



Чернявский Андрей Станиславович

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПОЛНЫМ
ОКСИДИРОВАНИЕМ ИЛИ НИТРИДИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК
ЗАДАННОЙ ФОРМЫ**

Специальность 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН)

Научный консультант:

Солнцев Константин Александрович

Доктор химических наук, профессор, академик РАН,
главный научный сотрудник ИМЕТ РАН им. А.А.
Байкова.

Официальные оппоненты:

Гусаров Виктор Владимирович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, главный научный
сотрудник.

Симоненко Елизавета Петровна

доктор химических наук,
ИОНХ РАН, главный научный сотрудник.

Перевислов Сергей Николаевич

доктор технических наук
Лаборатория технической керамики «Курчатовский
институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», начальник
лаборатории

Ведущая организация:

Акционерное общество «Обнинское научно-
производственное предприятие «Технология»
им. А.Г. Ромашина» (ОНПП «Технология»
им. А.Г. Ромашина)

Защита состоится «__» _____ 2023 года в __ часов на заседании диссертационного совета Д24.1.078.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН) в на официальном сайте ИМЕТ РАН <https://imet.ac.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49, ученому секретарю диссертационного совета Ивичевой Светлане Николаевне и по электронной почте ivicheva@mail.ru.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Кандидат геолого-минералогических наук,

Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Традиционные технологии изготовления керамики, базирующиеся на многостадийности процессов, не позволяют создать керамические изделия сложной формы, что обусловлено трудностью компактирования наноразмерных, непластичных, труднопрессуемых порошков, особенно нитридов, карбидов и боридов тугоплавких металлов, необходимость разработки специальных условий компактирования и использование сложного дорогостоящего оборудования. Даже успешно развивающиеся аддитивные технологии создания керамических изделий сложной формы сталкиваются с теми же проблемами. В тоже время, предложенный впервые подход, базирующийся на полном окислении заготовок любой формы [1,2], перекрывающий и идею аддитивных технологий, исключает ряд отмеченных выше деталей процессов формирования керамики. При этом сохраняется актуальность исследования механизма и кинетики процесса диффузии на большие расстояния атомов окислителя, металлов заготовок, исследования их субструктуры и свойств. Целью работы явилась разработка способа синтеза керамики, установление физико-химических закономерностей и механизма последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, создание в рамках предложенного подхода керамических материалов с заданными свойствами и тонкостенных изделий на их основе для повышения эффективности технологических процессов, отвечающих современным требованиям ряда отраслей промышленности.

Идеи и положения, лежащие в основе диссертационного исследования. Усложнение формы керамических изделий, особенно при изготовлении тонкостенных конфигураций, с использованием технологии компактирования и спекания порошков различными способами активации, в ряде случаев не позволяет достичь требуемого результата. В основе методологии диссертационной работы лежит положение о возможности создания керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе. Исследования в рамках диссертационной работы направлены на изучение процессов окисления или нитридации, контролируемых парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса на большие расстояния, исходной субструктурой, структурой, размером и формой металлических заготовок, и химическим средством каждого металла в сплаве к газу-окислителю.

Цель работы - разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлических заготовок заданной формы.

В работе были поставлены и решены следующие **основные научные задачи**:

- исследование кинетики диффузии на большие расстояния при окислении или нитридации металлических заготовок из железа, меди, никеля, алюминия, металлов подгрупп титана и ванадия и твердых растворов металлов;
- исследование влияния различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и формирование заданного размера конечного продукта;
- исследование фазовых и структурных превращений, проведение аттестация керамики по структуре, субструктуре и свойствам;
- разработка основ технологического процесса изготовления тонкостенных керамических изделий заданной формы;
- сравнительная оценка основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) со свойствами керамики, создаваемой традиционной технологией;
- разработка эскизных проектов основных этапов технологического процесса синтеза керамических изделий сложной конфигурации на основе оксидов металлов и сплавов и нитридов металлов;

– реализация научных разработок в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов (бытовых, медицинских, промышленных), каталитической и термической очистки газов от примесей, фильтрации горячих газов, в перспективном тепловыделяющем элементе для высокотемпературного газового реактора;

Методы исследования. Исследуемую керамику создавали оксидированием или нитридизацией заготовок из разных металлов. Из проката железа, никеля, меди, алюминия, металлов подгрупп титана и ванадия, сплавов магния и алюминия, железа и никеля технической чистоты в виде прямых и гофрированных металлических лент толщиной от 12 до 1000 мкм, металлических сеток разного размера, металлического войлока с толщиной волокна 7-30 мкм, порошков оксидов металлов, размер частиц 5-100 мкм, создавали заготовки в виде сотовых структур с параллельными и перекрещивающимися каналами, кубических сотовых структур со скрещивающимися каналами, плоских и цилиндрических волокнистых фильтров, предназначенные для проведения оксидирования или нитридизации. Заготовки в виде цилиндров диаметром 30-60 мм толщиной 7, 12, 24 мм и шаров диаметром до 40 мм использовали в экспериментах по исследованию кинетики оксидирования. Для гофрирования металлических лент были спроектированы и изготовлены гофрирующие устройства. Металлические заготовки изготавливали в соответствии с разработанными методиками. Для сохранения формы керамического изделия использовали керамические оправки. Оксидирование металлических заготовок проводили в атмосфере воздуха в электрических печах сопротивления. Нитридизацию образцов проводили в атмосфере смеси азота с аргоном резистивным нагревом электрическим током.

- для создания керамических образцов и определения кинетических зависимостей экспериментальные использовали термогравиметрические установки (окисление в атмосфере воздуха); экспериментальные установки резистивного нагрева в контролируемой атмосфере заданного состава с дозированной подачей газовых компонентов реакции с оптическим пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (азотирование);

- исследования структуры и субструктуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss, просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 200 FE, оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте, оптическом микроскопе Nikon Eclipse E 600 POL (петрографический анализ);

- фазовый состав определяли на рентгеновском θ - 2θ -дифрактометре XRD-6000, Shimadzu в монохроматизированном медном излучении;

- механические свойства определяли на установке измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments),

- физические и химические превращения при нагревании исследовали термическим анализом с регистрацией газовой фазы (дериватографы Q-1500, NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx);

- другие необходимые исследования проводили с использованием стандартных методик в соответствии с ГОСТами, использовали методы анализа изображений, физико-химические расчетные методы, методы математической статистики.

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработан подход к прогнозированию и сохранению заданных формы и размеров керамических изделий с учетом различия парциальных коэффициентов диффузии и возможного образования свободного объема.

2. Установлена стадийность процесса формирования керамики, проявляющаяся в кинетике процесса, изменении элементного состава и структуры с учетом формы, размеров и химического состава заготовок.

3. Установлено, что формирование текстуры керамики - результат эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислитель-металл.

4. Реализован процесс создания керамики при температуре выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы в ее объеме в соответствии с диаграммой состояния системы.

5. Реализован процесс создания керамики на основе оксидов титана, железа, меди, никеля, алюминия и твердых растворов металлов, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия, базирующийся на поочередном оксидировании или нитридации металлов с различным химическим сродством к газу-окислителю и образованием наиболее термодинамически устойчивых стехиометрических соединений.

6. Новизна разработок подтверждена десятью российскими и иностранными патентами на изобретения.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ходе выполнения работы разработан способ создания тонкостенных керамических изделий, базирующийся на одностадийном процессе оксидирования или нитридации металлических образцов разнообразной формы. Научные разработки реализованы в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей на основе ячеистых сотовых блоков с количеством рабочих каналов до 1000 отв/кв. дюйм с развитой и каталитически активной поверхностью, в создании перспективного тепловыделяющего элемента для высокотемпературного газового реактора, в изготовлении нерасходуемых электродов для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, а также высокопроизводительных керамических волокнистых фильтров для очистки горячих газов.

Положения, выносимые на защиту:

- Синтез керамики происходит в результате полистадийного процесса оксидирования или нитридации, контролируемого парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса, исходной субструктурой, структурой, размером и формой металлических заготовок;

- Формирование структуры керамики в полистадийном процессе оксидирования сплавов протекает в соответствии с химическим сродством каждого металла в сплаве к газу-окислителю;

- Образование свободного объема является следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя;

- Стадийность кинетики отражает стадии образования твердого раствора и его полного превращения в соединения стехиометрического состава;

- Наследственность процесса проявляется в последовательном формировании керамических слоев, текстура которых предопределяется текстурой исходного металла вследствие эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислителя и металла;

Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов. Обоснованность и достоверность результатов исследований, содержащихся в диссертационной работе, определяются выполнением всех исследований с использованием комплекса современных приборов и оборудования для изучения структуры, субструктуры, фазового состава; исследований механических свойств с применением высокоточных испытательных машин в соответствии с принятыми ГОСТами и международными стандартами; химических свойств с использованием контроля элементного состава; контроля состава газовых сред с использованием высокочувствительных газоанализаторов. Полученные экспериментальные результаты сопоставляли с литературными данными, взятыми из современных зарубежных и российских научных публикаций, в том числе с использованием современных методов компьютерной обработки.

Апробация работы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, в рамках НИР Научно-образовательного центра "Учебно-научный комплекс "КЕРАМИКА", НИР Научно-образовательного центра "Научно-образовательный комплекс "СИНТЕЗ", поддержана Программами фундаментальных исследований Президиума РАН, Программами фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, а также грантами в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг. НИР "Структурный отклик материалов инертных разбавителей композитного ядерного

топлива на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия, полученных с применением подхода окислительного конструирования, на воздействие тяжелых ионов с энергиями осколков деления" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), НИР "Структурная самоорганизация функциональных керамик в процессах оксидирования и нитридации тугоплавких металлов" (научный руководитель: академик РАН Иевлев В.М.), грантами в рамках конкурса по государственной поддержке ведущих научных школ Совета по грантам Президента Российской Федерации НШ-931.2014.3, НШ-7368.2016.3 "Создание новых поколений функциональных материалов и технологий их получения на основе фундаментальных достижений современной неорганической химии" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 11-03-12148 "Выявление фундаментальных закономерностей и математическое моделирование процесса высокотемпературного окисления титана; развитие научных основ технологии керамических материалов на основе оксида титана (IV) в полиморфной модификации рутила и изделий из него с применением подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 13-03-12263 "Выявление особенностей кинетических характеристик процесса высокотемпературного окисления переходных металлов на примере железа, никеля, а также меди в рамках подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 15-03-08780 "Разработка и реализация принципов окислительного конструирования для получения инертных анодов при производстве алюминия электролитическим способом" (научный руководитель: докт. техн. н. Лайнер Ю.А., Самойлов Е.Н.), грантом РФФИ 19-03-00983 "Научные и экспериментальные основы создания керамических и композиционных материалов заданной формы с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик взаимодействием переходных металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия с газовыми смесями, содержащими соединения-окислители, с применением подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: канд. техн. н. Чернявский А.С.), грантом РФФИ 14-13-00925 "Разработка физико-химических основ одностадийного процесса синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 20-13-00392 "Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U и Zr-Nb" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.).

Основные результаты диссертационного исследования представлены на следующих российских и международных научных мероприятиях: III Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2010), Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" (Ростов-на-Дону, Россия, 2010),

XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011), XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Санкт-Петербург, Россия, 2011), Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" (Ростов-на-Дону, Россия, 2011), IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2012), Всероссийская научная конференция с международным участием "Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2012), International conference "Frontiers in Chemistry" (Ереван, Республика Армения, 2013), XII Китайско-Российский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Куньмин, КНР, 2013), 13th International Conference of the European Ceramic Society (Лимож, Французская Республика, 2013), Международная конференция "Функциональные материалы" (Партенит, АРК, Украина, 2013), V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2014), 16th International Conference "Materials, Methods & Technologies" (Бургас, Республика Болгария, 2014), 10th Inorganic chemistry conference of the Portuguese chemical society

(Кошта-да-Капарика, Португальская Республика, 2014), Всероссийская научная конференция с международным участием "II Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2015), XIII Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Казань, Республика Татарстан, Россия, 2015), VII Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" (Воронеж, Россия, 2015), VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016), Научная конференция грантодержателей РФ "Фундаментальные химические исследования XXI-го века" (Москва, Россия, 2016), VII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, Россия, 2017), XIV Китайско-Российский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Санья, КНР, 2017), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2018), Всероссийская научная конференция с международным участием "III Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2018), 2nd International conference "Frontiers in Chemistry" (Ереван, Республика Армения, 2018), Четвертый Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2018), XIII Международный симпозиум Хорватского металлургического общества "Материалы и металлургия" (Шибеник, Республика Хорватия, 2018), 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Екатеринбург, Россия, 2018), 16 Международная школа-конференция "Новые материалы: толерантное ядерное топливо" (Москва, Россия, 2018), XV Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Сочи, Россия, 2019), VIII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, Россия, 2019), Пятый Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019), 17 Международная школа-конференция "Новые материалы: перспективные технологии" (Москва, Россия, 2019), VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2020), Шестой Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2020).

Научные и технологические решения были опробованы автором на предприятиях и организациях: ООО «Аврора Бореалис», ОП ИМЕТ РАН, Ярославский НПЗ, ОИЯИ Дубна, Инновационный центр Сколково, Национальный ядерный университет «МИФИ», University of the Western Cape (UWC) Кейптаун ЮАР.

Части диссертационной работы представлялись на научных семинарах в Институте Органической химии им. Н.Д. Зелинского, Национальном ядерном университете «МИФИ», в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты работ, выполненных лично автором, или выполненных под его непосредственным руководством в ИМЕТ РАН. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке целей и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук И.А. Ковалева (2018 г ИМЕТ РАН Диссертационный совет Д 002.060.04) и кандидата технических наук А.В. Шокодько (2018 г ИМЕТ РАН Диссертационный совет Д 002.060.04), научным консультантом которых являлся автор.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы **39** статей в рецензируемых научных изданиях, **10** патентов на изобретения.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 344 страницы, включая 378 рисунков, 27 таблиц, список литературы из 260 наименований и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность, основная цель и задачи исследования. Приведена информация о научной новизне, положениях, выносимых на защиту, методологии работы и практической значимости полученных результатов.

В первой главе диссертации рассмотрены способы создания и области применения керамических материалов и изделий из них, основные подходы создания керамики с предельными свойствами. Приведены результаты исследований, обосновывающие теоретическую и практическую важность разработки способа синтеза керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлов, определены общие задачи, решаемые при изучении фазовых и структурных превращений, протекающих при окислении и нитридизации, контролируемых диффузией на малые расстояния и сформулирована задача исследования процессов окисления и нитридизации, контролируемых диффузией на большие расстояния.

Во второй главе диссертации рассмотрено образование компактных оксидов и нитридов металлов в процессе окисления или нитридации металлических заготовок разной формы. Изучена последовательность фазовых и структурных превращений, приводящих к образованию плотной малопористой керамики на основе оксидов железа, меди, никеля, алюминия и титана, а также сплавов магний-алюминий и железо-никель и нитридов металлов подгрупп титана и ванадия. Определены кинетические зависимости окисления и азотирования металлических заготовок, установлено влияние эффекта различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и заданного размера конечного продукта.

Кинетика окисления титана в тонких пленках, контролируемая диффузией на малые расстояния, описывается параболическим законом. Рост керамики толщиной от сотни микрон до нескольких миллиметров, образующейся при окислении объемных титановых заготовок толщиной более 1 мм, аппроксимируется последовательностью кинетических зависимостей, характеризующиеся константой скорости k , величиной предэкспонента X_0 , значениями $\tau_{\text{п}}$ и $K_{\text{л}}$. Окисление образцов металла различной геометрической формы рассматривали для бесконечных объектов: пластины толщиной h , цилиндра диаметром h и шара с диаметром h . Диффузию атомов металла из объема рассматривали как диффузию из элементов объема, расположенного под единицей площади dS , представленных на рисунке 1.

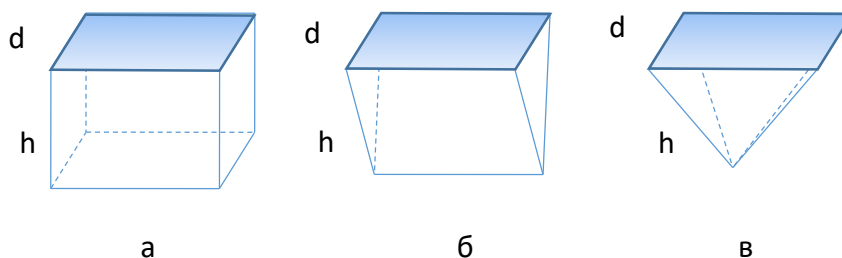


Рис. 1. Элементы объема под площадью dS для: а – бесконечной пластины; б – бесконечного цилиндра; в – шара.

Величина диффузионной проводимости для всех фрагментов одинакова, в процессе реализуется квазистационарный режим диффузии. Уменьшение скорости диффузии приводит к приостановке роста оксидного слоя во время которого кристаллическая решетка металла релаксирует, концентрация междоузельных атомов восстанавливается и процесс диффузии возобновляется. Образование твердого раствора и пленки оксида титана аппроксимируется

параболическим законом, при достижении толщины 40-60 мкм кинетический закон изменяется. В результате диффузии атомов металла с поверхности твердого раствора на границу оксид-воздух образуется слой оксида, скорость образования которого лимитируется скоростью диффузии атомов титана в газонасыщенный слой.

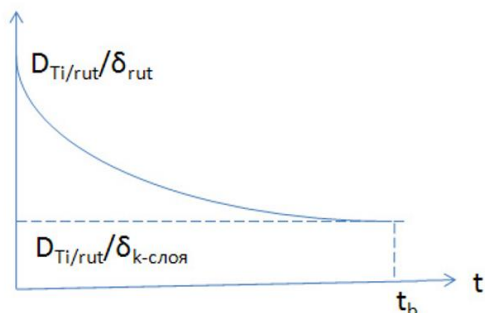


Рис. 2. Значение диффузионной проводимости рутила на экспоненциальной стадии процесса.

Экспериментальные данные по кинетике поглощения кислорода воздуха титановыми заготовками марки ВТ1-0 в интервале температур 800-1000 °С, рассчитанные значения величин факторов диффузии D_0 и энергий активации U показали, что образование объемной керамики происходит в результате встречной диффузии атомов титана и кислорода на большие расстояния через образовавшийся слой оксида титана.

Таблица.1. Значения параметров диффузионного процесса

ρ_{rut} , г/см ³	3,5
S , см ²	100
δ_k , см	$1 \cdot 10^{-4}$
D_k , см ² /сек	$1 \cdot 10^{-10}$
ρ_{Ti} , г/см ³	4,5
k , г/сек	$4,6 \cdot 10^{-6}$

Выше температуры 750 °С процесс окисления титана идет с формированием на поверхности оксида титана плотной структуры, растущей в двух направлениях в результате взаимной диффузии атомов металла на поверхность и атомов кислорода через слой рутила к поверхности металла (рис. 3). В результате образуется слой оксида титана в фазе рутил, имеющий слоистую поликристаллическую структуру.

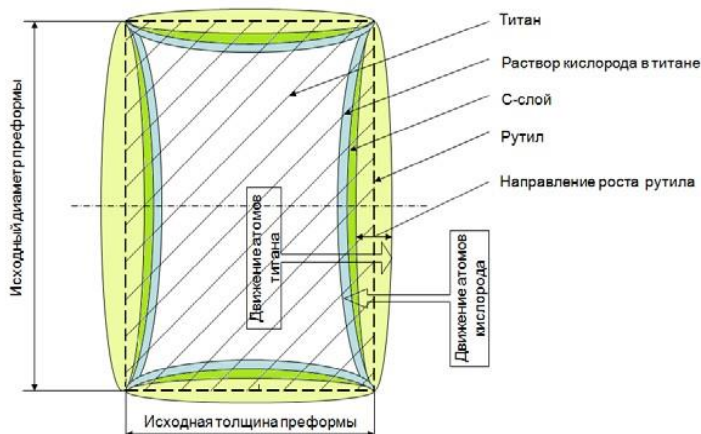


Рис. 3. Схема образования рутила на поверхностях титановой заготовки в виде диска.

Кинетика высокотемпературного окисления титана при температуре выше 750°С аппроксимируется экспоненциальной и линейной зависимостями. Смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, положение которой определяется температурой процесса и

На рисунке 2 приведена зависимость диффузионной проводимости рутила на большие расстояния от времени окисления. Вблизи точки бифуркации сопротивление диффузии на большие расстояния атомов титана через оксид, становится сопоставимым с сопротивлением слоя твердого раствора. Это приводит к накоплению атомов титана в газонасыщенном слое, а затем к изменению скорости роста от минимальной до K_L . Экспериментальные данные по кинетике поглощения кислорода воздуха титановыми заготовками марки ВТ1-0 в интервале температур 800-1000 °С, рассчитанные значения величин факторов диффузии D_0 и энергий активации U показали, что образование объемной керамики происходит в результате встречной диффузии атомов титана и кислорода на большие расстояния через образовавшийся слой оксида титана. Окислирование поверхности массивных образцов титана без учета влияния атомов в объеме описывается параболическим законом. Исключив диффузию атомов титана через газонасыщенный слой, можно получить уравнение Вагнера.

$$n = 2.32 * S * \sqrt{\frac{3}{5.8} * D_p * \rho_p * \rho_{Ti}} * \sqrt{\frac{S * D_k}{\delta_k * k + S * D_k}} * \sqrt{t} \quad (1)$$

геометрией образца. Прирост массы поглощаемого заготовкой кислорода m_k описывается экспоненциальным уравнением вида:

$$m_k = m_{0k} [1 - \exp(-kt)], \quad (2)$$

где m_{0k} - предэкспоненциальный множитель, t – время в сутках (с), k – константа скорости процесса (c^{-1}).

По достижении точки перехода (бифуркации) t_b практически прекратившееся к этому моменту поглощение преформой кислорода возобновляется со скоростью k_d , определяемой соотношением:

$$k_d = dm_k/dt \quad (3)$$

С этой скоростью процесс продолжается до полного превращения всего металла преформы в оксид.

На рисунке 4 приведен участок кривой окисления титана на экспоненциальном участке. Процесс образования керамики представляет совокупность повторяющихся процессов прироста массы с последующим его прекращением. С высокой долей корреляции ($R^2=0.987$) кинетика единичного акта процесса описывается параболической зависимостью (рис.4):

$$X = -0,054t^2 + 9,019t - 354,9 \quad (4)$$

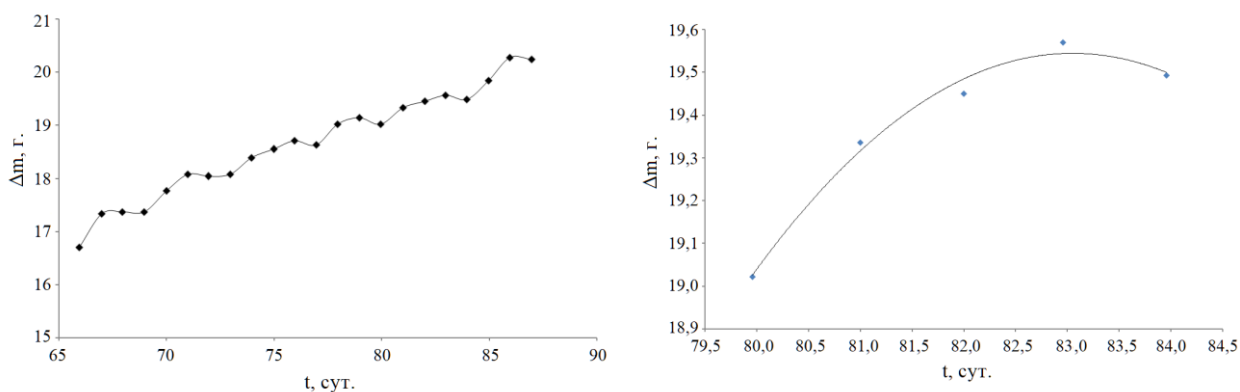


Рис. 4 – Участок экспоненциальной кинетической кривой и повторяющийся фрагмент графика окисления титановых дискообразных преформ диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 750 °С.

Кинетическая кривая окисления образца при 875°С аппроксимируется экспоненциальным и линейным участками.

Экспоненциальная зависимость: $X = 38.5 \cdot (1 - e^{-0.112t})$, (5)

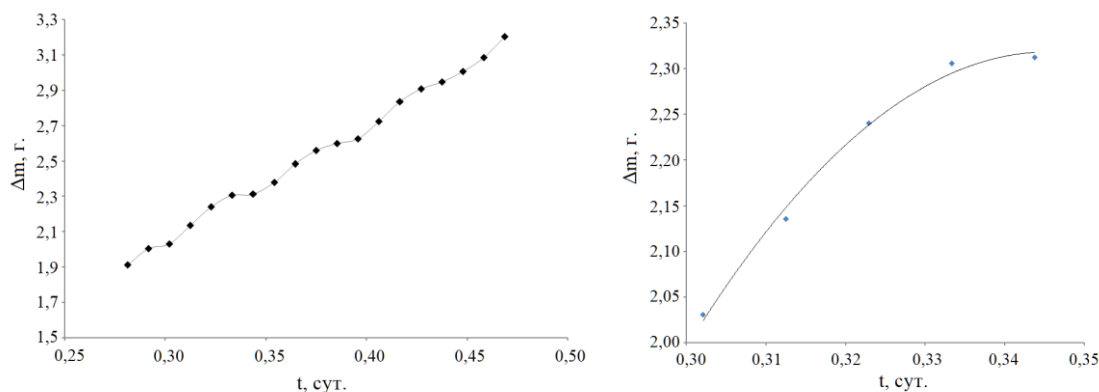


Рис. 5. Экспоненциальный участок кинетической кривой и повторяющийся фрагмент графика окисления титановых дискообразных преформ диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, 875 °С.

На экспоненциальном участке кинетической кривой окисления при 875°С так же установлена повторяемость элементарных циклов прироста оксида (рис. 5), которая описывается параболической закономерностью:

$$X = -155.22t^2 + 107.29t - 16.22 \quad (6)$$

На 38-40 сутки происходит смена экспоненциального закона на линейный, описываемый формулой:

$$X = 0.059 \cdot t + 36.14 \quad (7)$$

В итоге экспоненциальная зависимость представляет собой кривую, складывающуюся из элементарных актов привеса-замедления-выдержки, аппроксимирующихся параболическим законом. Кинетика поглощения кислорода титаном характеризуется четырьмя параметрами: коэффициентом X_0 , константой скорости экспоненциального участка k , скоростью на линейном участке K_l и временем перехода t_n .

На форму кинетических кривых влияют масса и геометрия образца. Количество оксида, образующегося в одинаковых условиях (температура, время) для образцов разной геометрической формы и размера различно. При одновременном окислении титановых дисков диаметром 60 мм и толщиной (h) 7 мм, 12 мм и 24 мм в течение 30 суток при одинаковой температуре на плоской поверхности разных дисков образовывалось разное количество рутила (рис. 6).

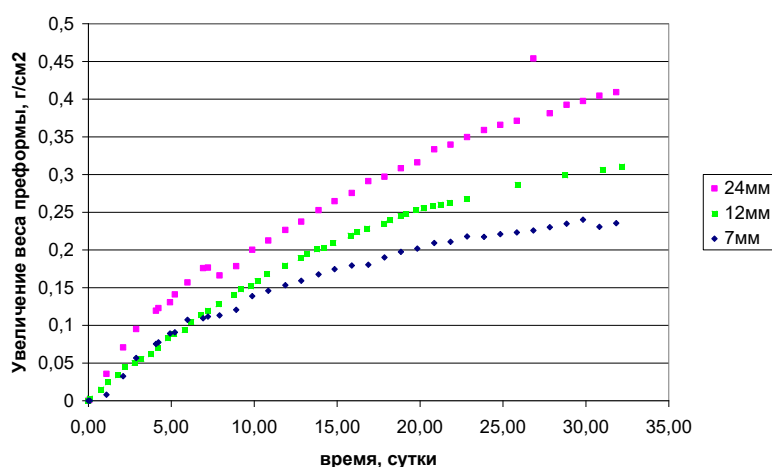


Рис. 6. Кривые прироста массы, отнесенной к единице поверхности, титановых дисков, окисляемых при 875 °С.

Увеличение количества металла на единицу площади заготовки указывает на связь толщины образовавшегося слоя керамики с объемом исходного образца. Для цилиндрической фигуры эта толщина пропорциональна отношению объема к площади:

$$V/S = h/(1+h/d), \text{ при } h \rightarrow \infty V/S \rightarrow d/4 \quad (8)$$

Скорость роста керамики на торцевой и боковой поверхностях отличается. В начале экспоненциального участка на обеих поверхностях образуется одинаковое количество оксида, затем скорость роста керамики на плоской поверхности сохраняется, а на цилиндрической сильно замедляется. В начальный момент времени доля окисленного на торцевой поверхности заготовки соответствует 74%, что для диска диаметром 60 мм и толщиной 10 мм, соответствует отношению площади торцевой поверхности к общей площади заготовки. Чем меньше значение приведенной массы, тем большая часть металла окисляется на экспоненциальной стадии, приближаясь к 100% при окислении фольги. Наоборот, при высоких значениях удельной массы количество прореагировавшего металла уменьшается и выходит к предельным значениям для дисков ~ 20 %, а для шаров около 10%.

Для определения величины объемного эффекта окисляли заготовки цилиндрической формы с внутренней полостью и сплошные с большим значением удельной массы, определив количество металла, прореагировавшего на поверхности и из объема. Установлено, что прореагировало 44% металла с поверхности, а 66% продиффундировало из объема.

Для оценки степени влияния толщины керамики на скорость диффузии кислорода на границу раздела металл-рутил и титана на границу раздела рутил-кислород воздуха проводили повторное

оксидирование заготовок, покрытых слоем оксида титана. Кинетика повторного окисления заготовок, покрытых слоем керамики, аналогична первому эксперименту. Кинетика повторного окисления заготовок с удаленным оксидным слоем аппроксимируется экспоненциально-линейным законом, однако, количество кислорода, поглощенного за одинаковое время при повторном окислении, значительно меньше (рис.7).

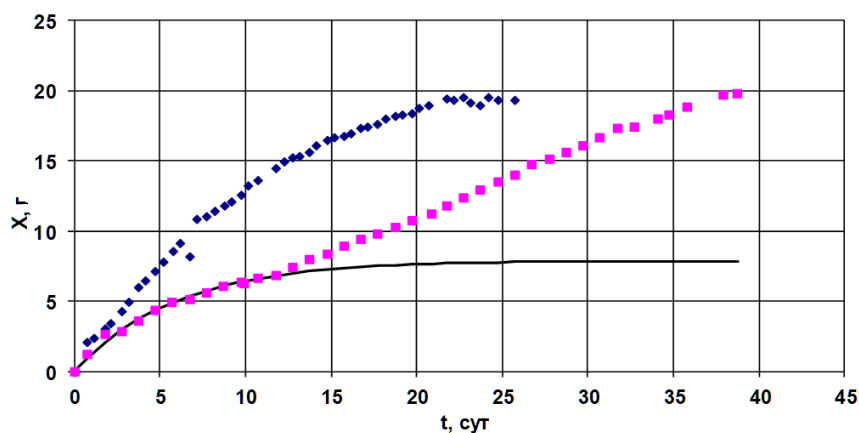


Рис.7. Кинетика образца, выдержанного 23 суток и его повторного окисления.

Влияние состава и способа изготовления металла на процесс окисления, микроструктуру и свойства формирующейся оксидной керамики определяли оксидированием титана разных марок: BT1-0, BT1-00, монокристаллического (по Чохральскому), иодидного титана и BT1-00, полученного электродуговой переплавкой. Цилиндры диаметром 15 мм и высотой 30 мм окисляли в термогравиметрической установке при температуре 875 °С в течение 55 суток. Для всех образцов кинетические кривые окисления аппроксимируются последовательностью экспоненциальной и линейной зависимостей. Для кинетической кривой окисления монокристаллического титана установлена экспоненциальная зависимость без перехода в линейный участок (рис.8).

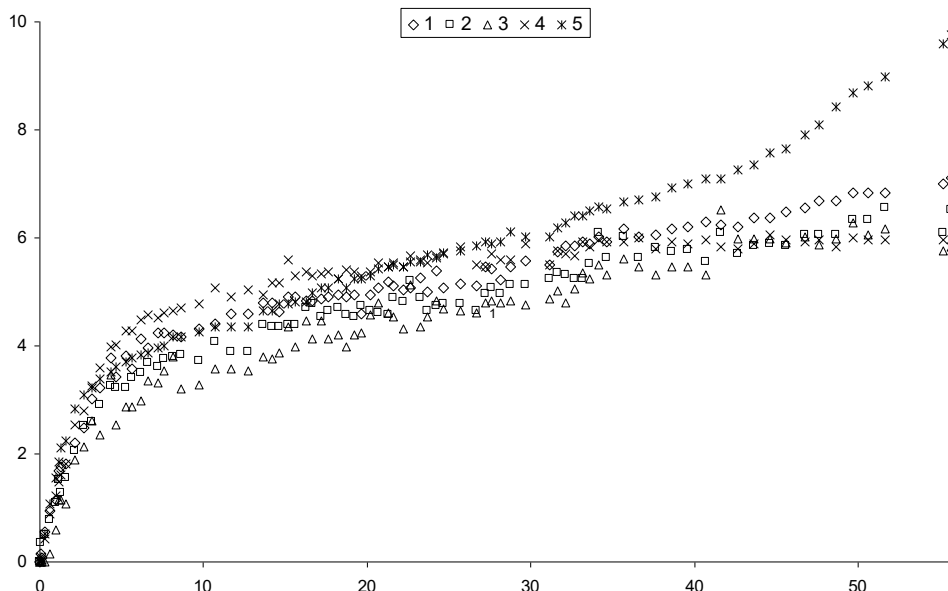


Рис. 8. Кинетика окисления разных образцов титана: 1 – иодидный, 2 – BT1-0, 3 – BT 1-00, 4 – монокристалл, 5 – литой.

Для монокристаллического титана при достижении точки перехода кинетический закон изменяется не на линейную, а на параболическую зависимость. Количество металла, реагирующего на экспоненциальном участке кинетической кривой, определяемое предэкспоненциальным множителем, увеличивается с увеличением чистоты титана. Точки бифуркации для всех марок титана совпадают. Исключение составляет переплавленный титан, для которого точка перехода достигается раньше. Окисление на линейном участке идет практически с равной скоростью для всех

марок титана, за исключением литого титана для которого скорость линейного роста выше. Для всех образцов образовавшийся оксид представлен кристаллографической фазой рутила.

Температура 750 и 875°C для синтеза керамических изделий оксидированием титана марки ВТ1-0 (ВТ1-00) на воздухе при оказалась самой перспективной. Синтезированы серии образцов, со временем выдержки 10, 40, 86, 130 и 210 суток для 750 °С и 2, 4, 6, 7, 13, 40, 50, 105, 158 суток для температуры 875 °С.

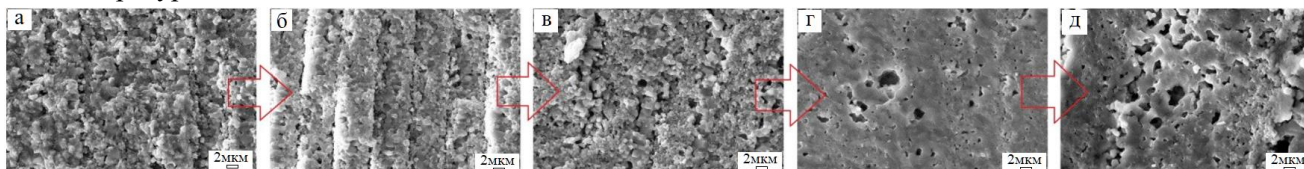


Рис. 9. Изменение микроструктуры центральной области керамики:
а) 40 сут., б) 86 сут., в) 130 сут., г) 150 сут., д) 210 сут.

При 750 °С (рис. 9) увеличение толщины оксида на поверхности заготовки идёт равномерно. При 875 °С в разные интервалы времени рост оксида происходит с разной скоростью. Керамика, синтезированная при 750 °С и 875 °С, имеет слоистую структуру, с размерами толщин слоев кратными толщине самого тонкого слоя. Минимальная толщина слоя 2-2.5 мкм. Эти слои находятся преимущественно в области на границе с атмосферой и характерны для керамики с временем синтеза 150, 210 суток. На начальном этапе окисления минимальные толщины оксидных слоев составляют 4.5-5 мкм, что соответствует единичному циклу образования одного слоя для данной температуры. В начале экспоненциального участка кинетической кривой для температуры 750 и 875 °С образуется слоистая керамика, с толщиной слоев ~4.5 мкм и ~2.5 мкм, соответственно, разделенных участками с высокой пористостью. Рост слоев оксида происходит в обе стороны: в сторону границы с металлом и границы атмосферой. На этапе окисления, характеризуемом линейной зависимостью, в области металла формируются слои толщиной до 15 мкм, а на границе с атмосферой образуются слои с минимальной толщиной 2.5-5 мкм. Такая структура является следствием преобладания парциальной диффузии кислорода в область металл/оксид над диффузией металла на поверхность, что приводит к образованию слоев с большей толщиной и меньшей пористостью. Процесс формирования керамики характеризуется непрерывным изменением ее газовой проницаемости (относительно азота (N_2) $P_{N_2}=3,44 \times 10^{-13}$ моль·м/м²·с·Па и кислорода (O_2) $P_{O_2}=2,97 \times 10^{-13}$ моль·м/м²·с·Па) и микротвердости.

Для керамики, синтезированной при 750 и 875 °С, происходит чередование снижения и роста коэффициентов газовой проницаемости. Изменение значений коэффициентов газовой проницаемости на экспоненциальном участке кинетической кривой представлено на рисунке 10.

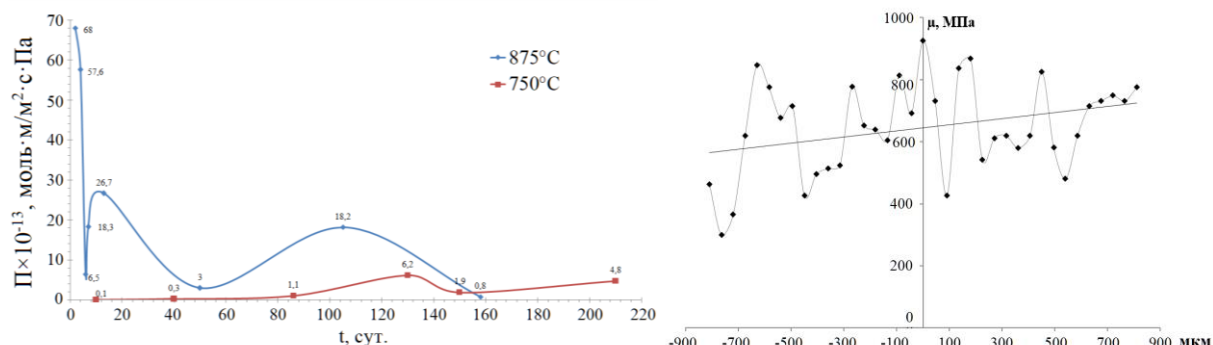


Рис. 10. Изменение коэффициентов газовой проницаемости рутила во времени и микротвердость в направлении от центра к поверхности.

Распределение микротвердости по толщине керамики коррелирует с изменением газовой проницаемости. Установлено, что на границе с металлом образуется очень плотная бездефектная (беспористая) керамика. Такая же плотная керамика образуется на линейном участке кинетической кривой.

Металл, покрытый толстым слоем оксида с хорошей адгезией, создавали остановкой процесса окисления на этапе активного роста оксида в начале экспоненциальной стадии на участке от t_1 до t_2 (рис. 11а) с последующим медленным охлаждением образца.

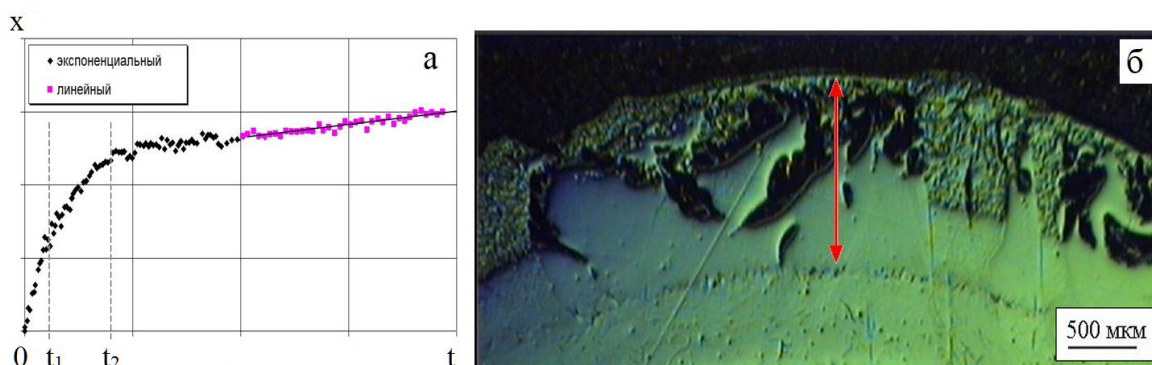


Рис. 11. а - участок на кинетической кривой, где возможно образование прочной металлокерамики: t_1 , t_2 время, X - привес массы; б - поверхность поперечного среза оксидированного шара из монокристаллического титана.

Создание керамики на основе оксидов Ni, Fe, Cu оксидированием металлических заготовок проводили в интервале температур 800-1400 °С, определяли влияние формы и объема заготовки в форме дисков и шаров, исследовали кинетику окисления массивных железных, никелевых и медных заготовок в атмосфере воздуха в интервале температур 800-1400 °С.

Оксидированием железных (Ст3 ГОСТ 380–2005) дисков диаметром 60,0 мм, толщиной 10,0, 20,0, 30,0 мм в температурном интервале 750 – 850 °С за 14 суток синтезировали плотную керамику толщиной до 10 мм со слоистой структурой без трехмерных дефектов на фазовой границе (рис. 12а).

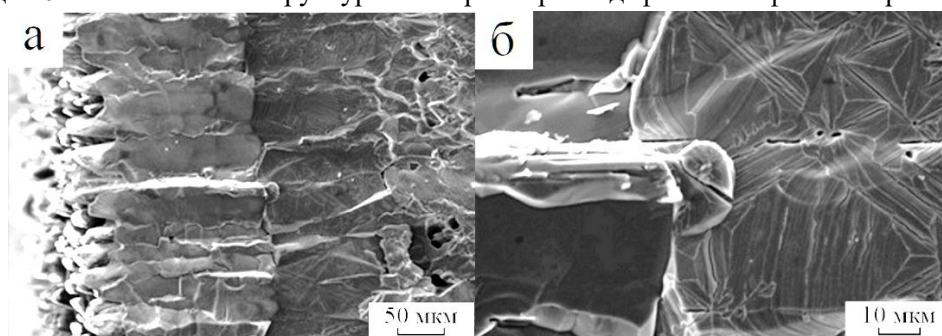


Рис. 12. РЭМ-изображения поперечного скола образца, 850 °С, 14 суток. а — приповерхностный слой; б — объем.

Приповерхностный слой представлен единственной фазой гематита, основной объем представлен фазами гематита и магнетита. Внутренний слой керамики представлен фазами гематита, магнетита и вюститита $Fe_{0,97}O$, $Fe_{0,88}O$.

Оксидирование никелевых образцов никелевых дисков диаметром 60,0 мм, толщиной 15,0 мм марки НП 2, цилиндров диаметром 30,0 мм, толщиной 20,0 мм и пластин размером 50,0×140,0×0,3 мм кислородом воздуха в температурном интервале 1000–1400 °С приводит к образованию единственной фазы бунзенита. Плотная керамическая пленка оксида обладает высокой адгезией к металлу. Дифрактограммы внешней поверхности образцов, оксидированных при 1400 °С в течение 7, 12, 31 суток подтверждают, что всех образцов единственной фазой является кубический оксид никеля (II).

Слабый контраст фаз и наличие градиентного проникновения включений оксидной фазы в объем металла приводит к размытию фазовой границы (рис.13). Наличие промежуточной зоны шириной ~300 мкм приводит к высокой адгезии оксида к металлической основе. Такое строение обеспечивает высокие функциональные свойства никель-оксидной металлокерамики.

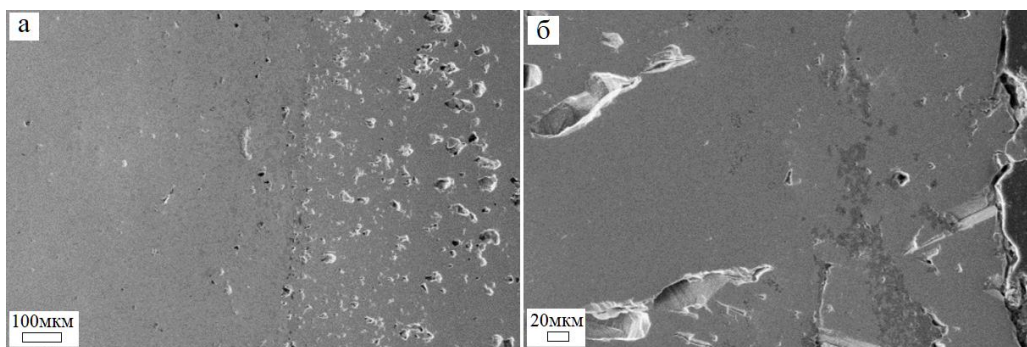


Рис. 13. РЭМ изображения я поперечного шлифа металлокерамического композита: а) граница металл-оксид; б) оксидная фаза вблизи границы с кислородом.

Окисдирование меди марки М1 в форме дисков диаметром 50,0 мм толщиной 5, 10, 20 и 30 мм и шарах диаметром 50,0 мм проводили в температурном интервале 600-1000°С. Приповерхностный слой и объем керамики содержит фазы Cu_2O и CuO .

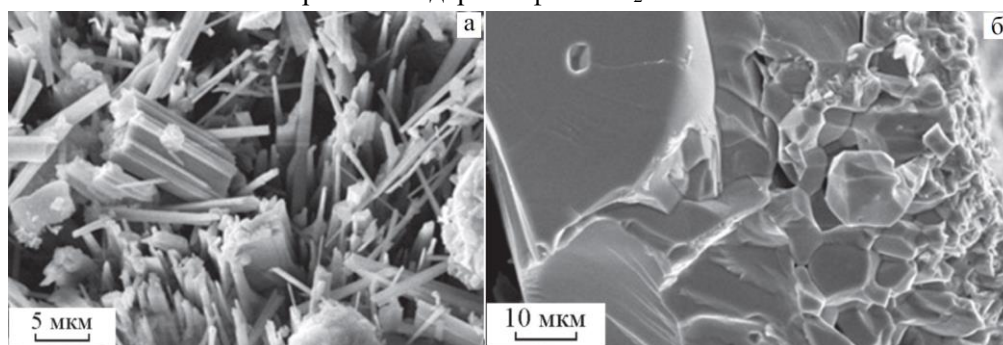


Рис. 14. РЭМ-изображения свободной поверхности (а) и поверхности поперечного скола (б)

Кинетика образования компактных оксидов железа, никеля и меди одностадийная и аппроксимируется параболической зависимостью $m=Kt^2$. Анализ кинетических зависимостей поглощения кислорода, приведенного к единице площади поверхности для заготовок из Fe, Ni, Cu различной геометрии показал отсутствие влияния формы и объема металлического объекта на скорость роста оксидного слоя. Для железа и меди на границе металл-оксид присутствуют фазы промежуточных оксидов в разных степенях окисления. Процесс роста оксида идет в обе стороны и контролируется соотношением диффузионных потоков на большие расстояния: кислорода из атмосферы к границе оксид-металл и металла на границу оксид - воздух. Наличие геометрического образа границы по центру плотного оксидного слоя указывает на равнозначность диффузионных потоков. При изменении соотношения парциальных коэффициентов диффузии в объеме керамики образуются области с высокой пористостью. Градиентные структуры на основе оксидированного титана, меди и железа показали низкую сопротивляемость термоудару, что ограничивает их применение. Металлокерамика на основе оксидов никеля и алюминия наоборот является перспективным материалом для создания функциональных изделий.

Керамические изделия на основе оксидов железа Fe_2O_3 (гематит), титана TiO_2 (рутил), меди CuO (тенорит) и никеля NiO (бунзенит) создавали полным окисдированием металлических заготовок из соответствующих металлов (Fe, Ti, Ni, Cu), предварительно сформированных из отдельных металлических объектов разной сложности.

В зависимости от физико-химических свойств исходного металла, взаимодействие с кислородом может протекать при температуре ниже и выше температуры его плавления. Для железа, титана, никеля и меди процесс окисления протекает ниже точки плавления металла. Для легкоплавких металлов, например алюминия, взаимодействие с кислородом происходит выше температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$). Эксперименты, проведенные с алюминиевой фольгой, показали, что при достижении температуры плавления до 94,9 % металла вытекает из заготовки в виде металлических капель, оставляя тонкие пленки оксида, образовавшегося на его поверхности ранее (рис. 15).

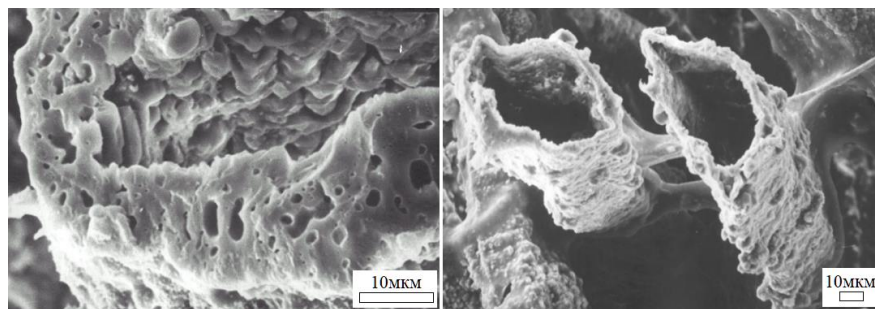


Рис. 15. РЭМ-изображение волокон корунда с вытекшим в ходе оксидирования металлическим алюминием.

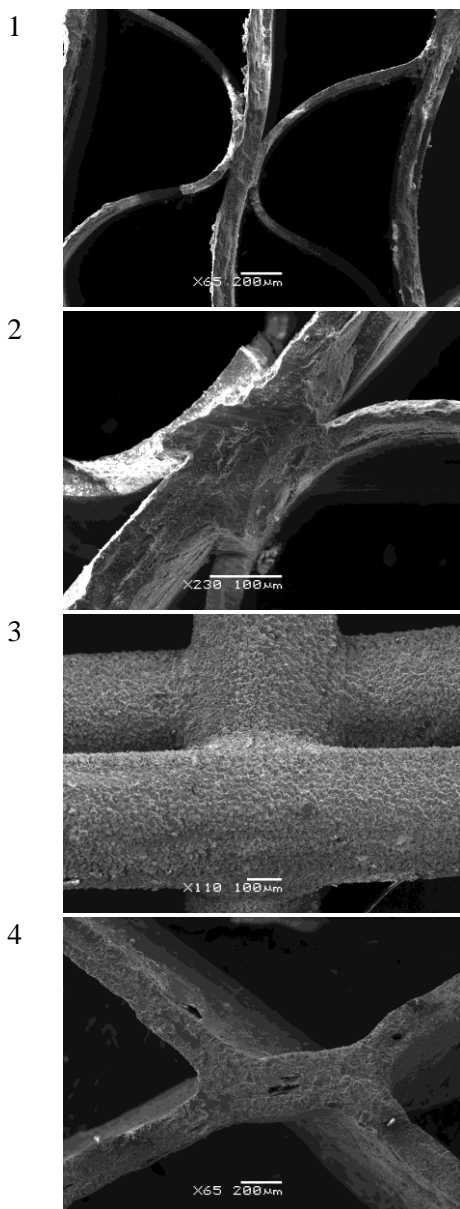


Рис. 16. РЭМ-изображения мест контактов элементов заготовки после оксидирования: 1, 2 фрагменты блока на основе рутила (TiO_2); 3 сетки, 4 блока на основе гематита (Fe_2O_3).

Особенность процесса окисления алюминия состоит в том, что формирующийся слой оксида алюминия становится оболочкой для алюминиевого расплава. Выбор температуры и времени нагрева позволяет контролировать толщину сформировавшегося тугоплавкого слоя оксида, который предотвращает вытекание плавящегося алюминиевого ядра, пока весь металл полностью не окислится при высоких температурах. Процесс полной нитридации металлов подгруппы титана также протекает при температуре выше температуры плавления металла. При этом образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к росту толщины последнего.

Для проведения процесса необходимо соблюдать следующие правила:

1) формирование на поверхности металлической заготовки слоя тугоплавкого химического соединения металла, который обладает механической прочностью, достаточной чтобы удерживать расплавленный металл и предотвращать его вытекание пока весь металл в заготовке не прореагирует с газом-окислителем;

2) металлическая заготовка должна состоять из структурных элементов, имеющих оптимальное отношение поверхности к объему;

3) процесс создания керамики при температуре выше точки плавления металла рабочие температуры и времена нагрева) проводится в одну стадию и включает несколько температурных ступеней.

Полным окислением или нитридацией металлической заготовки, состоящей из набора объектов заданной формы, создавали трехмерную керамическую структуру, сохраняющую исходную конфигурацию металлических составных частей так, что нуль-, одно- и двухмерные фрагменты, образующие заготовку, после окисления соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру (рис.16).

Диффузионное соединение металлической фольги, войлока, сетки, проволоки и порошков в процессе оксидирования наблюдали для всех исследуемых металлов. Для керамических волокнистых структур также характерно диффузионное соединение волокон оксида или нитрида в местах их контакта (рис. 17).

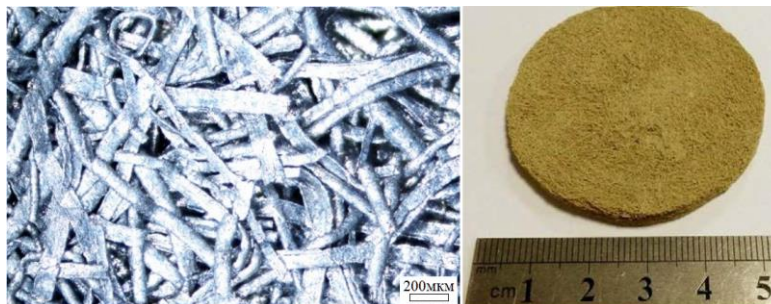


Рис. 17. Вид фильтрующего слоя, состоящего из переплетенных волокон оксида алюминия) и оксида титана.

Свойства керамического волокнистого слоя можно изменять покрытием металлических нитей порошками соответствующих оксидов с разными размерами и формой частиц. На рис. 18 представлены фрагменты керамического войлока, покрытого порошком оксида.

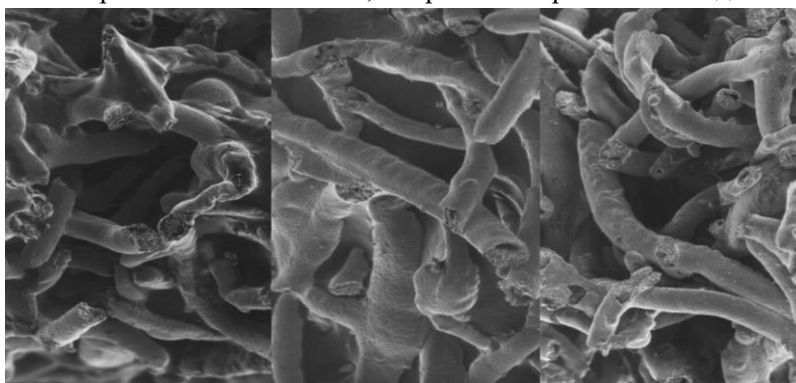


Рис. 18. РЭМ-изображения керамических волокон, покрытых слоем диффузионно соединившихся с ним порошком их оксидов.

Установлено, что диффузионному соединению азотируемых металлических элементов препятствует кислородсодержащая пленка на поверхности металла. Удаление оксидного слоя с поверхности металлических элементов травлением устраняет препятствие для образования керамической сотовой структуры (рис. 19).

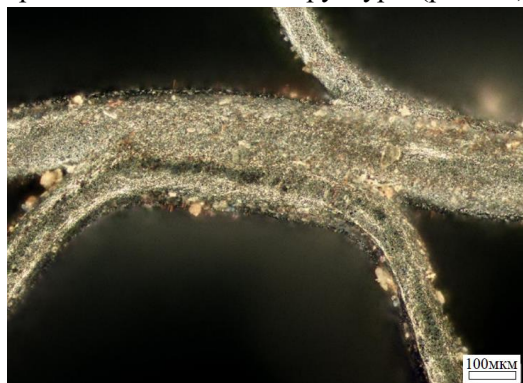


Рис. 19. РЭМ-изображение места диффузионного соединения азотированной заготовки из циркония с очищенной от оксидной пленки поверхностью.

Количество окислителя, подаваемого к металлической заготовке, должно быть достаточным для обеспечения баланса двух механизмов в результате которого происходит непрерывный рост решетки оксида. Диффузионный механизм образования структурированной малодефектной керамики реализуется при условии оптимального соотношения парциальных коэффициентов диффузии металла на поверхность и окислителя в объем керамики. Следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя является появление в объеме керамики участков с повышенной пористостью или образование свободного объема (рис. 20).

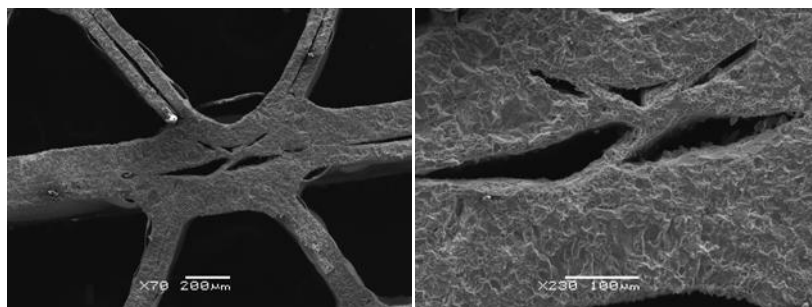


Рис. 20. РЭМ-изображения поверхности поперечного среза керамического гематитного блока.

При значительном уменьшении концентрации газа-окислителя парциальная диффузия кислорода сильно замедляется, керамика формируется главным образом за счет диффузии атомов металла из объема на внешнюю поверхность оксида. В этом случае образуется оксидная керамика с внутренней полостью, по своей форме и размеру совпадающей с формой фрагмента металлической заготовки. На РЭМ-изображениях поперечных срезов и шлифов керамических сотовых блоков и волокон видно, что в точках контакта элементов заготовки сформировалась керамическая структура, в которой на отдельных участках обнаруживается свободный объем. Величина свободного объема изменяется от геометрического образа, представленного в виде тонкой линии до размера, сопоставимого с толщиной оксидируемого элемента. Из микрофотографий видно, что свободный объем образуется как в местах контакта элементов заготовки, так и внутри самих элементов (рис. 21).

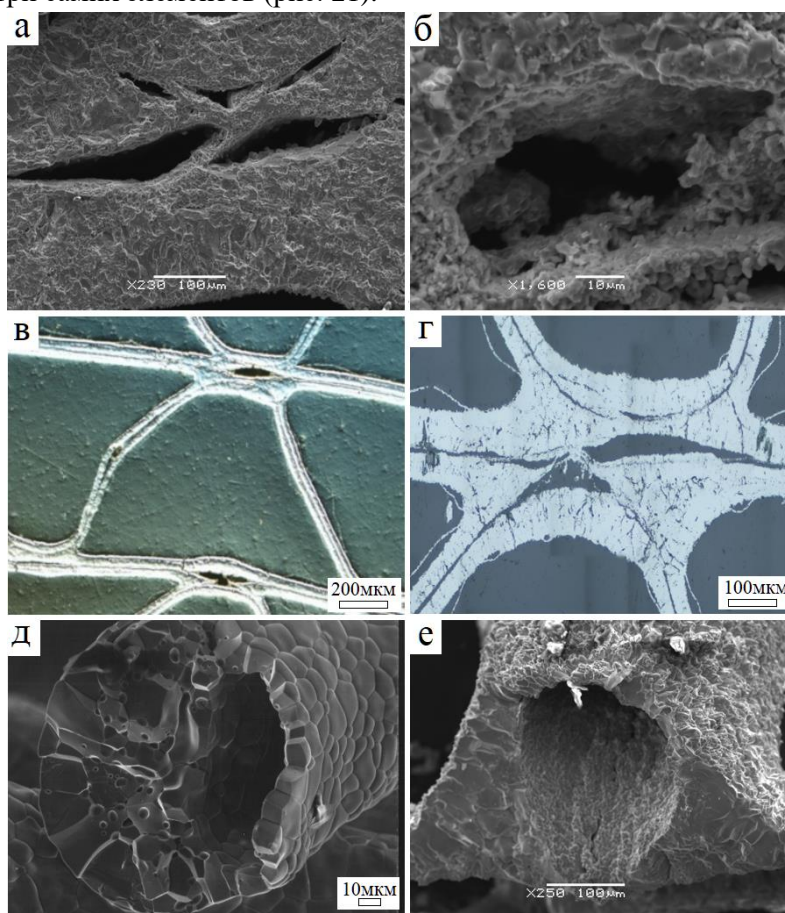


Рис. 21. Виды полостей в стенках сотовых блоков: а,б гематит; в,г рутил; д волокно оксида железа; е оксидированный элемент сетки.

Размеры внутренней полости определяются условиями процесса и чистотой исходного металла. Для керамики на основе чистых металлов при обеспечении оптимальной концентрации газа-окислителя свободный объем проявлялся в виде линии. Уменьшение количества примесей в

исходном металле и проведение процесса в оптимальных условиях приводило к созданию керамики (рис 22), где свободный объем присутствует в виде геометрического образа.

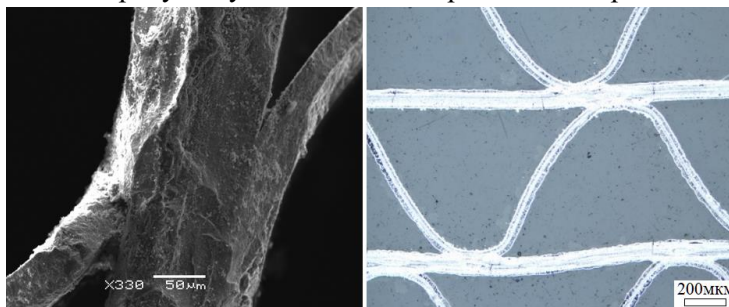


Рис. 22. РЭМ-изображение поперечного сечения керамики, синтезированной при 18 об. % кислорода.

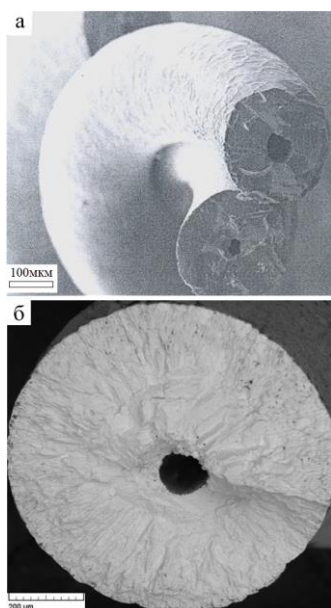


Рис. 23. РЭМ изображение поперечного скола спиралей из нитрида титана (а) и нитрида ниобия (б), полученные нагреванием в азоте, содержащем 5 об. % кислорода.

Чем ниже концентрация окислителя, тем ближе граница свободного объема располагается к поверхности исходного металла. Причиной замедления диффузии может стать формирование на поверхности заготовки слоя, препятствующего диффузии одного из компонентов процесса. Так, образование оксидной пленки, препятствующей диффузии азота в объем металла, но не препятствующей диффузии металла в направлении границы металл/окислитель, является причиной образования свободного объема в нитридной керамике. Введение в атмосферу азота 5 об.% кислорода приводит к появлению полости, имеющей вид канала (рис. 23).

Керамические материалы на основе шпинелей $MgAl_2O_4$, Fe_3O_4 и $NiFe_2O_4$ создавали оксидированием металлических заготовок из сплавов на основе алюминиевого войлока, содержащего до 5.00 % масс. магния, проката сплавов железа и никеля различного состава (масс. %) – 15Fe/85Ni, 30Fe/70Ni, 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni.

При оксидировании алюминиевого войлока, на начальном этапе формирования керамики образуется оксид магния MgO , который в ходе реакции взаимодействует с оксидом алюминия с образованием алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$. Оксидированием сплавов 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni при

температуре 1050 °C и 1100 °C синтезирована керамика в составе которой содержатся фазы шпинелей $NiFe_2O_4$, Fe_3O_4 . Первым в химическую реакцию вступает компонент, обладающий большим сродством к кислороду. Компоненты сплава с меньшим сродством вступают в реакцию по мере расходования активного металла и образовавшиеся оксиды реагируют между собой с образованием шпинелей. Длительная выдержка при высокой температуре приводит к увеличению содержания шпинелей, образующихся при взаимодействии свободного оксида активного металла с диффундирующим из внутреннего слоя керамики оксидом менее активного. В результате полного оксидирования заготовок из сплавов, образуется содержащая шпинель керамика с плотностью, близкой к теоретической и высокой механической прочностью.

Окислением сплавов 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni при температуре 1050 °C и 1100 °C синтезирована керамика, содержащая фазы $NiFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO . На дифрактограммах керамики, синтезированной из сплава 50%Fe/50%Ni (рис. 24) определены фазы магнетита Fe_3O_4 и шпинели $NiFe_2O_4$, а также следы фазы гематита Fe_2O_3 . С повышением температуры с 1050 до 1100 °C для керамики, синтезированной из сплава 50Fe/50Ni, обнаружено увеличение содержания фазы никелевой шпинели $NiFe_2O_4$. С увеличением времени выдержки при 750°C с 10 до 55 часов

количество фазы гематита Fe_2O_3 уменьшилось. Результатом исследования стал ступенчатый процесс оксидирования: при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование оксидов железа и никеля, при $950\text{ }^\circ\text{C}$ их взаимодействие с образованием шпинели, при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 суток идет увеличение концентрации токопроводящей железоникелевой шпинели на поверхности керамики с 3% масс до 9-11%. Для пассивирования поверхности керамики температуру кратковременно поднимали до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 76 часов.

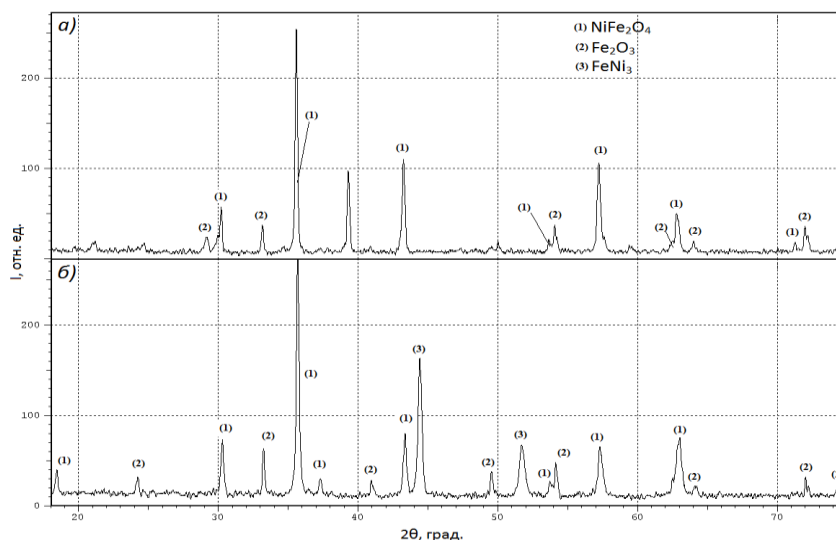


Рис. 24. Дифрактограммы керамики 50%Fe/50%Ni, при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 35 ч. с выдержкой при $750\text{ }^\circ\text{C}$, 10 ч. (а – с поверхности, б – с объёма)

Электронная микроскопия поперечного скола керамики, полученной окислением сплава 50%Fe/50%Ni при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч, подтверждает установленную ранее двухслойную структуру (рис. 25).

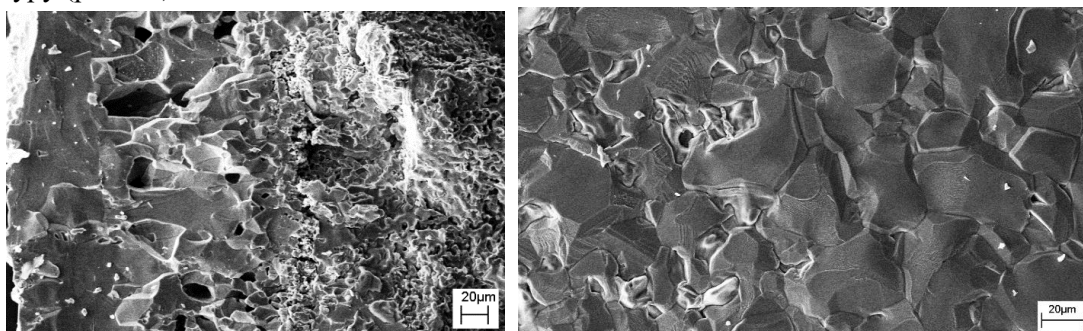


Рис. 25. РЭМ-изображение поперечного скола (а) и свободной поверхности керамики (б) керамики из оксидированной фольги состава 50%Fe/50%Ni, $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 20 ч

Композитная керамика на основе железоникелевых сплавов во внешнем слое в качестве основной фазы содержит оксиды железа, шпинели Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , а во внутреннем - оксид никеля и металлический никель.

В третьей главе диссертации рассмотрено формирование керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния полной нитридизацией металлических заготовок в атмосфере азота при температуре $1500 - 2400\text{ }^\circ\text{C}$. Высокотемпературное насыщение азотом проходит в две стадии: первая, характеризующаяся исчезновением металлической фазы, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени $\Delta m = m_0[1 - \exp(-kt)]$, вторая, характеризующаяся образованием нитрида стехиометрического состава – линейной. На втором этапе процесса фаза твердого раствора азота в металле может сохраняться в объеме в виде включений до окончания нитридизации. На рисунке 26 приведены зависимости привеса массы поглощенного титаном, цирконием и гафнием азота от времени:

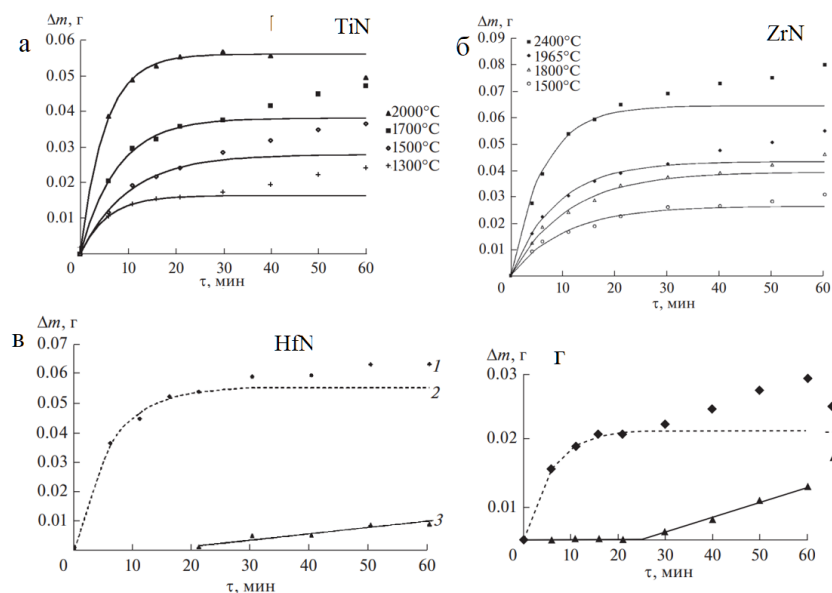


Рис. 26. Зависимости привеса массы поглощенного титаном (а), цирконием (б) и гафнием (в) азота от времени процесса: линии – расчет, точки – эксперимент; зависимости привеса массы от времени процесса (г): 1 – эксперимент, 2 – экспоненциальный, 3 – линейный участок, 1300 °С.

Сопоставлением экспериментальных и расчетных кинетических кривых в интервале 1300-1700 °С определены два этапа (рис. 26 г). Аппроксимация зависимости к точке пересечения с осью абсцисс показывает минимальную температуру (~1000°С), выше которой насыщение титана азотом описывается экспоненциальным законом (рис.27).

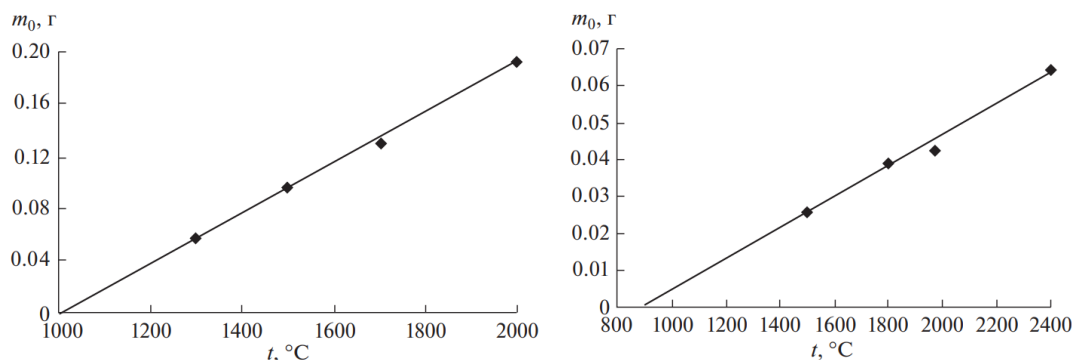


Рис. 27. Зависимость максимального значения привеса массы азота m_0 , поглощаемого титаном (а) и цирконием (б) от температуры.

Для циркония эта температура составляет 900°С. В точке перехода экспоненциальной стадии в линейную доля поглощенного азота от содержащегося в стехиометрическом составе ZrN составляет 0.24, 0.36, 0.39, 0.63 для температур 1500, 1800, 1965, 2400°С соответственно.

В процессе синтеза керамики происходит снижение величины электропроводности до минимального значения, соответствующего удельному электросопротивлению материала при соответствующей температуре. После достижения минимума начинается ее монотонный рост, обусловленный переходом твердого раствора азота в нестехиометрический и стехиометрический нитриды. Зависимость изменения электрического сопротивления заготовок в процессе их высокотемпературного насыщения азотом от времени синтеза описывается экспоненциальной функцией вида

$$R = (R_{Me} - (R_{MeN}) \cdot \exp(-kt) + R_{MeN}, \quad (12)$$

где R_{Me} и R_{MeN} — начальная и конечная величины электрического сопротивления нитридуемого образца; k — константа скорости изменения электрического сопротивления; t — время синтеза. Кинетические кривые изменения электропроводности (рис. 29) отражают процесс

нитридации металла от стадии образования твердого раствора до его полного превращения в стехиометрический нитрид с максимальным значением электропроводности.

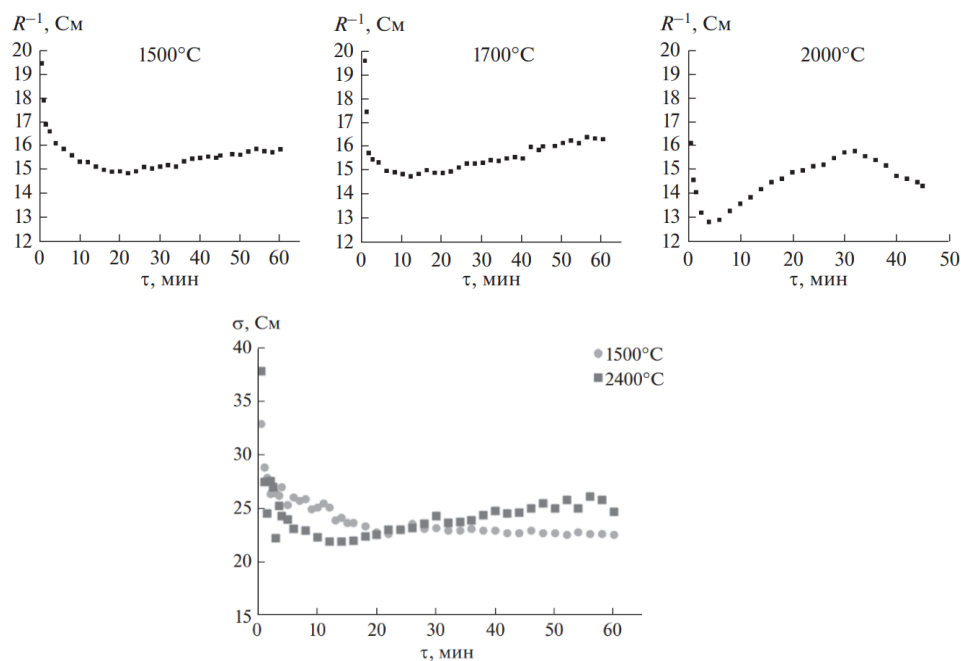


Рис. 29. Зависимость электропроводности титановых(1,2,3) и циркониевых (4) образцов от времени при разной температуре нитридации.

Создание нитридной керамики полной нитридизацией титана, циркония и гафния в атмосфере азота происходит через стадию образования слоистых структур. На первом этапе образуются композитные гетероструктуры состава $MeN - (MeN_x/\alpha\text{-твердый раствор азота в металле}/MeN_x) - MeN$ ($Me = Ti, Zr, Hf$). Внешний слой композита состоит из стехиометрического нитрида, твердость которого соответствует предельному значению твердости для соответствующего нитрида. Для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца. Изменение состава фаз подтверждается данными об изменении твердости по поперечному сечению керамики. Особенность образующейся гетероструктуры объясняется тем, что до температуры перитектической реакции рост нитрида происходит одноориентационно по хемозипитаксиальному механизму в пределах зерна металла. При температуре выше температуры плавления металла образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида через множественное зарождение твердой нитридной фазы, о чем свидетельствует высокая плотность дислокаций. С увеличением температуры и времени синтеза происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида со стабилизацией величины, соответствующей согласно литературным данным стехиометрии образующегося нитрида. Для HfN : $a = 4,525 \pm 0,001 \text{ \AA}$, для ZrN : $a = 4,578 \pm 0,001 \text{ \AA}$, для TiN : $a = 4,242 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Особенность зеренной структуры нитрида объясняется тем, что трехориентационная эндотаксия в эквивалентных ориентационных соотношениях способствует зарождению первоначально приповерхностного слоя нитрида с более дисперсной зеренной структурой, чем у исходного металла. При температуре $T > \frac{1}{3}T_{SL}$ в исходном металле протекает процесс рекристаллизации и образование нитрида происходит уже в пределах более крупных зерен α -твердого раствора азота в металле, что способствует формированию крупнозеренной структуры внутреннего слоя нитрида. При увеличении длительности нагрева происходит рекристаллизация и селективный рост зерен преимущественной ориентации $\langle 110 \rangle$ в приповерхностном слое нитрида, при 2400 °C реализуются обе текстуры – $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Таким образом в процессе нитридизации титана, циркония и гафния формируется керамика на основе нитрида с сильно выраженным

различием зеренной структуры приповерхностного и внутреннего слоев нитрида. Наблюдаемое формирование текстуры слоя нитрида хорошо согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии нитрида относительно α -твердого раствора азота в металле. Ориентационные соотношения между кристаллическими решетками нитрида и твердого раствора α -Ti(N): (110) , $[110]$ TiN \parallel (0001) , $[11\bar{2}0]$ α -Ti(N) (рис. 30).

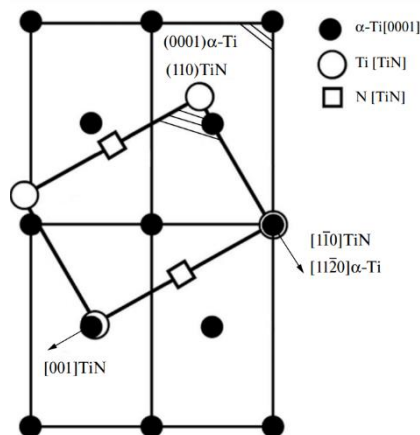
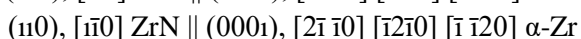
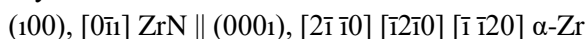


Рис. 30 – Основное ориентационное соотношение между TiN и α -Ti согласно рентгеновским дифрактограммам.

При нитридизации циркония при размерном несоответствии около 0.005 в плотных направлениях вероятны следующие соотношения:



Облучение TiN_x , ZrN_x и HfN_x ионами $^{24}\text{Xe}^{136}$ и γ -излучением показало высокую радиационную устойчивость керамики. Эффект облучения TiN_x и HfN_x проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов. Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образцов ZrN_x характерна нанопористость. В облученных образцах нитридов выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона (рис. 31).

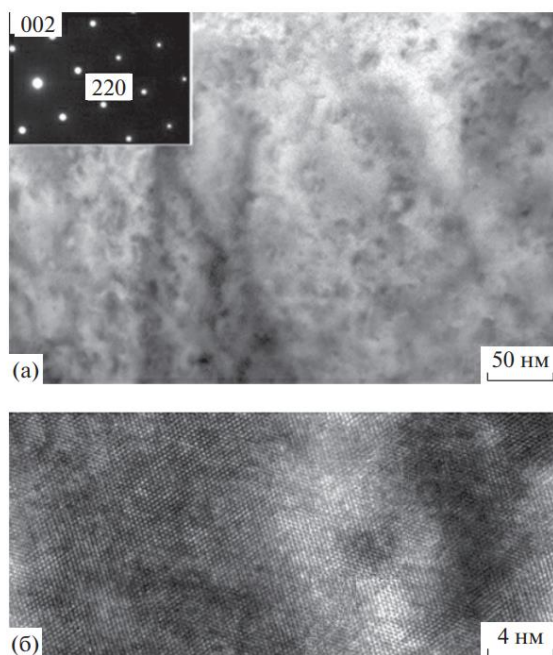


Рис. 31. ПЭМ-изображение высокого разрешения и микроэлектроннограмма выделенного участка тонкого ионного среза керамики (а) и ПЭМ-изображение высокого разрешения плоскостей $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$ и (002) кристаллической решетки (б).

На ПЭМ-изображении тонкого среза керамики, 2400°C, 60 мин, при небольшом увеличении выявляются наноразмерные области когерентного рассеяния (рис. 31а). Микроэлектронграмма выделенного участка в пределах зерна свидетельствует о кристаллографической ориентации его плоскостью (110), перпендикулярной электронному лучу, поэтому реализуется разрешение плоскостей и (002) (рис. 31б). В пределах выделенных участков дислокационные субграницы и дислокации не выявлены.

На рисунке 32 приведены рентгеновские дифрактограммы приповерхностного слоя исходного образца (а), для разных режимов синтеза (б, д), поверхности поперечного скола образцов (в, г).

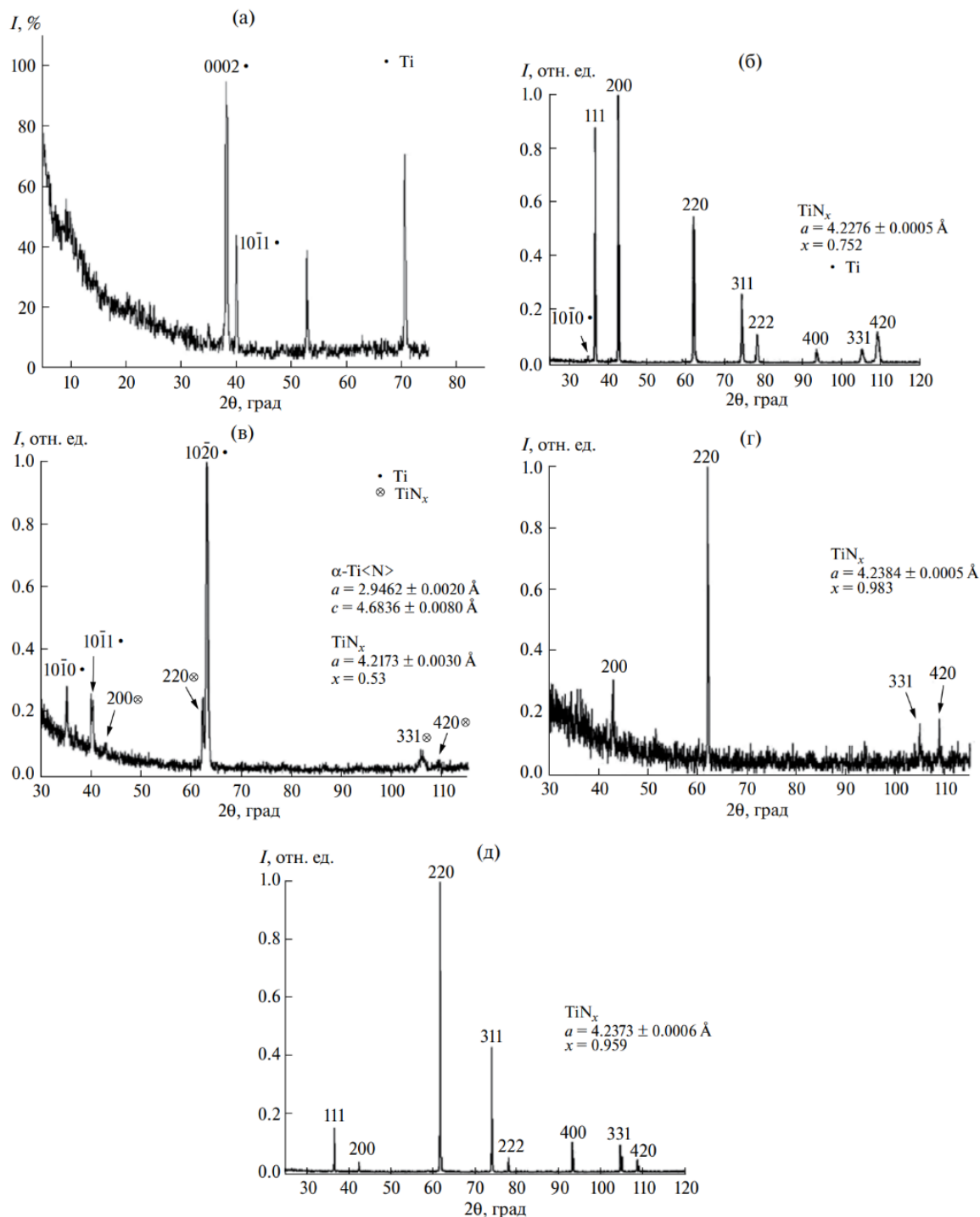


Рис. 32. Рентгеновские дифрактограммы образцов: а – приповерхностный слой исходной фольги титана; б, в – 1300 °С, 6 мин, г – 1700 °С, 60 мин, д – 2000 °С, 60 мин; б, д – приповерхностная область; в, г – поверхности поперечного скола.

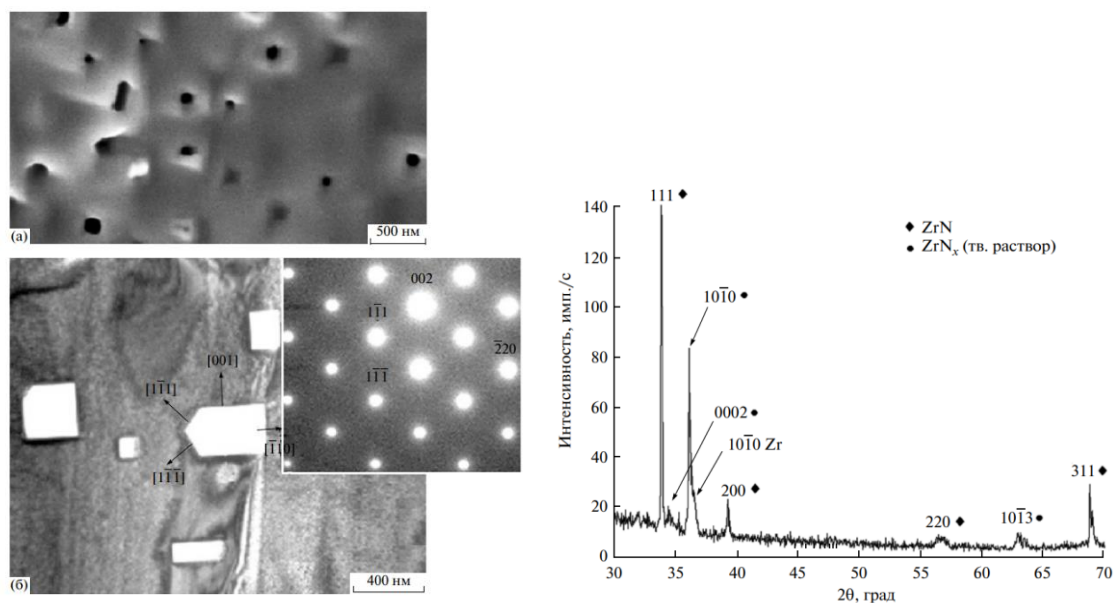


Рис. 33. РЭМ-изображение поверхности керамики ZrN (а), ПЭМ-изображение и микроэлектроннограмма тонкого поперечного среза приповерхностной области керамики ZrN , $2400^{\circ}C$, 60 мин (б), дифрактограмма поперечного склола нитрида циркония, $2400^{\circ}C$, 4 мин (в)

Внешней поверхности характерны открытые поры с граничением, соответствующим граням кристаллической решетки. Для поверхности, близкой к 001 – сечением, близким к прямоугольному (рис. 33а). На поперечном срезе выявляются также внутренние поры. Внутренние поры приповерхностной зоны хорошо видны на ПЭМ-изображениях поперечных сечений образцов (рис. 33б). Они имеют четкое ограничение, соответствующее всем плоскостям с малыми индексами, но преимущественно (001) и $(1\bar{1}0)$, а также по $(1\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\bar{1})$. Электронограмма и изгибные контуры экстинкции подтверждают одноориентационную хемоэпитаксию нитрида в пределах крупных зерен. На рисунке 34 приведено ПЭМ-изображение с разрешением плоскостей и (002) зоны $\langle 110 \rangle$ кристаллической решетки ZrN . Для образующегося крупнокристаллического нитрида характерна высокая плотность дислокаций.

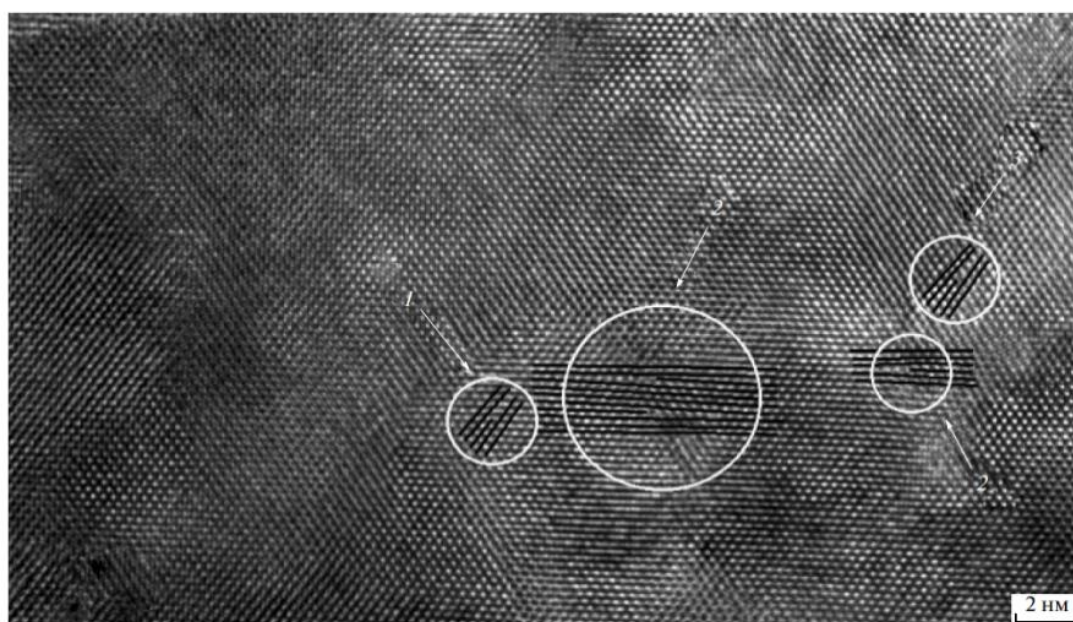


Рис. 34. ПЭМ-изображение плоскостей (002), $(1\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\bar{1})$ (ось зоны $\langle 110 \rangle$); области, обозначенные цифрами, соответствуют дислокациям с вектором Бюргенса $\bar{b}=1/2[101]$ (1) и (3), $\bar{b}=1/2[011]$ и $\bar{b}=1/2[0\bar{1}\bar{1}]$ (2)

Исходя из масштаба изображения на рисунке 36 плотность дислокаций составляет $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.
¹. Окружностями выделены области с дислокациями: 1 и 3 вектором Бюргенса $\vec{b}=1/2[101]$ (1) и (3), $\vec{b}=1/2[011]$ и $\vec{b}=1/2[0\bar{1}\bar{1}]$ (2). Тот факт, что две дислокации разного знака (2) не аннигилировали при температуре синтеза, свидетельствует о предельно низкой пластичности ZrN.

После облучения фазовый состав нитридов сохранился, параметр кристаллической решетки не изменился. В результате облучения ионным пучком увеличивается открытая пористость приповерхностного слоя (рис.35).

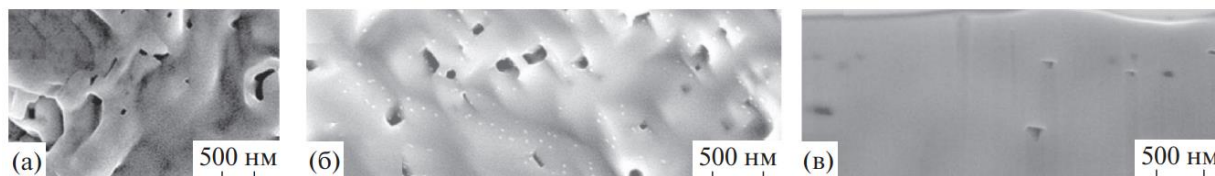


Рис. 35. РЭМ-изображения свободной поверхности керамики TiN_x до (а) и после облучения ионным пучком (б), а также поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя после облучения (в)

Судя по кристаллографической огранке пор структурная релаксация, инициированная облучением, завершена. Размер пор, характерный для HfN_x , на порядок величины больше, чем для TiN_x .

Для керамики ZrN_x до облучения (рис.36а), свободной поверхности после облучения (рис.36б) и поперечного среза приповерхностного слоя после облучения (рис.36в) наблюдается примерно равная плотность пор для исходного и облученного образцов. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x , больше, чем для необлученного образца. Это можно объяснить тем, что образующиеся в результате облучения вакансии диффундируют к уже имеющимся порам и образования новых пор практически не происходит.

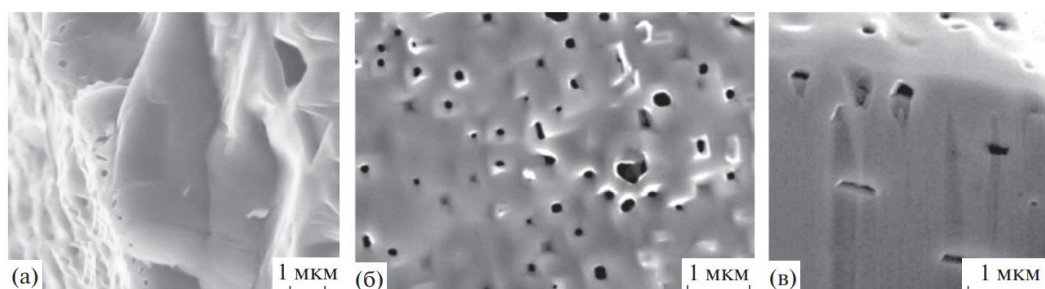


Рис. 36. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя после облучения (в).

На рисунке 37 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза образца ZrN_x после облучения. Электронограмма выделенного участка характеризует ориентацию кристаллита $\langle 110 \rangle$ перпендикулярно поверхности образца (плоскость изображения (001)). Пory в основном сосредоточены в зоне свободной поверхности образца. Изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о напряженном состоянии. В приповерхностной области образца (рис. 38) выявлены границы зерен (а) и ряды дислокаций, образующие границы субзерен (б). Наблюдаемые локальные нарушения трансляционной симметрии могут быть следствием облучения. Плотность нарушений порядка 10^{11} см^{-2} при толщине исследуемого образца 5–10 нм. Недислокационный характер наблюдаемых нарушений в отличие от наблюдаемых в необлученных образцах ZrN_x позволяет связать их природу с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона. Заметных изменений в дислокационной субструктуре облученных образцов не происходит: плотность внутриверенных дислокаций сохраняется ($\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$) (рис. 39).

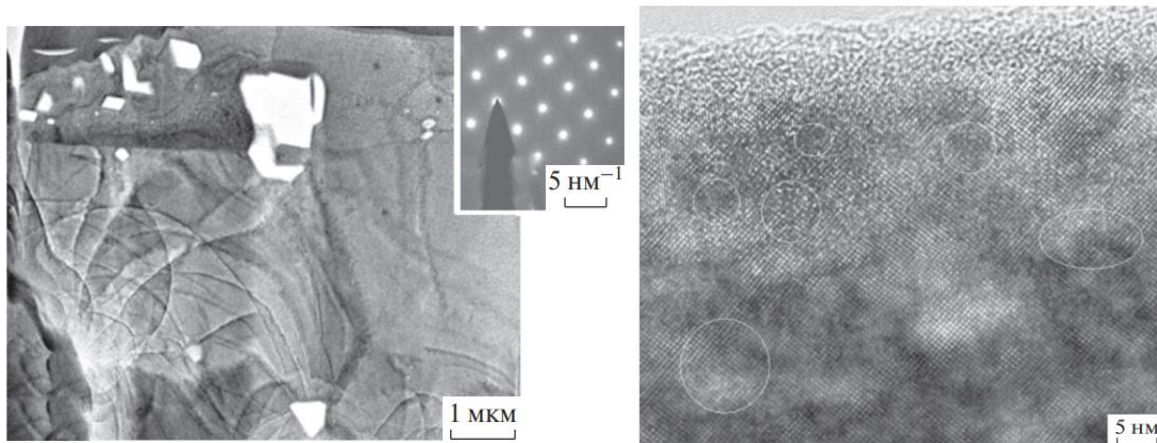


Рис. 37. ПЭМ-изображение поперечного среза образца ZrN_x после облучения (а), ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x (выделены области с нарушением трансляционной симметрии) (б).

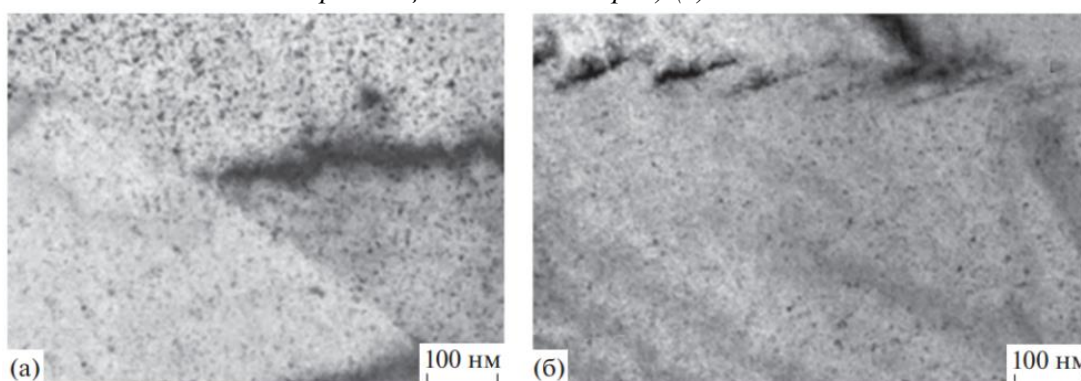


Рис. 38. ПЭМ-изображения поперечного среза приповерхностной области образца ZrN_x после облучения (а, б).

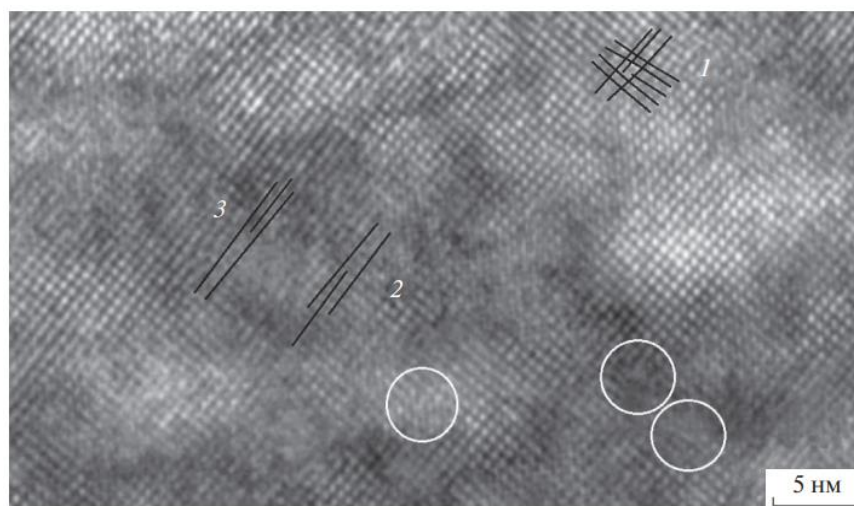


Рис. 39. ПЭМ-изображение высокого разрешения, характеризующее субструктуру облученного образца.

Наряду с дислокациями в облученных образцах выявляются локальные напряжения в пределах участков, соизмеримых с параметром кристаллической решетки (выделены окружностями) (рис.39). В целом зернистая микроструктура керамики в результате облучения каких-либо изменений не претерпевает.

Четырехкомпонентная комбинация оптических и акустических мод на рамановских спектрах, т.е. присутствие всех мод, характеризует достаточно высокое совершенство получаемых кристаллических материалов. Расщепление оптической моды свидетельствует о нарушении трансляционной симметрии, о высоких микронапряжениях в кристаллах и их пространственной

ориентационной разноразнонаправленности. Эти результаты согласуются с наблюдаемыми особенностями субструктуры керамики, а именно, высокой плотностью дислокаций (не менее 10^{11} см^{-2}), случайно распределенных в объеме зерен. При повышении температуры не происходит азимутального смещения рамановских спектров в область высоких частот.

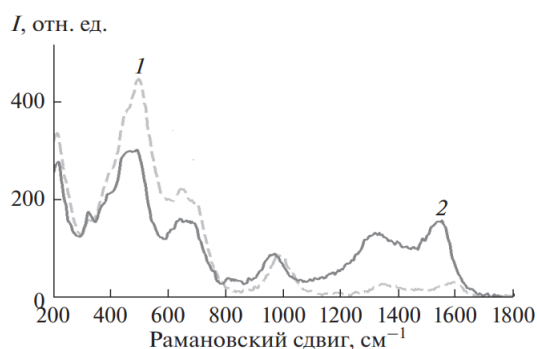


Рис. 40. Рамановский спектр керамики нитрида циркония, 1700°C , до (1) и после облучения (2).

Анализ спектров указывает на то, что в процессе облучения не происходит аморфизации керамики (рис.40).

Эффект облучения нитридов титана и гафния проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов. Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образцов нитрида циркония характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN_x дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x , больше, чем для необлученного образца.

Методом высокоразрешающей ПЭМ в облученных образцах ZrN_x выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона. Облучение высокоэнергетическими ионами $^{24}\text{Xe}_{136}$ не приводит к изменению зеренной микроструктуры керамики нитрида циркония. Согласно данным КР и ПЭМ высокого разрешения возможны локальные нарушения кристаллической решетки нитрида в пределах участков, соизмеримых с ее параметром. Какого-либо воздействия гамма-излучения на кристаллическую структуру керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана не выявлено

Для процесса нитридации были рассчитаны коэффициенты диффузии в сосуществующих фазах, дана оценка толщины каждого слоя, образующегося при диффузионном насыщении титана и циркония азотом. Рассмотрены количественные соотношения между параметрами диффузионной зоны, характеризующейся ростом фаз. Предполагается, что при реакционной диффузии процесс лимитируется диффузионной подвижностью атомов азота как для внутренних границ раздела, так и для внешней поверхности образца.

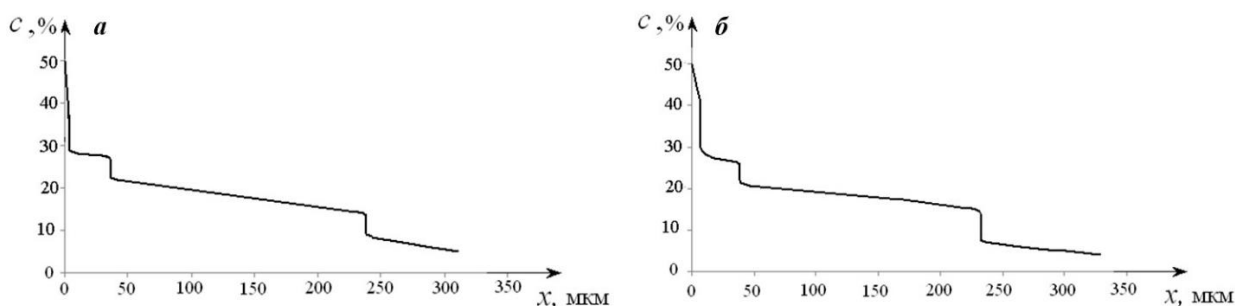


Рис. 41. Расчетный профиль концентрации азота в титане: а – 1500°C , 60 мин.; б – 1600°C , 60 мин.

Расчетные значения толщины рассматриваемых слоев в целом соответствуют экспериментальным, что свидетельствует о высокой точности применяемого подхода. Для решения задачи прогнозирования диффузионной зоны с заданными составом и структурой проведено численное моделирование высокотемпературного (в том числе выше температуры плавления металла) диффузионного насыщения азотом титана (рис.41). Сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования диффузионного насыщения показывает, что распределение толщин сосуществующих слоев имеет схожий характер. Предложенная модель

может быть использована для расчета параметров процесса высокотемпературной нитридации титана.

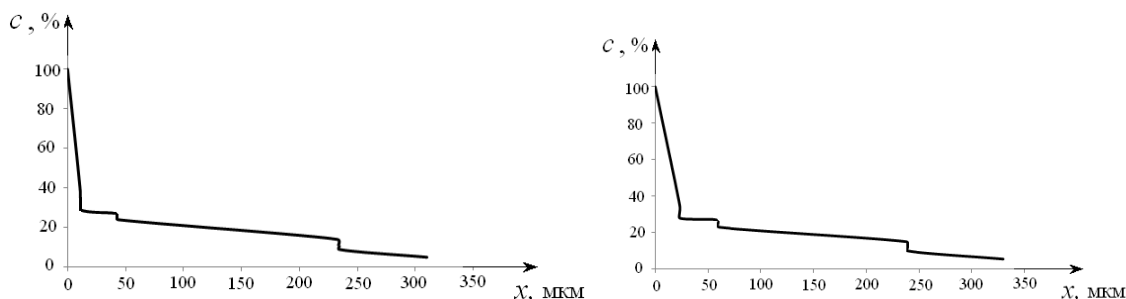


Рис. 42. Расчет толщины слоев и хода концентрации в системе а)Ti-N: 1500 °C, $D_{TiN} = 1,061 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{TiN+\alpha-Ti} = 4,428 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$,

$$D_{\alpha-Ti} = 8,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}; D_{\alpha-Ti+\beta-Ti} = 1,288 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}; D_{\beta-Ti} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$$

б) Ti-N: 1600 °C, $D_{TiN} = 2,367 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{TiN+\alpha-Ti} = 5,118 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\alpha-Ti} = 1,000 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\alpha-Ti+\beta-Ti} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\beta-Ti} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

При увеличении температуры от 1500 °C до 1600 °C в соответствии с диаграммой состояния Ti-N концентрации азота в точках фазовых переходов изменяются незначительно, поэтому ход кривых на диаграмме состояния и рисунке 42 схож. Ширина всех слоев пропорциональна \sqrt{t} .

Таблица 2. Расчетные коэффициенты диффузии в системе Ti-N

Температура	D, см ² /с		
	Приповерхностный слой	TiN _{1-x}	Твердый раствор азота в титане
1700 °C	$1,192 \cdot 10^{-6}$	$9,11 \cdot 10^{-6}$	$1,427 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы видно, что коэффициент диффузии нестехиометрического нитрида несколько выше, чем приповерхностного.

Таблица 3. Расчетные коэффициенты диффузии в системе Zr-N

Температура	D, см ² /с		
	Приповерхностный слой	ZrN _{1-x}	Твердый раствор азота в цирконии
1500 °C	$1,758 \cdot 10^{-9}$	$5,389 \cdot 10^{-9}$	$7,52 \cdot 10^{-9}$
2400 °C	$1,263 \cdot 10^{-8}$	$2,313 \cdot 10^{-8}$	$1,525 \cdot 10^{-8}$

Представленная методика позволяет оценить коэффициенты диффузии в различных фазах (рис.43).

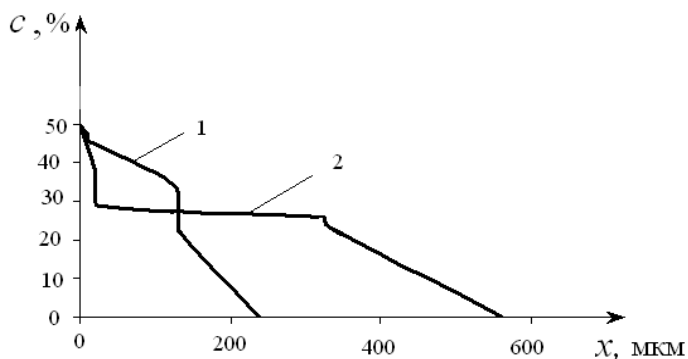


Рис. 43. Расчет толщины слоев и хода концентрации в системе Zr-N по рассчитанным коэффициентам диффузии:

1 - 1700 °C; 2 - 2400 °C.

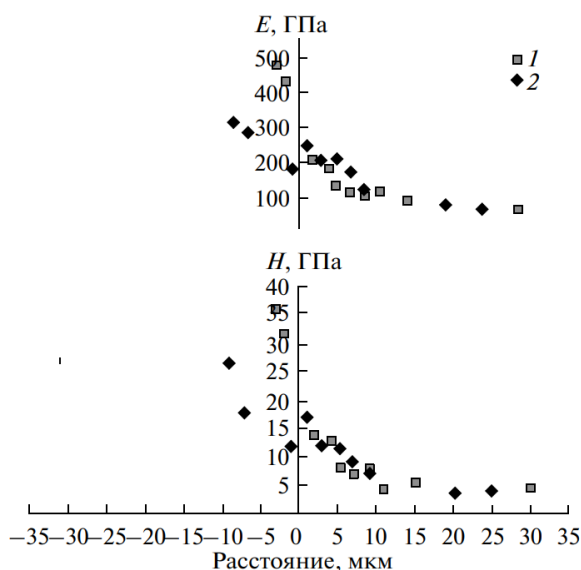


Рис. 44. Зависимости H и E от расстояния, нагрузка на индентор 5 (1) и 10 мН (2) (за ноль принята граница раздела ZrN -твердый раствор).

Рисунок 44 характеризует изменение твердости и модуля Юнга поперечного сечения образца ($2400^{\circ}C$, 4 мин) при переходе через границу раздела ZrN -твердый раствор. Изменение твердости от 26–36 ГПа в пределах слоя ZrN до 4.0–4.5 ГПа в пределах внутренней области твердого раствора подтверждает возможность формирования композитной структуры, образованной твердой оболочкой (ZrN) и относительно вязким ядром (твердый раствор внедрения азота в цирконии), что отражается также на поверхности поперечного скола образца. Для синтезированного нитрида характерна высокая плотность дислокаций ($5 \times 10^{11} \text{ см}^{-1}$).

Твердость оболочки ZrN находится в пределах 26–36 ГПа (модуль Юнга 320–470 ГПа). Для области твердого раствора характерен градиент твердости от 4 до 16 ГПа и модуля Юнга от 70 до 240 ГПа.

На рисунке 45 приведены РЭМ-изображения поверхностей разрушения композитных образцов соответствующих разным зонам структуры насыщенного азотом слоя. Видно, что зоны данного слоя и внутренние слои композиционных образцов разрушаются по-разному и в целом находятся в соответствии с выявленной структурой образцов.

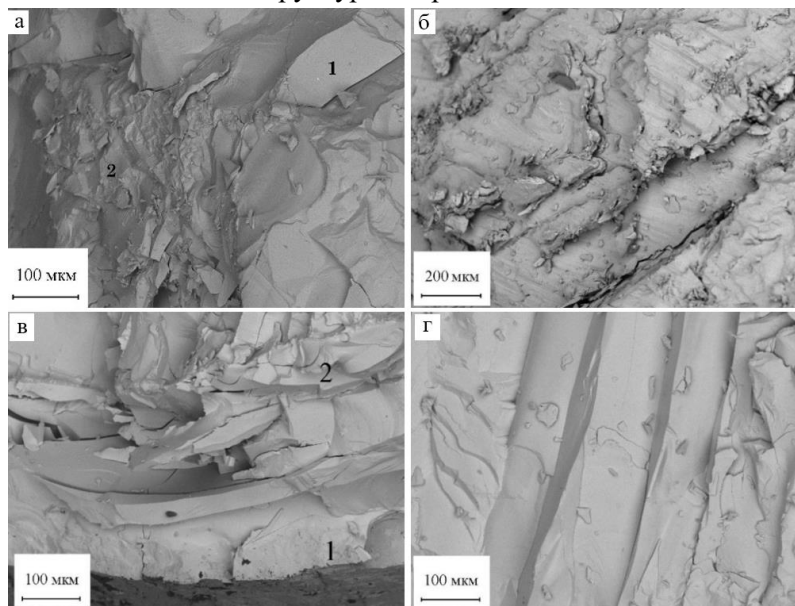


Рис. 45. РЭМ-изображения поверхностей разрушения композитных образцов соответствующих разным зонам структуры: а, б - после испытаний на сжатие; в, г - после испытаний на трехточечный изгиб; а, в - разрушение в зоне поверхностного слоя; б, г - разрушение внутренних объемов образца (зона Zr). Цифрами обозначены: 1 – зона разрушения ZrN , 2 - зона разрушения слоя твердых растворов азота в цирконии с зернами ZrN .

Значения пределов прочности исследуемых материалов при испытаниях на сжатие и растяжение приведены в таблице 4, а типичный вид кривых «деформация - напряжение» показан на рисунке 46.

Таблица 4. Предел прочности исследуемых материалов

Вид испытаний	Материал	
	Композит Zr-ZrN	Иодидный цирконий
Предел прочности на сжатие $\sigma_{в}^{сж}$, МПа	660 ±40	370 ±30
Предел прочности на изгиб $\sigma_{в}^{из}$, МПа	320 ±80	-

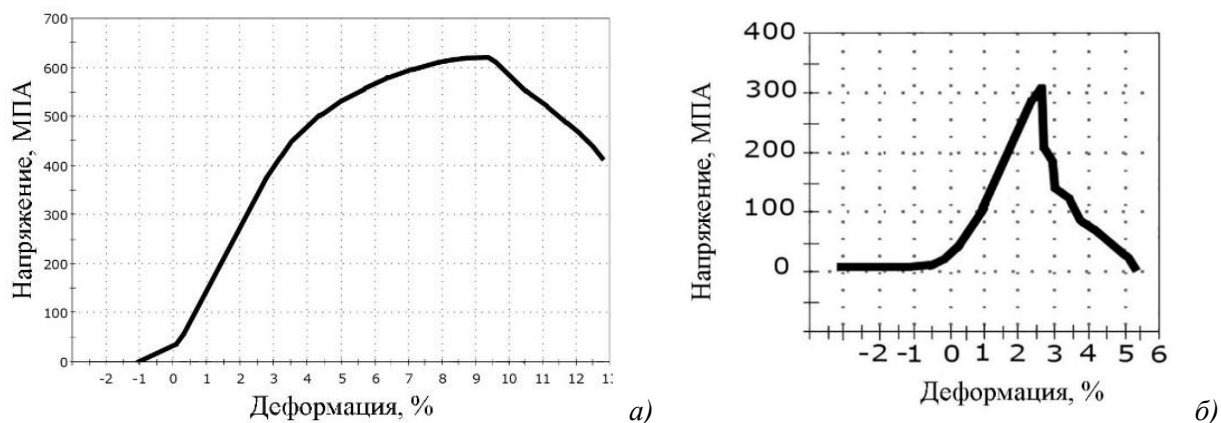


Рис. 46. Типичные кривые «деформация - напряжение» при испытаниях Zr-ZrN: а) на сжатие, б) на изгиб.

Испытаниями на сжатие установлено, что прочность композиционных образцов $\sim 1,78$ раза больше, прочности чистого металла. Гетероструктуры состава ZrN, ZrN + твердый раствор N в Zr и твердый раствор N в Zr, обладают существенно более лучшими прочностными свойствами.

На основании данных прочностных испытаний металлокерамических композиционных материалов с градиентной структурой: нитридная керамическая оболочка, подповерхностный слой ZrN_x с твердым раствором азота в цирконии и ядром из твердых растворов N в Zr можно утверждать, что синтезированные композиты имеют лучшие показатели прочности по сравнению с исходными металлическими. В условиях сжатия композиционные образцы ZrN-Zr обладают пластичностью, хотя и меньшей по сравнению с металлическими образцами, а в условиях изгиба – разрушаются хрупко. Наиболее рационально такие композиты использовать в узлах трения, так как там преимущественно имеет место сжимающая нагрузка, а высокие прочностные свойства и твердость дадут выигрыш в износостойкости. Используемый подход позволяет эффективно и экономично получать градиентные металлокерамические образцы материалов с размерами и формой максимально приближенными к конечному изделию. Такой метод можно рассматривать как один из видов аддитивных технологий.

На температурной зависимости электросопротивления нитрида гафния наблюдается резкое падение электросопротивления в узком температурном интервале 225 – 230 К наряду со сверхпроводящим переходом при 7,8 К. Температурная зависимость электросопротивления нитрида циркония имеет сдвиг порога резкого уменьшения электросопротивления от 225 – 300 К до температур близких к 265 – 270 К с ростом индукции магнитного поля до 10 Тл. Температурный порог электросопротивления по мере уменьшения магнитного поля перемещается в исходное состояние без “деформации” и гистерезиса. Чтобы исключить влияние на электрическое сопротивление нитридов примесей, межзеренных границ, напряжений и дефектов, возникающих при создании керамики, нитридизацией монокристаллической циркониевой заготовки синтезировали образец монокристаллического нитрида циркония. Электронограмма монокристаллического ZrN приведена на рисунке 47.

Создание нитридной керамики полной нитридизацией ванадия, ниобия и тантала в атмосфере азота так же происходит через стадию образования слоистых структур. На первом этапе образуются гетероструктуры состава Me_xN_y – (твердый раствор азота в металле) – Me_xN_y (Me = V, Nb, Ta). Внешний слой композита состоит из стехиометрических нитридов, для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца.

Изменение состава фаз подтверждается данными об изменении твердости по поперечному сечению керамики. Создание керамики возможно ниже и выше температуры перитектической реакции, где внешний слой тугоплавкого стехиометрического нитрида, удерживает расплавленный твердый раствор азота в металле.

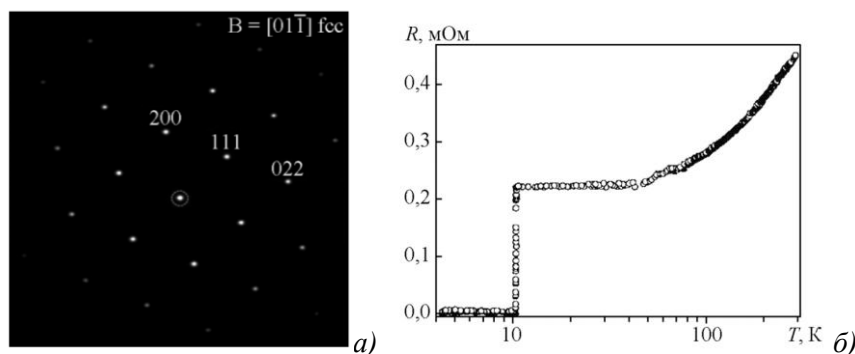


Рис. 47. Электронограмма монокристаллического ОК-нитрида циркония (а).

Температурная зависимость электросопротивления образцов монокристаллического нитрида циркония (б).

Керамика на основе нитрида ванадия представлена нитридом VN. Для ниобия керамика состоит из смеси стехиометрических нитридов. При нагревании керамики выше 2100°C образуется нитрид ниобия состава NbN, который при повышении температуры сублимируется.

Медленный нагрев танталового проката до ~ 100°/мин приводит к образованию смеси нитридов различной стехиометрии с разными электропроводящими свойствами. Это приводит к разрушению керамики. Мгновенным нагревом ~ 800°/мин до температуры эксперимента синтезированы компактные нитриды, состоящие из смеси различных электропроводящих нитридных фаз.

Установлено, что для металлов подгруппы ванадия характерно образование свободного объема, повторяющего геометрию исходной заготовки. Свободный объем в компактных нитридах образуется при затруднении парциальной диффузии азота. Формирование керамики в этих условиях контролируется диффузией металла на большие расстояния.

В результате высокотемпературной нитридации металлов подгруппы ванадия образуются компактные нитриды, сохраняющие конфигурацию исходной металлической заготовки.

Оптимальная температура азотирования ванадиевых заготовок ~1450-1550 °С. Микротвердость компактного нитрида ванадия стехиометрического состава VN (таблица 5) соответствует значениям микротвердости нитрида ванадия, получаемого классическими методами.

Таблица 5. Физические характеристики нитрида ванадия.

Характеристика	Экспериментальные данные	Литература [3]
Микротвердость HV	1222±143 (нагрузка – 200 г, нагружение 15 с) 1470±170 (нагрузка – 100г, нагружение 15с)	1520±115 нагрузка 50гр)
Гидростатическая плотность	$\rho=5,968\text{гр/см}^3$	$\rho=6,040\text{гр/см}^3$

Структура керамики однородная и плотная, поры и пустоты не наблюдаются, границы зерен не различимы. При большем увеличении (рис. 48г) проявляется беспористая слоистая структура.

Минимальное значение электросопротивления соответствует максимально возможному содержанию азота в ванадии. После достижения минимума, кривая зависимости электрического сопротивления от времени выходит на плато, что соответствует образованию стехиометрического нитрида (рис.49). Рассчитанные на основании дифрактограмм порошков нитрида ванадия параметры решетки хорошо согласуются с литературными данными ($a = 4,123\text{-}4,126 \text{ \AA}$).

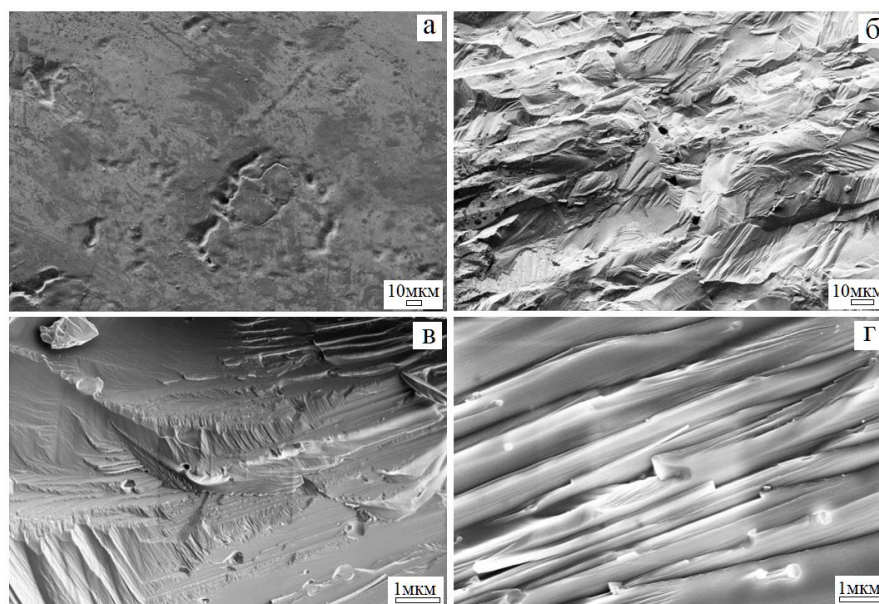


Рис. 48. РЭМ изображения компактного нитрида ванадия, 1500 °С.
а – боковая поверхность; б, в, г – поверхность поперечного скола.

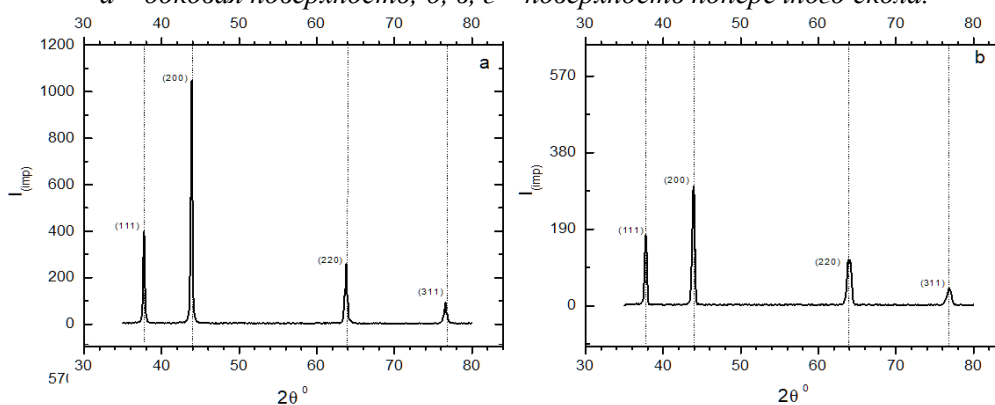


Рис. 49. Дифрактограмма керамики нитрида ванадия (VN): объем (а), и поверхность (b).

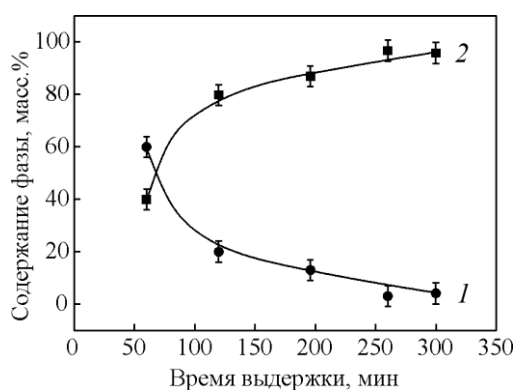


Рис. 50. Изменение фазового состава керамики нитрида ниобия Nb₂N (1) и Nb₄N₃ (2) в процессе синтеза.

Создание керамики нитридизацией металлического ниобия в атмосфере газообразного азота идет через образование слоистых структур. На первом этапе образуются композитные гетероструктуры типа Nb_{1-x}N_x – (твердый раствор азота в металле) - Nb_{1-x}N_x. Формирование керамики происходит через последовательное образование нитридов ниобия с разным содержанием азота: Nb → твердый раствор Nb_{1-x}N_x → Nb₂N → Nb₄N₃ до достижения концентрации азота ~ 40%. Фазовые превращения подтверждаются изменением электрической проводимости материала до полного прекращения изменения после окончания химической реакции. На поверхности образуется слой, состоящий из смеси фаз Nb₄N₃ и Nb₂N. В центре твердый раствор азота в ниобии с включениями фазы Nb₂N. С ростом температуры и времени синтеза толщина слоя твердого раствора уменьшается, а соотношение нитридных фаз Nb₄N₃ и Nb₂N смещается в сторону увеличения более термодинамически устойчивого Nb₄N₃ (рис.50)

На рисунке 51 представлены РЭМ изображения поперечного скола ниобия, азотированного в течение 60 мин - (а) и 120 мин - (б).

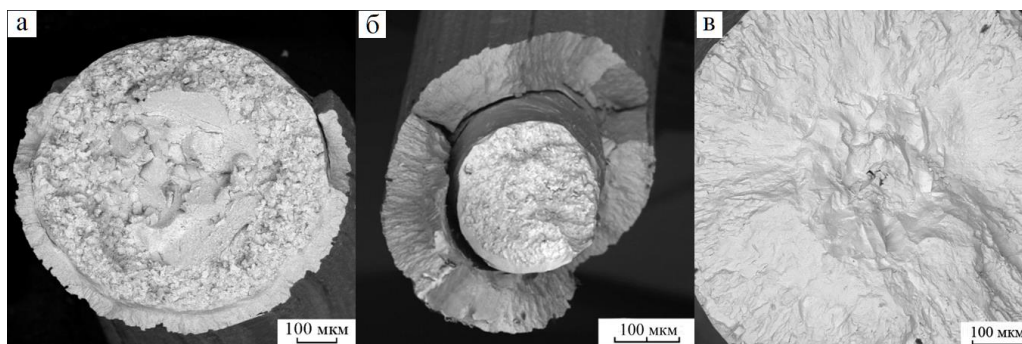


Рис. 51. РЭМ-изображение поверхности поперечного скола композитов нитрида ниобия: а 1600°С, 60 мин; б 1600°С, 120 мин; в 1800°С, 120 мин.

Синтез керамики на основе нитридов тантала проводили в температурном интервале от 700 до 2000°С. При нагревании образца со скоростью до 100 °С/мин происходит его разрушение, сопровождающееся отщеплением частиц образовавшегося нитрида. При температуре 1300 – 1500°С на поверхности металла образуется слой не проводящего электрический ток Ta_3N_5 , являющийся причиной локального перегрева (рис. 52 а). Увеличением скорости нагрева образцов до максимально возможной удалось сохранить геометрию исходной металлической заготовки и синтезировать компактный нитрид тантала:

- керамика, созданная при 1700 °С содержит гексагональный $TaN \sim 74\%$ масс., кубический $TaN \sim 17\%$ масс., $Ta_2N \sim 8\%$ масс., следы оксидов $TaO_2 \sim 1\%$ и $Ta_2O_5 \sim 1_{\text{масс.}}\%$.

- керамика, созданная при 1900 °С, представлена гексагональным $TaN \sim 91$ масс.% и $Ta_2N \sim 9$ масс.%. (рис. 52 б)

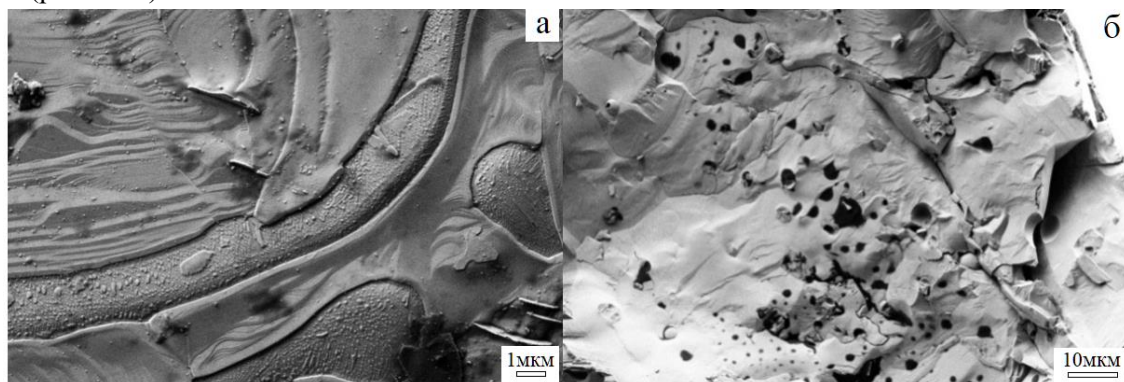


Рис. 52. РЭМ-изображения морфологии поверхности поперечных сколов керамики на основе нитридов тантала.

Установлена зависимость электросопротивления компактных нитридов ванадия, ниобия и тантала от температуры. Нитриды ванадия и ниобия занимают промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками. Нитрид тантала занимает промежуточное положение между металлическими и полупроводниковыми соединениями, ближе к полупроводникам.

В четвертой главе рассмотрены свойства керамики и керамических изделий, созданных прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок. Керамика обладает высокой устойчивостью к химической коррозии: воздействию соединений серы, щелочных металлов, водяного пара, кислых, щелочных атмосфер (HCl , HF , SO_2 , SO_3 , NH_3) и окислительно-восстановительных средах при высоких температурах. Концентрированные плавиковая, соляная, азотная кислоты, их растворы, растворы $NaOH$ при разной температуре и при нагревании в ультразвуке не реагируют со стехиометрическими и нестехиометрическими нитридами с высоким содержанием азота. Керамика на основе стехиометрического нитрида и нестехиометрических нитридов с высоким содержанием азота устойчива к воздействию расплавов гидрофторида аммония при температуре 130-150°С и нитрата натрия при 330-350°С.

В окислительной атмосфере тонкостенные сотовые керамические и металлокерамические блоки из гематита, рутила, бунзенина и Ni/NiO выдерживали до сотни циклов. Восстановительное

термоциклирование керамики на основе гематита (Fe_2O_3) приводит к изменению ее фазового состава. Восстановительное термоциклирование керамики на основе рутила (TiO_2), бунзенита (NiO) и металлокерамики (Ni/NiO) не приводит к изменению фазового состава.

Взаимодействие стехиометрической керамики и композитов, содержащих в своем составе нестехиометрические нитриды и твердый раствор азота в цирконии с кислородом воздуха начинается при 610-650 °С (рис.53).

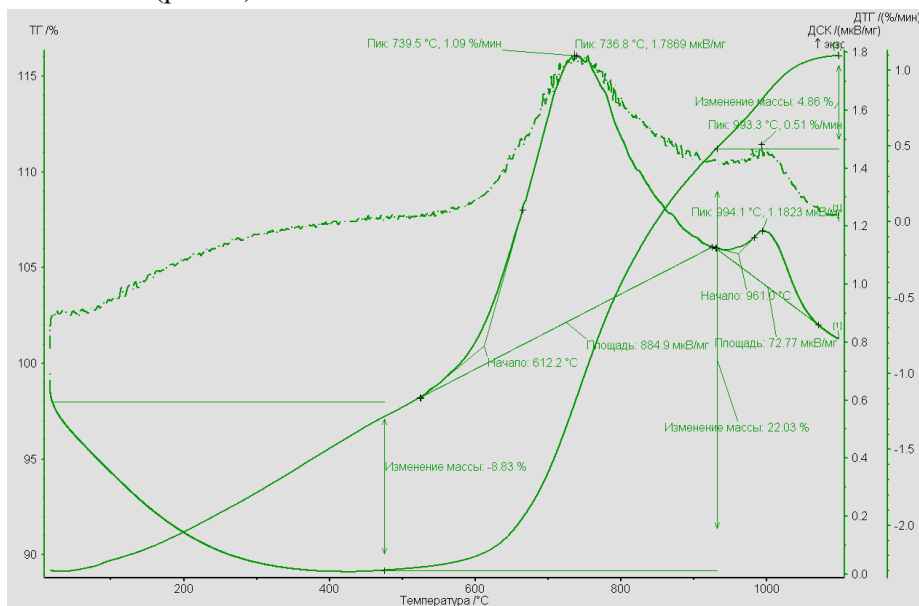


Рис. 53. ДТА и ТГ композитного нитрида циркония 1800 °С, 100 минут.

Однофазная нитридная керамика стехиометрического состава более устойчива при высоких температурах и ее устойчивость к воздействию кислорода определяется температурой синтеза (рис.54). Керамика, синтезированная при 1500 °С (до температуры перитектики) и по составу близкая к стехиометрическому, начинает взаимодействовать с кислородом воздуха при 680 °С, что выше температуры окисления композитов. Созданная при 2400 °С (выше температуры перитектики) керамика из нитрида циркония, наиболее устойчива к окислению. Активная фаза окисления такой керамики протекает в интервале температур 1285-1300 °С.

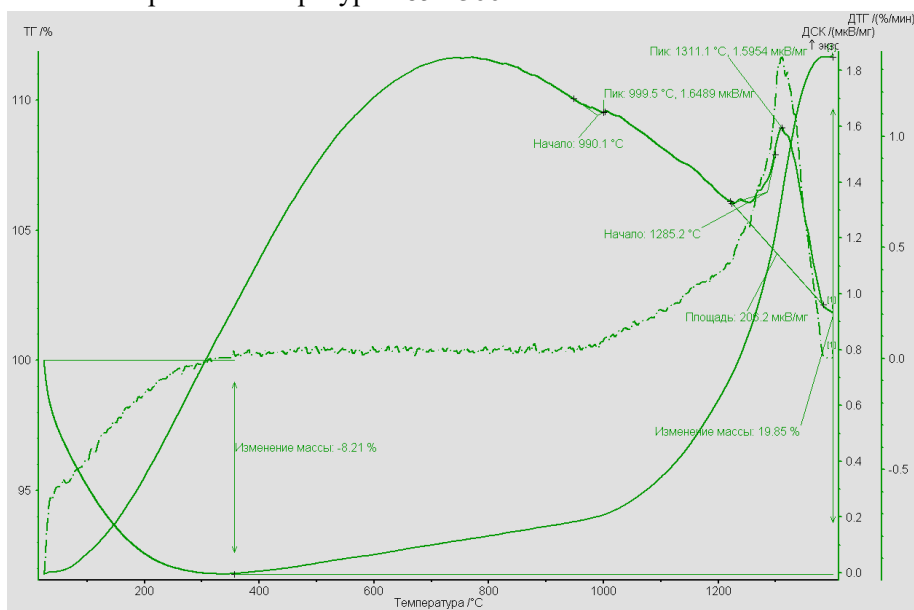


Рис. 54. ДТА и ТГ нитрида циркония стехиометрического состава, 2400 °С, 60 минут.

Наблюдаемая картина распределения оксидной фазы соответствует ожидаемому фронту процесса окисления (рис.55). Энергия активации диффузии в рассматриваемых условиях в 2 раза меньше по сравнению с объемной диффузией.

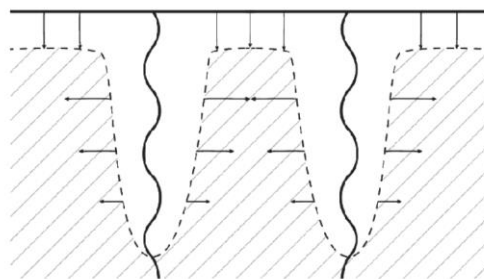


Рис. 55. Схема распределения оксидной фазы по межзеренным границам в процессе отжига керамики на воздухе.

Химическая модификация поверхности керамики позволяет прогнозировать и создавать активные функциональные изделия, обладающие заданными свойствами: газовой проницаемостью, электропроводностью, фотокаталитической активностью. Нагреванием рутила в вакууме синтезировали электропроводящую керамику, на которую посредством электрофореза наносили фотокаталитические материалы. Нагревание компактного рутила в вакууме при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $10^{-5} - 10^{-7}$ бар приводит образованию на поверхности дефектного по кислороду $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$, который представлен преимущественно оксидами Ti_7O_{13} и Ti_8O_{15} . После отжига в вакууме при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 3 часов образуются фазы TiO и Ti_2O_3 и небольшое количество фазы анатаза и брукита. Основной фазой на поверхности образца является TiO .

Поверхность керамики на основе рутила модифицировали методом гидротермальной обработки, в 15 М растворе NaOH . После 36 ч гидротермирования образуется фаза титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$. Модификация происходит на всей поверхности образца, включая участки со сложной формой (рис. 56). Это позволяет активировать поверхность керамических изделий любой формы (трехмерные фильтры, пористые системы и т.д.).

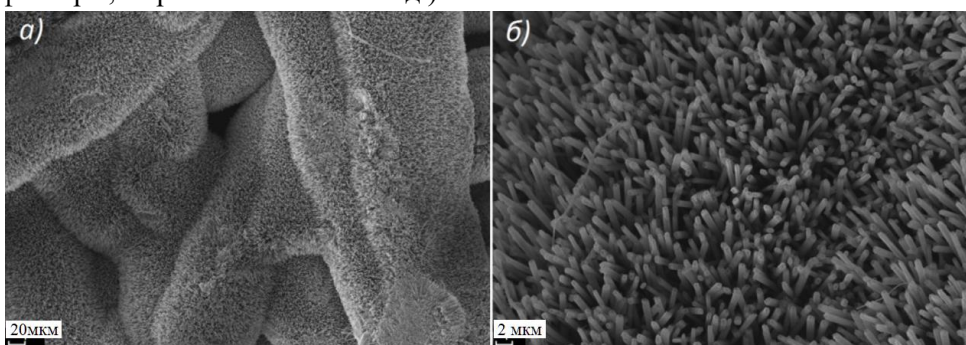


Рис. 56. РЭМ-изображение модифицированной поверхности рутила с кристаллами игольчатой формы.

Модифицированный рутил обладает фотокаталитической активностью на уровне коммерческих порошков анатаза (ТЮКРАФТ, Р-25 «Degussa») (рис. 57).

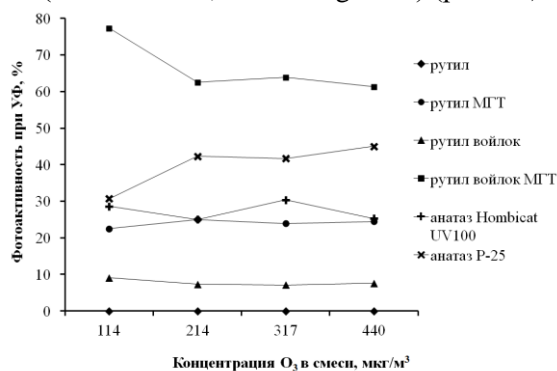


Рис. 57. Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила с модифицированной поверхностью.

Поверхности керамических изделий модифицировали суспензионным и электрофоретическим нанесением равномерно распределенных покрытий с удельной поверхностью $160 \text{ м}^2/\text{г}$.

Контролируемым оксидированием сплавов Ni/Fe разного состава синтезирована плотная токопроводящая керамика с высокой концентрацией шпинельных фаз. Инертные аноды на основе железоникелевой шпинели показали высокую устойчивость в криолито-глиноземном расплаве при поддержании оптимальных параметров электролиза;

Оксидированием заготовок, состоящих из комбинации металлических волокон и порошков оксидов, созданы высокоэффективные волокнистые керамические фильтры для очистки горячих газов от твердых примесей на фильтрующем гарнисажном слое. Комбинированием сеток, металлического войлока и порошков соответствующих оксидов разных фракций созданы плоские и цилиндрические фильтры с разными фильтрующими свойствами (рис.58).



Рис. 58.. Внешний вид керамического волокнистого, армированного фехрелевой сеткой и корундового фильтров.

Установлено, что на поверхности происходит образование фильтрующего гарнисажного слоя, который с высокой эффективностью (близкой к 100%) улавливает твердые примеси, включая микрочастицы до 0.1 мкм . Фильтр показал способность легко регенерироваться методом обратной пульсации.

На основе комбинации керамических (рутил) и металлокерамических (Ni/бунзенин) сотовых изделий созданы устройства экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, внедрением которых решена проблема образования зон резкого охлаждения или низкотемпературных коридоров, организована эффективная рекуперация тепла и нейтрализация токсичных компонентов отходящих газов без достижения экстремально высоких температур и использования катализаторов.

На основе комбинации керамических (рутил TiO_2) и металлокерамических (Ni/NiO) сотовых изделий разработан и внедрен блок нейтрализации отходящих газов, образующихся в процессе высокотемпературной утилизации горючих отходов (рис.59). Предложенное техническое решение основано на структурировании газового потока пропусканием через систему параллельных каналов сотовой структуры. Направление отходящих газов в каналы керамических сотовых блоков усредняет температуру в дымоходе и создает поступательное движение газов без избыточной турбулентности. В интервале температур $950\text{-}1180 \text{ }^\circ\text{C}$ в каналах и на горячих стенках керамических сотовых блоков происходит разрушение высокомолекулярной органики (ароматических конденсированных систем, хлорфенолов, диоксинов, гетероциклических соединений). Введение в дымоход керамических сотовых блоков позволяет за счет организации движения газа решить проблему низкотемпературных потоков, выходящих из камеры печи и исключить образование низкотемпературных зон, образующихся вследствие протекания эндотермических реакций в сажевых аэрозолях, в которых на частицах сажи происходит интенсивное образование полиароматических соединений. Керамические блоки выполняют функцию температурного демпфера, препятствуя снижению температуры вследствие протекания эндотермических реакций и перераспределяя тепло от экзотермических реакций по всему объему керамического блока, оптимизируя время нахождения частицы в горячей зоне до необходимого для полного ее сгорания.

Для предотвращения повторного образования полиароматических соединений за блоками-дожигателями, в системе установлен высокоэффективный керамический теплообменник. В теплообменнике реализован принцип «закалки потока», при котором очищенные отходящие газы с высокой скоростью охлаждаются до ~450 °С.

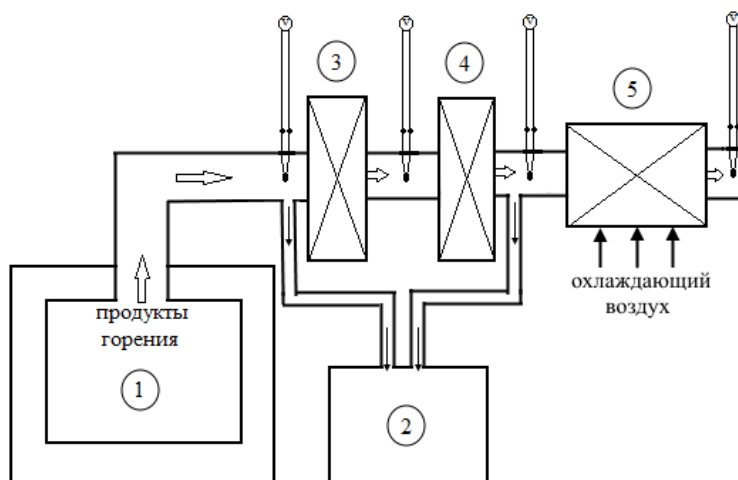


Рис. 59. Схема установки испытания сотовых блоков, где: 1– мусоросжигающая печь; 2– газовый анализатор; 3– рутильный сотовый блок; 4– никель/бунзениитный сотовый блок; 5– теплообменник.

Направление горячих и холодных потоков в теплообменнике представлено на рисунке 60.

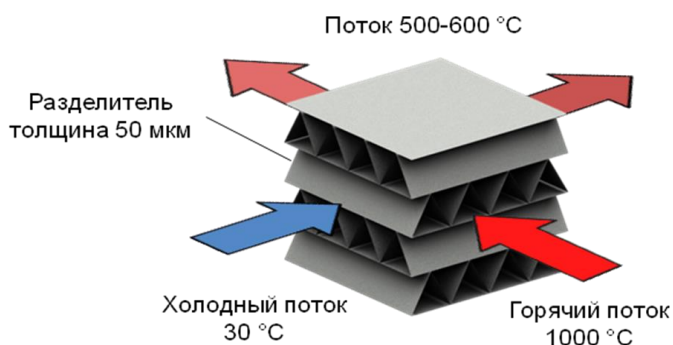


Рис. 60. Распределение и температура газовых потоков в теплообменнике.

Измерения концентрации вредных веществ в рабочем режиме печи на входе и выходе из системы дожига показали, что использование сотовых керамических блоков обеспечивает очистку и осветление отходящих газов до значений ниже ПДК.

Таблица 6. Состав отходящих газов до и после сотовых керамических/металлокерамических блоков.

Компонент	На входе в сотовый блок		После сотового блока	
	% масс./ppm	Мг/м ³	% масс./ppm	Мг/м ³
CO	3328	41560	77 ppm	96
C _x H _y	1851 ppm	3642	1 ppm	2
SO ₂	589 ppm	1685	18 ppm	52
NO _x	2 ppm	4	7 ppm	15
NO	2 ppm	2	7 ppm	9

Предложенная организация процесса обеспечивает полное сгорание диоксинов, фуранов, гетероциклических и полиароматических углеводородов, а также аэрозолей сажи, на которых происходит синтез, сорбция и транспортировка токсичных соединений. Структурирование газового потока препятствует образованию холодных коридоров и низкотемпературных зон, вызванных протеканием эндотермических реакций. Выбранная температура процесса (не выше 1200 °С) гарантированно позволяет разрушать токсичные компоненты и снизить возможность образования трудноулавливаемых оксидов азота. В высокоэффективном керамическом теплообменнике на практике реализован принцип «закалки газового потока» и организована эффективная рекуперация тепла. Конечными продуктами процесса высокотемпературной нейтрализации отходов являются CO_2 , H_2O , N_2 и смесь кислых газов HCl , HF , SO_2 , SO_3 , которые легко улавливаются скрубберами с использованием отработанных технологий;

Для оценки предложенного подхода и перспектив внедрения керамических изделий, созданных прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок, проведено сравнение основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) создаваемой предлагаемым методом с керамикой, создаваемой традиционными керамическими технологиями. Из литературных данных видно, что синтезированная разными способами керамика на основе нитридов металлов подгрупп титана и ванадия, конструкционная керамика на основе оксидных систем мало отличается по своим физическим и механическим свойствам. Таким образом, метод, основанный на контролируемом одностадийном процессе полного оксидирования и нитридизации металлов, может являться альтернативой классическим порошковым технологиям. Этим способом созданы керамические изделия сложной формы: сотовые блоки с разным направлением каналов, волокнистые фильтры, изделия на основе труднокомпактируемых порошков таких, как нитриды. Образцы керамических изделий подвергали комплексу исследований, позволяющих оценить их технические характеристики (рис.61). Особое внимание уделяли соответствию геометрических размеров изготавливаемых образцов размерам их серийных аналогов, определению гидравлического сопротивления и газовой проницаемости, а так же оценки динамической прочности керамических блоков. Были изготовлены аналоги серийных образцов керамических изделий в соответствии с протоколами ЕМТЕС и ЗМ. Сотовые керамические блоки на основе гематита и рутила с прямыми и пересекающимися каналами, покрытые γ -оксидом алюминия с нанесенным катализатором из металлов платиновой группы были испытаны в нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей WolksVagen модели «жук» и «гольф», а также на отечественном автомобиле Газель. Блоки с пересекающимися каналами испытывали в установках системы вытяжной вентиляции кафе и ресторанов, снабженной высокотемпературным блоком дезодорации воздуха. Керамические волокнистые фильтры испытывали на фильтрующую способность и возможность их очистки обратным пульсом. По результатам испытаний изготовлена серия гематитных фильтров, по фильтрующим свойствам превосшедшие действующий промышленный образец. Результаты испытаний отражены в отчетах заказчиков ЗМ и ЕМТЕС.



Рис. 61. Виды образцов, предоставленных на испытания.

Результатом работы стала разработка подхода создания керамики на основе полного оксидирования или нитридизации металлов, установлены физико-химические закономерности и

механизмы последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, установлен эффект различия коэффициентов диффузии металла и окислителя в изменении формы и в формировании заданного размера конечного продукта. Дана сравнительная оценка основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) создаваемой предлагаемым методом с керамикой, изготавливаемой порошковой технологией. Полным окисдированием или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе созданы керамические изделия на основе оксидов железа, никеля, меди, алюминия, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия и шпинелей на основе окисдированных твердых растворов магния и алюминия, железа и никеля. Разработан эскизный проект основных этапов технологического процесса синтеза керамических изделий сложной конфигурации на основе оксидов и нитридов металлов и сплавов. Процесс создания керамических изделий прямым окисдированием или нитридизацией металлических заготовок включает четыре этапа: подготовка к изготовлению заготовки, формирование преформ, окисдирование или нитридизация заготовок, приемка готовых изделий.

Выводы

- Разработаны физико-химические основы и предложена технология изготовления керамических изделий полным окисдированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы;
- Установлено, что образование керамики происходит в результате полистадийного процесса окисдирования или нитридизации металлических заготовок, контролируемого парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса;
- Показано, что формирование структуры керамики в полистадийном процессе окисдирования сплавов протекает в соответствии с химическим сродством каждого металла в сплаве к газу-окислителю;
- Выявлено, что образование свободного объема является следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя;
- Доказано, что двухстадийность кинетики отражает стадии образования твердого раствора и его полного превращения в соединения стехиометрического состава;
- Установлено, что наследственность процесса проявляется в последовательном формировании керамических слоев, текстура которых согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии оксида или нитрида относительно твердого раствора газа-окислителя в металле;
- Процесс реализован в создании устройств экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей на основе ячеистых сотовых блоков с большим (до 1000 отв/кв. дюйм) количеством рабочих каналов с развитой и активной поверхностью, в перспективном тепловыделяющем элементе для высокотемпературного газового реактора, нерасходуемом электроде для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, высокопроизводительных керамических волокнистых фильтрах для очистки горячих газов.

Список цитируемой литературы

1. К.А. Солнцев, Е. Шусторович, Ю.А. Буслаев, Доклады Российской Академии Наук (Химия), т. 378, № 4 (2001), с. 492-499.
2. Патенты США № 5 786 296, 5 814 164, 6 045 628, 6 071 590, 6 051 203, 6 077 370.
3. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – мир, 1974.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокна Al и его сплава / К. А. Солнцев, Е. М.

Шусторович, А. С. **Чернявский**, И. В. Дуденков // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 385. – № 3. – С. 372-377. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC) at temperatures above the melting point of a metal: fabrication of oxide fibers from filaments of aluminum and its alloy / K. A. Solntsev, E. M. Shustorovich, **A. S. Chernyavskii**, I. V. Dudenkov // Doklady Chemistry. – 2002. – Vol. 385. – No. 1-3. – P. 193-198. – DOI 10.1023/A:1016587218083. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q4})

2. Кинетика получения рутила окислением титана на воздухе при 850°C / К. А. Солнцев, **А. С. Чернявский**, Е. М. Шусторович, А. П. Стецовский // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 8. – С. 950–954. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Kinetics of rutile formation via oxidation of titanium in air at 850°C / K. A. Solntsev, **A. S. Chernyavskii**, E. M. Shustorovich, A. P. Stetsovskii // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40. – No. 8. – P. 829-832. – DOI 10.1023/B:INMA.0000037928.47580.58. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

3. Рентгенофазовые исследования монокристаллического нитрида титана / К. Б. Кузнецов, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74. – № 9. – С. 36-40. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Roentgen-phase investigation of monolithic titanium nitride / K. B. Kuznetsov, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – No. 14. – P. 1626-1630. – DOI 10.1134/S0020168509140222. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

4. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики / К. А. Солнцев, В. Ю. Зуфман, Н. А. Аладьев, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, А. П. Стецовский // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 969-975. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Titanium-to-rutile oxidation kinetics in the direct-oxidation fabrication of thin-wall ceramics / K. A. Solntsev, V. Yu. Zufman, N. A. Aladev, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, A. P. Stetsovskii // Inorganic Materials. – 2008. – Vol. 44. – No. 8. – P. 856-862. – DOI 10.1134/S002016850808013X. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

5. Получение монокристаллического нитрида титана / К. Б. Кузнецов, А. П. Стецовский, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2008. – № 1. – С. 56-59. ^{ядро РИНЦ}

6. Рентгенографическое исследование фазовых изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики / Д. Н. Виноградов, В. Ю. Зуфман, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, А. В. Шокодько, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2010. – № 5. – С. 57-62. ^{ядро РИНЦ}

7. Определение газовой проницаемости рутила, полученного окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 3. – С. 44-46. ^{РИНЦ}

8. Получение нитридов ниобия одностадийным методом / А. В. Шокодько, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2012. – № 3. – С. 87-91. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Preparation of niobium nitrides via a single-step method / A. V. Shokodko, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – No. 5. – P. 450-454. – DOI 10.1134/S2075113312050152. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Q3})

9. Получение компактного нитрида ванадия с применением подхода окислительного конструирования и исследование его свойств / А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, Л. И. Шворнева, Г. Ю. Юрков, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2013. – № 1. – С. 43-47. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Preparation of compact vanadium nitride using the oxidative constructing approach and study of its properties / A. V. Shokodko, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, L. I. Shvorneva, G. Yu. Yurkov, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – No. 5. – P. 464-467. – DOI 10.1134/S2075113313050158. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Q3})

10. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, **А. С. Чернявский**, А. Н. Нечаев, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 47-50. ^{ядро РИНЦ}

11. Получение массивных образцов нитридов металлов с применением подхода окислительного конструирования / А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, Л. И. Шворнева, А. И. Огарков, А. А. Коновалов, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 80-84. ядро РИНЦ
12. Obtaining a compact subgroup of vanadium nitrides using the approach by oxidative construction of thin-walled ceramics (OСТС) and investigation of its properties / A. V. Shokodko, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2014. – Vol. 8. – P. 506-512. – <https://www.scientific-publications.net/en/article/1000200/>. ядро РИНЦ
13. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги / К. Б. Кузнецов, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, Н. Н. Третьяков, М. П. Саприна, А. В. Костюченко, **А. С. Чернявский**, В. М. Иевлев, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 893-900. – DOI 10.7868/S0002337X15080126. ядро РИНЦ (переводная версия: Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of zirconium foil / K. B. Kuznetsov, K. A. Shashkeev, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. S., N. N. Tretyakov, M. P. Saprina, A. V. Kostyuchenko, V. M. Ievlev, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51. – No. 8. – P. 820-827. – DOI 10.1134/S0020168515080129. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
14. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы / К. Б. Кузнецов, А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, А. И. Огарков, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2015. – № 2. – С. 70-78. ядро РИНЦ (переводная версия: One-step process of synthesis of ceramics of desired shape based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / K. B. Kuznetsov, A. V. Shokodko, A. A. Ashmarin, A. I. Ogarkov, K. A. Shashkeev, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – Vol. 6. – No. 5. – P. 521-527. – DOI 10.1134/S2075113315050081. ядро РИНЦ, Scopus, Q3)
15. Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подхода окислительного конструирования / И. А. Ковалев, В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, К. А. Шашкеев, А. И. Огарков, Н. А. Овсянников, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 57-65. ядро РИНЦ
16. Лабораторная установка для синтеза керамики и металлокерамических композитов методом резистивного нагрева / А. В. Шокодько, К. Б. Кузнецов, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, А. В. Костюченко, Н. А. Овсянников, Г. П. Кочанов, А. И. Ситников, Г. Ю. Юрков, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 1. – С. 97-100. ядро РИНЦ
17. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридации циркония / С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, Д. В. Просвирнин, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – С. 1635-1639. – DOI 10.7868/S0044457X16120163. ядро РИНЦ (переводная версия: Structural and phase transformations and hardness of ceramics produced by high-temperature zirconium nitriding / S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, D. V. Prosvirnin, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61. – No. 12. – P. 1573-1577. – DOI 10.1134/S0036023616120160. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
18. Кинетика высокотемпературной нитридации титана / И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, В. Ю. Зуфман, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, С. В. Канькин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1306-1310. – DOI 10.7868/S0002337X16120058. ядро РИНЦ (переводная версия: High-temperature titanium nitridation kinetics / I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, V. Y. Zufman, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, S. V. Kannykin ,

A. S. Chernyavskii, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – No. 12. – P. 1230-1234. – DOI 10.1134/S0020168516120050. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

19. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. Н. Нечаев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1311-1315. – DOI 10.7868/S0002337X1612006X. ядро РИНЦ (переводная версия: Stability of the structure of compact zirconium nitride ceramics to irradiation with high-energy xenon ions / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, A. N. Nechaev, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – No. 12. – P. 1235-1239. – DOI 10.1134/S0020168516120062. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

20. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридации / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, В. Ю. Зуфман, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 609-611. – DOI 10.7868/S0002337X16060075. ядро РИНЦ (переводная версия: Kinetics of zirconium saturation with nitrogen during high-temperature nitridation / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, V. Y. Zufman, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 558-560. – DOI 10.1134/S0020168516060078. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

21. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами / А. И. Огарков, С. В. Шевцов, К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 612-616. – DOI 10.7868/S0002337X16060117. ядро РИНЦ (переводная версия: Irradiation of titanium, zirconium, and hafnium nitrides with high-energy ions / A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 561-565. – DOI 10.1134/S002016851606011X. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

22. Природа структурной неоднородности керамики, образующейся в процессе нитридации циркония / С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 651-655. – DOI 10.7868/S0002337X16060130. ядро РИНЦ (переводная версия: The nature of structural inhomogeneity in ceramics produced by zirconium nitridation / S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 600-603. – DOI 10.1134/S0020168516060133. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

23. Высокотемпературное окисление никеля в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Перспективные материалы*. – 2016. – № 12. – С. 58-64. ядро РИНЦ (переводная версия: High-temperature oxidation of nickel using oxidative constructing approach / V. Yu. Zufman, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, N. A. Ovsyannikov, N. N. Dergunova, S. K. Rodionova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – Vol. 8. – No. 2. – P. 344-347. – DOI 10.1134/S2075113317020253. ядро РИНЦ, Scopus, Q3)

24. Создание керамических композитов методом высокотемпературного окисления сплавов железа и никеля в рамках подхода окислительного конструирования / И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, А. А. Коновалов, С. В. Шевцов, Т. Н. Пенкина, Е. Н. Самойлов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // *Перспективные материалы*. – 2017. – № 12. – С. 66-74. ядро РИНЦ (переводная версия: Creation of ceramic composites by high temperature oxidation of iron and nickel alloys using oxidative constructing approach / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko, A. A. Konovalov, S. V. Shevtsov, T. N. Penkina, E. N. Samoilov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – Vol. 9. – No. 2. – P. 351-356. – DOI 10.1134/S2075113318020156. ядро РИНЦ, Scopus, Q2)

25. Высокотемпературное окисление железа в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А.

Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2017. – № 2. – С. 66-71. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: High-temperature iron oxidation within the oxidative development approach / V. Y. Zufman, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, N. N. Ovsyannikov, N. N. Dergunova, S. K. Rodionova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – Vol. 8. – No. 5. – P. 772-775. – DOI 10.1134/S2075113317050306. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Q3})

26. Высокотемпературное окисление меди в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 3. – С. 86-91. ^{ядро РИНЦ}

27. Структура керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации гафниевого фольги / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, С. В. Канныкин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 422-426. – DOI 10.7868/S0002337X17040108. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Structure of ceramics produced through high-temperature nitridation of hafnium foil / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, s. v. Kannykin, , **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53. – No. 4. – P. 424-428. – DOI 10.1134/S0020168517040100. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

28. Development of a fuel element on the basis of the composition (Zr, U)N for a high-temperature reactor / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. A. Ashmarin, A. V. Tennishev, T. Yu. Kolomiets, E. A. Shokodko, A. A. Chesnokov, D. P. Shornikov, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – 012075. – DOI 10.1088/1742-6596/1134/1/012075. ^{ядро РИНЦ, Scopus}

29. Physico-chemical fundamentals for high-temperature single-stage synthesis of compact ceramics based on zirconium nitride / A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, I. A. Kovalev, S. V. Kannykin, A. A. Ashmarin, A. V. Shokodko, D. V. Prosvirnin, A. A. Konovalov, E. A. Shokodko, A. A. Chesnokov, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, V. M. Ievlev, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – 012076. – DOI 10.1088/1742-6596/1134/1/012076. ^{ядро РИНЦ, Scopus}

30. New hierarchical titania-based structures for photocatalysis / I. A. Kovalev, , A. A. Petrov, O. A. Ibragimova, A. V. Shokodko, **A. S. Chernyavskii**, E. A. Goodilin, K. A. Solntsev, A. B. Tarasov // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28. – No. 5. – P. 541-542. – DOI 10.1016/j.mencom.2018.09.031. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2}

31. Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридации титановой фольги / С. В. Шевцов, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Канныкин, Д. В. Просвирнин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 3. – С. 311-316. – DOI 10.7868/S0002337X18030144. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of titanium foil / S. V. Shevtsov, I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, S. V. Kannykin, D. V. Prosvirnin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – No. 3. – P. 295-300. – DOI 10.1134/S0020168518030135. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

32. Фазовые превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида циркония / И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, А. А. Коновалов, С. В. Канныкин, А. А. Ашмарин, Т. Ю. Коломиец, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 7. – С. 769-774. – DOI 10.1134/S0002337X1907008X. ^{ядро РИНЦ} (переводная версия: Phase transformations in the surface layer of compact zirconium nitride-based ceramics / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, A. A. Konovalov, S. V. Kannykin, A. A. Ashmarin, T. Yu. Kolomiets, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev, // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 7. – P. 724-729. – DOI 10.1134/S0020168519070082. ^{ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2})

33. Структурные и фазовые превращения в компактной керамике на основе нитрида титана в процессе высокотемпературного нагрева в газовых средах / И. А. Ковалев, А. И. Огарков, А. В.

Шокодько, С. В. Шевцов, А. А. Коновалов, С. В. Канныкин, А. А. Ашмарин, Г. П. Кочанов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 8. – С. 903-907. – DOI 10.1134/S0002337X19070091. ядро РИНЦ (переводная версия: Structural and phase transformations in compact titanium nitride-based ceramics during high-temperature heating in gaseous media / I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, A. V. Shokodko, S. V. Shevtsov, A. A. Konovalov, S. V. Kannykin, A. A. Ashmarin, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 8. – P. 851-855. – DOI 10.1134/S0020168519070094. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)

34. Микроструктура керамики, полученной в процессе высокотемпературного окисления титановой фольги в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, А. В. Шокодько, Г. П. Кочанов, Т. Н. Пенкина, А. А. Фомина, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 1. – С. 65-72. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-1-65-72. ядро РИНЦ

35. Особенности микроструктуры монокристаллического титана после длительного окисления при температуре 875 °С / С. В. Шевцов, В. Ю. Зуфман, И. А. Ковалев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 2. – С. 61-67. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-2-61-67. ядро РИНЦ

36. Исследование газонасыщения титана и особенности формирования керамического слоя в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, А. В. Шокодько, И. А. Ковалев, А. А. Ашмарин, А. И. Огарков, Н. А. Овсянников, А. А. Климов, С. Н. Климаев, Г. П. Кочанов, Е. А. Шокодько, А. А. Чесноков, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 5. – С. 61-69. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-5-61-69. ядро РИНЦ (переводная версия: Research of titanium saturation with gas and feature of ceramic layer formation using the oxidative constructing approach / V. Yu. Zufman, A. V. Shokodko, I. A. Kovalev, A. A. Ashmarin, A. I. Ogarkov, N. A. Ovsyannikov, A. A. Klimov, S. N. Klimaev, G. P. Kochanov, E. A. Shokodko, A. A. Chesnokov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – No. 5. – P. 1171-1176. – DOI 10.1134/S2075113319050381. ядро РИНЦ, Scopus, Q2)

37. Synthesis of ceramics based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / **A. S. Chernyavskii** // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 13. – P. 1303-1327. – DOI 10.1134/S0020168519130016. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2

38. Distribution of impurities in ceramics based on zirconium nitride obtained using the oxidative constructing approach / I. A. Kovalev, S. V. Shevtsov, K. G. Vorkachev, A. A. Ashmarin, A. V. Shokodko, A. I. Ogarkov, N. A. Ovsyannikov, G. P. Kochanov, A. V. Tenishev, V. N. Kazakova, D. P. Shornikov, E. A. Shokodko, S. S. Strelnikova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 848. – 012062. – DOI 10.1088/1757-899X/848/1/012062. ядро РИНЦ, Scopus

39. Structure and strength characteristics of rutile ceramics obtained with the approach of oxidative constructing / I. A. Kovalev, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. V. Shokodko, V. Yu. Zufman, G. P. Kochanov, E. A. Shokodko, S. S. Strelnikova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. Vol. 1758. – 012018. – DOI 10.1088/1742-6596/1758/1/012018. ядро РИНЦ, Scopus

ПАТЕНТНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 045, 628. – 2000.

2. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano // Pat. USA No. 6, 051, 203. – 2000.

3. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 071, 590. – 2000.

4. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 077, 370. – 2000.

5. Methods of making sintered metal oxide articles / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 461, 562. – 2002.

6. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К. Б. Кузнецов, К. А. Солнцев, **А. С. Чернявский** // Патент на изобретение RU 2 337 058 C2. – 2008.

7. Покрытие на имплант из титана и его сплавов и способ его приготовления / К. А. Солнцев, Е. А. Дробаха, Г. С. Дробаха, **А. С. Чернявский** // Патент на изобретение RU 2 502 526 C1. – 2013.

8. Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. Б. Тарасов, А. В. Шокодько, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Патент на изобретение RU 2 678 206 C1. – 2019.

9. Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования. И. А. Ковалев, Г. П. Кочанов, И. Д. Рубцов, А. И. Шокодько, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев. // Патент на изобретение RU 2 783 871 C1. – 2021

10. Способ получения светопоглощающей керамики / А. И. Ситников, Д. А. Иванов, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев // Патент на изобретение RU 2 759 827 C1. – 2022

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием / А. С. Чернявский // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва. – 2011.

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием / А. С. Чернявский // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва. – 2011.

Технологический регламент изготовления керамических материалов на основе оксидов металлов титана, железа, меди, никеля, алюминия и сплавов на их основе (TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, NiO , Al_2O_3 , MgAlO_2 , FeNiO_2).

Технологический регламент изготовления керамических материалов на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана (TiN , ZrN , HfN) и подгруппы ванадия (VN , NbN , TaN)

Акт о внедрении результатов диссертационной работы Чернявского А.С. на тему «Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлических заготовок заданной формы», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук