

УДК 621.762.2+666.3+544.452

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37

Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN–SiC

© 2022 г. Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, Г.С. Белова, А.Ф. Минеханова

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 24.01.22 г., доработана 21.02.22 г., подписана в печать 28.02.22 г.

Аннотация: Рассмотрено применение процесса азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) для получения высокодисперсной порошковой керамической композиции TiN–SiC с теоретическим мольным соотношением нитридной и карбидной фаз от 1 : 4 до 4 : 1 с использованием процесса горения смесей порошковых реагентов соответствующего состава: азиды натрия NaN_3 , галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , титана, кремния и углерода, в атмосфере газообразного азота. Термодинамические расчеты с применением компьютерной программы Thermo показали оптимальное давление азота в реакторе около 4 МПа и что в зависимости от состава реагентов конечный состав продуктов СВС-Аз может быть совершенно разным: включать только целевые фазы (TiN–SiC); наряду с целевыми фазами содержать примеси фаз нитрида кремния и свободного углерода (TiN–SiC– Si_3N_4 –C); состоять только из фаз нитридов и свободного углерода (TiN– Si_3N_4 –C). Установлено, что в случае применения галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ образуются только целевые фазы TiN и SiC при любом соотношении нитридной и карбидной фаз в конечном составе порошковой композиции. При использовании галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 целевые фазы TiN и SiC синтезируются при повышенном содержании титана в составе реагентов, т.е. только в случаях получения композиций с повышенным содержанием нитридной фазы TiN : SiC = 2 : 1 и 4 : 1. Экспериментальные исследования продуктов горения с применением растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового методов анализа показали, что они существенно отличаются от теоретических составов продуктов полным отсутствием или сильно пониженным количеством фазы SiC в конечном составе порошковых композиций, синтезированных в режиме горения шихт с углеродом в насыпном состоянии, и в то же время отсутствием свободного углерода в конечном составе полученных порошков. Такое отличие объяснено тем, что при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода сначала на первой стадии происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих примерно 1900 °С, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем на второй стадии возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC, более стабильный при высоких температурах. Но при горении очень мелкие легкие частицы технического углерода (сажи) могут удаляться (выдвигаться) из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися на первой стадии горения газами и не участвовать в превращении Si_3N_4 в SiC. В связи с этим в случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода карбид кремния или совсем отсутствует, или образуется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным, а основным компонентом композиции остается нитрид кремния Si_3N_4 . При сжигании шихт с большим содержанием углерода формируется заметное количество SiC, но оно значительно меньше возможного теоретического, разница между которыми замещается содержанием нитрида кремния. Таким образом, впервые экспериментально показана возможность применения процесса СВС для получения композиций высокодисперсных керамических порошков TiN– Si_3N_4 и TiN– Si_3N_4 –SiC, состоящих из смеси наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4 %).

Ключевые слова: азид натрия, гексафтортитанат аммония, гексафторсикат натрия, гексафторсиликат аммония, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошковые композиции, нитридно-карбидные композиции, TiN–SiC.

Титова Ю.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: titova600@mail.ru.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой МПМН, СамГТУ. E-mail: egundor@yandex.ru.

Майдан Д.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Белова Г.С. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: galya.belova.94@mail.ru.

Минеханова А.Ф. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: minekhanovaaf@mail.ru.

Для цитирования: Титова Ю.В., Амосов А.П., Майдан Д.А., Белова Г.С., Минеханова А.Ф. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN–SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 2. С. 22–37.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37.

Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed TiN–SiC ceramic nitride-carbide powder composites

Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, A.F. Minekhanova

Samara State Technical University (SamSTU), Samara, Russia

Received 24.01.2022, revised 21.02.2022, accepted for publication 28.02.2022

Abstract: The study covers the method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az) to obtain a highly dispersed TiN–SiC ceramic composite with a theoretical ratio of nitride and carbide phases from 1 : 4 to 4 : 1 (in moles) using the combustion of the corresponding composition of powder reagent mixtures: NaN_3 sodium azide, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and Na_2SiF_6 halide salts, titanium, silicon and carbon in a nitrogen gas atmosphere. Thermodynamic calculations using the Thermo computer program showed that the optimum nitrogen pressure in the reactor is about 4 MPa, and the final composition of SHS-Az products can be completely different depending on the composition of reagents: it may include only target phases (TiN–SiC), contain silicon nitride and free carbon phases impurities (TiN–SiC– Si_3N_4 –C) along with the target phases or consist only of nitride and free carbon phases (TiN– Si_3N_4 –C). It was found that only target TiN and SiC phases are formed when using halide salt $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, at any ratio of nitride and carbide phases in the final powder composition. In cases where halide salts $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and Na_2SiF_6 are used, target TiN and SiC phases are synthesized with an increased titanium content in reagents, i.e. only when composites of the 2TiN–SiC and 4TiN–SiC with an increased content nitride phase are obtained. Experimental studies of combustion products using scanning electron microscopy, energy dispersion analysis and X-ray phase analysis showed that they differ significantly from the theoretical compositions of products by the completely absent or significantly reduced SiC phase content in the final composition of powder composites synthesized during the combustion of bulk charge with carbon, and at the same time the absence of free carbon in the final composition of powder composites obtained. This difference is explained by the fact that when the combustion of a silicon and carbon powder mixture is initiated, silicon nitride is synthesized at the first stage with the temperature rising to high values of about over 1900 °C, at which the synthesized Si_3N_4 dissociates, and then at the second stage the resulting silicon reacts with carbon to form SiC that is more stable at high temperatures. But during combustion, very small light particles of carbon black (soot) may be removed (blown out) from a burning highly porous charge sample of bulk density by gases released at the first stage of combustion and not participate in the transformation of Si_3N_4 into SiC. In this regard, in case of low-carbon charge combustion, silicon carbide either does not form at all, or it is formed in small quantities compared to the theoretically possible amount, and Si_3N_4 silicon nitride remains the main component of the composite. A noticeable amount of SiC is formed only when burning high-carbon charges, but this amount is significantly less than the possible theoretical one, and the difference between them is replaced by the silicon nitride content. Therefore, it was experimentally shown for the first time that the SHS process can be used to obtain composites of highly dispersed ceramic powders TiN– Si_3N_4 and TiN– Si_3N_4 –SiC consisting of a mixture of nanoscale (less than 100 nm) and submicron (100 to 500 nm) particles with a relatively low content of free silicon admixture (less than 1.4 %).

Keywords: sodium azide, ammonium hexafluorotitanate, sodium hexafluorosilicate, ammonium hexafluorosilicate, combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), powder compositions, nitride-carbide compositions, TiN–SiC.

Titova Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: titova600@mail.ru.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of MPMN, SamSTU. E-mail: egundor@yandex.ru.

Maidan D.A. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of MPMN, SamSTU. E-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Belova G.S. – Postgraduate student, Department of MPMN, SamSTU. E-mail: galya.belova.94@mail.ru.

Minekhanova A.F. – Postgraduate student, Department of MPMN, SamSTU. E-mail: minekhanovaaf@mail.ru.

For citation: Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed TiN–SiC ceramic nitride-carbide powder composites. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 22–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37.

Введение

К высокодисперсным относятся наноразмерные (1–100 нм) и субмикронные (0,1–1,0 мкм) порошки [1]. Результаты большого числа исследований показывают, что объединение высокодисперсных порошков нитрида титана (TiN) и карбида кремния (SiC) в композиционном мате-

риале (KM) TiN–SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами [2–6]. При получении этих композитов *ex situ* методами, как традиционными (спеканием без приложения дав-

ления или горячим прессованием), так и новыми (искровым плазменным спеканием и микроволновым спеканием), используются механические смеси предварительно изготовленных высокодисперсных порошков TiN и SiC, что достаточно трудоемко и недешево, так как они, особенно нанопорошки, дороги, а механическое смешивание является длительным и не гарантирует образования однородных смесей с нанопорошками. В этом отношении более перспективно применение химических методов *in situ* получения смесей высокодисперсных порошков с высокой однородностью, синтезируемых непосредственно во время их изготовления из недорогих реагентов [5, 6], среди которых важное место занимает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), или синтеза горением [7–9].

Композиты SiC–TiN получают спеканием без приложения давления [10]. Смешивание нитевидных кристаллов SiC и наночастиц TiN повысило относительную плотность с 95,8 до 98,1 %, а также механические свойства керамики на основе SiC. Микротвердость возросла до 26,65 ГПа для КМ состава SiC–TiN по сравнению с монокристаллическим карбидом кремния, для которого она составляла 18,19 ГПа. Композиты с наночастицами TiN имеют тонкую микроструктуру, что указывает на то, что более мелкие частицы более эффективны в сдерживании роста зерен во время уплотнения. Вязкость разрушения изменяется аналогично микротвердости и достигает наибольшего значения 8,69 МПа·м^{1/2}. При этом самая высокая прочность на изгиб составила 1122 МПа. На основании этого исследования сделан вывод, что наночастицы TiN и нитевидные кристаллы SiC оказывают сильное влияние на механические свойства керамики на основе SiC, при этом основными механизмами упрочнения являются отклонение и перекрытие трещин [10].

Трехфазный керамический КМ, состоящий из матрицы Si₃N₄, армированной частицами TiN и SiC, был получен методом горячего прессования [11]. Было обнаружено, что состав Si₃N₄–TiN–SiC обладает интересным сочетанием высокой абразивной износостойкости, низкого коэффициента трения и высокой твердости, что расширяет области его применения. Среднее значение твердости композита Si₃N₄–TiN–SiC составило 1768 HV, а Si₃N₄–SiC — 1810 HV, в то время как каждый из однофазных керамических материалов Si₃N₄ и TiN имеет твердость по Виккерсу ниже 1400 HV. Сред-

няя вязкость разрушения композита Si₃N₄–TiN–SiC составила 4,39 МПа·м^{1/2}, что выгодно отличается от горячепрессованного Si₃N₄ (4,26 МПа·м^{1/2}), хотя и несколько ниже, чем у КМ, армированных TiN и Si₃N₄–SiC [11].

Спрессованные образцы из карбида кремния с добавкой наночастиц TiN авторы [13] подвергали жидкофазному спеканию в вакуумной печи при $t = 1950$ °С в течение 15 мин, а затем при 1850 °С в течение 1 ч. Результаты исследования показали, что повышение характеристик керамики на основе SiC достигается только при определенном содержании наночастиц TiN. Так, керамика из карбида кремния с 5 мас.% наночастиц TiN обладает высокой плотностью, однородной микроструктурой и превосходными механическими свойствами. Механизм упрочнения такой керамики в основном обусловлен термическими остаточными напряжениями, изгибом и перекрытием трещин.

Прочность на изгиб и вязкость разрушения спеченного материала в основном зависят от плотности и размера зерна керамики. Хотя размер зерна спеченного материала уменьшается при добавлении наночастиц TiN, относительная плотность становится очевидно ниже при высокой пористости, что приводит к более низкой прочности на изгиб и вязкости разрушения. При этом в результате взаимодействия наночастиц TiN с матрицей образуется новая фаза карбида титана (TiC), обладающая повышенной твердостью по сравнению с TiN. Поэтому твердость спеченной керамики с 10 и 15 мас.% наночастиц TiN выше, чем содержащей 5 мас.% наночастиц TiN, которая имеет прочность на изгиб, твердость и вязкость разрушения 686 МПа, 92 HRA и 7,04 МПа·м^{1/2} соответственно.

Таким образом, добавление наночастиц TiN является эффективным подходом для улучшения механических характеристик керамики из карбида кремния [13]. Недостатком перечисленных *ex situ* способов получения композитов является то, что они многостадийны и сложны, а готовые изделия достаточно дороги, так как используются дорогостоящий нанопорошок TiN, а также карбидокремниевые волокна.

Введение вторичных фаз, а именно производство КМ с керамической матрицей, дает много заметных преимуществ, таких как лучшая вязкость разрушения, по сравнению с неармированной керамикой [5, 6, 14, 15]. Более того, недавние исследования показали, что образование фаз *in situ* во время процессов реакционного спекания дает дополни-

тельные преимущества по сравнению с композициями, которые изготавливаются традиционными способами *ex situ*. Среди основных преимуществ методов *in situ* можно назвать улучшенные механические характеристики, возможность получения уникальной микроструктуры, простоту процесса и дешевое исходное сырье [16].

Как уже отмечалось, среди *in situ* методов получения КМ с керамическими компонентами важное место занимает технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), или синтеза горением [7–9]. Например, композиты Si_3N_4 —TiN—SiC были синтезированы из смесей TiSi₂ и SiC реакцией горения при высоком давлении азота (10–130 МПа) [17]. Анализ механизма азотирования TiSi₂ показал, что вначале образуются TiN и Si, а при дальнейшем азотировании кремния — фаза Si_3N_4 . При более высоком давлении азота реакция азотирования завершается, и таким образом были получены относительно плотные композиты Si_3N_4 —TiN—SiC.

Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью. Он используется для получения как исходных керамических порошков, в том числе композитных, так и сразу спеченных керамических материалов. Этот процесс предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня [18, 19]. Для этого применяются различные приемы:

- уменьшение температуры горения;
- использование конденсированных и газообразных побочных продуктов, разделяющих синтезируемые частицы и препятствующих их росту;
- применение в качестве исходных реагентов не порошков чистых элементов, например металлов, а их химических соединений (прекурсоров) и т.д.

В частности, при синтезе нитридов такие возможности реализуются в азидном процессе СВС (обозначаемом как СВС-Аз), в котором в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а порошок азидов натрия NaN_3 , а также галоидные соли [19, 20]. Метод СВС-Аз также отличается тем, что в качестве исходных компонентов могут применяться дешевые порошки микронных размеров, которые к тому же значительно легче смешиваются. Реакции СВС-Аз протекают преимущественно в газофазном состоянии, а газы смешиваются очень быстро и легко, что приво-

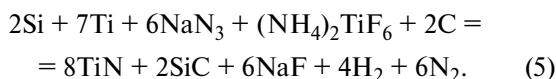
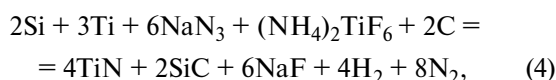
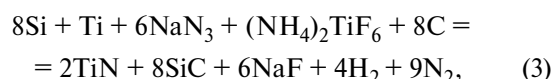
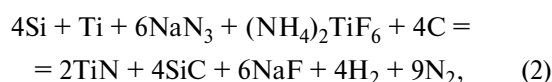
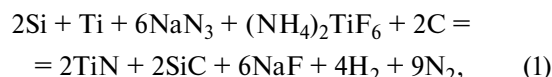
дит после реагирования и конденсации продуктов реакции к образованию *in situ* однородной смеси высокодисперсных порошков [21]. Указанные подходы в применении СВС-Аз для получения композиционных нанопорошков нитридов и карбидов были использованы для получения композиции AlN—SiC [22].

В настоящей работе впервые исследуется применение для синтеза высокодисперсной порошковой композиции TiN—SiC метода СВС-Аз с использованием в качестве азотирующего реагента азидов натрия NaN_3 , а также трех галоидных солей: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (2) и Na_2SiF_6 (3).

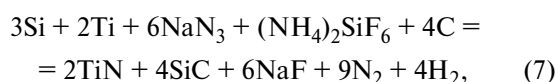
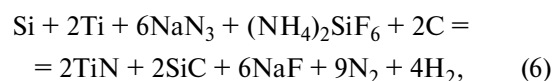
Материалы и методы исследований

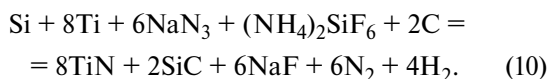
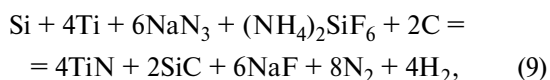
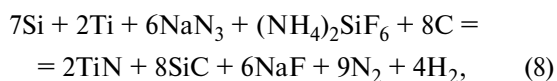
Известны составы смесей для получения методом СВС-Аз однофазных порошков TiN и SiC [20–24], из анализа которых для синтеза высокодисперсной порошковой композиции TiN—SiC с мольным соотношением фаз от 1 : 4 до 4 : 1 в настоящей работе были использованы следующие уравнения.

Система с галоидной солью 1: Si—Ti— NaN_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ —C

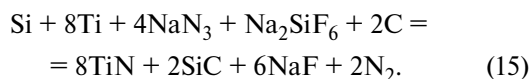
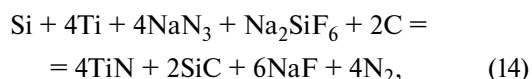
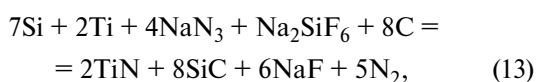
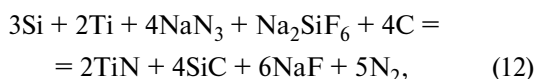
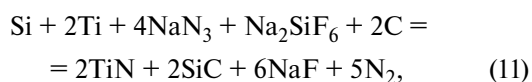


Система с галоидной солью 2: Si—Ti— NaN_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ —C





Система с галоидной солью 3:
Si–Ti–NaN₃–Na₂SiF₆–C



В экспериментах в качестве исходного сырья использовались:

— порошок кремния марки Кр0 (содержание основного вещества $\geq 98,8$ мас.%, средний размер частиц $d = 5$ мкм);

— порошок титана мелкий марки ПТМ-3 ($\geq 99,12$ мас.%, $d = 15$ мкм);

— порошок гексафтортитаната аммония классификации Ч ($\geq 99,0$ мас.%, $d = 50$ мкм);

— порошок гексафторсиликата аммония классификации Ч ($\geq 98,97$ мас.%, $d = 50$ мкм);

— порошок гексафторсиликата натрия классификации Ч ($\geq 99,1$ мас.%, $d = 50$ мкм);

— порошок азиды натрия классификации Ч ($\geq 98,71$ мас.%, $d = 100$ мкм);

— сажа марки П701 ($\geq 99,7$ мас.%, $d = 70$ нм, средний размер агломератов 1 мкм).

Термодинамический анализ возможности синтеза целевой композиции TiN–SiC осуществляли с применением компьютерной программы Thermo, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения

им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) [8]. Характеристики равновесия рассчитывали на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Программа Thermo позволяет определить состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическую температуру, объем, занимаемый газообразными продуктами в зависимости от состава реагентов, суммарное давление равновесных газообразных продуктов.

При экспериментальном исследовании смесь высушенных исходных порошков, взятых в заданном соотношении, перемешивали вручную в фарфоровой ступке в течение 5–10 мин до визуального равномерного распределения компонентов. Подготовленную смесь порошков (шихту) засыпали в кальковый стаканчик диаметром 30 мм и высотой 45 мм, помещали в фильтрующую сборку из углеткани и вставляли 2 вольфрам-рениевые термопары. Насыпная относительная плотность порошковых смесей составляла в среднем 40 % от максимально возможной плотности беспористых смесей заданных составов. Собранную конструкцию устанавливали на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л [23]. В реакторе создавалось давление газообразного азота 4 МПа и электрической вольфрамовой спиралью накаливания инициировалось горение. После синтеза образец извлекали из реактора и разрушали вручную до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Затем порошкообразный продукт горения промывали дистиллированной водой от остатка побочного продукта (фторида натрия) до кислотно-щелочного баланса промывной воды $\text{pH} = 8$.

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'trA-138 (Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов $2\theta = 20\div 80$ град со скоростью 2 град/мин. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава выполняли методом Ритвельда в программе PDXL 1.8 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Исследование морфологии, размера частиц и элементного состава синтезированных композиций проводили

на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» (Япония) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Jeol JED-2200.

Результаты термодинамических исследований и их обсуждение

Результаты исследования для исходных смесей порошков разного состава зависимости адиабатической температуры, стандартной теплоты и равновесного состава продуктов реакции CBC композиции TiN—SiC от давления (количества) азота (P_{N_2}) в реакторе позволили установить его интервалы, в которых, согласно теоретическим расчетам, должны образовываться обе целевые фазы TiN и SiC. Эксперименты проводились в диапазоне P_{N_2} от 0,53 МПа (1 моль N_2) до 6,50 МПа (12 моль N_2) в реакторе объемом 4,5 л.

Типичные результаты на примере реакции CBC для смеси $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ приведены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что при содержании азота в реакторе более 7 моль возможно появление примесей нитрида кремния и свободного углерода. Поэтому дальнейшие термодинамические расчеты проводились с учетом присутствия молекулярного азота N_2 в количестве 7 моль, что соответствует $P_{N_2} = 3,9$ МПа.

Отметим, что соотношение исходных компо-

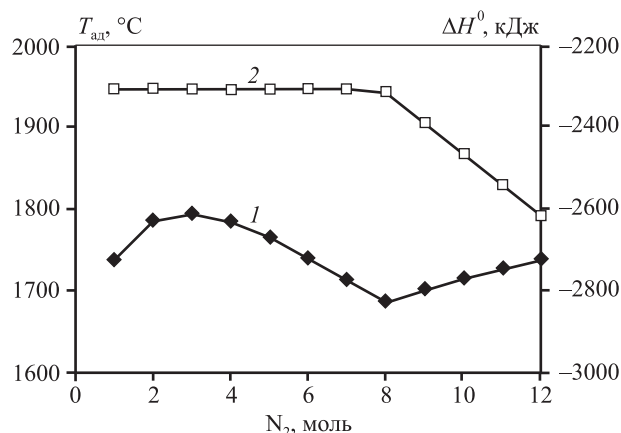


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры (1) и стандартной энтальпии (2) реакции смеси $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ от количества азота в реакторе

Fig. 1. Dependence of adiabatic temperature (1) and standard enthalpy (2) of $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ mixture reaction on nitrogen amount in the reactor

нентов в смеси может оказывать разное влияние на величины адиабатической температуры ($T_{ад}$), стандартной энтальпии (ΔH^0) и равновесного состава продуктов реакции.

Для системы $xSi - yTi - NaN_3 - (NH_4)_2TiF_6 - xC$, содержащей галоидную соль 1 (табл. 2), при увели-

Таблица 1. Зависимость равновесного состава продуктов реакции смеси $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ от количества и давления азота в реакторе

Table 1. Dependence of equilibrium composition of $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ mixture reaction products on nitrogen amount and pressure in the reactor

N_2 , моль	P_{N_2} , МПа	Состав, моль						
		SiC	TiN	NaF	H_2	N_2	Si_3N_4	C
1	0,53	2,00	2,00	6,00	4,00	10,00	—	—
2	1,07	2,00	2,00	6,00	4,00	11,00	—	—
3	1,60	2,00	2,00	6,00	4,00	12,00	—	—
4	2,13	2,00	2,00	6,00	4,00	13,00	—	—
5	2,66	2,00	2,00	6,00	4,00	14,00	—	—
6	3,20	2,00	2,00	6,00	4,00	15,00	—	—
7	3,73	2,00	2,00	6,00	4,00	16,00	—	—
8	4,27	1,96	2,00	6,00	4,00	16,97	0,01	0,04
9	4,80	1,55	2,00	6,00	4,00	17,70	0,15	0,45
10	5,33	1,14	2,00	6,00	4,00	18,42	0,29	0,86
11	5,87	0,73	2,00	6,00	4,00	19,15	0,42	1,27
12	6,50	0,32	2,00	6,00	4,00	19,88	0,56	1,68

чении количества кремния (x) в исходной смеси с 2 до 8 моль адиабатическая температура горения смеси возрастает незначительно с 1691 до 1712 °С, а энтальпия образования продуктов реакции (здесь и далее по модулю) — с –2308 до –2704 кДж. При увеличении содержания титана (y) в исходной смеси с 1 до 7 моль, напротив, $T_{ад}$ возрастает с 1712 до 2277 °С, а ΔH^0 — с –2308 до –4336 кДж. Продукты горения системы $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$, согласно данным термодинамического анализа, содержат целевые фазы TiN и SiC.

В системе $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$ с галоидной солью 2 при увеличении содержания кремния в исходной смеси с $x = 1$ до 7 моль адиабатическая температура горения смеси возрастает незначительно с 1557 до 1666 °С, а энтальпия образования продуктов реакции — с –2057 до –2638 кДж (табл. 3). При повышении содержания титана в исходной смеси с $y = 2$ до 8 моль величина $T_{ад}$ увеличивается с 1557 до 2127 °С, а ΔH^0 — с –2057 до –3718 кДж. Продукты горения системы $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$, согласно ре-

зультатам термодинамического анализа, содержат необходимые целевые фазы TiN и SiC, за исключением смеси $Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$, в которой, по данным теоретического расчета, вместо SiC образуется Si_3N_4 . Нитрид кремния в количестве до 1 моль и свободный углерод до 3 моль присутствуют в продуктах реакций (6)–(8), а содержание карбида кремния значительно меньше (на 2–3 моль), чем в правых частях этих уравнений.

В системе $xSi-yTi-NaN_3-Na_2SiF_6-(x+1)C$ с галоидной солью 3 при увеличении содержания кремния в исходной смеси с $x = 1$ до 7 моль адиабатическая температура горения смеси незначительно увеличивается с 1665 до 1695 °С, а энтальпия образования продуктов реакции — с –1790 до –2260 кДж (табл. 4). При повышении содержания титана в исходной смеси с $y = 2$ до 8 моль величина $T_{ад}$ возрастает с 1665 до 2302 °С, а ΔH^0 — с –1790 до –3450 кДж. По данным термодинамического анализа продукты горения системы $xSi-yTi-NaN_3-Na_2SiF_6-(x+1)C$ содержат необходимые

Таблица 2. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$

Table 2. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$ mixture

Исходная смесь	Состав, моль					$T_{ад}, ^\circ C$	$\Delta H^0, кДж$
	SiC	TiN	NaF	H ₂	N ₂		
$2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$	2,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1691	–2308
$4Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 4C$	4,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1704	–2440
$8Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 8C$	8,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1712	–2704
$2Si + 3Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$	2,00	4,00	6,00	4,00	15,00	1974	–2984
$2Si + 7Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$	2,00	8,00	6,00	4,00	13,00	2277	–4336

Таблица 3. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$

Table 3. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$ mixture

Исходная смесь	Состав, моль							$T_{ад}, ^\circ C$	$\Delta H^0, кДж$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	H ₂	N ₂	C		
$Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$	—	0,67	2,00	6,00	4,00	14,67	2,00	1557	–2057
$3Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 4C$	1,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1666	–2373
$7Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 8C$	5,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1667	–2638
$Si + 4Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$	2,00	—	4,00	6,00	4,00	15,00	—	1676	–2365
$Si + 8Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$	2,00	—	8,00	6,00	4,00	13,00	—	2127	–3718

Таблица 4. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ Table 4. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ mixture

Исходная смесь	Состав, моль						$T_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	N ₂	C		
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	—	0,67	2,00	6,00	10,67	2,00	1665	–1790
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 4C	1,75	0,75	2,00	6,00	10,50	2,25	1694	–1968
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 8C	5,60	0,80	2,00	6,00	10,40	2,40	1695	–2260
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	2,00	—	4,00	6,00	11,00	—	1799	–2098
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	2,00	—	8,00	6,00	9,00	—	2302	–3451

целевые фазы TiN и SiC, за исключением смеси Si + 2Ti + 4NaN₃ + Na₂SiF₆ + 2C, в которой, согласно теоретическим расчетам, вместо SiC образуется Si₃N₄. Нитрид кремния в количестве до 0,8 моль и свободный углерод до 2,4 моль присутствуют в продуктах реакций (11)–(13), а содержание карбида кремния значительно меньше (на 2,0–2,4 моль), чем в правых частях этих уравнений.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Экспериментальные зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения от соотношения исходных компонентов в системах с каждой из трех галоидных солей $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$, $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$, $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ исследовались при различном содержании порошков кремния, титана и углерода в исходной шихте, давлении азота $P_{\text{N}_2} = 4 \text{ МПа}$, насыпной плотности шихты $d = 0,4$ и диаметре образца 30 мм (табл. 5).

Результаты исследования данных зависимостей в системе $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ с галоидной солью I показывают, что с увеличением содержания кремния (x) и углерода параметры горения реакций (1)–(3) возрастают незначительно, что согласуется с данными термодинамических расчетов. При $x = 2$ моль температура горения составляет $T_r = 1653 ^\circ\text{C}$, а скорость $U_r = 0,80 \text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в 2 раза по сравнению с исходной смесью (1) до 4 моль значения T_r и U_r возрастают незначительно и составляют $1677 ^\circ\text{C}$ и $0,83 \text{ см/с}$ соответственно. При дальнейшем повышении содержания Si в 4 раза до $x = 8$ моль $T_r = 1698 ^\circ\text{C}$, а $U_r = 0,85 \text{ см/с}$.

При увеличении содержания титана (y) температура и скорость горения реакций (1), (4) и (5) возрастают, что также согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура и скорость горения в системе $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ составляют $1653 ^\circ\text{C}$ и $0,80 \text{ см/с}$, при увеличении содержания титана в 3 раза по сравнению с исходной смесью до 3 моль значения T_r и U_r составляют $1946 ^\circ\text{C}$ и $0,9 \text{ см/с}$ со-

Таблица 5. Зависимости параметров горения исследуемых систем от соотношения компонентов

Table 5. Dependence of combustion parameters of systems studied on the ratio of components

Состав исходной шихты	$T_r, ^\circ\text{C}$	$U_r, \text{см/с}$
2Si + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C + Ti	1653	0,8
4Si + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 4C + Ti	1677	0,83
8Si + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 8C + Ti	1698	0,85
2Si + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C + 3Ti	1946	0,9
2Si + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C + 7Ti	2251	0,95
Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	1528	0,7
3Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 4C	1641	0,78
7Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 8C	1646	0,93
Si + 4Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	1649	0,78
Si + 8Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	2112	0,92
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	1634	0,78
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 4C	1664	0,82
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 8C	1667	0,82
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	1776	0,85
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	2283	0,97

ответственно, а при $y = 7$ моль они повышаются до 2251°C и $0,95\text{ см/с}$.

Из анализа зависимости параметров горения смесей (6), (7), (8) системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ с галоидной солью 2 от соотношения исходных компонентов следует, что увеличение количества кремния (x) и углерода, т.е. доли карбида кремния в продукте, приводит к незначительному росту температуры и скорости горения, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль значения $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ составляют 1528°C и $0,70\text{ см/с}$ соответственно, при $x = 3$ моль они возрастают до 1641°C и $0,78\text{ см/с}$, а при $x = 7$ моль — до 1646°C и $0,93\text{ см/с}$.

Увеличение количества титана (y) в смесях (6), (9), (10) системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$, т.е. доли нитрида титана в продукте, приводит к значительному росту параметров горения. При $y = 2$ моль значения $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ составляют 1528°C и $0,70\text{ см/с}$ соответственно, при $y = 4$ моль они возрастают до 1649°C и $0,78\text{ см/с}$, а при $y = 7$ моль составляют 2112°C и $0,92\text{ см/с}$.

Описанные выше закономерности справедливы и для системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ с галоидной солью 3. С увеличением содержания кремния (x) и углерода в составе смесей (11), (12), (13) параметры горения незначительно возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль значения $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ составляют 1634°C и $0,78\text{ см/с}$ соответственно, при $x = 3$ моль они возрастают до 1664°C и $0,82\text{ см/с}$, а при $x = 7$ моль величина $T_{\text{г}}$ повышается до 1667°C , а $U_{\text{г}}$ остается прежней — $0,82\text{ см/с}$.

С увеличением содержания титана (y) в составе смесей (11), (14), (15) параметры горения также возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 2$ моль значения $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ составляют 1634°C и $0,78\text{ см/с}$ соответственно, при $y = 4$ моль они возрастают до 1776°C и $0,85\text{ см/с}$, а при $y = 7$ моль — до 2283°C и $0,97\text{ см/с}$.

В результате микроструктурного (рис. 2), энергодисперсионного и рентгенофазового (РФА) анализов продуктов горения системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ с галоидной солью 1 после водной промывки от побочной водорастворимой соли NaF установлено, что продукты горения шихты реакции (1) состоят преимущественно из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц. Элементный состав включает в основном 4 элемента:

азот, углерод, кремний и титан, а также небольшие количества фтора, кислорода и натрия. Согласно результатам РФА образуются только нитридные фазы с практически равным содержанием нитридов титана и кремния, мас. %: $\text{TiN} - 45,8$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 49,8$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 4,4$. Карбид кремния не формируется, хотя, согласно правой части уравнения (1) и результатам термодинамических расчетов, его должно быть в молях такое же количество, что и нитрида титана, а в мас. % — $39,3$.

При увеличении в 2 раза содержания Si в шихте продукты ее горения по реакции (2) аналогичны таковым по реакции (1) и представляют собой высокодисперсные частицы равноосной формы размером до 500 нм , имеющие похожий элементный состав, но состоящие уже из 5 фаз, мас. %: $\text{TiN} - 41,2$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 43,9$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 7,6$, $\text{SiC} - 6,4$, а также небольшой примеси свободного кремния (Si) в количестве $0,9\%$. Таким образом, здесь в продуктах горения появляется карбид кремния, но его содержание значительно меньше, чем должно быть в композиции $\text{TiN}-2\text{SiC}$ ($43,6\%\text{TiN} + 56,4\%\text{SiC}$).

При увеличении в 4 раза содержания Si в шихте по сравнению с реакцией (1) частицы продукта горения шихты по уравнению (3) более крупные, чем в случае (1) и (2), состоят преимущественно из агломератов частиц равноосной, слоистой и волокнистой форм. Размер частиц составляет до 1000 нм , агломератов — до 5 мкм . Результаты РФА показывают образование 5 фаз, но с пониженным содержанием нитрида титана и увеличенным — карбида кремния, а также примеси свободного кремния, мас. %: $\text{TiN} - 28,8$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 42,5$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 7,4$, $\text{SiC} - 19,9$, $\text{Si} - 1,4$. И в этом случае содержание карбида кремния значительно меньше, чем должно быть в композиции $\text{TiN}-4\text{SiC}$ ($27,9\%\text{TiN} + 72,1\%\text{SiC}$).

При увеличении в 3 раза содержания Ti в шихте по сравнению с реакцией (1) продукты ее горения по реакции (4) даже мельче, чем по реакции (1), и состоят преимущественно из почти сферических частиц размером менее 300 нм . Здесь образуется только нитридные фазы с преобладающим содержанием нитрида титана, мас. %: $\text{TiN} - 80,0$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 14,0$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 6,0$. Карбид кремния (SiC) не обнаруживается, хотя он должен быть в теоретическом составе композиции $2\text{TiN}-\text{SiC}$ ($75,6\%\text{TiN} + 24,4\%\text{SiC}$). Также он не выявлен и в случае шихты уравнения (5) с увеличенным в 7 раз содержанием Ti по сравнению с реакцией (1) с теоретическим составом продуктов $4\text{TiN}-\text{SiC}$ ($86,1\%\text{TiN} + 13,9\%\text{SiC}$). Здесь продукты горения состоят

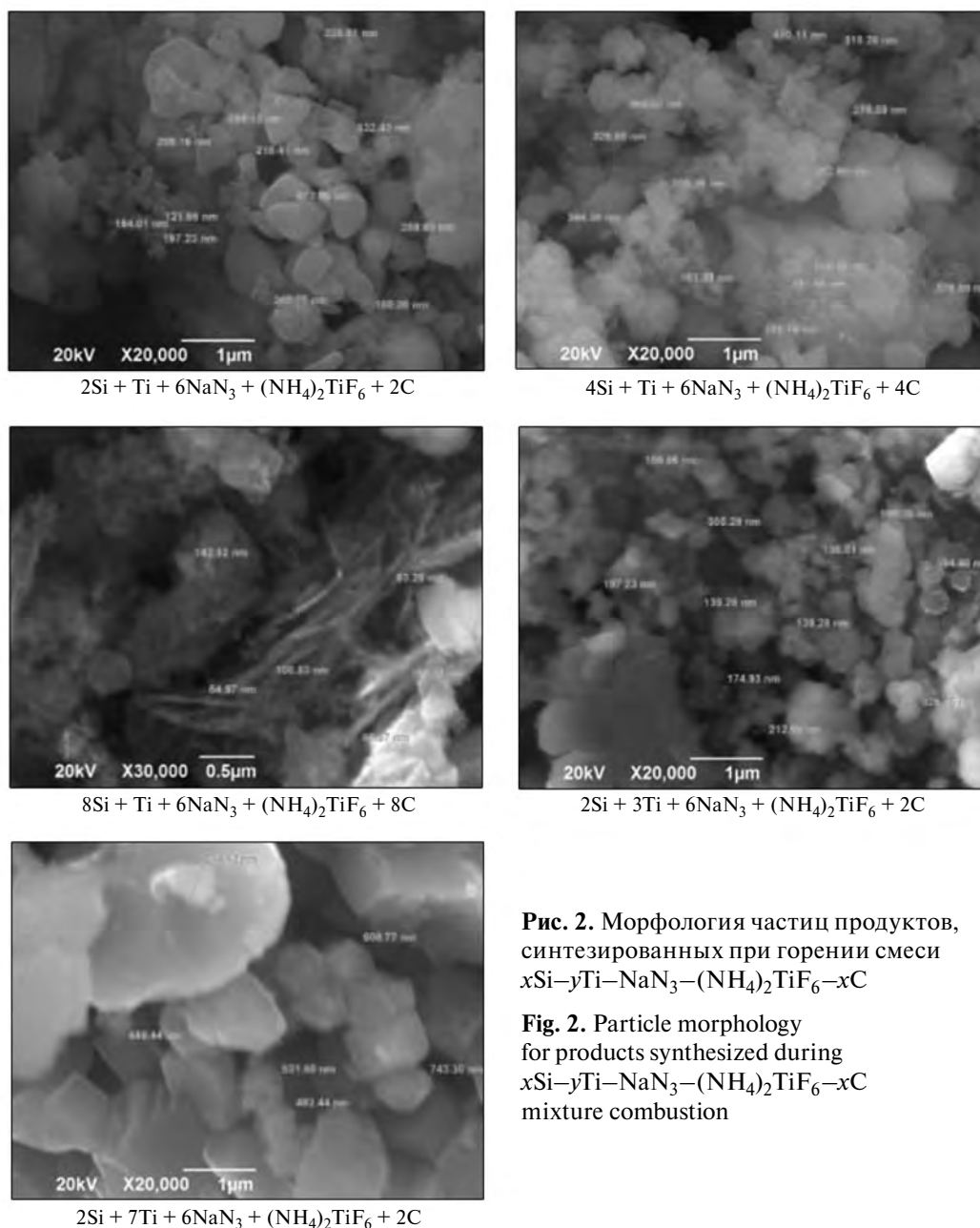


Рис. 2. Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$

Fig. 2. Particle morphology for products synthesized during $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ mixture combustion

только из нитридных фаз: сплавленных крупных агломератов размером до 20 мкм из частиц нитрида титана равноосной формы размером до 2 мкм, а также более мелких скоплений волокнистых частиц нитрида кремния двух модификаций с диаметром волокон 50—100 нм. Содержание нитрида титана становится еще более преобладающим, мас. %: TiN — 87,7, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 5,6, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 6,7.

Таким образом, при использовании первой галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ горение шихт с повышенным содержанием титана не приводит к синтезу карбида кремния и получению нитрид-

но-карбидной композиции порошков. Следует также отметить, что при этом не обнаруживается свободный углерод в конечном продукте.

В результате микроструктурного (рис. 3), энергодисперсионного и рентгенофазового анализов продуктов горения системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ с галоидной солью 2 после водной промывки от побочной водорастворимой соли NaF установлено, что продукты горения шихты $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ состоят преимущественно из высокодисперсных наноразмерных и субмикронных частиц равноосной и

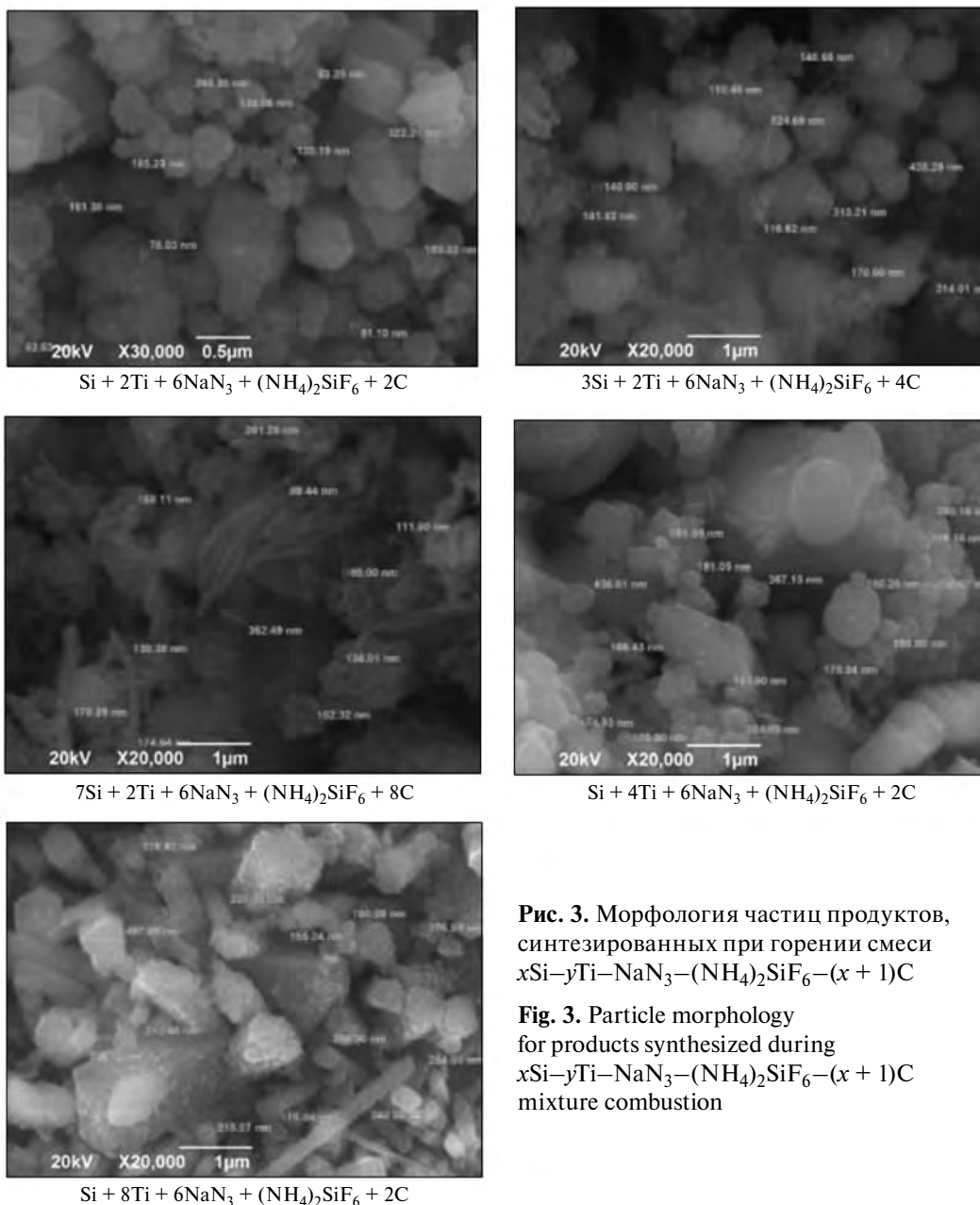


Рис. 3. Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$

Fig. 3. Particle morphology for products synthesized during $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ mixture combustion

сферической форм размером менее 300 нм. Результаты РФА показывают образование 4 фаз: основной TiN, SiC, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при значительно большем содержании α -модификации), а также незначительного количества свободного кремния, мас. %: TiN — 54,7, SiC — 16,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 17,4, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 11,9.

Таким образом, синтезирована композиция 54,7%TiN—16,0%SiC—29,3% Si_3N_4 , отличающаяся от ожидаемого теоретического состава (60,7%TiN—39,3%SiC) меньшим содержанием карбида кремния и нитрида титана и наличием нитрида кремния двух модификаций.

При увеличении содержания Si на 2 моль в смеси $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$ продукты горения аналогичны таковым для смеси $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ и представляют собой высокодисперсные частицы преимущественно равноосной и сферической форм с размером частиц до 400 нм. Они состоят из 4 фаз: TiN, SiC, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при большем содержании α -модификации), а также содержат незначительное количество свободного кремния, мас. %: TiN — 40,0, SiC — 31,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 19,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 9,0, Si — 1,0. Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава

(43,6%TiN + 56,4%SiC) большей разницей в количестве карбида кремния и наличием 28 % нитрида кремния.

При увеличении содержания Si в 7 раз в смеси $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$ продукты горения отличаются от таковых для смеси $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ тем, что они представляют собой преимущественно частицы волокнистой и равноосной форм размером до 300 нм и диаметром волокон 50–200 нм при их длине до 3 мкм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением содержания нитрида кремния и увеличением — карбида кремния, мас. %: TiN — 24,2, SiC — 49,4, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 21,1, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 5,0, Si — 0,3. Такой состав композиции отличается от ожидаемого (27,9%TiN + 72,1%SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26,1 %.

В результате горения смеси $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ с увеличенным в 2 раза содержанием титана по сравнению с шихтой $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ при том же содержании кремния образуются преимущественно высокодисперсные частицы диаметром до 300 нм сферической и равноосной форм. Продукты горения состоят из 4 фаз: TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при значительно большем содержании α -модификации), а также содержат незначительное количество свободного кремния и углерода, мас. %: TiN — 71,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 18,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 9,0, Si — 1,2, C — 0,8.

Таким образом, синтезирована композиция, которая значительно отличается от теоретического состава (75,6%TiN + 24,4%SiC) отсутствием целевой фазы карбида кремния, наличием нитрида кремния (27 %) и свободного углерода, который не был обнаружен в предыдущих исследуемых системах.

В случае смеси $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ с увеличенным в 4 раза содержанием титана по сравнению со смесью $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ при том же количестве кремния продукты горения представляют собой высокодисперсные частицы равноосной и волокнистой форм размером до 500 нм и диаметром волокон до 200 нм при их длине до 3 мкм. Здесь состав синтезированной композиции следующий, мас. %: TiN — 61,0, SiC — 4,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 27,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 7,0, Si — 1,0. Он отличается от теоретического состава (86,1%TiN + 13,9%SiC) в 3 раза меньшим содержа-

нием карбида кремния и наличием нитрида кремния (34 %).

При горении компонентов системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ с галоидной солью 3 установлено, что продукты горения смеси $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ в основном состоят из высокодисперсных частиц преимущественно равноосной формы размером до 300 нм (рис. 4).

Результаты РФА показывают образование 4 фаз: TiN, SiC, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при большем содержании α -модификации), а также незначительного количества Si и C, мас. %: TiN — 54,0, SiC — 20,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 15,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 11,0.

Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава (60,7%TiN + 39,3%SiC) меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния (26 %).

При увеличении содержания кремния на 2 моль в смеси $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$ продукты горения аналогичны таковым для смеси $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ и представляют собой преимущественно высокодисперсные частицы равноосной формы размером до 300 нм. Они состоят из 4 фаз: TiN, SiC, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при значительно большем содержании α -модификации), мас. %: TiN — 42,0, SiC — 34,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 16,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 8,0.

Таким образом, полученная композиция также отличается от ожидаемого теоретического состава (43,6%TiN + 56,4%SiC) разницей в содержании карбида кремния и наличием нитрида кремния (24 %).

При увеличении содержания кремния в 7 раз в смеси $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$ продукты горения отличаются от таковых для смеси $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ тем, что они представляют собой высокодисперсные частицы преимущественно равноосной формы, но более крупного размера — до 600 нм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с повышенным содержанием карбида кремния, мас. %: TiN — 23,0, SiC — 49,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 21,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 6,0, Si — 1,0. Такой состав композиции отличается от ожидаемого (27,9%TiN + 72,1%SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния.

В результате горения смеси $\text{Si} + 4\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ с увеличенным в 2 раза содержанием титана по сравнению со смесью $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ при том же количестве кремния образуются преимущественно высокодисперсные частицы сферической и равноосной форм диаметром до 400 нм. Продукты горения

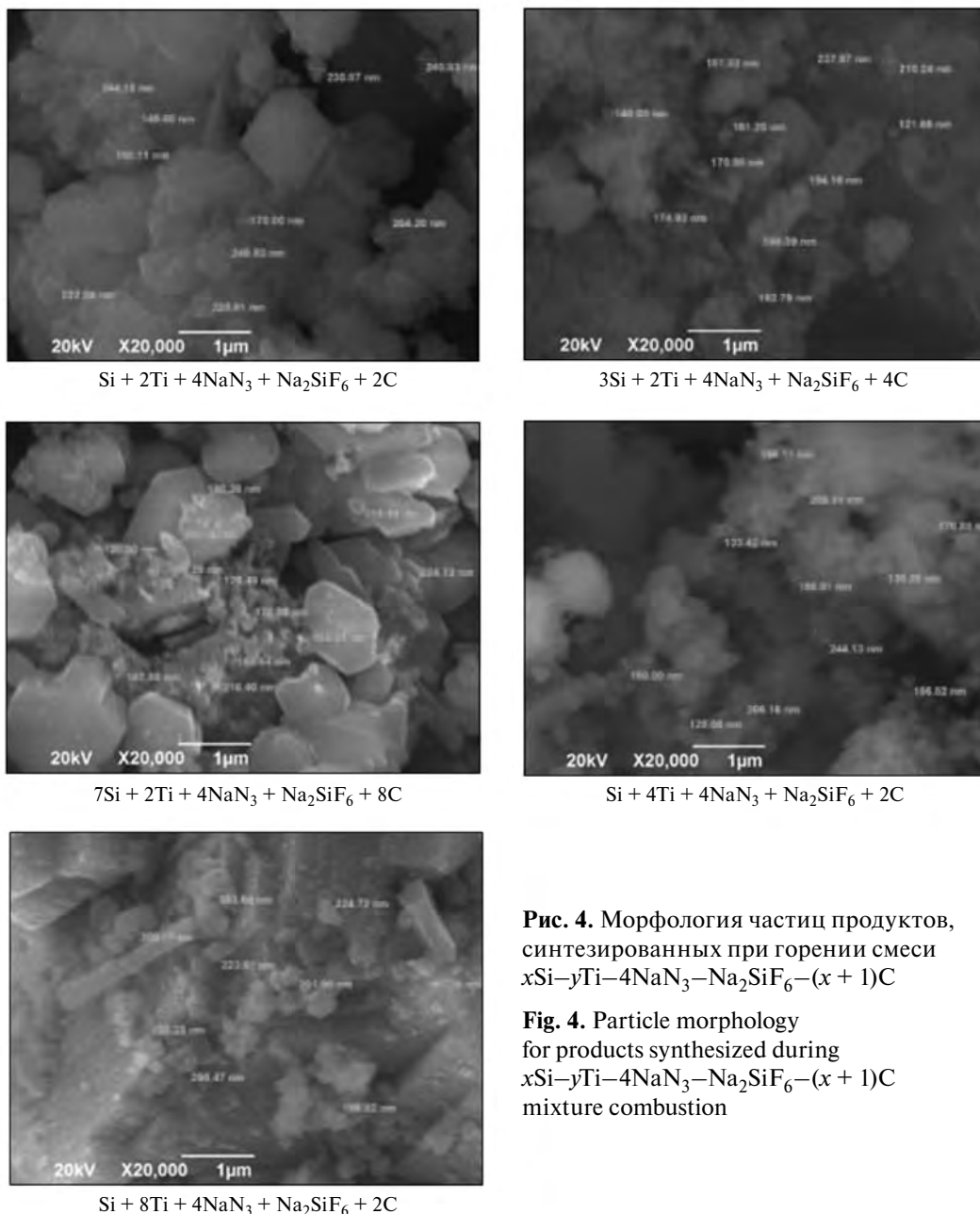


Рис. 4. Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$

Fig. 4. Particle morphology for products synthesized during $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ mixture combustion

состоят из 4 фаз: TiN , SiC , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при значительно большем содержании α -модификации), мас. %: TiN — 64,0, SiC — 10,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 17,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 9,0.

Таким образом, полученная композиция отличается от теоретического состава (75,6% TiN + 24,4% SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26 %.

В случае смеси $\text{Si} + 8\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$ с увеличенным в 4 раза содержанием титана по сравнению с шихтой $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 +$

+ 2C при том же количестве кремния продукты горения представляют собой высокодисперсные частицы равноосной и волокнистой форм размером менее 500 нм и диаметром волокон менее 200 нм при их длине до 3 мкм. Здесь состав синтезированной композиции, мас. %: TiN — 76,0, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 19,0, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — 5,0, отличается от теоретического (86,1% TiN + 13,9% SiC) отсутствием фазы карбида кремния, при этом нитрид кремния присутствует в количестве 24 %.

Таким образом, полученные данные экспериментальных исследований состава продуктов

горения исходных смесей по всем уравнениям реакций (1)–(15) существенно отличаются от теоретических результатов, согласно как стехиометрическим уравнениям (1)–(15), так и термодинамическим расчетам, полным отсутствием или намного меньшим количеством фазы карбида кремния в конечном составе порошковой композиции, синтезированной в режиме горения шихт с углеродом, и в то же время отсутствием в нем свободного углерода.

Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота [25–27]. Реакция синтеза карбида кремния из элементарных порошков $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ обладает небольшим тепловым эффектом (73 кДж/моль) и не может обеспечить самораспространяющийся режим горения, в то время как реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ является сильно экзотермической (756 кДж/моль) и может протекать в режиме горения. Поэтому при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода в азоте сначала на первой стадии происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих $\sim 1900^\circ\text{C}$, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем на второй стадии возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC , более стабильный при высоких температурах.

Термодинамические расчеты показали, что для шихт с большим содержанием титана адиабатическая температура реакций близка или превышает температуру диссоциации Si_3N_4 , поэтому нитрид кремния полностью превращается в карбид кремния, и свободного углерода в конечном продукте синтеза нет. В случае же шихт с высокими содержаниями кремния и углерода адиабатическая температура ниже температуры диссоциации Si_3N_4 , поэтому нитрид кремния не превращается в карбид кремния или превращается частично, и в конечном продукте остаются нитрид кремния (полностью или частично) и свободный углерод.

При экспериментальном исследовании заметное количество карбида кремния образуется только при сжигании шихт с большим содержанием углерода (4 и 8 моль), но оно значительно меньше возможного теоретического количества SiC . В случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода (2 моль) карбид кремния или совсем

не образуется, или формируется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным. При этом в обоих случаях (при большом и малом количестве углерода в шихте) свободный углерод в составе конечного продукта горения практически не обнаруживается, хотя он должен оставаться целиком, если SiC не образуется, или частично, если Si_3N_4 частично превратился в SiC . Причина может заключаться в том, что часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) удаляется (выдувается) из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися на первой стадии горения газами и не участвует в превращении Si_3N_4 в SiC . В результате нитрида кремния остается в продуктах горения больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (1)–(15). Чем меньше количество углерода в шихте по отношению к содержанию титана в этих уравнениях, тем выше температура горения и больше газовыделение, а следовательно, больше относительные потери углерода за счет выноса газами, и тем меньше образуется SiC или он не образуется совсем.

Заключение

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного СВС не позволило синтезировать целевую композицию порошков TiN – SiC в чистом виде, без побочной нитридной фазы кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) в составе смеси. Но впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN – Si_3N_4 и TiN – Si_3N_4 – SiC с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (до 1,4 %), что является заметным достижением, так как до этого с применением метода СВС удавалось получить эти композиции только значительно более крупных порошков с размером частиц 5–10 мкм при сжигании силицидов титана и карбида кремния в газообразном азоте при высоком давлении [28, 29].

Следует также отметить, что ранее предпринималась попытка применить метод СВС–Аз для получения нанопорошковой композиции TiN – Si_3N_4 при сжигании шихт систем Na_2SiF_6 – NaN_3 – Na_2TiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – NaN_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$,

$\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{—NaN}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{—NaN}_3\text{—Na}_2\text{TiF}_6$ с разным соотношением компонентов [21]. Продукт горения представлял собой смесь высокодисперсных порошков, но чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствовали в большом количестве (от 10 до 40 %) побочные непроазотированные продукты Ti и Si, а также промежуточные продукты реакций TiSi_2 и Na_2TiF_6 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-08-00298.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-08-00298.

Литература/References

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008.
Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanomaterials. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2008 (In Russ.).
2. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. Iss. 1. P. 161–165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.013.
3. 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 Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186–189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
4. Wing Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. No. 4. P. 1373–1378. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.007.
5. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken (NJ): Wiley, 2011.
6. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 656–696. DOI: 10.3390/nano5020656.
7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yuxhvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
8. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, 2014.
9. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
10. 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 Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186–189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
11. Blugan G., Hadad M., Graule T., Kuebler J. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN—SiC}$ three particle phase composites for wear applications. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 1. P. 1439–1446. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.027.
12. Blugan G., Hadad M., Janczak-Rusch J., Kuebler J., Graule T. Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride—titanium nitride composites. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. No. 4. P. 926–933. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00186.x.
13. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. Iss. 1. P. 161–165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.013.
14. Shahedi Asl M., Zamharir M.J., Ahmadi Z., Parvizi S. Effects of nano-graphite content on the characteristics of spark plasma sintered $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ composites. *Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. A716. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.038.
15. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi Asl M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 8. P. 9671–9678. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.195.
16. Balak Z., Azizieh M., Kafashan H., Shahedi Asl M., Ahmadi Z. Optimization of effective parameters on thermal shock resistance of $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ -based composites prepared by SPS: using Taguchi design. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 196. P. 333–340. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.062.
17. Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.V. Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN—SiC}$ composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 7. P. 927–932. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00230-7.
18. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной струк-

- туры СВС-порошков: От монокристалльных зерен до наноразмерных частиц. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 9—22.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytchev A.E. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: From monocrystallites to nanoparticles. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2005. Vol. 14. No. 3. P. 165—186.
19. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.-R. Kim K.-S., Manukyan K.V., Mukasyan A.S. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives. *Progr. Energy Comb. Sci.* 2017. Vol. 63. P. 79—118. DOI: 10.1016/J.PECS.2017.07.002.
 20. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications* (Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina). Weinheim: Wiley, 2015. P. 229—263. DOI: 10.1002/9783527684533.ch8.
 21. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A., Kerson I.A. Nitride nanopowders by azide SHS technology. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 11—21. DOI: 10.3103/S1061386217010034.
 22. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Physical and chemical features of combustion synthesis of nanopowder composition AlN—SiC using sodium azide. *AIP Conf. Proceedings*. 2020. Vol. 2304. No. 020008. DOI: 10.1063/5.0034318.
 23. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007.
 - Amosov A.P., Bichurov G.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitrides. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
 24. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. М.: Машиностроение, 2012.
 - Bichurov G.V., Shiganova L.A., Titova Yu.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitride compositions. Moscow: Mashinostroenie, 2012 (In Russ.).
 25. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72. No. 9. P. 1735—1738. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06315.x.
 26. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of Si₃N₄—SiC composite powders. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. No. 9. P. 2197—2000. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB08283.X.
 27. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si—C—N system using SHS method. *Int. J. Self-prop. High-temp. Synth.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475—485.
 28. Manukyan K.V., Kharatyan S.L., Blugan G., Kuebler J. Combustion synthesis and compaction of Si₃N₄/TiN composite powder. *Ceram. Int.* 2007. Vol. 33. Iss. 3. P. 379—383. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.10.006.
 29. Han J.C., Chen Q.C., Du S.Y., Wood Y.V. Synthesis of Si₃N₄—TiN—SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 7. P. 927—932. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00230-7.