiro : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 15.03.2011.
33. Пат. JP 20120271924 Япония МПК C01B 21/072 Method of producing a spherical aluminum nitride powder / M. Takatoshi, W.Kazutaki : заявитель и патентообладатель Tokouyama Corp (Japan). – опубл. 12.06.2010.
34. Пат. JP 2518409 МПК C01B 21/072 Япония Aluminum nitride powder and its production / M. Yasushi : заявитель и патентообладатель Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (Japan). – опубл. 07.05.1989.
35. Пат. CN 101830448 Китай МПК C01B 21/072 Method for preparing nano aluminum nitride powder at low temperature / L. Ping, L. Kuan, Z. Jingen, X. Qi, M. Mingliang : заявитель и патентообладатель Шанхайский технологический университет (China). – опубл. 05.07.2010.
36. Пат. CN 101323439 Китай МПК C01B 21/072 Method for preparing one-dimensional aluminum nitride nanowire by carbothermic method / Y. Tao, Z. Chun : заявитель и патентообладатель Китайская академия наук, Шанхайский институт керамики (China). – опубл. 07.11.2008.
37. Пат. JP 1936627 Япония МПК C01B 21/072 Production of aluminum nitride powder / K. Nobutuki, T. Hitofumi. – опубл. 1995.
38. Пат. JPH 03271108 Япония МПК C01B 21/072 Production of aluminum nitride powder / F. Yutaka, K. Yukihiro : заявитель и патентообладатель Tokyo Tunsgen Co Ltd (Japan). – опубл. 22.03.1990.

39. Пат. US 5154907 США МПК C01B 21/072 Process for the continuous production of high purity, ultra-fine, aluminum nitride powder by the carbo-nitridization of alumina / J. J. Kim, V. Venkateswaran, J. D. Katz, C. H. McMurtry, A. Y. Sane : заявитель и патентообладатель Carborundum Co (USA). – опубл. 15.10.1986.
40. Пат. SU 1104788 СССР МПК C01B 21/072 Method of obtaining aluminum nitride / V. A. Silaev, V. N. Gribkov, V. S. Dukarskiy, I. G. Kuznetsova, A. V. Zaharov. – опубл. 07.09.92.
41. Jung, W. S. Preparation of nanosized aluminum nitride powders by the cyanonitridation method [Текст] / W. S. Jung // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2012. – Vol. 120, No 1403. – P. 272–275.
42. Komeya, K. Morphology-retaining synthesis of AlN particles by gas reduction-nitridation [Текст] / K. Komeya, S. Matsuo, T. Meguro, T. Suehiro, J. Tatami // Materials Letters. – 2002. – Vol. 57, No 4. – P. 910–913.
43. Galvez, M. E. Production of AlN by carbothermal and methanothermal reduction of Al_2O_3 in N_2 flow using concentrated thermal radiation [Текст] / M. E. Galvez, A. Frei, F. Meier, A. Steinfeld // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 48. – P. 528–533.
44. Feng CG, Yao XZ, Quan LY. Microwave preparation method of high-quality aluminum nitride powder. CN103387214,2013.
45. Tamba, Y. Synthesis of aluminum nitride under 2.45 GHz microwave radiation [Текст] / Y. Tamba, Y. Hayashi, H. Takizawa // International journal of nanotechnology. – 2013. – 1 (10). – pp. 63-70.
46. Lee, J. M. Low temperature synthesis of AlN nanopowders by microwave assisted combustion method [Текст] / J. M. Lee, B. I. Kim, J. H. Lee, K. H. Kim, M. P. Chun // Journal of ceramic processing research. – 2013. – 6 (14). – pp. 707-711.
47. Zhang, Y. Synthesis of Aluminum nitride nanowires from carbo nanotubes [Текст] / Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, J. Zhu // Chemistry of materials. – 2001. – 13. – pp. 3899-3905.

48. Rao, K. J. Synthesis of inorganic solids using microwaves [Текст] / K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan // Chemistry of materials. – 1999. – 11. – pp. 882 – 895.
49. Nersisyan, H. H. A thermochemical pathway for controlled synthesis of AlN nanoparticles in non-isothermal conditions [Текст] / H.H. Nersisyan, B. U. Yoo, K.H. Lee, J.H. Lee // Thermochimica Acta. – 2015. – 604 – pp. 77-82.
50. Nersisyan, H. H. Combustion based synthesis of AlN nanoparticles using a solid nitrogen promotion reaction [Текст] / H. H. Nersisyan, B. U. Yoo, T. H. Lee, J. H. Lee // Journal of American ceramic society. – 2015. – 12 (98). – pp. 3740-3747.
51. Chen, B. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals [Текст] / B. Chen, L. Yang, H. Heng, J. Chen, L. Zhang, L. Xu, Y. Qian, J. Yang // Journal of solid state chemistry. – 2012. – 194. – pp. 219-224.
52. Fu, L. Chemical synthesis of aluminum nitride nanorods in an autoclave at 200 degrees C [Текст] / L. Fu, L. Q. Xu, J. L. Duan, T. Li, L. S. Yang, Y. T. Qian // Chemistry letters. – 2009. – 6 (38). – pp. 622-623.
53. Mashhadi, M. The effects of NH4Cl addition and particle size of Al powder in AlN whiskers synthesis by direct nitridation [Текст] / M. Mashhadi, F. Mearaji, M. Tamizifar// International journal of refractory metals and hard materials. – 2014. – 46. – pp. 181-187.
54. Fale, S. Nucleation criteria for the Formation of aluminum nitride in aluminum matrix by nitridation [Текст] / S. Fale, A. Likhite, J. Bhatt // Transitions of Indian instituete of metals. – 2013. – 3 (66). – pp. 265-271.
55. Kim, K.I. Synthesis and characterization of high-purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma [Текст] / K. I. Kim, S. C. Choi, J. H. Kim, W. S. Cho, K. T. Hwang, K. S. Han // Ceramics international. – 2014. – 40. – pp. 8117-8123.

56. Kim, T. H. Effect of NH3 Flow Rate on the Thermal Plasma synthesis of AlN nanoparticles [Текст] / T. H. Kim, S. Choi, D. W. Park // Journal of the Korean Physical Society. – 2013. – 10 (63). – pp. 1864 – 1870.
57. Shi, Z. Combustion synthesis of AlN nanowhiskers with different metallic catalysts [Текст] / Z. Shi, C. Zhao, H. Wang, G. Qio, H. Wang // Materials letters. – 2014. – 128. – pp. 156-159.
58. Shi, Z. Synthesis of AlN porous-shell hollow spheres by a combustion route [Текст] / Z. Shi, W. Yang, Y. Kang, G. Qiao, Z. Jin // Ceramics International. – 2013. – 39. – pp. 4663-4667.
59. Qiao, L/ Preparation and formation mechanism of aluminum nitride ceramic particles from large aluminum nitride powder by self-propagating high temperature synthesis [Текст] / L. Qiao, S. Chen, J. Zheng, L. Jiang, S. Che // Advanced Powder Technology. – 2015. – 26. – pp. 830-835.
60. Zakorzhevskii, V. V. Combustion synthesis of submicron AlN particles [Текст] / V. V. Zakorzhevskii, I. P. Borovinskaya // Inorganic Materials. – 2015. – 6 (51). – pp. 566-571.
61. Niu, J. Fabrication of AlN particles and whiskers via salt-assisted combustion synthesis [Текст] / J. Niu, S. Suzuki, X. Yi, T. Akiyama // Ceramics International. – 2015. – pp. 4438 – 4443.
62. Пат. 2091300 Российская Федерация, МПК C01B21/072. Способ получения нитрида алюминия / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. В. Закоржевский, Л. П. Савенкова, Т. И. Игнатьева : заявитель и патентообладатель Институт структурной макрокинетики РАН (RU). – 96106226/25 : заявл. 27.03.1996 ; опубл. 27.09.1997.
63. Shah, S. H. Solvo-thermal synthesis of AlN nano-needles: their photoluminescence and field emission properties [Текст] / S. H. Shah, G. Nabi, W. S. Khan, A. Majid, C. Cao, S. Ali, M. Hussain, A. Nabi, S. Ishaq, F. K. Butt // Materials letters. – 2013. – 107. – pp. 255-258.
64. Pat. 7935325 US, IPC C01F 17/00. Rare earth-activated aluminum nitride powders and method of making / H. Bing, H. T. Jonathan, R. Madis, J. B.

Talbot, K. A. Mishra. : Applicants Osram Sylvania Inc. – 12161017 : Application date 20.12.2006 ; Publication date 03.05.2011.

65. Бекетов, Д. А. Композиционные материалы на основе нитрида алюминия / Д. А. Бекетов // Дисс…к.т.н. Екатеринбург, 2001. – 134 с.
66. Ягупов, А. И. Технология модифицирования нитридом алюминия электроизоляционных материалов / А. И. Ягупов // Дисс…к.т.н. Екатеринбург, 2012. – 144 с.
67. Елагин, А.А. Разработка усовершенствованной технологии получения нитрида алюминия /А. А. Елагин // Дис…к.т.н. Екатеринбург, 2013. – 151 с.
68. Кожевникова, А. П. Получение нитиевидных нанокристаллов нитрида алюминия [Текст] / А. П. Кожевникова, К. А. Ташкинов, Ю. Д. Афонин // Двадцать третья Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-23 материалы конференции: тезисы докладов. – 2017. – с. 417-419.
69. Gao, Z. Synthesis of aluminum nitride nanoparticles by a facile urea glass route and influence of urea/metal molar ratio [Текст] / Z. Gao, Y. Wan, G. Xiong, R. Guo, H. Luo // Applied surface science. – 2013. – 280. – pp. 42-49
70. Shimokawa, Y. Formation of aluminum nitride from metal-organic precursors synthesized by reacting aluminum tri-chloride with bis(trimethylsilyl)carbodiimide [Текст] / Y. Shimokawa, A. Fujiwara, E. Ionescum G. Mera, S. Honda, Y. Iwamoto, R. Riedel // Journal of the ceramic society of japan. – 2015. – 123 (3). – pp. 106-113.
71. Wan, J. Facile synthesis of monodisperse aluminum nitride microspheres [Текст] / J. Wan, X. Qiao, L. Wu, Y. Wu, X. Fan // Journal of Sil-Gel science technology. – 2015. – 76. – pp. 658-665.
72. Janes, R. A. Rapid solid-state metathesis routes to aluminum nitride [Текст] / R. A. Janes, R. B. Kaner, M. A. Low // Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 42, No 8. – P. 2714–2719.

73. Беляев, А. И. Одновалентный алюминий в металлургических процессах [Текст] / А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова – М.: Металлургиздат, 1959. – 142 с.
74. Фирсанова, Л. А. Получение сверхчистого алюминия дистилляцией через субфторид алюминия в вакууме [Текст] / Л. А. Фирсанова // Chemicke zvesti. – 1959. – 13. – pp. 723-730.
75. Delong, Xu. Thermal behavior of aluminum fluoride trihydrate [Текст] / X. Delong, L. Yongqin, J. Ying, Z. Longbao, G. Wenkui // Thermochimica acta. – 2000. – 352-353. – pp. 47-52.
76. Menz, D.H. A comparison of the thermal behavior of α-AlF3 and aluminium fluoride hydrates [Текст] / D.H. Menz, A. Zacharias, L., Kolditz // Journal of thermal analysis. – 1988. – 33 – pp. 811-815.
77. Grobelny, M. The hydrothermal decomposition of aluminum fluoride tryhydrate. Kinetics and mechanism [Текст] / M. Grobelny// Journal of fluorine chemistry. – 1977. – 9. – pp. 441-448.
78. Teipel, U. Problems in Characterizing Transparent Particles by laser light diffraction spectrometry [Текст] / U. Teipel // Chem. Eng. Technol. – 2002. – Vol. 25. – No 1. – P. 13–21.
79. Teipel, U. Rheology of nano-Scale Aluminum Suspensions [Текст] / U. Teipel, U. Forter-Barth // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2001. – Vol. 26. – P. 268–272.
80. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии [Текст] / С. Дж. Б. Рид – Москва: Изд-во Техносфера, 2008. – 232 с.
81. Goldstein, J. I. Scanning electron microscopy and X ray microanalysis [Текст] / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael – New York: Springer, 2003. – 690 p.
82. Highfield, J. G., Bowen P. Diffuse-reflectance fourier transform infrared spectroscopic studies of the stability of aluminum nitride powder in an

aqueous environment [Текст] / J. G. Highfield, P. Bowen // Anal. Chem. – 1989. – No 61. – P. 2399–2402.

83. ГОСТ 27417-98 Порошки металлические. Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции.
84. ASTM C1494-13 Standard Test Methods for Determination of Mass Fraction of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Silicon Nitride Powder.
85. ASTM E2050-12a Standard Test Method for Determination of Total Carbon in Mold Powders by Combustion.
86. ГОСТ Р ИСО 9686-2009 Железо прямого восстановления. определение содержания углерода и/или серы. Метод инфракрасной спектроскопии после сжигания пробы в индукционной печи.
87. Leong, L. S. Comparison of Methods for Determination of Organic Carbon in Marine Sediment [Текст] / L. S. Leong, P. A. Tanner // Marine Pollution Bulletin. – 1999. — Vol. 10, No 38.– p. 875-879.
88. Мальцев, А.А. Молекулярная спектроскопия [Текст] / А. А. Мальцев – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 1980 – 272 с.
89. Тарасевич, Б.Н. ИК- спектры основных классов органических соединений [Текст] / Б. Н. Тарасевич – М.: Изд-во МГУ имени Ломоносова, химический факультет, 2012. – 49 с.
90. Варфаломеев, М. А. Руководство к практическим работам по физико-химическим методам исследований [Текст] / М. А. Варфаломеев, И. А. Седов, М. А. Зиганшин, В. Б. Новиков, А. В. Герасимов, В. А. Сироткин, В. В. Горбачук, Б. Н. Соломонов. – Казань: Казанский университет. – 2013. – 106 с.
91. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Индицирование рентгенограмм [Текст] / Л. И. Миркин – М.: Изд-во Наука, 1981. – 495 с.
92. Васильев, Е. К. Качественный рентгенофазовый анализ [Текст] / Е. К. Васильев – Новосибирск: Изд-во Наука, 1986. – 195 с.
93. Емелина, Л. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия [Текст] / Л. А. Емелина – М.: МГУ им. Ломоносова, 2009. – 42 с.

94. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров [Текст] / В. А. Берштейн, В. М. Егоров – Ленинград: Изд-во Химия. Ленинградское отделение, 1990. – 256 с.
95. Хабас, Т. А. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов [Текст] / Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, Е. Ю. Егорова – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 20 с.
96. Шаталова, Т. Б. Методы термогравиметрического анализа [Текст] / Т. Б. Шаталова, О. А. Шляхтин, Е. С. Веряева – М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. – 72 с.
97. Baik, Y. Sintering of aluminum nitride with Y2O3 by secondary phase control / Y. Baik // Дисс…PhD Montreal, 1995. – 207.
98. Пат. 4952535 США МПК C04B 35/00 Aluminum nitride bodies and method / G. A. Merkel : заявитель и патенообладатель Corning Incorporated (US). - 381848 : заявл. 19.07.1989 ; опубл. 28.08.1990.
99. Пат. 4810679 США МПК C04B 35/58 Rare earth fluoride additive for sintering aluminum nitride / S. L. Dole, R. H. Arendt, W. D. Pasco: заявитель и патенообладатель General Electric Company (US). - 159486: заявл. 22.02.1988 ; опубл. 07.03.1989.
100. Уманский, С. Я. Теория элементарного акта химического превращения в газе [Текст] / С. Я. Уманский. – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2000. – 286 с.
101. Никитин, Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах [Текст] / Е. Е. Никитин. – М.: Изд-во Химия, 1970. – 456 с.
102. Кондратьев, В. Н. Химические процессы в газах [Текст] / В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. – М.: Изд-во Наука, 1981. – 264 с.
103. Эйринг, Г. Основы химической кинетики [Текст] / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Изд-во Мир, 1983. – 528 с.
104. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций [Текст] / И. А. Семиохин, В. В. Страхов, А. И. Осипов. – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 1995. – 271 с.

105. Гуревич, Л. В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону [Текст] / Л. В. Гуревич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
106. Wu, C. I. Electronic states at aluminum nitride (0001)-1×1 surfaces [Текст] / C. I. Wu, A. Kahn // Applied physics letters. – 1999. – 4 (74). – pp. 546 – 548.
107. Пат. 2312061 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Способ получения нитиевидного нитрида алюминия / Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, А. В. Анипко, В. Б. Малков, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин : заявитель и патенообладатель ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет - УПИ" (RU). - 2006114216/15 : заявл. 25.04.2006 ; опубл. 10.12.2007, Бюл. № 34.
108. Пат. 2106298 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (1995.01) Способ получения нитиевидного нитрида алюминия / Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, Л. М. Жукова, А. Г. Панюшкин, Л. Д. Проскуряков : заявитель и патенообладатель Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, Л. М. Жукова, А. Г. Панюшкин, Л. Д. Проскуряков - 96117062/02, : заявл. 04.09.1996 ; опубл. 10.03.1998.
109. Пат. 2074109 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (1995.01) Способ получения нитрида алюминия / Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, Л. Д. Проскуряков, Л. М. Жукова, В. П. Рябов : заявитель и патенообладатель Ю. ОАО «Машиностроительный завод» - 95 95108813, : заявл. 30.05.1995.
110. Вохминцев, А. С. Синяя электролюминесценция нановискеров AlN [Текст] / А. С. Возминцев, И. А. Вайнштейн, Д. В. Чайкин, М. Д. Федоров, Ю. Д. Афонин // Письма в журнал технической физики. – 2015. – 7 (41). – с. 53-61.

111. Хинце И.О. Турбулентность, ее механизм и теория / И.О. Хинце; пер. с англ. О.В. Яковлевского; под ред. Г.Н. Абрамовича. – М.: Физматгиз, 1963. – 680 с.
112. Колмагоров А.Н. Избранные труды. Математика и механика / под. ред. Никольского С. М. – М.: Наука, 1985. – 470 с.
113. Wilcox D.C. Turbulence Modeling for CFD / D.C. Wilcox. – San Diego, California: DCW Industries, 2006. – 540 p.
114. Авраменко, М. И. О k–ε модели турбулентности / М. И. Авраменко;2-е изд., перераб. и дополн. – Снежинск: Изд-во РФЯЦ – ВНИИТФ, 2010. – 102 с.
115. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А.Ю. Закгейм. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
116. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов / К.Г. Денбиг. – М.: Наука, 1968 г. – 193 с.
117. Математическое моделирование химических реакторов / под ред. Г. И. Марчука. – Новосибирск: Наука, 1984. – 163 с.
118. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. В 2-х кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
119. Рамм В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
120. Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / Под ред. М.О. Штейнберга. – 3-е изд; перераб. и доп. – М.: Машиностоение, 1992. – 672 с.
121. Gmelin Handbook: Al [Текст] MVol. B1, 5.1, 1934. – pp. 156-161
122. Галкин, Н. П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник [Текст] / Галкин, Н. П. – М.: Атомиздат, 1975. – 400 с.
123. Shishkin, R. A. High performance thermal grease with aluminum nitride filler and an installation for thermal conductivity investigation [Текст] / R. A.

Shishkin, A. P. Zemlyanskaya, A. R. Beketov // Solid State phenomena. – 2018.

124. Елагин, А. А. Обзор теплопроводных материалов и термопаст на их основе [Текст] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – 4. – с. 132-137.
125. Ногин, Д. А. Теплопроводная паста с наноразмерным наполнетилем для LED светильников повышенной мощности [Текст] / Д. А. Ногин, А. В. Салов, Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, В. С. Кудякова, О. В. Стоянов // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – 16 (17). – с. 92-96.
126. Prasher, R. Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions [Текст] / R. Prasher // Proceedings of the IEEE. – 2006. – 8 (96). – pp. 1571 – 1586.
127. Yu, W. Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: Synergistic effects of graphene and alumina [Текст] / W. Yu, H. Xie, L. Yin, J. Zhao, L. Xia, L. Chen // International Journal of Thermal Sciences. – 2015. – 91. – pp. 76-82.
128. Nan, C. W. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites [Текст] / C.W. Nan, Z. Shi, Y. Lin // Chemical Physics Letters. – 2003. – 375. – pp. 666-669.
129. Angle, J. P. Comparison of Two-Phase Thermal Conductivity Models with Experiments on Dilute Ceramic Composites [Текст] / J. P. Angle, Z. Wang, C. Dames, M. L. Mecartney // Journal of the American Ceramic Socitery. – 2013. – 9 (96). – pp. 2935-2942.
130. Wang, B. X. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles [Текст] / B. X. Wang , L. P. Zhou, X. F. Peng // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2003. – 46. – pp. 2665-2672.

131. Hamilton, R. L. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems [Текст] / R. L. Hamilton, O. K. Crosser // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1962. – 1 (3). – pp. 187-191.
132. Xue, Q. Z. Model for effective thermal conductivity of nanofluids [Текст] / Q. Z. Xue // Physics Letters A. – 2003. – 307. – pp. 313-317.
133. Okamoto, S. A New Theoretical Equation for Thermal Conductivity of Two-Phase Systems [Текст] / S. Okamoto, H. Ishida // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – 72. – pp. 1689-1697.
134. Li, X. Y. New theoretical equation for effective thermal conductivity of two-phase composite materials [Текст] / X. Y. Li, X. L. Zhao, X. Y. Guo, Z. M. Shao, M. X. Ai // Materials Science and Technology. – 2012. – 5 (28). – pp. 620-626.
135. Markov, A. V. Thermal Conductivity of Polymers Filled with Dispersed Particles: A Model [Текст] / A. V. Markov // Polymer Science. Series A. – 2008. – 4 (50). – pp. 471-479.
136. Лыков, В. А. Теория теплопроводности [Текст] / В. А. Лыков. – М.: Изд-во Высшая школа, 1967. – 600 с.
137. Дульнев, Г. Н. Основы теории тепломассообмена [Текст] / Г. Н. Дульнев, С. В. Тихнов. – СПб: Изд-во УИТМО, 2010. – 93 с.
138. Бухмиров, В. В. Расчет теплопередачи через непроницаемые стенки. Методические указания по выполнению расчетно-графической работы по курсу ТМО [Текст] / В. В. Бухмиров, Т. Е. Созинова, Ю. С. Солнышкова. – Иваново: Изд-во ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина», 2015. – 32 с.
139. ГОСТ 19783-74 Паста кремнийорганическая теплопроводная. Технические условия.
140. Arkles, B. Tailoring Surfaces with silanes [Текст] / B. Arkles // Chemtech. – 1977. – 7 (12). – pp. 766-778.

141. Plueddemann, E. Sliane coupling Agents [Текст] / E. Plueddemann. – New York: Plenum, 1982. – 235 с.
142. Mittal, K. Silanes and other coupling agents [Текст] / K. Mittal. – Netherlands: VSP, 1992. – 256 с.
143. Adekune, K. F. Surface treatments of natural fibers – a review: Part 1 [Текст] / K. F. Adekune // Open journal of polymer chemistry. – 2015. – 3 (5). – pp. 41-46.
144. Pan, Y. L. Preparetion of aromatic silanes as high thermal stability coupling agents [Текст] / Y. L. Pan, B. Arkles, J. Kendenburg // Advanced Materials research. – 2013. – 690-693. – pp. 1483-1489.
145. Майорова, Е. С. Термическая устойчивость теплопроводных паст на основе оксид-нитридного наполнителя [Текст] / Е. С. Майорова, Р. А. Шишкин // Тезисы III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». – 2017. – с. 27-28.
146. Майорова, Е. С. Электрические свойства теплопроводных паст на основе нитрида алюминия [Текст] / Е. С. Майорова, Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, В. С. Кудякова // Третья Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2016). – 2016. – с. 337-338.

Приложение

(справочное)

Акт внедрения результатов НИР АО «Уралэлемент»

СОГЛАСОВАНО
Первый проректор УрФУ
_____ С.В. Кортов

_____ 2018 г.

М.П.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «Уралэлемент»
_____ В.Б. Черепанов

«27» августа 2018 г.

М.П.

АКТ
внедрения результатов НИР

Заказчик: АО «Уралэлемент»

1. Настоящим актом подтверждается, что результаты работы по разработке технологии газофазного синтеза наноматериалов, выполненной Уральским Федеральным Университетом, были внедрены на АО «Уралэлемент».

2. Характеристика созданной научной (научно-технической) продукции.

Проект предусматривает использование в новых гальванических элементах анодных материалов, обладающих высокой ёмкостью по отношению к ионам Li^+.

3. Вид внедренных результатов

- разработана технология производства наноматериалов, обладающих высокой ёмкостью по отношению к ионам Li^+, для использования в качестве анодов в новых гальванических элементах;

- разработаны исходные данные для технического задания по проектированию установки для газофазного получения анодных материалов.

4. Характеристика масштабов внедрения: опытное производство.

5. Форма внедрения: Технология газофазного получения анодных материалов.

6. Научная новизна НИР: Научно-технические и технологические разработки, полученные в рамках работы по проекту, отличаются новизной и выполнены на уровне мировых разработок, что подтверждено патентами.

Испытания были проведены в АО «Уралэлемент» по типовой программе. Результаты показали, что полученные по новой технологии анодные материалы обладают ёмкостью по отношению к ионам Li^+, удовлетворяющей требованиям, обусловленными условиями эксплуатации.

от УрФУ

_____ А. Р. Бекетов

_____ В.С. Кудякова

_____ Р.А. Шишкин

_____ Ф.М. Зыков

от АО «Уралэлемент»

_____ А.А. Кочнев