

УДК 621.762.2 + 666.3 + 544.452

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57

СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор

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

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

Статья поступила в редакцию 19.04.22 г., подписана в печать 22.04.22 г.

Аннотация: Рассмотрено применение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si_3N_4 , AlN , TiN) и карбидного (SiC) соединений с размером частиц менее 1 мкм. Изложены преимущества композиционной керамики перед однофазными керамическими материалами и такие тенденции ее развития, как переход к наноструктурной керамике и использование *in situ* процессов прямого химического синтеза наночастиц компонентов в объеме композита. Показана привлекательность процесса СВС как одного из перспективных *in situ* процессов, характеризующегося простотой и экономичностью, возможностью получения высокодисперсных керамических порошков при сжигании смесей недорогих реагентов. Значительное внимание уделено рассмотрению результатов применения азидного СВС, основанного на использовании азидов натрия и газифицирующихся галоидных солей в составе смесей исходных порошков азотируемых и карбидизируемых элементов при их сжигании в газообразном азоте. Представлен обзор публикаций, посвященных применению СВС для получения высокодисперсных композиционных порошков Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC , перспективных для использования при спекании соответствующих композиционных керамических материалов субмикронной и наноразмерной структуры с повышенными свойствами, меньшей хрупкостью, хорошей обрабатываемостью, меньшими температурами спекания по сравнению с однофазными керамическими материалами из нитридов или карбидов, а также для использования в других приложениях. Подробно представлены результаты применения азидного СВС как в виде показателей термодинамических расчетов, так и данных экспериментального исследования параметров горения, структуры и состава продуктов горения. Обсуждены достоинства и недостатки использования процесса горения для синтеза композиций нитридов с карбидом кремния, причины возникновения сдерживающих факторов и направления проведения дальнейших исследований по их устранению.

Ключевые слова: композиционная керамика, нитриды, карбид кремния, композиции порошков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), продукты горения, состав, структура.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Титова Ю.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: titova600@mail.ru.

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

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

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

Для цитирования: Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 4. С. 34–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57.

SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide Review

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

Samara State Technical University (SamSTU), Samara, Russia

Received 19.04.2022, accepted for publication 22.04.2022

Abstract: The application of the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) to prepare highly dispersed powder nitride-carbide compositions from the most common refractory nitride (Si_3N_4 , AlN , TiN) and carbide (SiC) compounds with a particle size of less than 1 μm is considered. The advantages of composite ceramics over single-phase ceramic materials and such

trends of its development as the transition to nanostructured ceramics and the application of in situ processes of direct chemical synthesis of nanoparticles of components in the composite body are described. The attractiveness of the SHS process as one of the promising in situ processes characterized by simplicity and cost-effectiveness, the possibility of obtaining highly dispersed ceramic powders by burning mixtures of inexpensive reagents is shown. Considerable attention is paid to the consideration of the results of the application of azide SHS, based on the use of sodium azide and gasified halide salts as part of mixtures of initial powders of nitrided and carbidized elements during their combustion in nitrogen gas. The review of publications devoted to the application of SHS to obtain highly dispersed composite powders Si_3N_4 –SiC, AlN–SiC and TiN–SiC, promising for use in sintering of the corresponding composite ceramic materials of submicron and nano-sized structure with improved properties, lower brittleness, good machinability, lower sintering temperatures compared with single-phase ceramic materials made of nitrides or carbides as well as for other applications, is presented. The results of the application of azide SHS are presented in detail both in the form of the results of thermodynamic calculations and the results of experimental research of combustion parameters, combustion product structure and composition. The advantages and disadvantages of using the combustion process for the synthesis of nitride compositions with silicon carbide, the causes of the disadvantages and the directions of further research to eliminate them are discussed.

Keywords: composite ceramics, nitrides, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), combustion products, composition, structure.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of physical metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Titova Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of MPMN, SamSTU. E-mail: titova600@mail.ru.

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

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

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

For citation: Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S., Maidan D.A., Minekhanova A.F. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 34–57 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57.

Введение

Тугоплавкие нитридные (Si_3N_4 , AlN, TiN) и карбидное (SiC) соединения широко используются для изготовления соответствующих неоксидных керамических материалов как конструкционного назначения благодаря высоким значениям температур плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стабильности, так и функционального назначения ввиду своих электрических и каталитических свойств [1–5]. Традиционно такие керамические материалы изготавливают реакционным спеканием или горячим прессованием из соответствующих керамических порошков. В последнее время к ним добавились методы искрового плазменного спекания и спекания в микроволновых печах. Но однофазная керамика из отдельных тугоплавких соединений может плохо спекаться, трудно обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т.д. Для решения этих проблем используются несколько подходов.

Во-первых, применяется композиционная керамика из нескольких фаз (компонентов). Например, к неэлектропроводному нитриду кремния

добавляется электропроводный нитрид титана, что позволяет при изготовлении изделий из керамики использовать значительно менее дорогую технологию электроэрозионной обработки по сравнению с обработкой дорогим алмазным инструментом [6]. Нитрид титана TiN обладает не только высокой электропроводностью, но и высокой температурой плавления, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, он совместим с Si_3N_4 , улучшает спекание и свойства керамики Si_3N_4 [7].

Во-вторых, используется переход к наноструктурной керамике, так как неоднократно показано, что уменьшение размера порошков, переход к нанопорошкам и изготовление наноструктурной керамики могут значительно улучшить свойства керамики [5, 8–10]. Если продолжить пример с композиционной керамикой Si_3N_4 –TiN, то керамика состава Si_3N_4 –30об.%TiN, спеченная методом искрового плазменного спекания из наночастиц Si_3N_4 и TiN, имеет износостойкость в 3 раза выше, чем композиционная керамика этого состава, спеченная методом горячего прессования из

промышленно выпускаемых порошков микронного размера [11]. Такая композиционная керамика с твердыми наночастицами TiN значительно меньше повреждает контртело при трении, чем керамика с частицами TiN микронного размера, что важно, например, для гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца — из металла [12].

В-третьих, применяются *in situ* процессы получения композиционной керамики путем проведения химического синтеза наночастиц компонентов в объеме композита. Самый простой и наиболее распространенный подход к изготовлению композиционной нанокерамики заключается в смешивании готовых нанопорошков и их компактировании и спекании (*ex situ* процессы). Однако здесь сталкиваются с двумя проблемами: первая — дороговизна нанопорошков (например, цена предлагаемых на рынке нитридных и карбидных нанопорошков, изготавливаемых по технологии плазмохимического синтеза, составляет в среднем 3 тыс. евро за 1 кг [13]); вторая проблема — нанопорошки практически невозможно смешать механически однородно из-за большой склонности наночастиц к образованию достаточно прочных агломератов, которые очень трудно разрушить при смешивании [5, 9]. Наличие агломератов препятствует однородному распределению компонентов и уплотнению смеси порошков, требует более высоких температур для спекания, приводит к пористости спеченного композита, является местом дефектов, из которых развиваются трещины. В связи с этим в случае высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex situ* механические методы смешивания нужных композиций из приготовленных заранее керамических порошков, а *in situ* химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных, значительно более дешевых реагентов [4, 8].

Одним из перспективных *in situ* процессов является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разнообразных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [14–17]. Другие известные методы получения нитридов Si, Al, Ti и карбида Si (печной способ, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы и др.)

характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN, TiN, SiC и тем более нанопорошковых композиций. Процесс СВС привлекателен не только своей простотой и экономичностью, но он также 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 газифицирующихся добавок галоидных солей, конденсированных и газообразных побочных продуктов реакций СВС, 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.

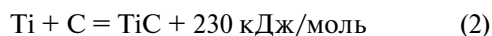
В частности, при синтезе нитридов такие возможности реализуются в азидном процессе СВС, обозначаемом как СВС-Аз, в котором в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а порошок азиды натрия NaN_3 , который разлагается в волне горения с выделением активного азота [20, 21]. В качестве азотируемого реагента применяются чистые элементные порошки кремния, титана, алюминия и др. К этим основным реагентам присоединяют в качестве вспомогательной добавки определенную галоидную соль, при разложении которой в процессе горения образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакций, разрыхляющих реакционную массу, не позволяя ей спекаться, в результате чего конечный продукт синтезируется в виде порошка, не требующего дополнительного измельчения после синтеза. Низкие температуры горения, образование побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых нитридов, являются отличительными особенностями азидного СВС и приводят к синтезу микропорошков нитридов. При замене чистых порошков азотируемых элементов (Si, Ti, Al) на их прекурсоры — галоидные соли этих элементов, которые разлагаются в волне горения с вступлением азотируемого элемента в реакцию в виде отдельных атомов, а не частиц микронных размеров конденсированного вещества, размер синтезируемых по азидному СВС нитридов удастся значительно уменьшить и довести до наноразмерного уровня. Кроме того, в случае синтеза нитридных компо-

зийский нахождение продуктов реакций в паро- и газообразном состоянии позволяет им быстро и однородно смешиваться, что недостижимо при механическом смешивании приготовленных заранее нанопорошков. Таким образом удается решить проблему дороговизны нанопорошков нитридов, получить значительно (практически на порядок) более дешевые нанопорошки (ведь самым дорогим компонентом в азидном СВС является азид натрия со стоимостью до 300 евро/кг) при минимальных затратах электроэнергии и простом малогабаритном оборудовании по сравнению с плазмохимическим синтезом. Кроме того, синтез нитридов непосредственно в объеме композиционного порошка (*in situ*), а не заранее с последующим механическим смешиванием (*ex situ*), позволяет достичь высокой однородности смеси нитридов, т.е. решить и вторую проблему — получение однородной смеси нанопорошков нитридов. Накоплен успешный опыт применения процесса азидного СВС для создания нанопорошков нитридных композиций TiN—BN, AlN—BN, Si₃N₄—TiN с использованием прекурсоров — галоидных солей обоих азотируемых элементов композиций [22, 23]. Однако получить такие результаты оказалось совсем не просто. Выяснилось, что замена элементных порошков азотируемых элементов на их прекурсоры — галоидные соли — затрудняет получение целевых нитридов, зачастую приводит к образованию нежелательных трудноудаляемых побочных продуктов и неполному реагированию, например, как в случае композиций, в составе которых содержатся побочный продукт криолит Na₃AlF₆ и примесь свободного кремния: AlN—BN—Na₃AlF₆, AlN—TiN—Na₃AlF₆, Si₃N₄—AlN—Na₃AlF₆—Si [23].

Известны также положительные результаты исследований по применению процесса СВС для получения нанопорошков карбида кремния (SiC) [24–26]. В случае синтеза SiC из элементов реакцию можно записать следующим образом:



Эта реакция имеет сравнительно небольшой тепловой эффект образования продукта по сравнению, например, с широко используемой в СВС реакцией образования карбида титана из элементов:



и, следовательно, имеет относительно низкую адiabатическую температуру горения 1860 К в сопо-

ставлении с 3290 К для реакции образования TiC. В связи с этим практически невозможно провести реакцию (1) в режиме горения, т.е. реализовать в этой системе самоподдерживающийся процесс СВС.

Для повышения реакционной способности системы Si—C разработано несколько подходов: предварительный подогрев реакционной среды; наложение электрического поля; механическая активация исходной смеси реагентов; химическая активация реакции (1), например с использованием порошкового фторопласта; проведение реакции (1) в среде газообразного азота или воздуха. Почти все эти подходы могут приводить к получению субмикронных, а некоторые — и наноразмерных порошков SiC в режиме горения [24]. Но надо учесть, что при сжигании смеси Si + C в атмосфере азота продукты горения наряду с карбидом кремния могут содержать до 3–7 мас.% примеси нитрида кремния Si₃N₄.

В настоящей статье представлены результаты обзора публикаций, посвященных применению процесса СВС для получения высокодисперсных (субмикронных и наноразмерных) порошковых нитридно-карбидных композиций с размером частиц менее 1 мкм из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si₃N₄, AlN, TiN) и карбидного (SiC) соединений. Значительное внимание уделяется методу азидного СВС, разрабатываемому авторами обзора. Синтезированные высокодисперсные композиционные порошки Si₃N₄—SiC, AlN—SiC и TiN—SiC перспективны для использования при спекании соответствующих композиционных керамических материалов субмикронной и наноразмерной структуры с повышенными свойствами, меньшей хрупкостью, хорошей обрабатываемостью, более низкими температурами спекания по сравнению с однофазными керамическими материалами из нитридов или карбидов, а также для применения в других приложениях.

Композиция Si₃N₄—SiC

Как уже отмечалось, нитрид кремния Si₃N₄ и карбид кремния SiC известны в качестве высокотемпературных керамических материалов конструкционного назначения [1–3, 5]. Наряду с этим диэлектрик Si₃N₄ применяется как изолятор в микроэлектронике, а также в качестве запоминающей среды в приборах флеш-памяти, а полу-

проводник SiC — в мощных высокотемпературных транзисторных устройствах и светодиодах, а также электрических нагревателях. Кроме того, карбид кремния используется в роли катализатора при окислении углеводородов, а нитрид кремния — в качестве носителя катализаторов.

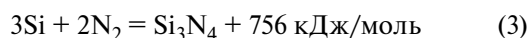
Однако эти керамические материалы заметно различаются по некоторым характеристикам (их конкретные значения сильно зависят от методов получения керамик, поэтому будем брать усредненные значения, определенные в основном при комнатной температуре). Например, керамика Si_3N_4 не такая хрупкая, как SiC, и демонстрирует высокую вязкость разрушения (в среднем $5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и хорошую прочность при изгибе (на уровне 750 МПа), но характеризуется низкой стойкостью к окислению при высоких температурах (увеличение массы $1,2 \text{ мг/см}^3$ при $T = 1573 \text{ К}$ за 100 ч) [1, 27]. Керамика SiC, напротив, имеет высокую стойкость к износу, ползучести и окислению при высоких температурах (увеличение массы $0,02 \text{ мг/см}^3$ в тех же условиях), но низкие значения прочности при изгибе (450 МПа) и вязкости разрушения ($2,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Карбид кремния является важнейшей составной частью (5–65 об.%) ультравысокотемпературных керамических материалов для достижения их максимальной окислительной стойкости [28, 29].

Результаты большого числа исследований показывают, что объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале Si_3N_4 —SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами, в первую очередь для высокотемпературных применений [5, 27, 30–32]. Введение всего 5 об.% SiC в матрицу Si_3N_4 дает возможность получить при искровом плазменном спекании композит с повышенной вязкостью разрушения $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [32]. Изготовленный горячим изостатическим прессованием композит Si_3N_4 —20 об.% SiC имеет вязкость разрушения $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при $T = 1673 \text{ К}$ (против $5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у однофазной керамики Si_3N_4) и рассматривается в качестве перспективного материала для газотурбинных двигателей [31]. Этот вывод подтверждается и результатами более поздних исследований, согласно которым горячепрессованные нанокомпозиты Si_3N_4 —(20÷30 об.%) SiC имеют прочность при изгибе до 1500 МПа (вместо 850 МПа для обычной керамики Si_3N_4) и сохраняют высокую прочность до

$T = 1673 \text{ К}$ (вместо 1473 К для керамики Si_3N_4) [5]. Увеличение содержания SiC до 40 мас.% в горячепрессованном композите Si_3N_4 —SiC приводит к повышению вязкости разрушения до уровня 10,5–12,5 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [30]. Композиционная керамика Si_3N_4 —SiC имеет большой потенциал для своего дальнейшего развития и применения за счет совершенствования состава, структуры и свойств, разработки новых методов получения и снижения стоимости производства [9, 10].

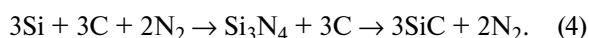
Выше было отмечено, что при изготовлении керамических композитов из высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex situ* механические методы смешивания заранее приготовленных порошков компонентов, а *in situ* химические методы прямого синтеза композиции керамических порошков из смеси исходных реагентов [5, 16]. Субмикронные и нанопорошковые композиции Si_3N_4 —SiC можно синтезировать разными химическими методами, включая покрытие частиц Si_3N_4 высокодисперсным углеродом в результате пиролиза метана [33], пиролиз органического кремнийсодержащего прекурсора [34], карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота [35], газофазные реакции [36], плазмохимический синтез [37]. Перечисленные химические методы характеризуются большим энергопотреблением из-за необходимости нагрева до высоких температур и использования длительных выдержек, а также требуют применения дорогостоящего оборудования. В связи с этим перспективно использование простого энергосберегающего метода СВС, основанного на горении недорогих исходных компонентов.

Первые исследования по применению горения для синтеза порошковых композиций Si_3N_4 —SiC были основаны на сжигании смесей порошков кремния и технического углерода (сажи) в газообразном азоте при давлении от 1 до 10 МПа [38–41]. Реакция (1) синтеза карбида кремния из элементарных порошков обладает сравнительно небольшими значениями теплового эффекта и адиабатической температуры, что не обеспечивает самораспространяющегося режима горения. Однако реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте

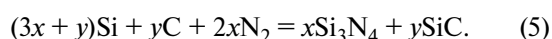


является сильно экзотермической с адиабатической температурой 2430 К и может протекать в режиме самораспространяющегося горения. Поэто-

му при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода в азоте сначала происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих 2273 К, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC , более стабильный при высоких температурах. Таким образом, при проведении реакции (1) в газообразном азоте карбид кремния может быть получен в режиме горения в следующей последовательности [38]:



В этой системе реагентов сначала в режиме горения проходит синтез промежуточного продукта Si_3N_4 (1-я реакция) с подъемом температуры до высоких значений, при которых становится термодинамически выгодным последующее превращение нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия с углеродом (2-я реакция). Если в исходной системе реагентов (4) порошка кремния взять в избытке, т.е. в большем количестве, чем необходимо для полного превращения Si_3N_4 в SiC , то при давлении азота 3 МПа можно осуществить в режиме горения реакцию с образованием композиции порошков нитрида и карбида кремния [40]:



В этой реакции использовались значения коэффициентов x и y для получения в композиции от 36,8 до 100 об.% SiC , температуры горения составили при этом от 1440 до 1880 °С. Результаты экспериментов были объяснены наличием промежуточной стадии между 1-й и 2-й реакциями, на которой появляется расплавленный кремний (температура плавления 1414 °С), участвующий одновременно в реакциях азотирования и карбидизации и приводящий к появлению более мелких частиц SiC , чем при последующем превращении Si_3N_4 в SiC . Более детальное исследование системы $\text{Si}-n\text{C}-\text{N}_2$ с использованием порошков кремния марки Кр1 (размер частиц $d < 15$ мкм) и сажи марки П803 ($d < 1$ мкм) показало, что при давлении газообразного азота 1–7 МПа горение удастся инициировать при содержании сажи не более $n = 0,8$ [41]. Температуры горения при этом составляют 1500–2000 °С, а продукт горения представляет собой композицию порошков Si_3N_4 – SiC с содержанием 5–60 мас.% SiC , остальное — Si_3N_4 с доминирующим содержанием β -модификации и небольшое

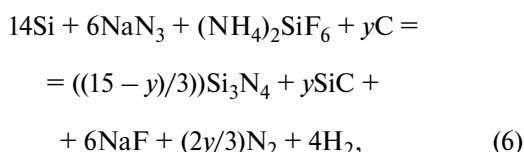
количество непрореагировавшего Si . Основную часть продукта горения составляют частицы с размером 2–3 мкм, хотя присутствуют и более крупные с размером до 15 мкм в виде столбчатых кристаллов или агломератов из мелких частиц. Применение активирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в количестве 5–15 мас.% расширяет пределы горения системы $\text{Si}-\text{C}-\text{N}_2$ и дает возможность получить композиты с любым соотношением компонентов Si_3N_4 и SiC от 0 до 100 %. Подчеркнем, что это композиты порошков Si_3N_4 и SiC с микронными размерами частиц и малой долей α -модификации в нитриде кремния Si_3N_4 .

При сжигании смеси порошков ферросилиция $\text{Fe}-\text{Si}$ и сажи в атмосфере азота при давлении 4–6 МПа и последующем кислотном обогащении продукта горения в разбавленной соляной кислоте удастся получить композиционные субмикронные и наноразмерные порошки Si_3N_4 – SiC с содержанием 20 % SiC [42]. Сначала железо в составе ферросилиция играет роль разбавителя, снижающего температуру горения и разделяющего синтезируемые частицы, а также катализатора реакции азотирования, а потом оно удаляется из композиционного порошка путем растворения в кислоте. Но необходимость кислотной обработки заметно усложняет процесс получения порошковой композиции Si_3N_4 – SiC и не гарантирует полного удаления Fe из композиции.

Давно известно, что чем больше в керамике на основе Si_3N_4 содержания α -модификации Si_3N_4 по сравнению с β -модификацией, тем выше прочностные свойства, однако не все методы получения позволяют достичь большого содержания α - Si_3N_4 [1]. Было показано, что при горении порошка кремния в газообразном азоте существенно увеличить долю синтезируемой фазы α - Si_3N_4 можно за счет разбавления шихты конечным продуктом α - Si_3N_4 и применения добавок газифицирующихся галогенидных солей NH_4Cl и NH_4F [43, 44]. В волне горения продукты разложения этих солей вступают в реакцию с частицами кремния и обеспечивают переход кремния в газовую фазу, что позволяет осуществлять низкотемпературный режим образования тонковолокнистой α -модификации Si_3N_4 , стабильной при температурах менее 1450 °С. В частности, для получения содержания α - Si_3N_4 более 95 мас.% необходимо проводить горение с минимальными значениями температуры и скорости горения, близкими к пределу горения,

для чего использовать шихту с содержанием кремния 28—40 %, сильным разбавлением целевым продуктом α - Si_3N_4 до 65 % и содержанием 6—8 % смеси газифицирующихся галогенидных солей NH_4Cl и NH_4F в соотношении 1 : 1. В этом случае продукт горения содержит от 0,1 до 1,5 % свободного кремния. Дисперсность синтезированного α - Si_3N_4 зависит от дисперсности исходного порошка кремния: при микронном порошке Si размером менее 30 мкм синтезируется более 96 % α - Si_3N_4 с 80 % частиц волокнистой структуры с длиной волокон более 10 мкм, диаметром 1 мкм; при субмикронном порошке Si размером менее 1 мкм синтезируется до 96,6 % α - Si_3N_4 волокнистой структуры с длиной волокон более 10 мкм, диаметром 0,1—0,2 мкм и небольшим количеством удлиненных частиц толщиной 1—2 мкм и длиной до 5 мкм. Добавка углерода влияет на механизм структурообразования и дает возможность синтезировать нитрид кремния с равноосной формой частиц. С комплексным участием добавки углерода до 3,5 % в виде сажи и газифицирующихся солей были получены композиционные порошки на основе α - Si_3N_4 , содержащие до 10 % SiC, со средним диаметром частиц 300—400 нм равноосной формы [44].

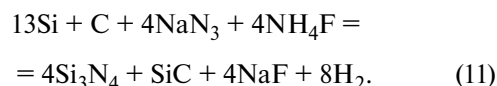
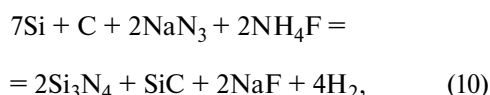
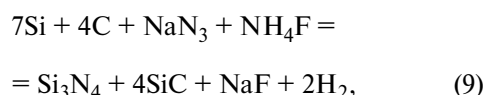
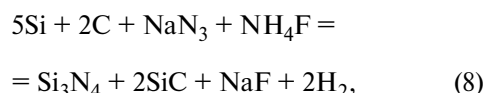
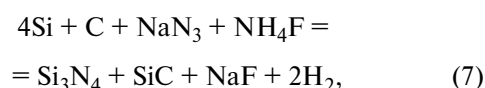
Заметно увеличить долю α - Si_3N_4 и уменьшить размеры частиц порошков композиции Si_3N_4 —SiC позволило и применение метода азидного СВС при сжигании смеси азиды натрия (NaN_3) с элементами порошками кремния (Si) и сажи (C) и активирующей добавкой галогенидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в атмосфере азота [45]. Основная реакция для получения Si_3N_4 —SiC выглядела следующим образом:



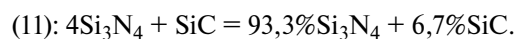
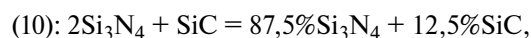
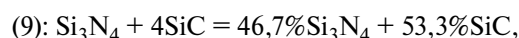
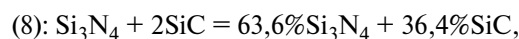
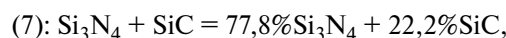
где содержание сажи составляло 5 или 15 мол. Температура горения реагентов системы (6) достигала 1850 °C при $y = 5$ и 1650 °C при $y = 15$. В случае $y = 5$ остывший продукт горения состоял из β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , NaF и Si, а в случае $y = 15$ в состав продуктов горения входили α - Si_3N_4 , SiC, NaF и Si. Рентгенофазовый анализ показал, что при $y = 5$ содержание β - Si_3N_4 превалировало над содержанием α - Si_3N_4 , карбид кремния не был обнаружен, а при $y = 15$, наоборот, карбид кремния SiC присутствовал, а β - Si_3N_4 не было, т.е. нитрид кремния состоял только из α -модификации. В промытом продукте

горения оставалось заметное количество непрореагировавшего кремния. (К сожалению, содержание фаз в продукте горения системы реагентов (6) не определялось количественно.) Карбид кремния синтезировался в виде равноосных частиц со средним размером 100 нм, а нитрид кремния — в виде нитевидных кристаллов диаметром 100—200 нм.

Недавно исследовано применение другой галогенидной соли — фторида аммония NH_4F — для получения методом азидного СВС порошковой нитридно-карбидной композиции Si_3N_4 —SiC в широком диапазоне соотношения фаз от 1 : 4 до 4 : 1 с использованием следующих уравнений химических реакций [46]:



В данных уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, при переходе к массовым процентам получаются следующие соотношения для теоретического состава целевой композиции Si_3N_4 —SiC при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций:



В табл. 1 представлены результаты количественного рентгенофазового анализа состава

Таблица 1. Составы продуктов горения шихт реакций (7)–(11), мас. %

Table 1. Combustion product compositions of charges of reactions (7)–(11), wt. %

Состав шихт реакций (7)–(11)	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	α -Si ₃ N ₄ + β -Si ₃ N ₄	β -SiC	Si _{св}
4Si + C + NaN ₃ + NH ₄ F (7)	70,2	19,4	89,6	9,7	0,7
5Si + 2C + NaN ₃ + NH ₄ F (8)	50,9	19,5	70,4	23,9	5,7
7Si + 4C + NaN ₃ + NH ₄ F (9)	38,2	17,6	55,8	41,8	2,4
7Si + C + 2NaN ₃ + 2NH ₄ F (10)	68,4	27,4	95,8	3,6	0,6
13Si + C + 4NaN ₃ + 4NH ₄ F (11)	69,3	28,1	97,4	1,6	1,0

продуктов синтеза (после водной промывки и удаления NaF), которые были получены экспериментально при сжигании исходных смесей порошков (шихт), согласно реакциям (7)–(11), в насыпном виде в реакторе при давлении 4 МПа газообразного азота.

Как видно из табл. 1, промытые продукты горения всех исследованных шихтовых композиций состоят из 4 фаз: нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), карбида кремния (β -SiC), а также примеси свободного кремния (Si_{св}). Очевидно, экспериментальный состав композиции Si₃N₄–SiC заметно отличается от расчетного теоретического состава — в первую очередь, по значительно меньшему содержанию карбида кремния, особенно (в 4 раза) в случаях мольных соотношений нитридной и карбидной фаз 2 : 1 и 4 : 1. Кроме того, нитрида кремния образуется больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (7)–(11), но свободный углерод не обнаруживается в продуктах горения. Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) может удаляться (выдуваться) из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si₃N₄ (1-я реакция), и не участвовать в последующем превращении нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия Si₃N₄ с углеродом (2-я реакция). В результате нитрида кремния остается в продуктах горения больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (7)–(11). Чем меньше содержание углерода в шихте по отношению к содержанию

кремния в этих уравнениях, тем выше температуры горения и значительнее газовыделение, тем больше относительные потери углерода за счет выноса газами и тем сильнее экспериментальный состав композиции Si₃N₄–SiC отличается от теоретического.

Полученные в работе [46] результаты подтвердили эффективность использования активирующей добавки галоидной соли NH₄F для получения методом азидного СВС высокодисперсной композиции порошков Si₃N₄–SiC с различным соотношением фаз в широком диапазоне содержания карбида кремния (от 1,6 до 41,8 %) без разбавления шихты конечным продуктом α -Si₃N₄. Синтезированные композиции отличаются большим содержанием α -Si₃N₄ (в 2,17–3,61 раза больше, чем β -Si₃N₄). При высоком содержании углерода в шихте, приводящем к синтезу 23,9 и 41,8 % карбида кремния в композиции, α -Si₃N₄ образуется преимущественно в виде частиц равноосной, а не волокнистой формы. Примеси свободного кремния не превышают 1,0 % для композиций с долей SiC до 10 %, но достигают 2,4–5,7 % при содержании SiC, равном 23,9 и 41,8 %, что, очевидно, связано с большим количеством кремния в исходной шихте и не полностью прошедшей реакцией образования SiC. При содержании SiC от 1,6 до 23,9 % композиции Si₃N₄–SiC являются субмикронными и состоят из волокон диаметром 100–500 нм и длиной до 5 мкм, а также равноосных частиц размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и их агломератов (рис. 1, а). При содержании 41,8 % SiC композиция Si₃N₄–SiC представляет собой смесь субмикронных частиц размером 150–500 нм с намного более крупными частицами размером до 2 мкм (рис. 1, б).

Полученные композиционные порошки Si₃N₄–SiC отличаются от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью, так и большим содержанием

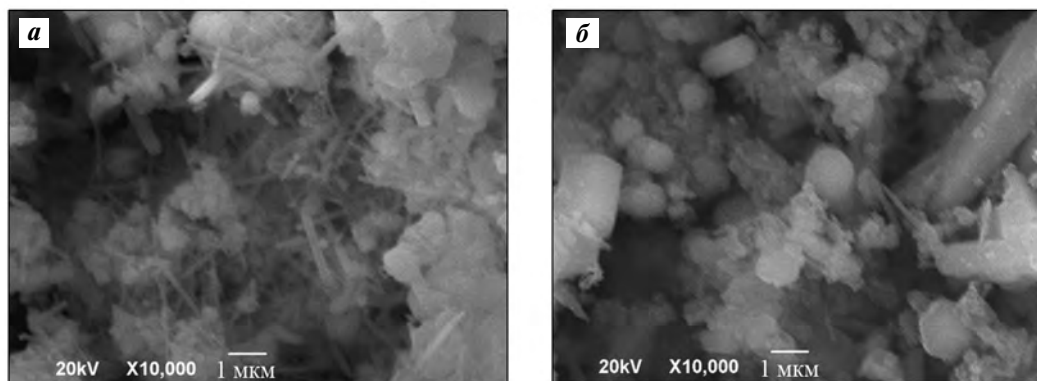


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения шихт $7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (а) и $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (б)

Fig. 1. Microstructure of combustion products of charges $7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (a) and $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (b)

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в связи с чем перспективны для использования при изготовлении композиционных керамических материалов с повышенными свойствами при меньших температурах спекания.

Композиция AlN—SiC

Нитрид алюминия (AlN) выделяется в технической керамике уникальным сочетанием физических, электрических и химических характеристик при относительно невысокой стоимости: малый вес, высокая теплопроводность, хорошие электроизоляционные свойства, умеренный коэффициент теплового расширения, стабильность при высоких температурах в инертной атмосфере, нетоксичность [1]. В настоящее время нитрид алюминия в основном применяется в электронике, где важен теплоотвод от электронных устройств при наличии высокого электрического сопротивления и коэффициента теплового расширения (КТР), близкого к КТР кремния [47]. Здесь при выпуске электронных компонентов переходят на использование нитрида алюминия практически во всех областях, где раньше традиционно применялся высокотоксичный оксид бериллия. Наиболее интенсивно нитрид алюминия используется для изготовления корпусов и подложек интегральных схем, мощных транзисторов, поглотителей мощности, светодиодов. Однако и здесь, и в случае его применения в качестве конструкционного материала при высоких температурах использование нитрида алюминия ограничено его хрупкостью, т.е. малой вязкостью разрушения, и термостойкостью [48]. Поэтому большое внимание привлекает разработка композиционной керамики нитрида алю-

миния с карбидом кремния (SiC), который наряду с хорошей теплопроводностью и коррозионной стойкостью обладает значительно лучшими механическими характеристиками (твердостью, вязкостью разрушения, сопротивлением ползучести) [49]. Карбид кремния привлекателен также тем, что он имеет кристаллическую структуру, подобную нитриду алюминия, и может образовывать однофазный гомогенный твердый раствор с ним, обуславливая улучшение прочности на изгиб и вязкости разрушения, т.е. уменьшение хрупкости [50, 51]. Но и без образования твердого раствора, в двухфазном состоянии спеченных, пространственно разделенных порошкообразных компонентов AlN и SiC, композиты AlN—SiC обладают значительно лучшей вязкостью и термостойкостью [52, 53]. Регулируя размер зерен AlN и SiC, можно получать композиты AlN—SiC с высокой теплопроводностью [54]. Композиционная керамика AlN—SiC оказалась перспективной для применения не только в металлургии и машиностроении в качестве конструкционного материала, работающего под механической нагрузкой при высоких температурах, но и в электронике в качестве новой высокотемпературной керамики, которая обладает высокой поглощательной способностью микроволнового излучения и может использоваться в мощных усилителях и микроволновых компонентах, датчиках, термоэлектрических элементах, приемниках солнечной энергии, радиочастотных резонаторах и фильтрах и т.д. [51, 55].

Известны традиционные энергоемкие методы получения керамики AlN—SiC: карботермическое восстановление кремнезема и глинозема в атмосфере азота; спекание без давления керамических

порошков SiC и AlN или их горячее прессование, которые требуют высокой температуры на уровне 2000 °С и длительного времени выдержки до нескольких часов [51, 53, 56–58]. К более современным методам относятся методы электроискрового плазменного спекания (SPS) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который называют также синтезом горением [48, 55]. В случае метода SPS энергозатраты заметно меньше, так как процесс SPS осуществляется при температуре порядка 1600 °С и длится порядка 10 мин, но требует дорогостоящего оборудования. Метод СВС намного экономичнее, так как синтез композита AlN—SiC происходит за счет собственного тепловыделения при горении в очень простом оборудовании из дешевых исходных реагентов, чаще всего порошков Al, Si, C (сажи) и газообразного N₂. Поэтому развитию метода СВС уделяется большое внимание, исследуются различные варианты сжигания смесей различных порошков для получения композиции AlN—SiC.

Применение энергоэффективного метода СВС для получения AlN—SiC впервые было изучено в работе [59]. Использовался порошок нитрида кремния Si₃N₄ в качестве твердого источника азота, а уравнение реакции выглядело следующим образом:

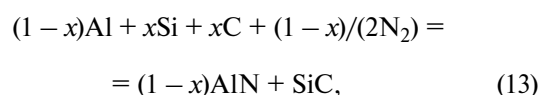


Реакция (12) является сильно экзотермичной с адиабатической температурой 2502 К, что должно было обеспечивать ее самораспространение в режиме горения, однако горение не удавалось осуществить без наложения электрического поля напряженностью (E) не менее 8 В/см. При увеличении E возрастали температура и скорость горения, и в интервале $8 < E < 25$ В/см продукты горения были композитного состава из двух фаз AlN и SiC с постепенным повышением их взаимной растворимости, а при $E = 25$ В/см продукт горения представлял собой стабильный однофазный твердый раствор AlN—SiC. Процесс горения занимал несколько секунд, но продукт горения содержал примеси кремния и углерода.

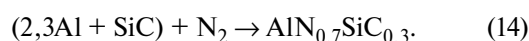
Применение микроволнового нагрева смеси реагентов уравнения (12) позволило воспламенить эту смесь и реализовать процесс СВС без наложения электрического поля [60]. В зависимости от массы смеси (от 0,5 до 16 г) и максимальной температуры горения (от 1027 до 1889 °С) состав продуктов горения был разным. При минимальных тем-

пературах горения он, наряду с фазами AlN и SiC, содержал примеси исходных компонентов Si₃N₄, Al и C, а при максимальных температурах включал только примеси Al и C. С увеличением температуры горения возрастал размер зерен продуктов горения. Твердого раствора AlN—SiC получить не удалось, так как температуры горения были ниже критического значения 1960 °С, разделяющего области двухфазного композита и однофазного твердого раствора.

В других исследованиях в качестве источника азота использовался газообразный азот N₂. В работе [48] исследовалось образование керамики по реакции



где x варьировалось от 0 до 0,85, а давление азота составляло 3, 8 или 12 МПа. Горение приводило к образованию твердого раствора AlN—SiC без примеси непрореагировавших Al и Si только при достаточно больших давлениях азота: 12 МПа для $x = 0,3$ и 8 МПа для $x = 0,5$ или 0,6. Еще более высокие давления азота (50 и 70 МПа) использовались для СВС твердого раствора AlN—SiC из других компонентов [61]:

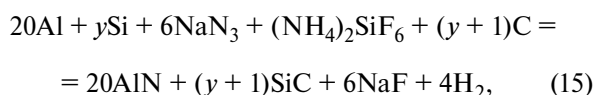


При давлении 50 МПа температура горения была 1400 °С, и продукт горения наряду с твердым раствором AlN_{0,7}SiC_{0,3} содержал большое количество непрореагировавших Al (до 12 %) и Si. Увеличение давления до 70 МПа привело к возрастанию температуры горения до 2050 °С и снижению содержания примеси Al до 0,5 %.

Возможность реализации режима СВС для получения твердого раствора AlN—SiC при низком давлении газообразного азота (0,3–0,5 МПа) по реакции (13) была исследована в работе [62]. Температура горения при давлении 0,3 МПа составила 1972–2287 К в зависимости от молярного соотношения компонентов Al/Si в исходной смеси — от 0,5 до 2,5, что соответствовало значениям x от 0,665 до 0,286 в уравнении (13), и слабо зависела от давления. Максимальные температуры от 2142 до 2287 К были получены при соотношениях компонентов Al/Si от 1 до 2 и позволили синтезировать твердый раствор AlN—SiC с остаточным Si. Почти чистый и более однородный твердый раствор AlN—SiC был получен путем добавления дополни-

тельного количества технического углерода (20 %) к исходным порошкам. При меньших температурах горения продукт СВС представлял собой композит из фаз AlN и SiC, более загрязненный примесями непрореагировавших исходных порошков. Во всех случаях синтезированная керамика AlN—SiC представляла собой порошки с частицами микронных размеров.

В работах [63, 64] для получения композиции порошков AlN—SiC был применен другой вариант СВС — азидный СВС с использованием галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и следующего общего уравнения химических реакций:



где величина коэффициента y принимала значения от 1 до 10. Результаты проведенных с использованием компьютерной программы THERMO термодинамических расчетов адиабатической температуры ($T_{\text{ад}}$) и состава продуктов реакций (15) для различных значений y представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что адиабатические температуры реакций (15) достаточно высоки для реализации режима горения, а конденсированные продукты реакций представляют собой целевые фазы AlN и SiC с примесью водорастворимой побочной соли NaF, которая легко удаляется водной промывкой. Согласно данным табл. 2, после водной промывки синтезированная композиция AlN—SiC должна содержать от 2,8 до 24,0 мас.% SiC.

Экспериментальные исследования процесса азидного СВС проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4,5 л при различном содержании порошков кремния и углерода в исходной шихте, давлении азота 4 МПа, насыпной относительной плотности шихты 0,4 и диаметре образца 30 мм. В табл. 3 приведены результаты количественного рентгенофазового анализа состава продуктов синтеза после водной промывки и удаления NaF.

Из табл. 3 видно, что при горении шихт уравнения (15) удается синтезировать целевую композицию AlN—SiC, однако в составе продуктов реакции, по сравнению с результатами термодинамических расчетов, содержание карбида кремния значительно меньше (от 1,3 до 5,9 мас.%), и в

Таблица 2. Адиабатические температуры и состав продуктов реакций уравнения (15)

Table 2. Adiabatic temperatures and composition of reaction products of equation (15)

y	$T_{\text{ад}}, \text{K}$	Количество, мол.									
		Al _г	F _г	H _г	Na _г	H _{2г}	N _{2г}	NaF _г	NaF _ж	AlN _ж	SiC _{тв}
1	2913	0,21	0,03	0,14	0,03	3,93	3,78	5,97	—	19,79	2,00
4	2858	0,13	0,03	0,12	0,03	3,94	3,78	5,97	—	19,87	5,00
6	2824	0,10	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,92	0,06	19,90	7,00
8	2812	0,09	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,56	0,42	19,91	9,00
10	2799	0,07	0,02	0,10	0,02	3,95	3,78	5,22	0,76	19,93	11,00

Таблица 3. Соотношение фаз в промытых продуктах горения шихт уравнения (15)

Table 3. The ratio of phases in washed combustion products of charges of equation (15)

Состав шихты	Состав продуктов горения, мас. %					
	AlN	SiC	Na ₃ AlF ₆	Si	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄
Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	90,3	1,3	7,7	0,7	—	—
4Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 5C	86,0	2,6	10,5	0,9	—	—
6Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 7C	81,5	4,2	12,3	0,7	1,3	—
8Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 9C	78,8	4,5	13,8	0,7	1,2	1,0
10Si + 20Al + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 11C	76,0	5,9	15,5	0,8	1,1	0,5

продуктах появляются также водонерастворимая побочная фаза Na_3AlF_6 (криолит) и примесь свободного кремния (0,7–0,9 мас.%). При этом доля побочного продукта криолита Na_3AlF_6 является весьма значительной и увеличивается с 7,7 до 15,5 мас.% с повышением содержания углерода в исходной смеси с 2 до 11 мол. Появление криолита Na_3AlF_6 в продуктах СВС-Аз приводит к снижению содержания фазы AlN по сравнению с результатами термодинамических расчетов. При доле кремния ≥ 6 мол. в составе продуктов горения также обнаруживается небольшое количество нитрида кремния (менее 1,5 мас.%). Такое отли-

чие экспериментальных и теоретических данных можно объяснить тем, что результаты экспериментального исследования (табл. 3) показывают состав охлажденных продуктов реакций СВС-Аз и поэтому значительно отличаются от результатов термодинамического расчета (см. табл. 2) состава продуктов при максимально возможной адиабатической температуре реакций СВС-Аз, в котором отсутствует криолит, а содержание карбида кремния намного больше (от 2,8 до 24,0 мас.%). При охлаждении состав продуктов меняется, что приводит к образованию криолита, который не может существовать при температуре выше 1000 °С, так

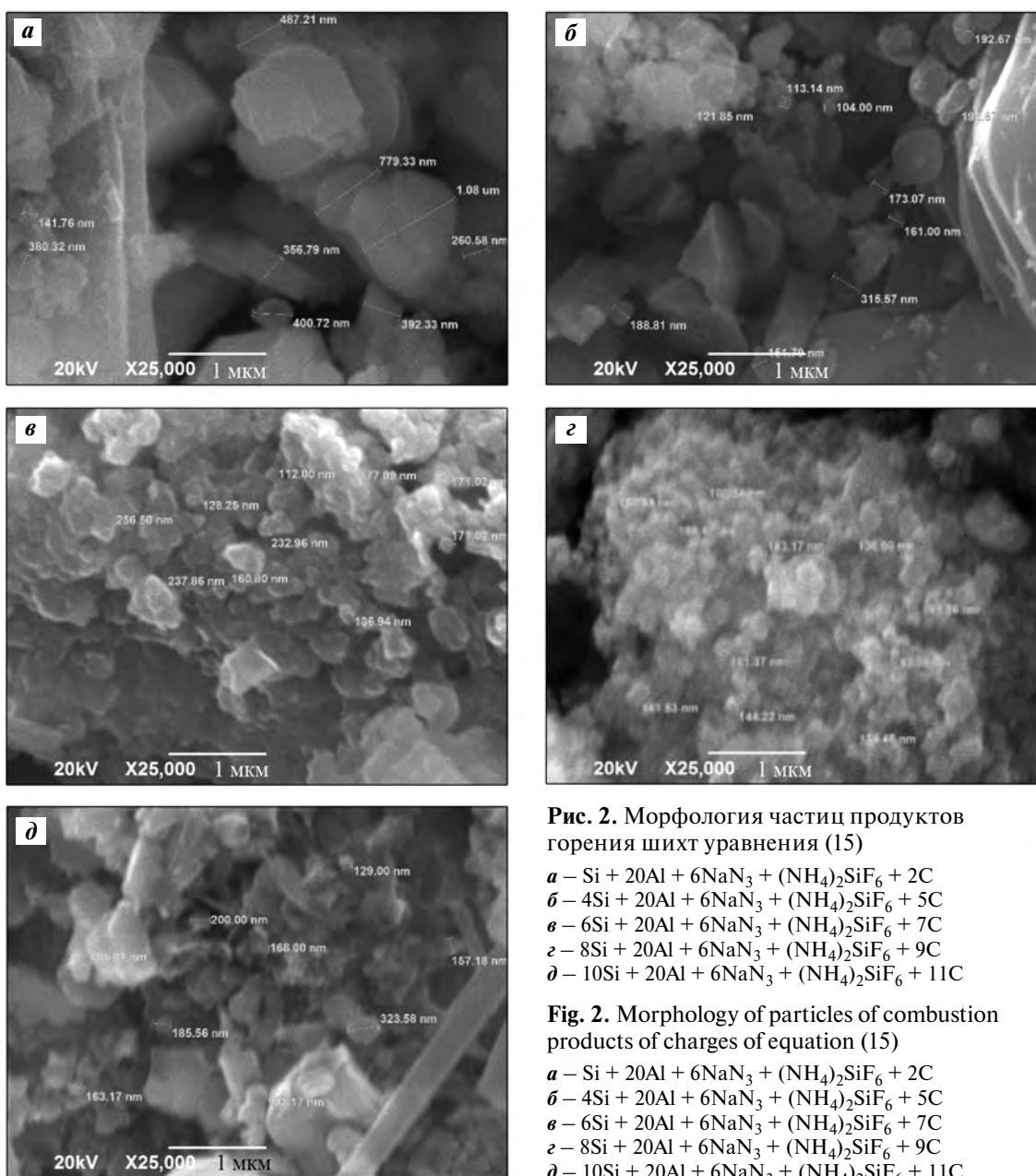


Рис. 2. Морфология частиц продуктов горения шихт уравнения (15)

a – $\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $4\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 5\text{C}$
в – $6\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 7\text{C}$
з – $8\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{C}$
д – $10\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 11\text{C}$

Fig. 2. Morphology of particles of combustion products of charges of equation (15)

a – $\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $4\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 5\text{C}$
в – $6\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 7\text{C}$
з – $8\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{C}$
д – $10\text{Si} + 20\text{Al} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 11\text{C}$

как при такой температуре он плавится и разлагается [65]. Следует подчеркнуть, что несмотря на высокие температуры горения ($> 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$) продукт реакции СВС представляет собой не однофазный твердый раствор AlN—SiC , а композицию из двух фаз: AlN и SiC . Это можно объяснить наличием значительного количества побочного продукта криолита, который разъединяет фазы AlN и SiC и препятствует образованию их твердого раствора.

Следует также отметить, что, хотя содержание SiC в экспериментальных продуктах горения значительно меньше, чем в теоретических продуктах, согласно стехиометрическому уравнению (15) и результатам термодинамических расчетов, в экспериментальных продуктах не обнаруживается свободный углерод. Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить, как и в предыдущем случае азидного СВС композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC}$, особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании порошка кремния в атмосфере азота. Значительная часть очень мелких легких частиц технического углерода может удаляться из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si_3N_4 (1-я реакция), и не участвовать в последующем превращении нитрида кремния в карбид кремния за счет взаимодействия Si_3N_4 с углеродом (2-я реакция). В результате в конечных экспериментальных продуктах горения может оставаться часть промежуточного продукта Si_3N_4 , а карбид кремния образовываться меньше, чем должно быть по результатам теоретических расчетов, но свободный углерод в продуктах горения может не обнаруживаться.

Результаты исследования морфологии и размера частиц порошка синтезированного продукта представлены на рис. 2.

Из рис. 2, а и б видно, что при горении смесей с содержанием кремния 1–4 мол. образуются преимущественно равноосные частицы порошка нитрида алюминия размером от 150 нм до 1 мкм. Продукты горения смесей с содержанием кремния от 6 мол. (рис. 2, в–д) представляют собой равноосные частицы нитрида алюминия и карбида кремния более мелкого размера — от 100 до 600 нм.

Таким образом, при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN—SiC в виде равноосных частиц

размером от 100 нм до 1 мкм с содержанием SiC до 5,9 мас.%, однако в состав промытых конденсированных продуктов синтеза, наряду с целевыми фазами AlN и SiC , также входит водонерастворимая примесь криолита Na_3AlF_6 , причем в заметных количествах от 7,7 до 15,5 мас.%. Продукт азидного СВС такого состава можно применять для жидкофазного гибридного армирования алюмоматричных композитов субмикронными порошками AlN и SiC , при котором криолит играет положительную роль флюса и не входит в конечный состав композита, не загрязняя его [66].

Композиция TiN—SiC

Повторим, что керамика на основе карбида кремния SiC находит широкое использование в качестве износостойкого и высокотемпературного конструкционного материала благодаря его высокой твердости и жесткости, фазовой стабильности и жаростойкости, низким значениям плотности и коэффициента теплового расширения. Так как SiC является полупроводником, он также нашел применение в диодах и светодиодах. Но из-за полупроводниковых свойств SiC обладает большим удельным электрическим сопротивлением ($2,0 \cdot 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$), что не позволяет использовать эффективную электроэрозионную обработку для изготовления деталей сложных форм из карбида кремния [67]. Поликристаллическая керамика на основе SiC могла бы найти более широкое применение, если бы ее можно было легче обрабатывать, делая более электропроводной. А упрочнение керамики на основе SiC позволило бы ей конкурировать как конструкционному материалу с керамикой на основе нитрида кремния Si_3N_4 [67].

В связи с этим значительный интерес для улучшения свойств керамики на основе SiC представляет добавление электропроводящих частиц нитрида титана TiN с малым удельным электрическим сопротивлением ($22 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{см}$). При этом нитрид титана обладает высокими значениями температуры плавления (3223 К) и твердости (20 ГПа), хорошей коррозионной стойкостью [68]. Он используется для создания износостойких покрытий металлорежущего инструмента и защитно-декоративных покрытий для имитации золотого цвета, а также применяется как жаропрочный материал — в частности, из него делают тигли для плавки металлов в бескислородной атмосфере. Субмикронный TiN и нанопорошок нитрида тита-

на используются в составе керамики на основе нитрида кремния и силанов для повышения твердости и прочности данных материалов [69].

Известно большое количество методов получения нитрида титана. Основными промышленными способами получения его порошков с размером частиц до 50 мкм являются карботермическое восстановление оксида титана в атмосфере азота и прямое азотирование порошка титана [70]. Субмикронные и нанопорошки получают методом плазмохимического синтеза или осаждением из газовой фазы при восстановлении паров четыреххлористого титана аммиаком при температуре 900–1000 °C [71, 72]. Эти методы характеризуются большой энергоемкостью и применением сложного оборудования. Впервые нитрид титана был получен простым энергосберегающим методом СВС при сжигании порошков титана в атмосфере азота [14]. Ввиду высокой температуры синтеза (2200–2500 °C) нитрид титана формировался в виде пористых спеков из спеченных кристаллитов размером до 100 мкм. Методом азидного СВС были получены наноструктурированные порошки нитрида титана с частицами нановолокнистой структуры (диаметр волокон 50–100 нм) и нанокристаллической структуры (средний размер кристаллитов 100–200 нм) [73]. Для их синтеза в качестве азотируемого агента был использован не порошок титана, а галоидная соль гексафтортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. В этом случае процесс образования нитрида титана проходил в газовой фазе из атомарного титана, образовавшегося при разложении галоидной соли при температурах 710–1080 °C. Согласно анализу литературных данных, чтобы синтезировать нанопорошки нитрида титана, необходимо создать низкотемпературные условия синтеза (500–900 °C), а восстановление и азотирование источника титана проводить на атомарном уровне, т.е. в газовой фазе [74].

Известен способ получения керамических изделий на основе карбида кремния с добавками наночастиц нитрида титана спеканием без приложения давления [75]. Исходными материалами были: α -SiC порошок (размер частиц 0,5–1,0 мкм) в виде матрицы, Al_2O_3 и Y_2O_3 в качестве спекающих добавок и наночастицы TiN (0–15 мас.%, средний размер частиц 20 нм) как упрочняющая фаза. Исходные порошки прессовали до образования прямоугольных образцов с последующим уплотнением методом холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа. Далее образ-

цы были подвергнуты жидкофазному спеканию в вакуумной печи при температуре 1950 °C в течение 15 мин, а затем при 1850 °C в течение 1 ч. Исследование микроструктуры показало, что наночастицы TiN сдерживали уплотнение керамики из карбида кремния и подавляли рост зерен керамики из карбида кремния. TiN вступал в реакцию с SiC и Al_2O_3 с образованием новых фаз TiC, AlN и некоторых других. Образование новой фазы карбида титана TiC, обладающей более высокой твердостью по сравнению с TiN, приводило к тому, что твердость спеченной керамики с 10 и 15 мас.% наночастиц TiN была выше, чем твердость с 5 мас.% наночастиц TiN. Но наилучшее сочетание свойств было получено у керамики из карбида кремния с 5 мас.% наночастиц TiN с относительной плотностью 92,8 %, прочностью на изгиб 686 МПа, твердостью 92 HRA и вязкостью разрушения $7,04 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Добавление в такой состав керамического композита до 5 мас.% нитевидных кристаллов SiC диаметром 0,5–2,5 мкм и длиной 10–50 мкм привело к увеличению прочности на изгиб до 1122 МПа, но к некоторому снижению остальных механических характеристик [76]. Таким образом, добавление наночастиц TiN является эффективным приемом для улучшения механических характеристик керамики из карбида кремния. Недостатком данного способа изготовления керамики TiN–SiC является то, что он является многостадийным и достаточно сложным, а для получения композита используется дорогостоящий нанопорошок TiN, а также карбидокремниевые волокна.

Композиты на основе SiC с различным содержанием более крупного порошка TiN (0–50 об.%) были изготовлены методом горячего прессования при $t = 1900$ °C с выдержкой 60 мин в проточной атмосфере аргона под давлением 30 МПа из смеси порошков α -SiC (0,7 мкм) и TiN (0,8–1,2 мкм) с использованием добавок для спекания Al_2O_3 и Y_2O_3 (0,7 и 0,9 мкм; 6,0 и 4,0 мас.% соответственно) [67]. Электрические измерения показали, что увеличение добавок TiN снижает удельное сопротивление с $2,0 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (0 % TiN) до плато $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (40–50 об.% TiN). Прочность на изгиб постепенно возрастала с повышением содержания TiN. Максимальная прочность 921 МПа наблюдалась при содержании 40 об. % TiN по сравнению с 616 МПа для исходного SiC.

Недавно был предложен способ получения композиционного материала SiC–TiN на основе горячего прессования порошковой смеси, содержащей

53—83 мас.% порошка карбида кремния (< 25 мкм), 5—40 мас.% порошка титана (< 25 мкм) и 7 мас.% порошка спекающей добавки в виде $Y_2O_3-Al_2O_3$ в соотношении 3 : 5 [77]. В процессе горячего прессования обеспечивалось совмещение спекания и азотирования порошковой смеси при $t = 1600$ °С в атмосфере азота в течение 30 мин при давлении 30 МПа, затем температура повышалась до 1850 °С и выдерживалась 30 мин с получением композиционного материала с основными фазами SiC и TiN. В результате керамический композит приобретал достаточно высокую прочность на изгиб, твердость и плотность: 340—400 МПа, 22,8—34,4 ГПа и 91—97 % соответственно. К достоинствам данного способа относятся меньшая стадийность и длительность, использование недорогого порошка титана с размером частиц, равным 25 мкм, вместо дорогостоящего нанопорошка нитрида титана.

Процесс CBC был применен для получения композита более сложного состава $Si_3N_4-TiN-SiC$ из смесей $TiSi_2$ и SiC реакцией горения при высоком давлении азота 10—130 МПа [78]. Анализ механизма азотирования $TiSi_2$ показал, что при азотировании $TiSi_2$ вначале образуются TiN и Si, а при дальнейшем азотировании Si образуется фаза Si_3N_4 . При более высоком давлении азота реакция азотирования завершается, и таким образом получают относительно плотные композиты $Si_3N_4-TiN-SiC$.

Авторами настоящего обзора выполнено исследование применения метода азидного CBC с использованием трех галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$ (1), $(NH_4)_2SiF_6$ (2) и Na_2SiF_6 (3) для получения высокодисперсной порошковой композиции TiN—SiC с 5 фазами, заданными следующими мольными соотношениями фаз: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 2 : 1 и 4 : 1 [79]. В экспериментах в качестве исходного сырья использовались: порошок кремния марки Кр0 (средний размер частиц 5 мкм); порошок титана мелкий марки ПТМ-3 (15 мкм); галоидные соли (50 мкм); порошок азиды натрия классификации Ч (100 мкм); сажа марки П701 (70 нм, средний размер агломератов 1 мкм). Сжигание смесей порошков проводилось в лабораторном реакторе CBC-Аз с рабочим объемом 4,5 л при давлении газообразного азота 4 МПа. С помощью компьютерной программы THERMO были рассчитаны равновесные составы продуктов, адиабатические температуры ($t_{ад}$) и энтальпии реакций взаимодействия исходных реагентов (ΔH^0) для синтеза композиции TiN—SiC с вышеприведенными мольными соотношениями фаз и применением указанных галоидных солей (табл. 4—6).

Как видно из табл. 4, в случае использования соли 1 термодинамический состав продуктов реакции полностью соответствует всем заданным 5 мольным соотношениям фаз TiN : SiC. В случаях же использования солей 2 и 3 (табл. 5 и 6) термодинамический состав продуктов реакции соответствует только двум мольным соотношениям фаз — 2 : 1 и 4 : 1, т.е. композициям TiN—SiC с большим содержанием фазы TiN, которые синтезируются из шихт с большим содержанием порошка титана. В случаях же шихт с большим содержанием кремния и углерода, которые должны были приводить к образованию TiN—SiC с мольным соотношением фаз 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4, т.е. с большим содержанием фазы SiC, эта фаза или совсем не образуется, или образуется частично, а вместо нее формируется фаза нитрида кремния Si_3N_4 . Такие результаты можно объяснить последовательностью реакций (4) образования нитрида и карбида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в газообразном азоте. Как видно из табл. 4—6, для шихт с большим содержанием титана адиабатическая температура реакций высока, она близка к температуре диссоциации Si_3N_4 (около 2000 °С), 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 заметно ниже (особенно в случае использования солей 2 и 3), поэтому нитрид кремния не превращается в карбид кремния или превращается частично, и в конечном продукте остаются нитрид кремния (полностью или частично) и свободный углерод.

Если перейти в композиции TiN—SiC от мольных соотношений фаз к отношениям в массовых процентах, то получим следующие ожидаемые составы композиций согласно стехиометрическим уравнениям реакций после удаления водорастворимой примеси NaF из продуктов реакций, мас. %:

$$TiN : SiC = 60,7 : 39,3; \quad TiN : 2SiC = 43,6 : 56,4;$$

$$TiN : 4SiC = 27,9 : 72,1; \quad 2TiN : SiC = 75,6 : 24,4; \quad (16)$$

$$4TiN : SiC = 86,1 : 13,9.$$

Экспериментально найденные составы промышленных продуктов горения всех исходных смесей по-

Таблица 4. Результаты термодинамических расчетов при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ Table 4. Results of thermodynamic calculations using $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.					$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	TiN	NaF	H ₂	N ₂		
2Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1691	–2308
4Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 4C	4,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1704	–2440
8Si + Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 8C	8,00	2,00	6,00	4,00	16,00	1712	–2704
2Si + 3Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	4,00	6,00	4,00	15,00	1974	–2984
2Si + 7Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ + 2C	2,00	8,00	6,00	4,00	13,00	2277	–4336

Таблица 5. Результаты термодинамических расчетов при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Table 5. Results of thermodynamic calculations using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.							$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	H ₂	N ₂	C		
Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	–	0,67	2,00	6,00	4,00	14,67	2,00	1557	–2057
3Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 4C	1,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1666	–2373
7Si + 2Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 8C	5,00	1,00	2,00	6,00	4,00	14,00	3,00	1667	–2638
Si + 4Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	2,00	–	4,00	6,00	4,00	15,00	–	1676	–2365
Si + 8Ti + 6NaN ₃ + $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 2C	2,00	–	8,00	6,00	4,00	13,00	–	2127	–3718

Таблица 6. Результаты термодинамических расчетов при использовании Na_2SiF_6 Table 6. Results of thermodynamic calculations using Na_2SiF_6

Исходная смесь порошков	Состав продуктов, мол.						$t_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0, \text{кДж}$
	SiC	Si ₃ N ₄	TiN	NaF	N ₂	C		
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	–	0,67	2,00	6,00	10,67	2,00	1665	–1790
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 4C	1,75	0,75	2,00	6,00	10,50	2,25	1694	–1968
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 8C	5,60	0,80	2,00	6,00	10,40	2,40	1695	–2260
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	2,00	–	4,00	6,00	11,00	–	1799	–2098
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na_2SiF_6 + 2C	2,00	–	8,00	6,00	9,00	–	2302	–3451

рошков (шихт) с тремя использованными галоидными солями представлены в табл. 7.

Если сопоставить экспериментальные составы продуктов горения, представленные в табл. 7, с теоретическими составами, приведенными в табл. 4–6 и соотношениях (16), то видно, что экспериментальные результаты существенно отличаются от теоретических обязательным присутствием нитрида кремния (α - и β -модификаций) в продуктах горения всех исходных смесей и полным отсутствием или намного меньшим количеством фазы карбида кремния в этих продуктах и в то же время отсутствием в них свободного углерода. Заметное количество карбида кремния образуется

только при сжигании шихт с большим содержанием углерода (4 и 8 мол.), но оно значительно меньше возможного теоретического количества SiC. В случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода (2 мол.) 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 количествах углерода в шихте) свободный углерод в составе конечного продукта горения практически не обнаруживается, хотя он должен оставаться целиком, если SiC не образуется, или присутствовать частично, если Si₃N₄ частично превратился в SiC по реакциям (4). Как уже отмечалось в двух

Таблица 7. Соотношение фаз в промытых продуктах горения шихт

Table 7. Phase ratio in washed combustion products of charges

Состав шихты	Состав продуктов горения, мас. %					
	TiN	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si	C
2Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	45,8	—	49,8	4,4	—	—
4Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 4C	41,2	6,4	43,9	7,6	0,9	—
8Si + Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 8C	28,8	19,9	42,5	7,4	1,4	—
2Si + 3Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	80,0	—	14,0	6,0	—	—
2Si + 7Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ TiF ₆ + 2C	87,7	—	5,6	6,7	—	—
Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	54,7	16,0	17,4	11,9	—	—
3Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 4C	40,0	31,0	19,0	9,0	1,0	—
7Si + 2Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 8C	24,2	49,4	21,1	5,0	0,3	—
Si + 4Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	71,0	—	18,0	9,0	1,2	0,8
Si + 8Ti + 6NaN ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ + 2C	61,0	4,0	27,0	7,0	1,0	—
Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	54,0	20,0	15,0	11,0	—	—
3Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 4C	42,0	34,0	16,0	8,0	—	—
7Si + 2Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 8C	23,0	49,0	21,0	6,0	1,0	—
Si + 4Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	64,0	10,0	17,0	9,0	—	—
Si + 8Ti + 4NaN ₃ + Na ₂ SiF ₆ + 2C	76,0	—	19,0	5,0	—	—

предыдущих случаях применения азидного CBC для получения композиций Si₃N₄—SiC и AlN—SiC, отсутствие свободного углерода в продуктах горения может быть объяснено особенностями образования карбида кремния согласно последовательности реакций (4) при сжигании порошка кремния в атмосфере азота. Частично или даже полностью очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися при образовании Si₃N₄ на первой стадии горения газами и не участвовать в превращении Si₃N₄ в SiC. В результате нитрид кремния остается в продуктах горения целиком или частично, а карбид кремния не образуется совсем или образуется в количествах, много меньших, чем должно быть по стехиометрическим уравнениям реакций для исходных смесей порошков. Чем меньше количество углерода в шихте по отношению к содержанию титана в этих уравнениях, тем выше температура горения, больше газовыделение (а следовательно, значительнее относительные потери углерода за счет выноса газами) и меньшее образование SiC (или он не образуется совсем).

Микроструктура типичных продуктов горения шихт с галоидной солью 2 представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, синтезированные керамические композиции представляют собой высокодисперсную смесь наноразмерных и субмикронных частиц равноосной и волокнистой форм.

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного CBC не позволило синтезировать целевую композицию порошков TiN—SiC в чистом виде, без побочной нитридной фазы кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄) в составе композиции. Более того, при большом относительном содержании Ti в шихте, по сравнению с содержанием Si, может синтезироваться только Si₃N₄, а карбид кремния может не синтезироваться вообще. При этом впервые экспериментально показана возможность использования горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN—Si₃N₄ и TiN—Si₃N₄—SiC при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (до 1,4 %), что является заметным достижением, так как до этого с применением метода CBC 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 [78, 80].

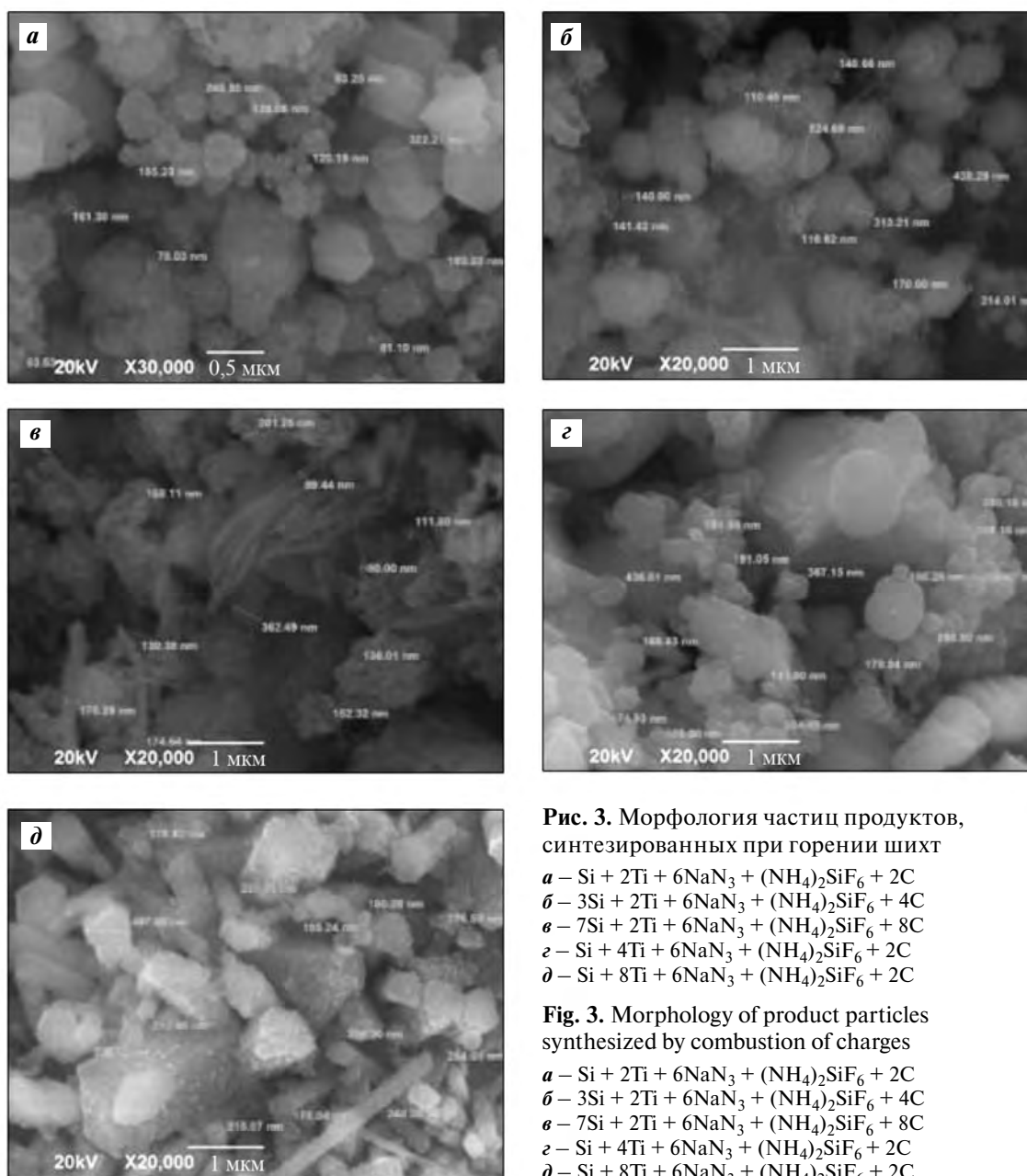


Рис. 3. Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении шихт

a – $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$
в – $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$
з – $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
д – $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$

Fig. 3. Morphology of product particles synthesized by combustion of charges

a – $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
б – $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$
в – $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$
з – $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$
д – $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$

Следует также отметить, что ранее предпринималась попытка использовать метод СВС-Аз для получения нанопорошковой композиции $\text{TiN}-\text{Si}_3\text{N}_4$ при сжигании шихт систем $\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{TiF}_6$ с разным соотношением компонентов [23]. 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 коли-

честве (от 10 до 40 мас.%) побочные непроазотированные продукты Ti и Si , а также промежуточные продукты реакций TiSi_2 и Na_2TiF_6 .

Закключение

Представленные результаты обзора показывают, что применение процесса СВС может внести важный вклад в развитие методов получения порошковых нитридно-карбидных композиций из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si_3N_4 , AlN , TiN) и карбидного (SiC) со-

единений. Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью, является одним из перспективных *in situ* химических методов прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных дешевых реагентов. Азидный СВС с использованием азидов натрия NaN_3 и газифицирующихся галогенидов солей фторидов NH_4F , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ имеет такие отличительные особенности, как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволяет синтезировать высокодисперсные (< 1 мкм) порошковые композиции Si_3N_4 — SiC , AlN — SiC и TiN — SiC , причем Si_3N_4 с большой долей α -модификации.

Однако в большинстве случаев количество синтезируемой в экспериментах фазы SiC оказывается значительно ниже ожидаемого теоретического количества, и SiC даже может отсутствовать совсем в целевой нитридно-карбидной композиции. При этом практически во всех синтезированных композициях содержится фаза Si_3N_4 : как нежелательная побочная фаза в композициях AlN — SiC и TiN — SiC и в избыточном количестве в композиции Si_3N_4 — SiC . Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего кремния свободного. Эти недостатки могут быть объяснены особенностями образования карбида кремния через промежуточное образование нитрида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. (Сжигание в атмосфере азота обязательно для получения *in situ* нитридов в составе композиций методами СВС.) Очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться частично или полностью из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при синтезе промежуточного продукта Si_3N_4 , и не участвовать в последующем разложении Si_3N_4 и превращении в карбид кремния за счет взаимодействия с углеродом. В результате нитрид кремния остается в продуктах горения частично или полностью, а карбид кремния образуется в меньшем количестве, чем должно быть по исходным стехиометрическим уравнениям реакций и результатам термодинамических расчетов, или не образуется совсем. При этом появляется также примесь свободного кремния.

Для устранения указанных недостатков можно использовать несколько направлений проведения дальнейших исследований по применению процесса СВС для получения высокодисперсных композиций нитридов с карбидом кремния. Во-первых, закладывать в шихту избыточное количество технического углерода (сажи), чем это требуется по стехиометрии композиции. Как уже отмечалось, практически чистый (без примесей Si_3N_4 и Si) и более однородный твердый раствор AlN — SiC был получен путем добавления дополнительного количества технического углерода (20 %) к смеси исходных порошков Al — Si — C [62].

Во-вторых, использовать политетрафторэтилен C_2F_4 (порошковый фторопласт-4) в качестве активирующей и углеродсодержащей добавки в шихте, способствующей образованию SiC , что было успешно сделано в работе [41] при синтезе горением композиций Si_3N_4 — SiC с большим содержанием фазы SiC , но с микронными размерами частиц и малой долей α -модификации в нитриде кремния Si_3N_4 . В работах [26, 81] было показано, что при сжигании (в атмосфере аргона) смесей порошка кремния с углеродом или полиэтиленом при большом содержании C_2F_4 карбид кремния синтезируется в виде нановолокон и наночастиц.

В-третьих, сжигать шихты не в насыпном, а в прессованном виде, чтобы уменьшить потери технического углерода из шихты за счет выдувания выделяющимися при горении газами. Прессованное состояние шихты может затруднить фильтрацию в нее газообразного азота и образование нитридов, но при использовании порошка азидов натрия в качестве азотирующего реагента в составе шихты можно получить высокую степень азотирования и при затрудненной фильтрации газообразного азота [20].

В-четвертых, возможно, что при сжигании прессованной шихты с азидом натрия и политетрафторэтиленом в атмосфере не азота, а аргона будут синтезироваться композиции AlN — SiC и TiN — SiC с большим содержанием SiC без примесей нитрида кремния.

В-пятых, закладывать в шихту вместо технического углерода высокодисперсный порошок карбида кремния в количестве, необходимом для получения целевой нитрид-карбидной композиции. Тогда не нужно проводить синтез SiC , он уже есть в необходимом количестве, и остается при горении синтезировать нитрид целевой композиции. Например, в работе [42] было показано, что введение

SiC значительно расширяет пределы устойчивого горения ферросилиция в азоте (50 % SiC вместо 10 % C) и увеличивает степень азотирования продуктов синтеза.

Наконец, в-шестых, при синтезе композиции AlN—SiC не использовать азид натрия, а применять только галоидные соли аммония и политетрафторэтилен, чтобы при горении в азоте исключить образование побочной соли криолита Na_3AlF_6 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 20-08-00298 и № 20-38-90158.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project numbers 20-08-00298 and 20-38-90158.

Литература/References

1. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985.
Kosolapova T.Ya., Andreeva T.V., Bartnitskaya T.B., Gnesin G.G., Makarenko G.N., Osipova I.I., Prilutskii E.V. Non-metallic refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).
2. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.
Samsonov G.V. Nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1969 (In Russ.).
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
Andrievsky R.A., Spivak I.I. Silicon nitride and materials based on it. Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
4. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С., Конакова Р.В., Лебедев А.А., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Поляков В.В., Светличный А.М., Чередниченко Д.И. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010.
Ageev O.A., Belyaev A.E., Boltovets N.S., Kiselev V.S., Konakova R.V., Lebedev A.A., Milenin V.V., Okhrimenko O.B., Polyakov V.V., Svetlichnyi A.M., Cherednichenko D.I. Silicon carbide: technology, properties, application. Kharkiv: ISMA, 2010 (In Russ.).
5. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
6. Liu C.C., Huang J.L. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of TiN/Si₃N₄ composites. *Ceram. Int.* 2003. Vol. 29. No. 6. P. 679—687. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00217-1.
7. Huang J.L., Nayak P.K. Effect of nano-TiN on mechanical behavior of Si₃N₄ based nanocomposites by spark plasma sintering (SPS). In: *Nanocomposites — new trends and developments*. Ed. F. Ebrahimi. Rijeka: InTech, 2012. P. 421—436. DOI: 10.5772/50547.
8. Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991. Vol. 99. P. 974—982. DOI: 10.2109/JCERSJ.99.974.
9. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 656—696. DOI: 10.3390/nano5020656.
10. Montanaro L., Palmero P. Advances in the field of nanostructured ceramic composites. *Ceramics*. 2019. Vol. 2. P. 296—297. DOI: 10.3390/ceramics2020024.
11. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized Si₃N₄. *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44. P. 1517—1521. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00721-7.
12. Tatami J., Kodama E., Watanabe H., Nakano H., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Azushima A. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si₃N₄ ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 116. No. 6. P. 749—754. DOI: 10.2109/jcersj2.116.749.
13. Nanomaterials and related products: catalogue and price-list. URL: http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials_2022 (accessed: 17.03.2022).
14. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
15. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yuxvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
16. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014.
17. 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. Vol. 62 (4). P. 1—37. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
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. SHS*. 2005. Vol. 14. No. 1. 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 0360-1285.
 20. 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.).
 21. 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-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 229—263.
 22. 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.).
 23. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A., Kerson I.A. Nitride nanopowders by azide SHS technology. *Int. J. SHS*. 2017. Vol. 26. No. 1. P. 11—21.
 24. Mukasyan A.S. Combustion synthesis of silicon carbide. In: *Properties and applications of silicon carbide*. Ed. R. Gerhardt. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 361—388.
 25. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мерзханов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний—углерод—фторопласт. *Физика горения и взрыва*. 1991. No. 6. С. 77—81.
Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1991. Vol. 27. P. 720—724. DOI: 10.1007/BF00814517.
 26. Загоржевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г. Само-распространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 14—20. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.
Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanian T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 6. P. 675—679. DOI: 10.3103/S106782122006022X.
 27. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: Учеб. пос. М.: МГИУ, 2009.
Bobovich B.B. Nonmetallic structural materials: textbook. Moscow: MGIU, 2009 (In Russ.).
 28. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospace Lab*. 2011. No. 3. P. 1—11.
 29. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Окисление пористых ультравысокотемпературных керамических материалов HfB_2 — SiC с повышенным содержанием карбида кремния (65 об.%) сверхзвуковым потоком воздуха. *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. No. 4. С. 564—573. DOI: 10.31857/S0044457X20040194.
Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Oxidation of porous HfB_2 — SiC ultra-high-temperature ceramic materials rich in silicon carbide (65 vol.%) by a supersonic air flow. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. No. 4. P. 606—615. DOI: 10.1134/S0036023620040191.
 30. Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.Б., Листовничая С.П., Гриффен Л.А., Ступко А.В. Композиционные материалы в машиностроении. Киев: Техника, 1990.
Pilipovskii Yu.L., Grudina T.V., Sapozhnikova A.B., Listovnichaya S.P., Griffen L.A., Stupko A.V. Composite materials in mechanical engineering. Kiev: Tekhnika, 1990 (In Russ.).
 31. Pezzotti G. Si_3N_4 — SiC -platelet composite without sintering aids: a candidate for gas turbine engines. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. P. 1313—1320. DOI: 10.1002/chin.199330007.
 32. Khajelakzay M., Bakhshi S.R. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si_3N_4 — SiC composite using response surface methodology (RSM). *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 6815—6821. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.099.
 33. Yanai T., Ishizaki K. Mechanical properties of Si_3N_4 ceramics prepared from carbon coated powders. *J. Ceram.*

- Soc. Jpn.* 1993. Vol. 101. P. 764–768. DOI: 10.2109/jcersj.101.764.
34. Riedel R., Seher M., Becker G. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 113–122. DOI: 10.1016/0955-2219(89)90018-6.
 35. Suri J., Shaw L., Zawrah M.F. Controlling the relative contents of Si_3N_4 and SiC through carbothermic reduction and nitridation of silica fume. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2012. Vol. 9. P. 291–303. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x.
 36. Hojo J., Meada H., Kato A. Preparation of composite particles of SiC– Si_3N_4 system by vapor reaction method. *Yogyo-Kyokai-Shi.* 1987. Vol. 95. P. 45–49.
 37. Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T.J. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 73. P. 3356–3362. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06461.x.
 38. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72 (9). P. 1735–38. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06315.x.
 39. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of Si_3N_4 /SiC composite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. P. 2197–2200. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB08283.X.
 40. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si–C–N system using SHS method. *Int. J. SHS.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475–485.
 41. 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. Т. 42. No. 5. С. 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. *Comb. Expl. Shock Waves.* 2006. Vol. 42. No. 5. P. 543–548. DOI: 10.1007/S10573-006-0086-7.
 42. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012.
Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Vereshchagin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis of composite nitride-containing ceramic materials. Novosibirsk: Nauka, 2012 (In Russ.).
 43. Боровинская И.П., Загоржевский В.В., Игнатьева Т.И., Мержанов А.Г., Савенкова Л.П. Способ получения нитрида кремния с повышенным содержанием альфа-фазы: Пат. 2137708 (РФ). 1998.
Borovinskaya I.P., Zakorzhhevskii V.V., Ignat'eva T.I., Merzhanov A.G., Savenkova L.P. A method for obtaining silicon nitride with an increased alpha-phase content: Pat. 2137708 (RF). 1998.
 44. Загоржевский В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов кремния, алюминия и композиционных порошков на их основе: Дис ... канд. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2004.
Zakorzhhevskii V.V. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon, aluminum nitrides and composite powders based on them: Dissertation of Cand. Sci. (Eng.). Chernogolovka: ISMAN, 2004 (In Russ.).
 45. Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В. Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2013. No. 3. С. 45–51.
Titova Y.V., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Markov Y.M., Khushainova T.N., Popova A.V. Preparation of silicon-carbide nanopowder and compositions based on it using SHS azide technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 620–626. DOI: 10.3103/S1067821214060261.
 46. 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 . *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67. No. 2. С. 1–9. DOI: 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. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. No. 2. P. 123–130. DOI: 10.1134/S0036023622020024.
 47. Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники. *Соврем. электроника.* 2011. No. 9. С. 14–16.
Nepochatov Yu., Zemnitskaya A., Mul' P. Development of ceramics based on aluminum nitride for electronic products. *Sovremennaya elektronika.* 2011. No. 9. P. 14–16 (In Russ.).
 48. Kexin C., Haibo J., Zhou H.P., Ferreira J.M.F. Combustion synthesis of AlN–SiC solid solution particles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. P. 2601–2606. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00119-9.
 49. Unni C.K., Gordon D.E. Mechanical properties of mono-

- lithic AlN and SiCw/AlN composites. *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30. P. 1173—1179. DOI: 10.1007/BF00356116.
50. Zangvil A., Ruh R. Phase relationship in the silicon carbide-aluminum nitride system. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. P. 884—890. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1988.TB07541.X.
 51. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhosiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Investigation of microstructure and mechanical strength of SiC/AlN composites processed under different sintering atmospheres. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 756. P. 175—181. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2018.05.020.
 52. Miura M., Yogo T., Hirano S.-I. Phase separation and toughening of SiC—AlN solid-solution ceramics. *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 27. P. 3859—3865. DOI: 10.1007/BF00353191.
 53. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M., Ahmed Ya.M.Z., Elhosiny F.I., Fend T., Kuznetsov D.V. Thermal shock resistance of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites. *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5. No. 1. P. 015506. DOI: 10.1088/2053-1591/AAA2C2.
 54. Lee R.-R., Wei W.-C. Fabrication, microstructure, and properties of SiC—AlN ceramic alloys. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990. Vol. 11 (7/8). P. 1094—1121. DOI: 10.1002/9780470313008.CH39.
 55. Gao P., Jia Ch.-Ch., Cao W.-B., Wang C.-C., Liang D., Xu G.-L. Dielectric properties of spark plasma sintered AlN/SiC composite ceramics. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2014. Vol. 21. No. 6. P. 589—594. DOI: 10.1007/s12613-014-0946-1.
 56. Cutler I.B., Miller P.D., Rafaniello W., Park H.K., Thompson D.P., Jack K.H. New materials in the Si—C—Al—O—N and related systems. *Nature.* 1978. Vol. 275. P. 434—435. DOI: 10.1038/275434A0.
 57. Teusel I., Rossel C. Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. Vol. 1 (1). P. 205—207. DOI: 10.1007/BF00741422.
 58. Ruh R., Zangvil A. Composition and properties of hot-pressed SiC—AlN solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65. P. 260—265. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1982.TB10429.X.
 59. Xue H., Munir Z.A. The synthesis of composites and solid solutions of SiC—AlN by field-activated combustion. *Scr. Mater.* 1996. Vol. 35. No. 8. P. 919—982. DOI: 10.1016/1359-6462(96)00246-1.
 60. Abbasi Z., Shariat M.H., Javadpour S. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN—SiC composites using a solid source of nitrogen. *Powder Technol.* 2013. Vol. 249. P. 181—185. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2013.08.012.
 61. Borovinskaya I.P., Akopdzhanian T.G., Chemagina E.A., Sachkova N.V. Solid solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ ($x = 0.7$) by SHS under high pressure of nitrogen gas. *Int. J. SHS.* 2018. Vol. 27. No. 1. P. 33—36. DOI: 10.3103/S1061386218010028.
 62. Juang R.-C., Chen C.-C., Kuo J.-C., Huang T.-Y., Li Y.-Y. Combustion synthesis of hexagonal AlN—SiC solid solution under low nitrogen pressure. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 928—933. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2009.02.102.
 63. 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. Proc.* 2020. Vol. 2304. Art. 020008. DOI: 10.1063/5.0034318.
 64. Amosov A., Smetanin K., Titova Yu., Maidan D. Preparation of ceramic nitride-carbide composition AlN—SiC by SHS method using halide salt and sodium azide. In: *Proc. 7th Intern. Congr. on energy fluxes and radiation effects (EFRE-2020)*. IEEE Xplore. 2020. P. 1110—1114. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241986.
 65. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Дрофа, 2007. *Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Chemical properties of inorganic substances. Moscow: Drofa, 2007 (In Russ.).*
 66. Titova Y.V., Sholomova A.V., Kuzina A.A., Maidan D.A., Amosov A.P. Azide SHS of aluminum nitride nanopowder and its application for obtaining Al—Cu—AlN cast nanocomposite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 156. Art. 012037. DOI: 10.1088/1757-899X/156/1/012037.
 67. 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.
 68. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. *Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Refractory compounds: Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).*
 69. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Коновалов А.А., Перевислов С.Н. Композиты Si_3N_4 —TiN, полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана. *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. No. 3. С. 324—328. DOI: 10.31857/S0002337X20030112.
 70. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Коновалов А.А., Перевислов С.Н. Si_3N_4 —TiN composites obtained by hot pressing of silicon and titanium nitride powders. *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. No. 3. P. 324—328.
 70. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.

- Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. Obtaining and methods of analysis of nitrides. Kiev: Naukova Dumka, 1978 (In Russ.).
71. 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. *J. Nanopart. Res.* 2015. Vol. 17. Art. 152. DOI: 10.1007/s11051-015-2967-8.
72. Dekker J.P., Van der Put P.J., Veringa H.J., Schoonman J. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder. *J. Mater. Chem.* 1994. Vol. 4. No. 5. P. 689—694. DOI: 10.1039/JM9940400689.
73. Шиганова Л.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П., Титова Ю.В., Ерошкин А.А., Бичурова П.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана с использованием азида натрия и галоидной титаносодержащей соли. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2010. No. 1. С. 18—22.
Shiganova L.A., Bichurov G.V., Amosov A.P., Titova Yu.V., Eroshkin A.A., Bichurova P.G. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium containing salt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 91—95. DOI: 10.3103/S1067821211010238.
74. Загоржевский В.В. Разработка CBC-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе: Дис. ... докт. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2022.
Zakorzhevsky V.V. Development of SHS technologies for Al, Si, Zr, Ti nitride powders and compositions based on them: Dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Chernogolovka: ISMAN, 2022 (In Russ.).
75. 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.
76. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scr. Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186—189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
77. Леонов А.В., Севостьянов М.А., Лысенков А.С., Царева А.М., Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Колмаков А.Г., Опарина И.Б. Способ получения композиционного материала SiC—TiN: Пат. 2681332 (РФ). 2019.
Leonov A.V., Sevost'yanov M.A., Lysenkov A.S., Tsareva A.M., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kolmakov A.G., Oparina I.B. Method of obtaining SiC—TiN composite material: Pat. 2681332 (RF). 2019 (In Russ.).
78. Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.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.
79. 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. No. 2. С. 22—37.
Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed ceramic nitride-carbide powder compositions TiN—SiC. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2022. Vol. 16. No. 2. P. 22—37 (In Russ.).
80. 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.
81. Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 1. С. 41—54. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-41-54.
Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 5. P. 559—570. DOI: 10.3103/S1067821220050168.