



Применение политетрафторэтилена в азидном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсной смеси керамических порошков TiN–SiC

И. А. Уварова¹, А. П. Амосов¹✉, Ю. В. Титова¹, А. А. Ермошкин²

¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² ООО «ИТ-Сервис»

Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, 52/55

✉ egundor@yandex.ru

Аннотация. Карбид кремния (SiC) и нитрид титана (TiN) относятся к широко используемым неоксидным керамическим материалам с малой плотностью и высокими значениями температуры плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости. Однако керамика из однофазного карбида кремния имеет ряд недостатков, препятствующих ее более широкому применению. Наиболее важная причина создания композиционной керамики TiN–SiC заключается в добавлении электропроводной фазы TiN в неэлектропроводную фазу карбида кремния для существенного снижения его высокого удельного электрического сопротивления с улучшением при этом спекаемости, физических и механических свойств композиционной керамики на основе SiC. Работа посвящена усовершенствованию простого энергосберегающего метода азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиций высокодисперсных (<1 мкм) порошков TiN–SiC из смесей исходных порошковых реагентов (шихт) азиды натрия (NaN₃), титана, кремния и углерода за счет использования активирующей и карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ). Эти шихты в насыпном и прессованном виде сжигались в реакторе с давлением газообразного азота 3 МПа. Измерялись максимальное давление и выход твердых продуктов горения. С применением сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определялись морфология и фазовый состав продуктов горения. Использование добавки ПТФЭ позволило устранить недостатки традиционного азидного СВС композиций TiN–SiC с применением галлоидных солей (NH₄)₂TiF₆, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆. При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков TiN–SiC их фазовый состав стал значительно ближе к теоретическому составу, существенно увеличилось содержание карбида кремния в синтезированном продукте TiN–SiC при уменьшении содержания или полном устранении примеси побочной фазы нитрида кремния Si₃N₄.

Ключевые слова: нитрид титана, карбид кремния, композиции порошков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, политетрафторэтилен, продукты горения, состав, структура

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00680.

Для цитирования: Уварова И.А., Амосов А.П., Титова Ю.В., Ермошкин А.А. Применение политетрафторэтилена в азидном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсной смеси керамических порошков TiN–SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(5):36–50.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-36-50>

Polytetrafluoroethylene-activated azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed TiN–SiC powder composition

I. A. Uvarova¹, A. P. Amosov¹ , Yu. V. Titova¹, A. A. Ermoshkin²

¹Samara State Technical University

244 Molodogvardeiskaya Str., Samara 443100, Russia

²IT-Service LLC

52/55 Ulyanovskaya/Yarmarochnaya Str., Samara 443001, Russia

 egundor@yandex.ru

Abstract. Silicon carbide (SiC) and titanium nitride (TiN) are widely used non-oxide ceramics characterized by low density and high melting point, hardness, wear resistance, high-temperature strength, and corrosion resistance. However, single-phase silicon carbide ceramics have a number of drawbacks that limit their wider application. The main reason for developing TiN–SiC composite ceramics lies in the introduction of an electrically conductive TiN phase into the electrically non-conductive silicon carbide phase, which makes it possible to significantly reduce the high specific electrical resistivity of SiC while improving the sinterability, as well as the physical and mechanical properties of SiC-based composite ceramics. This study focuses on improving a simple and energy-efficient method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for producing highly dispersed ($<1\ \mu\text{m}$) TiN–SiC powder compositions from charge mixtures consisting of sodium azide (NaN_3), titanium, silicon, and carbon powders, through the use of powdered polytetrafluoroethylene (PTFE) as an activating and carbiding additive. The bulk and pressed charges were combusted in a reactor under a nitrogen pressure of 3 MPa. The maximum pressure and the yield of solid combustion products were measured. The morphology and phase composition of the combustion products were determined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The use of the PTFE additive eliminated the shortcomings of the traditional azide SHS of TiN–SiC compositions involving halide salts ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 , and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). While maintaining the high dispersity of the synthesized TiN–SiC powder compositions, their phase composition became much closer to the theoretical one: the silicon carbide content in the synthesized TiN–SiC product increased substantially, while the amount of the secondary phase of silicon nitride (Si_3N_4) decreased or was completely eliminated.

Keywords: titanium nitride, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), sodium azide, polytetrafluoroethylene (PTFE), combustion products, composition, structure

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation under grant No. 23-29-00680.

For citation: Uvarova I.A., Amosov A.P., Titova Yu.V., Ermoshkin A.A. Polytetrafluoroethylene-activated azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed TiN–SiC powder composition. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):36–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-36-50>

Введение

Карбид кремния (SiC) относится к наиболее широко применяемым неоксидным керамическим материалам благодаря малой плотности ($3100\ \text{кг/м}^3$) и высоким значениям таких характеристик, как температура плавления (тугоплавкость), твердость, износостойкость, теплопроводность, термостабильность размеров, жаропрочность, жаростойкость, коррозионная стойкость. В результате область его использования расширяется от традиционных применений: материалы абразивных и режущих инструментов, механических уплотнений, дисковых тормозов, компонентов турбин, носителей катализаторов, нагревательных элементов, источников углерода и кремния для производства стали, фильтров для расплавленных металлов и газов, литейных тиглей – до более современных применений: композитная броня для защиты военной техники и в противоположных жиле-

тах, детали для обработки полупроводников, материалы зеркал астрономических телескопов и других оптических систем, матрицы для частиц ядерного топлива и их оболочки, силовые электронные устройства [1; 2].

Однако керамика из однофазного карбида кремния имеет ряд недостатков, препятствующих его использованию [3]. Во-первых, это сравнительно низкие значения прочности при изгибе (в среднем $450\ \text{МПа}$) и вязкости разрушения ($2,8\ \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), что делает карбид кремния хрупким при ударных нагрузках. Существует мнение, что повышение ударной прочности позволило бы карбиду кремния конкурировать с конструкционными материалами на основе нитрида кремния, которые имеют хорошую прочность при изгибе (на уровне $750\ \text{МПа}$) и сравнительно высокую вязкость разрушения (в среднем $5,3\ \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) [4; 5]. Во-вторых, тугоплавкость карбида кремния (температуры плавления $2730\text{--}2830\ ^\circ\text{C}$ с разложением),

обусловленная сильными ковалентными связями его атомов с низкой способностью их к самодиффузии, приводит к низкой спекаемости карбида кремния из порошков и необходимости применения очень высоких температур (от 2100 до 2200 °С) при твердофазном спекании без давления, что сопровождается более грубой микроструктурой и ухудшением механических свойств [4; 6]. В-третьих, высокое удельное электрическое сопротивление карбида кремния (10^6 – 10^{11} Ом·см), который является полупроводником, делает невозможным изготовление из него деталей сложной формы с помощью недорогого метода электроэрозионной обработки вместо механической обработки высокотвердого (20–30 ГПа) карбида кремния с использованием дорогого алмазного инструмента, что также ограничивает применение SiC [4; 7]. Кроме этого, при использовании керамики SiC в торцевых механических уплотнениях пар трения удельное электрическое сопротивление керамики должно быть менее 10^3 Ом·см для предупреждения накопления трибоэлектрического заряда, который образуется при трении торцов в процессе эксплуатации и может вызвать электрохимическую коррозию [8].

К настоящему времени предпринято много усилий для устранения перечисленных недостатков однофазной керамики SiC путем введения добавок вторичных фаз, применения различных технологий обработки и спекания, использования порошков исходного карбида кремния различных политипов (модификаций α -SiC и β -SiC) и их дисперсности, применения других подходов [1–9]. В итоге лучшим решением признано использование добавок вторичных фаз, т.е. переход от однофазной керамики SiC к композиционным керамическим материалам на основе SiC, так как неоднократно доказано, что применение оксидных, карбидных, боридных и нитридных добавок приводит к улучшению спекаемости, физических и механических свойств керамики на основе SiC [6; 9].

Двумя основными методами спекания керамики SiC, основанными на использовании добавок, являются твердофазное спекание и жидкофазное спекание. Для твердофазного спекания требуются добавки, которые снижают энергетический уровень SiC и уплотняют его [6]. Углерод, бор, алюминий, карбид титана (TiC), карбид бора (B_4C) и диборид титана (TiB_2) являются одними из наиболее известных добавок в этой системе [8–13]. Но даже при использовании этих добавок температура спекания по-прежнему высока, а уплотнение SiC остается сложной задачей [6; 9]. Кроме того, например, керамика SiC с добавлением углерода/графена не подходит для изготовления деталей для обработки полупроводников из-за вредного воздействия углерода

на последующую обработку деталей методом химического вакуумного осаждения, а добавки алюминия могут попасть в готовые полупроводниковые изделия и ухудшить их эксплуатационные характеристики [7].

Жидкофазное спекание – наиболее часто используемый метод изготовления деталей из SiC. Наличие жидкой фазы ускоряет массообмен, а также сокращает время и снижает температуру спекания до уровня $t = 1800$ – 1900 °С [4; 6]. Конечный продукт обычно имеет однородную структуру и мелкозернистость, а его физические и механические свойства вполне приемлемы. Наиболее распространенной добавкой в этой системе является смесь оксидов алюминия и иттрия ($5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$), при использовании которой образуется расплавленная фаза иттрий-алюминиевого граната YAG ($Al_5Y_3O_{12}$), улучшающая спекаемость и снижающая температуру спекания. В конечном итоге образование фазы YAG увеличивает плотность, а также улучшает механические свойства керамики на основе SiC за счет таких механизмов упрочнения, как отклонение трещины, образование мостиков между трещинами, фазовое превращение, укрепление границ зерен и изменение механизма разрушения с межзеренного на трансзеренный [6]. В последние годы в дополнение к смеси оксидов Al_2O_3 – Y_2O_3 стали применяться другие добавки для дальнейшего улучшения механических и физических свойств, а также микроструктуры керамики на основе карбида кремния: MgO, CaO, TiO_2 , La_2O_3 и SiO_2 из группы оксидов, TiC из карбидов, TiB_2 и ZrB_2 из боридов, AlN и TiN из нитридов [4; 6; 9]. Каждая из этих добавок придает керамике SiC особые свойства, а их использование в основном подавляет рост зерен матрицы, улучшает физико-механические свойства, активизирует механизмы повышения вязкости разрушения.

Одним из перспективных направлений изготовления керамики SiC, пригодной для электроэрозионной обработки, является легирование кристаллической решетки SiC атомами азота (N-легирование) [7]. За счет N-легирования с помощью жидкой фазы удельное электрическое сопротивление спеченной SiC-керамики может быть снижено на 10 порядков ($10^8 \rightarrow 10^{-2}$ Ом·см) [14]. N-легирование может быть осуществлено как путем спекания в газообразном азоте, так и путем использования добавок нитридов в качестве источника атомов азота. Газообразный N_2 препятствует массопереносу и приводит к низкой плотности спеченной керамики SiC [15], поэтому более перспективно применение добавок нитридных фаз. При этом надо учесть, что, например, добавление 1 мас. % AlN снижает электрическое сопротивление керамики SiC на 4 порядка – с $1,7 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^1$ Ом·см, однако приводит к появлению нежелательных примесей алюминия в керамике SiC [16]. В то же время добавление 50 об. % TiN уменьшает

удельное электрическое сопротивление на 9 порядков – с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) до $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см в композите SiC–50 об. % TiN благодаря совместному благоприятному действию эффекта N-легирования и электропроводящих границ зерен TiN [4; 17].

В связи с изложенным подробнее остановимся на использовании добавки порошка нитрида титана TiN, т.е. рассмотрим керамические композиты TiN–SiC. Подобно карбиду кремния, нитрид титана имеет высокую температуру плавления (2950 °C), хорошую коррозионную стойкость, довольно высокую твердость (20 ГПа), однако коренным образом отличается от SiC малым удельным электрическим сопротивлением ($22 \cdot 10^{-6}$ Ом·см) [18]. Последнее отличие и предопределило главный интерес в применении электропроводной керамической фазы TiN в качестве добавки в неэлектропроводную керамическую фазу карбида кремния – существенно снизить его высокое удельное электрическое сопротивление 10^6 – 10^{11} Ом·см до уровня менее 10^3 Ом·см, улучшив при этом спекаемость, физические и механические свойства керамики на основе SiC [6; 7; 9].

Одни из первых работ в этом направлении были посвящены исследованию влияния добавки нанопорошка TiN на характеристики спекания, микроструктуру и механические свойства керамики из карбида кремния [19; 20]. Смесь порошков α -SiC (размер частиц 0,5–1,0 мкм) в качестве матрицы, от 0 до 15 мас. % наночастиц TiN (средний размер частиц 20 нм) в роли упрочняющей фазы и 10 мас. % ($5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) в качестве спекающих добавок прессовалась методом холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа в прямоугольные образцы и жидкофазно спекалась при $t = 1950$ °C ($\tau = 15$ мин), а затем при $t = 1850$ °C ($\tau = 1$ ч) [19]. Было показано, что добавление наночастиц TiN замедляет рост зерен керамики, а реакции TiN с SiC и Al_2O_3 с образованием новых фаз TiC и AlN в определенном диапазоне добавки улучшают свойства керамики из карбида кремния. Содержание 5 мас. % нано-TiN приводит к наиболее однородной микроструктуре, наиболее высокой плотности и прочности при изгибе 686 МПа. Положительное влияние добавки нанопорошка TiN было показано также и в работе [20] на примере керамики на основе SiC, изготовленной методом спекания без давления. Введение наночастиц TiN привело к повышению твердости по Виккерсу с 18,19 до 26,65 ГПа, прочность при изгибе варьировалась от 416 до 1122,81 МПа, а наивысшее значение трещиностойкости составило $8,69 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Однако в последующих работах было отмечено, что применение нанопорошков при изготовлении керамики на основе карбида кремния усложняет процесс изготовления и удорожает стоимость этой

керамики из-за высокой цены исходных нанопорошков [4; 13; 21], поэтому стали проводиться исследования с использованием более крупных и дешевых высокодисперсных порошков TiN с размером частиц до 1 мкм. Образцы керамики на основе SiC изготавливались методом горячего прессования при температуре 2000 °C ($\tau = 3$ ч) и давлении газа азота 40 МПа из смеси порошков β -SiC (~0,5 мкм) и 2 или 4 об. % TiN (~1,0 мкм), а также спекающей добавки 2 об. % Y_2O_3 [21]. При исследовании фазового состава и структуры спеченных образцов были обнаружены в основном зерна β -SiC и следы кластеров α -SiC и Ti_2CN между зернами β -SiC. Высокопроводящие кластеры *in situ* образовавшейся фазы Ti_2CN способствовали существенному снижению удельного электрического сопротивления образцов SiC до $2,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 2 и 4 об. % TiN соответственно. В другой работе этих же авторов [17] содержание добавки TiN в смеси тех же самых порошков было увеличено (0, 3, 12, 20 и 25 об. %) и спекание было произведено без приложения давления при $t = 1950$ °C в атмосфере азота. Также все образцы керамических композитов были спечены до плотности ≥ 98 % от теоретической, а их удельное электрическое сопротивление уменьшалось с повышением исходного содержания TiN и достигало минимальной величины $8,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 25 об. % TiN. Высокая электропроводность композитов была обусловлена *in situ* синтезом электропроводящей фазы Ti_2CN и ростом зерен SiC, легированных N, в процессе спекания без давления. Прочность при изгибе, вязкость разрушения и твердость по Виккерсу композита, изготовленного с 25 об. % TiN, составили 430 МПа, $4,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и 23,1 ГПа соответственно при комнатной температуре.

В работе [4] методом горячего прессования при $t = 1900$ °C изготавливались керамические композиты на основе SiC (~0,7 мкм) с еще большим различным содержанием TiN (0–50 мас. %, 0,8–1,2 мкм) с использованием добавок для спекания Al_2O_3 и Y_2O_3 . При этом была достигнута плотность образцов композитов более 98 % от теоретической плотности. Удельное электрическое сопротивление уменьшалось с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) по мере увеличения доли TiN и выходило на плато уровня $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 40–50 мас. % TiN. Прочность при изгибе при этом постепенно увеличивалась с повышением содержания TiN и достигала максимального значения 921 МПа при 40 мас. % TiN по сравнению с 616 МПа для исходного SiC (0 % TiN).

Другие результаты по применению добавки TiN были получены при изготовлении керамики на основе SiC методом твердофазного спекания без давления в графитовой печи сопротивления при

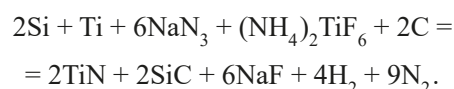
значительно более высокой температуре 2100 °C в течение 2 ч в потоке газа аргона из предварительно спрессованных смесей порошков α -SiC (~0,5 мкм) + (1÷10) мас. % TiN (~1 мкм) + 2,5 % C + 0,7 % B₄C (~0,5 мкм) [7]. Содержание TiN до 1 мас. % приводило к относительной плотности >97 %, тогда как при дальнейшем увеличении доли нитрида наблюдались большие остаточные поры и очень низкая относительная плотность. Например, относительная плотность резко снижалась до 60 % при содержании нитрида ≥5 мас. %, предположительно, из-за вредного действия повышенного газовыделения N₂ при разложении нитрида титана. N-легирование, полученное из TiN, привело к уменьшению удельного электрического сопротивления всего на один порядок – до значения 9,0·10⁶ Ом·см при содержании TiN, составляющем 1 мас. %.

Таким образом, результаты по применению добавки TiN при изготовлении керамики на основе SiC зависят от метода изготовления этой керамики, состава смесей исходных порошков и количества добавки TiN. Положительные результаты по существенному снижению удельного электрического сопротивления SiC и повышению механических свойств были получены при использовании методов горячего прессования и спекания без давления в атмосфере азота при температуре не выше 2000 °C из смесей высокодисперсных порошков SiC и TiN с размером частиц не более 1–2 мкм со спекающими добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ при содержании порошка TiN от 1 до 50 мас. %.

В приведенных выше работах для получения керамических композитов SiC–TiN использовался самый простой и распространенный *ex situ* подход, заключающийся в механическом смешивании готовых порошков SiC и TiN, их уплотнении и спекании. Однако, во-первых, готовые высокодисперсные керамические порошки дороги – например, в промышленных масштабах высокодисперсные порошки TiN получают на сложном оборудовании энергоемкими методами плазмохимического синтеза и осаждения из газовой фазы восстановлением паров четыреххлористого титана аммиаком при $t = 900\div1000$ °C [22; 23]. Во-вторых, исходные высокодисперсные порошки очень трудно смешать механически до состояния однородной смеси из-за склонности их частиц образовывать прочные агломераты, которые трудно разрушить при смешивании. В связи с этим для получения композитов SiC–TiN из высокодисперсных порошков предпочтителен *in situ* подход, заключающийся в химическом синтезе частиц порошковых компонентов SiC и TiN в объеме композита из смеси исходных, гораздо более дешевых реагентов при хорошем перемешивании синтезированных частиц [24–26]. Ради справедливости необходимо отметить, что пока

in situ методы используются для изготовления композиционных высокодисперсных порошков в лабораторных условиях и не применяются в промышленном производстве, где по-прежнему производят только монофазные керамические порошки, а композитные керамические порошки получают традиционным *ex situ* подходом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков [25; 26]. Тем не менее *in situ* химические методы синтеза композитных высокодисперсных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные композитные высокодисперсные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики [25; 26].

Среди *in situ* методов химического синтеза высокодисперсных керамических порошков и их композиций выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на горении смесей недорогих исходных реагентов [27–29]. В работе [29] представлены полученные ранее при участии авторов настоящей статьи результаты исследования применения такой разновидности СВС, как азидный СВС, в системах Si–Ti–C–NaN₃–галоидная соль с использованием порошков кремния (Si), титана (Ti), технического углерода (C), азид натрия (NaN₃) как азотирующего реагента и галоидных солей (NH₄)₂TiF₆, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆ в качестве активирующей газифицирующейся добавки. Для получения композиций высокодисперсных порошков TiN–SiC с 5 мольными соотношениями целевых фаз TiN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 были составлены соответствующие стехиометрические уравнения вида



Из 15 стехиометрических уравнений здесь для краткости показано только одно уравнение с использованием галоидной соли (NH₄)₂TiF₆ для мольного соотношения целевых фаз TiN:SiC = 1:1. Смеси исходных реагентов (шихты), соответствующие этим 15 стехиометрическим уравнениям, сжигались в насыпном виде в реакторе азидного СВС с давлением газообразного азота в нем 4 МПа. Охлажденный продукт горения извлекался из реактора, разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывался водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). В большинстве случаев продукт горения представлял собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде смеси

субмикронных (0,1–1,0 мкм) частиц равноосной формы и волокон. Фазовый состав промытых продуктов горения представлен в табл. 1 в сравнении с теоретическим составом композиций целевых фаз TiN–SiC при разных мольных соотношениях этих фаз согласно этим 15 стехиометрическим уравнениям.

Как видно из табл. 1, фазовые составы синтезированных композиций существенно отличались от расчетных теоретических составов композиций TiN–SiC значительно меньшей долей карбида кремния или его отсутствием совсем (от 0 до 49,4 мас. % SiC вместо 13,9–72,1 мас. % согласно стехиометрическим уравнениям), а также наличием большого количества примеси побочной фазы нитрида кремния (от 12,3 до 54,2 мас. %) модификаций α и β , отсутствующих в теоретическом составе композиций TiN–SiC. Особенно мало образовывалось SiC или не образовывалось вовсе при использовании галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Следует также отметить наличие в полученном продукте азидного CBC сравнительно небольшого количества примесей свободных кремния и углерода (не более 1,4 мас. %) или полное отсутствие этих примесей.

Как также показано в работе [29], при применении традиционного подхода азидного CBC с использова-

нием активирующих добавок газифицирующихся галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F для получения другой композиции высокодисперсных порошков AlN–SiC возникают аналогичные проблемы по несоответствию экспериментального состава продуктов азидного CBC теоретическому расчетному составу согласно стехиометрическим уравнениям для мольных соотношений целевых фаз AlN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4. Содержание экспериментально полученной целевой фазы SiC было в среднем в 2 раза меньше теоретического значения, и в значительных количествах присутствовала нежелательная побочная фаза нитрида кремния Si_3N_4 . Эти проблемы были решены недавно в нашей работе [30] за счет применения в азидном CBC композиции порошков AlN–SiC в качестве активирующей карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ вместо указанных выше добавок галоидных солей. Частичная замена 0,1 мол. углерода на 0,05 мол. ПТФЭ в составе карбидизирующей смеси $0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4$ с использованием азид натрия в роли активирующей азотирующей добавки в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, привела к тому, что при сохранении высокой дисперсности

Таблица 1. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного CBC композиции TiN–SiC [29]

Table 1. Theoretical and experimental phase composition of washed solid products of azide SHS of the TiN–SiC composition [29]

TiN:SiC (моль)	Содержание, мас. %							
	Теория		Эксперимент					
	TiN	SiC	TiN	SiC	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Si	C
Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$								
4:1	86,1	13,9	87,7	—	5,6	6,7	—	—
2:1	75,6	24,4	80,0	—	14,0	6,0	—	—
1:1	60,7	39,3	45,8	—	49,8	4,4	—	—
1:2	43,6	56,4	41,2	6,4	43,9	7,6	0,9	—
1:4	27,9	72,1	28,8	19,9	42,5	7,4	1,4	—
Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$								
4:1	86,1	13,9	61,0	4,0	27,0	7,0	1,0	—
2:1	75,6	24,4	71,0	—	18,0	9,0	1,2	0,8
1:1	60,7	39,3	54,7	16,0	17,4	11,9	—	—
1:2	43,6	56,4	40,0	31,0	19,0	9,0	1,0	—
1:4	27,9	72,1	24,2	49,4	21,1	5,0	0,3	—
Галоидная соль Na_2SiF_6								
4:1	86,1	13,9	76,0	—	19,0	5,0	—	—
2:1	75,6	24,4	64,0	10,0	17,0	9,0	—	—
1:1	60,7	39,3	54,0	20,0	15,0	11,0	—	—
1:2	43,6	56,4	42,0	34,0	16,0	8,0	—	—
1:4	27,9	72,1	23,0	49,0	21,0	6,0	1,0	—

синтезированных композиций порошков AlN–SiC их фазовый состав, особенно при использовании пресованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, существенно выросло содержание фазы SiC, исчезли нежелательные побочные фазы нитрида кремния.

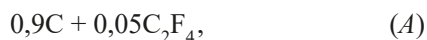
Аналогичный подход с частичной заменой 0,3 мол. углерода на 0,15 мол. ПТФЭ в составе карбидизирующей смеси $0,7C + 0,15C_2F_4$ был применен в другой нашей недавно опубликованной работе [31] для получения методом азидного СВС высокодисперсных композиций порошков Si_3N_4 –SiC с фазовым составом, близким к задаваемому теоретическому составу.

С учетом этих результатов, в настоящей работе с целью приближения состава синтезированной высокодисперсной смеси порошков TiN–SiC к теоретическому составу за счет увеличения содержания фазы карбида кремния и удаления нежелательной побочной фазы нитрида кремния аналогично вместо добавок галоидных солей был использован прием по частичной замене углерода на ПТФЭ в составе исходной смеси реагентов азидного СВС и проведено исследование продуктов горения системы Si–Ti–NaN₃–C–C₂F₄.

Методика исследований

Для исследования использовались следующие исходные реагенты (здесь и далее – мас. %): порошок кремния марки Кр00 (содержание основного вещества $\geq 99,9\%$, средний размер частиц $d = 40$ мкм); порошок титана марки ПТОМ-1 (98,0 %, $d = 30$ мкм); порошок азид натрия классификации «Ч» ($\geq 98,71\%$, $d = 100$ мкм), политетрафторэтилен марки ПН-40 ($\geq 99,0\%$, $d = 40$ мкм), технический углерод (сажа) марки П701 ($\geq 88,0\%$, $d = 70$ нм в виде агломератов до 1 мкм).

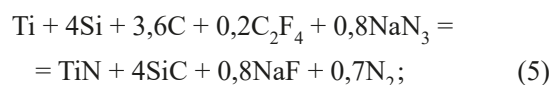
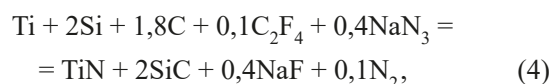
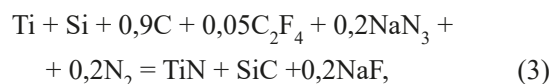
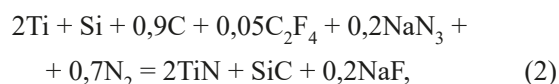
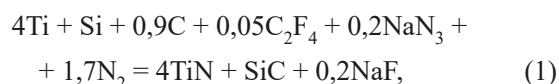
Как и в работах [30; 31], в соответствии с результатами работ [32; 33], для получения большого содержания SiC в синтезируемых здесь композитах TiN–SiC технический углерод частично замещался добавкой ПТФЭ в количестве 5, 10 и 15 %, что приводило к использованию карбидизирующих смесей технического углерода с ПТФЭ следующего состава, эквивалентных 1 молу карбидизирующего углерода:



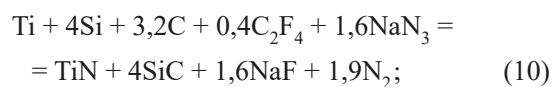
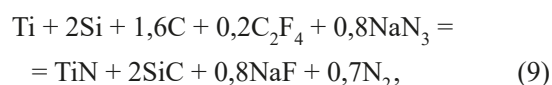
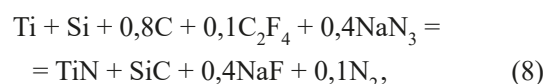
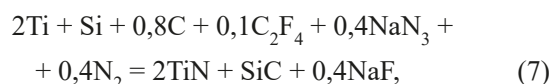
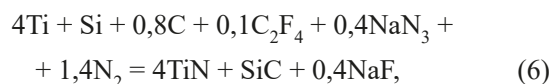
Азид натрия NaN₃ добавлялся в шихту в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и свя-

зывания фтора в водорастворимое соединение NaF, легко удаляемое из продукта азидного СВС водной промывкой. В результате стехиометрические уравнения азидного СВС смесей целевых фаз TiN–SiC для их 5 мольных соотношений (TiN:SiC = 4:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:4) с применением смесей (A)–(C) с ПТФЭ при сжигании в газообразном азоте получали следующий вид:

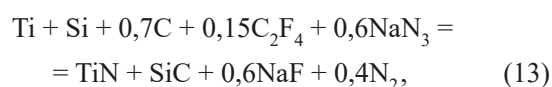
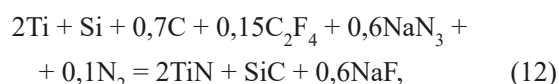
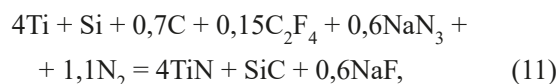
для карбидизирующей смеси (A):

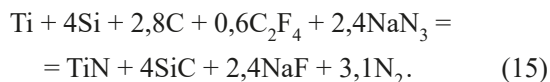
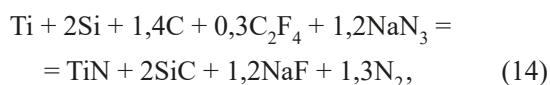


для карбидизирующей смеси (B):



для карбидизирующей смеси (C):





Смеси исходных реагентов уравнений (1)–(15) с массой от 23 до 37 г (в среднем 30 г) сжигали в реакторе азидного СВС объемом 4,5 л с начальным давлением газообразного азота в нем $P_0 = 3$ МПа как в насыпном виде в калковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм, так и в виде прессованных давлением 7 МПа брикетов диаметром 30 мм и высотой в среднем 22 мм. (Давление газообразного азота 3 МПа и давление прессования 7 МПа брикетов шихты диаметром 30 мм выбраны в соответствии с результатами работы [33], в которой было показано, что в этих условиях частичная замена углерода на ПТФЭ приводит к полному протеканию реакции карбидизации кремния и образованию частиц SiC со средним размером около 200 нм). Горение инициировали электрической вольфрамовой спиралью. Максимальное давление газа ($P_{\max}$) в реакторе во время горения фиксировали по манометру. Охлажденный продукт горения извлекали из реактора, разрушали до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывали водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). Высушенный отмытый продукт горения взвешивали и по разнице между массой шихты (m_0) и массой отмытого продукта (m_k) определяли потерю массы (Δm , %), которую трактовали как разброс части твердых продуктов синтеза за пределы объема шихты газами, интенсивно выделяющимися при горении. (Эта оценка разброса продуктов является приближенной, так как не учитывает образование NaF в продуктах, а также потребление или выделение газообразного азота в реакторе согласно уравнениям (1)–(15). Такая оценка использовалась в наших предыдущих работах [30; 31], поэтому сохраним ее и здесь для возможности сравнения результатов по разбросу продуктов. Обсуждение правомерности применения этой оценки продолжим ниже в следующих разделах настоящей статьи).

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе «HighScore Plus» с использованием базы кристаллографических данных COD-2024. Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили на

сканирующем электронном микроскопе JSM-6390A (Jeol, Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального определения максимального давления в реакторе ($P_{\max}$) и потери массы (Δm) исходных насыпных и прессованных порошковых смесей (шихт) реакций (1)–(15), а также фазовых составов промытых твердых продуктов реакций представлены в табл. 2 как средние значения из трех экспериментов для каждой шихты.

Из сравнения результатов экспериментального определения фазовых составов промытых твердых продуктов реакций азидного СВС композиций TiN–SiC в табл. 1 и 2 видно существенное различие этих данных. В табл. 2 показано, что частичное замещение технического углерода добавкой ПТФЭ приводит к синтезу значительного большего количества карбида кремния SiC (от 13 до 72 %), чем в случае использования галоидных солей (в табл. 1 от 0 до 49,4 % SiC). Если в табл. 1 видны случаи полного отсутствия SiC в продуктах синтеза (0 %), то в табл. 2 таких случаев нет. При этом особенно важно то, что в табл. 2 экспериментальное количество карбида кремния (от 13 до 72 %) очень близко к расчетному теоретическому содержанию (от 13,9 до 72,1 %). Такое же существенное отличие и в содержании побочной фазы нитрида кремния Si_3N_4 модификаций α и β . Если суммарное количество этих модификаций Si_3N_4 в табл. 1 может быть очень большим (от 12,3 до 54,2 %), то в табл. 2 оно значительно меньше (от 0 до 18 %), а в некоторых случаях отсутствует совсем (0 %), что соответствует расчетам по стехиометрическим уравнениям. В табл. 2 видно, что примесь углерода свободного (C) полностью отсутствует, а примесь свободного кремния (Si) в большинстве случаев или отсутствует, или составляет доли процента, и только в 4 случаях из 30 содержание Si находится в пределах от 1 до 3,3 %. Подводя итоги сравнения данных табл. 1 и 2, можно утверждать, что результаты табл. 2 по экспериментальному содержанию целевых фаз TiN и SiC в продуктах синтеза азидного СВС с применением ПТФЭ значительно лучше соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, чем результаты табл. 1 для традиционного азидного СВС с применением галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [29].

Но при этом в табл. 2 видны очень большие значения потери массы (разброса продуктов горения), особенно в случае применения насыпных шихт (от 42,0 до 88,7 %), и заметно меньшие их величины для прессованных шихт (от 17,7 до 77,5 %), в то время как при традиционном азидном СВС эти показатели

Таблица 2. Параметры горения шихт реакций (1)–(15) и теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов реакций для насыпных и прессованных шихт

Table 2. Combustion parameters of charge mixtures for reactions (1)–(15) and theoretical and experimental phase compositions of washed solid products for bulk and pressed charges

Уравнение реакции	TiN:SiC (моль)	$P_{\max}$, МПа	Δt , %	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %							
				Теория		Эксперимент					
				TiN	SiC	TiN	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si	Другое
Насыпные шихты											
Карбидизирующая смесь (A)											
(1)	4:1	5,33	73,5	86,1	13,9	71,3	13,0	—	—	—	15,7 Ti ₂ N
(2)	2:1	5,49	77,1	75,6	24,4	74,1	23,3	—	—	0,4	2,2 Ti
(3)	1:1	5,18	63,5	60,7	39,3	59,4	37,3	—	—	3,3	—
(4)	1:2	4,60	83,5	43,6	56,4	28,0	55,0	10,0	6,0	1,0	—
(5)	1:4	4,44	78,1	27,9	72,1	29,0	51,0	13,0	5,0	2,0	—
Карбидизирующая смесь (B)											
(6)	4:1	5,71	57,0	86,1	13,9	86,5	13,5	—	—	—	—
(7)	2:1	5,75	57,6	75,6	24,4	75,0	22,0	—	—	3,0	—
(8)	1:1	5,62	81,9	60,7	39,3	59,5	33,3	—	6,3	0,9	—
(9)	1:2	5,25	85,4	43,6	56,4	38,9	53,3	2,3	5,0	0,5	—
(10)	1:4	5,49	87,6	27,9	72,1	17,0	72,0	4,8	6,0	0,2	—
Карбидизирующая смесь (C)											
(11)	4:1	5,04	42,0	86,1	13,9	81,7	15,2	3,1	—	—	—
(12)	2:1	5,87	69,5	75,6	24,4	75,8	22,1	2,1	—	—	—
(13)	1:1	5,87	88,7	60,7	39,3	57,3	34,0	5,0	3,3	0,4	—
(14)	1:2	5,98	69,5	43,6	56,4	37,2	55,7	4,0	3,1	—	—
(15)	1:4	4,91	78,2	27,9	72,1	25,0	69,0	4,0	2,0	—	—
Прессованные шихты											
Карбидизирующая смесь (A)											
(1)	4:1	5,30	38,3	86,1	13,9	88,7	11,3	—	—	—	—
(2)	2:1	5,15	36,3	75,6	24,4	72,3	17,3	10,1	—	0,3	—
(3)	1:1	4,76	17,7	60,7	39,3	60,4	30,0	9,6	—	—	—
(4)	1:2	4,45	39,2	43,6	56,4	23,0	65,0	10,0	2,0	—	—
(5)	1:4	4,58	58,6	27,9	72,1	25,0	61,5	11,0	2,5	—	—
Карбидизирующая смесь (B)											
(6)	4:1	4,58	49,7	86,1	13,9	84,5	15,5	—	—	—	—
(7)	2:1	5,67	48,1	75,6	24,4	72,7	27,0	—	—	0,3	—
(8)	1:1	5,45	32,9	60,7	39,3	60,4	33,1	6,0	—	0,5	—
(9)	1:2	5,23	49,3	43,6	56,4	40,0	53,0	4,0	3,0	—	—
(10)	1:4	5,47	74,2	27,9	72,1	21,9	67,6	6,5	4,0	—	—
Карбидизирующая смесь (C)											
(11)	4:1	5,21	29,5	86,1	13,9	83,0	14,0	3,0	—	—	—
(12)	2:1	5,54	32,6	75,6	24,4	73,4	22,5	4,3	—	—	—
(13)	1:1	5,67	35,5	60,7	39,3	56,7	34,0	7,3	—	0,2	—
(14)	1:2	5,75	45,5	43,6	56,4	39,8	55,5	5,3	—	—	—
(15)	1:4	5,74	77,5	27,9	72,1	26,2	69,9	3,6	—	—	—

были намного меньше, например от 4,2 до 10,4 % при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ из насыпных шихт с галоидной солью NH_4F [34]. Величины разброса продуктов в табл. 2 для TiN--SiC также значительно больше аналогичных величин при синтезе композиций AlN--SiC с применением карбидизирующей смеси (А) с ПТФЭ: от 0,2 до 38,9 % для насыпных шихт и от 0,1 до 26,3 % для прессованных шихт [30]. В то же время разброс продуктов в табл. 2 для смеси (С) близок к разбросу продуктов при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ с использованием смеси (С) как из насыпных шихт (57,0–81,4 %), так и из прессованных шихт (12,6–80,4 %) [31].

Посмотрим теперь, как влияет учет образования NaF в продуктах, а также потребление или выделение газообразного азота в реакторе на оценку разброса массы продуктов горения. Сначала рассмотрим пример реакции (1) с потреблением газообразного азота и использованием насыпной шихты с большим значением разброса 73,5 % в табл. 2. Для этой реакции масса шихты $m_0 = 37,23$ г, масса промытого продукта $m_k = 9,83$ г. В правой части уравнения (1) содержание $0,2\text{NaF}$ составляет 2,92 %, или 0,29 г от массы $4\text{TiN} + \text{SiC}$, равной 9,83 г. Таким образом, масса непромытого продукта равна 10,12 г, в связи с чем с учетом массы NaF разброс массы продукта уменьшается с 73,5 до 72,8 %. Учет потребления газа азота проводим по левой части уравнения (1), в которой содержание газа $1,7\text{N}_2$ составляет 19,13 %, или 7,12 г от массы шихты 37,23 г. С учетом содержания потребляемого газа масса исходных реагентов в левой части уравнения (1) возрастает до 44,35 г, в связи с чем оценка разброса массы непромытого продукта, т.е. и с учетом массы NaF , увеличивается с 72,8 до 77,2 %. Таким образом, учет массы образовавшегося NaF в продукте, а также массы потребляемого газа азота в реакторе изменяет приблизительную оценку разброса массы продукта 73,5 % на более точные оценки 72,8 %, а затем на 77,2 % соответственно, т.е. несущественно при больших значениях разброса продукта.

В случае среднего значения разброса продуктов в табл. 2 с приблизительной оценкой 29,5 % для реакции (11) с прессованной шихтой аналогичные расчеты показывают, что учет образования NaF в продукте, а также массы потребляемого газа азота дает более точные оценки разброса продукта в 23,3 и 30,8 % соответственно. Здесь учет только образования NaF дает оценку 23,3 %, заметно меньшую приблизительной оценки 29,5 %, но при полном учете (NaF и N_2) оценка разброса 30,8 % несущественно отличается от используемой приблизительной оценки 29,5 %.

В случае минимального значения разброса продуктов с приблизительной оценкой 17,7 % для реакции (3) с прессованной шихтой учет только образо-

вания NaF дает также заметно меньшую оценку разброса 10,9 %, но при полном учете (NaF и N_2) оценка разброса в 15,5 % также несущественно отличается от используемой приблизительной оценки 17,7 %.

Таким образом, в случаях реакций с потреблением газообразного азота приблизительные оценки разброса твердых продуктов реакций близки к более точным оценкам разброса с полным учетом образования не только NaF , но и потребления N_2 , который увеличивает массу исходных реагентов. В случаях же реакций с выделением газообразного азота, когда он находится в правой части уравнений реакций, в продуктах реакций, нет необходимости его учитывать при разбросе твердых продуктов реакций, так как газообразный азот к ним не относится. Здесь более точная оценка разброса включает учет только образования NaF , масса которого обычно мала по сравнению с массой остальных твердых продуктов реакций и может уменьшить величину оценки разброса продуктов примерно на 10 %. Например, в случае реакции (8) из табл. 2 для прессованной шихты приблизительная оценка среднего разброса равна 32,9 %, а с учетом образования NaF оценка разброса становится равной 21,9 %, т.е. относительная разница оценок значительна (33,4 %) и показывает, как существенно может уменьшить показатель потерь твердых продуктов синтеза учет образования NaF при небольших разбросах. В случае же реакции (15) для прессованной шихты с очень большим разбросом с приблизительной оценкой 77,5 %, учет образования NaF снижает оценку разброса до величины 67,3 %, при которой относительная разница оценок разброса несущественна (13,2 %).

Теперь необходимо из 30 вариантов в табл. 2 выбрать конкретные варианты шихт для разных мольных соотношений целевых фаз TiN:SiC , которые лучше всего по экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям и в то же время приводят к наименьшим потерям вследствие разброса при горении, чтобы рекомендовать эти варианты для продолжения исследований и определения возможности практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN--SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ. В основу такого выбора положим сравнение эффективности применения насыпных и прессованных шихт с различными карбидизирующими смесями (А, В, С) по меньшим величинам показателя потери массы твердых продуктов синтеза (Δm , %) и суммарного содержания всех примесей в этих продуктах (примеси, %). Из данных табл. 2 для всех вариантов вычислим, что средние значения этих показателей для насыпных и прессованных шихт

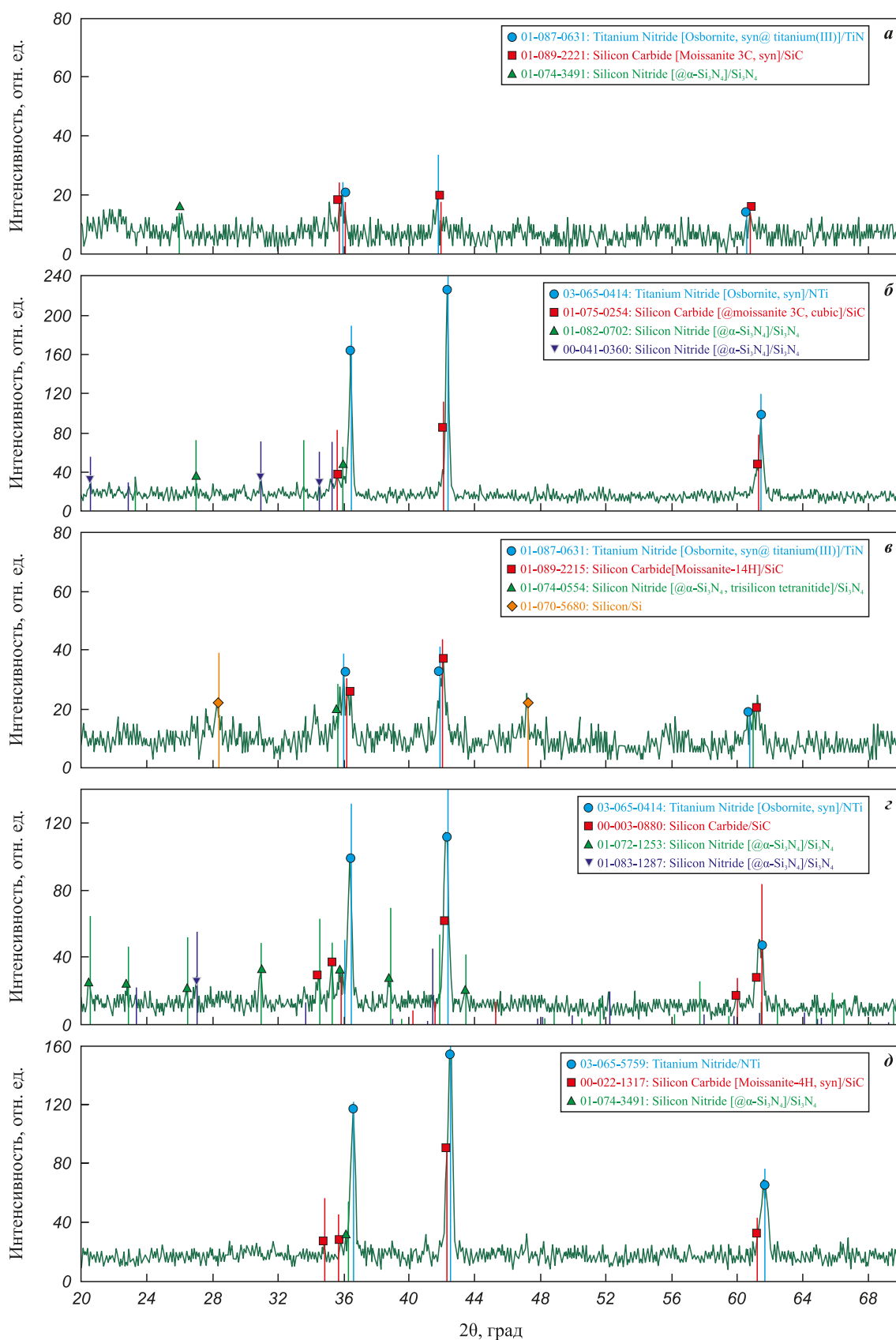


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения прессованных шихт из уравнений реакций (11)–(15)
а – (11), б – (12), в – (13), г – (14), д – (15)

Fig. 1. XRD patterns of the washed combustion products of pressed charges from reaction equations (11)–(15)
а – (11), б – (12), в – (13), г – (14), д – (15)

составляют соответственно: $\Delta m = 72,9$ и $44,3$ %, примеси = $7,64$ и $6,22$ %. Таким образом, в целом применение насыпных шихт приводит к значительно большим потерям продуктов, и эти продукты более загрязнены примесями, чем в случае прессованных шихт. В связи с этим дальнейший поиск лучших вариантов проводим среди прессованных шихт с использованными карбидизирующими смесями. По результатам применения этих смесей (*A*, *B* и *C*) в табл. 2 вычислим средние значения показателей соответственно: $\Delta m = 38,0$; $50,8$ и $44,1$ %, примеси = $9,1$; $4,9$ и $4,7$ %. Смесь (*A*) дает наименьшие потери ($38,0$ %), но наибольшее загрязнение примесями ($9,1$ %). У смеси (*C*) несколько больший показатель потерь ($44,1$ %), но значительно меньшее (почти в 2 раза) содержание примесей ($4,7$ %), поэтому отдаем предпочтение смеси (*C*). По сравнению со смесью (*C*) у смеси (*B*) немного больше примесей ($4,9$ %) и заметно больше потери продуктов ($50,8$ %). В связи с этим самой эффективной по результатам использования прессованных шихт следует признать смесь (*C*). В итоге такого формализованного рассмотрения лучшими вариантами на основе компромисса между потерями продуктов и примесями в них для получения композиций порошков TiN–SiC всех 5 мольных соотношений фаз следует назвать варианты для прессованных шихт с применением карбидизирующей смеси (*C*) по 5 уравнениям (11)–(15). Действительно, боль-

шинство из этих вариантов имеют одни из самых низких показателей потерь массы продуктов: $29,5$; $32,6$; $35,5$ и $45,5$ % для уравнений (11)–(14) соответственно и содержания примесей: $3,0$; $4,3$; $5,3$ и $3,6$ % для уравнений (11), (12), (14) и (15). Но обоснованные вопросы возникают по наибольшему содержанию примесей ($7,3$ %) в продуктах реакции (13) и очень большой потере продуктов ($77,5$ %) реакции (15). Обсудим эти вопросы в заключении статьи.

Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения для выбранных лучших вариантов синтеза композиций порошков TiN–SiC представлены на рис. 1.

На рентгеновских дифрактограммах рис. 1 видны сильные рефлексы целевых фаз TiN и SiC, а также слабые рефлексы примесей свободного Si и побочных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Рефлексы этих примесей могут и отсутствовать. Из рис. 1 и данных табл. 2 следует, что нитрид кремния образуется преимущественно в виде модификации $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Морфология композиций порошков TiN–SiC для выбранных лучших вариантов синтеза представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что во всех вариантах синтезированные продукты представляют собой высокодисперсные порошки, состоящие из равноосных частиц с размером менее $1\text{--}2$ мкм, объединенных в агломераты.

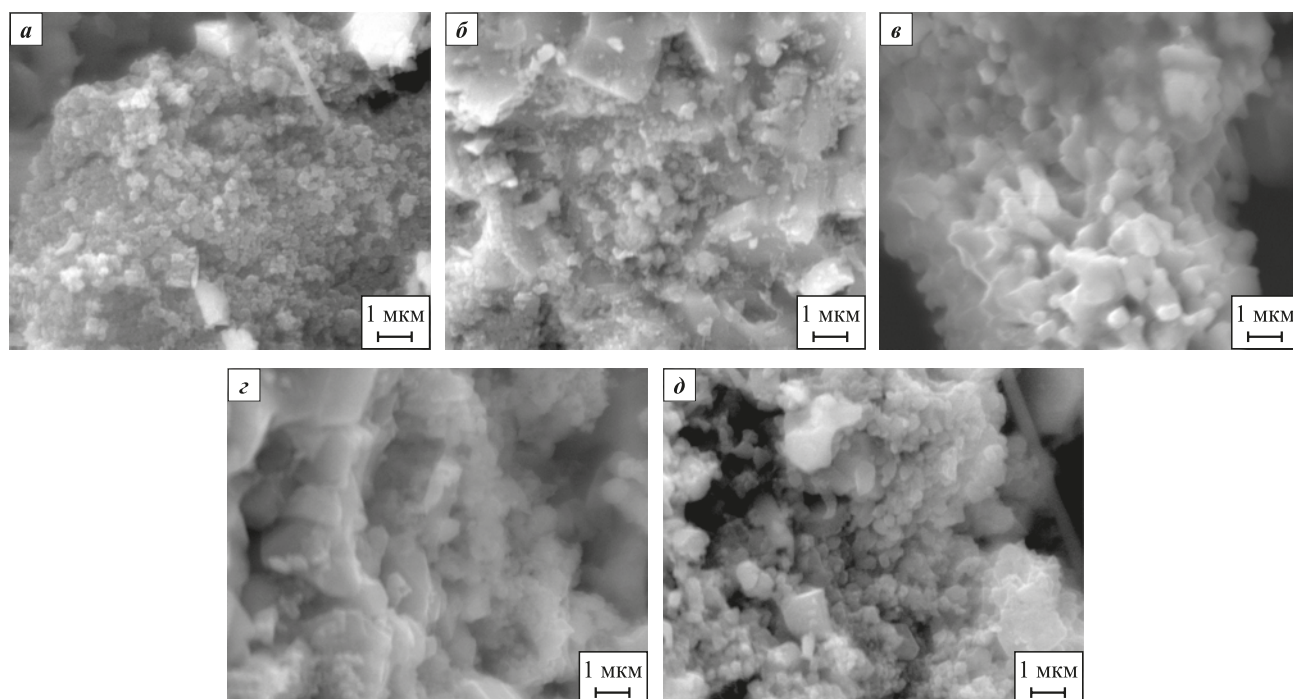


Рис. 2. Морфология промытых продуктов горения прессованных шихт из уравнений реакций (11)–(15)

a – (11), *б* – (12), *в* – (13), *з* – (14), *д* – (15)

Fig. 2. SEM images of the washed combustion products of pressed charges from reaction equations (11)–(15)

a – (11), *б* – (12), *в* – (13), *з* – (14), *д* – (15)

Заключение

В настоящей работе показано, что применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в азидном СВС вместо галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в качестве активирующей и карбидизирующей добавки с частичной заменой технического углерода (от 5 до 15 %) существенно увеличило долю карбида кремния в синтезированной смеси высокодисперсных порошков TiN–SiC, уменьшив при этом содержание примеси побочной фазы нитрида кремния или устранив ее полностью. В целом, экспериментальные результаты по содержанию целевых фаз TiN и SiC в продуктах синтеза азидного СВС с применением ПТФЭ стали значительно лучше соответствовать результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, чем экспериментальные результаты традиционного азидного СВС с использованием указанных выше галоидных солей.

Однако применение ПТФЭ может приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов (до 88,7 %) вследствие разброса части продуктов газами, интенсивно выделяющимися при горении. Потери в случае использования насыпных шихт (в среднем 72,9 %) значительно превышают потери при использовании прессованных шихт (в среднем 44,3 %). При этом в случае насыпных шихт продукты синтеза также больше загрязнены примесями (в среднем 7,64 %), чем в случае прессованных шихт (в среднем 6,22 %). Наилучшее сочетание минимальных значений потерь и примесей достигнуто при замене 15 % технического углерода на ПТФЭ в прессованных шихтах в 5 вариантах синтеза композиций высокодисперсных порошков с мольными соотношениями фаз TiN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 при следующих значениях потерь и примесей соответственно: 29,5; 32,6; 35,5; 45,5 и 77,5 %, и 3,0; 4,3; 5,3; 7,3 и 3,6 %. Эти лучшие варианты можно рекомендовать для продолжения исследований и определения возможности их практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN–SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ.

Такое продолжение исследований целесообразно проводить не в маленьком лабораторном реакторе объемом 4,5 л и загрузкой шихты до 50 г, а в больших опытно-промышленных реакторах СВС-20 и СВС-30 с объемом 20 и 30 л соответственно и массой шихты до нескольких кг [27; 35]. При этом увеличение массы шихты будет приводить к ее более длительному и высокому саморазогреву при СВС за счет снижения удельных теплотерь с поверхности по сравнению с малыми навесками до 50 г, что будет способствовать полноте протекания реакций

образования TiN и SiC и уменьшению суммарного содержания примесей Si и Si_3N_4 значительно ниже 7,3 %. Для уменьшения потерь целевых порошковых продуктов вследствие разброса при интенсивном газовыделении при горении, достигающих в одном из рекомендованных вариантов 77,5 %, шихту для сжигания в опытно-промышленных реакторах необходимо размещать в фильтрующих сборках, представляющих собой полые цилиндрические каркасы из металлической сетки или тонкого стального листа с большим числом просверленных отверстий и с внутренними газопроницаемыми оболочками из углеткани или стеклоткани [35]. Кроме того, можно уменьшать разброс продуктов также за счет повышения начального давления газа азота в реакторе. Например, в нашей работе [31] по азидному СВС композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC} = 1\text{:}4$ из прессованной шихты с ПТФЭ увеличение начального давления азота в реакторе с 3 до 4 МПа привело к существенному снижению (почти в 2 раза) разброса продукта с 80,4 до 41,9 % при близком фазовом составе промывного продукта горения. При использовании указанных приемов потери от разброса в других рекомендованных вариантах могут стать значительно меньше 30 %.

Список литературы / References

- Kim Y.-W., Malik R. SiC ceramics, structure, processing and properties. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Ed. M. Pomeroy. Oxford: Elsevier, 2021. Vol. 2. P. 150–164.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00022-9>
- Ruys A.J. Silicon carbide ceramics. Structure, properties and manufacturing. 1st ed. Elsevier, 2023. 586 p.
- Oguntuyi S.D., Nyembwe K., Shongwe M.B., Johnson O.T., Adewumi J.R., Malatji N., Olubambi P.A. Improvement on the fabrication of SiC materials: Processing, reinforcing phase, fabricating route – A review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2023;6(2):225–237.
<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.10.005>
- Wing Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(4):1373–1378.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.007>
- Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: Учеб. пос. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
- Khodaei M., Yaghobizadeh O., Alhosseini S.N., Esmaeeli S., Mousavi S.R. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(7):2215–2231.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.042>
- Malik R., Kim Y.W. Effect of nitride addition on the electrical and thermal properties of pressureless solid-state sintered SiC ceramics. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022;59(5):589–594.
<https://doi.org/10.1007/s43207-022-00190-4>

8. Cai N., Guo D., Wu G., Xie F., Tan S., Jiang N., Li H. Decreasing resistivity of silicon carbide ceramics by incorporation of graphene. *Materials*. 2020;13(16):3586. <https://doi.org/10.3390/ma13163586>
9. Faeghinia A. Comparing the effects of different sintering aids on spark plasma sintering of SiC ceramics. *Synthesis and Sintering*. 2024;4(2):79–86. <https://doi.org/10.53063/synsint.2024.42187>
10. Prochazka S., Scanlan R.M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *Journal of the American Ceramic Society*. 1975;58(1-2):72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x>
11. Sahani P., Karak S.K., Mishra B., Chakravarty D., Chai-ra D. Effect of Al addition on SiC–B₄C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;57:31–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.02.005>
12. Zhang Z., Xu C., Du X., Li Z., Wang J., Xing W., Sheng Y., Wang W., Fu Z. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB₂–SiC composites fabricated with the B₄C–TiC–Si system by reactive hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;619:26–30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.030>
13. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V.D. Mechanical properties of reaction sintered SiC–TiC composite. *Ceramics International*. 2018;44(12):14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>
14. Kim Y.W., Cho T.Y., Kim K.J. Effect of grain growth on electrical properties of silicon carbide ceramics sintered with gadolinia and yttria. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(15):4137–4142. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.006>
15. Taki Y., Kitiwan M., Katsui H., Goto T. Effect of B doping on electrical and thermal properties of SiC bodies fabricated by spark plasma sintering. *Materials Today Proceedings*. 2019;16(1):211–215. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.249>
16. Malik R., Kim Y.W. Effect of AlN addition on the electrical resistivity of pressureless sintered SiC ceramics with B₄C and C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(12):6086–6091. <https://doi.org/10.1111/jace.18003>
17. Cho T.Y., Malik R., Kim Y.W., Kim K.J. Electrical and mechanical properties of pressureless sintered SiC–Ti₂CN composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(9):3064–3072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.040>
18. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 558 с.
19. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceramics International*. 2010;36(1):161–165. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.013>
20. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Materialia*. 2011;65(3):186–189. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.034>
21. Kim K.J., Lim K.-Y., Kim Y.-W. Electrically and thermally conductive SiC ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014;122(1431):963–966. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.963>
22. Kiesler D., Bastuck T., Theissmann R., Kruis F.E. Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015;17(3):152. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2967-8>
23. Dekker J.P., van der Put P.J., Veringa H.J., Schoonman J. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder. *Journal of Materials Chemistry*. 1994;4(5):689–694. <https://doi.org/10.1039/JM9940400689>
24. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 502 p.
25. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015;5(2):656–696. <https://doi.org/10.3390/nano5020656>
26. Montanaro L., Palmero P. Advances in the field of nanostructured ceramic composites. *Ceramics*. 2019;2(2):296–297. <https://doi.org/10.3390/ceramics2020024>
27. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
28. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2016;62(4):1–37. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
29. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВЧ высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(4):34–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
- Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):34–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
30. Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN–SiC с применением политетрафторэтилена. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):28–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>
- Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С. Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024; 18(6):28–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>
31. Уварова И.А., Амосов А.П., Титова Ю.В., Новиков В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции керамических порошков Si₃N₄–SiC с применением азид натрия и политетрафторэтилена. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(3):25–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-25-38>

- Uvarova I.A., Amosov A.P., Titova Yu.V., Novikov V.A. Self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed Si_3N_4 -SiC ceramic powders composition using sodium azide and polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):25–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-25-38>
32. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si_3N_4 /SiC и карбида кремния. *Физика горения и взрыва*. 2006;42(5):56–62.
- Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Activated combustion of a silicon–carbon mixture in nitrogen and SHS of Si_3N_4 -SiC composite ceramic powders and silicon carbide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2006;42(5):543–548. <https://doi.org/10.1007/S10573-006-0086-7>
33. Amirkhanyan N., Kirakosyan H., Zakaryan M., Zurnachyan A., Rodriguez M.A., Abovyan L., Aydinyan S. Sintering of silicon carbide obtained by combustion synthesis. *Ceramics International*. 2023;49(15):26129–26134. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.233>
34. Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si_3N_4 -SiC при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 - NH_4F . *Журнал неорганической химии*. 2022;67(2):139–147. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027>
- Amosov A.P., Belova G.S., Titova Yu.V., Maidan D.A. Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition Si_3N_4 -SiC by combustion of components in the Si–C– NaN_3 - NH_4F system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(2):123–130. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020024>
35. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Ирина Александровна Уварова – инженер кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0000-0003-3023-3289

E-mail: mr.simple2@mail.ru

Александр Петрович Амосов – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Юлия Владимировна Титова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Антон Александрович Ермошкин – к.т.н., начальник Испытательного центра ООО «ИТ-Сервис»

ORCID: 0009-0005-6679-7133

E-mail: nerev89@yandex.ru

Irina A. Uvarova – Engineer of the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0003-3023-3289

E-mail: mr.simple2@mail.ru

Aleksandr P. Amosov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Yuliya V. Titova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Anton A. Ermoshkin – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Testing Center of IT-Service LLC

ORCID: 0009-0005-6679-7133

E-mail: nerev89@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

И. А. Уварова – проведение экспериментов по синтезу порошковых композиций в режиме горения, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, участие в написании статьи.

А. П. Амосов – определение цели работы, обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи.

Ю. В. Титова – постановка задач исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

А. А. Ермошкин – проведение РФА-исследований синтезированных порошковых композиций, участие в анализе и обсуждении результатов.

I. A. Uvarova – conducted combustion-mode synthesis experiments on powder compositions; prepared and formatted experimental results; participated in the analysis and discussion of the findings; contributed to writing the manuscript.

A. P. Amosov – defined the research objective; summarized the obtained results; wrote and edited the manuscript.

Yu. V. Titova – formulated the research tasks; planned the experiments; analyzed and discussed the results; contributed to writing the manuscript.

A. A. Ermoshkin – performed XRD analyses of synthesized powder compositions, participating in the analysis and discussion of the results.

Статья поступила 20.06.2025 г.
Доработана 11.08.2025 г.
Принята к публикации 18.08.2025 г.

Received 20.06.2025
Revised 11.08.2025
Accepted 18.08.2025