



УДК 544.452 + 621.762.2 + 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Научная статья
Research article



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ с использованием азида натрия и различных источников углерода

Ю. В. Титова , А. Ф. Якубова, Г. С. Белова

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

 titova600@mail.ru

Аннотация. Исследованы основные свойства композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$, которые показывают перспективы использования нитридно-карбидных композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Применен *in-situ* процесс получения композиционной керамики путем проведения химического синтеза нитридных и карбидных наночастиц в объеме композита, так как известно, что полученные заранее очень мелкие частицы различных фаз не могут быть равномерно распределены в объеме композита путем механического смешивания порошков (*ex-situ* процесс). Представлены результаты развития технологии получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ методом азидного СВС при сжигании смесей порошков Ti, C, NaN_3 с активирующей и карбидизирующей добавкой политетрафторэтилена $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (ПТФЭ). Результаты термодинамических расчетов этих реакций показали, что адиабатические температуры достаточно высоки для реализации самоподдерживающегося режима горения. Представлены экспериментальные исследования микроструктуры и фазового состава продуктов горения. Синтезированные композиции состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц карбида и нитрида титана, а также волокон нитрида кремния диаметром от 50–200 нм и длиной до 5 мкм. Применение ПТФЭ с частичной заменой углерода в составе смесей в азидном СВС позволило устранить в большинстве случаев недостатки традиционного подхода для различных соотношений целевых фаз Si_3N_4 и TiC и синтезировать высокодисперсные порошковые композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ с фазовым составом, значительно более близким к рассчитанному теоретическому составу. Таким образом, рассмотренное применение метода азидного СВС позволило получить высокодисперсные композиции керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-TiC}$.

Ключевые слова: нитрид кремния, карбид титана, композиционная керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, политетрафторэтилен, галоидные соли, горение, состав

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

Для цитирования: Титова Ю.В., Якубова А.Ф., Белова Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ с использованием азида натрия и различных источников углерода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):44–55. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed Si_3N_4 -TiC composition using sodium azide and various carbon sources

Yu. V. Titova , A. F. Yakubova, G. S. Belova

Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

 titova600@mail.ru

Abstract. The main properties of the highly dispersed Si_3N_4 -TiC composition are presented, demonstrating the potential for using nitride-carbide composite materials across various industries. An *in-situ* process was employed to synthesize composite ceramics by chemically producing nitride and carbide nanoparticles directly within the composite volume. The study details the development of the technology for synthesizing the highly dispersed Si_3N_4 -TiC composition using the azide SHS method during the combustion of mixtures of Ti, C, and sodium azide (NaN_3) powders with polytetrafluoroethylene (PTFE, $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$) serving as an activating and carbiding additive. Thermodynamic calculations of these reactions showed that the adiabatic temperatures were sufficiently high to sustain a self-propagating combustion mode. Experimental investigations into the microstructure and phase composition of the combustion products are also presented. The synthesized compositions consist of highly dispersed equiaxed particles, which include a mixture of nanosized (less than 100 nm) and submicron (100–500 nm) particles of titanium carbide and nitride, as well as silicon nitride fibers with diameters of 50–200 nm and lengths of up to 5 μm . The use of PTFE as a partial replacement for carbon in the mixture during azide SHS eliminated, in most cases, the limitations of traditional approaches for achieving various ratios of target phases of Si_3N_4 and TiC. This enabled the synthesis of highly dispersed Si_3N_4 -TiC powder compositions with a phase composition closely aligned with theoretical calculations. Thus, the application of the azide SHS method proved effective for obtaining highly dispersed ceramic powder compositions, including Si_3N_4 -TiC and Si_3N_4 -TiN-TiC.

Keywords: silicon nitride, titanium carbide, composite ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, polytetrafluoroethylene, halide salts, combustion, composition

Acknowledgements: This work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation under Project No. 23-29-00680.

For citation: Titova Yu.V., Yakubova A.F., Belova G.S. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed Si_3N_4 -TiC composition using sodium azide and various carbon sources. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):44–55. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-44-55>

Введение

Керамика из нитрида кремния обладает превосходными механическими и термическими свойствами, которые делают ее идеальным материалом для высокотемпературного применения, такого как аэрокосмические конструкционные детали и турбинные двигатели [1]. Ее микроструктура после спекания похожа на микроструктуру композитов, армированных нитевидными кристаллами β - Si_3N_4 , которые действуют как усиливающие элементы [2–4]. Достаточная вязкость разрушения, высокая твердость и хорошая износостойкость являются важными характеристиками для передовой керамики, которая находит применение в режущих инструментах и автомобильных компонентах, таких как кулачковые ролики и шарикоподшипники дизельных двигателей [5–7]. В последнее время керамика из нитрида кремния привлекает интерес многих ученых из-за ее высоких механических свойств, износо- и коррозионной стойкости [8–12]. Важнейшим показателем для ее высокотемпературного применения является стойкость к тепловому удару. Но в настоящее время

большинство исследований характеристик нанокompозитов из нитрида кремния касаются оптимизации вязкости разрушения и прочности на изгиб. Для того чтобы расширить сферы применения керамики из нитрида кремния, необходимо улучшить ударопрочность, а также высокотемпературную ползучесть [13].

Было приложено много усилий для улучшения механических свойств Si_3N_4 путем управления микроструктурой или создания различных типов композитов. Волокна β - Si_3N_4 во время процесса уплотнения значительно увеличивают вязкость разрушения, поскольку трещина взаимодействует с этими крупными зернами [14].

Хорошо известно, что прочность на разрыв является одним из важнейших факторов для повышения термостойкости керамики [15; 16]. Включение частиц второй фазы в керамическую матрицу может привести к улучшению механических свойств керамики. Также было показано, что добавление вторичной фазы может улучшить сопротивление возникновению и распространению трещин различными способами [17–20]. Так, добавление частиц TiC в матрицу нитрида кремния увеличивает механиче-

ские показатели и поведение при термическом ударе и усталости. Оптимальное содержание TiC составляет 10 мас. % [13]. Другие исследователи [21–23] также сообщали о влиянии частиц TiC на матрицу Si₃N₄.

К тому же нитрид кремния чрезвычайно тверд и неэлектропроводен, а обработка с использованием обычных алмазных инструментов является неудобной и дорогой процедурой, которая значительно увеличивает конечную стоимость керамических деталей. Поэтому были разработаны новые электропроводящие композиты на основе нитрида кремния для более дешевой электроэрозионной обработки путем добавления определенного количества электропроводящих частиц TiC, TiN или TiCN в керамическую матрицу [24; 25]. Например, композит Si₃N₄ + TiN с критическим содержанием TiN можно обрабатывать с помощью недорогой электроискровой обработки [26].

Нанокompозит Si₃N₄–TiC с высокими механическими свойствами был получен методом горячего прессования путем добавления 10 мас. % наноразмерных частиц Si₃N₄ и 15 мас. % TiC в субмикронную матрицу Si₃N₄ с Al₂O₃ и Y₂O₃ в качестве активирующих добавок для спекания. Слоистые композиты обладают высокими прочностью, вязкостью разрушения и износостойкостью благодаря наличию в слое сжимающих поверхностных напряжений. Был изготовлен керамический нанокompозит Si₃N₄–TiC с использованием микроматрицы Si₃N₄ с наночастицами Si₃N₄ и TiC. Режущий инструмент из такой керамики показал лучшую износостойкость, чем из силалона. Его износ в основном происходит в виде истирания и адгезии, тогда как в ходе износа керамического режущего инструмента из силалона преобладают истирание, адгезия, термическое растрескивание и отслаивание [27; 28].

Добавление вторичных фаз, а именно производство композитов с керамической матрицей, дает много заметных преимуществ, например таких, как лучшая вязкость разрушения по сравнению с неармированной керамикой [29; 30]. Более того, недавние исследования показали, что образование фаз *in-situ* дает дополнительные возможности по сравнению с композитами, которые изготавливаются традиционными способами *ex-situ*. Среди основных преимуществ методов изготовления *in-situ* можно назвать улучшенные механические характеристики, возможность получения уникальной микроструктуры, простоту процесса и дешевое исходное сырье [27].

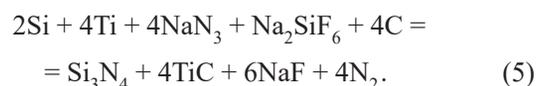
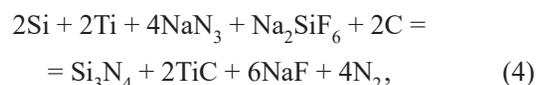
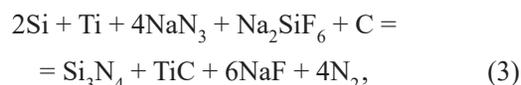
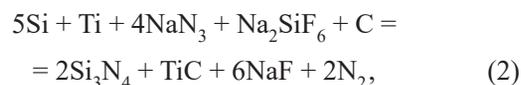
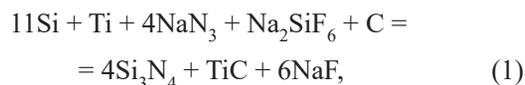
Одной из перспективных *in-situ* технологий является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который реализуется за счет собственного выделения

тепла сгорания в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [30].

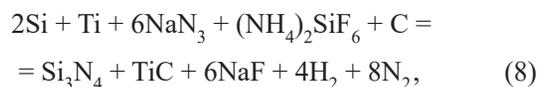
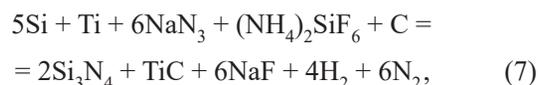
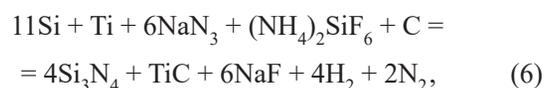
Для получения композиции высокодисперсных ($d < 1$ мкм) порошков Si₃N₄–TiC авторами настоящей статьи было исследовано применение такой разновидности СВС, как азидный синтез, в котором в качестве азотирующего реагента используется порошок азид натрия (NaN₃), а также наряду с элементными реагентами применяются различные активирующие галоидные соли. Это приводит к относительно низким температурам горения, образованию большого количества промежуточных парогазовых продуктов реакции, а также конечных побочных продуктов из конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков и не позволяющих им сливаться в более крупные частицы [31; 32]. Обобщение результатов этих исследований выглядит следующим образом.

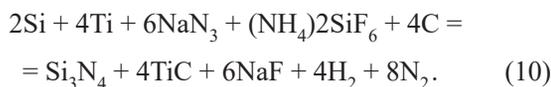
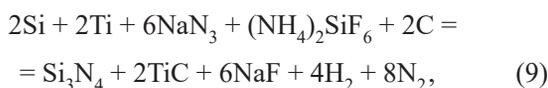
Исследовался азидный СВС керамической композиции Si₃N₄–TiC с различным соотношением нитридной и карбидной фаз Si₃N₄:TiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями с использованием галоидных солей Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆ [33; 34].

Система Si–Ti–NaN₃–Na₂SiF₆–C



Система Si–Ti–NaN₃–(NH₄)₂SiF₆–C





В этих стехиометрических реакциях состав продуктов реакций выражен в молях, если перейти к мас. %, то получатся следующие соотношения для ожидаемого теоретического состава целевых композиций Si_3N_4 -TiC после удаления водорастворимой побочной соли NaF из конденсированных продуктов реакций:

- (1), (6) $4\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 90,4 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 9,6 \% \text{TiC}$,
 (2), (7) $2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 82,4 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 17,6 \% \text{TiC}$,
 (3), (8) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC} = 70,1 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 29,9 \% \text{TiC}$,
 (4), (9) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{TiC} = 53,9 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 46,1 \% \text{TiC}$,
 (5), (10) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{TiC} = 36,9 \% \text{Si}_3\text{N}_4 + 63,1 \% \text{TiC}$.

Результаты исследования фазового состава промытых твердых продуктов горения по реакциям (1)–(10), найденного экспериментально, представлены в табл. 1. В большинстве случаев они представляют собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде субмикронных частиц равноосной формы размером 100 нм – 1 мкм (рис. 1).

Из данных табл. 1 видно, что экспериментальный фазовый состав продуктов азидного СВС существенно отличается от ожидаемого теоретического состава композиций порошков Si_3N_4 -TiC:

содержание целевой карбидной фазы TiC значительно меньше его теоретического значения (от 2,7 до 19,9 %), количество Si_3N_4 превышено, а также присутствует нежелательная побочная фаза нитрида титана (от 1,9 до 19,2 %). Эти результаты объясняются тем, что очень мелкие легкие частицы технического углерода могут удаляться частично или полностью из горящего высокопористого насыпного шихтового образца газами, выделяющимися при разложении азидов натрия и галоидных солей, и не участвовать в образовании карбида титана. В результате образуются нитрид кремния в большем количестве и нитрид титана за счет избыточного содержания азота (так как сжигание в атмосфере азота обязательно для получения *in-situ* нитридов в составе композиций методами СВС), а карбид титана формируется в меньшем количестве, чем должно быть по исходным стехиометрическим уравнениям реакций и результатам термодинамических расчетов. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего свободного кремния (до 1,9 %) или углерода (до 1,5 %).

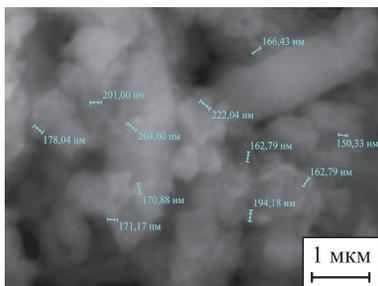
Для устранения указанных недостатков можно использовать несколько направлений проведения дальнейших исследований по применению процесса СВС для получения высокодисперсных композиций Si_3N_4 -TiC. Наиболее простым из них является использование политетрафторэтилена (C_2F_4)_n (ПТФЭ) в качестве активирующей и углеродсодержащей добавки в шихту, способствующей образованию TiC, что было успешно продемонстрировано в работах [35; 36].

В связи с этим целью настоящего исследования было за счет изменения состава исходных реагентов с полной и частичной заменой углерода на ПТФЭ и условий проведения процесса азидного СВС обеспечить максимальную сходимость теоретического

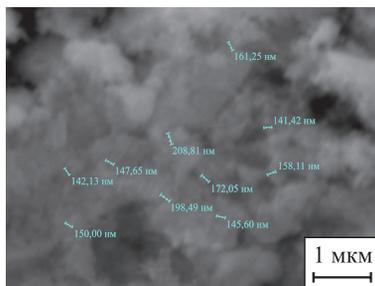
Таблица 1. Экспериментальный фазовый состав промытых твердых продуктов азидного СВС

Table 1. Experimental phase composition of washed solid products from azide SHS

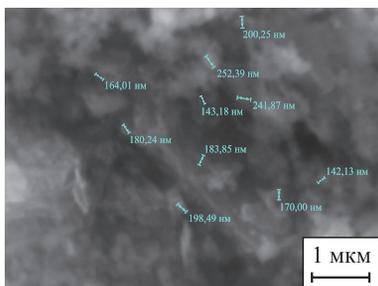
Уравнение	$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{TiC}$ (моль)	Содержание, мас. %					
		$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	TiN	TiC	C	Si
Система Si-Ti-Na ₃ -Na ₂ SiF ₆ -C							
(1)	4:1	51,2	34,8	7,9	6,1	–	–
(2)	2:1	43,2	29,8	18,9	8,1	–	–
(3)	1:1	55,7	29,2	1,9	11,3	–	1,9
(4)	1:2	51,6	29,3	2,3	15,3	1,5	–
(5)	1:4	48,6	27,6	4,0	19,9	0,8	–
(6)	4:1	65,5	25,0	5,0	2,7	–	1,8
(7)	2:1	60,8	24,0	5,1	9,3	–	0,7
(8)	1:1	48,6	27,6	19,2	4,7	–	–
(9)	1:2	43,2	29,8	18,9	8,1	–	–
(10)	1:4	43,0	21,1	16,1	8,9	–	–



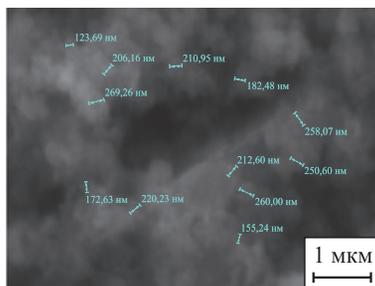
(1) $11\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



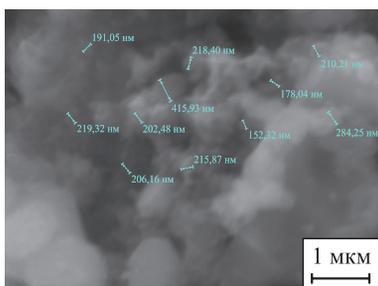
(2) $5\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



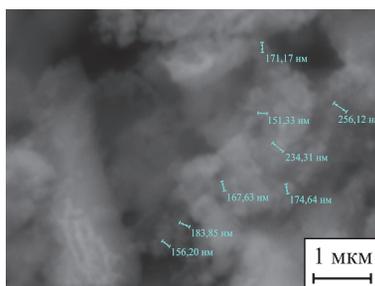
(3) $2\text{Si} + \text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



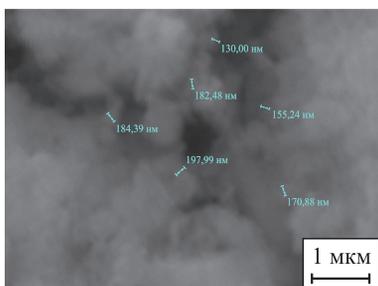
(4) $2\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$



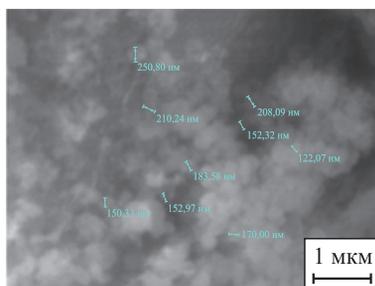
(5) $2\text{Si} + 4\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$



(6) $11\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



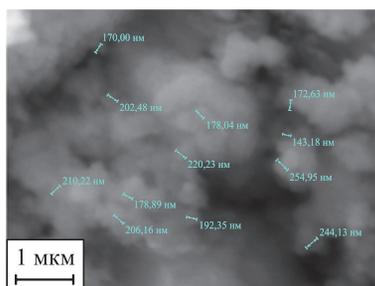
(7) $5\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



(8) $2\text{Si} + \text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{C}$



(9) $2\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$



(10) $2\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$

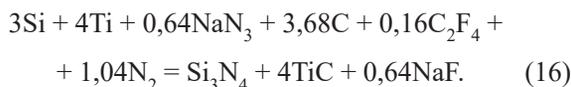
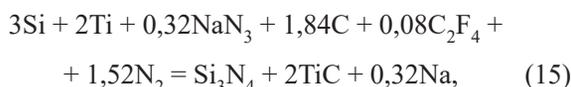
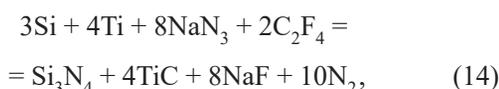
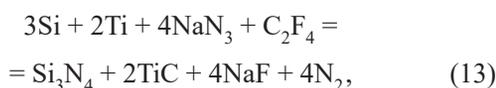
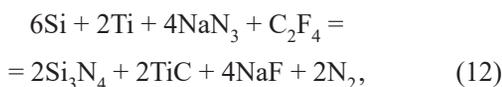
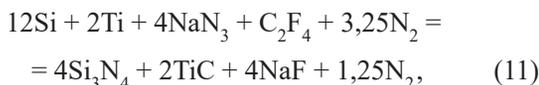
Рис. 1. Микроструктура продуктов горения шихт в соответствии с уравнениями (1)–(10)

Fig. 1. Microstructure of combustion products from charges according to equations (1)–(10)

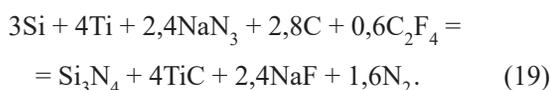
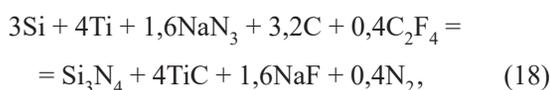
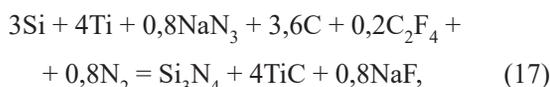
и экспериментального составов порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$.

Методика исследований

Для синтеза целевой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с мольным соотношением фаз от 2:1 до 1:4 были использованы уравнения химических реакций с полной (11)–(14) и частичной (15), (16) заменой углерода на политетрафторэтилен:



Для получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ с максимальным содержанием фазы карбида титана ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{:TiC} = 1\text{:}4$) применены также карбидизирующие смеси с увеличенным содержанием ПТФЭ:



Для прогнозирования возможности протекания реакций в режиме горения на основе определения тепловых эффектов (энтальпий), адиабатических температур и составов продуктов синтеза проводились соответствующие термодинамические расчеты с помощью компьютерной программы Thermo [37].

При экспериментальном исследовании в качестве исходного сырья использовались:

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

– порошок титана марки ПТОМ-1 (98,0 мас. %, $d = 30$ мкм);

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

– сажа марки П701 ($\geq 99,7$ мас. %, $d = 70$ нм в виде агломератов до 1 мкм);

– ПТФЭ марки ПН-40 ($\geq 99,0$ %, $d = 40$ мкм).

Сжигание смеси исходных реагентов (шихты) с насыпной относительной плотностью 0,4 в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм проводилось в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4,5 л с двумя термопарами при давлении азота 4 МПа. С помощью термопар измерялись температуры горения и рассчитывалась скорость горения. Изменение давления в реакторе в ходе процесса горения определялось манометром.

Полученный продукт синтеза взвешивали и сравнивали с теоретическим выходом по реакциям (11)–(19). Продукт горения отмывали водой от водорастворимых примесей, при этом оценивали кислотно-щелочной баланс (рН) промывной воды, который свидетельствовал о наличии свободного натрия в продукте горения и полноте прохождения химической реакции. Фазовый состав синтезированных продуктов горения определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре марки ARL X'trA («Thermo Scientific», Швейцария). Использовали CuK_α -излучение с непрерывным сканированием в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD. Топографию поверхности и морфологию частиц порошка исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6390А фирмы «Jeol» (Япония) с приставкой Jeol JED-2200.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты термодинамических расчетов реакций (11)–(19) по программе Thermo приведены в табл. 2–4.

Из представленных данных видно, что все реакции обладают высокими адиабатическими температурами, достаточными для реализации процесса СВС в режиме горения. Продукты реакций содержат все фазы в соответствии с правыми частями уравнений (11)–(19), в том числе целевые фазы нитрида кремния (Si_3N_4) и карбида титана (TiC), а также водорастворимой побочной соли NaF и, дополнительно, небольшие примеси свободного кремния (Si) и титана (Ti).

На рис. 2 представлены результаты микроструктурного анализа продуктов горения исходных смесей

Таблица 2. Результаты термодинамического анализа реакций (11)–(14)

Table 2. Thermodynamic analysis results for reactions (11)–(14)

Уравнение реакции	$T_{ад}$, К	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(г)	Na(г)	Si(г)	N ₂ (г)	NaF(г)	NaF(ж)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(11)	3033	0,0314	0,0314	2,0400	2,6100	3,9686	–	2,0000	3,3200	–5271
(12)	2984	0,0253	0,0253	1,0602	2,7068	3,9747	–	2,0000	1,6466	–3695
(13)	2893	0,0196	0,0196	0,3998	4,2666	3,9804	–	2,0000	0,8667	–2908
(14)	2810	0,0284	0,0284	0,3246	10,2164	7,3922	0,5794	4,0000	0,8918	–5027

Таблица 3. Результаты термодинамического анализа реакций (15), (16)

Table 3. Thermodynamic analysis results for reactions (15), (16)

Уравнение реакции	$T_{ад}$, К	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(г)	Na(г)	N ₂ (г)	Si(г)	Ti(г)	NaF(г)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(15)	3702	0,0117	0,0117	0,0074	0,0056	0,0002	0,3083	1,9998	0,9981	–1342
(16)	3380	0,0108	0,0108	0,0025	0,0019	0,0023	0,6292	3,9999	0,9994	–1896

Таблица 4. Результаты термодинамического анализа реакций (17)–(19)

Table 4. Results of thermodynamic analysis of reactions (17)–(19)

Уравнение реакции	$T_{ад}$, К	Состав продуктов горения, моль								ΔH , кДж
		F(г)	Na(г)	N ₂ (г)	Si(г)	NaF(г)	TiC(ж)	TiC(тв)	Si ₃ N ₄ (тв)	
(17)	3426	0,0199	0,0199	–	0,6002	0,7801	3,9999	–	0,7999	–1964
(18)	2271	0,0114	0,0114	0,8959	0,7438	1,5886	–	4,0000	0,7521	–2304
(19)	2937	0,0157	0,0157	2,0485	0,6728	2,3843	–	4,0000	0,7757	–2645

порошков (шихт) (11)–(19) после водной промывки от побочной соли NaF.

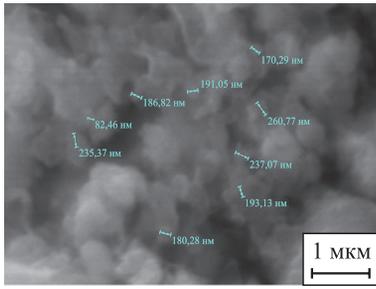
Как видно на рис. 2, продукты горения (шихт) (11)–(19) состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц карбида и нитрида титана, а также волокон нитрида кремния диаметром 50–200 нм и длиной до 5 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов промытых продуктов горения систем с максимальным содержанием фазы карбида титана (Si₃N₄:TiC=1:4) приведены на рис. 3.

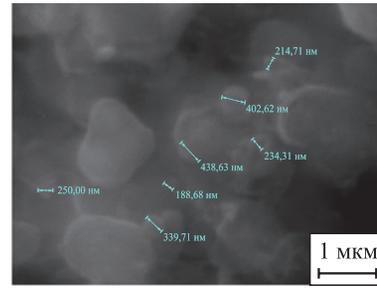
В табл. 5 представлены результаты количественной обработки приведенных спектров РФА, показывающие содержание фаз в промытых продуктах горения шихт с максимальной долей карбида титана (Si₃N₄:TiC = 1:4) при полной замене сажи на ПТФЭ (14), с карбидизирующей смесью с минимальным содержанием ПТФЭ (16), а также уравнений (17)–(19) для получения композиции Si₃N₄–TiC. Эти экспериментальные данные приведены в сопоставлении с теоретическими результатами по содержанию целевых фаз Si₃N₄ и TiC в продуктах реакций согласно стехиометрическим уравнениям (11)–(19).

Из данных табл. 5 видно, что применение ПТФЭ в качестве источника углерода для получения нитридно-карбидных композиций в технологии азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является перспективным направлением исследований. Сравнение экспериментальных составов продуктов горения шихт (11)–(14) с теоретическими позволяет сделать вывод о том, что полностью заменять сажу на ПТФЭ нецелесообразно, хотя содержание карбидной фазы увеличивается по сравнению продуктами азидного СВС без применения ПТФЭ. Количество карбида титана в продуктах горения шихты (5): 2Si + 4Ti + 4NaN₃ + Na₂SiF₆ + 4C с максимальным содержанием TiC (Si₃N₄:TiC = 1:4), составляет 19,9 мас. %. При полной замене сажи на ПТФЭ (шихта (14): 3Si + 4Ti + 8NaN₃ + 2C₂F₄) содержание карбидной фазы возрастает до 31,0 мас. %. Но частичная замена сажи и ее использование с ПТФЭ в качестве источника углерода, позволили повысить содержание TiC до 52,3 мас. % при горении шихты (16): 3Si + 4Ti + 0,64NaN₃ + 3,68C + 0,16C₂F₄ + 1,04N₂.

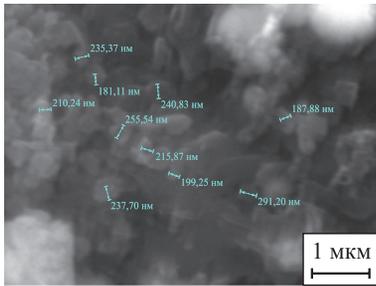
Однако наилучшие результаты получены при применении карбидизирующих смесей с повышенной долей ПТФЭ согласно уравнениям (17)–(19), содер-



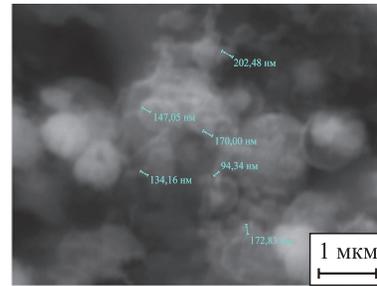
(11) $12\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4 + 3,25\text{N}_2$



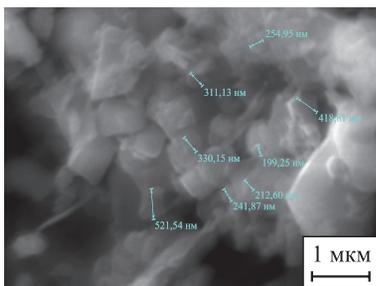
(12) $6\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$



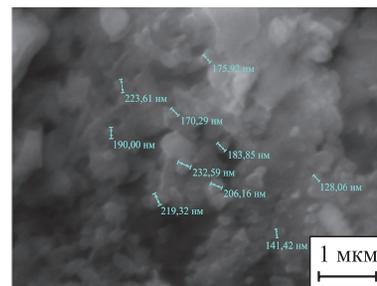
(13) $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$



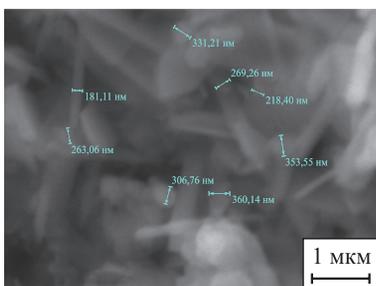
(14) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 8\text{NaN}_3 + 2\text{C}_2\text{F}_4$



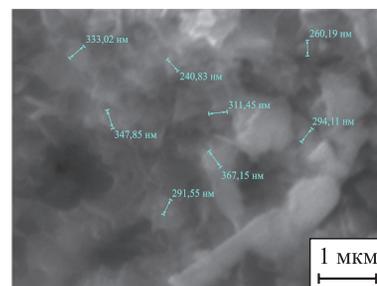
(15) $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 0,32\text{NaN}_3 + 1,84\text{C} + 0,08\text{C}_2\text{F}_4 + 1,52\text{N}_2$



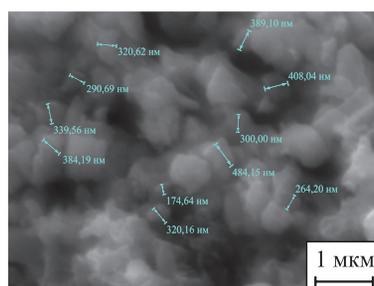
(16) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 0,64\text{NaN}_3 + 3,68\text{C} + 0,16\text{C}_2\text{F}_4 + 1,04\text{N}_2$



(17) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 0,8\text{NaN}_3 + 3,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{N}_2$



(18) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 1,6\text{NaN}_3 + 3,2\text{C} + 0,4\text{C}_2\text{F}_4$



(19) $3\text{Si} + 4\text{Ti} + 2,4\text{NaN}_3 + 2,8\text{C} + 0,6\text{C}_2\text{F}_4$

Рис. 2. Микроструктура продуктов горения шихт в соответствии с уравнениями (11)–(19)

Fig. 2. Microstructure of combustion products from charges according to equations (11)–(19)

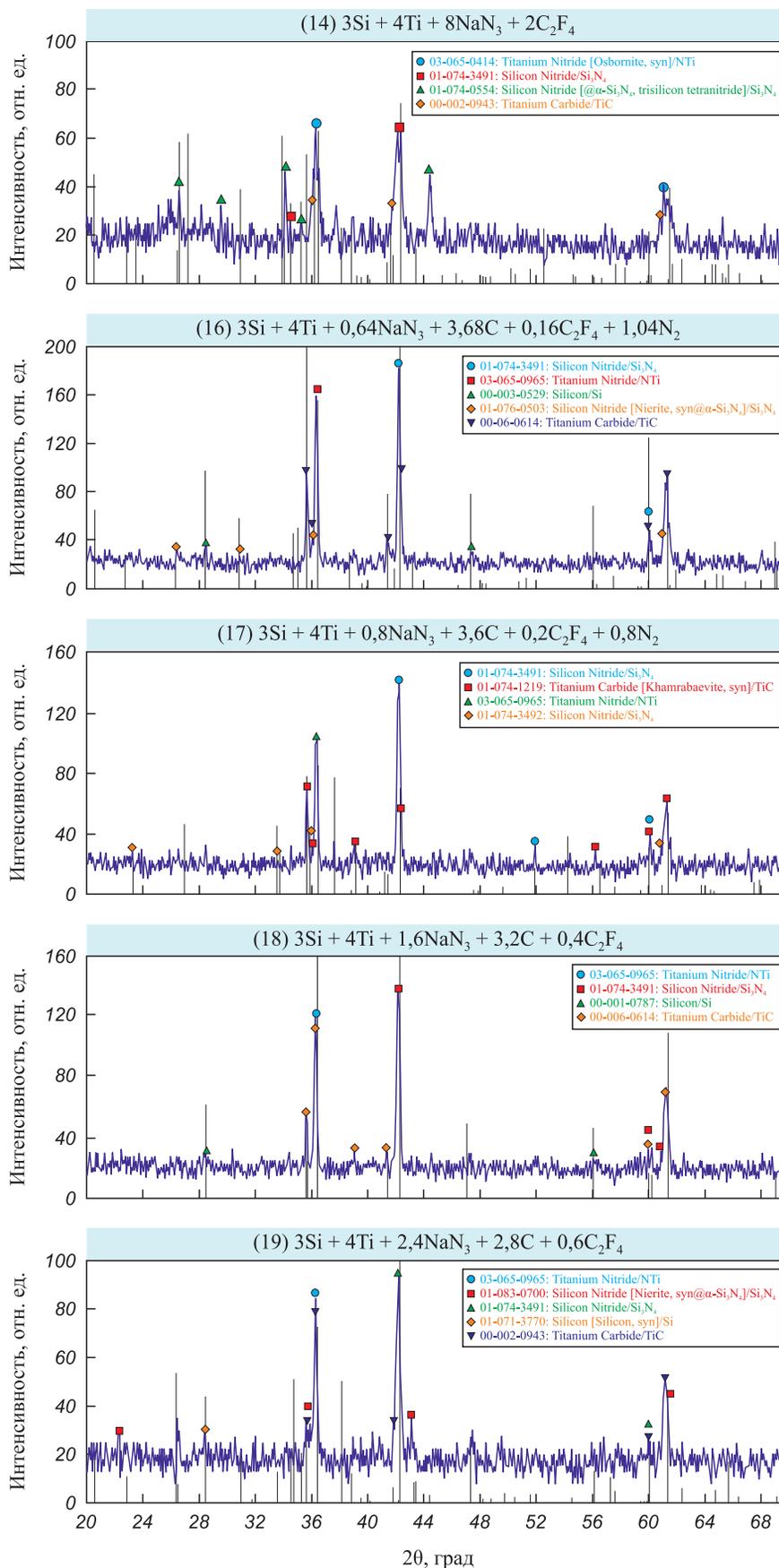


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения шихт (14), (16)–(19)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of combustion products from charges (14), (16)–(19)

Таблица 5. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых продуктов азидного СВС согласно уравнениям (11)–(19)
Table 5. Theoretical and experimental phase compositions of washed products from azide SHS according to equations (11)–(19)

Уравнение реакции	Si ₃ N ₄ :TiC (моль)	Содержание, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		Si ₃ N ₄	TiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	TiC	TiN	Si
(11)	2:1	82,4	17,6	62,0	17,0	12,0	9,0	–
(12)	1:1	70,1	29,9	52,0	20,0	23,0	5,0	–
(13)	1:2	53,9	46,1	53,0	14,0	27,0	6,0	–
(14)	1:4	36,9	63,1	42,0	7,0	31,0	10,0	–
(15)	1:2	53,9	46,1	26,6	14,1	44,1	5,2	–
(16)	1:4	36,9	63,1	27,8	10,0	52,3	9,9	–
(17)	1:4	36,9	63,1	29,7	7,7	58,6	2,0	2,0
(18)	1:4	36,9	63,1	28,0	9,0	59,0	4,0	–
(19)	1:4	36,9	63,1	28,7	3,0	61,7	3,6	3,0

жание TiC в экспериментальных продуктах которых варьируется от 58,6 до 61,7 мас. %. Также можно отметить уменьшение содержания побочной фазы нитрида титана при использовании ПТФЭ, так как для карбидизирующих смесей (17)–(19) содержание TiN составило всего 2,0–4,0 мас. %.

Заключение

Представленные результаты показывают, что применение технологии СВС может внести важный вклад в развитие методов получения высокодисперсной нитридно-карбидной композиции Si₃N₄–TiC. 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.

Традиционный азидный СВС с использованием NaN₃ и газифицирующихся галоидных солей фторидов Na₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆ 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 позволило синтезировать высокодисперсную (<1 мкм) порошокую композицию Si₃N₄–TiC, причем Si₃N₄ с большой долей α-модификации при горении всех исследуемых смесей.

Однако во всех рассмотренных случаях применения традиционного азидного СВС количество синтезируемой в экспериментах фазы TiC оказалось значительно ниже ожидаемого. При этом во всех

синтезированных композициях содержится фаза TiN, причем в смесях без добавления ПТФЭ ее количество превышает содержание карбида титана. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего свободного кремния (до 3,0 мас. %).

Таким образом, применение активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ с частичной заменой углерода в составе смесей (15)–(19) в азидном СВС позволило устранить в большинстве случаев недостатки традиционного подхода для различных соотношений целевых фаз Si₃N₄ и TiC и синтезировать высокодисперсные порошокые композиции Si₃N₄–TiC с фазовым составом, значительно более близким к рассчитанному теоретическому составу.

Список литературы / References

1. Schioler L.J. Heat engine ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*. 1985;64(2):268–294.
2. Ding S., Zeng Y.P., Jiang D. Oxidation bonding in porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant. *Materials Letters*. 2007;6(11-12):2277–2280. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.067>
3. Huang Zh., Chen F., Su R., Wang Zh., Li J., Shen Q., Zhang L. Electronic and optical properties of Y-doped Si₃N₄ by density functional theory. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;637(15):376–381. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.213>
4. Kim S., Park B.G. Tuning tunnel barrier in Si₃N₄-based resistive memory embedding SiO₂, for low-power and high-density cross-point array applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;663:256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.107>
5. Qi G., Zhang C., Hu H. High strength three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride-based composites via poly hydridomethylsilazane pyrolysis. *Ceramics Interna-*

- tional. 2007;33(5):891–894.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.01.018>
6. Barta J., Manela M., Fischer R. Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ for high performance randomes. *Materials Science and Engineering*. 1985;71:265–272.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90236-8)
 7. Riley F.L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(2):245–265.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>
 8. Niihara K. New design concept of structural ceramic–ceramic nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1991;99(10):974–982.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974>
 9. Hirai H., Hondo K. Shock-compacted Si_3N_4 nano-crystalline ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77(2):487–492.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07018.x>
 10. Vaben R., Stover D. Processing and properties of nano-phase nonoxide ceramics. *Materials Science and Engineering: A*. 2001;301(1):59–68.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01389-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01389-7)
 11. Steritzke M. Review: Structural ceramic nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997;17(9):1061–1082.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00222-1)
 12. Gasch M.J., Wan J., Mukherjee A.K. Preparation of a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders. *Scripta Materialia*. 2001;45(9):1063–1068.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01140-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01140-X)
 13. Tian Ch., Liu N., Lu M. Thermal shock and thermal fatigue behavior of Si_3N_4 -TiC nano-composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2008;26(5):478–484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.11.004>
 14. Ziegler G. Thermal properties and thermal shock resistance of silicon nitride. In: *Progress in nitrogen ceramics*. F.L. Riley Ed. Boston: Martinus Nihoff Publ., 1983. P. 565–588. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-6851-6>
 15. Hirosaki N., Okamoto Y., Akimune Y., Mitomo M. Sintering of Y_2O_3 - Al_2O_3 doped β - Si_3N_4 powder and mechanical properties of sintered materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978;61(3-4):114–118.
<https://doi.org/10.2109/JCERSJ.102.790>
 16. Clarke D.R., Thomas G. Microstructure of Y_2O_3 fluxed hot-pressed silicon nitride. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995;43(3):923–930.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09251.x>
 17. Hirano T., Niihara K. Thermal shock resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated from amorphous Si–C–N precursor powders. *Materials Letters*. 1996;26(6):285–289.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)80001-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)80001-2)
 18. Pettersson P., Johnsson M. Thermal shock properties of alumina reinforced with Ti(C,N) whiskers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(2):309–313.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00177-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00177-2)
 19. Ebrabimi M.E., Chevalier J., Fantozzi G. Slow crack growth behavior of alumina ceramics. *Journal of Materials Research*. 2000;15(1):142–147.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0024>
 20. Hirata T., Katsunori A., Yamamoto H. Sintering behavior of Cr_2O_3 - Al_2O_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(2):195–199.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00161-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00161-2)
 21. Szafran M., Bobryk E., Kukla D., Olszyna A. Si_3N_4 - Al_2O_3 -TiC- Y_2O_3 composites intended for the edges of cutting tools. *Ceramics International*. 2000;26(6):579–582.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00098-X)
 22. Ling B., Ge Ch., Shen W., Mao X., Zhang K. Densification, microstructure, and fracture behavior of Si_3N_4 -TiC composites by spark plasma sintering. *Rare Metals*. 2008;27(3):315–319.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60136-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60136-9)
 23. Buljan S.T., Zilberstein G. Effect of impurities on microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 -TiC composites. In: *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*. US. Springer, 1986. P. 305–316.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7_23
 24. Martin C., Cales B., Vivier P., Mathieu P. Electrical discharge machinable ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*. 1989;109:351–356.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90614-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90614-X)
 25. Gogotsi G. Particulate silicon nitride-based composites. *Journal of Materials Science*. 1994;29(10):2541–2556.
<https://doi.org/10.1007/BF00356803>
 26. Wang C.M. Microstructure development of Si_3N_4 -TiN composite prepared by in situ compositing. *Journal of Materials Science*. 1995;30(12):3222–3230.
<https://doi.org/10.1007/BF01209241>
 27. Singh V., Bansal A., Jindal M., Sharma P., Singla A.K. Slurry erosion resistance, morphology, and machine learning modeling of plasma-sprayed Si_3N_4 + TiC + VC and CrNi based ceramic coatings. *Ceramics International*. 2024;50(16):27961–27973.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.092>
 28. Ye Ch., Yue X., Ru H., Long H., Gong X. Effect of addition of micron-sized TiC particles on mechanical properties of Si_3N_4 matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;709:165–171.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.124>
 29. Xing Y., Deng J., Feng X., Yu Sh. Effect of laser surface texturing on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ ceramic sliding against steel under dry friction. *Materials and Design*. 2013;52:234–245.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.077>
 30. Han J.-C., Chen G.-Q., Du Sh.-Y., Wood J.V. Synthesis of Si_3N_4 -TiN-SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(7):927–932.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00230-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00230-7)
 31. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications*. Weinheim: Wiley, 2015. P. 229–263.
<https://doi.org/10.1002/9783527684533.ch8>
 32. 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;16(4):34–57.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>

- 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. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):34–57. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
33. Titova Yu.V., Belova G.S., Yakubova A.F. Application of combustion of Ti–Si–NaN₃–Na₂SiF₆–C powder mixture for the synthesis of highly dispersed Si₃N₄–TiC ceramic composition. In: *Proceeding of the International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments* (Samara, Russia, 2–6 July 2024). Samara: Publishing OOO “Insoma-Press”. 2024. P. 60.
34. Titova Y.V., Belova G.S., Yukubova A.F. Self-propagating high-temperature synthesis of Si₃N₄–TiC composition using sodium azide. In: *Proceeding of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects* (EFRE-2024). Tomsk: Academizdat, 2024. P. 583.
35. Нерсиян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л. Тепловые режимы распространения волны карбидизации в системе титан – галогенсодержащий полимер. *Физика горения и взрыва*. 1992;28(3):46–49.
Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L. Thermal regimes for carbiding wave propagation in the system titanium-halogen-containing polymer. *Combustion Explosion and Shock Waves*. 1992;28(3):251–254. <https://doi.org/10.1007/BF00749638>
36. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. Chemically activated SHS in synthesis of refractory carbide powders. *Key Engineering Materials*. 2002;217:83–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.217.83>
37. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press., 2014. 422 p.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Юлия Владимировна Титова – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Алсу Фаридовна Якубова – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-6081-8264

E-mail: minekhanovaaf@mail.ru

Галина Сергеевна Белова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Yuliya V. Titova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0001-6292-280X

E-mail: titova600@mail.ru

Alsu F. Yakubova – Postgraduate Student, Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-6081-8264

E-mail: minekhanovaaf@mail.ru

Galina S. Belova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-6430-9408

E-mail: galya.belova.94@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Ю. В. Титова – определение цели работы, обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи.

А. Ф. Якубова – проведение экспериментов, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, участие в написании статьи.

Г. С. Белова – постановка задачи исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

Yu. V. Titova – defined the study's objective, summarized the results, and contributed to writing and editing the manuscript.

A. F. Yakubova – conducted the experiments, prepared and presented the experimental results, participated in the analysis and discussion, and contributed to the writing of the article.

G. S. Belova – formulated the research objectives, planned the experiments, analyzed and discussed the results, and contributed to the writing of the article.

Статья поступила 18.10.2024 г.

Доработана 26.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Received 18.10.2024

Revised 26.10.2024

Accepted 30.10.2024