

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Белова Галина Сергеевна

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ
КОМПОЗИЦИЙ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ
И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
доктор физико-
математических наук,
профессор Амосов А.П.

Самара - 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Свойства, методы получения и области применения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC	19
1.1 Свойства $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	19
1.2 Свойства AlN-SiC	20
1.3 Свойства TiN-SiC	22
1.4 Методы получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	24
1.4.1 Спекание без давления.....	24
1.4.2 Горячее прессование	25
1.4.3 Изостатическое прессование	25
1.4.4 Жидкофазное спекание	27
1.4.5 Искровое плазменное спекание	28
1.4.6 Синтез горением $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	29
1.5 Методы получения композиции AlN-SiC	36
1.5.1 Физическое осаждение из газовой фазы	36
1.5.2 Карботермическое восстановление	37
1.5.3 Спекание с активирующими добавками.....	38
1.5.4 Азотирование Al_4SiC_4	38
1.5.5 Спекание без давления	39
1.5.6 Спекание под давлением газа	40
1.5.7 Синтез горением AlN-SiC	41
1.6 Методы получения композиции TiN-SiC	45
1.6.1 Спекание без давления	45
1.6.2 Горячее прессование.....	45
1.6.3 Жидкофазное спекание.....	47
1.6.4 Синтез горением TiN-SiC	48
1.7 Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	50
1.8 Области применения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC	53
1.8.1 Области применения $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	53
1.8.2 Области применения AlN-SiC	55
1.8.3 Области применения TiN-SiC	56

1.9 Выводы.....	57
2 Материалы, оборудование и методики проведения экспериментов.....	59
2.1 Выбор систем для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC	59
2.2 Характеристики исходных компонентов.....	64
2.3 Расчет соотношения компонентов исходных систем	67
2.4 Методики, приборы и оборудование для анализа синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC	67
2.4.1 Методика проведения синтеза.....	68
2.4.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза.....	70
2.4.3 Микроструктурный анализ продуктов синтеза.....	71
2.4.4 Энергодисперсионный анализ продуктов синтеза.....	72
2.5 Методика получения литых композитов	72
2.5.1 Методы отбора проб и анализа литых композитов	73
2.5.2 Методика определения свойств литых композитов	73
2.6 Выводы	74
3 Термодинамический анализ возможности образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме CBC.....	76
3.1 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	78
3.2 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза AlN-SiC	82
3.3 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза TiN-SiC	85
3.4 Выводы.....	87
4 Экспериментальная часть	89
4.1 Условия проведения экспериментов.....	89
4.2 Параметры горения при синтезе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	90
4.3 Параметры горения при синтезе AlN-SiC	93
4.4 Параметры горения при синтезе TiN-SiC	97
4.5 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированной композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC	100
4.5.1 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	100
4.5.2 Исследование морфологии, фазового и элементного составов	

синтезированных композиций AlN-SiC	119
4.5.3 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированных композиций TiN-SiC	137
4.5.4. Обсуждение результатов экспериментального исследования состава синтезированных порошковых композиций.....	154
4.6 Получение алюмоматричных композитов Al-Si ₃ N ₄ -SiC, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC	158
4.7 Выводы	164
5 Химическая стадийность образования композиций Si ₃ N ₄ -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме СВС-Аз	167
5.1 Химическая стадийность образования Si ₃ N ₄ -SiC	167
5.2 Химическая стадийность образования AlN-SiC	169
5.3 Химическая стадийность образования TiN-SiC	174
5.4 Выводы.....	176
6 Рекомендации по организации технологического процесса синтеза Si ₃ N ₄ - SiC, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС	177
6.1 Технологическая схема процесса получения порошковых композиций Si ₃ N ₄ -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC	177
6.2 Выбор галоидных солей для технологического процесса получения порошковых композиций Si ₃ N ₄ -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC	179
6.3 Выводы.....	182
Заключение	184
Список использованных источников	186
Приложения.....	204

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что традиционная керамика, используемая в быту и в промышленности, в основном состоит из глинозема и других оксидов, то есть является оксидной керамикой. В настоящее время предъявляются высокие требования к керамике для ее использования в качестве конструкционных и инструментальных материалов в тяжелых условиях эксплуатации вместо металлов и сплавов. В связи с этим новая, неоксидная керамика из нитридов, карбидов и композиций на их основе, привлекает повышенное внимание исследователей из-за ее уникальных характеристик. Использование неоксидной керамики позволило преодолеть проблемы интенсивного износа и коррозии даже при высокой температуре и сильном тепловом ударе. К числу признанных передовых и наиболее распространенных керамических материалов относятся нитрид кремния (Si_3N_4), нитрид алюминия (AlN), нитрид титана (TiN) и карбид кремния (SiC). Данные материалы обладают свойствами, которые полезны для многочисленных и разнообразных применений. Но однофазная керамика из отдельных тугоплавких соединений может плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т. д., поэтому разрабатывается и применяется композиционная керамика из нескольких фаз (компонентов). Материалы на основе композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC объединяют превосходные свойства двух керамических материалов в одной структуре. Это достигается путем контроля соотношения фаз Si_3N_4 и SiC , AlN и SiC , TiN и SiC в этих композитах для достижения требуемых характеристик. В связи с этим свойства и методы получения керамических порошковых композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC привлекают в настоящее время большое внимание материаловедов.

Интенсивно разрабатываются способы получения композиционных нанопорошков Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC , перспективных для использования при спекании соответствующих композиционных керамических наноструктурных материалов 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. Переход от использования керамических порошков микронных размеров к наноразмерным порошкам, то есть к изготовлению наноструктурной керамики, является важнейшим направлением развития керамических материалов, так как хорошо известны преимущества наноразмерных материалов. Высококачественная композиционная наноструктурная керамика может быть получена при спекании только однородной смеси нанопорошков, что практически недостижимо при механическом смешивании нанопорошков из-за их большой склонности к агломерации. Наночастицы слипаются, образуют пористые, достаточно прочные агломераты, неоднородно распределяются среди наночастиц другой фазы, трудно уплотняются. В связи с этим в случае нанопорошков более предпочтительны не *ex-situ* механические методы смешивания нужных композиций из приготовленных заранее керамических нанопорошков, обладающих очень высокой стоимостью, а *in-situ* химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных значительно более дешевых реагентов.

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. 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. Для этого применяются различные приемы: уменьшение температуры горения; использование газифицирующихся добавок галлоидных солей, конденсированных и газообразных побочных

продуктов реакций СВС, разделяющих синтезируемые частицы и препятствующих их росту; использование 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. Основная идея, которая определила новизну настоящей диссертационной работы, заключается в применении процесса СВС-Аз с заменой элементных порошков азотируемых и карбидизируемых элементов (Si, Al, Ti) на их прекурсоры – галоидные соли, которые разлагаются в волне горения, образуя элементные Si, Al и Ti и вступают в реакции азотирования и карбидизации в виде отдельных атомов, а не частиц микронных размеров конденсированного вещества. Использование порошка азиды натрия (NaN_3) в качестве азотирующего реагента позволяет при горении обеспечить азотом любое место смеси исходных реагентов и избавиться от фильтрационных затруднений. В результате этого приема удастся уменьшить частицы синтезируемых нитридов и карбидов до наноразмерного уровня. Кроме того, в случае синтеза нитридно-карбидных композиций нахождение продуктов реакций в паро- и газообразном состоянии позволяет им быстро и однородно смешиваться, что недостижимо при механическом смешивании приготовленных заранее нанопорошков. Таким образом, удастся также решить проблему высокой стоимости нанопорошков нитридов и карбидов, получить значительно (практически на порядок) более дешевые нанопорошки, так как самым дорогим исходным реагентом в азидном СВС является азид натрия со стоимостью 7-8 тыс. руб. за 1 кг при минимальных затратах электроэнергии и простом малогабаритном оборудовании по сравнению с плазмохимическим синтезом, где цена нанопорошков нитридов и карбидов составляет в среднем 150 тыс. руб. за 1 кг [1-3].

Таким образом, представляет несомненный интерес исследование возможности применения метода азидного СВС для получения относительно недорогих нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с целью последующего применения для изготовления компактных и пористых изделий с повышенными служебными характеристиками.

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена исследованию и разработке научных основ азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , которые перспективны для использования в режущих инструментах и износостойких деталях, а также керамике с улучшенными теплопроводностью и электропроводностью, в микроэлектронике, высокомоощной электронике, катализе, абразивной обработке, керамике, композиционных материалах, а также в качестве модификаторов и наноразмерной дискретной армирующей фазы в литых алюмоматричных композитах.

Известные технологии получения нитрида кремния, нитрида алюминия, нитрида титана и карбида кремния (печной способ, плазмохимический синтез, электровзрыв алюминиевой проволоки, термическая деструкция карбосилана и др.) характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN , TiN , SiC и тем более нанопорошковых композиций. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени, в таком его варианте как азидный СВС или СВС-Аз, разрабатываемый с 1970 года в Самарском государственном техническом университете. Технология СВС-Аз основана на использовании азида натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей, что

обеспечивает невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые припятствуют агломерации образующихся частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в наноразмерном состоянии. Процесс СВС-Аз успешно применен для синтеза наноразмерных порошков нитридов и нитридных композиций при использовании в качестве прекурсоров галоидных солей азотируемых элементов вместо порошков чистых элементов [2, 4]. Оценка стоимости нанопорошков нитридов марки СВС-Аз показывает, что они могут быть в 2-3 раза дешевле представленных в настоящее время на рынке очень дорогих нанопорошков оксидов, карбидов и нитридов, получаемых по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием.

В связи с изложенным, несомненный интерес представляет исследование возможности применения СВС для получения нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием азидов натрия, элементных порошков (Si, Al, Ti, C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

Синтез композиционных нанопорошков в одну стадию в объеме композита в результате применения простого экономичного in-situ процесса важен как с технической точки зрения получения равномерной смеси наноразмерных компонентов, что практически недостижимо при механическом смешивании нанопорошковых компонентов, так и с экономической точки зрения вследствие значительно меньшей стоимости порошков прекурсоров по сравнению с высокой стоимостью готовых нанопорошков, используемых при механическом смешивании композиций.

Таким образом, разработка нового метода получения нанопорошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC является актуальной задачей, а полученные результаты будут полезными для ученых и

специалистов в области металлургии, материаловедения и разработки новых конструкционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-08-00298 «Разработка научных и технологических основ получения керамических нитридно-карбидных нанопорошковых композиций AlN-SiC, TiN-SiC и Si₃N₄-TiC методом СВС с применением неорганических азидов и галоидных солей» и № 20-38-90158 «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамической нитридно-карбидной нанопорошковой композиции Si₃N₄-SiC с применением азида натрия и различных галоидных солей».

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование закономерностей перспективного одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием элементных порошков (Si, Al, Ti, C) и активирующих добавок – галоидных солей (NH₄)₂SiF₆, Na₂SiF₆, (NH₄)₂TiF₆, AlF₃ и NH₄F.

Для достижения поставленной цели в работе должны быть решены следующие задачи:

1. Выбор и обоснование состава исходных шихт для получения нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC методом СВС-Аз на основе анализа научно-технической литературы и собственных ранних исследований.

2. Термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих при горении исходных шихт различного состава, предназначенных для синтеза композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC.

3. Исследование закономерностей горения систем для синтеза композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC, степени превращения исходных веществ в целевую композицию от соотношения компонентов в исходной смеси.

4. Исследование морфологии и размера частиц, химического и фазового составов синтезированных нитридно-карбидных композиций.

5. Разработка практических рекомендаций по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС.

Исследования включали в себя:

- составление уравнений химических реакций для синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме СВС-Аз с использованием активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F ;

- термодинамические расчеты по исследованию физико-химических процессов, протекающих при горении исходных шихт, предназначенных для синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением программы «Thermo»;

- расчет компонентов исходных шихт с применением программы «Stehio» для проведения экспериментальных исследований;

- исследование возможности синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в условиях лабораторной установки СВС-Аз, включающей реактор постоянного давления лабораторного типа объемом 4,5 литра;

- экспериментальное определение параметров горения: максимальной температуры T_{Γ} , скорости U_{Γ} , максимального давления P_{M} , теоретического (M_{T}) и практического ($M_{\text{ПР}}$) выхода конденсированных продуктов горения, шихтовых композиций для синтеза керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в условиях лабораторной установки СВС-Аз;

- рентгенофазовый, микроструктурный и микрорентгеноспектральный анализы синтезированных нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC ;

- исследование химической стадийности и механизма образования нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с

использованием азидов натрия, элементарных порошков (Si, Al, Ti, C) и активирующих добавок – галоидных солей азотируемых и карбидизируемых элементов, а также NH_4F ;

- разработка практических рекомендаций по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС в условиях универсальной опытно-промышленной установки;

- модифицирование алюминиевых сплавов синтезированными порошками $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз.

Научная новизна

1. Впервые исследована возможность применения перспективного одностадийного способа получения *in-situ* методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия, элементарных порошков кремния, алюминия, титана, сажи и активирующих добавок – галоидных солей азотируемых и карбидизируемых элементов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 , а также NH_4F .

2. Методами термодинамического анализа исследована возможность протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей.

3. Впервые экспериментально определены зависимости скорости и температуры горения, степени превращения исходных веществ в целевую композицию от соотношения компонентов в исходных смесях. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевые керамические нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC .

4. Впервые установлены закономерности образования нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из систем « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ »; композиции AlN-SiC из систем « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-$

$x\text{C}$ » и композиции TiN-SiC из систем « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ » в режиме горения.

5. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении систем « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) с преимущественным содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) в количестве от 1,6 до 41,8 % и свободного кремния, не превышающего 5,7 %. В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) волокон и равноосных частиц.

6. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN-SiC при горении систем « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-xC}$ ». В результате водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC) в количестве от 7,9 до 47,2 %, нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). В « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ » в продуктах реакций образуется криолит (Na_3AlF_6). В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция AlN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц сферической формы и волокон.

7. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-SiC при горении систем « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC) в количестве от 4,0 до 49,4 %, нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция TiN-SiC представляет

собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц равноосной формы и волокон.

8. Исходя из результатов термодинамических расчетов и рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов горения, с учетом рассмотрения изобарно-изотермических потенциалов возможных химических реакций, составлена химическая стадийность образования керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения, объясняющая различие результатов термодинамических расчетов и экспериментального исследования.

9. Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС в условиях универсальной опытно-промышленной установки СВС-Аз;

10. Впервые исследована возможность применения синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве армирующей фазы для модифицирования алюминиевых сплавов.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Определены оптимальные параметры для одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия, элементных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

2. Определены условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия и галоидных солей при горении различного состава и соотношений компонентов исходных шихт.

3. Установлено, что использование систем « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » позволяет синтезировать нитридно-карбидную композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$; использование систем « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-xC}$ » позволяет синтезировать нитридно-карбидную композицию AlN-SiC ; использование систем « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ » позволяет синтезировать нитридно-карбидную композицию TiN-SiC в режиме горения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азида натрия и галоидных солей.

4. Показано, что во всех исследуемых системах СВС-Аз удастся синтезировать керамические порошковые нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , которые характеризуются как более высокой дисперсностью, так и высоким содержанием необходимых целевых фаз, приближенных к расчетному составу композиций и наименьшим содержанием примесей в них.

5. Полученные высокодисперсные порошковые нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

6. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и используются для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты термодинамических расчетов адиабатических температур и состава продуктов реакций для синтеза высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с

применением азидов натрия, элементарных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

2. Экспериментально определенные составы исходных смесей порошков и условия проведения процесса СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F и азидов натрия для получения порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с субмикронным размером частиц.

3. Результаты экспериментального исследования химического и фазового составов продуктов азидного СВС, морфологии и размера частиц синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

4. Оптимальные параметры и условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей при горении различного состава и соотношений компонентов исходных шихт.

5. Предложенные модели химической стадийности образования нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из систем $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$, « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ »; композиции AlN-SiC из систем « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-xC}$ » и композиции TiN-SiC из систем « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », объяснение расхождения результатов термодинамических расчетов и экспериментального определения состава продуктов азидного СВС.

6. Результаты применения синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве армирующей фазы для модифицирования алюминиевых сплавов.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского

оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: III международной научно-практической конференции «Тенденции развития науки и образования», 20.07.2014, г. Самара; 71-ой научно-технической конференции студентов и магистрантов «Дни науки-2016» СамГТУ, 14.04.2016, г. Самара; XLII Самарской областной студенческой научной конференции, 20.04.2016, г. Самара; 73-ой научно-технической конференции студентов и магистрантов «Дни науки-2018» СамГТУ, 23.04.2018, г. Самара; 37-ой научно-технической выставке студентов и магистрантов «Дни науки-2018» СамГТУ, 16.04.2018, г. Самара; Международной молодежной научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения Д.И. Козлова «XV Королёвские чтения» 10.10.2019, г. Самара; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 20.09.2019, г. Черноголовка; Международной научно-практической конференции «Современная наука, образование и педагогика: достижения фундаментальных, поисковых и прикладных научных исследований» 30.09.2020, г. Самара; Международной научно-практической конференции «Наука XXI века: Становление, развитие, прогнозы», 29.11.2020, г. Петрозаводск; Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» посвященная 110-летию со дня рождения Н.Д. Кузнецова 23.06.2021, г. Самара; X Международной школе «Физическое материаловедение», посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы», 17.09.2021, г. Тольятти; XVIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Высокие

технологии в машиностроении», 25.11.2021, г. Самара; International Conference on Combustion Physics and Chemistry, 12.07.2022, г. Самара.

Личный вклад автора

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в диссертационной работе, получены автором самостоятельно. Автор принимал личное участие в обсуждении идей, выполнении термодинамических расчетов, проведении экспериментов, исследовании полученных материалов, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, докладов.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 31 печатная работа, в том числе 2 публикации, индексируемых в базах данных WoS и Scopus и 4 статьи в рецензируемых журналах из Перечня ВАК. Кроме того, результаты исследований были представлены в 4 отчетах по НИР, зарегистрированных в ЕГИСУ НИОКР (ФГАНУ ЦИТиС).

1 СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC

1.1 Свойства $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Керамика из Si_3N_4 является одной из наиболее перспективных конструкционных керамик благодаря своим превосходным механическим свойствам, таким как высокая прочность, необычно высокая для керамики ударная вязкость, износостойкость, высокая твердость. Сочетание этих свойств делает ее идеальной конструкционной керамикой для различных применений, включая изоляторы для ядерных реакторов, носители катализаторов, фильтры горячих газов, биореакторы, мембраны [5, 6]. Для улучшения механических свойств Si_3N_4 использовались различные виды армирующих материалов (нанотрубки, нановолокна и наночастицы), среди которых наночастицы SiC являются наиболее перспективными [7-9]. Авторами [10] было обнаружено увеличение прочности композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ за счет образования тонкой и бездефектной микроструктуры [11]. Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ обладают более высокими значениями жаропрочности и сопротивления ползучести, чем соединения металлов, а также превосходной теплопроводностью, стойкостью к тепловому воздействию и низким коэффициентом теплового расширения по сравнению с оксидной керамикой, что позволяет использовать их при температуре, превышающей $1500\text{ }^\circ\text{C}$, в различных атмосферах [12].

Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ характеризуются высокой прочностью, высокой твердостью и превосходной коррозионной стойкостью [13]. Кроме того, пористая Si_3N_4 керамика, упрочненная частицами SiC , имеющая макроскопические поры, продемонстрировала некоторые уникальные характеристики, такие как устойчивость к кислотам и щелочам, высокая проницаемость и узкое распределение пор по размерам [14, 15]. Модуль Юнга композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ увеличивается с 210 ГПа у композитов без SiC и до 250 ГПа для композитов с $20\text{ об.}\%$ SiC , а затем существенно уменьшается при более высоких содержаниях SiC . Изменение вязкости разрушения

композитов с содержанием SiC примерно аналогично изменению модуля Юнга. Наноккомпозит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с добавлением Al_2O_3 и Y_2O_3 продемонстрировал максимальную прочность 1,9 ГПа при средней прочности 1,7 ГПа. При добавлении частиц SiC размерностью 30 нм и 4 мас.% Y_2O_3 в образце сохранялась трещиностойкость от комнатной температуры до 1400 °C на уровне 1 ГПа [16].

Прочность на изгиб наноккомпозитных материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при комнатной температуре составляет 640-840 МПа. Отжиг материалов после спекания способствует кристаллизации межзеренной стеклообразной фазы, что приводит к увеличению сопротивления ползучести и устойчивости против роста трещин [17]. Кроме того, повышенная степень кристаллизации и сильный межфазный эффект композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ позволили получить значительное увеличение теплопроводности 90,67-145,66 Вт/мК, вязкости разрушения 8,52-10,3 МПа·м^{0,5} и твердости по Виккерсу 1849-2125 HV [18].

Значения прочности на изгиб углеродного микро/наноккомпозита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ находятся в интервале от 675 МПа до 832 МПа, предел текучести варьируется от 1997 МПа до 1167 МПа. Источниками разрушения образцов, испытанных на изгиб, являются скопления пор и крупных зерен SiC. Композит демонстрирует высокое сопротивление ползучести благодаря измененному химическому составу и вязкости межзеренной фазы по сравнению с монолитным Si_3N_4 из-за блокирования зерен нитрида кремния межзеренно расположенными наночастицами SiC [19].

1.2 Свойства AlN-SiC

Одним из способов улучшения вязкости разрушения SiC является создание композитов AlN-SiC [20]. Благодаря уникальной комбинации свойств, в том числе превосходной стойкости к окислению [20], стойкости к тепловому удару [21] и механических свойств [22], композиция AlN-SiC перспективна для применения в химически агрессивных средах [23]. Прочность на изгиб AlN-SiC находится в диапазоне от 216 до 1170 МПа в

зависимости от содержания AlN и условий обработки. Как правило, композиты, полученные методом горячего прессования, обладали более высокой прочностью 450-1170 МПа [24], чем спеченные без давления композиты 315-587 МПа [25]. Вязкость разрушения керамики AlN-SiC, полученной методом горячего прессования и спекания без давления, составляла 3,0-7,6 МПа м^{1/2} [26] и 3,6-5,2 МПа м^{1/2}, [27] соответственно. Как правило, вязкость разрушения увеличивается с повышением содержания SiC [20, 28]. Прочность на изгиб до 1 ГПа композитов AlN-SiC объясняется плотной, равноосной структурой зерен с относительно однородным размером зерна ~1 мкм. При этом прочность уменьшается с увеличением размера зерна [21].

Композит с 30% AlN показывал самое низкое удельное электрическое сопротивление 1,5·10⁵ Ом·см и лучший термоэлектрический КПД при температуре 1000 К. Твердость спеченной под давлением и спеченной без давления керамики AlN-SiC составляла 16,7-28,5 ГПа и 9,5-20 ГПа, соответственно [29]. Теплопроводность горячепрессованной и спеченной без давления керамики AlN-SiC составляла 15-45 Вт·(мК)⁻¹ и 10-75 Вт·(мК)⁻¹ [30] соответственно. Теплопроводность керамики AlN-SiC, подвергнутой горячему прессованию при более низких температурах (1850–2000 °С), была значительно выше, чем у образцов, изготовленных при более высоких температурах (2100-2200 °С) [31]. Удельное электрическое сопротивление горячепрессованной керамики SiC-AlN составляло 10⁶-10¹⁰ Ом·см при комнатной температуре [32], тогда как у керамики AlN-SiC, спеченной без давления, было примерно 10 Ом·см [33]. Удельное электрическое сопротивление керамики AlN-SiC, спеченной в плазме искрового разряда, возрастает с увеличением содержания AlN. Удельное электрическое сопротивление керамики 50%AlN-SiC, полученной методом искрового плазменного спекания без спекающих добавок, находилось в диапазоне 10³-10⁵ Ом·см при 300 °С [34].

Карбид кремния привлекателен также тем, что он имеет кристаллическую структуру, подобную нитриду алюминия, и может образовывать однофазный гомогенный твердый раствор с ним, что приводит к улучшению прочности на изгиб и вязкости разрушения, то есть к уменьшению хрупкости [24, 25]. 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 [26, 27]. Регулируя размер зерен AlN и SiC, можно получать композиты AlN-SiC с высокой теплопроводностью [28].

1.3 Свойства TiN-SiC

Нитрид титана обладает высокой твердостью (~20 ГПа), высокой температурой плавления (2950 °C), хорошей электропроводностью (4 мксм/см⁻¹) при комнатной температуре, высокой теплопроводностью (~2 Вт/(м·K)), отличной химической стабильностью, хорошей эрозионной и коррозионной стойкостью [35]. Керамика на основе карбида кремния SiC находит широкое применение 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. Однако SiC обладает большим удельным электрическим сопротивлением $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см, что не позволяет использовать электроэрозионную обработку для изготовления деталей сложных форм из карбида кремния. 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 Si₃N₄ [36].

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 $22 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. При этом нитрид титана обладает высокими значениями температуры плавления 3223 К и твердости 20 ГПа, хорошей коррозионной стойкостью [37].

Углерод, волокна карбида кремния и другие упрочняющие фазы использовались для улучшения свойств SiC, но по-прежнему существует возможность улучшения механических свойств керамики на основе карбида кремния. Наиболее критичными из них являются низкая вязкость разрушения и плохая прочность на изгиб [38]. Один из возможных путей заключается во включении волокон и наночастиц в матрицу SiC. Например, волокна SiC и наночастицы TiN из-за их высокой прочности, высокого модуля упругости и хорошей термической стабильности перспективны для упрочнения карбида кремния. Композитная керамика TiN-SiC, полученная спеканием без давления характеризуется значениями вязкости разрушения $8,69 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и прочностью 1123 МПа [39]. К тому же электропроводящие частицы TiN улучшают электрические свойства SiC керамики. Увеличение содержания TiN снижает удельное сопротивление с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0% TiN) до $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см (50 об.% TiN). Прочность постепенно увеличивалась с увеличением содержания TiN, максимальная прочность 921 МПа наблюдалась при содержании TiN 40% по сравнению с 616 МПа для базового SiC [40].

Введение нитевидных кристаллов SiC и наночастиц TiN приводит к увеличению плотности с 95,8% до 98,1 % и механических свойств керамики на основе SiC. Микротвердость по Виккерсу увеличивается с 18,19 до 26,65 ГПа, значение прочности на изгиб – от 416 до 1122,81 МПа [42].

Трехфазный керамический композит Si_3N_4 -TiN-SiC обладает интересным сочетанием высокой абразивной износостойкости, низкого коэффициента трения и высокой твердости [42]. Среднее значение твердости композита Si_3N_4 -TiN-SiC по Виккерсу составляет 1768 HV по сравнению с

1810 HV для композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Средний модуль Юнга, измеренный на пяти образцах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$, составил 318 ГПа. Это сопоставимо с 317 и 330 ГПа для композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20TiN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-30TiN}$ соответственно, в то время как композит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ имеет модуль Юнга 335 ГПа. Средняя вязкость разрушения композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$ составила $4,39 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Это выгодно отличается от горячего прессованного Si_3N_4 ($4,26 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), хотя несколько ниже, чем у композитов, армированных TiN и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ [43].

1.4 Методы получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Для получения порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ разработано несколько способов: метод спекания без давления, горячее прессование, изостатическое прессование, жидкофазное спекание, искровое плазменное спекание, каталитическое азотирование, химическая реакция между порошком Si_3N_4 и фенольной смолой, синтез реакцией наночастиц SiO_2 и активированного угля, синтез безуглеродных нанопорошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с использованием микрокремнезема и синтез пористой керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с быстрым азотированием кремния.

1.4.1 Спекание без давления

Композитная керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с муллитовой связкой была изготовлена спеканием на воздухе и в графитовых порошках. Для изготовления композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ на муллитовой связке в качестве исходных материалов использовались следующие материалы: SiC (20-100 мкм, чистота 99,76 %), Si_3N_4 (5-10 мкм, чистота 99,18 %), андалузит (55-60 мкм), Al_2O_3 (55-60 мкм), бокситы (55-60 мкм). Исходные материалы предварительно измельчали и перемешивали в течение 1 ч в шаровой мельнице, затем прессовали в цилиндры ($\text{Ø}30 \text{ мм} \times 5 \text{ мм}$) под давлением 60 кН и кубики ($37 \times 6,5 \times 6,5 \text{ мм}$) под давлением 50 кН методом одноосного прессования, используя 5 мас.% раствор поливинилового спирта в качестве связующего. Затем образцы спекались при температуре 1380-1620 °С на

воздухе и в графитовых порошках со скоростью нагрева 5 °С/мин. Время выдержки при максимальной температуре – составляло 3 ч [44].

1.4.2 Горячее прессование

Наноккомпозиты с различным размером зерен получали горячим прессованием смесей наноразмерных порошков β -SiC, α -Si₃N₄ и 8 мас.% Y₂O₃ в качестве добавки для спекания. С увеличением времени прессования увеличивался $\alpha \rightarrow \beta$ переход и рост волокон β -Si₃N₄, количество равноосных зерен при этом уменьшалось. Прочность на изгиб и ударная вязкость повысились, что было объяснено изменениями микроструктуры композита [45]. В качестве исходных порошков использовались α -Si₃N₄ (200 нм) и β -SiC (40 нм). Содержание SiC составляло 30 об.%. Смесь порошков подвергалась горячему прессованию при 1850 °С в атмосфере азота под давлением 30 МПа в течение 1-8 ч. Были изготовлены прямоугольные стержни (3×4×38 мм) из горячепрессованных дисков диаметром 45 мм. Для наноккомпозитов Si₃N₄-SiC было исследовано влияние размера зерна матрицы на механические свойства и поведение ползучести при комнатной температуре. В работе [46] также сообщается, что прочность на изгиб, вязкость разрушения и сопротивление ползучести композитов Si₃N₄-SiC значительно увеличиваются за счет изменения их микроструктуры.

1.4.3 Изостатическое прессование

Спеченную керамику на основе SiC получали горячим изостатическим прессованием (ГИП) под давлением азота. Из предварительно спеченного SiC изготавливали стержни размером 3×4×6 мм, которые подвергали ГИП под давлением 200 МПа в атмосфере азота при различных температурах 1850, 1950 и 2000 °С в течение разных периодов времени 0,5 ч и 2 ч соответственно. При этом на поверхности SiC-керамики образовывался слой Si₃N₄. Азотирование поверхности привело к значительному увеличению прочности, залечиванию поверхностных трещин и частичному закрытию

открытых пор. Установлено, что повышение прочности зависит от концентрации Si_3N_4 в нитридных слоях, при этом толщина слоев не оказывает влияния на механические характеристики композита. Процесс азотирования происходит в пограничных областях зерен SiC при температуре 1850 °C за счет граничной диффузии N_2 в SiC. Когда температура ГИП повышается до 1850 °C, азот диффундирует не только по границе зерен SiC, но и внутрь зерен. Чем выше температура ГИП, тем больше N_2 диффундирует в зерна SiC и реагирует с SiC в зернах. То есть режим диффузии ионов азота в SiC переходит от граничной диффузии к объемной при повышенных температурах [47].

После ГИП при 200 МПа и 1900 °C в течение 1,75 часа композиты Si_3N_4 -20%нано-SiC достигли высокой плотности, тогда как образцы Si_3N_4 -20%SiC и Si_3N_4 имели плотности 94 и 86 % соответственно. SiC и особенно нано-SiC с высокой агломерацией положительно влияют на уплотнение композитов Si_3N_4 -SiC. Композиты Si_3N_4 , содержащие до 20 мас.% нано-SiC, достигают плотности выше 99,5% после ГИП в течение 3 часов при 1900 °C и 200 МПа. Более низкая температура ГИП, равная 1800 °C, была достаточной для полного уплотнения из-за более высокой агломерации и высокого содержания SiC в этих порошках. Композиты Si_3N_4 -20%нано-SiC содержали 40% α -фазы. Микроструктура протравленных изломов поверхностей ГИП Si_3N_4 +20%нано-SiC и Si-C-N (40 мас.% SiC) показала, что в случае композитов Si_3N_4 -нано-SiC обнаружены равноосные зерна Si_3N_4 со средним размером зерна 1,5 мкм. Размер зерен композит Si_3N_4 -SiC составляет порядка 3 мкм. Очевидно, что рост зерна усиливается за счет низких скоростей уплотнения, которые были обнаружены для композитов Si_3N_4 -SiC. Меньшие размеры зерен были обнаружены в случае композита Si-C-N (150 нм), поскольку исходные порошки были частично аморфными, а температура ГИП была ниже [48].

1.4.4 Жидкофазное спекание

Наноразмерная порошковая композиция α - Si_3N_4 -7% β -SiC была синтезирована в процессе интегрированной механической и термической активации с последующим удалением свободного углерода на воздухе при 700 °С в течение 2 часов и последующим удалением SiO_2 в присутствии спекающей добавки 15% Al_2O_3 -11% Y_2O_3 [49]. Анализ уширения линий в спектрах дифракции рентгеновских лучей позволил установить, что размер кристаллитов обеих фаз композита Si_3N_4 -SiC менее 58 нм [50], размер частиц составлял 80-500 нм. Эти первичные частицы образовывали агломераты размером 10-30 мкм. Было исследовано добавление 5 об.% и 20 об.% оксида алюминия – граната иттрия, чтобы оценить влияние объемной доли спекающей добавки на плотность керамики Si_3N_4 -SiC. Композитные порошки наноструктурированного Si_3N_4 -SiC вместе со спекающей добавкой размалывали в течение 30 мин в этаноле для получения гомогенной смеси. Затем сушили в вакуумном сушильном шкафу при 50 °С в течение 4 часов. Полученные гомогенные порошковые смеси прессовали одноосно под давлением 70-100 МПа в форме таблеток. Затем прессованные образцы помещали в графитовый тигель с крышкой и спекали в графитовой печи сопротивления при температурах 1600-1850 °С в атмосфере азота (расход газа 0,1 МПа на протяжении всего процесса). Скорость нагрева от комнатной температуры до 1000 °С составляла 20 °С/мин и 15 °С/мин от 1000 °С до заданной температуры. При температурах выше 1500 °С SiC термодинамически более стабилен, чем Si_3N_4 . В присутствии свободного углерода смещение равновесия между Si_3N_4 и SiC может происходить по следующей реакции [51]:



В результате получили плотные нанокompозиты Si_3N_4 -SiC путем спекания при 1700 °С в течение 2 часов в атмосфере азота с использованием в качестве спекающих добавок Al_2O_3 и Y_2O_3 . Спекающие добавки обеспечивали достаточно высокое давление пара, чтобы предотвратить

реакцию разложения Si_3N_4 и SiC на поверхности $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Плотность получаемых композитов зависела от количества спекающих добавок. Так 5 об.% спекающих добавок Al_2O_3 и Y_2O_3 оказалось недостаточно. Плотный нанокompозит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ состоит из волокон Si_3N_4 диаметром 0,43-0,98 мкм и длиной 1,06-1,78 мкм. Обнаружено, что частицы SiC растут медленнее, чем частицы Si_3N_4 , и представляет собой равноосные частицы размером 60-360 нм. Твердость и вязкость разрушения нанокompозита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ составили 12,1 ГПа и $5,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ соответственно [52].

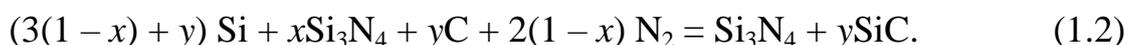
1.4.5 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание позволяет получать керамику при низкой температуре с коротким временем выдержки. Метод предусматривает обработку исходных порошков в графитовой матрице за счет нагрева, который возникает за счет искры между частицами. Плотные микро- и нанокompозиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с MgSiN_2 в качестве спекающей добавки были получены методом искрового плазменного спекания. Исходные материалы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\%\text{MgSiN}_2\text{-}5\%\text{SiC}$ смешивали, а затем измельчали в шаровой мельнице в этаноле в течение 20 ч. После сушки в печи порошок просеивали через сито для удаления агломератов. Порошковые смеси помещали в графитовую фильеру диаметром 20 мм и уплотняли в аппарате для искрового плазменного спекания. Образцы готовили в атмосфере азота со скоростью нагрева $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Показано, что оптимальными условиями для достижения максимальной плотности композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ являются: температура спекания – $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки 487 с при давлении 49 МПа. Твердость нанокompозита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ повышается за счет введения более твердых наноразмерных частиц SiC в более мягкую матрицу Si_3N_4 . Максимальная вязкость разрушения – $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ была измерена в композите $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\%\text{SiC}$, что объясняется более мелкой микроструктурой благодаря наличию частиц SiC и созданию внутренних напряжений из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между Si_3N_4 и SiC [53].

1.4.6 Синтез горением Si₃N₄-SiC

Композит Si₃N₄-SiC может быть получен по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС привлекателен своей простотой и экономичностью и используется для получения различных керамических порошков, в том числе композитных. Установлено, что при взаимодействии компонентов в системе Si-C-N₂ в режиме горения можно получить композит Si₃N₄-SiC с массовым содержанием SiC 5-60 % и преобладающим содержанием β-Si₃N₄. Долю α-Si₃N₄ можно повысить за путем разбавления исходной смеси конечными продуктами, однако это приводит к появлению в продуктах реакции свободного кремния. Показано, что применение химической активации позволяет в одностадийном режиме получить композит Si₃N₄-SiC с любым содержанием фаз (от 0 до 100 %), а также чистый карбид кремния [54].

Хорошо известно, что β-Si₃N₄ можно получить в режиме СВС посредством реакции взаимодействия кремния с газообразным азотом при давлении азота не менее 3 МПа. Эта реакция является сильно экзотермической (-176 ккал/моль). Присутствие Si₃N₄ в смеси реагентов в качестве разбавителя необходимо для воспламенения и самораспространения волны горения. С другой стороны, синтез SiC из его элементов в режиме горения невозможен при комнатной температуре, поскольку теплота этой реакции слишком мала (-16,6 ккал/моль) для реализации самоподдерживающегося процесса. Предварительный нагрев смеси реагентов до 1200 °С может быть эффективным способом воспламенения смеси Si-C и синтеза SiC. Однако вместо предварительного нагрева можно использовать тепло, генерируемое высокоэкзотермической реакцией синтеза Si₃N₄, чтобы управлять слабо экзотермической реакцией образования карбида кремния. Это может быть достигнуто путем зажигания смеси порошков Si, Si₃N₄ и C в газообразном азоте. Общая схема такой реакции:



Нитрид кремния в составе исходных компонентов необходим, чтобы инициировать реакцию взаимодействия кремния с азотом для образования большего количества Si_3N_4 . Из-за высокой температуры, генерируемой в результате этой реакции, Si также будет реагировать с углеродом с образованием SiC. Поскольку отношение кремния к углероду выше, чем стехиометрическое отношение для синтеза карбида кремния, избыток кремния будет реагировать с азотом для обогащения твердой фазы Si_3N_4 . Таким способом можно синтезировать одновременно продукт, который состоит из двух фаз Si_3N_4 и SiC. Изменяя количество углерода в смеси реагентов, можно синтезировать широкий спектр композитов Si_3N_4 -SiC с различным соотношением фаз. Продукты, содержащие до 17 об.% SiC, после измельчения истиранием подвергались горячему прессованию до полной плотности при 21 МПа с 4 мас.% Y_2O_3 . Микротвердость и вязкость разрушения этих композитов значительно выше, чем у матрицы β - Si_3N_4 [55].

Для получения тонкодисперсных порошков состава SiC_xN_y использовали горение газовой смеси силана, ацетилена и аммиака. Эксперименты проводились в сферическом реакторе при общем давлении 0,1 МПа с искровым зажиганием в центре камеры. Синтезированный продукт представлял собой композит с массовым соотношением Si_3N_4 -SiC в диапазоне от 0,2 до 2 и переменным количеством избыточного углерода или кремния. Порошки представляли собой частицы сферической формы диаметром около 40 нм. Порошки были аморфными или нанокристаллическими. Отжиг в аргоне при 1773 К в течение 8 ч привел к преимущественному росту частиц SiC [56].

Мелкодисперсные порошковые композиции Si_3N_4 -SiC с содержанием карбида кремния 8-46 об.% были синтезированы сжиганием кремния и углерода под давлением азота 10 МПа. Порошки состояли из α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 и β -SiC. Показано, что образованию SiC способствует большое количество тепла, выделяемого при азотировании Si. Продукты горения состояли из однородно распределенных зерен β - Si_3N_4 , β -SiC и небольшого количества

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Процесс образования порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ описан следующим образом: высокая теплота реакции азотирования Si увеличивает скорость диссоциации Si_3N_4 и способствует образованию SiC, который более стабилен, чем Si_3N_4 при температуре реакции [57].

Наноккомпозит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ был получен в результате взаимодействия $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ со средним размером частиц 200 нм с SiO_2 (2,83 об.%) и фенольной смолы ($[\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}]_n$), используемой в качестве эффективного источника, свободного углерода для изготовления наноккомпозита. Порошок Si_3N_4 и полимер смешивали в молярном соотношении 20:1. Добавками для спекания были Y_2O_3 в количестве 6 мас.% и Al_2O_3 в количестве 2 мас.%. Исходные материалы смешивали в шаровой мельнице в этаноле с шарами Si_3N_4 в течение 24 ч. После измельчения в шаровой мельнице суспензию сушили с использованием роторного испарителя в ультразвуковой ванне, а затем просеивали через сито 150 мкм. Термообработка полученной смеси проводилась в три этапа. Первую термообработку проводили в атмосфере проточного аргона при 1000 °C в течение 30 мин, что важно для пиролиза полимера. Вторую термообработку проводили в атмосфере проточного аргона при 1400 °C в течение 2 ч, что является критическим для образования SiC. Полученный порошок прессовали в графитовой гильзе, покрытой BN, а затем подвергали горячему прессованию в проточной атмосфере N_2 при 1800 °C в течение 2 часов под приложенным давлением 25 МПа. Экспериментально установлено, что полимер является эффективным реагентом для превращения SiO_2 и / или Si_3N_4 в SiC. При этом наночастицы SiC образуются в результате прямой реакции между углеродом и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$. Размеры синтезированных частиц SiC находились в диапазоне 10-200 нм, и частицы были хорошо диспергированы в матрице Si_3N_4 . Расчетный размер кристаллитов составлял примерно 55 нм [58].

Композит, состоящий из нановолокон $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-SiC}$, был синтезирован в результате химической реакции наночастиц SiO_2 и активированного угля при 1450 °C в атмосфере азота. Морфология

полученного композита представлена нановолокнами α - Si_3N_4 диаметром 10-100 нм и длиной до 15 мкм, а также β -SiC диаметром около 40 нм и длиной до 1 мкм. Суть метода заключалась в следующей последовательности операций: сначала получали наночастицы SiO_2 со средним размером около 20 нм по методикам, описанным в [59, 60]. Полиэтиленгликоль 6000 (50 г), помещенный в тигель из оксида алюминия, термически разлагался на активные вещества в атмосфере азота при 700 °С в течение 3 часов. Затем смесь наночастиц SiO_2 и активированного угля в соответствии с молярным соотношением 1:1,2 измельчали в шаровой мельнице в течение 20 часов и прессовали в таблетки под давлением 15 МПа. Гранулы прокачивали при 1450 °С в атмосфере проточного азота (40 мл/мин) в течение 2 часов. Затем образцы прокачивали на воздухе для декарбонизации при 700 °С в течение 5 часов, погружали в раствор HF на 8 часов и фильтровали для удаления SiO_2 . Отфильтрованный осадок снова прокачивали на воздухе при 700 °С в течение 2 часов. Было подтверждено, что конечными продуктами являются нановолокна β -SiC. На рост нановолокон влияют различные факторы, такие как температура, время, давление изготовленных гранул, зернистость реагента и так далее. При температуре ниже 1300 °С скорость реакции очень низкая, поэтому трудно получить целевые продукты. Однако при температуре выше 1500 °С, нановолокна легко скручиваются вместе, что приводит к увеличению размера наностержней. Исходя из вышеизложенного, была выбрана температура эксперимента 1450 °С. Из-за низкой скорости образования α - Si_3N_4 необходимо, чтобы продолжительность реакции составляла около 2 часов. Получение нанокompозита Si_3N_4 -SiC можно описать следующей последовательностью химических реакций [61]:



Процесс роста α - Si_3N_4 заключается в образования зародышей α - Si_3N_4 и одномерном росте зародышей посредством реакций (1.3) и (1.4). Сначала, SiO_2 восстанавливается активным углем до SiO . Затем зародыши нитрида кремния образуются в результате реакции (1.4), осаждаются на поверхности образцов и растут в кристаллографическом направлении [101]. Процесс роста β - SiC состоит из следующей последовательности операций: наночастицы SiO_2 , распределенные в углеродных частицах, растворяются в капли и частично контактирует с частицами углерода с образованием SiO , в то время как SiO и углерод растворяются в каплях с образованием зародышей нановолокон β - SiC посредством реакций (1.5) и (1.6). Насыщение и кристаллизация β - SiC приводит к образованию нановолокон β - SiC . Процесс непрерывно повторяется до завершения одномерного роста [62].

Наноккомпозит Si_3N_4 - SiC был получен в результате комбинированного процесса механической и термической активации с размером кристаллитов 45 нм. Для синтеза наноккомпозита Si_3N_4 - SiC были изучены два различных подхода, один с использованием газа H_2 , другой с использованием воздуха, на предмет их эффективности в удалении присутствующего свободного углерода. В качестве исходных компонентов использовали микрокремнезем и графитовый порошок чистотой 99,5 %. Полученный порошок измельчали в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 6 ч, а затем смешивали с паром кремнезема в молярном соотношении графита и кремнезема 6:1. Измельчение проводили в модифицированном аттриторе [63]. Шихта состояла из шариков WC диаметром 4,76 мм и порошковой шихты SiO_2+C в соотношении шариков к порошку 60:1. Загруженный контейнер вакуумировали, продували аргоном высокой чистоты (99,95%), затем вакуумировали и, наконец, заполняли аргоном до 0,15 МПа. Измельчение проводили со скоростью 600 об/мин в течение 6 ч. Смесь в шаровой мельнице (SiO_2+C) в виде рыхлого порошка подвергалась карботермическому восстановлению и азотированию. Затем измельченную в шаровой мельнице порошковую шихту (SiO_2+C) помещали в тигель из

оксида алюминия, который затем вставляли в печь. Карботермическое восстановление и азотирование проводили в керамической трубчатой печи в атмосфере азота сверхвысокой чистоты с расходом $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 60 мин до начала реакции. Средняя скорость нагрева составляла $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, образцы нагревали до $1465 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч перед охлаждением до комнатной температуры. Расход азота поддерживается на уровне $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение всего процесса нагрева, выдержки и охлаждения. Было обнаружено, что нанопорошки, полученные после карботермического восстановления и азотирования помимо фаз Si_3N_4 и SiC содержат свободный углерод. Поскольку свободный углерод отрицательно влияет на спекание порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, необходимо удалить свободный углерод из этих нанопорошков. Удаление углерода проводили в трубчатой печи с проточной атмосферой (H_2 или воздух) со скоростью $1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Температура и продолжительность реакции были переменными и изучались с целью получения безуглеродных порошков нанокompозитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Обнаружено, что обработка H_2 мало эффективна, но обе целевые фазы (Si_3N_4 и SiC) стабильны во время обработки. Удаление свободного углерода с использованием воздуха является эффективным, однако на воздухе наблюдается окисление нанокompозита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, которое можно снизить за счет сокращения продолжительности процесса обработки воздухом. Размер кристаллитов Si_3N_4 и SiC составляет всего 45 нм, а размер их частиц составляет от 80 до 500 нм. Эти первичные частицы образуют агломераты размером от 10 до 30 мкм. Реакция карботермического восстановления и азотирования, проведенная при $1465 \text{ }^\circ\text{C}$, привела к синтезу порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-34\%SiC}$ [63].

Пористая керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ была приготовлена с использованием Si и SiC в качестве сырья, Y_2O_3 в качестве спекающей добавки и ZrO_2 в качестве катализатора процесса азотирования. После азотирования при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение различной продолжительности от 2 до 8 часов была получена керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с пористостью более 39,8 %, прочностью на изгиб более

88,9 МПа и линейной усадкой менее 0,6 %. Крупный размер порошка кремния привел к низкой степени азотирования, в то время как образование карбида кремния не зависит от размеров исходных компонентов. Изучение влияния спекающей добавки Y_2O_3 и катализатора ZrO_2 на температуру и время азотирования показало, что степень азотирования Si_3N_4 -SiC составляет 95% с добавкой 8 мас.% ZrO_2 , азотированная при 1400 °С в течение 2 часов. Образование ZrO_2 и ZrN интенсифицирует процесс азотирования, подавляя плавление кремния в микрообластях. После азотирования при 1400 °С и времени выдержки от 2 до 8 часов пористость более 39,8 % и прочность на изгиб более 88,9 МПа были получены в керамике Si_3N_4 -SiC с 23,2-32,5 мас.% фазы β - Si_3N_4 [65].

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 [64]. 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 использования добавок газифицирующихся галоидных солей NH_4Cl и NH_4F [85, 86]. 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 близко 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 галоидных 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 удлинённых частиц толщиной 1-2 мкм и длиной до 5 мкм. Добавка углерода влияет на механизм структурообразования и даёт 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 и содержанием SiC до 10 % со средним диаметром частиц 300-400 нм равноосной формы [86].

1.5 Методы получения композиции AlN-SiC

1.5.1 Физическое осаждение из газовой фазы

Метод физического осаждения из газовой фазы включает сублимацию исходного материала, помещённого в более горячий край тигля, и перенос частиц в более холодный затравочный кристалл, где происходит процесс роста. Практическое выполнение любого высокотемпературного процесса физического осаждения из газовой фазы требует подготовки химически инертного закрытого тигля, размещения тигля внутри устойчивой горячей зоны, обеспечивающей надлежащую разницу температур между холодным (кристалл) и горячим (источник) краями и нагрев системы до температуры роста в подходящей газовой среде. Слои AlN выращивались в индукционной печи с графитовым изолятором. Исходные компоненты спекали при 2000-2100 °C для удаления различных примесей, в потоке газообразного азота (чистота 99,999%) при давлениях 600-700 мбар [66]. Продолжительность процесса составляла 30 ч. Затем печь охлаждалась до комнатной температуры. Для выращивания слоев AlN с плоской морфологией и приемлемым качеством кристаллов использовали температуру 1920 °C на

затравке SiC с внеосевым углом 4-8 °. Si-грань превосходила C-грань для растущих слоев AlN, потому что на C-границе происходило сильное поверхностное разложение из-за его меньшей поверхностной энергии по сравнению с Si-гранями. Энергия сублимации AlN составляла приблизительно 400-35 кДж / моль при росте с примесями Si и C. Увеличение внеосевого угла 4° поверхности Si затравки SiC было эквивалентно увеличению температуры роста примерно на 70±10 °C для достижения аналогичной скорости роста AlN. Это чрезвычайно важно для уравнивания двух противоречивых факторов: подавление разложения затравки SiC требует более низкой температуры, в то время как скорость роста требует более высокой температуры [67]. Основные различия между двумя материалами заключаются в неконгруэнтном испарении SiC и в плохой совместимости AlN с материалами обычных высокотемпературных тиглей [68].

1.5.2 Карботермическое восстановление

В работе [69] используется двухэтапный метод карботермического восстановления для приготовления AlN-SiC с использованием синтезированного в результате горения прекурсора. Прекурсор получают методом синтеза при низкотемпературном сжигании раствора нитрата алюминия, кремниевой кислоты, полиакриламида, глюкозы и мочевины. Полученный прекурсор имел пористую, пенистую однородную смесь $Al_2O_3+SiO_2+C$, состоящую из сферических частиц. Прекурсоры прокаливали при 1600 °C в аргоне в течение 3 часов. Затем дополнительно прокаливали при 1600-1900 °C в азоте в течение 3 часов. Результаты показывают, что в процессе прокаливании прекурсора при 1850 °C и выше в атмосфере азота в течение 3 ч образуются однофазные порошки AlN-SiC, морфология которых представлена сферическими частицами диаметром 200-500 нм. Результаты экспериментальных и термодинамических исследований показывают, что образование AlN-SiC происходит за счет диффузии AlN в SiC из-за

образования сильно дефектного β -интермедиата во время реакции второй стадии карботермического восстановления.

Композиции AlN-SiC были получены карботермическим восстановлением кремнезема и глинозема, полученных из однородной смеси кремнезема, хлорида алюминия и крахмала. Полученный порошок AlN-SiC подвергали горячему прессованию без добавок до высокой плотности. Полученные образцы имели мелкозернистую однородную микроструктуру [70].

1.5.3 Спекание с активирующими добавками

Порошковую композицию AlN-SiC (весовое соотношение 85,0:14,5:0,5) получали при спекании порошков α -SiC, AlN и Y_2O_3 . Исходные компоненты предварительно смешивали в шаровой мельнице и спекали в графитовых штампах горячего пресса при давлении – 40 МПа, температуре – 1950°C в атмосфере Ar [71]. Полученные композиты AlN-SiC характеризовались уникальной микроструктурой, вязкостью разрушения до 5,5 МПа·м^{1/2} и спекались без давления до высокой плотности при 2050 °C с 2 мас.% оксида иттрия в качестве спекающей добавки. Спеченные композиты AlN-SiC при температурах выше 2225 °C образовывали твердый раствор. Параметры кристаллических решеток твердого раствора линейно изменялись в зависимости от отношения AlN:SiC. Оптимизированный отжиг привел к разложению твердого раствора и образованию уникальной микроструктуры, состоящей из волокон и равноосных частиц, соотношение которых можно контролировать с помощью отношения AlN:SiC. При этом волокна с высоким содержанием SiC работают как пластинчатые дисперсоиды и повышают вязкость разрушения композита [72].

1.5.4 Азотирование Al₄SiC₄

AlN-SiC пористая композитная керамика была изготовлена путем термической обработки пористого керамического исходного образца Al₄SiC₄,

полученного методом вспенивания в потоке азота. Пористая структура обеспечила увеличение скорости диффузии азота, что в свою очередь позволило повысить степень азотирования. Порошки Al_4SiC_4 сначала смешивали в 20 мас.% деионизированной воды путем перемешивания и смачивания. 5 мас.% активирующего компонента добавляли к 60 мас.% деионизированной воды (все по отношению к порошку Al_4SiC_4) при постоянном перемешивании для получения пены. Затем пену добавляли к влажным порошкам Al_4SiC_4 при механическом перемешивании. Далее суспензию заливали в цилиндрическую форму размером 25×4 мм и выдерживали при 298 К в течение 2 ч для стабилизации пены с последующей сушкой при 333 К в течение 24 ч. После разливки образцы сушили при 383 К в течение 12 ч. Исходные образцы помещали в графитовый тигель и затем в электрическую печь, которую сначала продували азотом (99,99%) несколько раз. Затем образцы нагревали до 1473 К, 1573 К, 1673 К и 1773 К в течение 1-10 ч при 5 К/мин в токе азота (99,999%, 300 мл/мин) перед охлаждением до комнатной температуры. При термообработке при 1773 К в течение 10 ч пористая керамика Al_4SiC_4 была полностью азотирована, частицы AlN и SiC были объединены, и полученная композитная керамика AlN-SiC имела локальный однородный химический состав благодаря тому, что AlN обладает хорошей диспергируемостью с частицами SiC. Морфология AlN была в форме частиц или волокон и зависела от температуры и временных параметров нагрева [73, 74].

1.5.5 Спекание без давления

Для изготовления керамики AlN-SiC смесь исходных компонентов (α -SiC (0,55 мкм), β -SiC (~0,5 мкм), AlN (~1,0 мкм) и Y_2O_3 (~0,4 мкм)) измельчали в шаровой мельнице в молярном соотношении, в течение 24 ч в этаноле, используя шарики SiC. Молярное отношение SiC:AlN составляло 1:1, в то время как содержание Y_2O_3 составляло 5 мол.% в каждом образце. Полученные смеси сушили, просеивали, подвергали одноосному

прессованию (25 МПа), холодному изостатическому прессованию (275 МПа) и затем спекали при 2000 °С в течение 8 часов в атмосфере Ar или N₂. Образцы нагревали от 1000 до 2000 °С со скоростью 20 °С/мин и охлаждали от температуры спекания до 1000 °С со скоростью 15 °С/мин. В результате удалось получить практически полностью уплотненную керамику AlN-SiC [75, 76].

Керамика AlN-SiC была изготовлена путем спекания без давления в атмосфере аргона с B₄C-C в качестве добавок для спекания. При этом исходные компоненты с шариками SiC смешивались с этанолом в полипропиленовой банке, затем смесь измельчали помощью планетарного атритора при 300 об/мин в течение 24 ч. После измельчения суспензию просушивали при 70 °С в течение 12 ч, затем просеивали. Полученные порошки подвергали одноосному прессованию в сухом виде в гранулы и прямоугольные стержни при 60 МПа с последующим холодным изостатическим прессованием при 200 МПа. Брикетты нагревали в вакууме со скоростью от 1 мин⁻¹ до 900 °С и выдерживали в течение 1 ч для удаления связующего. Исходные образцы спекали без давления в печи при 2150 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона со смесью SiC и AlN в качестве порошкового слоя, чтобы предотвратить потерю AlN в образцах. [77].

1.5.6 Спекание под давлением газа

Исследовано спекание композитов SiC-5-25%AlN под давлением азота при температуре 1700-1950 °С. Порошок AlN тщательно перемешивали в атриторе в среде ацетона с использованием глиноземных шариков. Измельченный порошок просеивали во влажном состоянии, высушивали и подвергали изостатическому прессованию с образованием гранул диаметром 20 мм под давлением 250 МПа. Прессованные гранулы спекали при 1700, 1800, 1900 и 1950 °С в печи. Режим нагрева при спекании был следующим: от комнатной температуры до 1000 °С при 15 °С/мин и от 1000 °С до температуры спекания при 20 °С/мин с выдержкой при температуре спекания

в течение 1 ч. Беспористый плотный композит SiC-25%AlN был получен в результате спекания при 1950 °С. Динамическая рентгенография показала постепенный переход кубического SiC в гексагональную форму с повышением температуры спекания с 1700 до 1950 °С, сопровождающийся уплотнением образца. Установлено, что твердость композита, спеченного при 1950 °С, увеличивается с ростом содержания AlN с 21,26 до 25,36 ГПа [78].

1.5.7 Синтез горением AlN-SiC

Порошковая композиция AlN-SiC может быть получена в результате самовоспламенения смеси Al, Si₃N₄ и C на воздухе с помощью высокоэнергетического механического измельчения. Стехиометрическое уравнение получения AlN-SiC выглядело следующим образом:

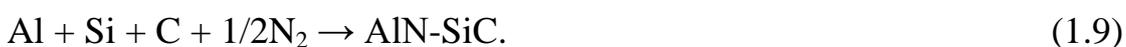


Порошки Si₃N₄ (98 %; 0,5 мкм), Al (99,7 %; 3-4,5 мкм), C (99,9 %) перемешивали в вибросмесителе в течение 10 ч, а затем подвергали одноосному прессованию в ромбические гранулы размером 2×12×8 мм. Относительная плотность всех гранул исходного сырья поддерживалась на уровне около 60 %. Полученные гранулы помещали между двумя графитовыми электродами, на которые воздействовало электрическое поле. Для инициирования реакции использовали вольфрамовую катушку. В этих условиях реакция начиналась на конце, ближайшем к катушке, и стационарная волна горения распространялась к другому концу в направлении, перпендикулярном приложенному полю. Процесс синтеза занимает секунды по сравнению с часами обычными методами, а качество конечного продукта зависит от величины приложенного поля [79]. Твердый раствор (AlN)_x(SiC)_{1-x} (x = 0,7) был приготовлен из смесей Al-SiC методом СВС при давлении газообразного азота 50, 70 МПа. Установлено, что продукт горения имеет структуру вюрцита 2H с параметрами решетки a = 3,10889 ± 0,00022 Å и c = 5,00741 ± 0,00080 Å [80, 81].

В работе [82] исследован процесс получения композиции SiC-AlN методом СВС из порошков Al и SiC при давлении газообразного азота 6 МПа. При этом давлении температура горения не зависит от плотности исходной шихты и составляет 2500 °С, максимальная скорость волны горения – 1 см/с.

Реакция горения инициировалась воспламенением порошковой смеси путем нагрева в микроволновой печи, что привело к синтезу керамики. Для повышения качества конечного продукта варьировались следующие параметры: время смешивания, количество углерода и масса исходной смеси. Изменение первых двух параметров не оказало существенного влияния на продукт горения; однако увеличение массы исходной смеси позволило добиться более полного сгорания и большей степени превращения. Таким образом была успешно синтезирована целевая композиция SiC-AlN в отсутствие приложения электрического поля [83].

Авторами [84] было исследовано образование AlN-SiC по реакции:



Молярное соотношение между Si и C составляло 1:1, а количество Al варьировалось. Так молярное отношение Al и Si, обозначенное как Al / Si, варьировалось в интервале от 0,5 до 2,5. Порошки реагентов тщательно перемешивали в мельнице в течение 30 минут. Порошковую смесь помещали в цилиндрическую чашку диаметром и высотой 12 и 14 мм соответственно из алюминиевой фольги. Чтобы обеспечить проникновение азота, алюминиевая чашка была сделана пористой и имела несколько сотен крошечных отверстий по всей поверхности. Затем чашка помещалась в реакционную камеру, заполненную азотом, при контролируемом давлении в диапазоне 0,1-0,5 МПа. Вольфрамовая катушка, расположенная на 2 мм выше смеси реагентов, использовалась в качестве источника тепла (мощность нагрева поддерживалась на уровне 1500 Вт) для инициирования реакции.

Продукты представляли собой композит AlN-SiC с остаточным кремнием, морфология которого представляла собой гексагональные

кристаллы. Для удаления свободного кремния в исходную шихты добавляли избыток углерода. Установлено, что оптимальное молярное отношение Al / Si составляло 1 или 1,5, при которых наблюдалась более высокая температура горения и большая степень чистоты конечного продукта. Увеличение давления азота от 0,1 до 0,5 МПа постепенно увеличивало температуру горения и однородность продукта, при этом скорость горения увеличивалась примерно на 65 % [84].

Также AlN-SiC может быть получена по реакции ($x = 0,7$):



В качестве сырья использовались порошки Al (марка АСД-4, $d < 5$ мкм) и α -SiC ($d = 3$ мкм). Смесь исходных компонентов перемешивали в шаровой мельнице в течение 4 ч, прессовали в цилиндрические брикеты (диаметром 30 мм, длиной 70 мм, пористостью 46 %), а затем поджигали в закрытом СВС реакторе объемом 2 л под высоким давлением газообразного азота (50-70 МПа). Температура горения составила 2050 и 1400 °С при $P_{\text{N}_2} = 70$ и 50 МПа соответственно. Продукты горения, полученные при давлении 70 МПа, представляли собой плотный спек равномерно серого цвета. Полосатая боковая поверхность образцов свидетельствовала о наличии сцинтилляционного режима горения [84]. Скорость горения составляла около 9 мм/с. Во время горения скачок давления внутри реактора составил 30 МПа. Более низкие значения температуры горения при $P_{\text{N}_2} = 50$ МПа могут быть связаны с дефицитом азота в порах образца. Основным продуктом горения, образующимся при $P_{\text{N}_2} = 70$ МПа, является твердый раствор AlN-SiC со структурой вюрцита с параметрами решетки $a = 3,10889 \pm 0,00022$ Å и $c = 5,00741 \pm 0,00080$ Å. Химический анализ показывает, что его состав близок к $\text{AlN}_{0,7}\text{SiC}_{0,3}$. Продукт, полученный при $P_{\text{N}_2} = 50$ МПа, содержит порядка 12 % непрореагировавшего Al и Si. Основная причина может заключаться в снижении температуры горения и, следовательно, в увеличении трудностей проникновения азота в зону реакции. При $P_{\text{N}_2} = 70$ МПа $\text{AlN}_{0,7}\text{SiC}_{0,3}$ содержание непрореагировавшего Al составляет менее 0,5 %. Это можно

объяснить устранением трудностей инфильтрации для подачи азота в зону горения. Азотирование алюминия происходит в тонких слоях расплава с образованием равноосных частиц AlN с размером около 20 нм. Высокое давление азота обеспечивает активное азотирование алюминия и предотвращает диссоциацию нитрида. Частицы AlN с остатками расплава Al покрывают поверхность частиц SiC и диффундируют в их зерна, образуя твердый раствор $\text{AlN}_{0,7}\text{SiC}_{0,3}$. Высокая температура и давление азота обеспечивают полноту затвердевания раствора. Исследование микроструктуры твердого раствора $\text{AlN}_{0,7}\text{SiC}_{0,3}$, полученного при $P_{\text{N}_2} = 70$ МПа, показало, что толщина отдельных слоев составляет около 200 нм, при этом отмечено образование чрезвычайно тонких нановолокон AlN (толщиной около 30 нм и длиной до 10 мкм) в основном в межпоровом пространстве и в крупных порах [84].

Получена керамика на основе оксинитрида алюминия с применением уникального метода, включающего синтез порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ путем сжигания нанопорошка Al и последующее горячее прессование в инертной атмосфере [154]. Полученная керамика имела следующие физико-механические свойства: модуль упругости при индентировании $E_{\text{IT}} = 286537$ МПа, твердость индентирования $H_{\text{IT}} = 13160$ МПа, прочность образцов $\delta_s = 2912$ МПа. Методом горячего прессования получена высокомодульная прочная оксинитридная керамика $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$ (модуль упругости при индентировании $E_{\text{IT}} = 323897$ МПа, твердость индентирования $H_{\text{IT}} = 19244$ МПа, прочность образцов $\delta_s = 3381$ МПа). Полученные материалы предлагаются для использования в технологии функциональной керамики нового поколения [155]. В работе [156] представлены результаты экспериментальных исследований по получению ультрадисперсных материалов на основе карбидов молибдена безвакуумным электродуговым методом. В продукте присутствуют кристаллы микронных размеров, а также углеродные графеноподобные объекты с погруженными в них наноразмерными частицами карбидов молибдена.

1.6 Методы получения композиции TiN-SiC

1.6.1 Спекание без давления

В исследовании использовались волокна β -SiC (98,0 %), β -SiC (99,9 %) и порошок TiN (97,0 %). Используемые волокна имели диаметр 0,5-2,5 мкм и длину 10-50 мкм, а средний размер частиц порошка TiN составляет 20 нм. В качестве спекающих добавок использовались Al_2O_3 (99,0 %; 1 мкм,) и Y_2O_3 (99,0 %; 130 нм). Перед смешиванием волокна SiC и наночастицы TiN сначала диспергировали ультразвуком в течение 30 мин. Затем диспергированные нитевидные кристаллы SiC и наночастицы TiN (как по отдельности, так и вместе) вместе с порошком SiC и Al_2O_3 и Y_2O_3 измельчались в шаровой мельнице в течение 4 ч в стальном контейнере с использованием шариков SiC и воды в качестве мелющей среды. Полученная суспензия высушивалась методом распылительной сушки на водной основе, чтобы минимизировать сегрегацию во время сушки из-за различий в скорости осаждения различных порошков, а затем просеивалась через сито. Просеянные порошки одноосно прессовались под давлением 100 МПа в течение 10 с. Затем проводили холодное изостатическое прессование под давлением 250 МПа в течение 300 с. Спекание проводили в графитовой печи при 1950 °C в вакууме (ниже 1000 °C) или в атмосфере аргона (выше 1000 °C) в течение 15 мин, а затем при 1850 °C в течение 1 ч. В результате удалось получить композицию TiN-SiC, а также установить, что наночастицы TiN и волокна SiC оказывают сильное влияние на механические свойства керамики на основе SiC, при этом основными механизмами упрочнения являются отклонение трещин и перекрытие трещин [39].

1.6.2 Горячее прессование

В работе [86] было приготовлено четыре различных состава: два композитных материала Si_3N_4 -TiN с 20 и 30 мас.% TiN, один композит Si_3N_4 -SiC и один композит Si_3N_4 -TiN-SiC. В качестве исходных компонентов использовали α - Si_3N_4 , α -SiC и TiN, а также спекающие добавки Al_2O_3 ,

$\text{La}(\text{OH})_3$ и Y_2O_3 . Суть метода заключалась в следующем. Сначала готовили суспензию на водной основе и порошки подвергали мокрому помолу в течение 48 ч на валковой мельнице в ПЭТ-бутылке с шариками из Si_3N_4 диаметром 3 мм (средний размер частиц суспензии определяли с помощью лазерной дифрактометрии). Затем в суспензию добавляли в качестве связующего полиэтиленгликоль и измельчали еще в течение 30 мин. Потом шликер просеивали через сито 63 мкм и сушили распылением до гранул. Гранулирование проводили с использованием распылительной сушилки. Гранулированный порошок прессовался в форме дисков двух различных размеров (диаметром 20 мм и 50 мм, высотой 3 и 5 мм соответственно). Впоследствии они были подвергнуты горячему прессованию в графитовых фильерах с покрытием BN. Меньшие диски из керамики Si_3N_4 -TiN-SiC были подвергнуты горячему прессованию между 1750 и 1820 °С при давлении N_2 30 МПа и времени выдержки 30 мин.

Горячее прессование композитов SiC-TiN выполнялось в атмосфере вакуума / аргона внутри резистивно нагретого 65-тонного горячего пресса. Исходную порошковую шихту (α -SiC (0,7 мкм), TiN (0,8-1,2 мкм), Y_2O_3 (0,9 мкм) и Al_2O_3 (0,7 мкм)) измельчали в шаровой мельнице внутри формы из полиэтилена высокой плотности с использованием диоксида циркония и изопропилового спирта в течение 24 часов. Перемешивание порошков проводили в лабораторной стеклянной мельнице со скоростью ~ 40 об/мин. После измельчения порошки сушили в конвекционной печи. Образцы порошка измельчали и просеивали перед горячим прессованием. Затем их нагревали до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в вакууме и до 1900 °С со скоростью 5 °С/мин (выдержка 60 мин) в атмосфере проточного аргона давлением 30 МПа. После высокотемпературной выдержки температуру снижали до 1000 °С со скоростью 12 °С/мин, а затем давали остыть [87].

1.6.3 Жидкофазное спекание

При жидкофазном спекании исходными компонентами были порошок α -SiC (0,5-1 мм) в качестве матрицы, смешанные порошки Al_2O_3 и Y_2O_3 в качестве спекающих добавок и наночастицы TiN (20 нм) в качестве упрочняющей фазы. Композиционные порошки TiN-SiC со смесью 10 мас.% Al_2O_3 и Y_2O_3 при мольном соотношении Y : Al = 3 : 5, стехиометрии $Y_3Al_5O_{12}$ были получены методом распылительной сушки в воде. Композиционные нанопорошки в штампе из углеродистой стали были одноосно спрессованы при 100 МПа с образованием прямоугольных образцов, а затем уплотнены на холодном изостатическом прессе при 250 МПа. Эти образцы из SiC с добавкой наночастиц TiN подвергали жидкофазному спеканию в вакуумной печи при 1950 °С в течение 15 минут, а затем при 1850°С в течение 1 часа. Прочность на изгиб и вязкость разрушения спеченного материала в основном зависели от плотности и размера зерен керамики. Хотя размер зерна спеченного материала уменьшается при добавлении нано-TiN, относительная плотность становится, очевидно, ниже при большой пористости, что приводит к более низкой прочности на изгиб и вязкости разрушения. Нано-TiN может реагировать с матрицей с образованием TiC, а новая фаза TiC имеет более высокую твердость, чем TiN, поэтому твердость спеченного композита с 10 и 15 мас.% нано-TiN выше, чем твердость с 5 мас.% нано-TiN. Керамика из карбида кремния с 5 мас.% нано-TiN имеет высокую плотность, однородную микроструктуру и превосходные механические свойства, ее прочность на изгиб, твердость и вязкость разрушения составляют 686,8 МПа, 92 HRA и $7,04 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ соответственно, а прочность на изгиб выше, чем у керамики из карбида кремния, полученного методом горячего изостатического прессования. Это означает, что добавление нано-TiN является эффективным подходом для улучшения механических свойств керамики из карбида кремния [88].

1.6.4 Синтез горением TiN-SiC

Композиция TiCN-SiC может быть получена в процессе горения компонентов: TiCl₄ (99 %), CCl₄ (99 %, безводный), Na в толуольной дисперсии (100 мкм), н-гептан (99 %) и поликарбометилсилан (ПКС) (FW 800). Мольное соотношение исходных реагентов составляло TiCl₄:CCl₄:PCS:Na = 58:40:51:389. Синтез проводили в лабораторной установке в атмосфере азота. Процесс образования целевой композиции TiCN-SiC заключается в совместном восстановлении TiCl₄ и CCl₄ и стадии смешивания с ПКС. Реакцию восстановления проводили при комнатной температуре: хлориды добавляли по каплям к частицам натрия при перемешивании. Продолжительность процесса составляла 72 ч, пока частицы натрия не перестали визуально обнаруживаться (стадии I-II). На стадии III добавляли н-гептан, растворенный в ПКС, полученную смесь перемешивали в течение 24 ч. На этапе IV растворители н-гептан и толуол удаляли перегонкой при 140 °С в течение 6 ч, затем образец оставляли сушиться в течение ночи при 200-240 °С. В перчаточном боксе, заполненном азотом, открывали реактор, содержащий получившийся образец и 1/4 объема порошка выливали в графитовый тигель. Впоследствии прекурсор был помещен в середину горизонтальной трубчатой печи. В печи использовались скорости нагрева 5 °С/мин, а отжиги при 1300 °С в течение 1 часа, 1400 °С в течение 4 часов и 1450 °С в течение 16 часов были выполнены с промежуточным охлаждением и определением характеристик. После отжига при 1450 °С был получен нанокристаллический порошок TiC_{0,5}N_{0,5}-SiC, представляющий собой смесь полиэдров и волокон [89].

Композиты Si₃N₄-TiN-SiC были синтезированы из смесей TiSi₂ и SiC реакцией горения при высоком давлении азота. Результаты показывают, что при азотировании TiSi₂ вначале образуются TiN и Si, а при дальнейшем азотировании Si образуется фаза Si₃N₄. Расплавленная эвтектическая фаза и ее агломерация между Si и TiSi₂ образуют единую структуру ядро-оболочка и влияют на процесс азотирования. Были получены относительно плотные

композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$ с неоднородным размером зерна Si_3N_4 , присутствием аморфной фазы, полостями, микротрещинами и дислокациями, а также был обнаружен графит в микроструктуре, образовавшийся в результате азотирования SiC . Эксперименты по синтезу горением композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$ проводились при давлении азота в диапазоне 10-130 МПа (чистота газообразного азота 99,9%). В качестве исходных материалов использовались прессованные порошковые смеси TiSi_2 и $\text{TiSi}_2\text{-SiC}$ (массовое соотношение 65:35). В составах для уплотнения образцов использовались SiC высокой чистоты ($> 99,5\%$; 7 мкм) и СВС TiSi_2 (13 мкм). Порошок TiSi_2 был приготовлен из порошков кремния (99%; 5 мкм) и Ti (99%; 45 мкм) в соответствии с составом $\text{Ti}+2\text{Si}$. Образцы цилиндрической формы, полученные холодным прессованием с различной начальной пористостью, помещали в сосуд высокого давления, а затем воспламеняли для синтеза композитов. Всю реакцию азотирования можно разделить на две стадии:



На втором этапе азотирование смесей Si-TiN позволяет получать пористые электропроводящие композиты. Фаза TiN , полученная на первой стадии в качестве разбавителя, снижает температуру горения Si в атмосфере азота под высоким давлением. В основе этого процесса может лежать азотирование смесей $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$. Показано, что образование $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ контролируется кинетически-контролируемой реакцией и диффузионной реакцией. Кинетическая реакция между парами Si и N_2 на поверхности микрокристаллов Si_3N_4 происходит очень быстро, но пары Si диффундируют через N_2 к поверхности микрокристаллов Si_3N_4 и очень медленно реагируют с N_2 . В данном случае фаза Si образуется путем азотирования TiSi_2 [90].

Относительно плотный композит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-TiC}$ был получен в результате синтеза горением при высоком давлении газа. Рентгеноструктурный анализ показал, что реакция завершилась и во внутреннем слое были обнаружены лишь небольшие количества свободного

Si. Микроструктура была сложной, с микротрещинами и дислокациями, но целевые фазы Si_3N_4 , TiN и SiC не взаимодействовали между собой [90].

1.7 Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

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 [1, 91-93]. 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 [94, 95]. 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; использование 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 азидна натрия NaN_3 , который разлагается в волне горения с выделением активного азота [96, 97]. В качестве азотируемого реагента используются чистые

элементные порошки кремния, титана, алюминия и другие. К этим основным реагентам добавляется как вспомогательная добавка определенная галоидная соль, при разложении которой в процессе горения образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакций, которые разрыхляют 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 и азотируемый элемент вступает 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 композиций нахождение продуктов реакций в паро- и газообразном состоянии позволяет им быстро и однородно смешиваться, что не достижимо при механическом смешивании приготовленных заранее нанопорошков. Таким образом удастся решить проблему дороговизны нанопорошков нитридов, получить значительно (практически на порядок) более дешевые нанопорошки, так как 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, то есть решить и вторую проблему – получения однородной смеси нанопорошков нитридов. Накоплен успешный опыт применения процесса азидного СВС для

получения нанопорошков нитридных композиций TiN-BN, AlN-BN, Si₃N₄-TiN с использованием прекурсоров – галоидных солей обоих азотируемых элементов композиций [98, 99]. 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 содержится побочный продукт криолит Na₃AlF₆ и примесь свободного кремния: AlN-BN-Na₃AlF₆, AlN-TiN-Na₃AlF₆, Si₃N₄-AlN-Na₃AlF₆-Si [99].

Известны также положительные результаты исследований по применению процесса СВС для получения нанопорошков карбида кремния (SiC) [100-102]. 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 адиабатическую температуру горения 1860 К; по сравнению с 3290 К для реакции образования TiC. В связи с этим, практически невозможно провести реакцию (1.13) в режиме горения, то есть 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 (1.14), например, с использованием порошкового фторопласта; проведение реакции (1.13) в среде газообразного азота или воздуха. Почти все эти подходы могут приводить к получению субмикронных, а некоторые – и наноразмерных

порошков SiC в режиме горения [100]. 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.

Исследована возможность повышения чистоты и выхода нанопорошка SiC с использованием промежуточного синтеза нитрида кремния (Si₃N₄) по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основанного на использовании порошка азиды натрия (NaN₃) в качестве азотирующего реагента. В результате сгорания исходной смеси порошков «19Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+20» был получен порошкообразный продукт, состоящий почти полностью из SiC (около 90 %) с примесью Si₃N₄ и Si ~ 5 %, представляющий собой наночастицы (80-150 нм), объединенные в агломераты размером до 50 мкм [103].

1.8 Области применения композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC

1.8.1 Области применения Si₃N₄-SiC

Керамика Si₃N₄-SiC стала новым видом материалов для решения экологических проблем, включая очистку промышленных сточных вод, горячих агрессивных газов и прецизионную фильтрационную сепарацию. При этом морфология и расположение нитевидных кристаллов Si₃N₄ оказывают существенное влияние на твердость и прочность, поскольку трудно получить однородно распределенные нитевидные кристаллы [104].

Композиты Si₃N₄-SiC с армированной керамической матрицей нашли множество применений при высоких температурах, например, в турбинах, компонентах автомобильных двигателей, теплообменниках и огнеупорных материалах [105]. Также указанные композиты представляют интерес для инженерных приложений, таких как газовые турбины, компоненты сердечника двигателя и режущие инструменты, благодаря их хорошим механическим свойствам при высоких температурах, устойчивости к

окислению и коррозии, высокой прочности, твердости и вязкости разрушения, отличным трибологическим свойствам и др. [106].

Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с реакционной связью широко используются в качестве огнеупоров в доменных печах и металлургии цветных металлов. В частности, композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ используются при производстве алюминия, благодаря их высокой прочности и сопротивлению ползучести, хорошей теплопроводности, ударопрочности и высокой химической стабильности при высоких температурах. Кроме того, пористая керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ привлекает все больше внимания благодаря своей уникальной комбинации свойств, таких как высокая площадь поверхности, хорошая стойкость к тепловому удару и устойчивость к повреждениям, проницаемость и низкая диэлектрическая проницаемость, которые можно рассматривать в качестве материалов для газовых фильтров, теплоизоляторов, каталитических опор и разделительных мембран [107, 108]. Керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ может быть использована для изготовления различных структурных компонентов в цветной металлургии, таких как теплоизоляторы, носители катализаторов, фильтры горячего газа, биореакторы и т.д. [45, 110]. Нанокompозиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ продемонстрировали превосходные механические свойства по сравнению с монолитным нитридом кремния и интенсивно изучались для применения в конструкциях при высоких температурах, таких как компоненты турбин и автомобильных двигателей и теплообменники, а также в энергетических приложениях [111].

Таким образом, уникальные свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ позволяют использовать их в самых разных областях, в том числе в атомной энергетике (радиационная и температурная стойкость), химической и газовой промышленности (химическая стабильность), производстве силовой электроники (ограниченные емкостные потери, значительные прямые токи и высокое обратное напряжение), авиакосмической промышленности (низкая плотность) и автомобилестроении, а также в приложениях, где требуются

огнеупорные характеристики. Однако этих характеристик трудно достичь путем механического смешивания порошков SiC и Si₃N₄ [112].

1.8.2 Области применения AlN-SiC

Композиты AlN-SiC являются подходящими материалами для высокотемпературной электронной керамики [113]. Керамические композиты AlN-SiC в основном применяются в электронике: усилители (в лампах бегущей волны), клистроны, электронные приборы и высокотемпературные поля. Кроме того, электрические свойства керамики AlN-SiC открывают для нее новые области применения, такие как микроволновое поглощение в мощных усилителях и микроволновых компонентах, сенсорные материалы, термоэлектрические преобразовательные элементы, поглотители солнечной энергии и новые материалы с широкой запрещенной зоной.

Композиционные материалы AlN-SiC находят широкое применение в различных высокотемпературных и оптоэлектронных устройствах, таких как датчики температуры, системы для диагностики плазмы и обнаружения следов ракетных двигателей, светоизлучающие диоды, инжекционные лазеры, фотокатоды и т.д. [85].

Композиты из пористого AlN-SiC сочетают в себе преимущества AlN и SiC и демонстрируют высокую теплопроводность, хорошие механические свойства и отличную стойкость к окислению. Эти материалы представляют собой перспективную неоксидную керамику, которая может быть использована для таких применений, как фильтры для горячего газа и расплавленного металла, металлокерамические композитные заготовки и конструкционные материалы, поглощающие микроволны [115, 116].

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 применяться в мощных усилителях и микроволновых компонентах, датчиках, термоэлектрических элементах, приемниках солнечной энергии, радиочастотных резонаторах и фильтрах [115, 117].

1.8.3 Области применения TiN-SiC

Композиционный материал TiN-SiC благодаря высокой прочности и термостойкости, может использоваться в авиационной и космической отраслях в качестве высокотемпературных конструкционных материалов для газовых турбин, бензиновых двигателей, производства теплообменников и т.д. [118]. Также стоит отметить, что сочетание превосходных электронных и механических свойств предлагает множество возможностей использования TiN-SiC в качестве материала для широкого спектра устройств и датчиков, подверженных воздействию высоких температур или агрессивных сред, например, регуляторов распределения электроэнергии, контроллеров процесса горения, и неохлаждаемых детекторов излучения для аэрокосмических материалов нового поколения. Композит Si_3N_4 -TiN-SiC показал низкую скорость износа и съема в сочетании с полирующим эффектом на следе износа. А также композит Si_3N_4 -TiN-SiC имеет более низкий коэффициент трения и более высокую твердость, что делает его интересным для использования в приложениях, связанных с износом, включая режущие инструменты, а также шарикоподшипники [119].

Также композиционный материал TiN-SiC используется для создания износостойких покрытий металлорежущего инструмента и защитно-декоративных покрытий для имитации золотого цвета. Применяется как жаропрочный материал, в частности, из него делают тигли для плавки металлов в бескислородной атмосфере. Субмикронный и нанопорошок нитрида титана используется в составе керамики на основе нитрида кремния и силонов для повышения твердости и прочности данных материалов [120].

1.9 Выводы

1. В настоящей работе представлены результаты обзора публикаций, посвященных разработке методов получения нитридно-карбидных композиций из наиболее распространенных тугоплавких нитридных (Si_3N_4 , AlN , TiN) и карбидного (SiC) соединений. Значительное внимание уделяется методу азидного СВС. Синтезированные высокодисперсные композиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, 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, меньшими температурами спекания по сравнению с однофазными керамическими материалами из нитридов или карбидов, а также для использования в других приложениях.

2. Показано, что объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами, в первую очередь, для высокотемпературных применений.

3. Показано, что композиционная керамика AlN-SiC является 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 и может применяться в мощных усилителях и микроволновых компонентах, датчиках, термоэлектрических элементах, приемниках солнечной энергии, радиочастотных резонаторах и фильтрах и т. д.

4. Показано, что добавление наночастиц TiN является эффективным приемом для улучшения механических характеристик керамики из карбида кремния. Недостатком рассмотренных способов изготовления керамики TiN-SiC является то, что они являются многостадийными, достаточно сложными,

и для получения композита используется дорогостоящий нанопорошок TiN, а также волокна карбида кремния.

5. Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью, является одним из перспективных *in-situ* методов прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных дешевых реагентов. СВС с использованием азидов натрия и газифицирующихся галоидных 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 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , причем Si_3N_4 с большой долей α -модификации.

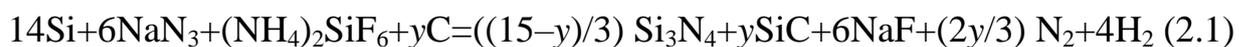
6. Синтез обеих целевых фаз непосредственно в объеме композиционного порошка (*in-situ*) из недорогих реагентов, а не заранее с последующим механическим смешиванием (*ex-situ*) дорогих нанопорошков, позволяет достичь высокой однородности смеси синтезированных недорогих высокодисперсных нитридно-карбидных композиций.

2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данном разделе представлены выбранные системы исходных смесей и характеристики порошковых компонентов исходных шихт и материалов, используемых при синтезе нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме СВС-Аз. Представлены сведения о методах, приборах и оборудовании, предназначенных для экспериментальных исследований. В разделе также выполнен расчёт содержания компонентов исходных смесей, теоретического содержания азота и углерода в композициях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

2.1 Выбор систем для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC

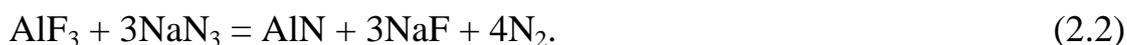
Первые исследования по применению горения для синтеза порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ основаны на сжигании смесей порошков кремния и технического углерода (сажи) в газообразном азоте при давлении от 1 до 10 МПа [57-60]. Использование газообразного азота в качестве азотирующего реагента приводило сначала к синтезу нитрида кремния с большим тепловыделением, сопровождаемым частичным разложением Si_3N_4 и последующим синтезом карбида кремния. Смесь порошков Si+C сжигалась как в чистом виде, так и с применением порошковых добавок Si_3N_4 или фторопласта $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, что позволило получить композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с различным соотношением нитрида и карбида кремния микронного размера, с малой долей $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, иногда с небольшими примесями непрореагировавшего кремния. Заметно увеличить долю $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и уменьшить размер частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ позволило применение метода азидного СВС, основанного на использовании порошка азид натрия NaN_3 , вместо газообразного азота, в качестве азотирующего реагента и активирующих добавок газифицирующихся галоидных солей [96-99]. Реакция получения $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с использованием соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ выглядела следующим образом:



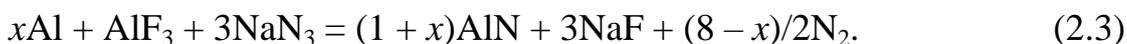
где содержание технического углерода составляло 5 или 15 молей [98].

Температура горения реагентов системы достигала 1850 °С при $y = 5$ моль и 1650 °С при $y = 15$ моль. В случае $y = 5$ моль остывший продукт горения состоял из β -Si₃N₄, α -Si₃N₄, NaF и Si, а в случае $y = 15$ моль в состав продуктов горения входили α -Si₃N₄, SiC, NaF и Si. Рентгенофазовый анализ показал, что при $y = 5$ моль содержание β -Si₃N₄ преобладало над содержанием α -Si₃N₄, карбид кремния при этом не обнаружен. При $y = 15$ моль, наоборот, присутствует карбид кремния, а β -Si₃N₄ не обнаружен. В промытом продукте горения оставалось заметное количество непрореагировавшего кремния. Карбид кремния представляет собой равноосные частицы со средним размером $d_{0,5} = 100$ нм, нитрид кремния – волокна диаметром 100-200 нм.

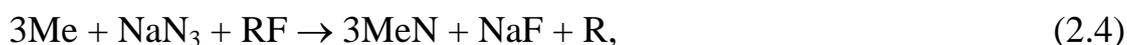
Наноструктурный нитрид алюминия получается методом азидного СВС при замене элементного Al на галоидную соль AlF₃ [114]:



Также известно [114, 121], что при недостаточно высокой температуре, продукты горения наряду с целевым нитридом могут содержать побочное соединение криолит (Na₃AlF₆). Поэтому для повышения энергетики системы в шихту с галоидной солью добавляют металлический Al. При этом уравнение (2.2) получения нитрида алюминия будет выглядеть следующим образом:



В качестве галоидных солей, используемых в исходных шихтах СВС-Аз, применяются чаще всего фториды, содержащие в своем составе помимо галогена различные радикалы [96-98]. В общем виде стехиометрические уравнения получения целевых продуктов с использованием фторидов выглядят следующим образом:



где Me – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и т. д.; R –радикал галоидной соли.

Большой эффект при использовании азидов натрия и галоидных солей достигается за счет того, что при синтезе образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакции при их разложении и взаимодействии. Эти газообразные продукты, в свою очередь, разрыхляют реакционную массу, не позволяя спекаться при высоких температурах конечному целевому продукту. В результате после синтеза образуется не спек, что имеет место в традиционной технологии СВС, а рыхлый целевой продукт. При этом отпадает необходимость в операции измельчения продукта синтеза, и, следовательно, целевой продукт не загрязняется. Кроме того, известно [96], что ионы фтора катализируют процесс азотирования, что является еще одним достоинством применения галоидных солей в процессе СВС. Радикал галоидной соли по уравнению (2.4) может быть эффективно использован для получения целевых порошков высокой степени чистоты. Например, аммонийная группа NH_4^+ в комплексе с азидом натрия в ходе химической реакции образует аммиак NH_3 , являющийся более активным, чем молекулярный азот при азотировании, и водород, способствующий так же, как и натрий, восстановлению оксидной пленки на поверхности частиц исходного порошка металла (неметалла).

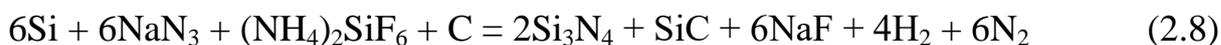
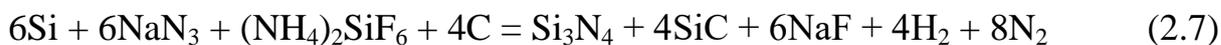
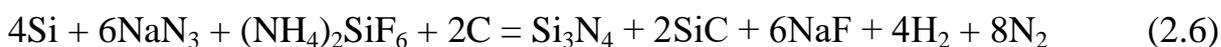
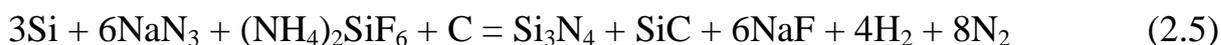
В связи с этим, несомненный интерес представляет проведение исследований возможности применения технологии СВС для получения нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием азидов натрия и прекурсоров – галоидных солей: NH_4F , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, использованных ранее для получения нанопорошков нитридов. При этом надо отметить сложность исследования, которая заключается в том, что даже в случае получения композиций нитридов двух элементов достаточно трудно ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN), а иногда и невозможно ($\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$), найти условия образования чистой двухфазной композиции без примесей побочных фаз. Эта сложность значительно

возрастает в случае синтеза композиций нитрид-карбид, где в реагентах появляется еще один элемент – углерод.

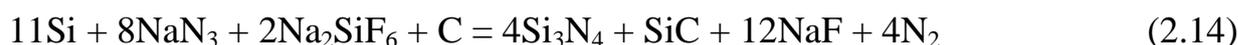
На основе изложенного для синтеза целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC предлагается использовать следующие уравнения химических реакций (с соотношением целевых фаз нитрид : карбид = 1 : 1; 1:2; 1:4; 2:1; 4:1):

Нитридно-карбидная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Система « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ »



Система « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ »

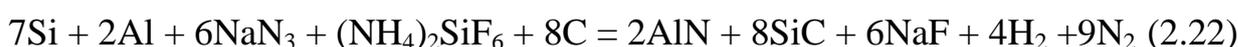
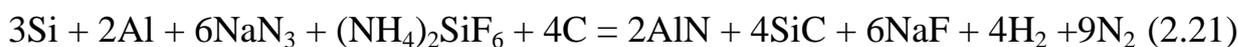
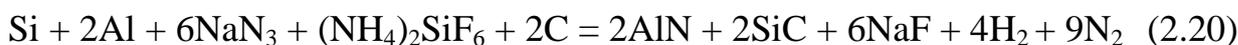


Система « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ »



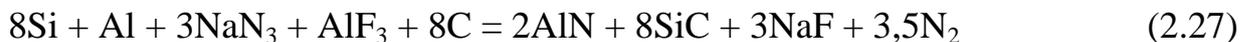
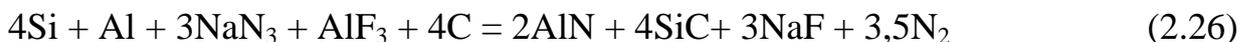
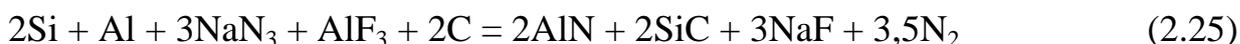
Нитридно-карбидная композиция AlN-SiC

Система « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ »

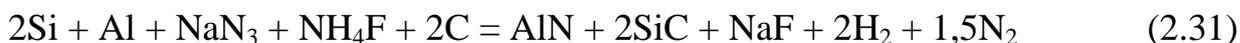




Система «xSi-yAl-NaN₃-AlF₃-xC»

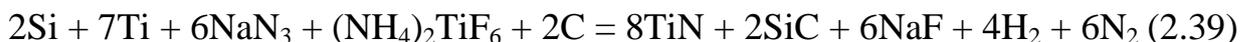
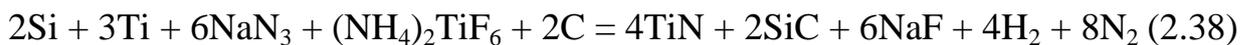


Система «xSi-yAl-NaN₃-NH₄F-xC»

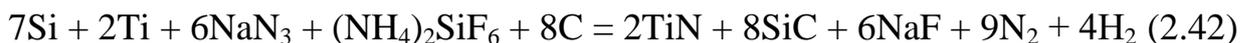
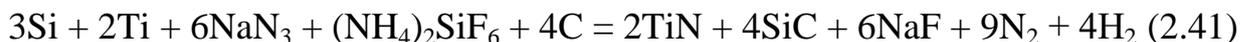


Нитридно-карбидная композиция TiN-SiC

Система «xSi-yTi-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆-xC»



Система « xSi-yTi-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-(x+1)C»



Система «xSi-yTi-NaN₃-Na₂SiF₆-(x+1)C»



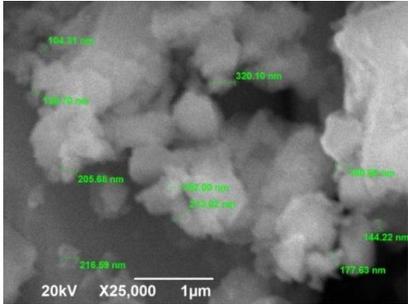
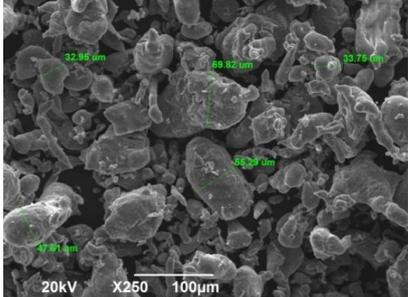


Представленные выше уравнения (2.5)-(2.49) являлись объектами исследования данной диссертационной работы.

2.2 Характеристики исходных компонентов

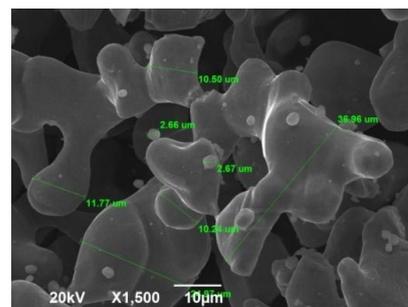
При исследовании процессов синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС использовались порошки веществ, свойства которых отражаются на технологических параметрах горения и качестве целевого продукта. В данном подразделе рассматриваются основные характеристики исходных материалов, которые оказывают наибольшее влияние на процессы горения при исследовании закономерностей протекания реакций и синтезе целевых продуктов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики исходных компонентов

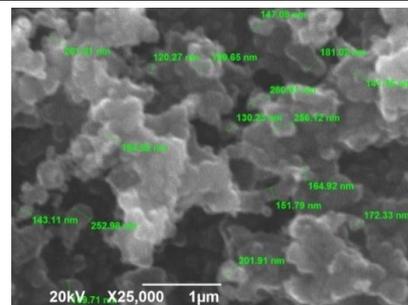
Характеристика	Морфология
<p>Порошок кремния: Марка Кр0. Выпускается по ГОСТ 2169-69. Равноосный порошок серо-коричневого цвета. Содержание основного вещества – 99,12 мас.%. Основные примеси, мас. %: железо – 0,42, кальций – 0,36, алюминий – 0,10. Плотность – 2,33 г/см³. Молекулярный вес – 28,09. Температура плавления – 1420 °С, кипения – 3300 °С. Завод-изготовитель: ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск.</p>	
<p>Порошок алюминия: Марка ПА-4. Выпускается по ТУ 48-5-226-87. Представляет собой сферический порошок светло-серого цвета. Содержание основного вещества – 99,5 мас. %. Плотность – 2,699 г/см³. Молекулярный вес – 26,98. Температура плавления – 660,1 °С, кипения – 2500 °С. Завод-изготовитель: Филиал АО "РУСАЛ УРАЛ", г. Волгоград.</p>	

Порошок титана:

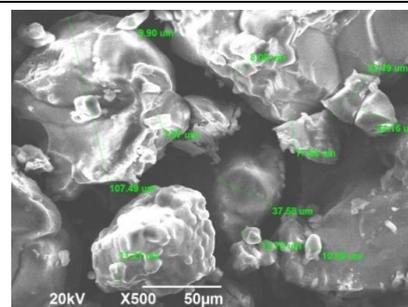
Марка ПТМ. Выпускается по ТУ 14-1-3086-80. Представляет собой равноосный порошок темно-серого цвета. Содержание основного вещества – 99,5 мас.%. Основные примеси, мас.%: железо – 0,4, кремний – 0,1, водород – 0,35. Размер частиц менее 45 мкм. Плотность – 4,505 г/см³. Молекулярный вес – 47,90. Температура плавления – 1668 °С, кипения – 3330 °С. Завод-изготовитель: АО «ПОЛЕМА», г. Тула.

**Порошок углерод технический (сажа):**

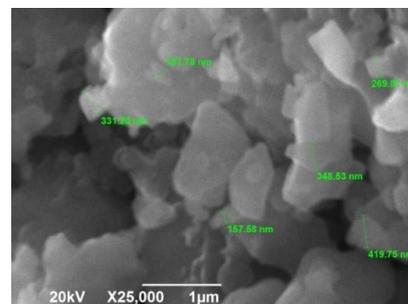
Марка П701. Выпускается по ГОСТ 7885-86. Содержание основного вещества – 89-99 мас. %. Основные примеси, мас.%: водород – 0,3-0,5, кислород – 0,1-10, сера – 0,1-1,1; минеральные вещества – не более 0,5. Завод-изготовитель: ООО «ГРАДАР» (г. Санкт-Петербург).

**Порошок гексафторсиликата аммония:**

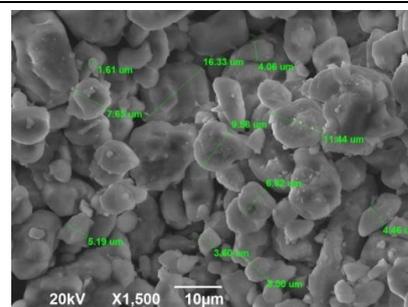
Классификация «ч». Выпускается по ТУ 6-09-1927-77. Представляет собой соль в виде кристаллов (NH₄)₂SiF₆ белого цвета. Содержание основного вещества – 99,1 мас.%. Основные примеси, мас.%: фториды – 0,2; сульфаты – 0,2. Плотность – 2,01 г/см³. Молекулярный вес – 178,156. Сублимирует. Завод-изготовитель: ООО «Галоген», г. Пермь.

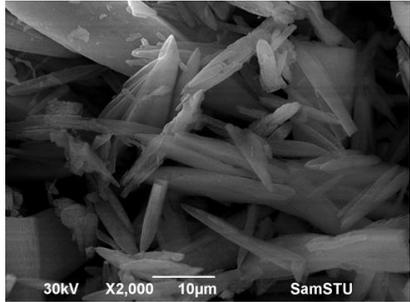
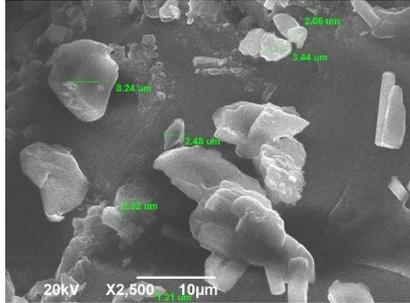
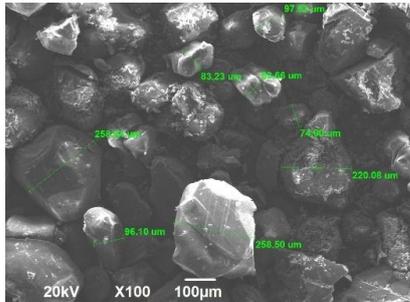
**Порошок гексафтортитаната аммония:**

Классификация «ч». Выпускается по ТУ 6-09-01-456-77. Представляет собой кристаллы белого цвета. Содержание основного вещества – 99,0 мас.%. Основные примеси, мас.%: фториды – 0,3; сульфаты – 0,2. Плотность 2,3 г/см³. Молекулярный вес 197,95. Сублимирует сначала в виде молекулы исходного состава. Завод-изготовитель: ООО «Петербургский красный химик», г. Санкт-Петербург.

**Порошок гексафторсиликатанатрия:**

Классификация «ч». Выпускается по ТУ 6-09-1462-76. Представляет собой кристаллы белого цвета. Содержание основного вещества – 99,1 мас. %. Основные примеси, мас.%: фториды – 0,2; сульфаты – 0,2. Плотность – 2,1 г/см³. Молекулярный вес – 188,058. Сублимирует. Завод-изготовитель: ООО «Галоген», г. Пермь.



<p>Порошок фторида алюминия: Классификация «ч». Выпускается по ГОСТ 4518-60. Представляет собой кристаллы белого цвета. Содержание основного вещества – 99,1 мас.%. Плотность – 3,07 г/см³. Молекулярный вес – 83,98. Температура возгонки – 1280 °С. Растворимость в воде при комнатной температуре – 0,5 г/100 г воды. Завод-изготовитель: ООО «Галоген», г. Пермь.</p>	
<p>Порошок фторида аммония: Марка «ЧДА». Выпускается по ГОСТ 4518-75. Представляет собой кристаллы белого цвета. Содержание основного вещества – 98,5 мас.%. Основные примеси, мас.‰: кремний – 0,01, кислые соли (NH₄-HF) – 1,0, сульфаты – 0,005, остальные примеси не более 0,023. Плотность – 1,01 г/см³. Молекулярный вес – 37,04. Растворимость в воде при комнатной температуре – 82,6 г/100 г воды. Завод-изготовитель: ООО «Галоген», г. Пермь.</p>	
<p>Порошок азиды натрия: Классификация «ч». Выпускается по ОСТ 84-1420-77. Представляет собой белые гексагональные кристаллы. Содержание основного вещества – 98,71 мас. %. Основные примеси, мас.‰: влага – 0,039, сода – 0,36, щелочи – 0,22, гидразин – 0,017. Точка плавления с разложением от 275 °С (в вакууме) до 330°С (при атмосферном давлении). Плотность – 1,846 г/см³. Молекулярный вес – 65,00. Завод-изготовитель: АО «Вектон», г. Санкт-Петербург.</p>	

Азот (газообразный). Сор 1 (чистота повышенная). Выпускается по ГОСТ 9293-74. Представляет собой газ без цвета и запаха плотностью 1,25046 кг/м³. Содержание основного вещества – 99,99 %. Основные примеси, мас.‰: кислород – до 0,001, пары воды – до 0,0015. Завод-изготовитель: ЗАО Самарский карбидо-кислородный завод, г. Самара.

Графитизированная ткань. Марка ТГН-20. Выпускается по ТУ 48-2019-77. Завод-изготовитель: ГП НПО «Химволокно», г. Москва.

Вольфрамовая проволока. Диаметр 1,0 мм. Выпускается по ТУ 48-1939-73. Завод-изготовитель: ОАО «Московский электроламповый завод», г. Москва.

Термопарная проволока. Вольфрам-рениевая проволока типа ВР 5/20. Выпускается по ТУ 48-1941-73 диаметром 100 мкм. Завод-изготовитель: ОАО «Московский электроламповый завод», г. Москва.

Подготовка порошков. Все компоненты исходных шихт СВС-Аз просеивались на встряхивающей машине с помощью набора стандартных сит. При необходимости исходные компоненты просушивались в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 1-2 часов.

2.3 Расчет соотношения компонентов исходных систем

Расчет компонентов исходных смесей для синтеза порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC проводили с помощью программы «Stehio», разработанной в Самарском государственном техническом университете. Данная программа позволяет определять требуемое содержание компонентов смеси и теоретический выход целевого продукта по указанному уравнению реакции, размерам цилиндрического образца (диаметру и высоте) и относительной плотности смеси, используя банк данных, содержащий значения атомных или молекулярных масс и плотностей химических элементов и соединений, применяемых в процессах СВС-Аз. В приложениях 1-3 представлены результаты расчетов компонентов исходных смесей СВС-Аз для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Расчеты были выполнены для следующих условий: диаметр образца – 30 мм, высота образца – 45 мм. Относительная плотность равнялась 0,4 (насыпная). Чистота исходных реактивов бралась в соответствии с ГОСТами, по которым они производятся.

2.4 Методики, приборы и оборудование для анализа синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC

В диссертационной работе использовались: рентгенофазовый анализ для определения качественного и количественного фазового состава продуктов синтеза; растровая электронная микроскопия для исследования морфологии и размера частиц порошковых композиций; энергодисперсионный спектральный анализ для определения элементного состава продуктов горения.

2.4.1 Методика проведения синтеза

Методика проведения синтеза, измерения линейных скоростей и максимальных температур горения описывается в работах [1, 96]. Исследование возможности получения и условий синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC проводилось при помощи лабораторного реактора СВС, схема которого изображена на рисунке 2.1. Процесс синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме СВС-Аз сводится к следующему. Смесь исходных порошков при определенном соотношении компонентов готовится в фарфоровой ступке. Время смешивания для достижения максимально равномерного распределения компонентов по объему в исследуемых системах составляет 5-10 мин. Готовая шихта сыпается в предварительно изготовленный кальковый стакан, который помещается в фильтрующую сборку. В качестве фильтрующей сборки используется углеткань. Собранная конструкция с образцом исходной смеси помещается в реактор на предметный столик (15). В образец вводятся термопары для измерения максимальной температуры и линейной скорости горения, к смеси подводится вольфрамовая спираль для инициирования химической реакции в форме горения. Корпус реактора (8) герметизируется с помощью уплотнительного кольца из вакуумной резины (7) и крышки (6) при закручивании опорной гайкой (5). Затем реактор вакуумируется и заполняется азотом до необходимого значения рабочего давления. Для инициирования химической реакции в форме горения на электроконтакты (2) кратковременно подается напряжение постоянного тока 28-30 В при силе тока 50-80 А. После непродолжительной выдержки в течение 20 минут охлажденный образец извлекается из реактора и легко разрушается до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Полученные порошки нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC отмываются водой до $\text{pH} = 7$ промывной воды от остатка побочного продукта, которым являлся галогенид натрия. Максимальная температура и линейная скорость горения смеси измеряются с помощью двух вольфрам-

рениевых термопар. Термопары свариваются из вольфрам-рениевых проволок ВР-5 и ВР-20 диаметром 100 мкм. Термопары перед экспериментом вводят в образец с исходным составом (рисунок 2.2). Глубина погружения термопар в образец соответствует радиусу образца, а база (расстояние между спаями горизонтально расположенных термопар) составляет 10 мм. Электрический сигнал от термопары регистрируется с помощью компьютера, включенного в цепь с помощью аналого-цифрового преобразователя. Данный прибор и программное обеспечение к нему были разработаны специально для установки СВС-Аз.

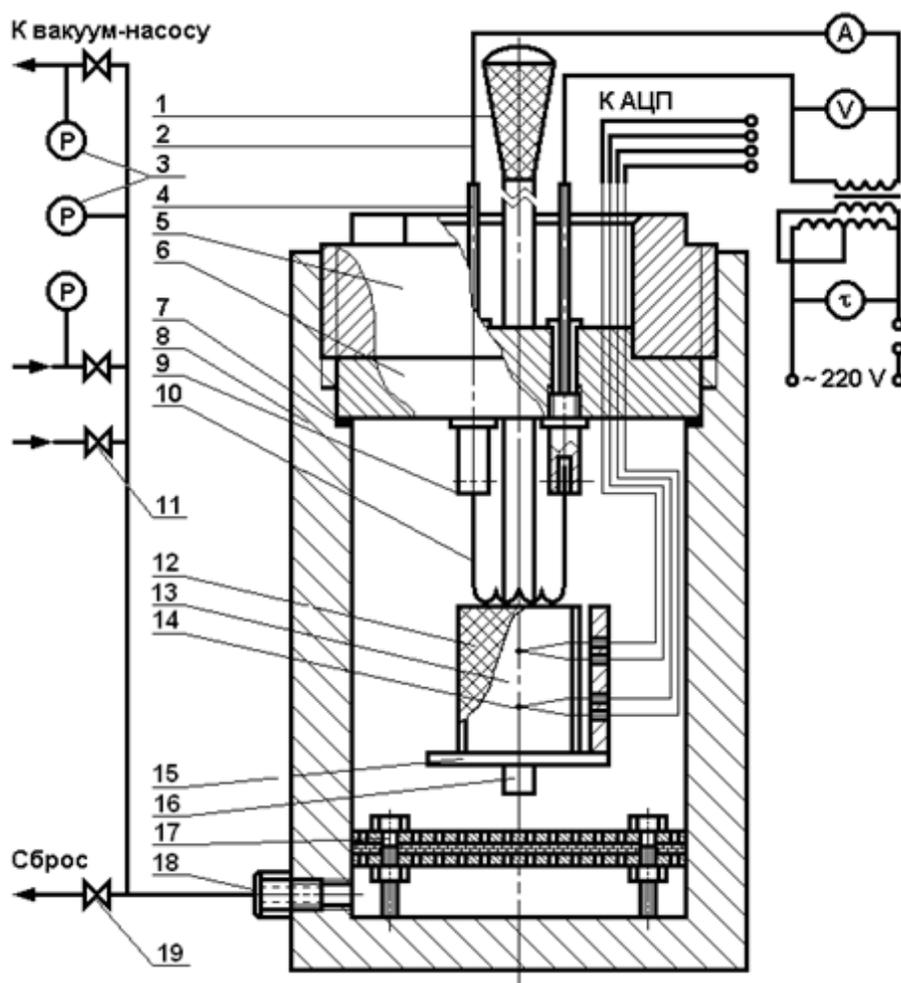


Рисунок 2.1 — Лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления:

- 1 - ручка; 2 - система воспламенения; 3 - приборы контроля (манометр, вакуумметр);
- 4 - электроконтакт; 5 - опорная гайка; 6 - грибовый затвор; 7 - уплотнительное резиновое кольцо;
- 8 - корпус; 9 - держатель спирали; 10 - иницирующая вольфрамовая спираль; 11 - вентиль М-14;
- 12 - фильтрующая сборка; 13 - образец исходной смеси; 14 - вольфрам-рениевая термопара;
- 15 - подвижная предметная полочка; 16 - направляющая стойка; 17 - фильтрующая сборка;
- 18 - штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 19 - вентиль М-24

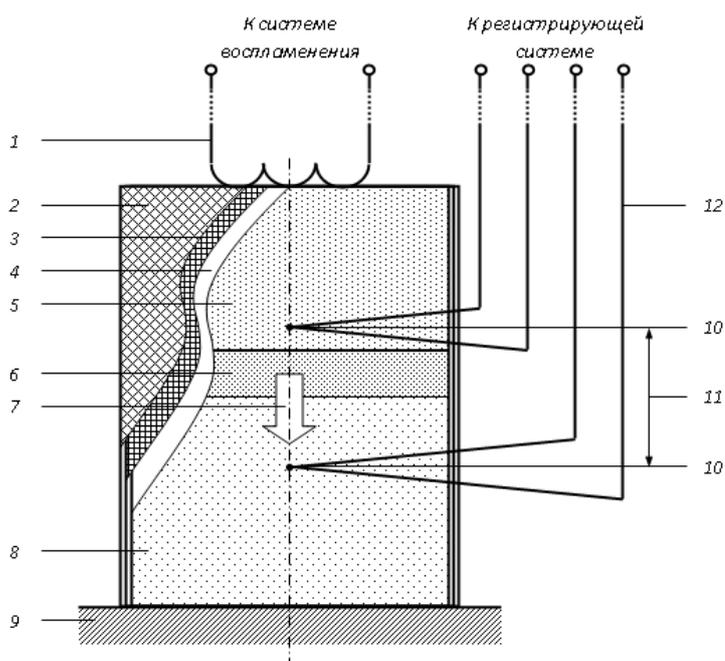


Рисунок 2.2 – Схема фильтрующей сборки и размещения термопар

1 – иницирующая вольфрамовая спираль (\varnothing 0,8-1,0 мм); 2 – фильтрующий стакан из металлической сетки (размер ячейки 2×2 мм); 3 – дополнительный фильтр из углеткани; 4 – кальковая гильза с исходной шихтой; 5 – конечный продукт; 6 – фронт горения; 7 – направление движения фронта горения; 8 – исходная шихта; 9 – предметный столик лабораторного реактора; 10 – спай термопары; 11 – расстояние между спаями термопар (база); 12 – термопара вольфрамо-рениевая ВР 5/20 (\varnothing 100 мкм)

2.4.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'trA-138. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ ($20\dots 80$) $^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт, а дискриминация неупруго рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором Пельтье с разрешением 250 эВ. Детектор Пельтье дополнительно дискриминирует и CuK_β линию. Так как качество результатов съемки прямо зависит от интенсивности первичного излучения, регистрация дифрактограмм проводилась для наиболее сильных линий в спектре источника – $\text{K}\alpha_{1,2}$ линий [122]. Каждая из имеющихся в исследуемом образце кристаллических фаз порождает свой специфический набор дифракционных максимумов на дифрактограмме, положение которых

связано с межплоскостным расстоянием d по закону Брэгга-Вульфа: $2d\sin\theta = n\lambda$ (где $n = 1$ для большинства случаев, θ – половина угла между первичным и дифрагированным пучками, λ – длина волны монохроматического рентгеновского излучения). Сравнение положения и интенсивности полученных в результате съемки дифракционных максимумов с данными по положению и интенсивности дифракционных максимумов из базы данных эталонных образцов позволяют идентифицировать фазовый состав образца.

Для автоматического определения положений и интенсивностей дифракционных максимумов, полученных на экспериментальной дифрактограмме, а также для автоматического сопоставления полученных в результате съемки рентгеновских спектров с данными дифракционных стандартов, применялся специальный пакет прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществляли путем автоматического сравнения положений и интенсивностей дифракционных максимумов, полученных на дифрактограмме экспериментальным путем, со штрих-рентгенограммами международной электронной базы дифракционных стандартов – базы данных PDF-2 2019 года выпуска.

Количественный фазовый анализ производился методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) при помощи программы PDXL 1.8.1.0 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Сущность метода заключается в использовании профильных интенсивностей вместо интегральных, что позволяет извлечь максимальное количество информации, содержащейся в экспериментах пошагового сканирования порошковых дифрактограмм [123].

2.4.3 Микроструктурный анализ продуктов синтеза

Исследование морфологии частиц синтезированных порошковых композиций проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Jeol JED-

2200. Принцип работы растрового электронного микроскопа JSM-6390A основан на использовании предварительно сформированного тонкого электронного луча (зонда), положением которого управляют с помощью электромагнитных полей. Электронный зонд последовательно проходит по поверхности исследуемого образца. Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры. К их числу относятся рассеяние первичных электронов, испускание вторичных электронов, появление электронов, прошедших сквозь объект, возникновение характеристического излучения. Растровый электронный микроскоп такого типа позволяет получить увеличение 5-1000000 крат при достаточной контрастности изображения, разрешающая способность определяется диаметром электронного зонда и материалом образца и составляет 10 Å.

2.4.4 Энергодисперсионный анализ продуктов синтеза

Элементарный химический состав продуктов синтеза определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JeolJSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200, в соответствии с аттестованными методиками СамГТУ: Методика определения химического состава твердых тел; Методика выполнения измерений с помощью энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа [124].

2.5 Методика получения литых композитов

В качестве шихтовых материалов для приготовления композитов использовали алюминиевый сплав АК7ч, порошковые композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз. Порошки взвешивались на весах ВК-300. Исходные компоненты подвергались предварительной сушке при температуре 100-110 °С в течение 2-3 часов в вакуумно-сушильном шкафу RT-200. Получение порошковых смесей проводилось сухим смешиванием в

шаровой и центробежной планетарной мельницах. В качестве мелющих тел при смешивании порошков в шаровой мельнице использовались стальные шары диаметром 20 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси составляло 10:1. Механическое смешивание исходных компонентов проводилось в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте-5». Механическое смешивание порошков проводилось в твердосплавных размольных стаканах с максимальным заполнением до 30 мл мелющими твердо шарами диаметром 10 мм. Для прессования порошковых смесей использовался пресс ПСУ-50 с холодным прессованием с давлением 35 МПа в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 18,1 мм. Полученный лигатурный брикет имел высоту 1,5 мм и массу 2,5 г. Приготовление литых композиционных образцов проводили в компактной плавильной печи электросопротивления Graficarbo.

2.5.1 Методы отбора проб и анализа литых композитов

Изготовление и подготовка металлографических шлифов состоит из четырех операций: вырезка образцов, шлифовка, полировка и травление. Вырезка образца заключалась в надпиле остывшего образца сбоку ножовкой. Изготовление шлифов проводили на шлифовально-полировальной машине ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме. Полировка образцов применялась для исключения неровности поверхности. Первоначальная полировка шлифа осуществлялась с применением алмазной пасты, последующая с пастой на основе Cr_2O_3 . Поверхность отполированного образца промывалась, затем обезжиривалась. Для травления поверхности образца использовали насыщенный раствор КОН.

2.5.2 Методика определения свойств литых композитов

Твердость литых композитов определялась на твердомере ЗИП ТК-2М по методу Бринелля (ГОСТ 9012-59) [147]. Установленная нагрузка – 100 кгс, диаметр шарика – 2,5 мм, время нагружения – 20 сек. Для повышения

точности замера диаметра отпечатка его анализ проводился с использованием микроскопа Motic DM-111, имеющего встроенную видеокамеру. С применением приложенной к микроскопу программы Motic Educator производилась съемка отпечатка. После создания фотографии отпечатка устанавливался режим измерения, по диаметру отпечатка проводилась линия, длина которой в миллиметрах обозначалась в соответствующем окне. Значение твердости представляет собой среднее напряжение, приходящееся условно на единицу поверхности шарового отпечатка и определяется по формуле:

$$HB = 2F/(\pi D(D^2 - d^2)^{1/2}) \quad (2.50)$$

где HB – твердость по Бринеллю; F – приложенное усилие, кгс; D – диаметр шарика, мм; d – диаметр отпечатка, мм. Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Inspekt 200 в соответствии с ГОСТ 1497-84 [148]. Из диаграмм растяжения определялся предел прочности и относительное удлинение. Определение плотности образца проводилось путем гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 [149].

2.6 Выводы

1. Выбраны системы и составлены уравнения химических реакций для получения нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC по азидной технологии СВС.

2. Рассмотрены основные характеристики исходного сырья, предназначенного для получения порошков нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC . Все рассмотренные материалы производятся на территории Российской Федерации и являются общедоступными, что важно как при проведении лабораторных исследований, так и для разработки технологических процессов промышленного производства.

3. Определены методики проведения синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC , измерения температур и скоростей

горения исследуемых систем, проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азидов натрия и галоидных солей, которые отработывались в Лаборатории азидной технологии СВС кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета.

4. Выбранные методики анализа продуктов синтеза (рентгенофазовый, микроструктурный энергодисперсионный) являются общепринятыми в материаловедческой практике и выполнялись на современном аттестованном оборудовании Центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета, что является гарантией достоверности полученных результатов.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC В РЕЖИМЕ СВС

Перед постановкой практического эксперимента необходимо рассчитать состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическую температуру горения и объем, занимаемый газообразными продуктами в зависимости от состава и суммарной энтальпии реагентов, а также величины суммарного давления равновесных газообразных продуктов. Согласно [125, 126], реакция горения должна быть одновременно и температурно-чувствительной и сильно экзотермичной. Для самораспространения процесса необходимо, чтобы в зоне горения развивались высокая температура и большая скорость реакции, и выделялось большое количество теплоты [127]. Эта теплота, разогревая зону реакции до высокой температуры, поддерживает распространение волны горения. С другой стороны, образование целевых фаз (нитридов и карбидов) возможно только в том случае, если температура горения значительно меньше температуры разложения продукта или, по крайней мере, равна ей. Другими словами, диссоциация целевого нитрида или карбида при температуре горения должна быть мала. Сильная диссоциация при температуре горения снижает выход продукта, но применение неорганических азидов в реакции горения с целью получения нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC, TiN-SiC примечательно тем, что приводит к сравнительно невысоким температурам горения и малой диссоциации продуктов реакции [96].

Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят в предположении адиабатичности процесса и полного превращения реагентов. Основным условием для расчета адиабатической температуры горения $T_{ад}$ является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$:

$$\sum_{i=1}^m [H(T_0)]_i = \sum_j^n [H(T_{ад})], \quad (3.1)$$

где $H(T_0)$ – энтальпия исходных веществ при начальной температуре, $H(T_{ad})$ – энтальпия конечных продуктов при адиабатической температуре, m – исходные реагенты, n – продукты реакции.

Энтальпию продуктов при адиабатической температуре горения можно записать в виде
$$\sum_{j=1}^n [H(T_{ad})]_j = \sum_{j=1}^n [H(T_0)]_j + \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum_{j=1}^n c_j dT, \quad (3.2)$$

где c_j – теплоемкость j -го продукта.

Из выражений (3.1) и (3.2) видно, что все выделившееся при реакции количество теплоты идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры T_0 до температуры горения T_{ad} , таким образом на основе этих выражений можно рассчитать адиабатическую температуру.

Для простейшей реакции, в которой из двух реагентов образуется один продукт ($X + Y = Z$) из выражений (3.1) и (3.2) получим

$$H_X(T_0) + H_Y(T_0) - H_Z(T_0) = \int_{T_0}^{T_{ad}} c_Z(T) dT. \quad (3.3)$$

Зная температурную зависимость теплоемкости продукта $c_Z(T)$, которая обычно представляется в виде полинома, и подставляя это выражение в интеграл, нетрудно получить явное выражение для расчета T_{ad} . Еще проще предположить, что удельная теплоемкость является величиной постоянной и вынести ее из-под знака интеграла. Разность между суммами энтальпий исходных реагентов и продуктов часто называют теплотой реакции (Q). Тогда из уравнения (3.3)

$$H_X(T_0) + H_Y(T_0) - H_Z(T_0) = Q = c_Z(T_{ad} - T_0), \quad (3.4)$$

откуда
$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{c_Z}. \quad (3.5)$$

Оценки по формуле (3.5) полезны для предварительного решения о возможности получения целевой фазы методом СВС, однако они дают большую погрешность, как правило, завышая значение температуры по сравнению с экспериментальными значениями. Ошибки вызваны, прежде всего, неучетом температурной зависимости теплоемкости и теплоты

фазовых переходов [128]. Поэтому точный расчет температуры и равновесного состава продуктов проводится с помощью алгоритмов для поиска минимума свободной энергии системы, реализованных в компьютерных программах. Этот метод заложен, в частности, в основу программы «Thermo», широко применяемой в области СВС [129].

Программа «Thermo» была разработана специалистами Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка, Московской области). Комплекс программ «Thermo» применяется для расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах и предназначен для использования в задачах анализа возможного состава неорганических продуктов синтеза при расчетах адиабатической температуры горения системы. Он включает в себя банк данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для новых соединений и включения их в банк и программу для расчета характеристик равновесия. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Алгоритм минимизации термодинамического потенциала основан на методе градиентного спуска. Следует отметить, что термодинамическим параметром решаемой задачи может быть только величина объема или суммарного давления всех газообразных компонентов системы.

3.1 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Основным условием для определения температуры горения является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{\text{ад}}$. Это означает, что всё

выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения.

Исходным при расчете служило уравнение [129], полученное на основании закона сохранения энергии и закона Гесса:

$$\sum_{i=1}^n \int_{T_k=T_0}^{T_z=T_{ad}} n_i C_{P_i}^{\circ KOH}(T) dT = Q_P + \sum_{i=1}^n \Delta H_{\phi ni}^{KOH}, \quad (3.6)$$

где $\sum_{i=1}^n \int_{T_k=T_0}^{T_z=T_{ad}} n_i C_{P_i}^{\circ KOH}(T) dT$ – изменение энтальпии i -го конечного продукта в интервале температур T_k-T_{Γ} ; $C_{P_i}^{\circ KOH}$ – теплоемкость i -го конечного продукта в интервале температур T_k-T_{Γ} ; $\sum_{i=1}^n \Delta H_{\phi ni}^{KOH}$ – сумма теплот превращений i -го конечного продукта в интервале температур T_k-T_{Γ} ; Q_P – теплота горения при температуре T_{Γ} . Решение приведенного уравнения относительно $T_{ад}$ является основной расчетной формулой для нахождения адиабатической температуры горения [129]:

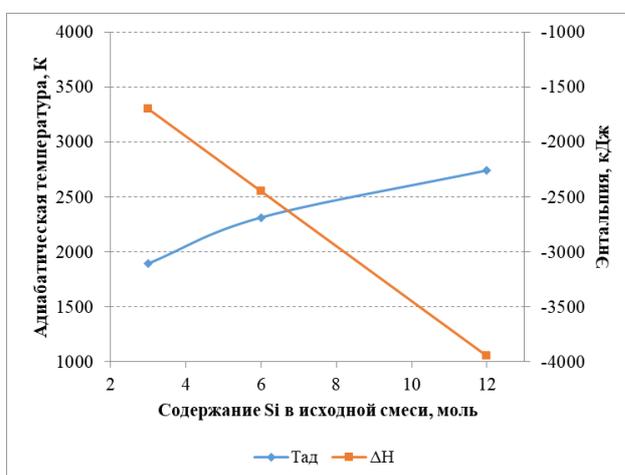
$$T_{ad} = T_{пл} - \frac{\Delta H_{298}^{\circ} + \sum_{i=1}^n \Delta H_i^{KOH} + \sum_{i=1}^n \Delta H_{\phi ni}^{KOH}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{P_i}^{\circ KOH}}, \quad (3.7)$$

где $T_{ад}$ – адиабатическая температура горения; $T_{пл}$ – температура плавления (фазового превращения) самого тугоплавкого продукта; ΔH_{298}° – тепловой эффект реакции в стандартных условиях; находится как разность теплот образования конечных и исходных веществ по закону Гесса. Исходные данные для термодинамических расчетов были взяты из справочной литературы [57-61, 130-132]. В результате термодинамического анализа строилась зависимость максимальных адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов синтеза от соотношения компонентов в системе. После чего можно говорить о целесообразности выбора той или иной системы СВС-Аз. Результаты термодинамических расчетов горения системы « $xSi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-yC$ » представлены на рисунке 3.1 и в таблице 3.1, системы « $xSi-NaN_3-Na_2SiF_6-yC$ » представлены на рисунке 3.2 и в таблице

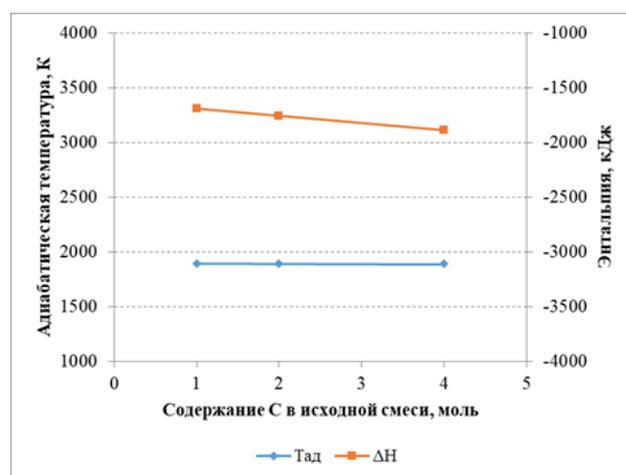
3.2, системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » представлены на рисунке 3.3 и в таблице 3.3.

Таблица 3.1 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ »

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль						ΔH , кДж
		$\text{H}_2\text{Г}$	$\text{N}_2\text{Г}$	NaFГ	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{NaF}_{\text{Ж}}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{ТВ}$	
$3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$	1894	4,00	8,00	0,05	1,00	5,95	1,00	-1692
$4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	1893	4,00	8,00	0,05	2,00	5,95	1,00	-1758
$6\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$	1891	4,00	8,00	0,05	4,00	5,95	1,00	-1890
$6\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$	2313	4,00	6,00	0,55	1,00	5,45	2,00	-2442
$12\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$	2741	4,00	2,00	3,00	1,00	3,00	4,00	-3942



а)

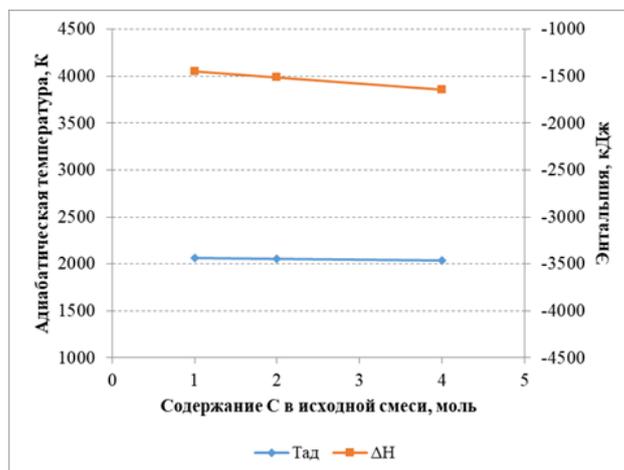
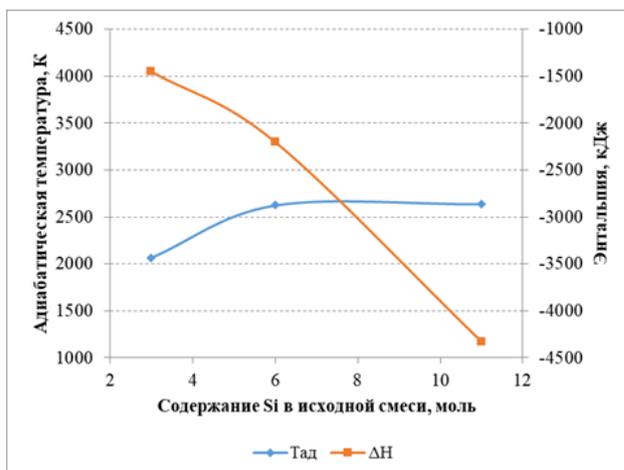


б)

Рисунок 3.1 – Зависимость адiabатической температуры и энтальпии горения смеси « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » от содержания кремния (а) и углерода (б)

Таблица 3.2 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ »

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль					ΔH , кДж
		$\text{N}_2\text{Г}$	NaFГ	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{NaF}_{\text{Ж}}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{ТВ}$	
$3\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$	2068	4,00	0,05	1,00	5,95	1,00	-1448
$4\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	2058	4,00	0,05	2,00	5,95	1,00	-1514
$6\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+4\text{C}$	2039	4,00	0,05	4,00	5,95	1,00	-1646
$6\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$	2626	2,00	0,60	1,00	5,40	2,00	-2198
$11\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$	2640	4,00	1,36	1,00	10,64	4,00	-4330



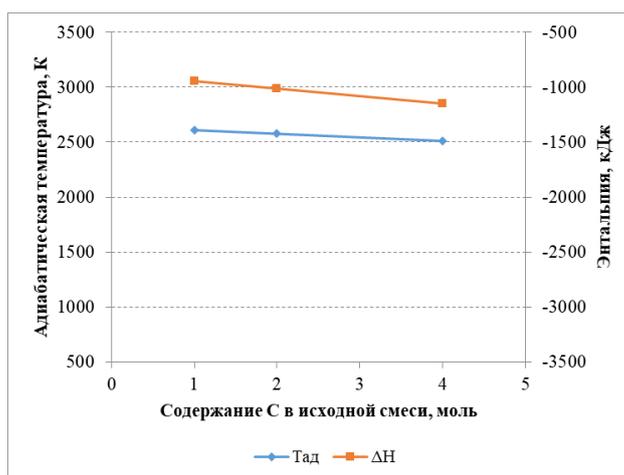
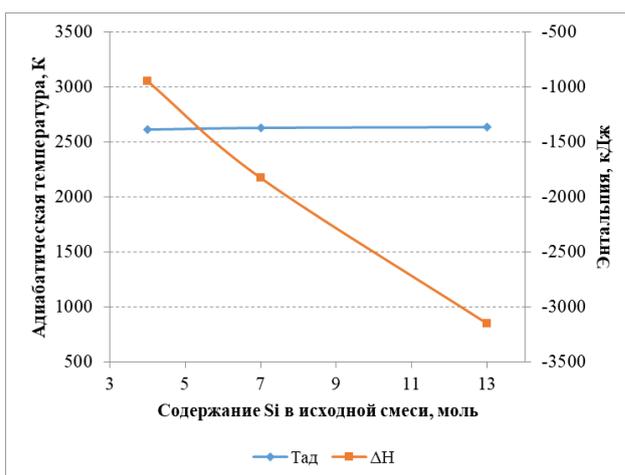
а)

б)

Рисунок 3.2 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « α Si-Na N_3 -Na $_2$ SiF $_6$ - γ C» от содержания кремния (а) и углерода (б)

Таблица 3.3 – Результаты термодинамического анализа горения системы « α Si-Na N_3 -NH $_4$ F- γ C»

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль					ΔH , кДж
		H $_2$ г	NaF $_r$	SiC $_{тв}$	NaF $_{ж}$	Si $_3$ N $_4$ тв	
4Si+Na N_3 +NH $_4$ F+C	2611	2,00	0,37	1,00	0,63	1,00	-947
5Si+Na N_3 +NH $_4$ F+2C	2578	2,00	0,32	2,00	0,68	1,00	-1013
7Si+Na N_3 +NH $_4$ F+4C	2512	2,00	0,26	4,00	0,74	1,00	-1145
7Si+2Na N_3 +2NH $_4$ F+C	2626	4,00	1,16	1,00	0,84	2,00	-1827
13Si+4Na N_3 +4NH $_4$ F+C	2633	8,00	2,83	1,00	1,17	4,00	-3151



а)

б)

Рисунок 3.3 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « α Si-Na N_3 -NH $_4$ F- γ C» от содержания кремния (а) и углерода (б)

Из представленных данных видно, что все системы обладают термодинамическими характеристиками (высокими тепловыми эффектами и

адиабатическими температурами), достаточными для реализации процесса СВС. Отметим, что с увеличением содержания кремния в исходной смеси адиабатическая температура горения повышается, при этом адиабатическая температура незначительно в случае двух первых систем или значительно в случае третьей системы снижается с увеличением содержания углерода. Энтальпия реакции снижается с увеличением содержания кремния и углерода. Продукты горения всех систем, согласно термодинамическому анализу, содержат необходимые нам целевые фазы нитрид кремния (Si_3N_4) и карбид кремния (SiC) в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями.

3.2 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза AlN-SiC

Результаты термодинамических расчетов горения системы « $y\text{Al-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » представлены на рисунке 3.4 и в таблице 3.4, системы « $x\text{Si-yAl-NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.5, системы « $x\text{Si-yAl-NaN}_3-\text{NH}_4\text{F-xC}$ » представлены на рисунке 3.6 и в таблице 3.6.

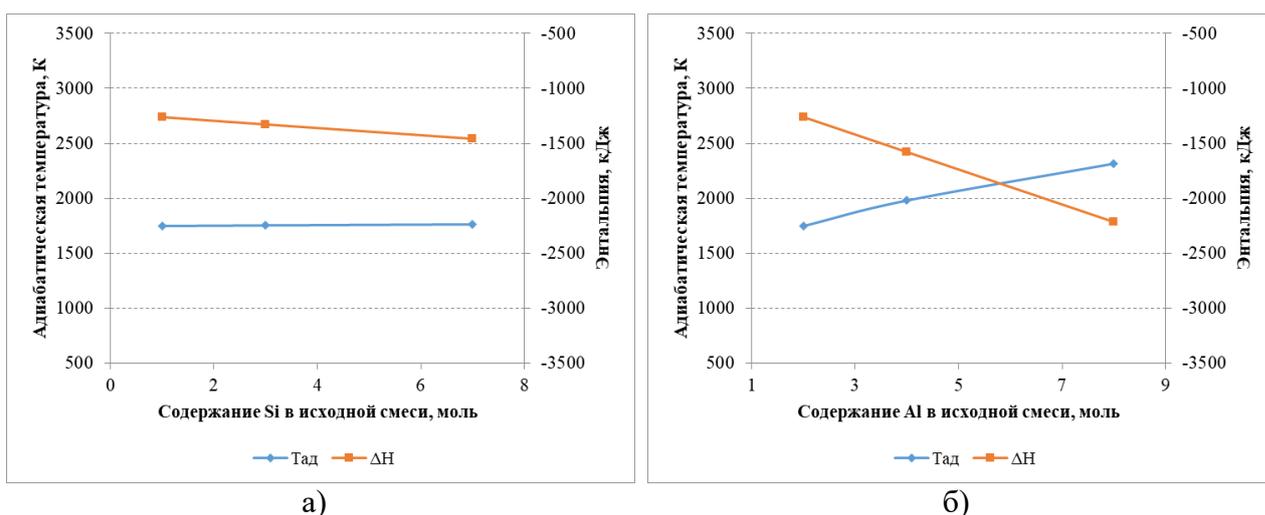
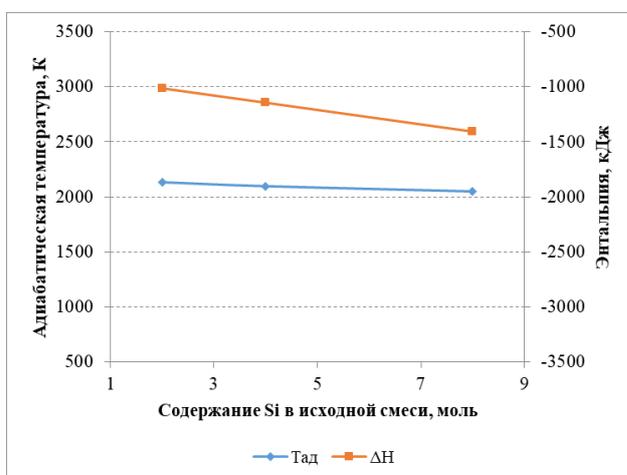


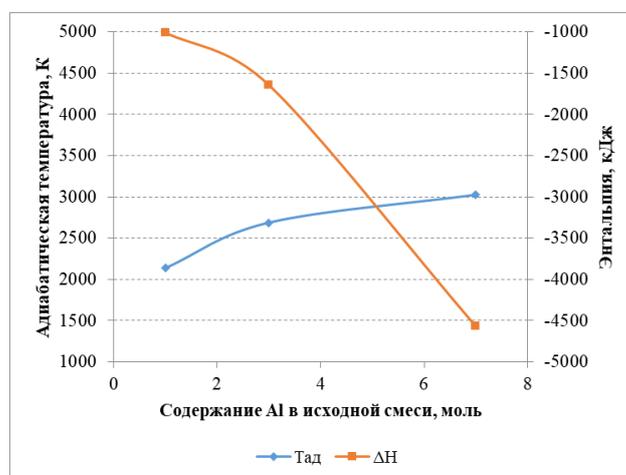
Рисунок 3.4 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « $y\text{Al-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б)

Таблица 3.4 – Результаты термодинамического анализа горения системы
« $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(}x+1\text{)C}$ »

Уравнение	Тад, К	Количество, моль						ΔH , кДж
		$\text{H}_2\text{Г}$	$\text{N}_2\text{Г}$	$\text{NaF}_\text{Г}$	$\text{NaF}_\text{Ж}$	$\text{AlN}_\text{ТВ}$	$\text{SiC}_\text{ТВ}$	
$\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	1750	4,00	9,00	0,03	5,97	2,00	2,00	-1260
$3\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$	1756	4,00	9,00	0,03	5,97	2,00	4,00	-1326
$7\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$	1766	4,00	9,00	0,04	5,96	2,00	8,00	-1456
$\text{Si}+4\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	1982	4,00	8,00	0,16	5,84	4,00	2,00	-1578
$\text{Si}+8\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	2316	4,00	6,00	0,91	5,09	8,00	2,00	-2214



а)



б)

Рисунок 3.5 – Зависимость адiabатической температуры и энтальпии горения смеси « $\text{xSi-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б)

Таблица 3.5 – Результаты термодинамического анализа горения системы
« $\text{xSi-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ »

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль					ΔH , кДж
		$\text{N}_2\text{Г}$	$\text{NaF}_\text{Г}$	$\text{NaF}_\text{Ж}$	$\text{AlN}_\text{ТВ}$	$\text{SiC}_\text{ТВ}$	
$2\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$	2134	3,50	0,11	2,89	2,00	2,00	-1010
$4\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+4\text{C}$	2098	3,50	0,09	2,91	2,00	4,00	-1142
$8\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+8\text{C}$	2049	3,50	0,07	2,93	2,00	8,00	-1407
$2\text{Si}+3\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$	2688	2,50	1,03	1,97	4,00	2,00	-1646
$2\text{Si}+7\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$	3028	0,50	1,55	1,45	8,00	2,00	-4564

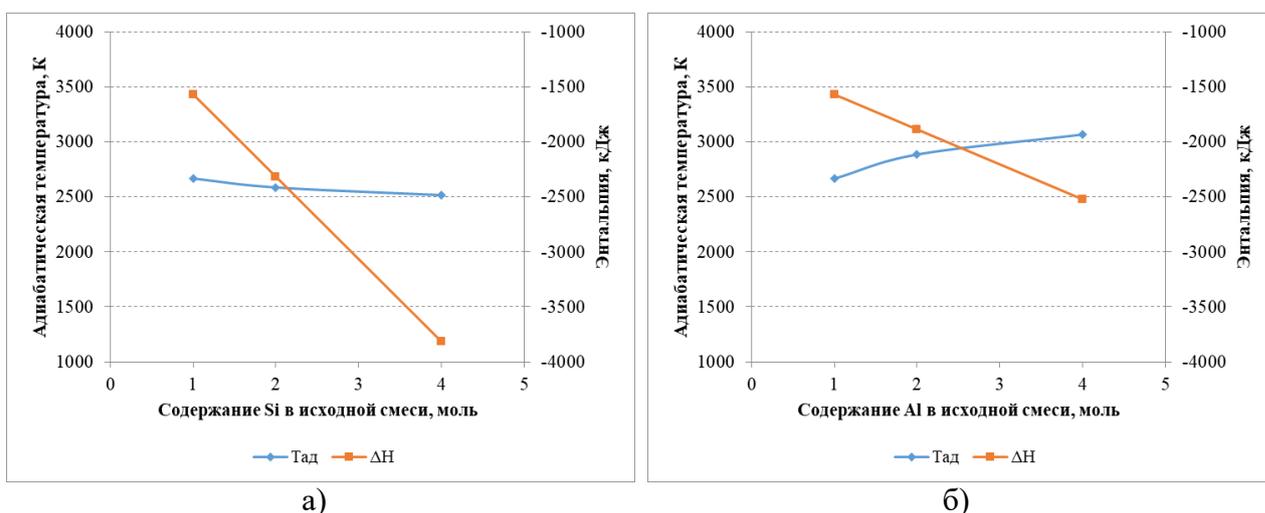


Рисунок 3.6 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б)

Таблица 3.6 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ »

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль						ΔН, кДж
		$\text{H}_2\text{Г}$	$\text{N}_2\text{Г}$	NaFГ	NaFЖ	$\text{AlN}_{\text{ТВ}}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	
$\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$	2666	2,00	1,50	0,99	0,01	1,00	1,00	-1567
$2\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+2\text{C}$	2587	2,00	1,50	0,93	0,07	1,00	2,00	-2317
$4\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+4\text{C}$	2518	2,00	1,50	0,70	0,30	1,00	4,00	-3817
$\text{Si}+2\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$	2885	2,00	1,00	0,99	0,01	2,00	1,00	-1885
$\text{Si}+4\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$	3067	2,00	-	0,98	0,02	4,00	1,00	-2521

Из представленных данных видно, что все системы обладают термодинамическими характеристиками достаточными для реализации процесса СВС. Отметим, что с увеличением содержания алюминия и кремния в исходной смеси адиабатическая температура горения систем повышается, при этом с увеличением содержания углерода адиабатическая температура снижается. Энтальпия реакции снижается с увеличением содержания кремния, углерода и алюминия. Продукты горения всех систем, согласно термодинамическому анализу, содержат необходимые целевые фазы: нитрид алюминия (AlN) и карбид кремния (SiC) в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями.

3.3 Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза TiN-SiC

Результаты термодинамических расчетов горения системы « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ » представлены на рисунке 3.7 и в таблице 3.7, системы « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » представлены на рисунке 3.8 и в таблице 3.8, системы « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » представлены на рисунке 3.9 и в таблице 3.9.

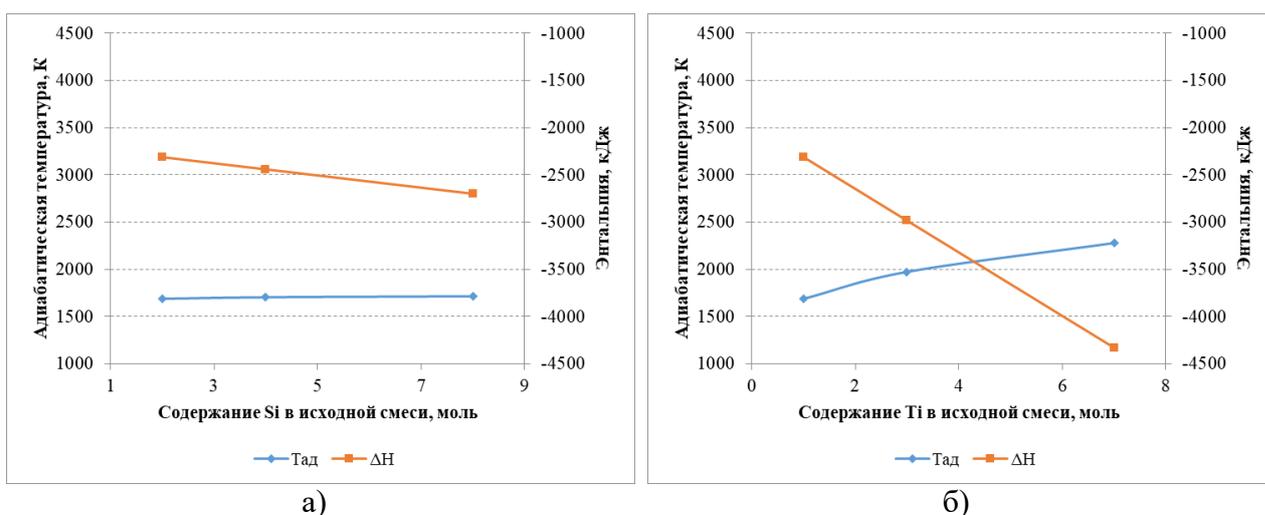
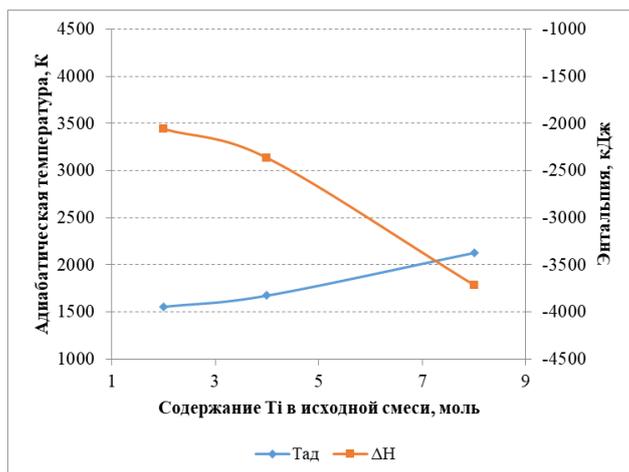
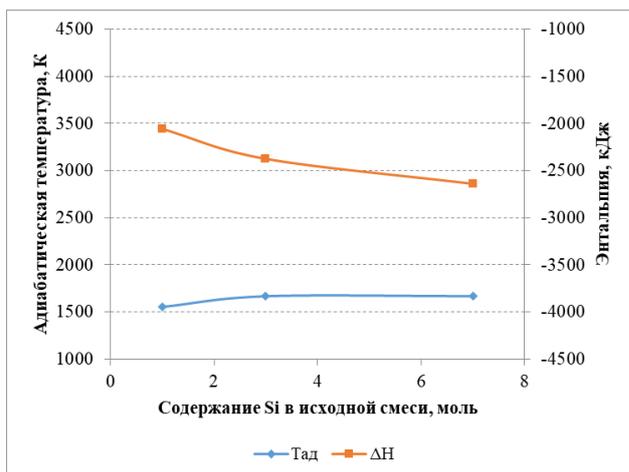


Рисунок 3.7 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ » от содержания кремния (а) и титана (б)

Таблица 3.7 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ »

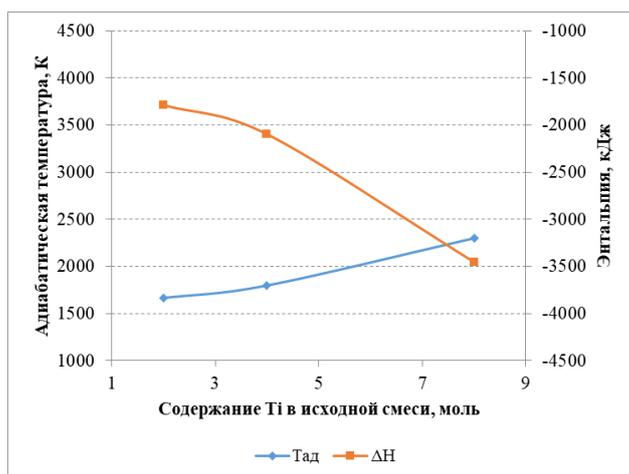
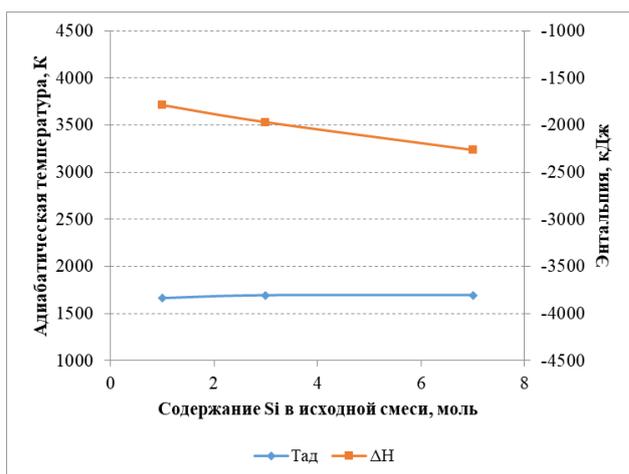
Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль						ΔH , кДж
		$\text{H}_2\text{Г}$	$\text{N}_2\text{Г}$	NaF_Γ	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{NaF}_{\text{Ж}}$	$\text{TiN}_{\text{ТВ}}$	
$2\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}+\text{Ti}$	1691	4,00	9,00	0,77	2,00	5,23	2,00	-2308
$4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+4\text{C}+\text{Ti}$	1704	4,00	9,00	0,70	4,00	5,30	2,00	-2440
$8\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+8\text{C}+\text{Ti}$	1712	4,00	9,00	0,58	8,00	5,42	2,00	-2704
$2\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}+3\text{Ti}$	1974	4,00	8,00	2,06	2,00	3,94	4,00	-2984
$2\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}+7\text{Ti}$	2277	4,00	6,00	5,43	2,00	0,57	8,00	-4336



а) б)
Рисунок 3.8 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « $x\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от содержания кремния (а) и титана (б)

Таблица 3.8 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $x\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ »

Состав исходной смеси	T _{ад} , К	Количество, моль						ΔН, кДж
		H _{2г}	N _{2г}	NaF _г	SiC _{тв}	NaF _ж	TiN _{тв}	
Si+2Ti+6NaN ₃ +(NH ₄) ₂ SiF ₆ +2C	1557	4,00	9,00	0,06	2,00	5,94	2,00	-2057
3Si+2Ti+6NaN ₃ +(NH ₄) ₂ SiF ₆ +4C	1666	4,00	9,00	0,06	4,00	5,94	2,00	-2373
7Si+2Ti+6NaN ₃ +(NH ₄) ₂ SiF ₆ +8C	1667	4,00	9,00	0,06	8,00	5,94	2,00	-2638
Si+4Ti+6NaN ₃ +(NH ₄) ₂ SiF ₆ +2C	1676	4,00	8,00	0,58	2,00	5,42	4,00	-2365
Si+8Ti+6NaN ₃ +(NH ₄) ₂ SiF ₆ +2C	2127	4,00	6,00	3,12	2,00	2,88	8,00	-3718



а) б)
Рисунок 3.9 – Зависимость адиабатической температуры и энтальпии горения смеси « $x\text{Si-yTi-NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от содержания кремния (а) и титана (б)

Таблица 3.9 – Результаты термодинамического анализа горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ »

Состав исходной смеси	Тад, К	Количество, моль					ΔH , кДж
		$\text{N}_2\Gamma$	$\text{NaF}\Gamma$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{NaF}_{\text{Ж}}$	$\text{TiN}_{\text{ТВ}}$	
$\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	1665	5,00	0,06	2,00	5,94	2,00	-1790
$3\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+4\text{C}$	1694	5,00	0,06	4,00	5,94	2,00	-1968
$7\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+8\text{C}$	1695	5,00	0,05	8,00	5,95	2,00	-2260
$\text{Si}+4\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	1799	4,00	0,60	2,00	5,40	4,00	-2098
$\text{Si}+8\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$	2302	2,00	3,04	2,00	2,96	8,00	-3451

Из представленных данных видно, что все системы обладают термодинамическими характеристиками, достаточными для реализации процесса СВС. Показано, что с увеличением содержания Ti и Si в исходной смеси адиабатическая температура горения повышается, при этом с увеличением содержания C адиабатическая температура снижается. Энтальпия реакции снижается с увеличением содержания кремния, углерода и титана. Продукты горения всех систем, согласно термодинамическому анализу, содержат необходимые целевые фазы: нитрид титана (TiN) и карбид кремния (SiC) в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями.

3.4 Выводы

1. В результате проведенных термодинамических расчетов с применением компьютерной программы «Thermo» показано, что для всех составленных уравнений реакций тепловые эффекты и адиабатические температуры достаточны высоки для протекания реакций в режиме горения и образования целевых продуктов – нитридно-карбидных композиций Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями (2.5)-(2.49) и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз.

2. Наличие атомарного азота, активного Al, не имеющего оксидной пленки, Si и Ti, образовавшихся в результате разложения азиды натрия и

галогенидных солей, является предпосылкой положительного результата синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС. При этом реакции образования целевых нитридно-карбидных композиций предположительно протекают в парогазовой фазе.

3. Установлено, что для всех выбранных смесей при 4 МПа давления азота в реакторе наблюдается теоретический выход композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . В выбранных исходных смесях адиабатическая температура горения систем повышается, а энтальпия реакции снижается для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC при увеличении содержания кремния, алюминия и титана соответственно.

4. Установлено, что образование целевых фаз в основных выбранных соотношениях (1:1; 1:2; 1:4; 2:1; 4:1) являются оптимальными для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

5. Результаты термодинамических расчетов необходимо учитывать при исследовании основных закономерностей горения и синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из азидных систем СВС, определении оптимальных условий синтеза и разработке технологического процесса их получения по азидной технологии СВС.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящий раздел основывается на результатах исследований, представленных в работах [133-145]. В разделе содержатся данные о параметрах горения систем для получения порошков нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC и результатах исследования продуктов горения.

4.1 Условия проведения экспериментов

Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром $D = 30$ мм. Высота образцов определялась из выражения: $H = 1,5 \cdot D$. Давление азота в реакторе – 4 МПа. Относительная плотность исходных смесей составляла – 0,4 (насыпная). Образование целевых продуктов по азидной технологии СВС обычно происходит в газовой фазе. Для того чтобы оценить количество газообразных продуктов при протекании СВС-реакции в экспериментах по синтезу целевых композиций фиксировался скачок давления. Газообразные продукты оказывают положительное влияние на процесс синтеза, так они, разрыхляя реакционную смесь, позволяют получать целевые продукты в наноструктурированном состоянии. С другой стороны, возможен унос из образца с исходной смесью газообразными продуктами, как самой смеси, так и конечного продукта синтеза. В связи с этим, в ходе экспериментов проводилось взвешивание полученного продукта горения и сравнение с теоретическим выходом, рассчитанным с помощью программы «Stehio». Известно, что при горении азидных систем СВС, в первую очередь, разложению подвергаются компоненты окислителя (NaN_3). В связи с тем, что реакции в режиме горения могут проходить с неполным превращением, часть металлического натрия может оставаться в свободном виде. В связи с этим в экспериментальной части работы проводились замеры кислотно-щелочного баланса (pH) промывной воды, что свидетельствовало о полноте прохождения той или иной химической реакции.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований влияния соотношения исходных компонентов на температуру (T_T) и скорость (U_T) горения СВС-систем для получения целевых нитридо-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

4.2 Параметры горения при синтезе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Зависимости температуры и скорости горения от соотношения исходных компонентов в системах « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » представлены на рисунках 4.1-4.3. Из представленных графиков видно, что с увеличением содержания Si и C параметры горения (температура и скорость горения) снижаются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При увеличении содержания углерода в системе температуры и скорости горения снижаются.

Результаты исследования данной зависимости в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.5)-(2.9) увеличиваются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 3$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » составляет $1649\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,65\text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.8) $x = 6$ моль температура горения повышается и составляет $1984\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,76\text{ см/с}$. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 12$ моль температура горения – $2458\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,87\text{ см/с}$.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания углерода (y) параметры горения - уравнений уменьшаются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » составляет $1649\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,65\text{ см/с}$. При увеличении содержания C в два раза по сравнению с исходной смесью,

$y = 2$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ » составляет $1610\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,63\text{ см/с}$. При увеличении содержания C в 4 раз по сравнению с исходной смесью, $y = 4$ моль температура горения уменьшается до $1543\text{ }^\circ\text{C}$, скорость уменьшается незначительно до $0,62\text{ см/с}$.

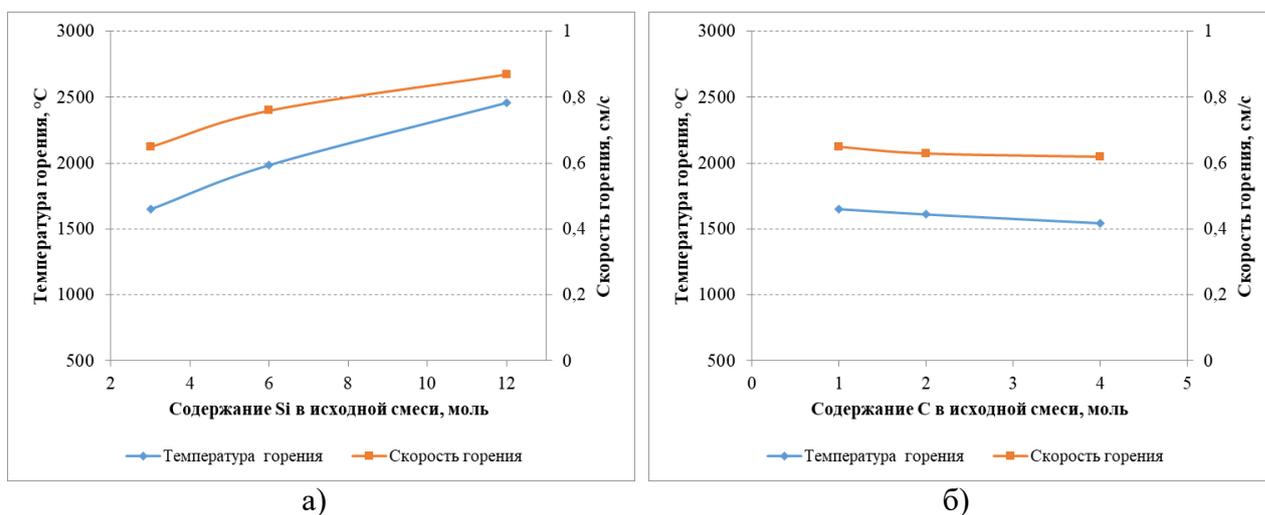


Рисунок 4.1 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ » от содержания кремния (а) и углерода (б) в исходной смеси

Результаты исследования данной зависимости в системе « $x\text{Si-NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ » показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.10)-(2.14) увеличиваются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 3$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ » составляет $1849\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,83\text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.17), $x = 6$ моль температура горения повышается и составляет $2187\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,84\text{ см/с}$. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 11$ моль температура горения – $2251\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,85\text{ см/с}$.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si-NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания углерода (y) параметры горения уравнений уменьшаются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов.

При $y = 1$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » составляет $1849\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,83\text{ см/с}$. При увеличении содержания C в два раза по сравнению с исходной смесью, $y = 2$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » – $1837\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,75\text{ см/с}$. При увеличении содержания углерода в 4 раз по сравнению с исходной смесью, $y = 4$ моль температура горения уменьшается до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, скорость уменьшается незначительно до $0,67\text{ см/с}$.

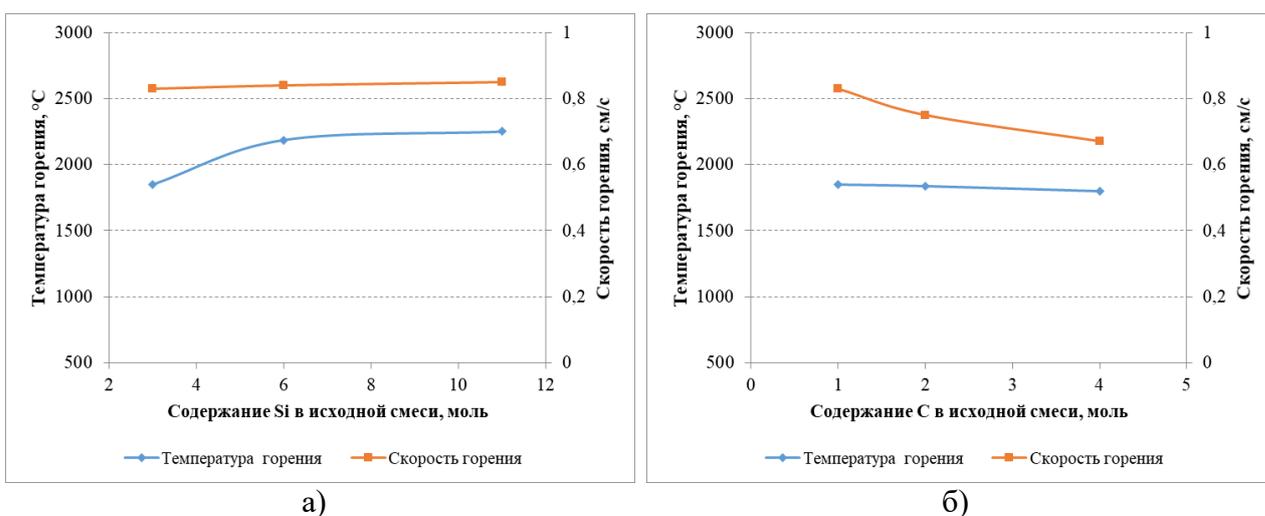


Рисунок 4.2 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » от содержания кремния (а) и углерода (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » показывают, что с увеличением содержания Si температура и скорость горения уравнений (2.15)-(2.19) увеличиваются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 4$ моль температура горения в системе составляет $1955\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,81\text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.18), $x = 7$ моль температура горения повышается и составляет $2203\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,84\text{ см/с}$. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 13$ моль температура горения составляет $2225\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,85\text{ см/с}$.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » от соотношения исходных компонентов показывают,

что с увеличением содержания углерода (y) температура и скорость горения уравнений уменьшаются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура горения в системе « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » составляет $1955\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,81\text{ см/с}$. При увеличении содержания C в два раза по сравнению с исходной смесью, $y = 2$ моль температура горения составляет $1910\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,79\text{ см/с}$. При увеличении содержания C в 4 раз по сравнению с исходной смесью, $y = 4$ моль температура горения уменьшается до $1902\text{ }^\circ\text{C}$, скорость снижается незначительно до $0,76\text{ см/с}$.

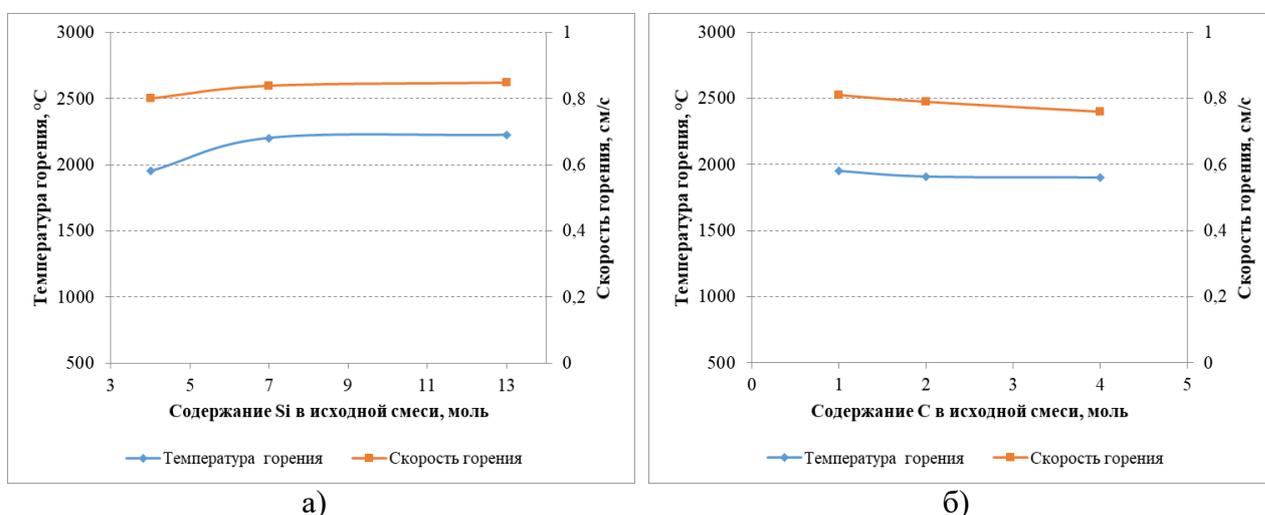


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » от содержания кремния (а) и углерода (б) в исходной смеси

4.3 Параметры горения при синтезе AlN-SiC

Зависимости температуры и скорости горения от соотношения исходных компонентов в системах « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-xC}$ » представлены на рисунках 4.4-4.6. Из представленных графиков видно, что с увеличением содержания Si и C параметры горения (температура и скорость горения) снижаются, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При увеличении содержания Ti в системе параметры синтеза повышаются.

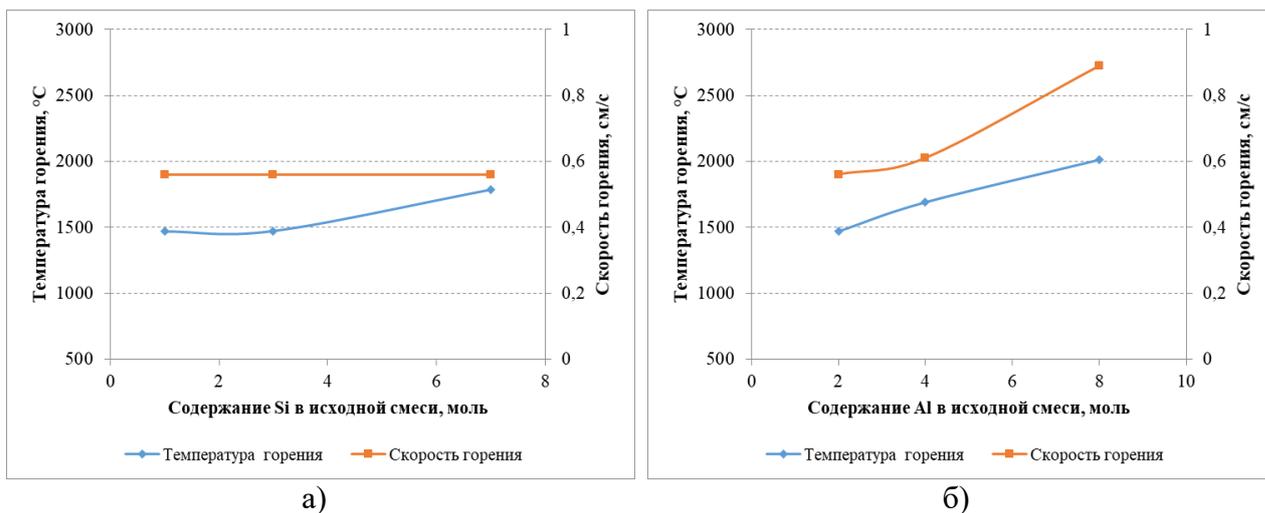


Рисунок 4.4 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(}x+1\text{)C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости параметров синтеза в системе « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(}x+1\text{)C}$ » показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.20)-(2.22) увеличиваются незначительно, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль температура горения в системе составляет 1468 °C, скорость горения – 0,56 см/с. При увеличении содержания Si в три раза по сравнению с исходной смесью (2.20), $x = 3$ моль температура горения повышается незначительно и составляет 1472 °C, скорость горения – 0,56 см/с. При дальнейшем увеличении содержания Si в семь раз по сравнению с исходной смесью, $x = 7$ моль температура горения – 1788 °C, скорость горения – 0,56 см/с.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $y\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(}x+1\text{)C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Al (y) температура и скорость горения уравнений (2.20), (2.23), (2.24) возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 2$ моль температура горения в системе составляет 1468 °C, скорость горения – 0,56 см/с. При увеличении содержания Al в два раза по сравнению с исходной смесью, $y = 4$ моль температура горения – 1690 °C, скорость горения – 0,61 см/с. При увеличении содержания Al в 4 раза по сравнению с исходной смесью,

$y = 8$ моль температура горения повышается до $2015\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость возрастает до $0,89\text{ см/с}$.

Результаты исследования горения в системе « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.25)-(2.29) увеличиваются незначительно, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 2$ моль температура горения в системе « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » составляет $1842\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,72\text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.28), $x = 4$ моль температура горения повышается незначительно и составляет $1814\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,71\text{ см/с}$. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 8$ моль температура горения – $1768\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,70\text{ см/с}$.

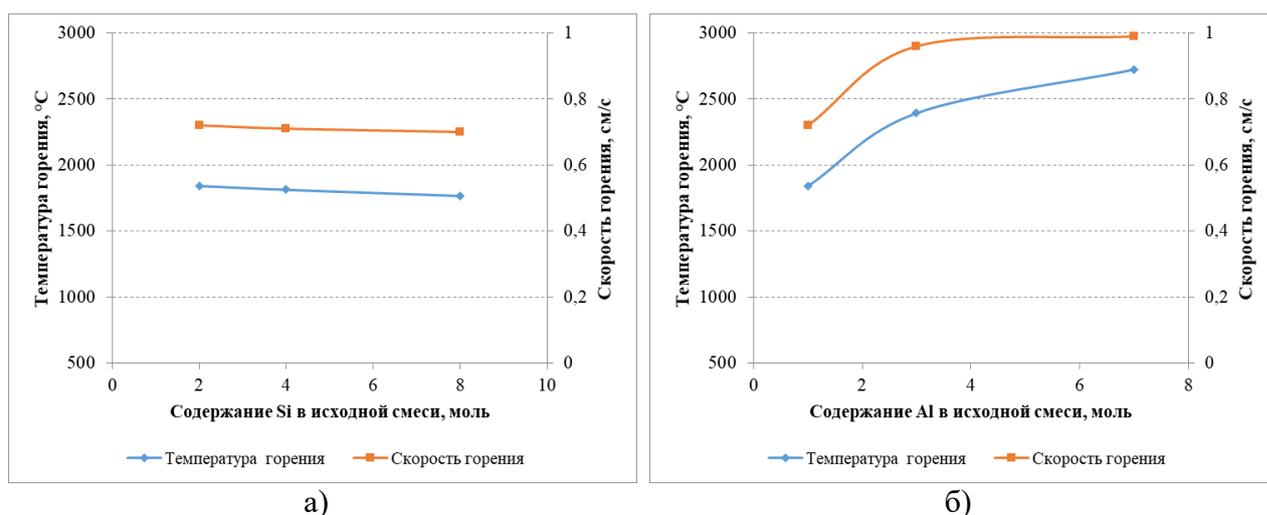


Рисунок 4.5 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Al (y) температура и скорость горения уравнений (2.25), (2.28), (2.29) возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура горения в системе « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ » составляет $1842\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,72\text{ см/с}$. При увеличении содержания Al в три раза по сравнению с исходной смесью,

$y = 3$ моль температура горения – 2394 °С, скорость горения – 0,96 см/с. При увеличении содержания Al в 7 раз по сравнению с исходной смесью, $y = 7$ моль температура горения повышается до 2723 °С, скорость возрастает до 0,99 см/с.

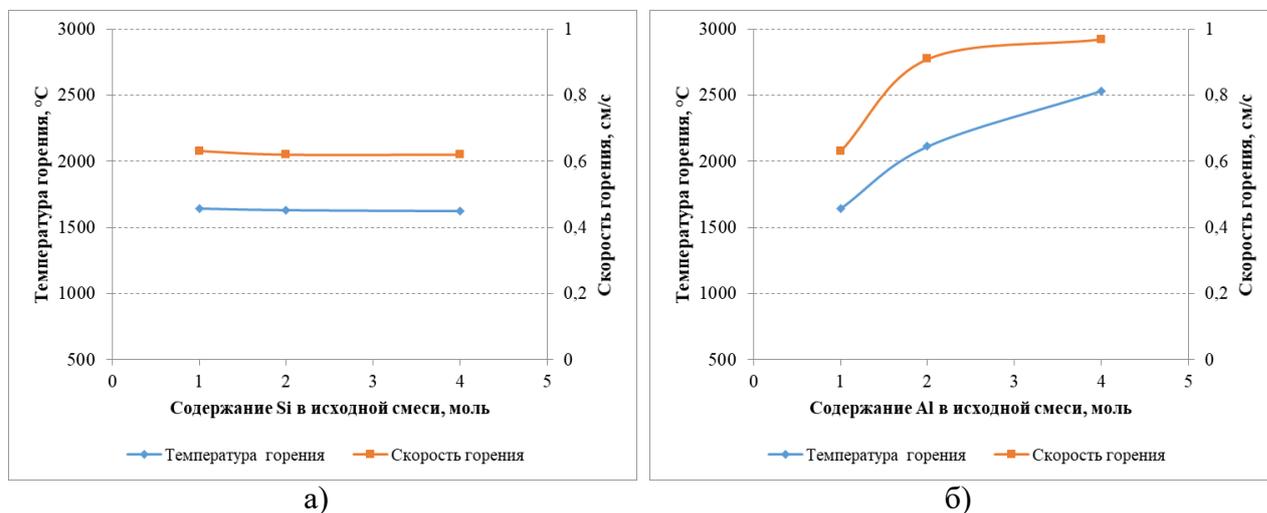


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости в системе « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ » показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.30)-(2.34) увеличиваются незначительно, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль температура горения в системе составляет 1645 °С, скорость горения – 0,63 см/с. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.30), $x = 2$ моль температура горения повышается незначительно и составляет 1632 °С, скорость горения – 0,62 см/с. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 4$ моль температура горения составляет 1624 °С, скорость горения – 0,62 см/с.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Al (y) температура и скорость горения уравнений (2.30), (2.33), (2.34) возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура

горения в системе составляет $1645\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,63\text{ см/с}$. При увеличении содержания Al в два раза по сравнению с исходной смесью, $y = 2$ моль температура горения в системе – $2113\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,91\text{ см/с}$. При увеличении содержания Al в 4 раза по сравнению с исходной смесью, $y = 4$ моль температура горения повышается до $2531\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость возрастает до $0,97\text{ см/с}$.

4.4 Параметры горения при синтезе TiN-SiC

На рисунке 4.7 представлены результаты исследования зависимости параметров горения систем $\langle x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}\rangle$, $\langle x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}\rangle$, $\langle x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}\rangle$ от соотношения исходных компонентов.

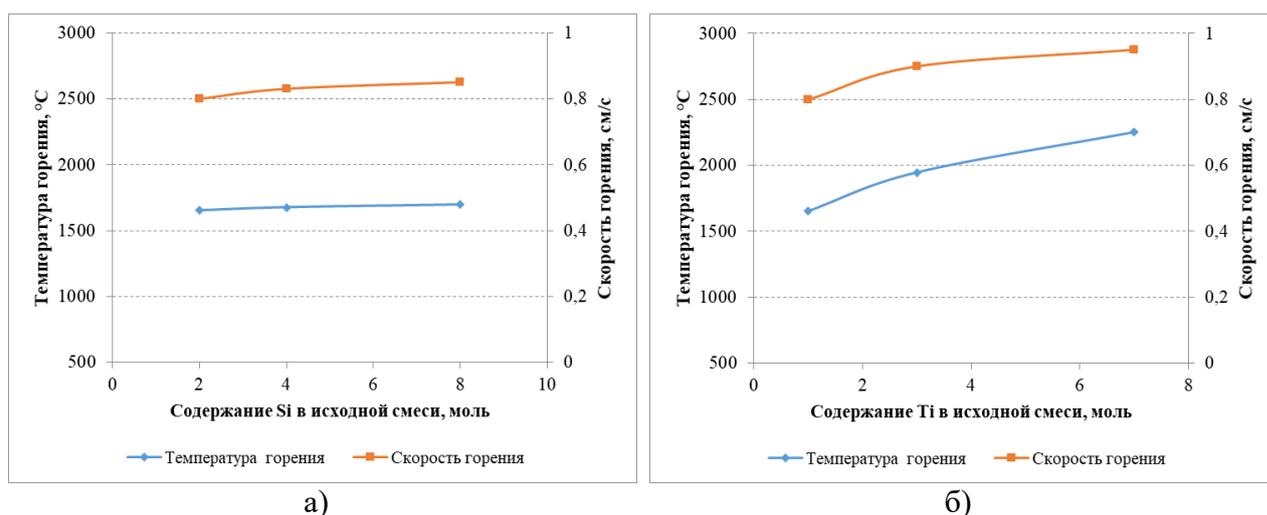


Рисунок 4.7 – Зависимость температуры и скорости горения системы $\langle x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}\rangle$ от содержания кремния (а) и титана (б) в исходной смеси

Результаты исследования процесса горения в системе $\langle x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-xC}\rangle$ показывают, что с увеличением содержания Si параметры горения уравнений (2.35)-(2.39) увеличиваются незначительно, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 2$ моль температура горения составляет $1653\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость горения – $0,80\text{ см/с}$. При увеличении содержания Si в два раза по сравнению с исходной смесью (2.35), $x = 4$ моль температура горения повышается незначительно и составляет

1677 °С, скорость горения – 0,83 см/с. При дальнейшем увеличении содержания Si в четыре раза по сравнению с исходной смесью, $x = 8$ моль температура горения составляет 1698 °С, скорость горения – 0,85 см/с.

Результаты исследования зависимости параметров горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Ti (y) температура и скорость горения уравнений (2.35), (2.38), (2.39) возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 1$ моль температура горения составляет 1653 °С, скорость горения – 0,80 см/с. При увеличении содержания Ti в три раза по сравнению с исходной смесью, $y = 3$ моль температура горения – 1946 °С, скорость горения – 0,9 см/с. При увеличении содержания Ti в 7 раз по сравнению с исходной смесью, $y = 7$ моль температура горения повышается до 2251 °С, скорость – до 0,95 см/с.

На рисунке 4.8 представлены результаты исследования зависимости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов.

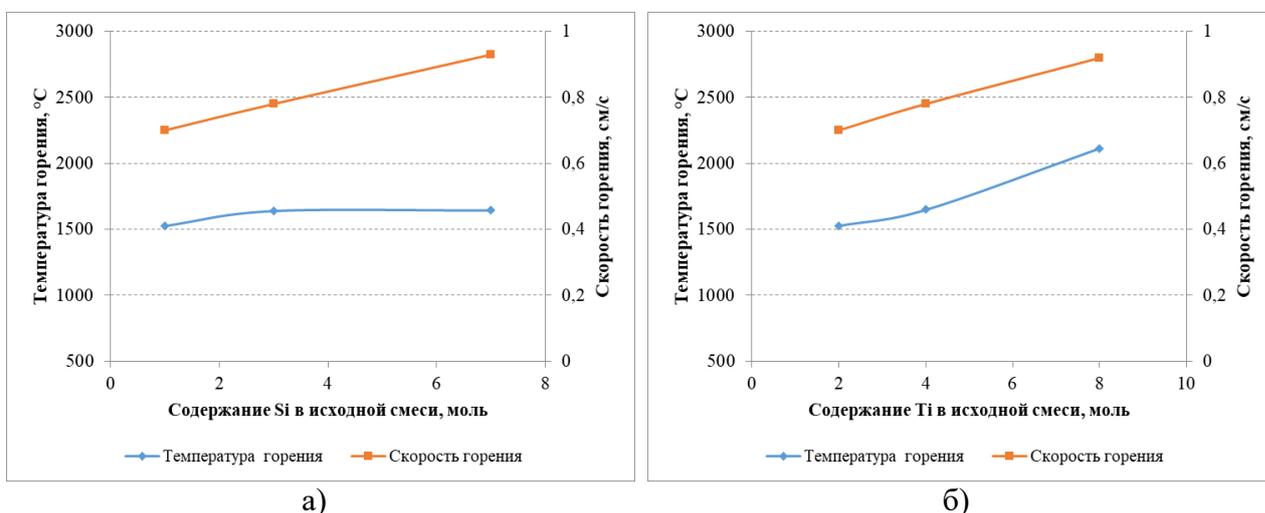


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от содержания кремния (а) и титана (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости параметров горения смесей (2.40)-(2.44) системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Si (x)

температура и скорость горения незначительно возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль температура горения составляет 1528°C , скорость горения – $0,70$ см/с. При увеличении содержания Si до $x = 3$ моль температура горения возрастает до 1641°C , скорость горения – до $0,78$ см/с. При дальнейшем увеличении содержания Si до $x = 7$ моль температура повышается до 1646°C , скорость горения составляет – $0,93$ см/с.

Результаты исследования зависимости параметров горения смесей (2.40), (2.43), (2.44) системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Ti (y) температура и скорость горения возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 2$ моль температура горения составляет 1528°C , скорость горения – $0,70$ см/с. При увеличении содержания Ti в два раза до $y = 4$ моль температура горения возрастает до 1649°C , скорость горения – до $0,78$ см/с. При увеличении содержания Ti в четыре раза до $y = 7$ моль температура повышается до 2112°C , скорость горения составляет – $0,92$ см/с.

На рисунке 4.9 представлены результаты исследования зависимости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов. Результаты исследования зависимости параметров горения смесей (2.45)-(2.49) системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Si (x) температура и скорость горения незначительно возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $x = 1$ моль температура горения составляет 1634°C , скорость горения – $0,78$ см/с. При увеличении содержания кремния до $x = 3$ моль температура горения возрастает до 1664°C , скорость горения – $0,82$ см/с. При дальнейшем увеличении содержания кремния до $x = 7$ моль температура повышается до 1667°C , скорость горения составляет – $0,82$ см/с.

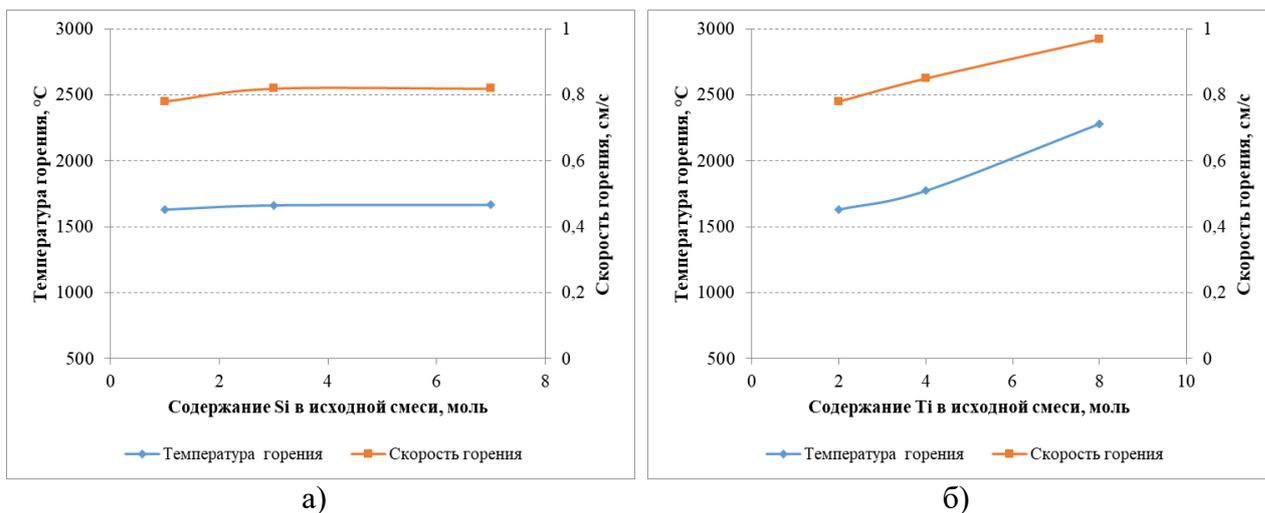


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры и скорости горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от содержания кремния (а) и алюминия (б) в исходной смеси

Результаты исследования зависимости параметров горения смесей (2.45), (2.48), (2.49) системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » от соотношения исходных компонентов показывают, что с увеличением содержания Ti (y) температура и скорость горения возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При $y = 2$ моль температура горения составляет $1634\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,78\text{ см/с}$. При увеличении содержания Ti в два раза до $y = 4$ моль температура горения возрастает до $1776\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,85\text{ см/с}$. При увеличении содержания Ti в четыре раза до $y = 7$ моль температура повышается до $2283\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения – $0,97\text{ см/с}$.

4.5 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC

Исследовали элементный и фазовый составы, микроструктуру и размер частиц синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

4.5.1 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Исследование продуктов горения систем « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ », « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-y\text{C}$ », « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-y\text{C}$ » проводили после операции промывки в дистиллированной воде, то есть после удаления побочного

продукта – фторида натрия. На рисунках 4.10-4.24 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{yC}$ ».

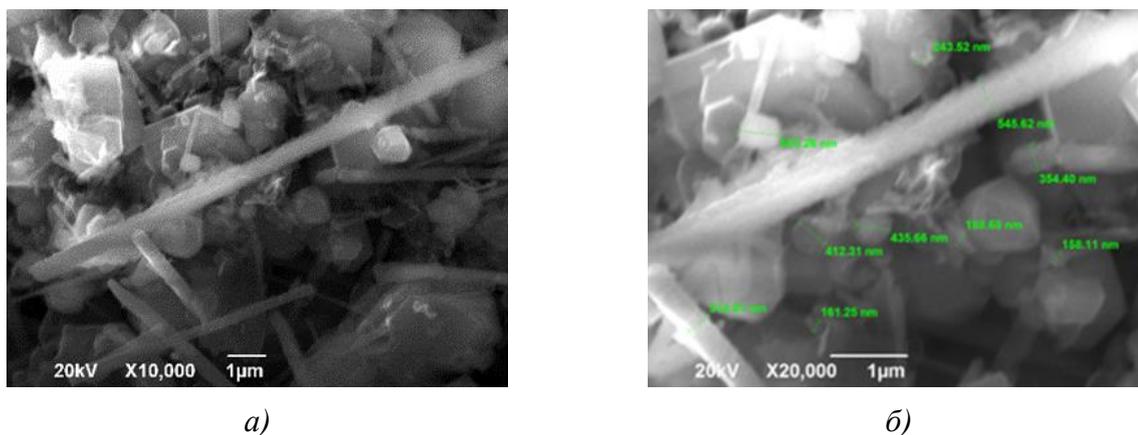


Рисунок 4.10 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$ » при различном увеличении

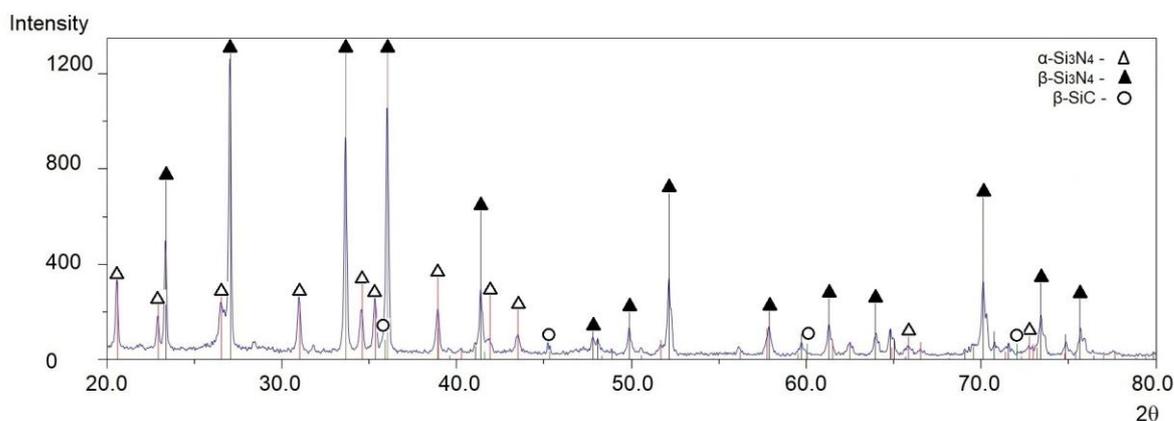
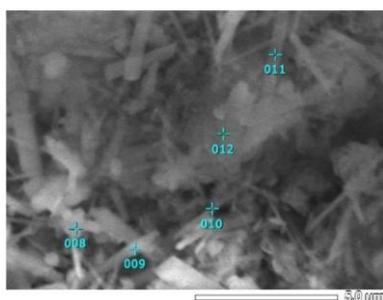


Рисунок 4.11 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
008	25,64	1,06	73,30
009	-	48,97	51,03
010	28,24	2,03	69,73
011	-	46,59	53,41
012	-	35,41	64,59

Рисунок 4.12 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$ »

При исследовании процесса горения системы « $\text{Si-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{C}$ » установлено, что продукты горения шихты « $3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$ » состоят преимущественно из субмикронных частиц равноосной и

волокнистой форм с размером частиц 100-300 нм и волокон диаметром 50-500 нм и длиной до 3 мкм. Результаты РФА с учетом данных энергодисперсионного анализа свидетельствуют об образовании четырех фаз: основной фазы нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4) при значительно большем содержании α -модификации, карбида кремния (SiC), а также незначительного количества свободного кремния (Si) и углерода (C), (здесь и далее указываются в массовых %): α - Si_3N_4 – 57,6 %, β - Si_3N_4 – 22,1 %, SiC – 17,0 %, Si – 1,3 %, C – 2,0 %. Таким образом, синтезирована композиция 79,7 % Si_3N_4 – 17,0 % SiC – 1,3 % Si – 2,0 % C , состав которой немного отличается от ожидаемого теоретического состава (77,8% Si_3N_4 – 22,2% SiC) немного меньшим содержанием карбида кремния и наличием небольших примесей свободного кремния и углерода.

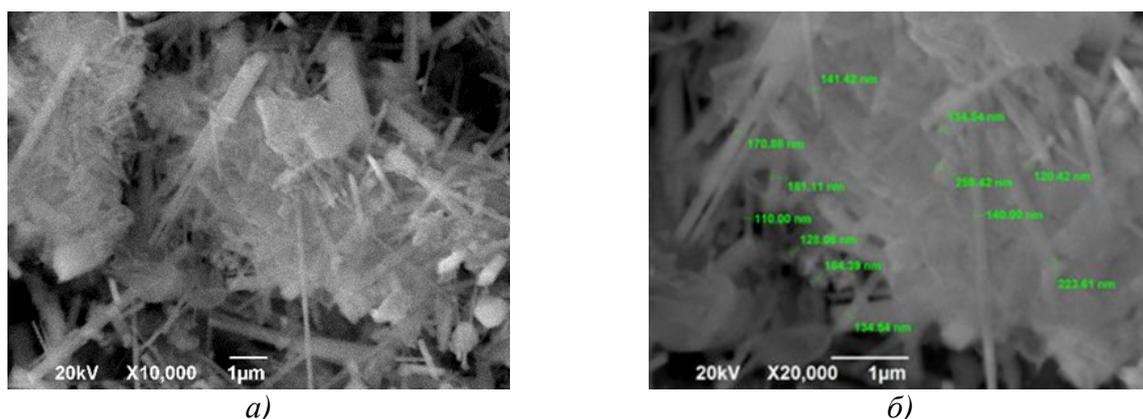


Рисунок 4.13 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

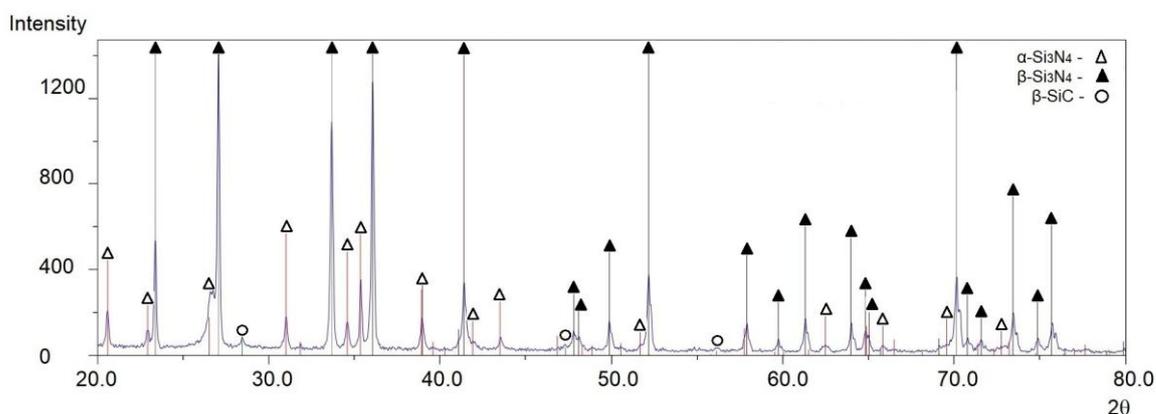
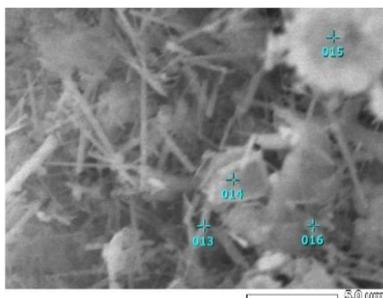


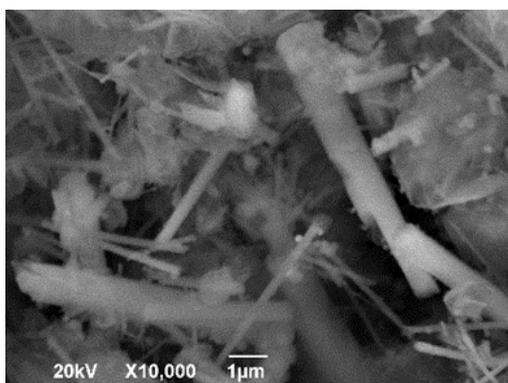
Рисунок 4.14 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



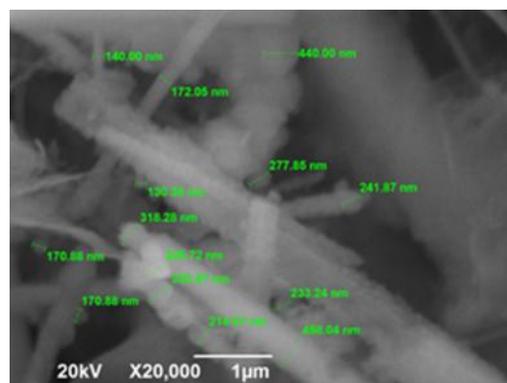
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
013	-	30,98	69,02
014	26,94	2,01	68,05
015	29,53	2,00	68,47
016	-	42,21	57,79

Рисунок 4.15 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

При увеличении содержания кремния и углерода на один моль – шихта « $4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ », продукты горения отличаются от продуктов горения смеси « $3\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{C}$ » и представляют собой преимущественно частицы волокнистой формы диаметром 50-250 нм и длиной – 3 мкм, состоят из четырех фаз, однако наблюдается увеличение содержания карбида кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 50,2 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 17,4 %, SiC – 24,6 %, Si – 3,7 %, C – 4,1 %. В целом состав синтезированной композиции 67,6 % Si_3N_4 – 24,6 % SiC – 3,7 % Si – 4,1 % C отличается от ожидаемого теоретического состава (63,6% Si_3N_4 + 36,4% SiC) большей разницей в содержании карбида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.16 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $6\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ » при различном увеличении

При увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза – шихта « $6\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты горения шихты аналогичны продуктам горения смеси « $4\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ », они представляют собой преимущественно частицы волокнистой формы с диаметром волокон 50-250 нм при их длине до 3 мкм.

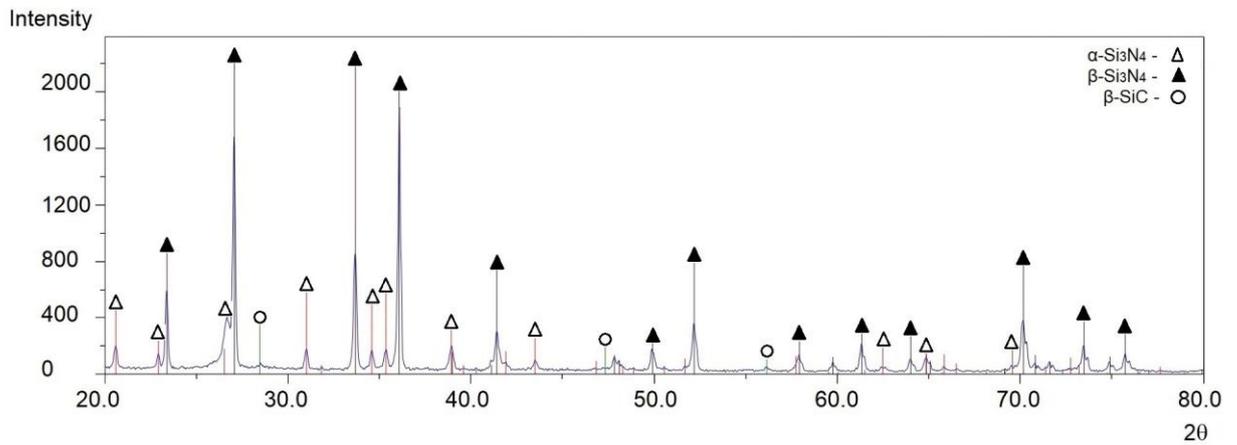
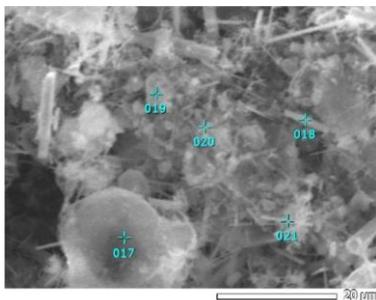


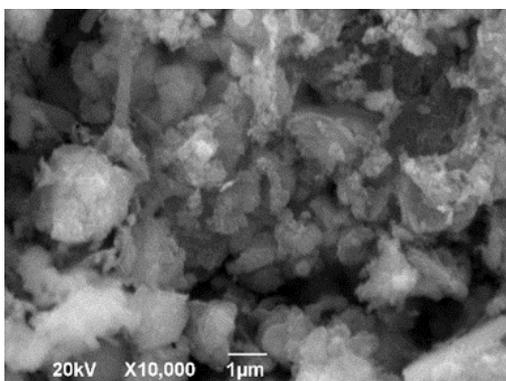
Рисунок 4.17 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+4C»



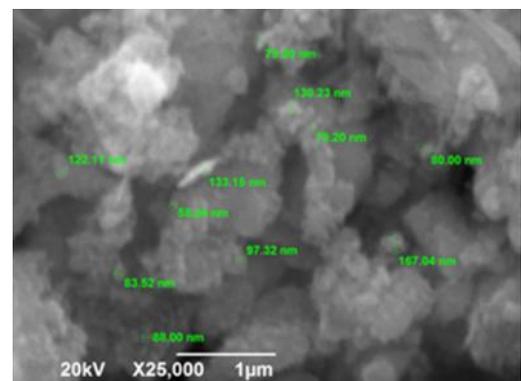
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	O	F	Na	Si
017	23,78	9,50	-	-	-	66,72
018	-	31,60	8,61	4,54	1,42	53,83
019	29,09		-	2,81	3,60	64,50
020	-	38,37	-	3,30	0,90	57,43
021	-	33,13	-	6,06	2,06	58,74

Рисунок 4.18 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+4C»

Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния: α-Si₃N₄ – 33,3 %, β-Si₃N₄ – 27,1 %, SiC – 29,2 %, Si – 5,3 %, C – 5,1 %. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (46,7% Si₃N₄ + 53,3% SiC) в 1,5 раза меньшим содержанием карбида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.19 – Морфология частиц продуктов горения смеси «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» при различном увеличении

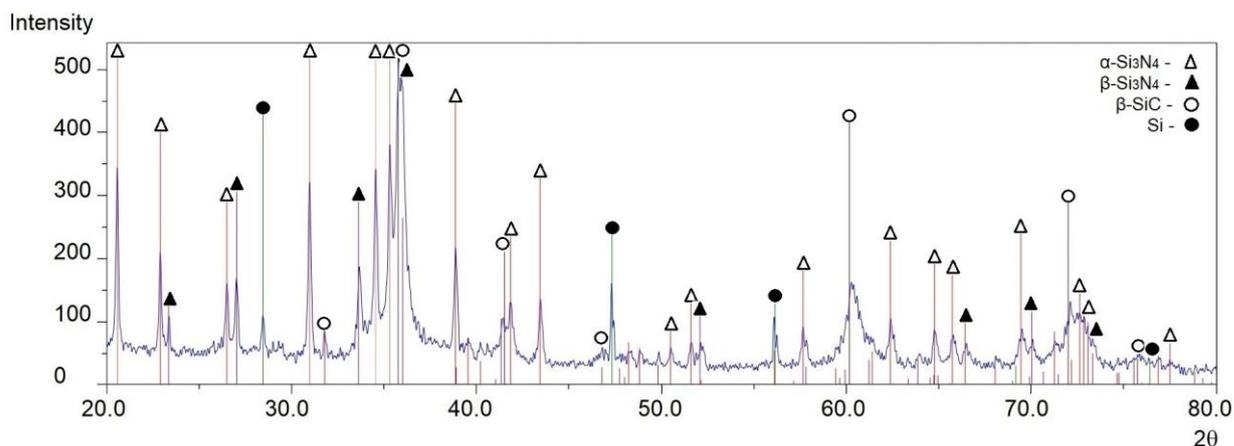
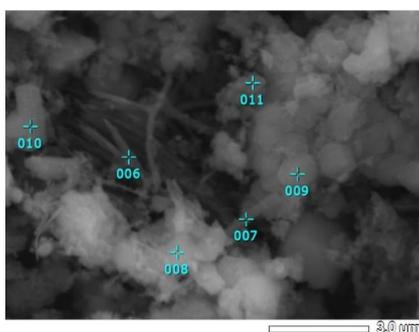


Рисунок 4.20 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
006	47,87	-	52,13
007	31,01	21,29	47,69
008	35,11	27,35	37,54
009	31,73	-	68,27
010	35,90	26,77	37,33
011	32,35	24,75	42,90

Рисунок 4.21 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C»

В результате горения шихты «6Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» с увеличенным в два раза содержанием кремния по сравнению с шихтой «3Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» при том же содержании углерода, образуются характерные для α-Si₃N₄ частицы равноосной и волокнистой форм с размером частиц 100-200 нм и диаметром волокон 50-150 нм при их длине до 3 мкм. Продукты горения состоят из трех фаз: карбид кремния (SiC), нитрид кремния двух модификаций (α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄) при преобладающем содержании β-Si₃N₄, и свободный кремний: α-Si₃N₄ – 16,9 %, β-Si₃N₄ – 72,4 %, SiC – 10,2 %, Si – 0,5 %. Состав синтезированной композиции 89,3% Si₃N₄ – 10,2% SiC – 0,5 % Si отличается незначительно от теоретического состава (87,5% Si₃N₄ + 12,5% SiC).

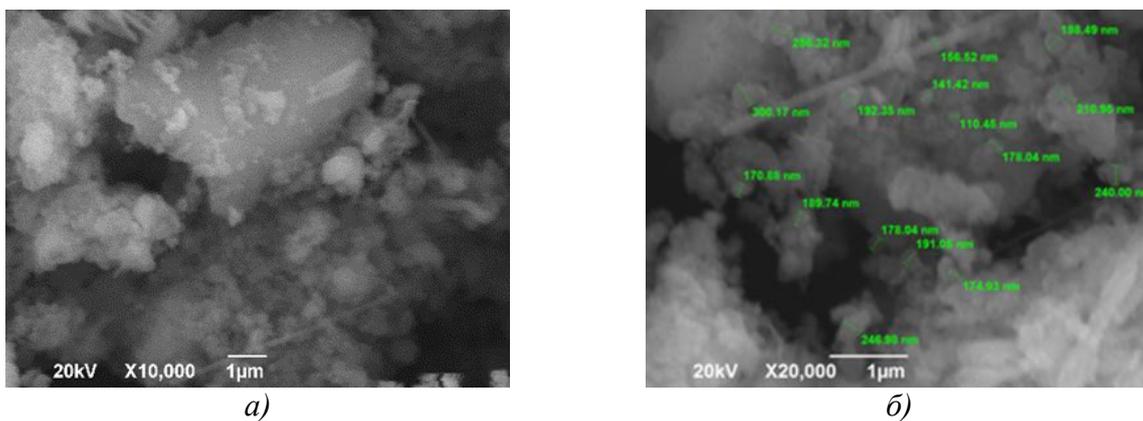


Рисунок 4.22 – Морфология частиц продуктов горения смеси «12Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» при различном увеличении

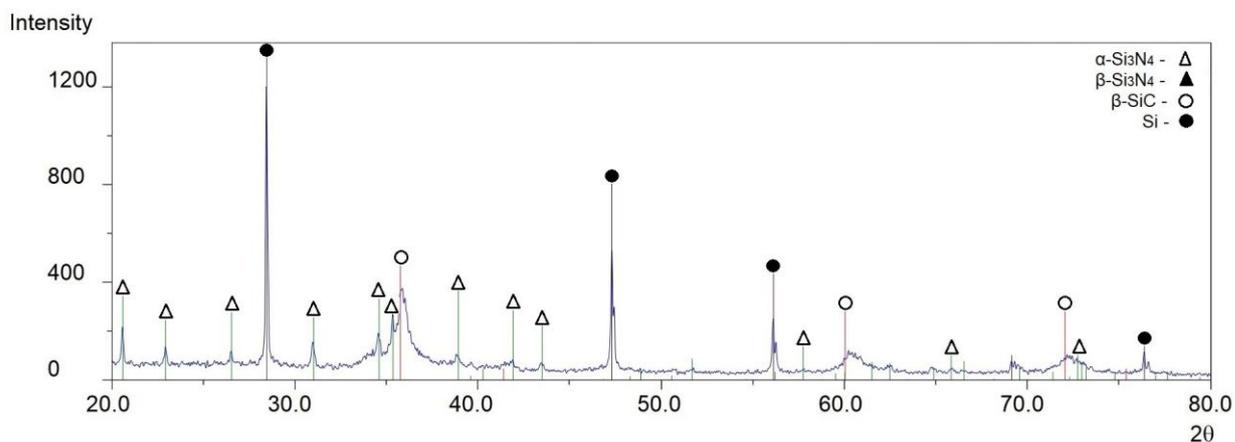
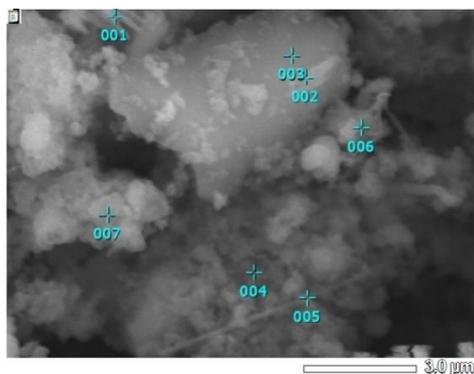


Рисунок 4.23 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «12Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
001	21,52	32,95	45,53
002	36,65	3,71	59,64
003	37,03	0,77	62,20
004	37,55	6,01	56,44
005	6,91	33,55	59,54
006	25,93	7,81	66,27
007	29,38	2,34	65,28

Рисунок 4.24 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «12Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C»

В случае шихты «12Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» с содержанием кремния с увеличенным в четыре раза содержанием кремния по сравнению с шихтой «3Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+C» при том же содержании углерода, продукты горения представляют собой частицы равноосной формы размером 100-250 нм и волокна α-Si₃N₄ диаметром 50-200 нм и длиной до 4 мкм. Здесь состав

синтезированной композиции: α - Si_3N_4 – 15,7 %, β - Si_3N_4 – 80,3 %, SiC – 3,7 %, Si – 0,3 % отличается от теоретического состава (93,3% Si_3N_4 + 6,7% SiC) в два раза меньшим содержанием карбида кремния.

На рисунках 4.25-4.39 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ ».

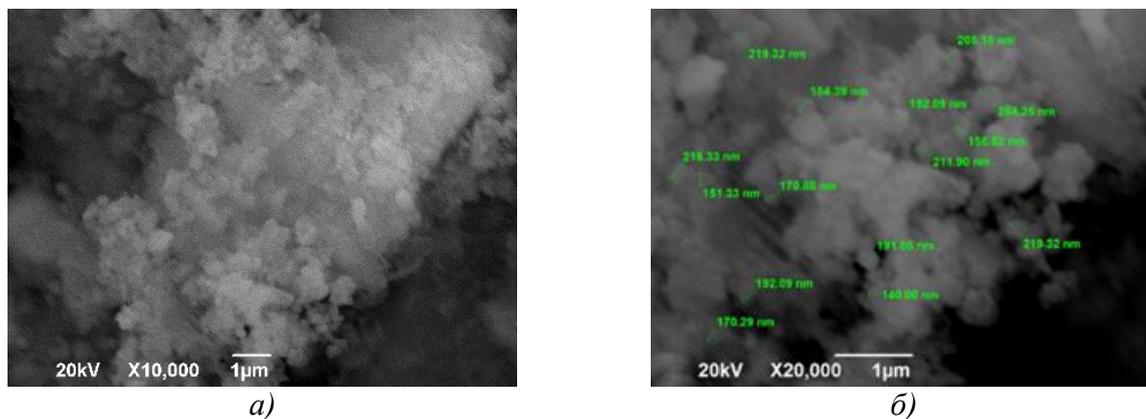


Рисунок 4.25 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $3\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$ » при различном увеличении

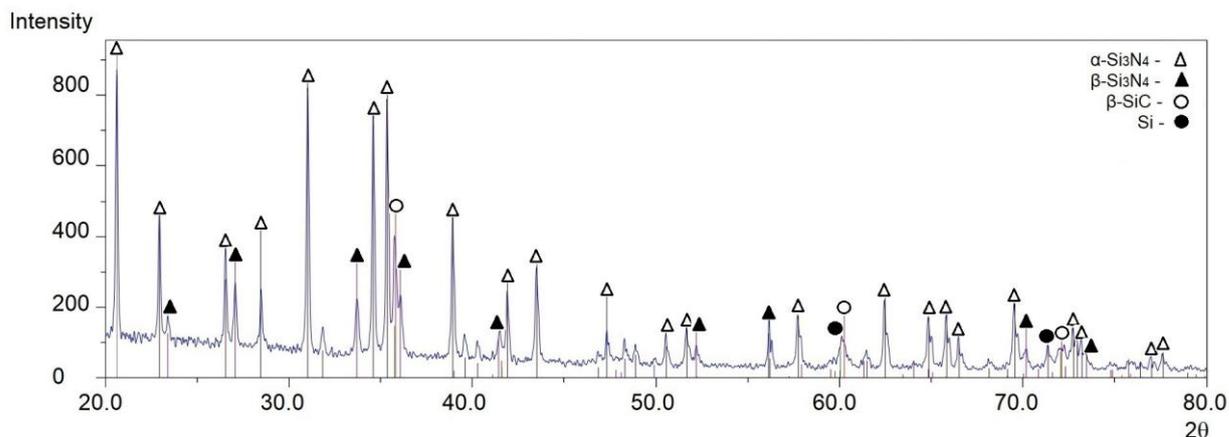
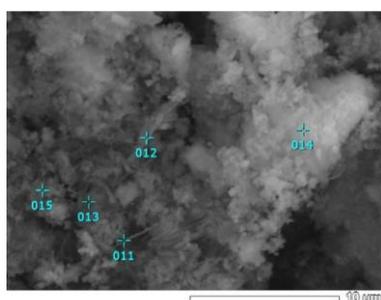


Рисунок 4.26 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $3\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
011		35,85	64,15
012		39,24	60,76
013	36,82	-	63,18
014	33,18	-	66,82
015	36,55	-	63,45

Рисунок 4.27 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $3\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$ »

При горении компонентов системы « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ » установлено, что продукты горения шихты « $3\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+\text{C}$ » состоят

преимущественно из субмикронных частиц равноосной формы с размером 100-250 нм. Результаты РФА показывают образование трех фаз: основной фазы нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4) при значительно большем содержании α -модификации, карбида кремния (SiC), и примеси свободного кремния (здесь и далее указываются в массовых %): α - Si_3N_4 – 79,6 %, β - Si_3N_4 – 7,5 %, SiC – 12,3 %, Si – 0,6 %. Таким образом, синтезирована композиция 87,1% Si_3N_4 – 12,3% SiC – 0.6 % Si , состав которой отличается от ожидаемого теоретического состава (77,8% Si_3N_4 – 22,2%) SiC почти в два раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием небольшой примеси свободного кремния.

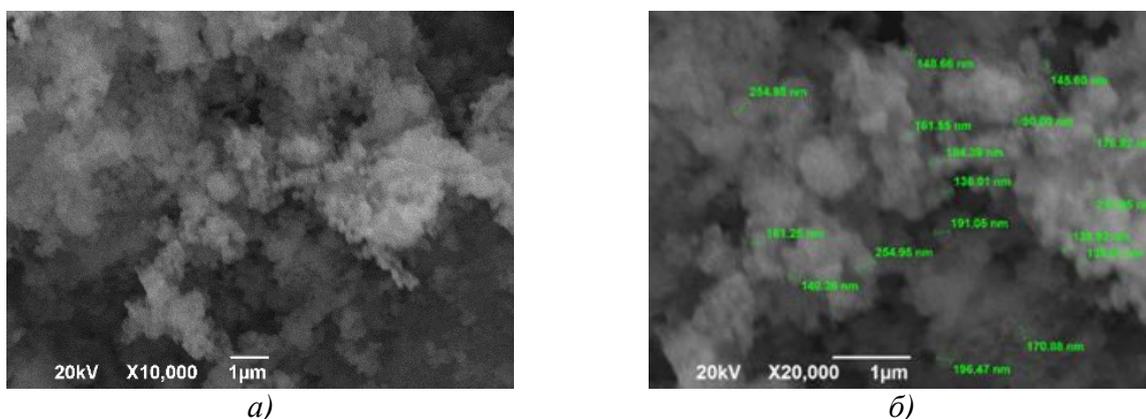


Рисунок 4.28 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $4\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

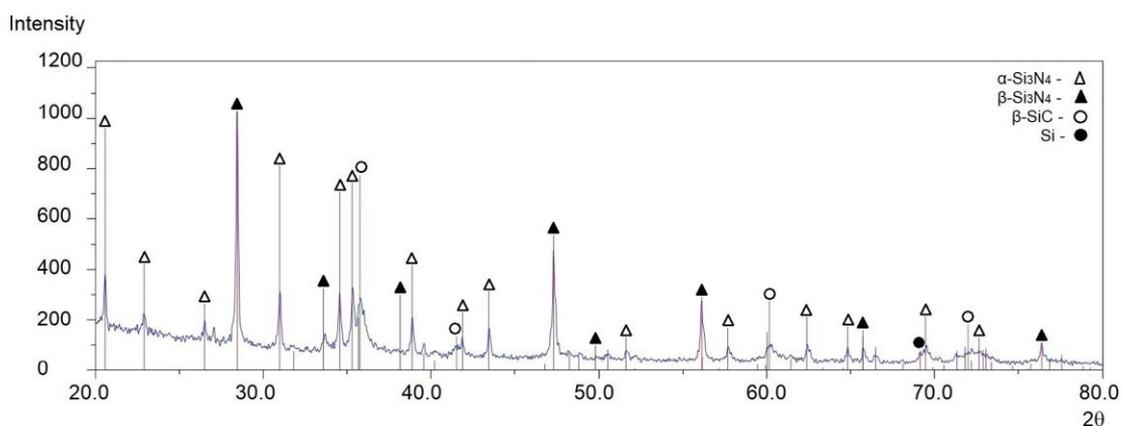
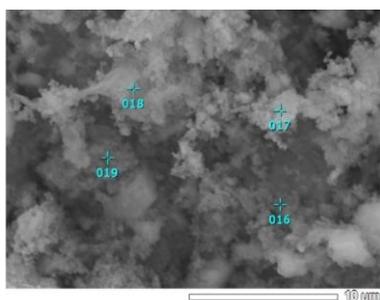


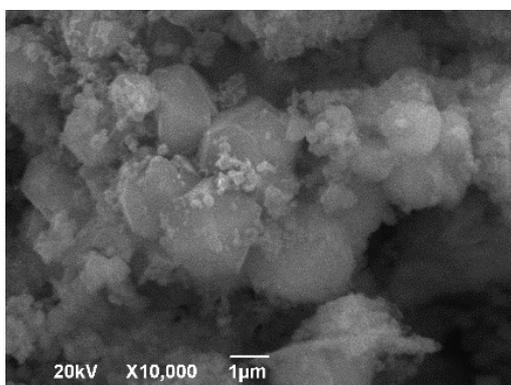
Рисунок 4.29 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $4\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



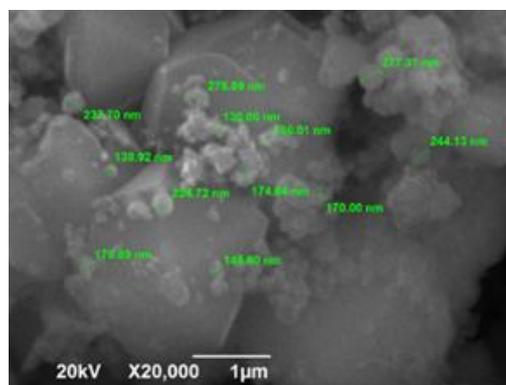
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
016	31,04	4,25	64,71
017	36,39	12,34	51,27
018	35,74	4,91	59,35
019	40,44	4,42	55,14

Рисунок 4.30 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «4Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+2C»

При увеличении содержания кремния и углерода на один моль – шихта «4Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+2C», продукты горения аналогичны продуктам горения смеси «3Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C» и представляют собой частицы равноосной формы с размером 100-250 нм, состоят также из четырех фаз, однако наблюдается увеличение содержания β-модификации нитрида кремния: α-Si₃N₄ – 54,7 %, β-Si₃N₄ – 30,5 %, SiC – 14,1 %, Si – 0,7 %. В целом состав синтезированной композиции 85,% Si₃N₄ – 14,1% SiC– 0,7 % Si отличается от ожидаемого теоретического состава (63,6% Si₃N₄ + 36,4% SiC) еще большей разницей в содержании карбида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.31 – Морфология частиц продуктов горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C» при различном увеличении

При увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза – шихта «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C», продукты горения шихты сильно отличаются, они представляют собой смесь субмикронных частиц размером 150-300 нм с намного более крупными частицами микронных размеров до 5 мкм.

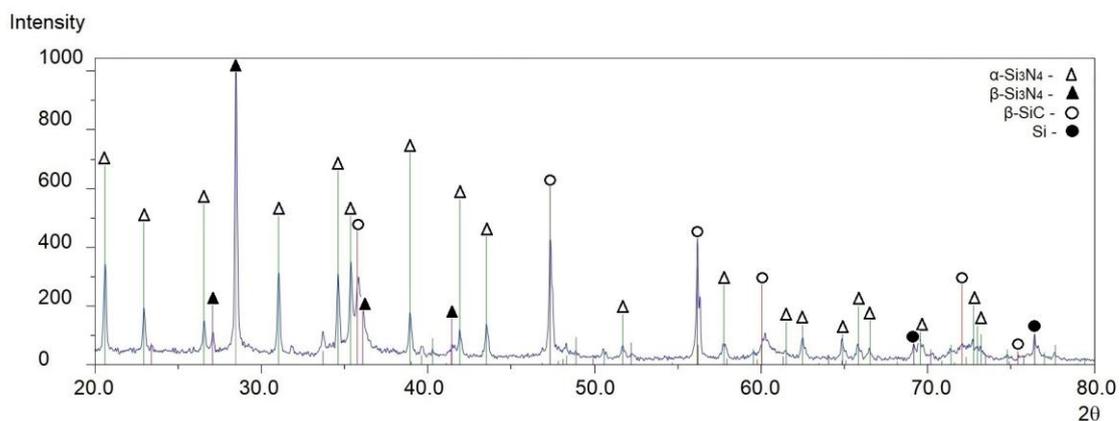
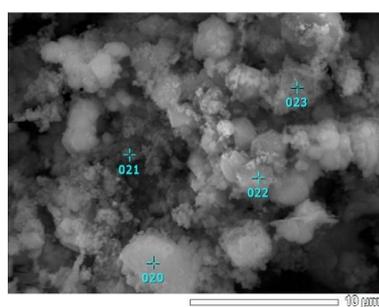


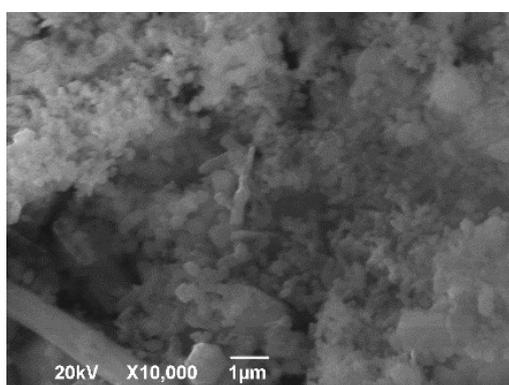
Рисунок 4.32– Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C»



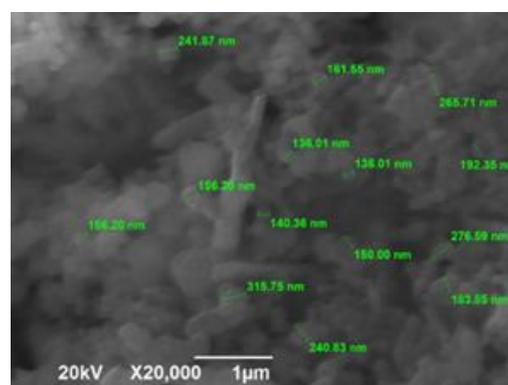
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
020	35,87	-	64,13
021	35,06	-	64,94
022	4,54	32,30	63,16
023	47,62	6,15	46,23

Рисунок 4.33– Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C»

Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния: α-Si₃N₄ – 47,6 %, β-Si₃N₄ – 34,2 %, SiC – 17,3 %, Si – 0,9 %. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (46,7% Si₃N₄ + 53,3% SiC) уже в три раза меньшим содержанием карбида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.34 – Морфология частиц продуктов горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C» при различном увеличении

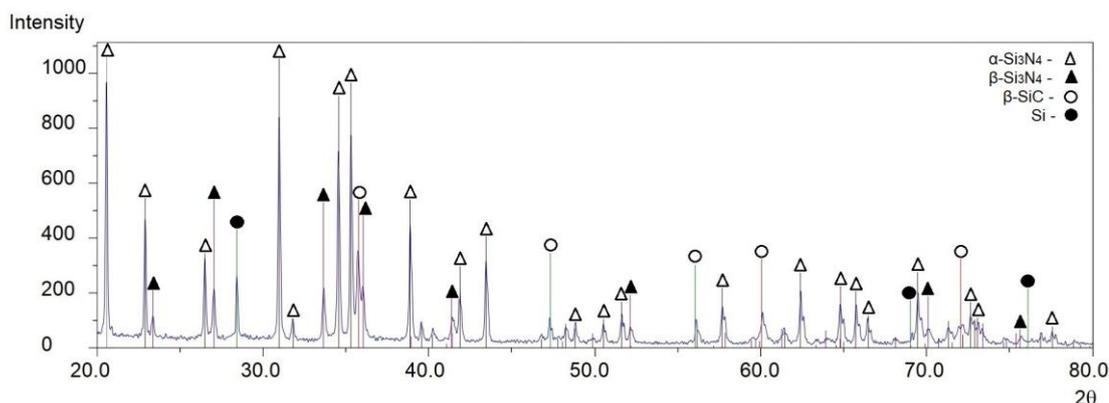
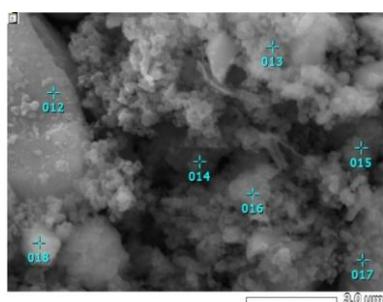


Рисунок 4.35 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
012	33,77	-	66,23
013	23,28	7,9	68,82
014	23,02	5,12	71,85
015	30,42	6,11	63,47
016	26,32	7,43	66,25
017	30,42	-	69,58
018	24,2	4,22	71,58

Рисунок 4.36 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C»

В результате горения шихты «6Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C» с увеличенным в два раза содержанием кремния по сравнению с шихтой «3Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C» при том же содержании углерода, образуются характерные для α-Si₃N₄ частицы равноосной и волокнистой форм с размером частиц 100-300 нм и диаметром волокон 100-250 нм при их длине до 3 мкм. Продукты горения состоят из трех фаз: карбид кремния (SiC), нитрид кремния двух модификаций (α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄) при преобладающем содержании α-Si₃N₄, и свободный кремний: α-Si₃N₄ – 72,3 %, β-Si₃N₄ – 17,8 %, SiC – 9,1 %, Si – 0,8 %. Состав синтезированной композиции 90,1% Si₃N₄ – 9,1% SiC – 0,8 % Si отличается незначительно от теоретического состава (87,5% Si₃N₄ + 12,5% SiC).

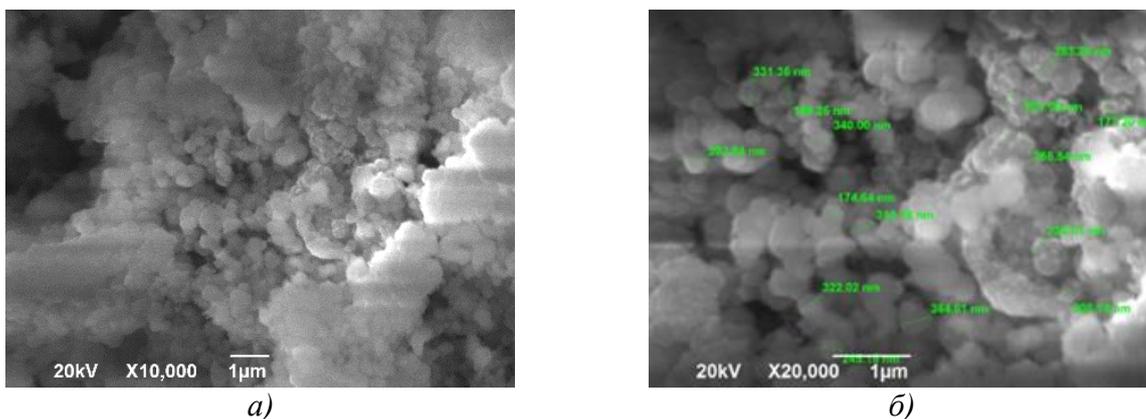


Рисунок 4.37 – Морфология частиц продуктов горения смеси «11Si+8NaN₃+2Na₂SiF₆+C» при различном увеличении

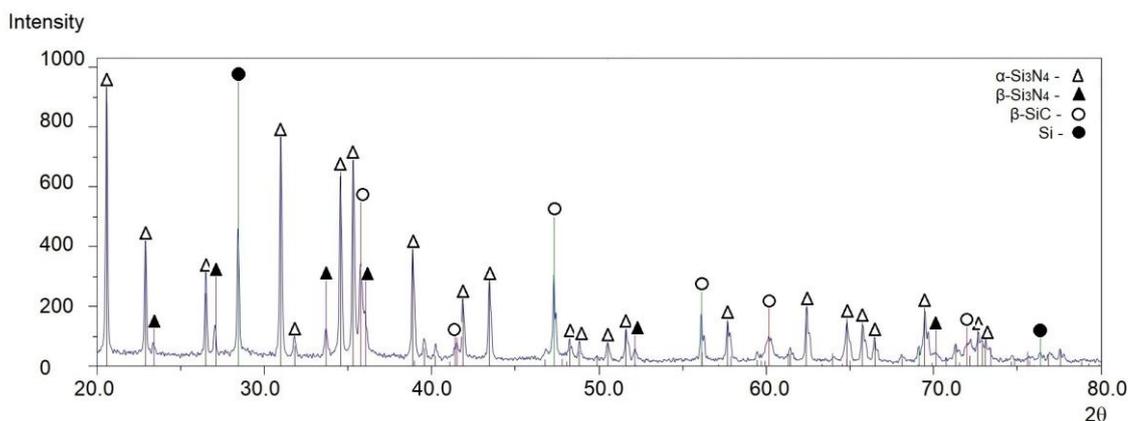
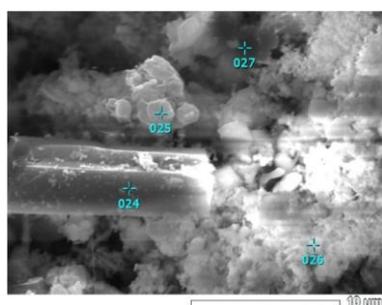


Рисунок 4.38 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «11Si+8NaN₃+2Na₂SiF₆+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
024	-	26,31	73,69
025	27,79	31,30	40,91
026	-	28,42	71,58
027	26,02	-	73,98

Рисунок 4.39 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «11Si+8NaN₃+2Na₂SiF₆+C»

В случае шихты «11Si+8NaN₃+2Na₂SiF₆+C» с намного большим содержанием кремния, азиды натрия и гексафторсиликата натрия по сравнению с шихтой «3Si+4NaN₃+Na₂SiF₆+C» при том же содержании C, продукты горения представляют собой практически полностью волокна α-Si₃N₄ диаметром 50-250 нм и длиной до 5 мкм. Здесь состав синтезированной композиции: α-Si₃N₄ – 78,1 %, β-Si₃N₄ – 13,6 %, SiC – 7,6 %, Si – 0,7 % практически не отличается от теоретического – 93,3% Si₃N₄ + 6,7% SiC.

На рисунках 4.40-4.54 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ ».

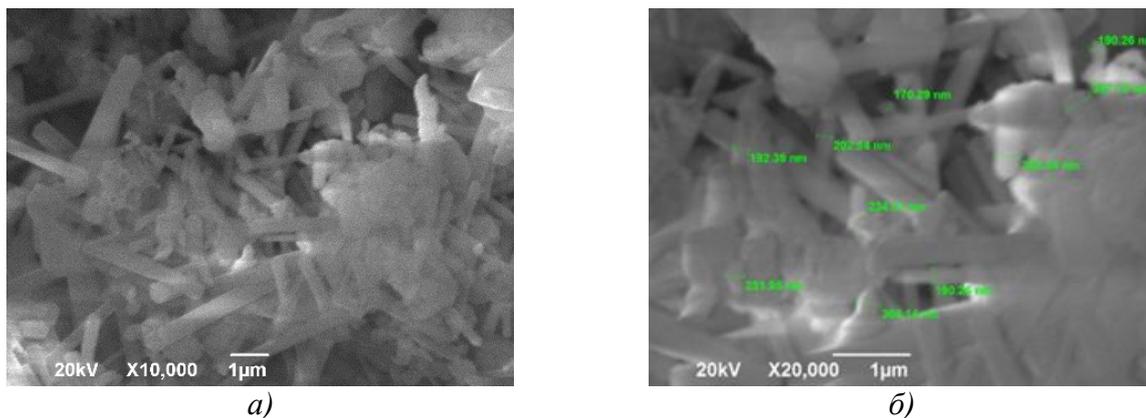


Рисунок 4.40 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $4\text{Si+NaN}_3\text{+NH}_4\text{F+C}$ » при различном увеличении

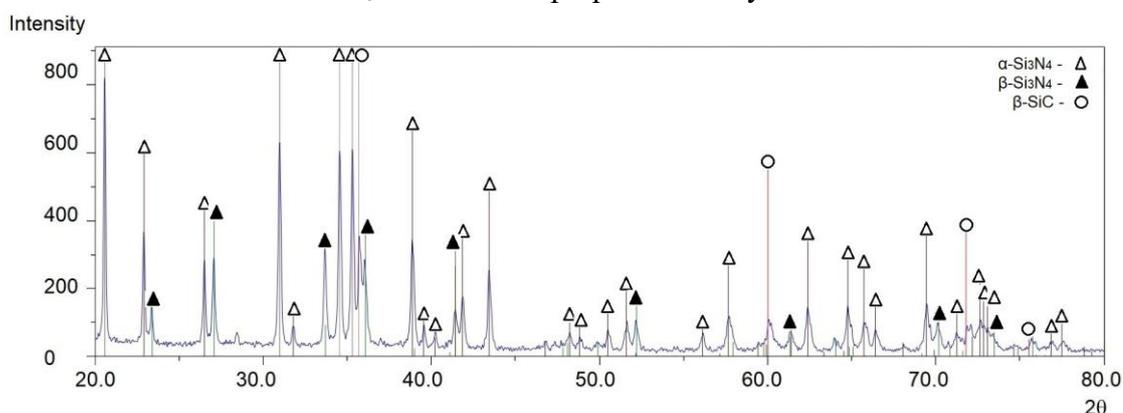
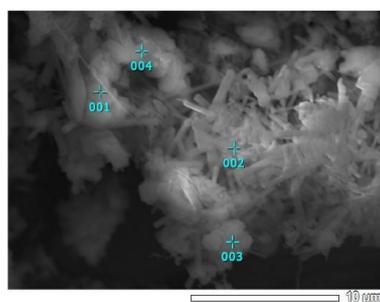


Рисунок 4.41 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $4\text{Si+NaN}_3\text{+NH}_4\text{F+C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
001	-	39,43	60,57
002	-	30,71	69,29
003	25,18	20,63	54,19
004	37,48	-	62,52

Рисунок 4.42 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $4\text{Si+NaN}_3\text{+NH}_4\text{F+C}$ »

При исследовании горения системы « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ » установлено, что промытые продукты горения всех исследованных шихтовых композиций состоят из четырех фаз: нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$), а также примеси свободного кремния ($\text{Si}_{\text{св}}$). Отметим, что наличие небольших примесей непрореагировавшего кремния характерно и для других случаев применения процесса горения для

получения композиции порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Экспериментальный состав продуктов горения шихты « $4\text{Si}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}$ »: 89,6 % Si_3N_4 + 9,7 % SiC + 0,7 % $\text{Si}_{\text{св}}$ отличается от теоретического состава (77,8 % Si_3N_4 + 22,2 % SiC) значительно большим содержанием нитрида кремния, почти в два раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием небольшой примеси $\text{Si}_{\text{св}}$. При этом образуется в основном $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, содержание которого в четыре раза превышает содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Микроструктуре продуктов горения представляет собой типичные для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ волокна диаметром 150-500 нм и длиной до 5 мкм, а также частицы равноосной формы карбида кремния, находящиеся в виде, как отдельных частиц, так и агломератов.

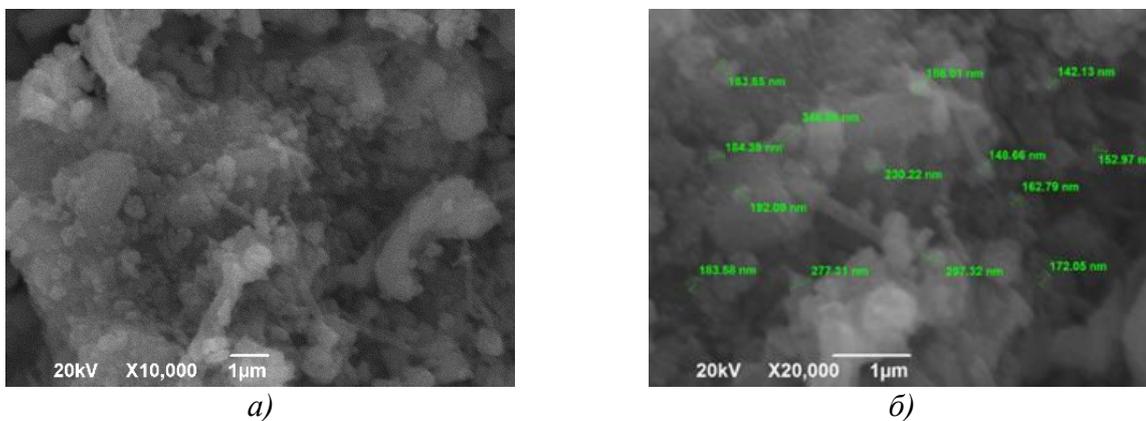


Рисунок 4.43 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $5\text{Si}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+2\text{C}$ » при различном увеличении

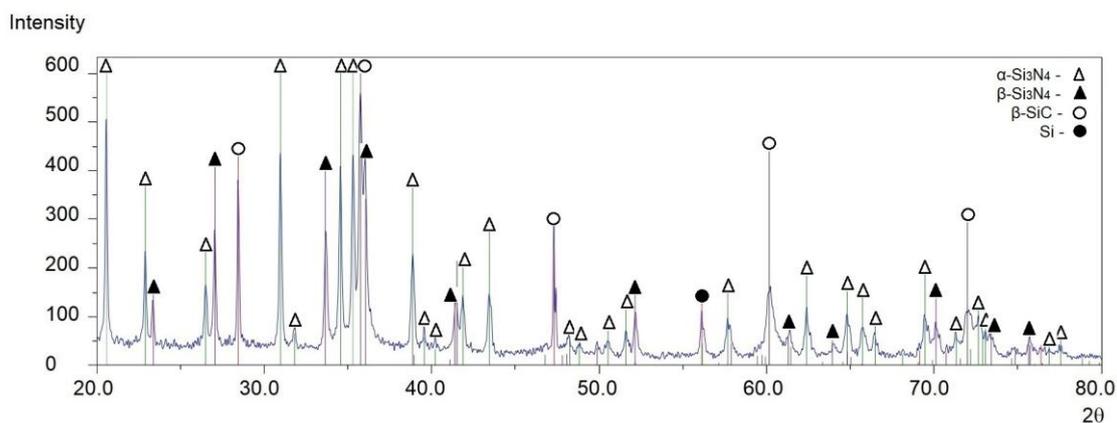
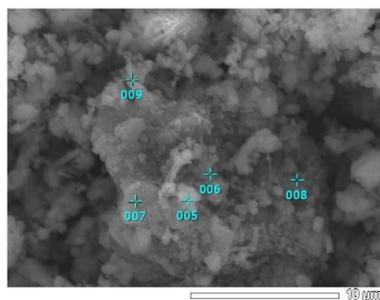


Рисунок 4.44 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $5\text{Si}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
005	18,52	29,90	51,60
006	30,63	27,70	41,66
007	21,10	12,08	66,83
008	-	-	100
009	20,42	17,52	62,06

Рисунок 4.45 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «5Si+NaN₃+NH₄F+2C»

В случае шихты «5Si+2C+NaN₃+NH₄F» при увеличении в шихте содержания кремния с 4 на 5 молей и углерода с 1 на 2 моля по сравнению с шихтой «4Si+C+NaN₃+NH₄F», в продуктах горения шихты наблюдается уменьшенное содержание α -модификации нитрида кремния при увеличенном содержании фаз карбида кремния и свободного кремния: α -Si₃N₄ – 50,9 %, β -Si₃N₄ – 19,5 %, SiC – 23,9 %, Si_{св} – 5,7 %. Здесь содержание волокон α -Si₃N₄ должно составлять примерно 50 % объема смеси порошков, но исследование микроструктуры показало, значительно меньшее содержание единичных волокон диаметром 100-250 нм при преимущественном содержании частиц равноосной формы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов, что свидетельствует об образовании значительной части α -Si₃N₄ (наряду с β -Si₃N₄ и Si_{св}) в виде частиц равноосной формы при повышенном содержании углерода в шихте. В целом состав синтезированной ультрадисперсной порошковой композиции 70,4 % Si₃N₄ + 23,9 % SiC + 5,7 % Si_{св} отличается от теоретического состава (63,6 % Si₃N₄ + 36,4 % SiC) меньшей разницей в содержании нитрида и карбида кремния, но значительно большим содержанием примеси Si_{св}, чем в случае шихты «4Si+C+NaN₃+NH₄F».

Результаты РФА продуктов горения шихты «7Si+4C+NaN₃+NH₄F» показывают, что при увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза по сравнению с шихтой реакции «4Si+C+NaN₃+NH₄F», продукты горения шихты содержат значительно меньше нитрида кремния и

больше карбида кремния: α - Si_3N_4 – 38,2 %, β - Si_3N_4 – 17,6 %, SiC – 41,8 %, Si_{CB} – 2,4 %.

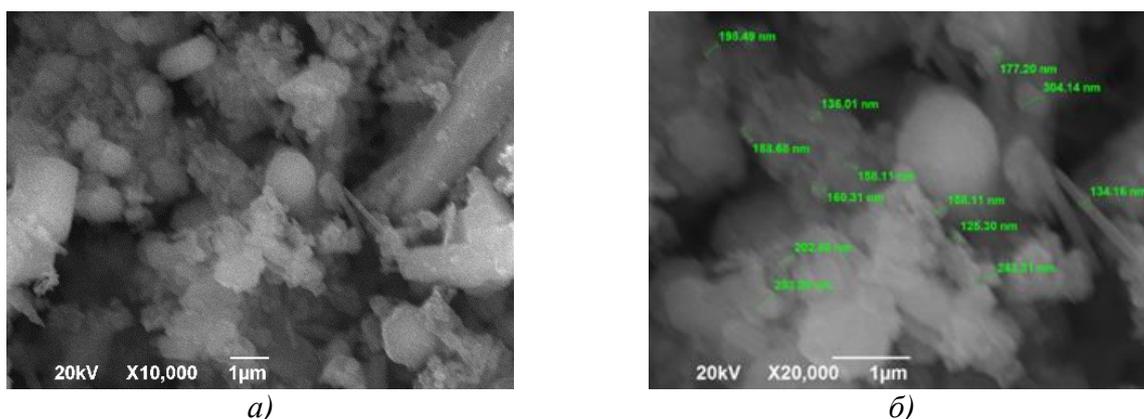


Рисунок 4.46 – Морфология частиц продуктов горения смеси «7Si+NaN₃+NH₄F+4C» при различном увеличении

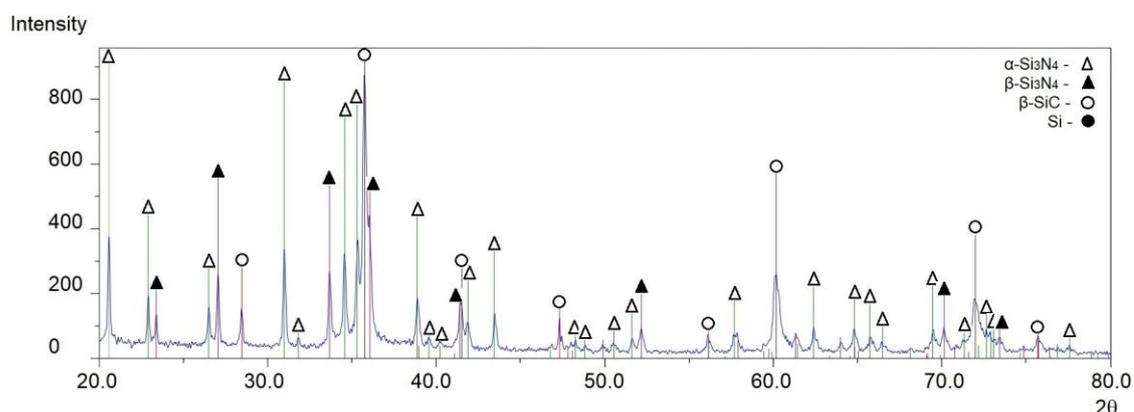
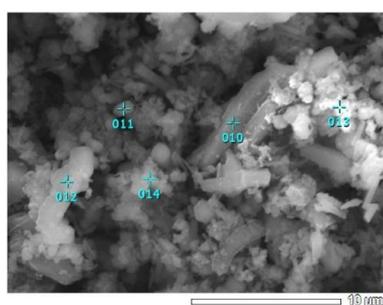


Рисунок 4.47 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «7Si+NaN₃+NH₄F+4C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
010	28,78	-	71,22
011	-	-	100
012	24,25	28,44	47,31
013	23,60	20,45	55,95
014	26,19	25,43	48,39

Рисунок 4.48 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «7Si+NaN₃+NH₄F+4C»

Такой состав композиции отличается от теоретического состава (46,7% Si_3N_4 + 53,3% SiC) также по α - Si_3N_4 и SiC при сохранении содержания β - Si_3N_4 . Из сравнения микроструктур видно, что продукты горения также состоят преимущественно из частиц равноосной формы, но сильно отличаются по размеру. В данном случае они представляют собой смесь

нитрида и карбида кремния в виде субмикронных частиц размером 150-500 нм и намного более крупных частиц размером до 2 мкм.

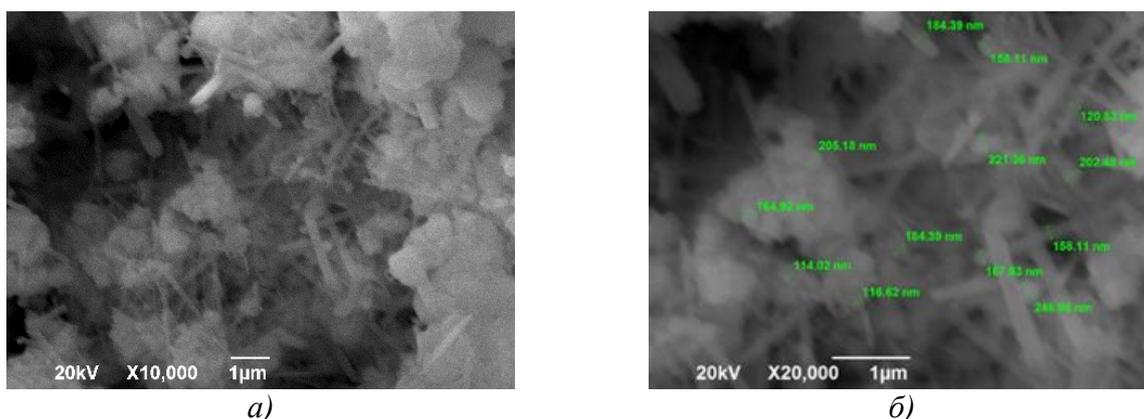


Рисунок 4.49 – Морфология частиц продуктов горения смеси «7Si+2NaN₃+2NH₄F+C» при различном увеличении

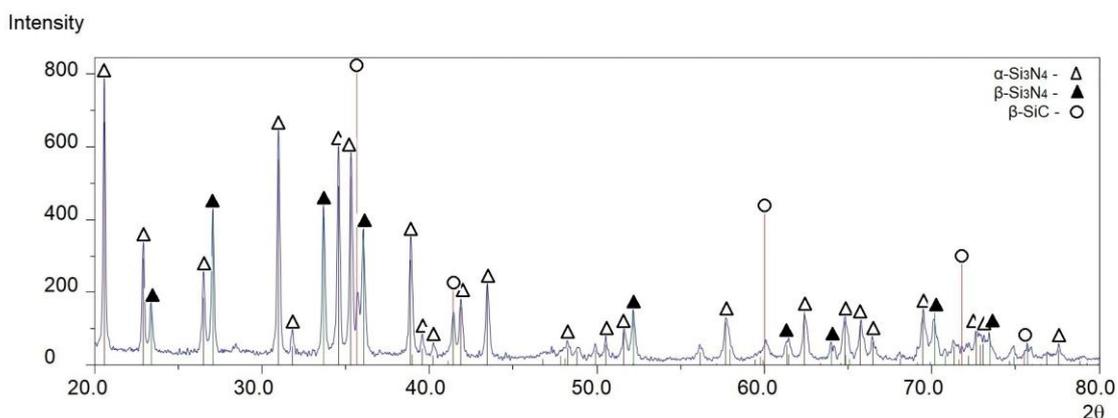
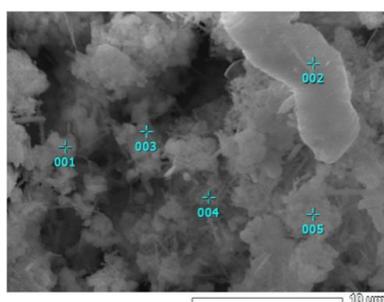


Рисунок 4.50 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «7Si+2NaN₃+2NH₄F+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
001	-	21,35	78,65
002	-	-	100
003	-	35,40	64,60
004	-	-	100
005	-	35,78	64,22

Рисунок 4.51 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «7Si+2NaN₃+2NH₄F+C»

В результате горения шихты «7Si+C+2NaN₃+2NH₄» с большим в два раза содержанием кремния по сравнению с шихтой «4Si+C+NaN₃+NH₄F» при том же содержании углерода образуется примерно столько же α-Si₃N₄ и почти на 20 % больше β-Si₃N₄, почти в три раза меньше карбида кремния и практически столько же примеси свободного кремния: α-Si₃N₄ – 68,4 %, β-

Si_3N_4 – 27,4 %, SiC – 3,6 %, Si_{CB} – 0,6 %. Состав синтезированной композиции отличается от теоретического состава (87,5% Si_3N_4 + 12,5% SiC) заметно большим содержанием нитрида кремния и значительно меньшим (почти в четыре раза) содержанием карбида кремния. При этом образуются преимущественно характерные для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ волокна диаметром 100-250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

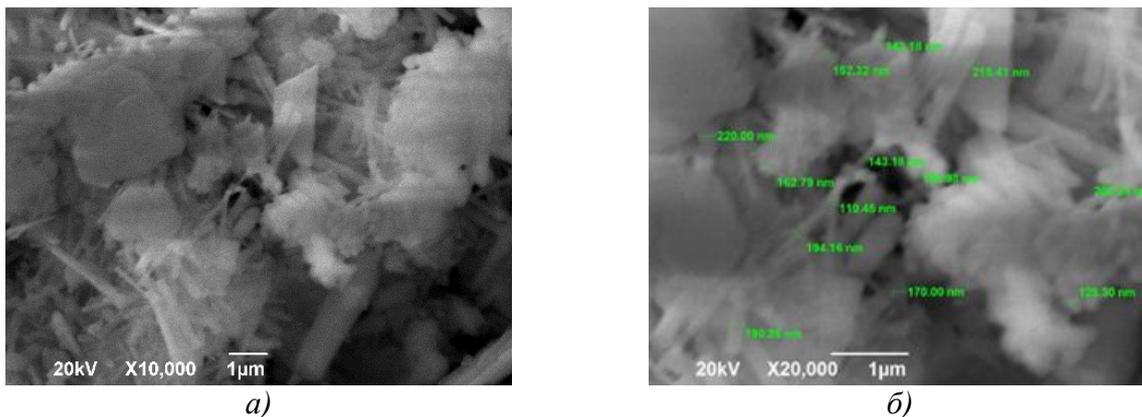


Рисунок 4.52 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $13\text{Si}+4\text{NaN}_3+4\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$ » при различном увеличении

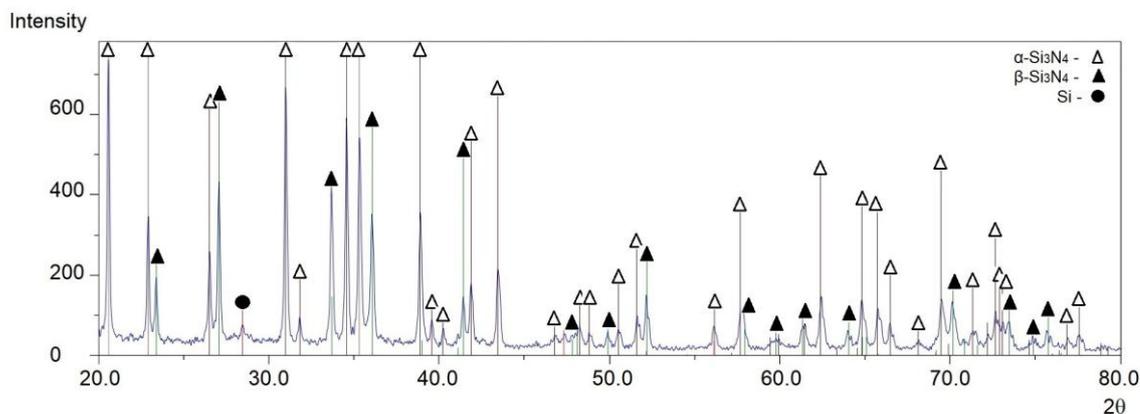
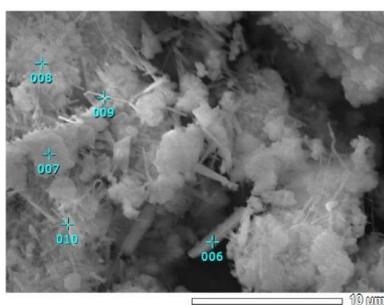


Рисунок 4.53 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $13\text{Si}+4\text{NaN}_3+4\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %		
	C	N	Si
006	-	30,90	69,10
007	-	32,12	67,88
008	-	29,53	70,47
009	-	-	100
010	-	19,24	80,76

Рисунок 4.54 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $13\text{Si}+4\text{NaN}_3+4\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$ »

В случае шихты «13Si+C+4NaN₃+4NH₄» с намного большим содержанием кремния, азида натрия и фторида аммония по сравнению с шихтой «4Si+C+NaN₃+NH₄F» при том же содержании углерода, получен следующий состав синтезированной композиции: α-Si₃N₄ – 69,3 %, β-Si₃N₄ – 28,1 %, SiC – 1,6 %, Si_{св} – 1,0 %, отличающийся от состава композиции по реакции «7Si+C+2NaN₃+2NH₄» только еще меньшим содержанием карбида кремния, которое в четыре раза меньше теоретического (93,3% Si₃N₄ + 6,7% SiC). Продукты горения представляют собой преимущественно волокна диаметром 100-250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

4.5.2 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированной композиций AlN-SiC

На рисунках 4.55-4.69 представлены результаты исследования продуктов горения системы «yAl-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-(x+1)C». При исследовании системы «Si-Al-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C» установлено, что продукты горения шихты «Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» состоят из субмикронных частиц равноосной формы размером 100-300 нм, а также волокон диаметром 50-200 нм и длиной до 3 мкм.

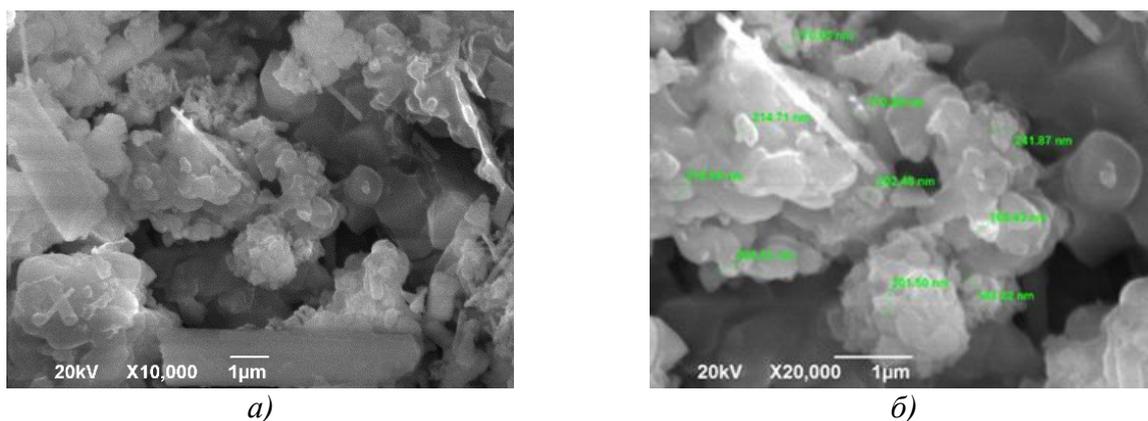


Рисунок 4.55 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при различном увеличении

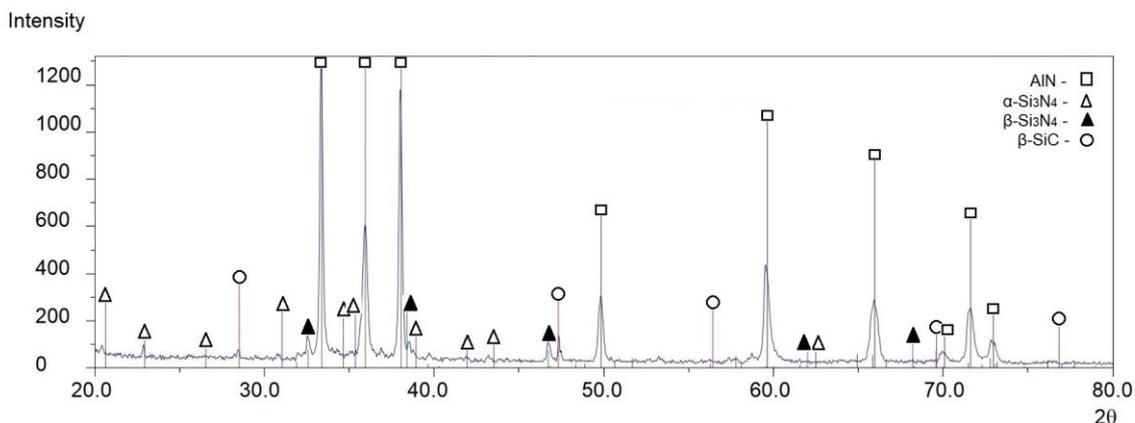
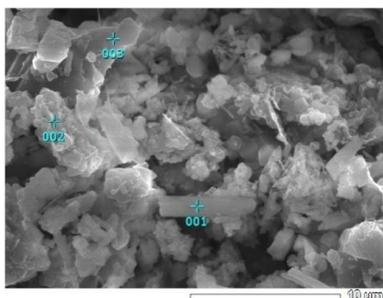


Рисунок 4.56 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
001	17,73	31,26	3,71	1,87	45,45	17,73
002	7,96	44,57	4,23	2,12	16,06	41,11
003	0,47	30,08	3,44	1,58	22,66	40,97

Рисунок 4.57 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

Результаты РФА показывают образование четырех фаз: нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) при большем содержании α -модификации, а также незначительное количество криолита: AlN – 38,0 %, SiC – 19,2 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 22,1 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 13,2 %, Na_3AlF_6 – 7,5 %. Таким образом, синтезирована композиция 38,0 % AlN – 35,3 % Si_3N_4 – 19,2 % SiC – 7,5 % Na_3AlF_6 , состав которой немного отличается от ожидаемого теоретического состава (50,0% AlN – 50,0% SiC) немного меньшим содержанием карбида кремния и наличием побочной труднорастворимой примеси - криолита.

При увеличении содержания кремния и углерода на два моля – шихта « $3\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты горения аналогичны продуктам горения смеси « $\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » и представляют собой преимущественно частицы сферической и равноосной формы размером 100-300 нм, состоят из четырех фаз: основной фазы нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) при

большем содержании α -модификации, а также криолит (Na_3AlF_6): AlN – 29,9 %, SiC – 28,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 21,4 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 14,0 %, Na_3AlF_6 – 6,7 %.

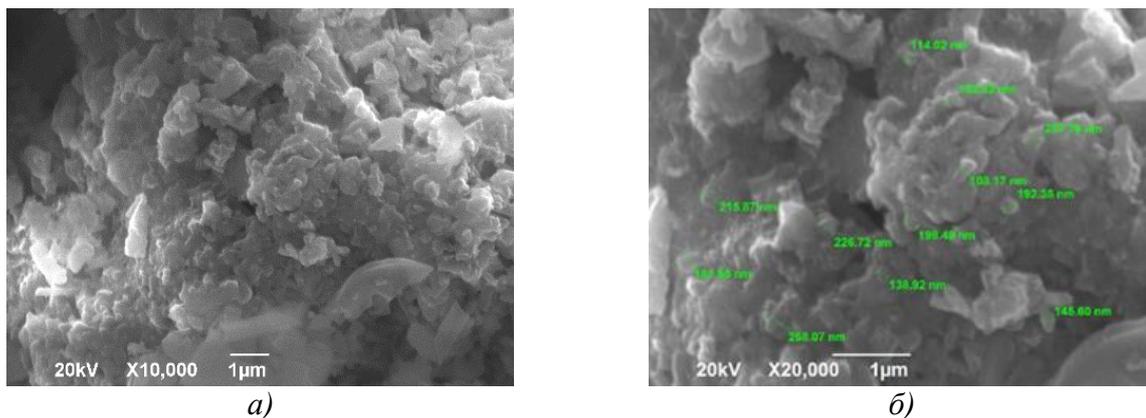


Рисунок 4.58 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ » при различном увеличении

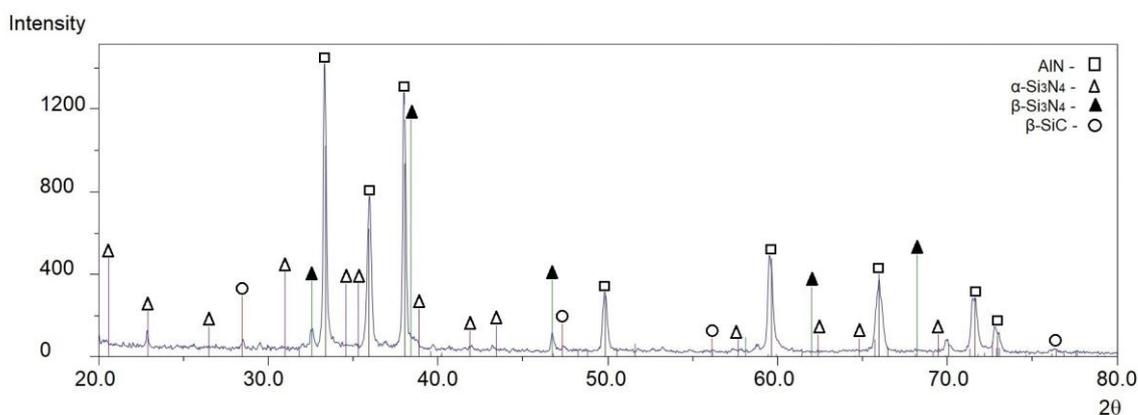
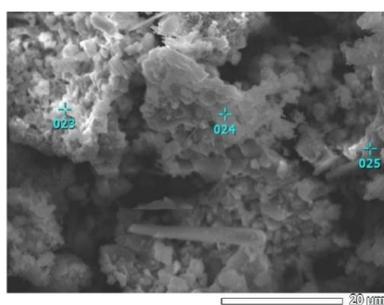


Рисунок 4.59 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
023	18,40	23,12	3,57	1,86	11,95	41,10
024	13,49	16,39	1,57	1,69	20,21	46,65
025	13,61	20,23	2,49	1,50	14,71	47,47

Рисунок 4.60 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ »

Таким образом, синтезирована композиция 29,9 % AlN – 35,4 % Si_3N_4 – 28,0 % SiC – 6,7 % Na_3AlF_6 , отличается от ожидаемого теоретического состава (33,3% AlN – 66,7% SiC) большей разницей в содержании карбида кремния и меньшим содержанием криолита.

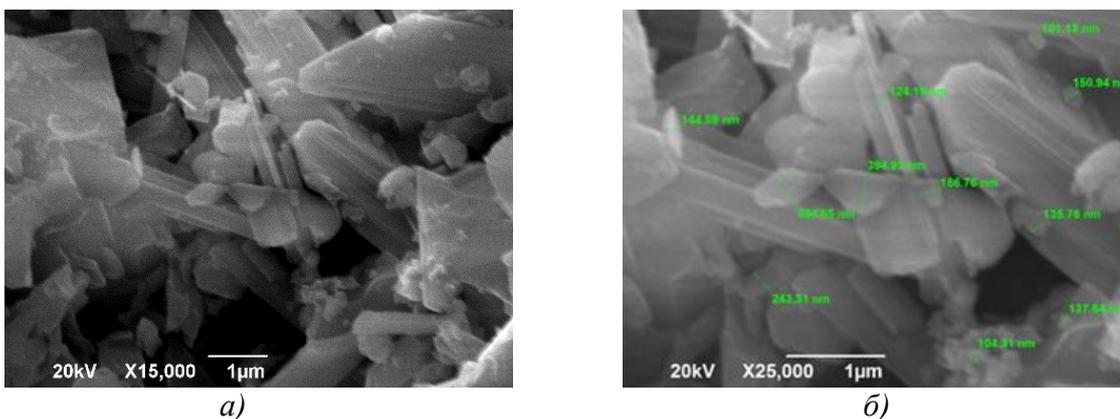


Рисунок 4.61 – Морфология частиц продуктов горения смеси «7Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+8C» при различном увеличении

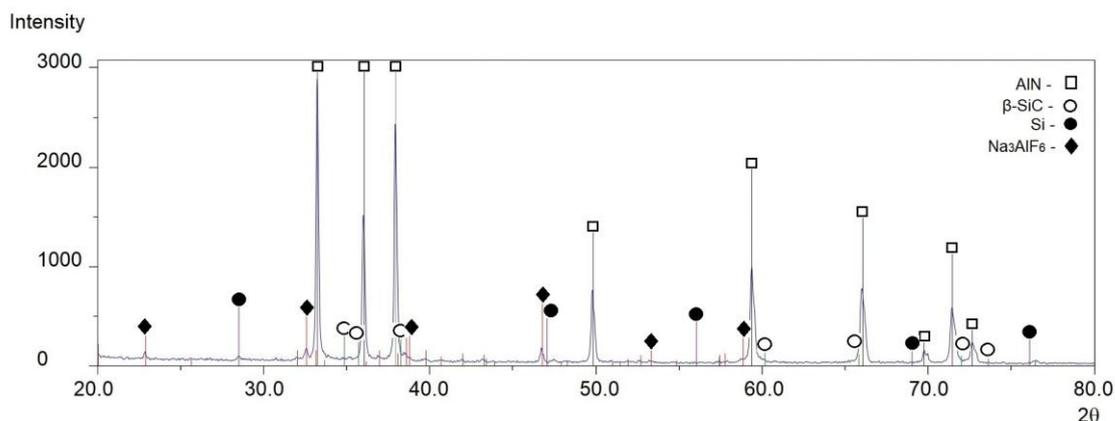
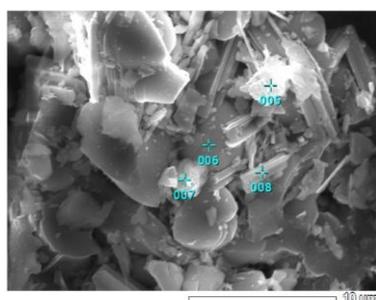


Рисунок 4.62 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «7Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+8C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
005	22,13	21,44	-	-	15,80	40,63
006	11,52	19,35	-	-	11,30	57,83
007	9,67	21,95	12,23	7,16	5,31	43,68
008	15,13	17,03	-	-	11,49	56,35

Рисунок 4.63 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «7Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+8C»

При увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в семь раз – шихта «7Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+8C», продукты горения шихты отличаются от продуктов горения смеси «Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C», они представляют собой преимущественно частицы сферической и пластинчатой формы с размером 100-300 нм и длиной до 5 мкм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния, а также

криолита: AlN – 18,5 %, SiC – 42,1 %, α -Si₃N₄ – 19,6 %, β -Si₃N₄ – 15,2 %, Na₃AlF₆ – 4,6 %. Таким образом, синтезирована композиция 18,5 % AlN – 34,8 % Si₃N₄ – 42,2 % SiC – 4,6 % Na₃AlF₆. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (20,0% AlN – 80,0% SiC) в 1,5 раза меньшим содержанием карбида кремния, а также присутствием криолита.

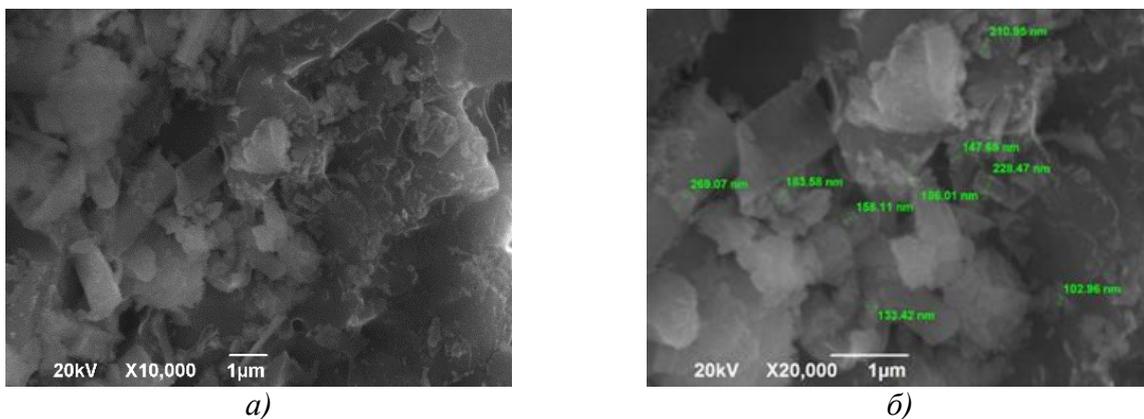


Рисунок 4.64 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+4Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при различном увеличении

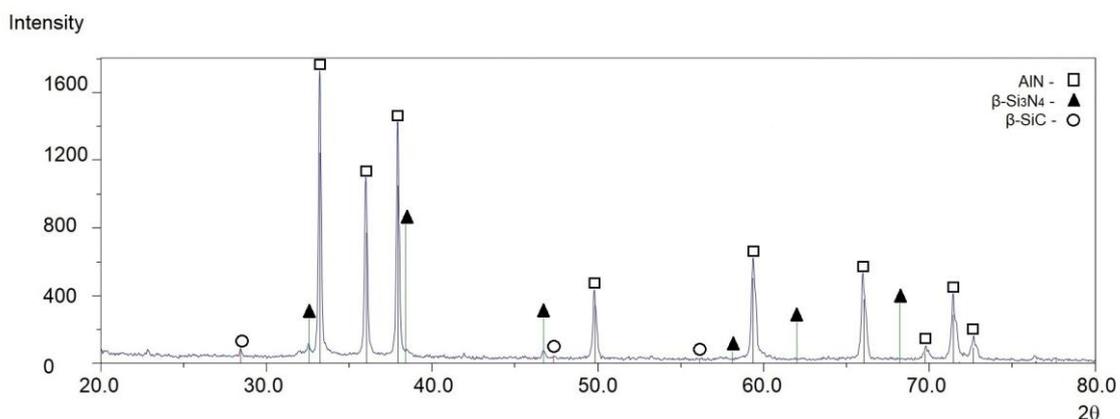
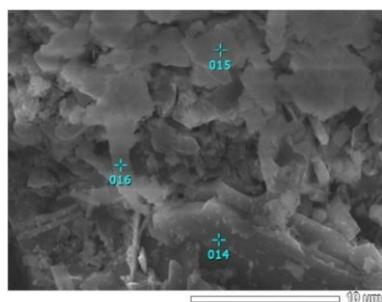


Рисунок 4.65– Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+4Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Al
014	-	31,91	10,96	57,13
015	9,87	12,23	12,60	65,30
016	3,11	8,14	4,54	84,21

Рисунок 4.66 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+4Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»

В результате горения шихты «Si+4Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» с увеличенным в два раза содержанием алюминия по сравнению с шихтой

«Si+2Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при том же содержании углерода и кремния, образуются частицы равноосной формы с размером частиц 100-300 нм. Продукты горения состоят из четырех фаз: нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), нитрида кремния (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), а также криолит (Na₃AlF₆): AlN – 54,6 %, SiC – 10,3 %, α -Si₃N₄ – 13,2 %, β -Si₃N₄ – 12,1 %, Na₃AlF₆ – 9,8 %. Таким образом, синтезирована композиция 54,6 % AlN – 25,3 % Si₃N₄ – 10,3 % SiC – 9,8 % Na₃AlF₆, отличается незначительно от теоретического состава (66,7% AlN – 33,3% SiC).

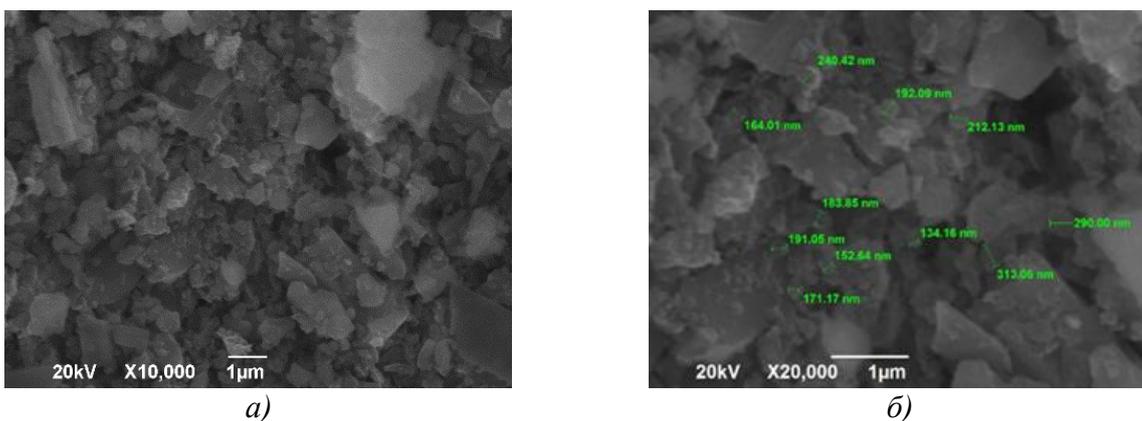


Рисунок 4.67 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+8Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при различном увеличении

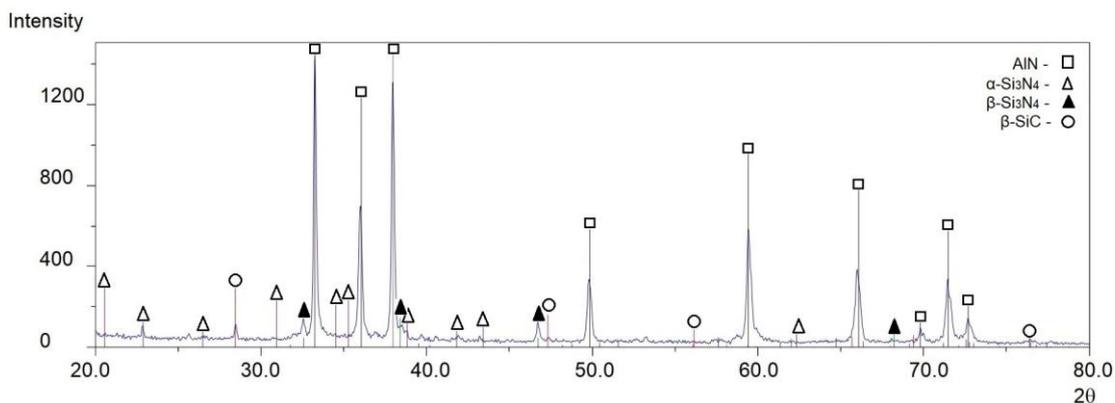
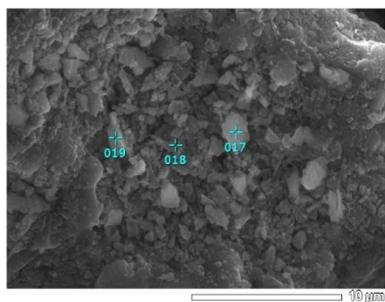


Рисунок 4.68 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+8Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
017	12,54	15,36	4,31	5,92	9,37	52,49
018	7,39	12,9	4,53	5,27	20,99	48,92
019	8,93	18,74	3,59	4,33	12,09	52,31

Рисунок 4.69 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+8Al+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»

В случае шихты « $\text{Si}+8\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » с увеличенным в четыре раза содержанием алюминия по сравнению с шихтой « $\text{Si}+2\text{Al}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при том же содержании углерода и кремния, продукты горения представляют собой частицы равноосной формы размером 100-400 нм. Здесь состав синтезированной композиции: AlN – 69,3 %, SiC – 8,5 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 8,0 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 7,0 %, Na_3AlF_6 – 7,2 %. Таким образом, синтезирована композиция 69,3 % AlN – 15,0 % Si_3N_4 – 8,5 % SiC – 7,2 % Na_3AlF_6 отличается от теоретического состава (80,0% AlN – 20,0% SiC) в два раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием криолита.

На рисунках 4.70-4.84 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-x\text{C}$ ».

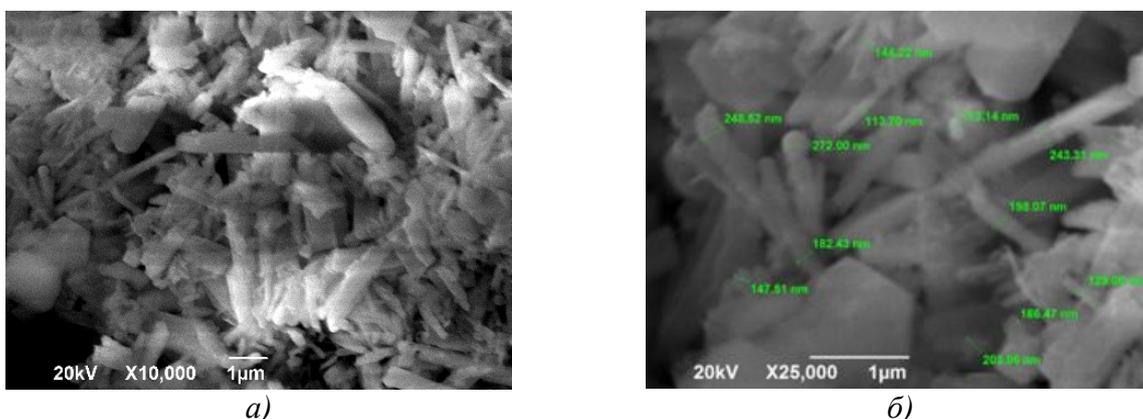


Рисунок 4.70– Морфология частиц продуктов горения смеси « $2\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$ » при различном увеличении

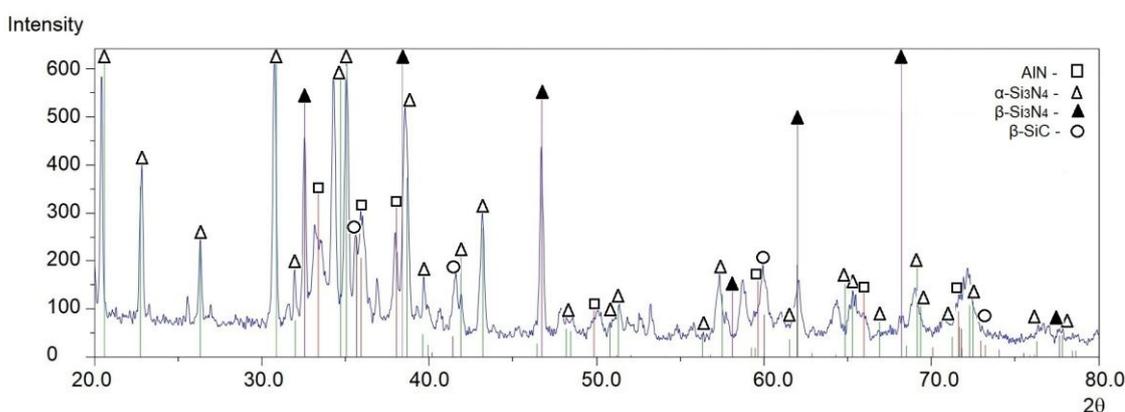
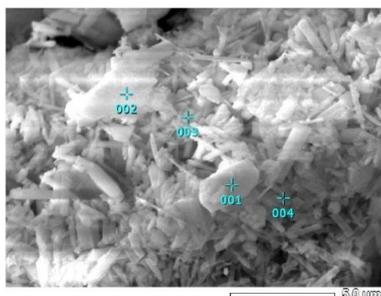


Рисунок 4.71 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $2\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$ »

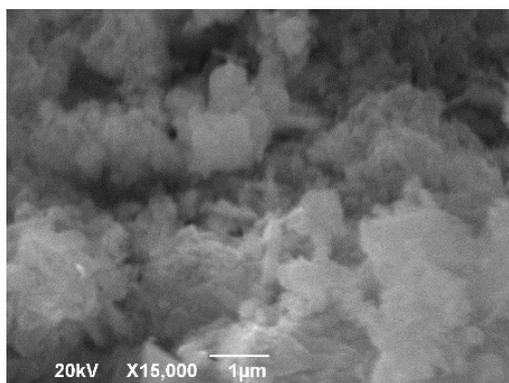
Изучение системы « $\text{Si}-\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-\text{C}$ » позволило установить, что продукты горения шихты « $2\text{Si}-\text{Al}-3\text{NaN}_3-\text{AlF}_3-2\text{C}$ » состоят из частиц размером 100-300 нм и волокон диаметром 100-250 нм и длиной до 3 мкм.



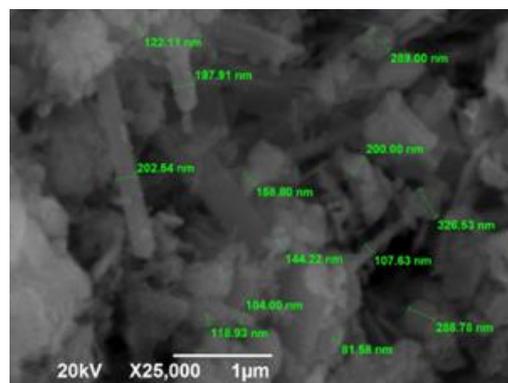
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
001	8,38	21,02	3,12	3,94	46,11	17,43
002	5,13	24,54	1,57	4,18	29,52	35,07
003	1,38	19,27	3,28	1,49	22,67	51,91
004	4,81	24,06	1,81	2,87	15,66	49,79

Рисунок 4.72 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «2Si+Al+3NaN₃+AlF₃+2C»

Результаты РФА показывают образование четырех фаз: основной фазы нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), а также криолита: AlN – 47,0 %, SiC – 24,6 %, α -Si₃N₄ – 13,0 %, β -Si₃N₄ – 9,1 %, Na₃AlF₆ – 6,3 %. Таким образом, синтезирована композиция 47,0 % AlN – 22,1 % Si₃N₄ – 24,6 % SiC – 6,3 % Na₃AlF₆, состав которой немного отличается от теоретического состава (50,0% AlN – 50,0% SiC) немного меньшим содержанием карбида кремния и наличием небольших примесей свободных Si и C, а также криолита.



а)



б)

Рисунок 4.73 – Морфология частиц продуктов горения смеси «4Si+Al+3NaN₃+AlF₃+4C» при различном увеличении

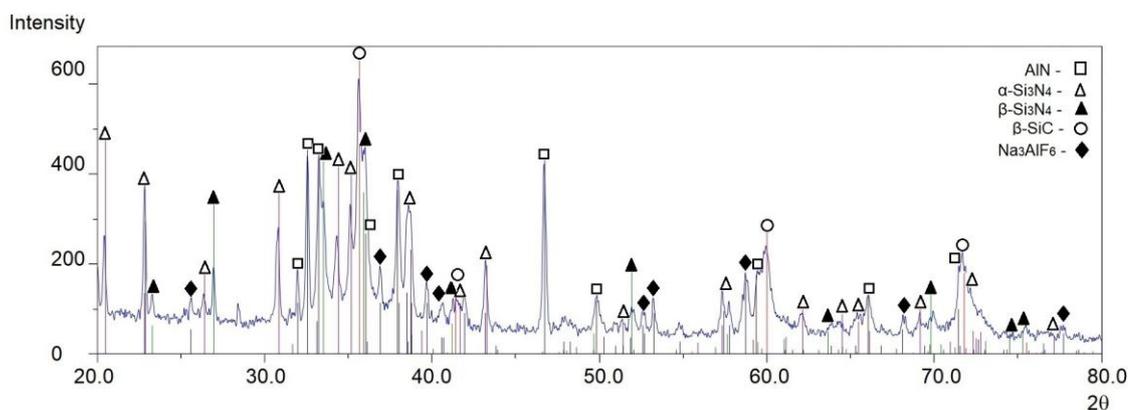
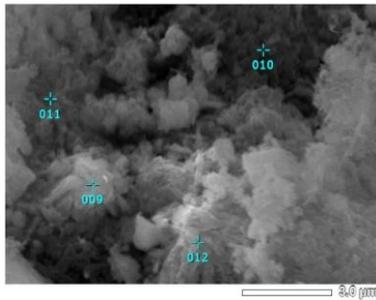


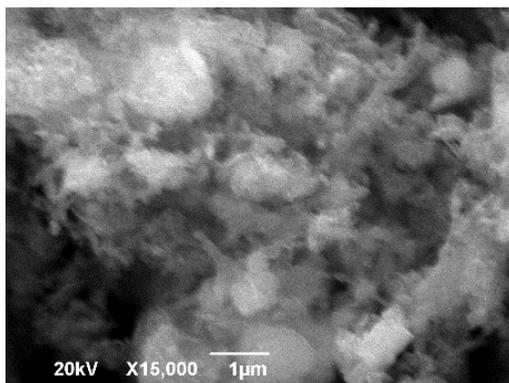
Рисунок 4.74 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «4Si+Al+3NaN₃+AlF₃+4C»



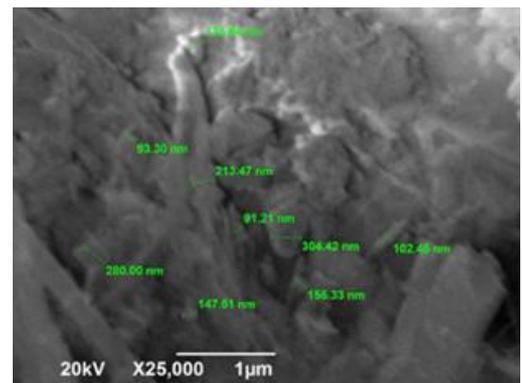
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
009	26,27	23,02	2,60	2,72	28,51	15,87
010	22,97	17,65	4,40	4,02	31,18	19,79
011	20,92	28,54	4,05	2,31	20,99	23,20
012	20,71	6,23	3,03	2,99	47,08	19,96

Рисунок 4.75 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «4Si+Al+3NaN₃+AlF₃+4C»

При увеличении содержания кремния и углерода на два моля – шихта «4Si+Al+3NaN₃+AlF₃+4C», продукты горения аналогичны продуктам горения смеси «2Si+Al+3NaN₃+AlF₃+2C» и представляют собой преимущественно частицы волокнистой и равноосной форм с размером частиц 100-400 нм и диаметром волокон 100-200 нм при их длине до 3 мкм. Состоят из четырех фаз: основной фазы нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), а также криолит: AlN – 23,9 %, SiC – 34,8 %, α -Si₃N₄ – 19,7 %, β -Si₃N₄ – 15,0 %, Na₃AlF₆ – 6,6 %. Таким образом, синтезирована композиция 23,9 % AlN – 34,7 % Si₃N₄ – 17,9 % SiC – 5,5 % Na₃AlF₆, отличается от ожидаемого теоретического состава (33,3% AlN – 66,7% SiC) большей разницей в содержании карбида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.76 – Морфология частиц продуктов горения смеси «8Si+Al+3NaN₃+AlF₃+8C» при различном увеличении

При увеличении содержания углерода и кремния в четыре раза – шихта «8Si+Al+3NaN₃+AlF₃+8C», продукты горения шихты аналогичны продуктам горения смеси «2Si+Al+3NaN₃+AlF₃+2C», они представляют собой волокна

диаметром 50-200 нм и длиной до 4 мкм и равноосные частицы 100-300 нм.

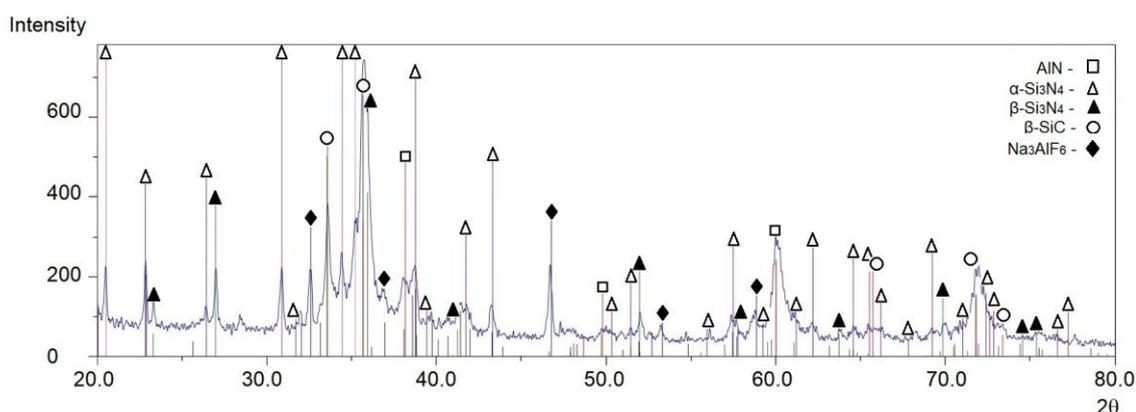
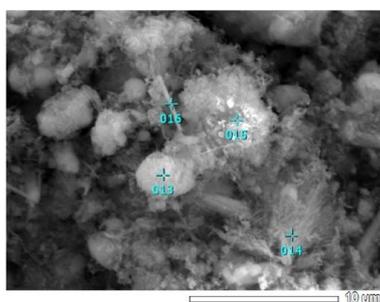


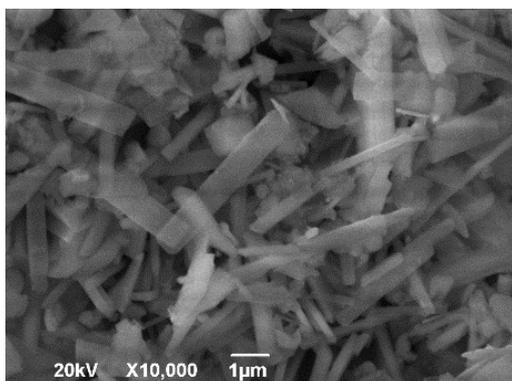
Рисунок 4.77 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «8Si+Al+3NaN₃+AlF₃+8C»



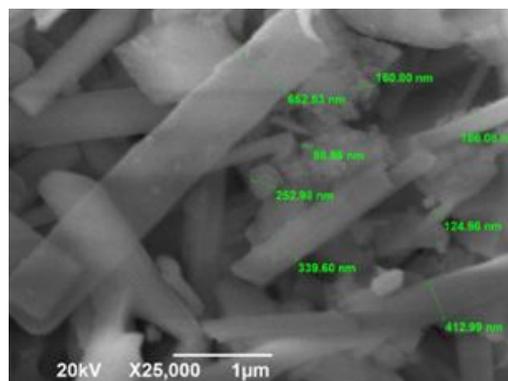
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
013	46,89	13,64	3,88	1,36	28,60	5,63
014	27,80	10,46	1,67	1,03	32,01	27,04
015	21,48	3,51	1,36	1,32	44,74	27,60
016	13,68	35,15	2,63	1,37	44,58	12,59

Рисунок 4.78 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «8Si+Al+3NaN₃+AlF₃+8C»

Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния, а также криолита: AlN – 13,5 %, SiC – 47,2 %, α-Si₃N₄ – 21,4 %, β-Si₃N₄ – 12,6 %, Na₃AlF₆ – 5,3 %. Таким образом, синтезирована композиция 13,5 % AlN – 34,0 % Si₃N₄ – 47,2 % SiC – 5,3 % Na₃AlF₆. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (20,0% AlN – 80,0% SiC) в 1,5 раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием криолита.



а)



б)

Рисунок 4.79 – Морфология частиц продуктов горения смеси

«2Si+3Al+3NaN₃+AlF₃+2C» при различном увеличении

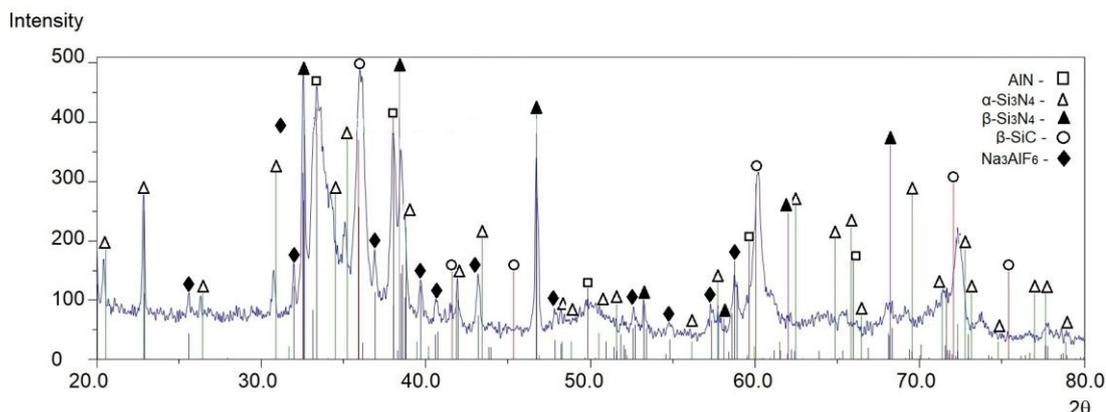
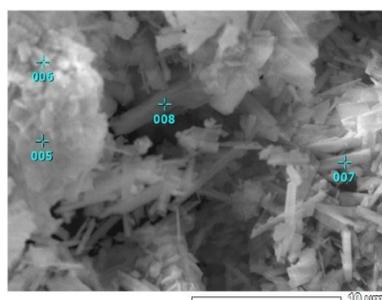


Рисунок 4.80 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «2Si+3Al+3NaN₃+AlF₃+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
005	3,17	42,29	4,40	2,58	9,94	37,61
006	11,54	53,53	2,32	1,20	6,41	25,00
007	37,38	-	4,47	2,21	19,79	36,15
008	3,41	51,21	3,09	1,90	10,13	30,25

Рисунок 4.81 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «2Si+3Al+3NaN₃+AlF₃+2C»

В результате горения шихты «2Si+3Al+3NaN₃+AlF₃+2C» с увеличенным в три раза содержанием алюминия по сравнению с шихтой «2Si+Al+3NaN₃+AlF₃+2C» при том же содержании углерода и кремния, образуются частицы волокнистой формы с диаметром волокон 100-500 нм при их длине до 5 мкм. Продукты горения состоят из четырех фаз: основной фазы нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC), фазы нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), а также незначительное количество криолита (Na₃AlF₆): AlN – 58,0 %, SiC – 17,9 %, α -Si₃N₄ – 11,2 %, β -Si₃N₄ – 7,4 %, Na₃AlF₆ – 5,5 %. Таким образом, синтезирована композиция 58,0 % AlN – 18,6 % Si₃N₄ – 17,9 % SiC – 5,5 % Na₃AlF₆, отличается незначительно от теоретического состава (66,7% AlN – 33,3% SiC).

В случае шихты «2Si+7Al+3NaN₃+AlF₃+2C» с увеличенным в семь раз содержанием Al по сравнению с шихтой «2Si+Al+3NaN₃+AlF₃+2C» при том же содержании C и Si, продукты горения представляют собой частицы волокнистой формы с диаметром волокон 50-400 нм при их длине до 4 мкм.

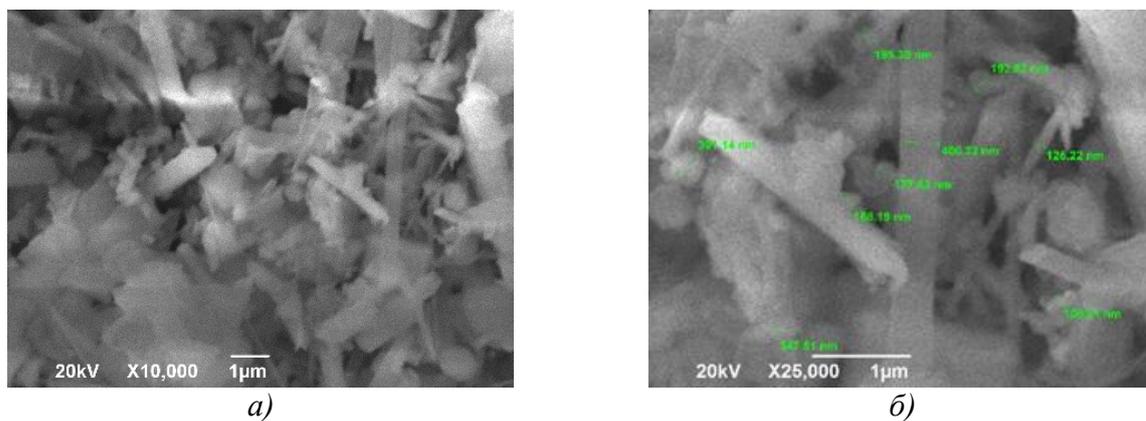


Рисунок 4.82 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$ » при различном увеличении

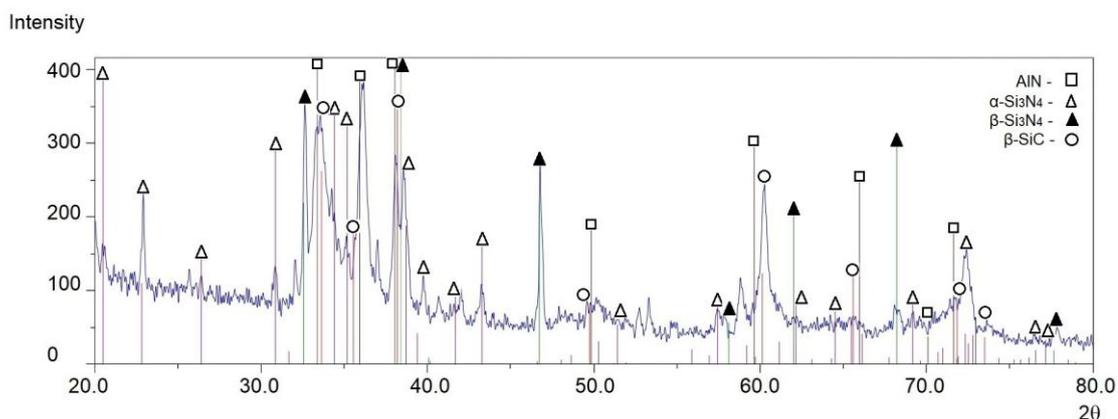
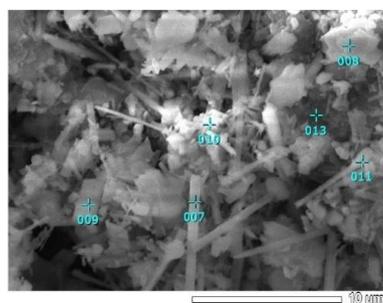


Рисунок 4.83 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
007	31,17	19,35	3,67	1,91	22,53	21,37
008	17,32	23,70	5,83	1,93	15,03	36,19
009	5,28	11,83	2,89	4,17	56,40	19,43
010	-	6,27	5,06	5,30	17,71	65,66
011	27,41	12,62	4,46	2,36	15,43	30,72
013	9,25	20,73	-	-	15,89	54,13

Рисунок 4.84 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+2\text{C}$ »

Здесь состав синтезированной композиции: AlN – 73,6 %, SiC – 8,2 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 5,7 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 8,4 %, Na_3AlF_6 – 4,1 %. Таким образом, синтезирована композиция 73,6 % AlN – 14,1 % Si_3N_4 – 8,2 % SiC – 4,1 % Na_3AlF_6 отличается от теоретического состава (80,0% AlN – 20,0% SiC) в два раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием криолита.

На рисунках 4.85-4.99 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si}-y\text{Al}-\text{NaN}_3-\text{NH}_4\text{F}-x\text{C}$ ».

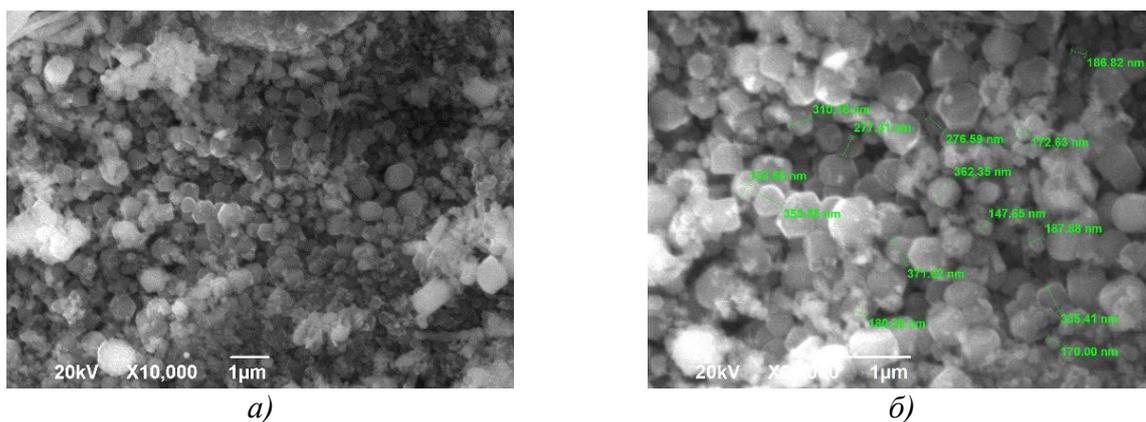


Рисунок 4.85 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C» при различном увеличении

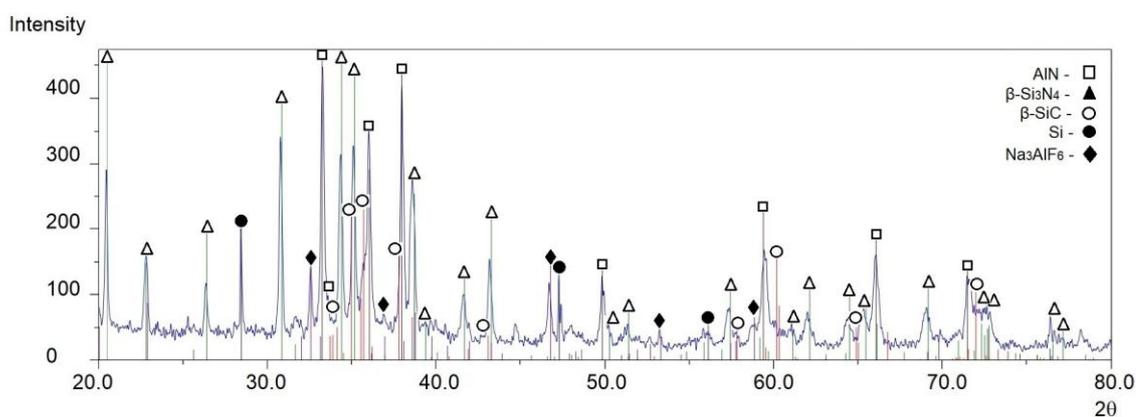
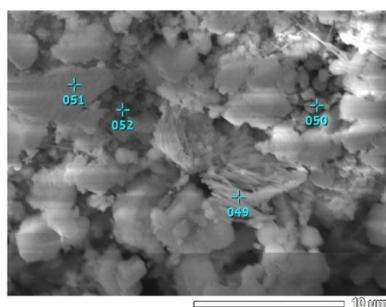


Рисунок 4.86 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Al
049	6,26	47,23	32,29	14,22
050	-	17,22		82,78
051	24,03	13,19	57,27	5,51
052	14,50	26,63	50,68	8,19

Рисунок 4.87 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C»

При анализе процесса горения системы «Si-Al-NaN₃-NH₄F-C» установлено, что продукты горения шихты «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C» состоят преимущественно из ультрадисперсных частиц сферической и равнооснойформ с размером частиц 100-300 нм. Результаты РФА показывают образование четырех фаз нитрида алюминия (Al), карбида кремния (SiC), фазы нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄),

а также криолита (Na_3AlF_6): AlN – 39,0 %, SiC – 25,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 18,1 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 11,9 %, Na_3AlF_6 – 6,0 %. Таким образом, синтезирована композиция 39,0 % AlN – 30,0 % Si_3N_4 – 25,0 % SiC – 6,0 % Na_3AlF_6 , состав которой немного отличается от ожидаемого теоретического состава (50,0% AlN – 50,0% SiC) немного меньшим содержанием карбида кремния, наличием примеси криолита.

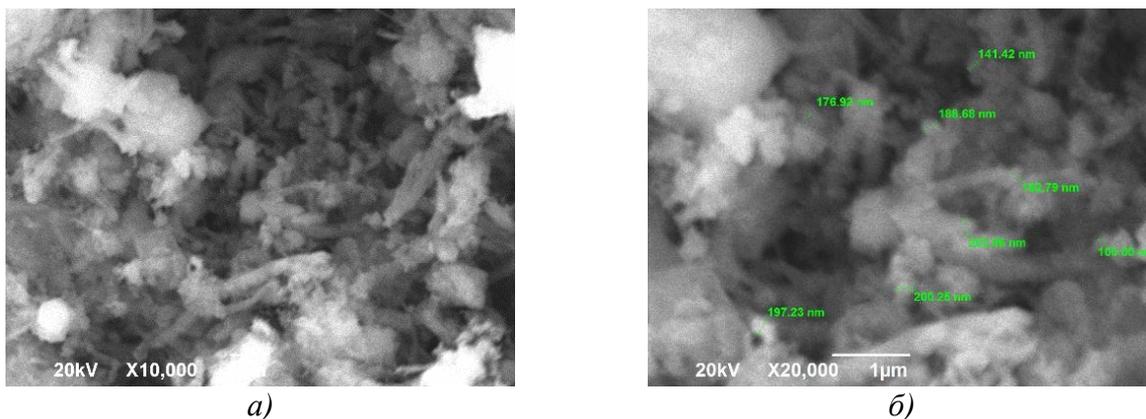


Рисунок 4.88 – Морфология частиц продуктов горения смеси «2Si+Al+NaN₃+NH₄F+2C» при различном увеличении

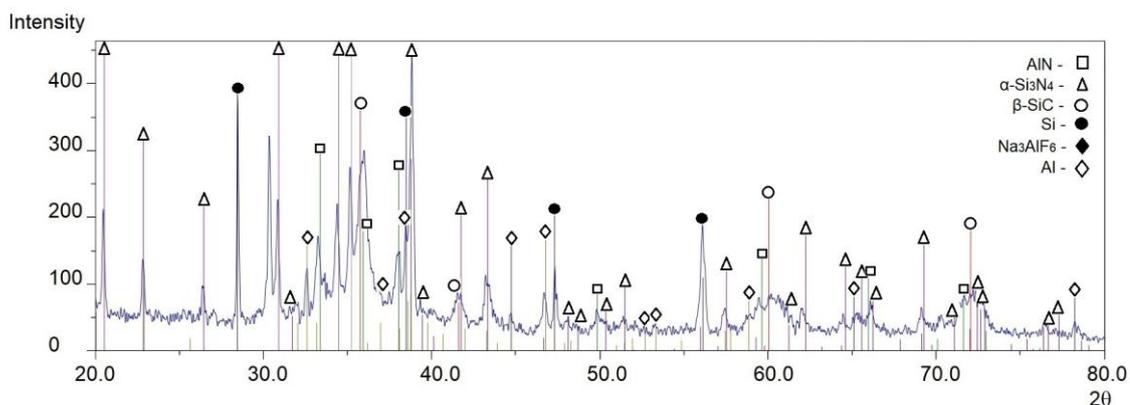
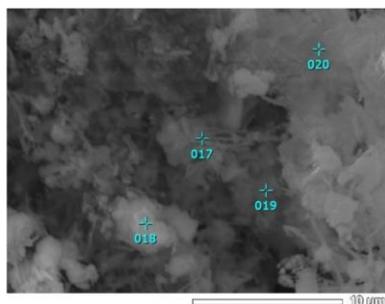


Рисунок 4.89 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «2Si+Al+NaN₃+NH₄F+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Al
017	-	15,73	-	-	5,25	79,01
018	-	-	-	-	-	100,00
019	-	27,57	3,24	0,77	3,84	64,59
020	-	26,09	-	-	3,17	70,74

Рисунок 4.90 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «2Si+Al+NaN₃+NH₄F+2C»

При увеличении содержания кремния и углерода на два моля – шихта « $2\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+2\text{C}$ », продукты горения отличаются от продуктов горения смеси « $\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+\text{C}$ » и представляют собой преимущественно равноосной волокнистой форм с размером частиц 100-300 нм и диаметром волокон 100-200 нм при их длине до 3 мкм. В результате горения образуется 4 фазы: нитрид алюминия (Al), карбид кремния (SiC), фазы нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), а также криолита (Na_3AlF_6): AlN – 25,4 %, SiC – 33,5 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 21,2 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 13,6 %, Na_3AlF_6 – 6,3 %. Таким образом, синтезирована композиция 25,4 % AlN – 34,8 % Si_3N_4 – 33,5 % SiC – 6,3 % Na_3AlF_6 , отличается от ожидаемого теоретического состава (33,3% AlN – 66,7% SiC) большей разницей в содержании карбида кремния, а также наличием криолита.

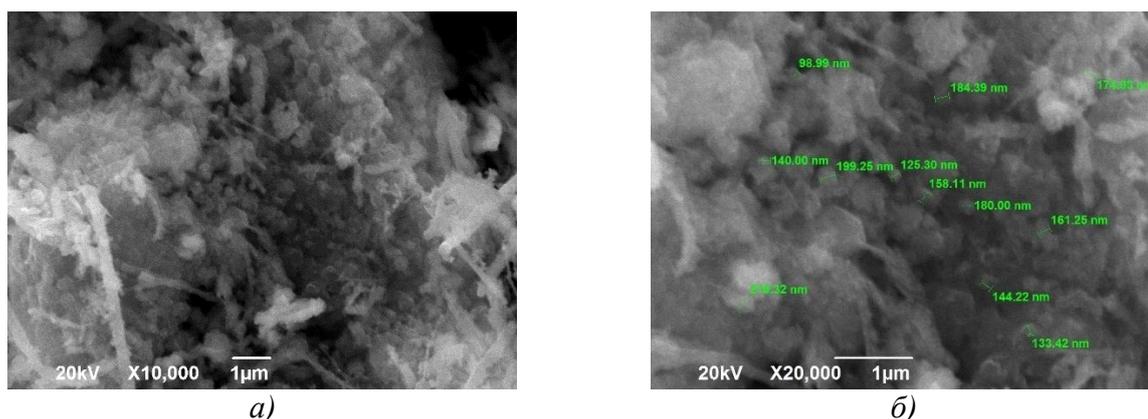


Рисунок 4.91 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $4\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+4\text{C}$ » при различном увеличении

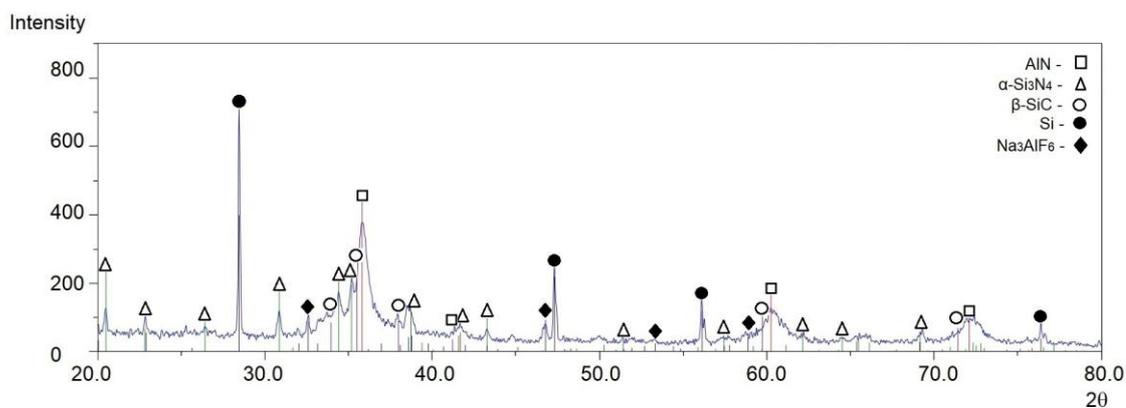
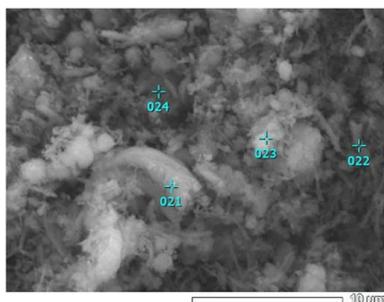


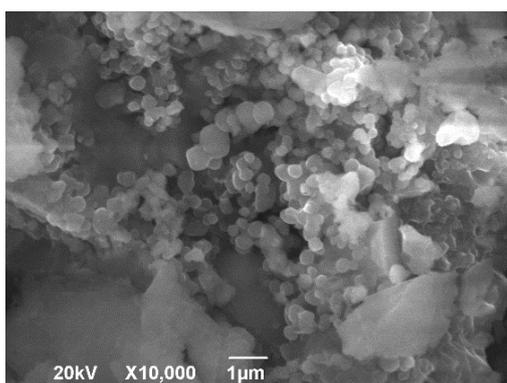
Рисунок 4.92 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $4\text{Si}+\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}+4\text{C}$ »



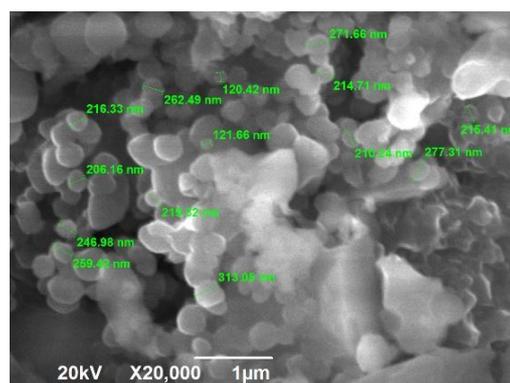
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Al
021	6,09	24,66	18,21	51,04
022	10,58	13,82	18,78	56,82
023	4,82	18,02	17,67	59,48
024	36,45	7,63	46,58	9,34

Рисунок 4.93 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «4Si+Al+NaN₃+NH₄F+4C»

При увеличении содержания углерода и кремния в четыре раза – шихта «4Si+Al+NaN₃+NH₄F+4C», продукты горения шихты отличаются от продуктов горения смеси «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C», они представляют собой преимущественно частицы волокнистой и равноосной форм с размером частиц 100-300 нм и диаметром волокон 50-200 нм при их длине до 4 мкм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния: AlN – 14,4 %, SiC – 46,2 %, α-Si₃N₄ – 21,9 %, β-Si₃N₄ – 12,3 %, Na₃AlF₆ – 5,2 %. Таким образом, синтезирована композиция 14,4 % AlN – 34,2 % Si₃N₄ – 46,2 % SiC – 5,2 % Na₃AlF₆. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (20,0% AlN – 80,0% SiC) в 1,5 раза меньшим содержанием карбида кремния и присутствием криолита.



а)



б)

Рисунок 4.94 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+2Al+NaN₃+NH₄F+C» при различном увеличении

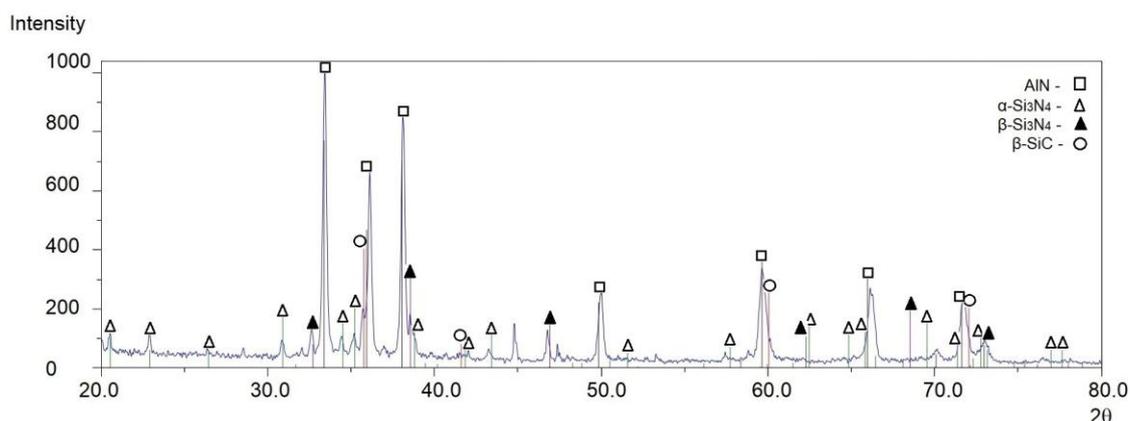
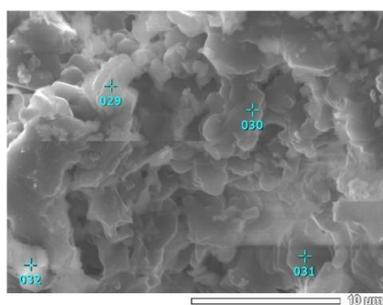


Рисунок 4.95 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+2Al+NaN₃+NH₄F+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Al
029	49,83	8,06	38,82	3,29
030	42,76	4,48	49,67	3,10
031	57,52	8,39	29,80	4,28
032	36,66	18,21	36,79	8,34

Рисунок 4.96 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+2Al+NaN₃+NH₄F+C»

В результате горения шихты «Si+2Al+NaN₃+NH₄F+C» с увеличенным в два раза содержанием алюминия по сравнению с шихтой «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C» при том же содержании углерода и кремния, образуются преимущественно частицы сферической и равноосной форм с диаметром частиц 100-300 нм. Продукты горения состоят из четырех фаз: нитрид алюминия (Al), карбид кремния (SiC), фазы нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄), а также (Na₃AlF₆): AlN – 64,0 %, SiC – 12,9 %, α -Si₃N₄ – 9,6 %, β -Si₃N₄ – 8,5 %, Na₃AlF₆ – 5,0 %. Таким образом, синтезирована композиция 64,0 % AlN – 18,1 % Si₃N₄ – 12,9 % SiC – 5,0 % Na₃AlF₆, отличается незначительно от теоретического состава (66,7% AlN – 33,3% SiC).

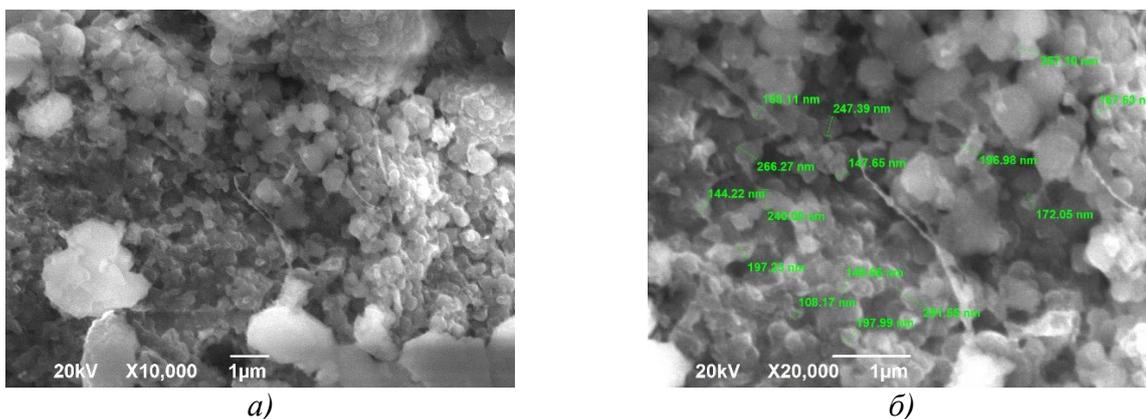


Рисунок 4.97 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+4Al+NaN₃+NH₄F+C» при различном увеличении

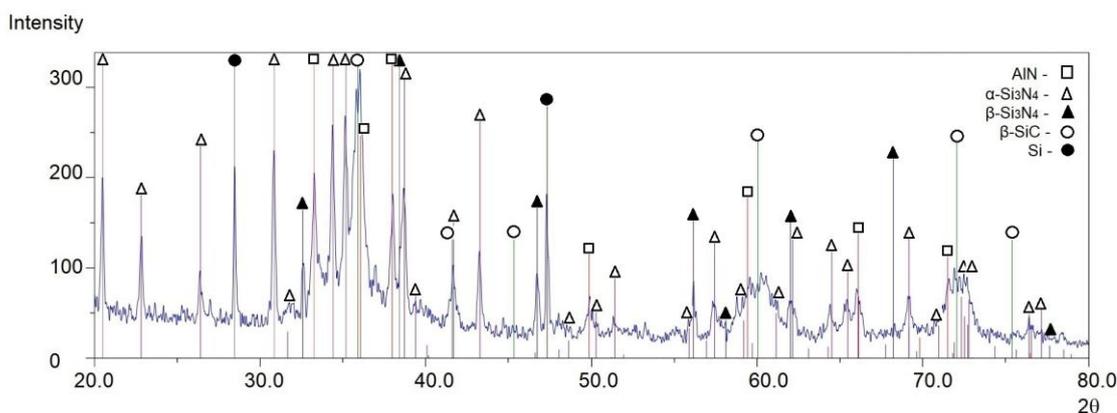
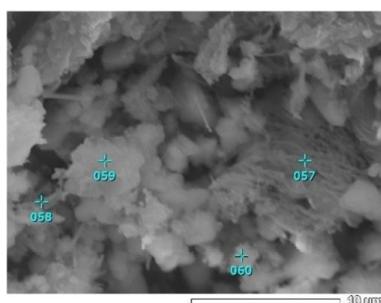


Рисунок 4.98 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+4Al+NaN₃+NH₄F+C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Al
057	36,54	30,46	13,66	19,34
058	42,37	28,77	17,28	11,58
059	28,44	36,32	10,43	24,82
060	36,59	27,77	18,31	17,33

Рисунок 4.99 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+4Al+NaN₃+NH₄F+C»

В случае шихты «Si+4Al+NaN₃+NH₄F+C» с увеличенным в семь раз содержанием алюминия по сравнению с шихтой «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C» при том же содержании углерода и кремния, продукты горения представляют собой частицы волокнистой формы с диаметром волокон 50-400 нм при их длине до 4 мкм. Здесь состав синтезированной композиции: AlN – 72,5 %, SiC – 7,9 %, α-Si₃N₄ – 8,2 %, β-Si₃N₄ – 7,1 %, Na₃AlF₆ – 4,3 %. Таким образом, синтезирована композиция 72,5 % AlN – 15,3 % Si₃N₄ – 7,9 % SiC – 4,3 %

Na_3AlF_6 отличается от теоретического состава (80,0% AlN – 20,0% SiC) в два раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием криолита.

4.5.3 Исследование морфологии, фазового и элементного составов синтезированных композиций TiN-SiC

На рисунках 4.100-4.114 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si-yTi-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ ».

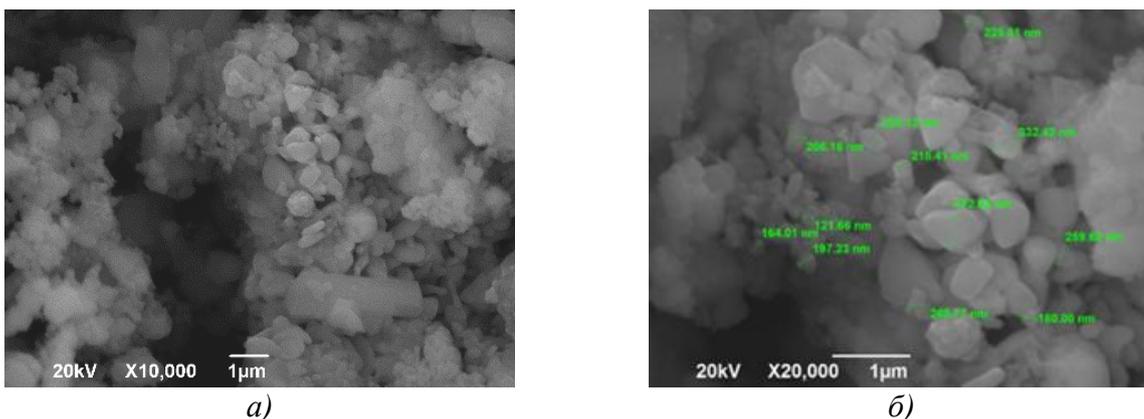


Рисунок 4.100 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $2\text{Si}+\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

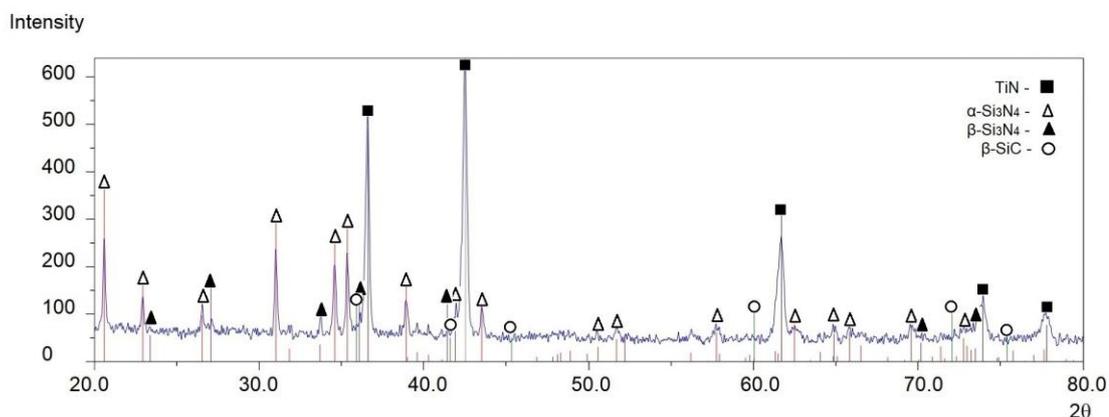
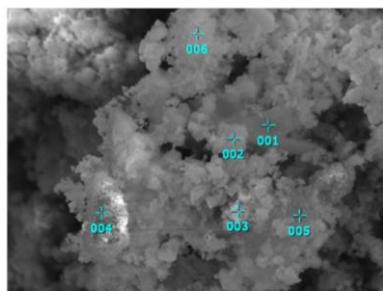


Рисунок 4.101 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $2\text{Si}+\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
001	7,43	11,42	2,57	2,99	50,22	25,37
002	7,85	20,74	3,86	2,11	47,71	17,73
003	9,40	11,88	3,27	1,05	25,02	49,37
004	14,25	11,54	0,99	-	51,84	21,37
005	2,27	14,67	1,08	-	17,36	61,62
006	3,60	25,69	4,25	1,68	47,04	17,84

Рисунок 4.102 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $2\text{Si}+\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »

При исследовании горения системы «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆-C» установлено, что продукты горения шихты «2Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+2C» состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц. Согласно результатам РФА образуются только нитридные фазы с практически равным содержанием нитридов титана и кремния (здесь и далее указываются в массовых %): TiN – 45,8 %, α-Si₃N₄ – 49,8 %, β-Si₃N₄ – 4,4 %. Карбид кремния не образуется, хотя согласно правой части уравнения (2.35) и результатам термодинамических расчетов его должно быть в молях такое же количество что и нитрида титана, а в массовых процентах 39,3.

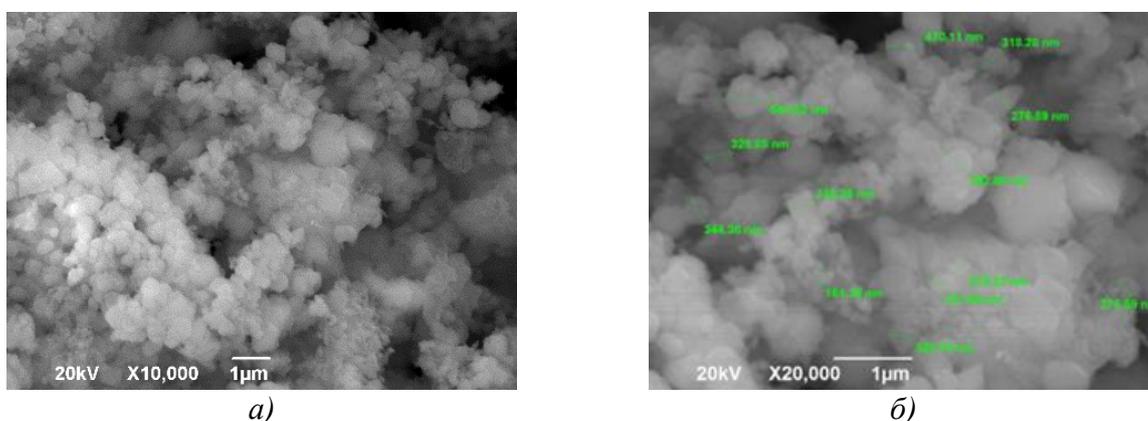


Рисунок 4.103 – Морфология частиц продуктов горения смеси «4Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+4C» при различном увеличении

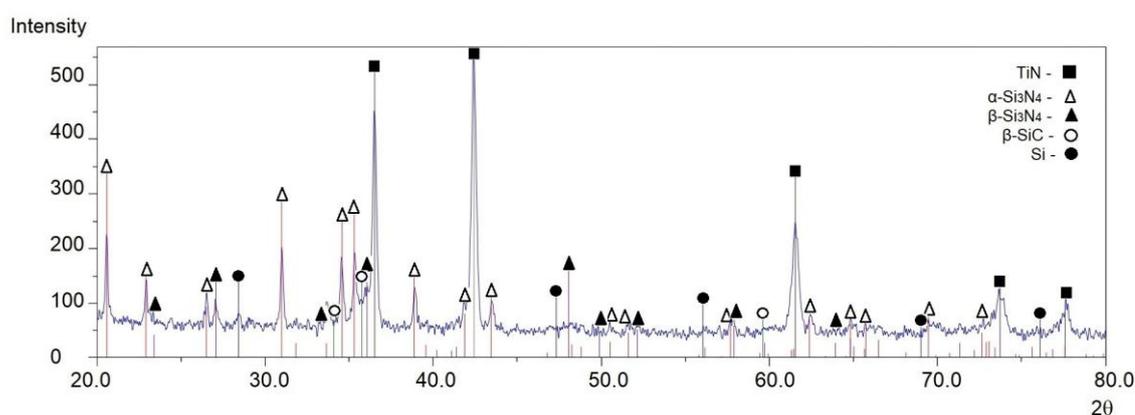
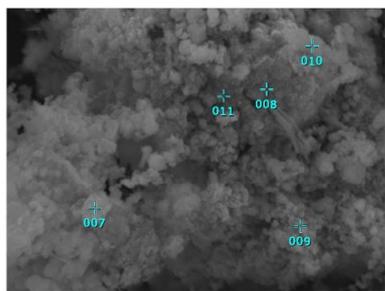


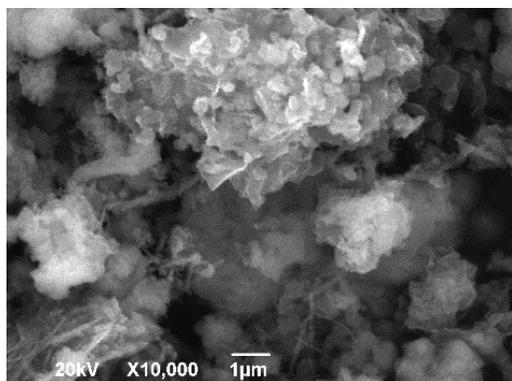
Рисунок 4.104 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «4Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+4C»



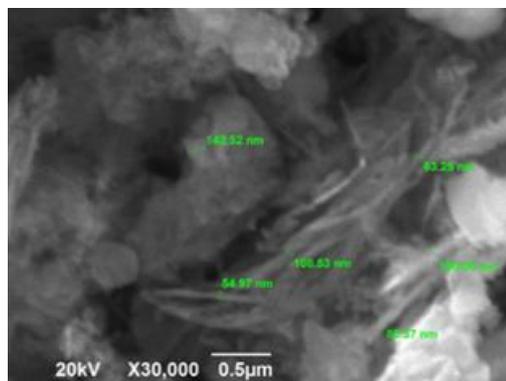
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
007	21,59	27,02	3,18	1,01	27,41	19,78
008	7,19	10,08	3,25	0,46	11,59	67,43
009	8,74	17,98	3,76	0,88	12,25	56,33
010	14,10	19,95	5,68	0,84	19,04	40,39
011	5,58	13,92	2,13	0,73	26,8	50,84

Рисунок 4.105 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «4Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+4C»

При увеличении содержания кремния и углерода на два моля – шихта «4Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+4C», продукты горения аналогичны продуктам горения смеси «2Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+2C» и представляют собой высокодисперсные частицы равноосной формы с размером до 500 нм, имеют похожий элементный состав, но состоят уже из пяти фаз: TiN – 41,2 %, α-Si₃N₄ – 43,9 %, β-Si₃N₄ – 7,6 %, SiC – 6,4 %, а также небольшой примеси свободного кремния 0,9 %. Таким образом, здесь в продуктах горения появляется карбид кремния, но его содержание значительно меньше, чем должно быть в композиции (43,6% TiN – 56,4% SiC).



а)



б)

Рисунок 4.106 – Морфология частиц продуктов горения смеси «8Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+8C» при различном увеличении

При увеличении содержания углерода и кремния в четыре раза – шихта «8Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+8C», продукты горения отличаются от продуктов горения смеси «2Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+2C», они более крупные, чем в случае предыдущих уравнений (2.35) и (2.37), состоят преимущественно из агломератов частиц равноосной, слоистой и волокнистой форм. Размер частиц составляет до 1000 нм, размер агломератов составляет до 5 мкм.

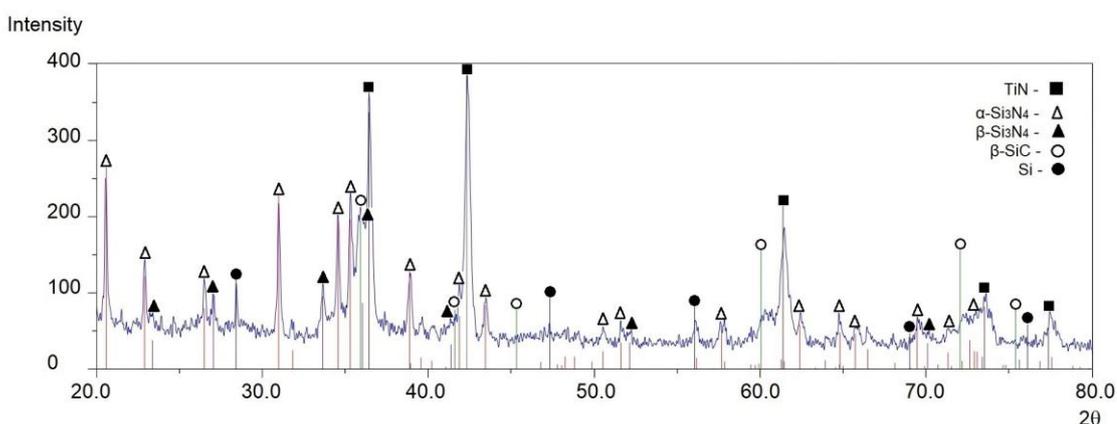
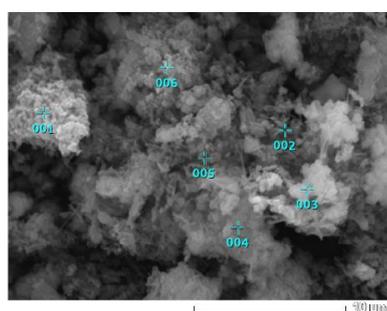


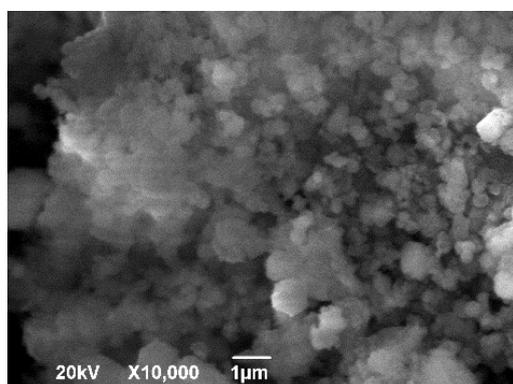
Рисунок 4.107 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «8Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+8C»



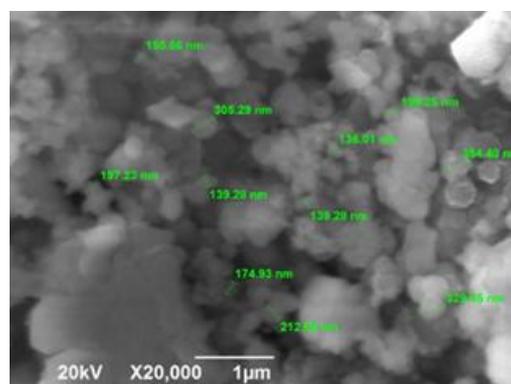
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
001	42,58	16,57	2,02	0,88	31,51	6,44
002	43,89	15,34	2,40	0,66	29,63	8,07
003	41,28	26,84	3,34	0,69	21,74	6,1
004	27,93	21,05	-	-	50,21	0,82
005	31,41	11,43	1,39	0,40	50,6	4,77
006	39,06	24,14	4,43	0,79	26,03	5,5

Рисунок 4.108 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «8Si+Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+8C»

Результаты РФА (рисунок 4.107) показывают образование пяти фаз, но с уменьшенным содержанием нитрида титана и увеличенным содержанием карбида кремния и примеси свободного кремния: TiN – 28,8 %, α-Si₃N₄ – 42,5 %, β-Si₃N₄ – 7,4 %, SiC – 19,9 %, Si – 1,4 %. И в этом случае содержание карбида кремния значительно меньше теоретического (27,9% TiN – 72,1% SiC).



а)



б)

Рисунок 4.109 – Морфология частиц продуктов горения смеси «2Si+3Ti+6NaN₃+(NH₄)₂TiF₆+2C» при различном увеличении

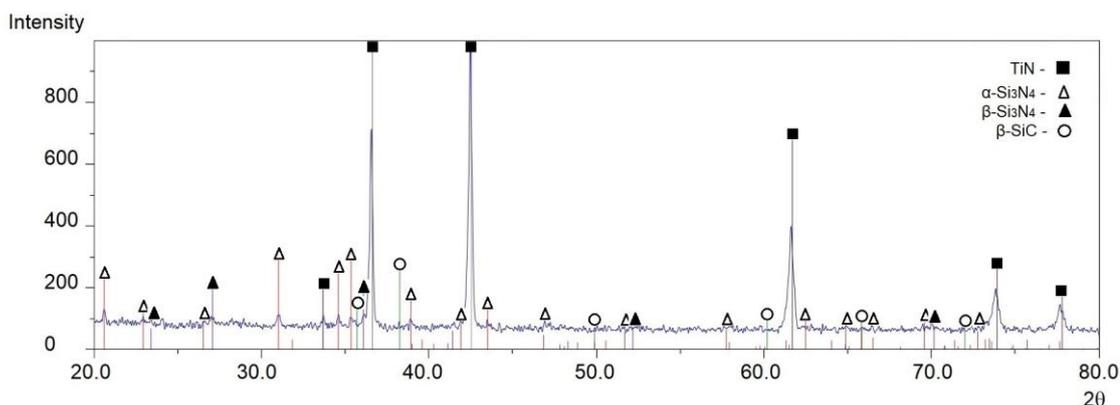
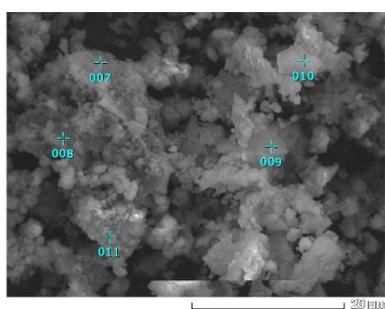


Рисунок 4.110 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $2\text{Si}+3\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
007	19,88	19,22	1,37	1,98	31,89	25,67
008	11,93	5,94	0,65	0,44	9,30	71,75
009	10,0	24,49	0,37	0,69	47,03	17,42
010	26,39	18,07	0,95	0,80	8,25	45,54
011	1,34	11,62	-	-	11,31	75,72

Рисунок 4.111 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $2\text{Si}+3\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »

В результате горения шихты « $2\text{Si}+3\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » с увеличенным в три раза содержанием титана по сравнению с шихтой « $2\text{Si}+\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » при том же содержании углерода и кремния, образуются равноосные частицы размером менее 300 нм. Здесь образуется только нитридные фазы с преобладающим содержанием нитрида титана: TiN – 80,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 14,0 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 6,0 %, карбид кремния (SiC) не обнаруживается, хотя он должен быть в теоретическом составе композиции (75,6% TiN – 24,4% SiC).

В случае шихты « $2\text{Si}+7\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » с увеличенным в семь раз содержанием титана по сравнению с шихтой « $2\text{Si}+\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » при том же содержании углерода и кремния. Карбид кремния также не обнаруживается и в случае шихты уравнения (2.39) с увеличенным в семь раз содержанием Ti по сравнению с реакцией (2.35) с теоретическим составом продуктов (86,1% TiN – 13,9% SiC).

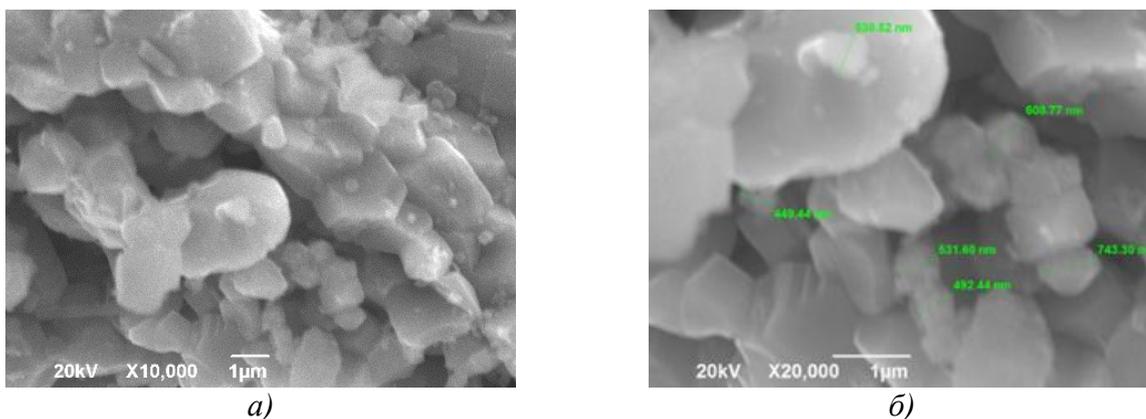


Рисунок 4.112 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

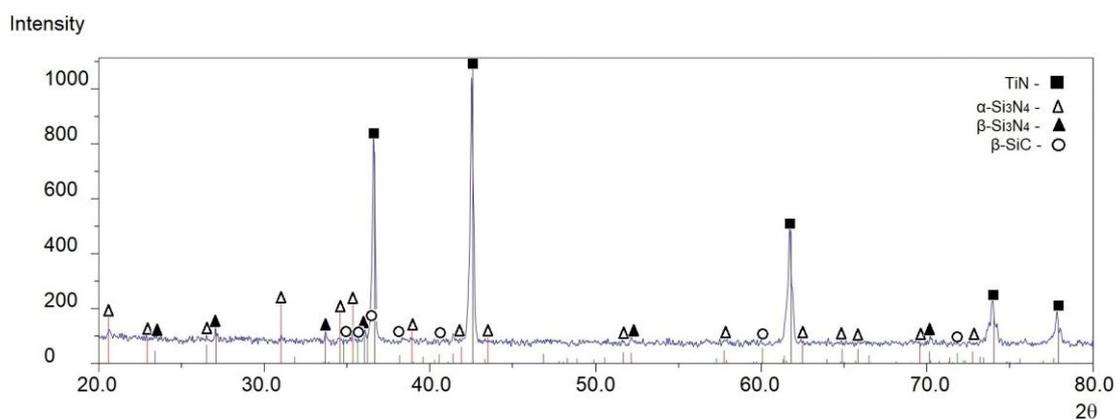
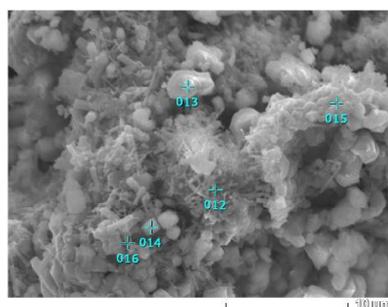


Рисунок 4.113 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Ti
012	-	23,82	70,60	5,58
013	-	17,96	23,84	58,20
014	-	13,49	37,36	49,15
015	3,3	26,64	27,13	42,93
016	-	9,72	26,73	63,55

Рисунок 4.114 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $2\text{Si}+7\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6+2\text{C}$ »

Здесь продукты горения состоят только из нитридных фаз: сплавленных крупных агломератов размером до 20 мкм из частиц нитрида титана равноосной формы с размером до 2 мкм, а также более мелких агломератов волокон нитрида кремния диаметром 50-100 нм. При этом наблюдается увеличение доли нитрида титана: TiN – 87,7 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 5,6 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 6,7 %. Таким образом, при использовании галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ горение шихт с повышенным содержанием титана не приводит к

синтезу карбида кремния и получению нитридно-карбидной композиции порошков. Следует также отметить, что при этом не обнаруживается свободный углерод в конечном продукте горения.

На рисунках 4.115-4.129 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ ».

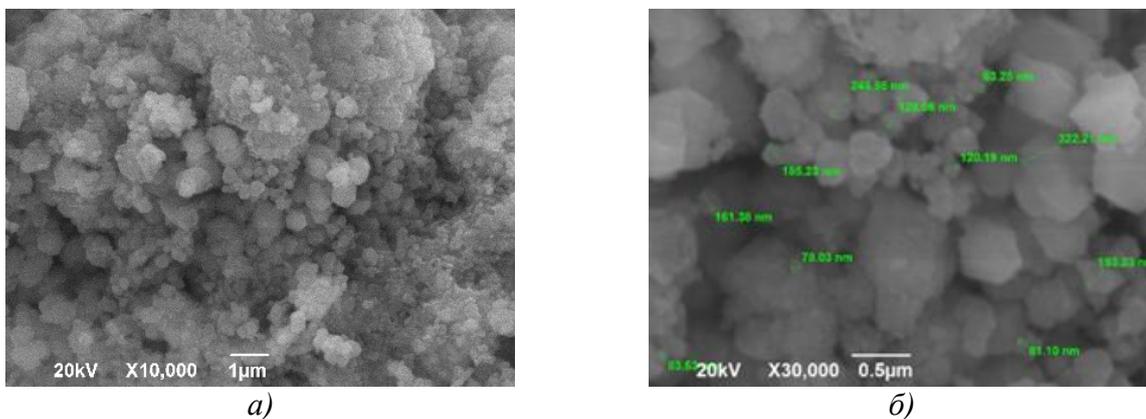


Рисунок 4.115 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

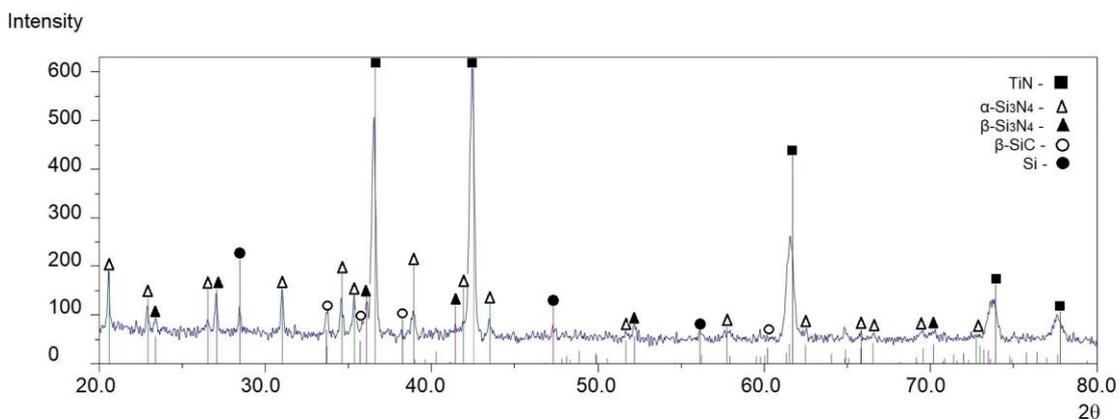
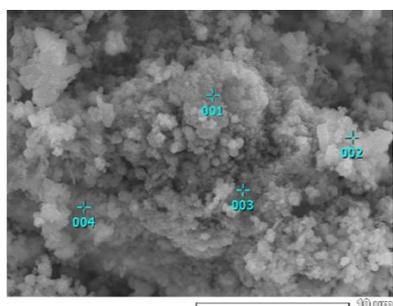


Рисунок 4.116 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
001	-	24,61	2,07	2,34	30,44	40,54
002	-	28,95	1,47	1,61	41,53	26,43
003	-	15,63	0,67	0,49	23,88	59,34
004	-	14,10	0,74	1,07	49,40	34,69

Рисунок 4.117 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

Анализ процесса горения системы « $\text{Si}-\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-\text{C}$ » позволил

установить, что продукты горения шихты « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » состоят из высокодисперсных наноразмерных и субмикронных частиц равноосной формы с размером менее 300 нм. Результаты РФА показывают образование четырех фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$): TiN – 54,7 %, SiC – 16,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 17,4 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 11,9 %. Таким образом, синтезированная композиция 54,7 % TiN – 16,0 % SiC – 29,3 % Si_3N_4 отличается от ожидаемого теоретического состава (60,7% TiN – 39,3% SiC) меньшим содержанием карбида кремния и нитрида титана и наличием нитрида кремния.

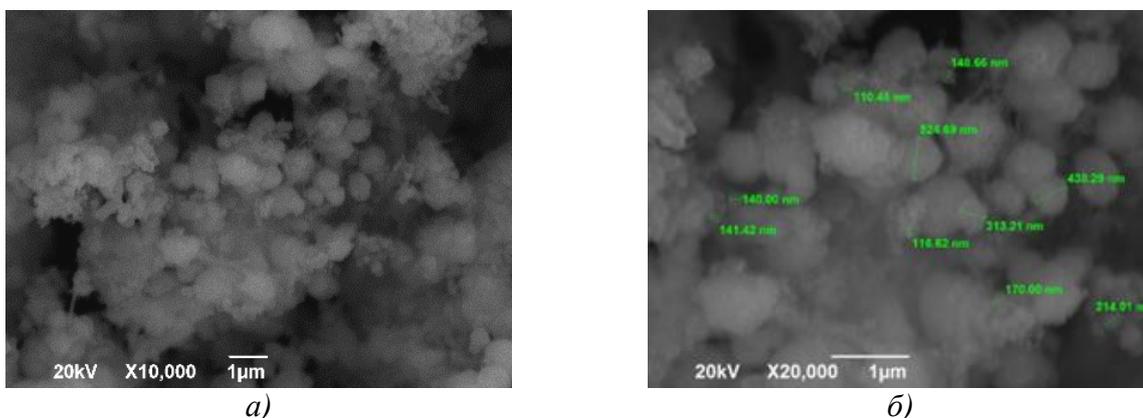


Рисунок 4.118 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ » при различном увеличении

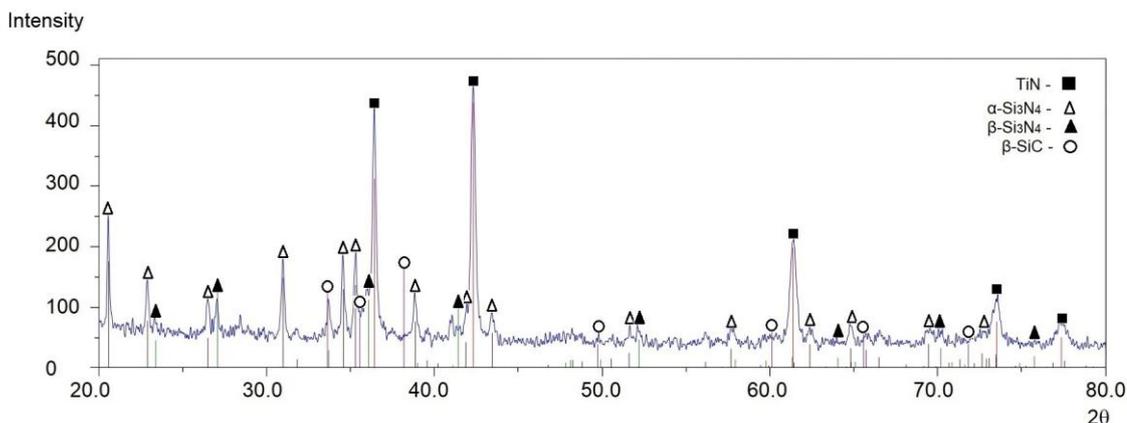
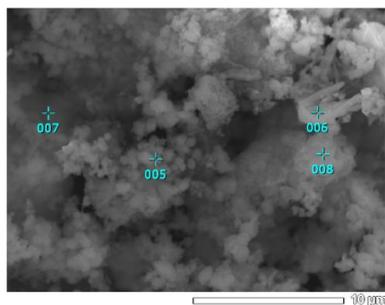


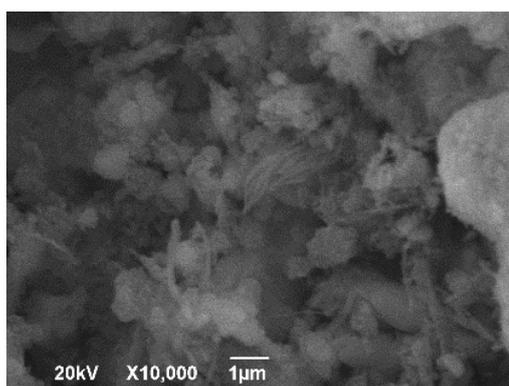
Рисунок 4.119 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ »



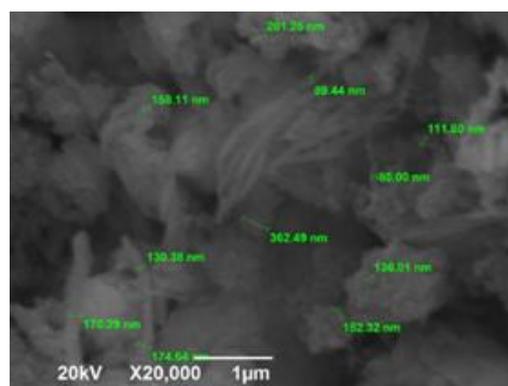
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
005	4,97	30,75	3,95	1,01	55,83	3,5
006	11,51	31,45	1,58	1,50	45,61	8,35
007	31,95	15,15	0,10	0,73	46,62	5,46
008	19,65	30,48	1,09	1,84	35,25	11,69

Рисунок 4.120 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $3\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ »

При увеличении содержания кремния и углерода на два моля – шихта « $3\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты горения аналогичны продуктам горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » и представляют собой высокодисперсные частицы равноосной формы размером до 400 нм. Продукты горения состоят из четырех фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), а также незначительное количество свободного кремния (Si): TiN – 40,0 %, SiC – 31,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 19,0 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 9,0 %, Si – 1,0 %. Таким образом, полученная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава (43,6% TiN – 56,4% SiC) большей разницей в содержании карбида кремния и наличием нитрида кремния.



а)



б)

Рисунок 4.121 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ » при различном увеличении

При увеличении содержания C в четыре раза и кремния в семь раз – шихта « $7\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ », продукты отличаются от продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ », они представляют собой волокна диаметром 50-200 нм и длиной до 3 мкм и равноосные частицы

размером до 300 нм.

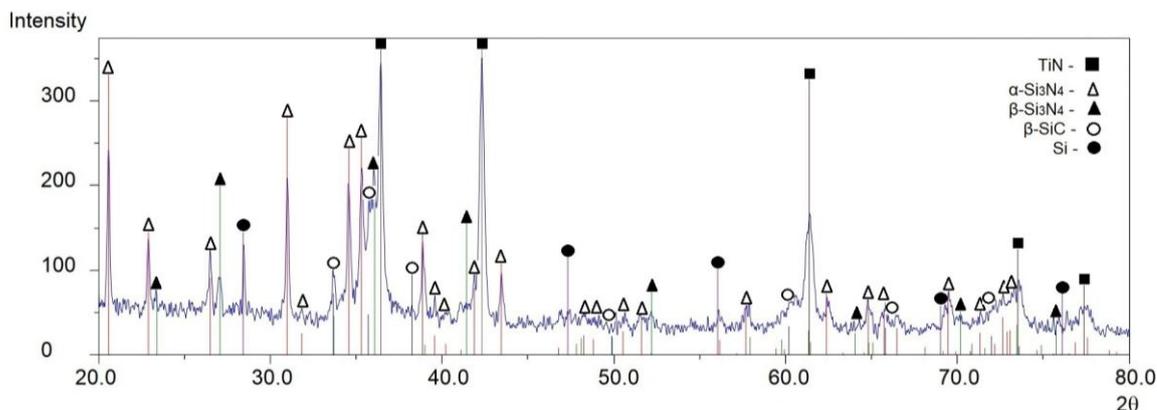
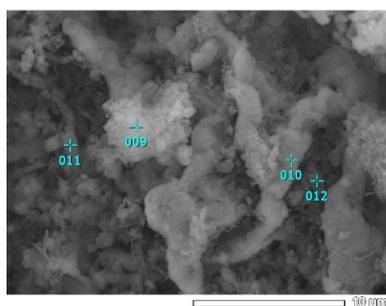


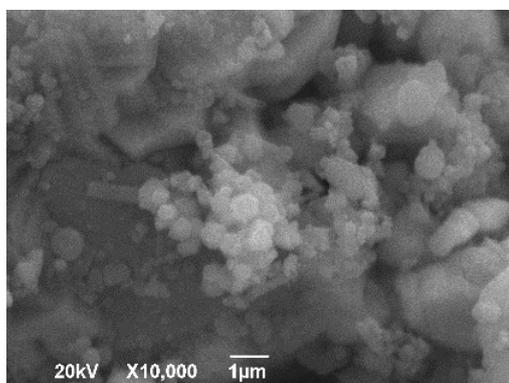
Рисунок 4.122 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ »



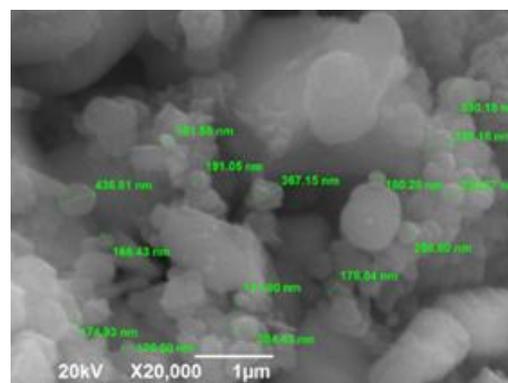
Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
009	38,59	15,59	1,63	1,27	40,97	1,94
010	15,16	20,04	-	-	12,82	51,98
011	1,41	27,04	2,43	0,83	49,48	18,81
012	6,02	-	-	-	15,71	78,27

Рисунок 4.123 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ »

Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением нитрида кремния и увеличением содержания карбида кремния: TiN – 24,2 %, SiC – 49,4 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 21,1 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 5,0 %, Si – 0,3 %. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (27,9% TiN – 72,1% SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния



а)



б)

Рисунок 4.124 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Si}+4\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

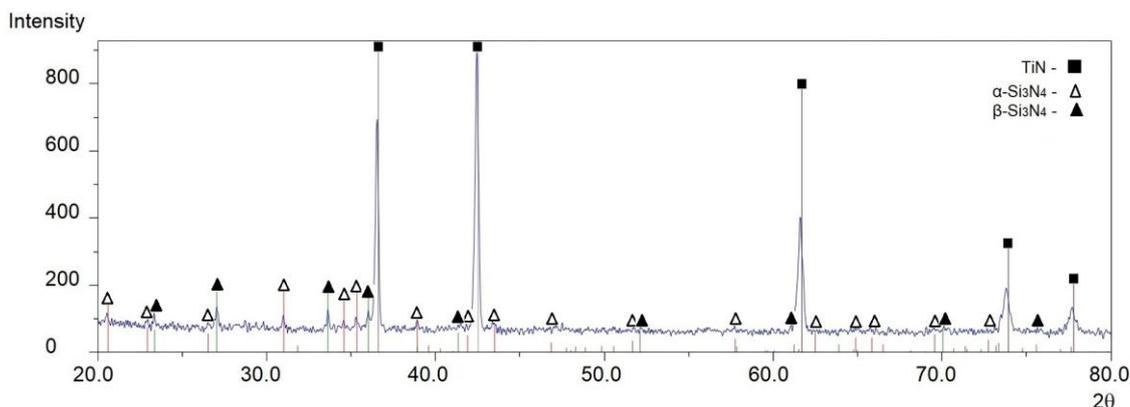
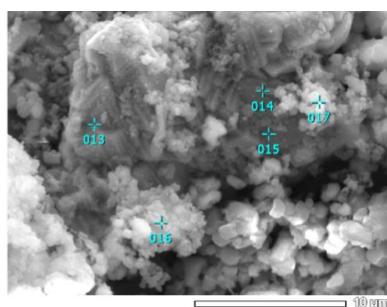


Рисунок 4.125 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+4Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
013	6,57	23,62	1,19	1,09	22,42	45,11
014	0,17	14,51	1,74	0,59	3,99	79,01
015	-	22,71		-	1,65	75,64
016	5,22	16,38	3,55	3,52	39,81	31,53
017	-	31,09	1,23	1,29	30,38	36,02

Рисунок 4.126 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+4Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»

В результате горения шихты «Si+4Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» с увеличенным в два раза содержанием титана по сравнению с шихтой «Si+2Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при том же содержании углерода и кремния, образуются высокодисперсные частицы сферической и равноосной форм с диаметром частиц до 300 нм. Продукты горения состоят из: нитрида титана (TiN – 71,0 %), нитрида кремния (α -Si₃N₄ – 18 %, β -Si₃N₄ – 9,0 %), а также незначительное количество свободного кремния (Si – 1,2 %) и углерода (C – 0,8 %). Таким образом, синтезированная композиция значительно отличается от теоретического состава (75,6% TiN – 24,4% SiC) отсутствием целевой фазы карбида кремния, наличием нитрида кремния в количестве 27 %, а также наличием свободного углерода, который не был обнаружен в предыдущих исследуемых системах.

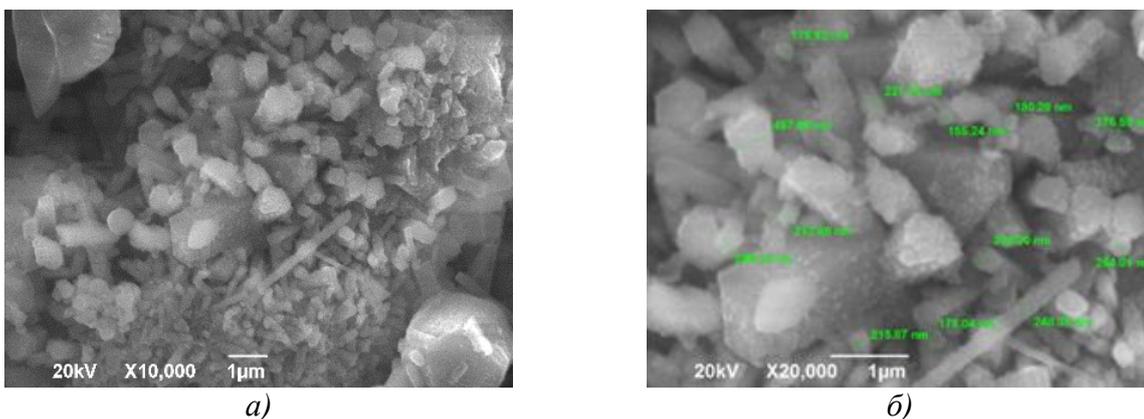


Рисунок 4.127 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+8Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при различном увеличении

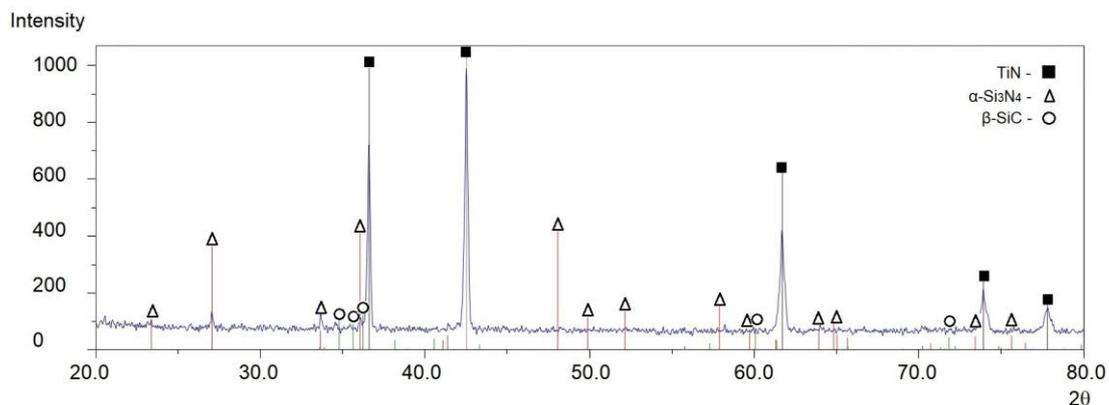
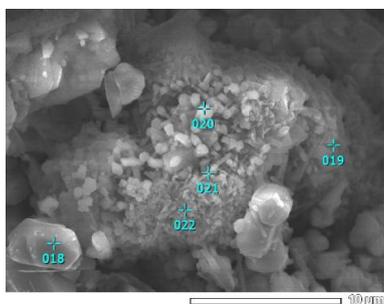


Рисунок 4.128 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «Si+8Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
018	-	9,40	-	-	0,85	89,75
019	-	36,42	3,53	0,49	50,49	9,07
020	-	29,07	2,17	-	66,09	2,67
021	-	25,84	2,74	0,48	68,30	2,64
022	-	19,32	3,17	-	70,71	6,80

Рисунок 4.129 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+8Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C»

В случае шихты «Si+8Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» с увеличенным в четыре раза содержанием титана по сравнению с шихтой «Si+2Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+2C» при том же содержании углерода и кремния, продукты горения представляют собой волокна диаметром до 200 нм и длиной до 3 мкм и высокодисперсные равноосные частицы размером до 500 нм. В данном случае синтезированная композиция: TiN – 61,0 %, SiC – 4,0 %, α-Si₃N₄ – 27,0 %, β-Si₃N₄ – 7,0 %, Si – 1,0 % отличается от теоретического

состава (86,1% TiN – 13,9% SiC) в три раза меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 34 %.

На рисунках 4.130-4.144 представлены результаты исследования продуктов горения системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ ».

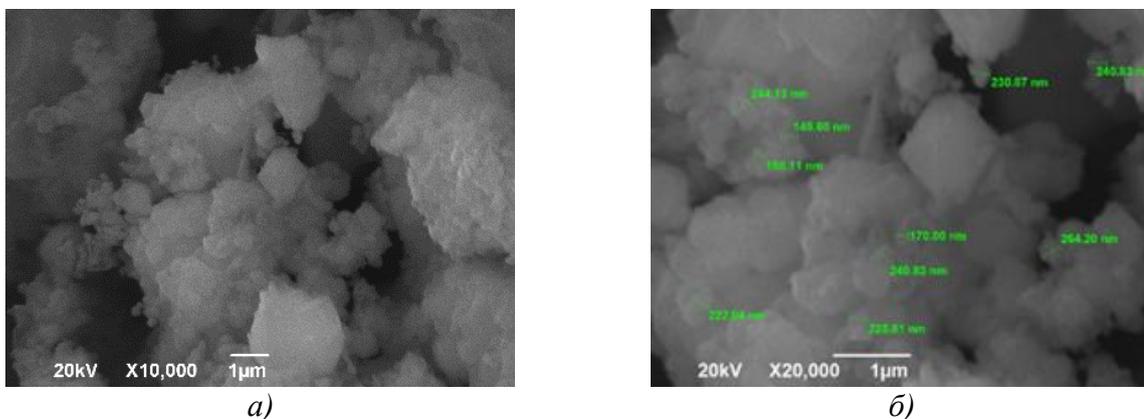


Рисунок 4.130 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

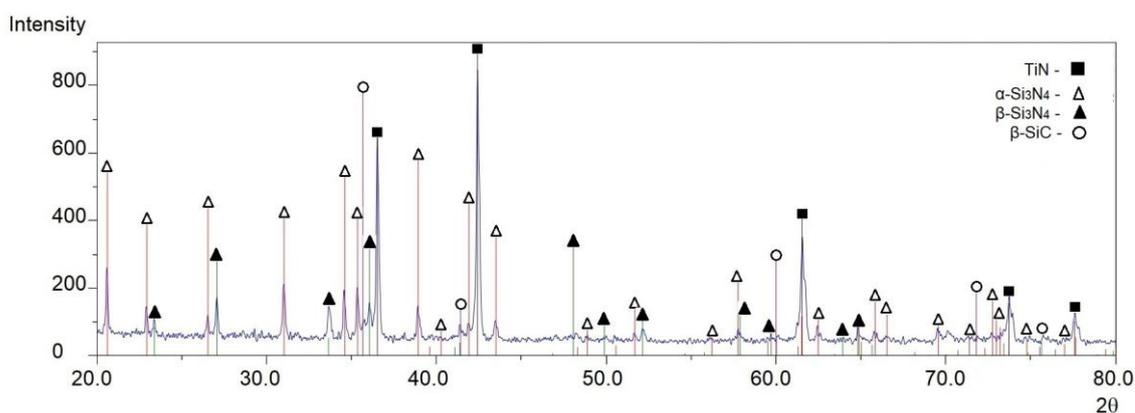
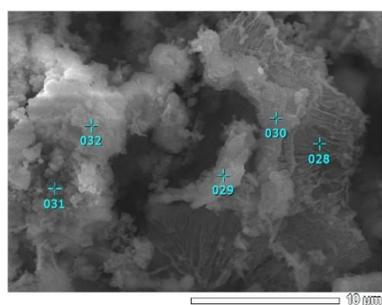


Рисунок 4.131 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Ti
028	21,63	5,29	68,83	4,25
029	22,07	14,99	57,46	5,48
030	12,47	23,89	55,49	8,14
031	-	-	95,20	4,80
032	-	32,77	61,14	6,08

Рисунок 4.132 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

Исследование процесса горения системы « $\text{Si}-\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{C}$ » показало что продукты горения шихты « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » состоят из высокодисперсных частиц равноосной формы размером до 300 нм.

Результаты РФА показывают образование четырех фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄): TiN – 54,0 %, SiC – 20,0 %, α -Si₃N₄ – 15,0 %, β -Si₃N₄ – 11,0 %. Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава (60,7% TiN – 39,3% SiC) меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26 %.

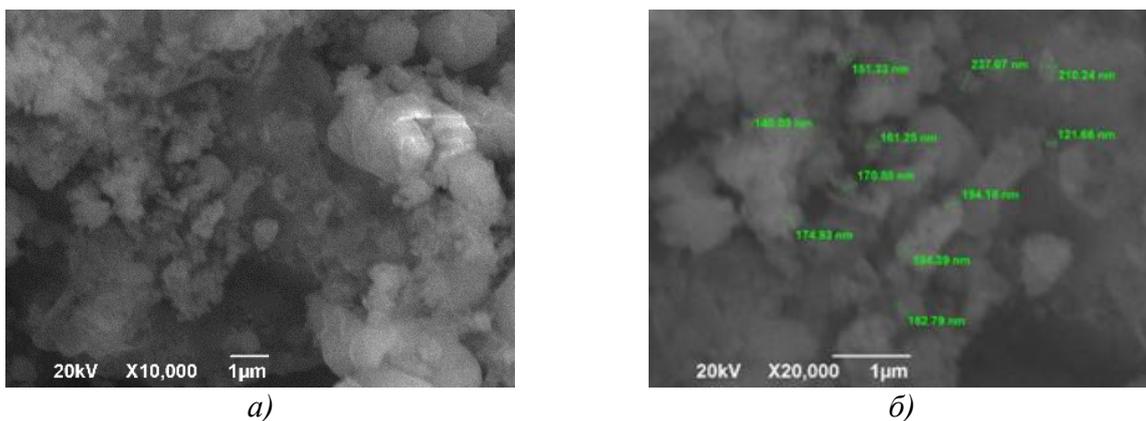


Рисунок 4.133 – Морфология частиц продуктов горения смеси «3Si+2Ti+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C» при различном увеличении

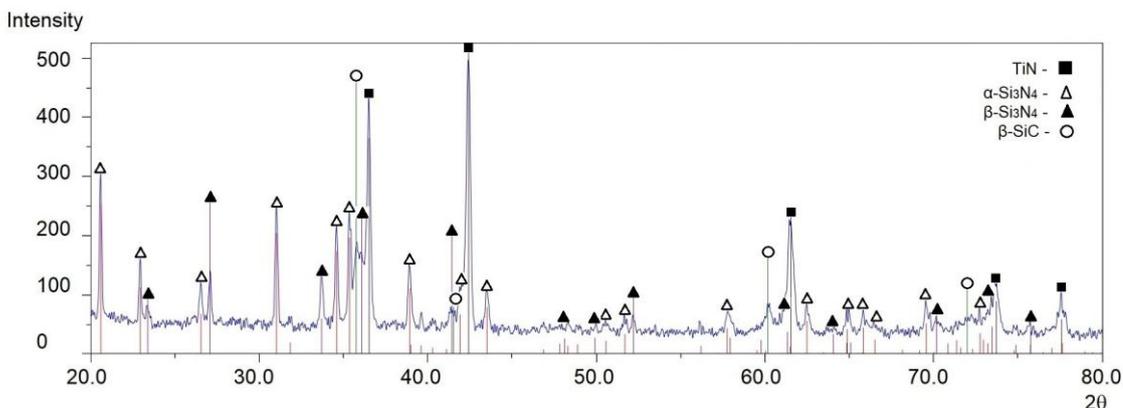
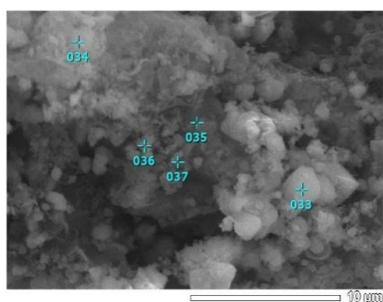


Рисунок 4.134 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси «3Si+2Ti+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C»



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
033	11,82	33,33	-	-	52,40	2,45
034	39,12	19,17	4,87	2,63	21,54	12,66
035	29,26	16,49	4,16	2,84	38,68	8,58
036	27,86	15,30	4,13	2,79	40,49	9,43
037	35,86	17,98	3,30	2,25	32,56	8,05

Рисунок 4.135 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «3Si+2Ti+4NaN₃+Na₂SiF₆+4C»

При увеличении содержания Si и C на два моля – шихта

« $3\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты аналогичны продуктам горения смеси « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » и представляют собой высокодисперсные частицы равноосной формы размером до 300 нм. Состоят из четырех фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$): TiN – 42,0 %, SiC – 34,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 16,0 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 8,0 %. Таким образом, полученная композиция также отличается от теоретического состава (43,6% TiN – 56,4% SiC) разницей в содержании карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 24 %.

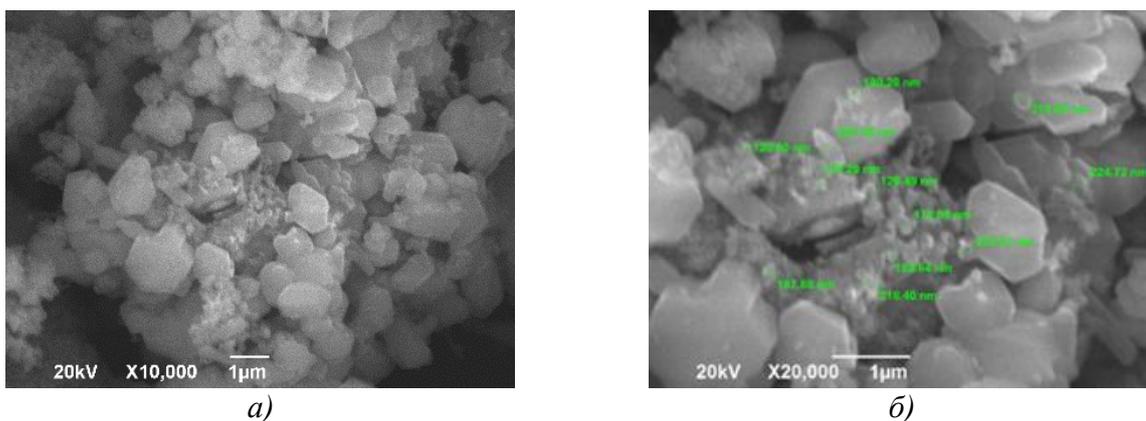


Рисунок 4.136 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ » при различном увеличении

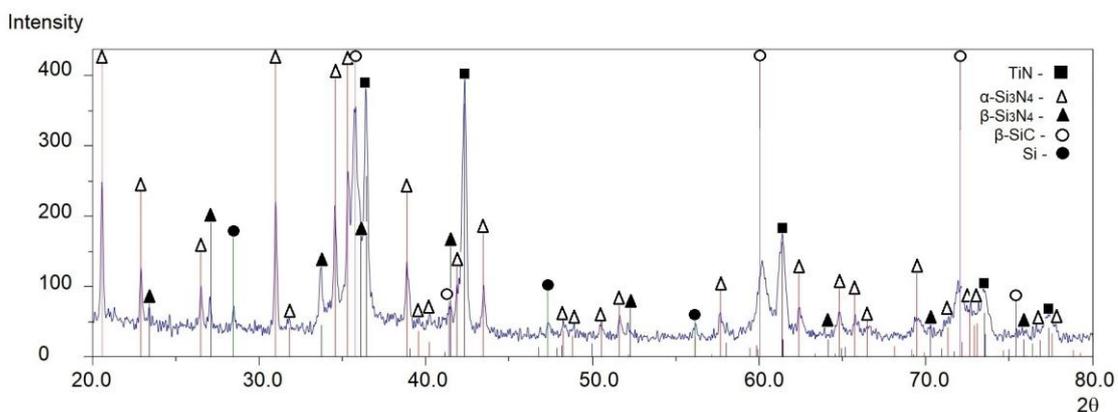
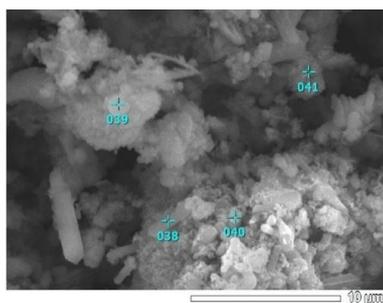


Рисунок 4.137 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %			
	C	N	Si	Ti
038	-	-	100,00	-
039	37,91	-	62,09	-
040	17,33	12,78	69,89	-
041	0,32	25,16	53,66	20,85

Рисунок 4.138– Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $7\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ »

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

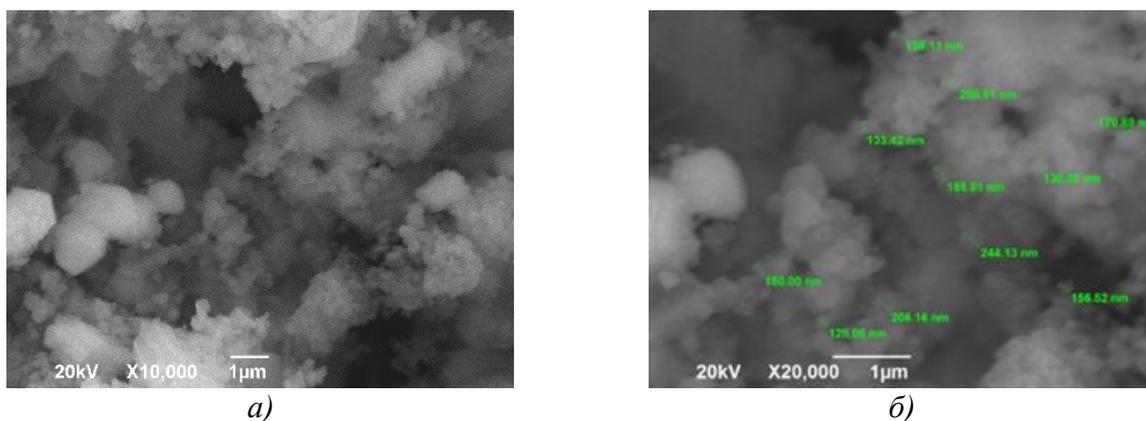


Рисунок 4.139 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Si}+4\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

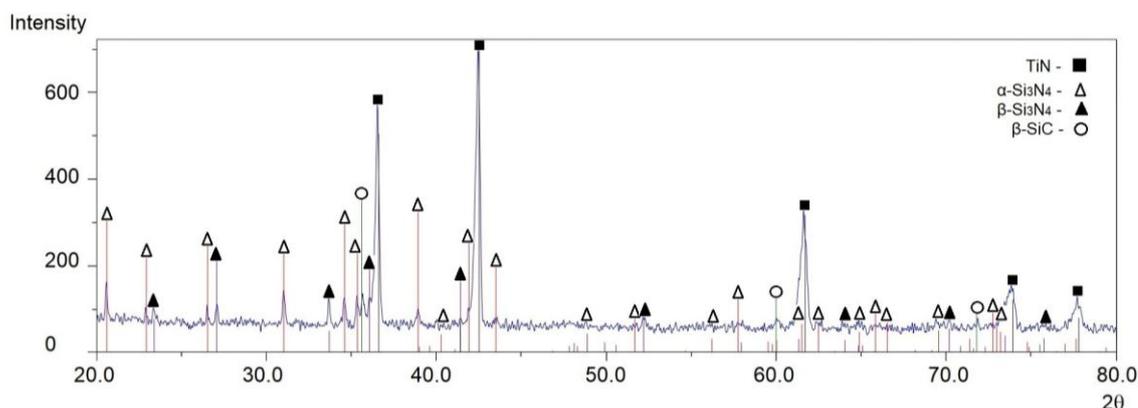
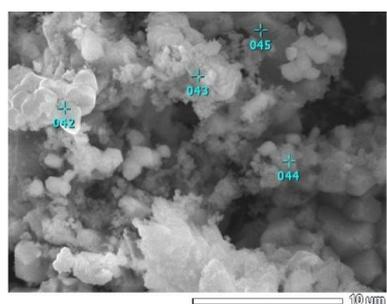


Рисунок 4.140 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $\text{Si}+4\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
042	3,87	18,53		-	5,35	72,25
043	3,18	23,04	4,39	2,30	11,86	55,22
044	5,74	19,31	4,62	2,29	24,36	43,69
045	0,54	15,48	1,62	1,17	3,50	77,69

Рисунок 4.141 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси « $\text{Si}+4\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

В результате горения шихты « $\text{Si}+4\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » с увеличенным в два раза содержанием титана по сравнению с шихтой « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при том же содержании углерода и кремния, образуются высокодисперсные равноосные формы диаметром до 400 нм. Продукты горения состоят из четырех фаз: основной фазы нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$): TiN – 64,0 %, SiC – 10,0 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 17,0 %, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 9,0 %. Таким образом, синтезированная композиция отличается от теоретического состава (75,6% TiN – 24,4% SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26 %.

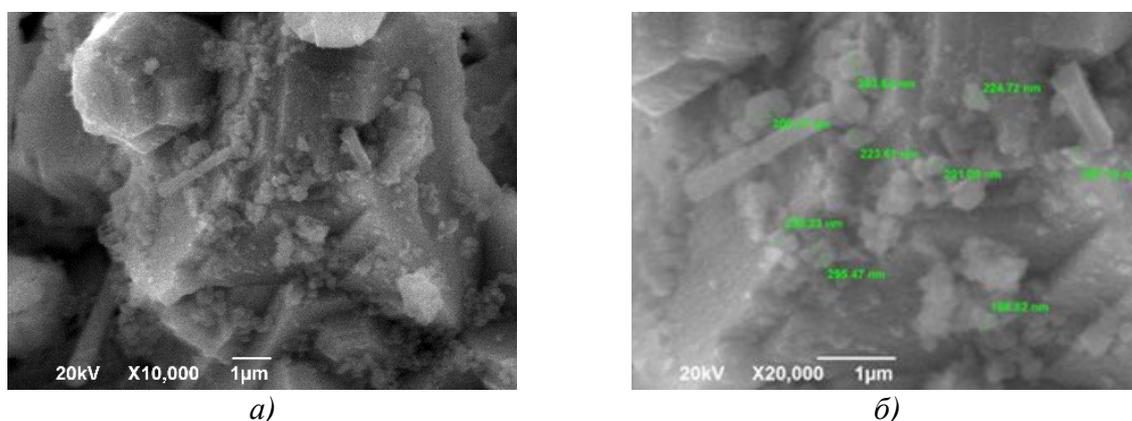


Рисунок 4.142 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Si}+8\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при различном увеличении

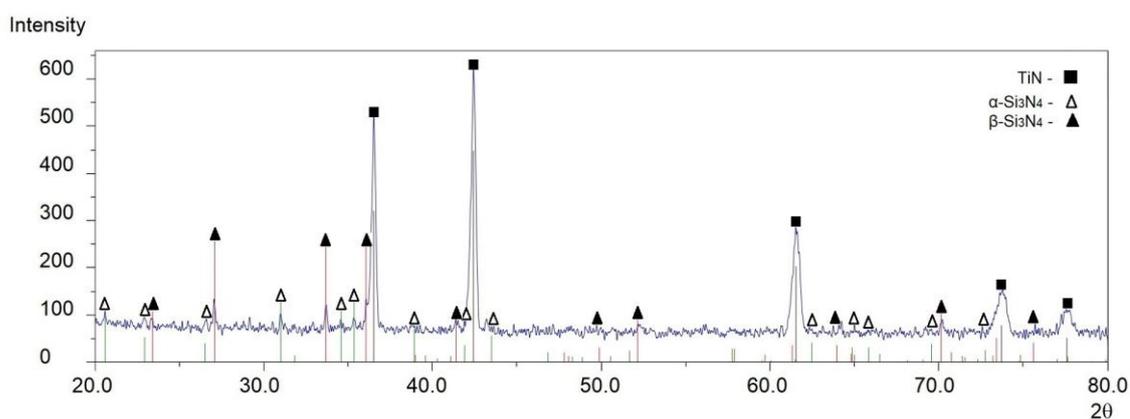
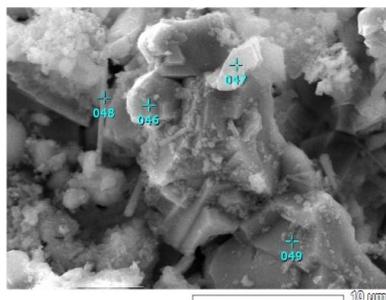


Рисунок 4.143 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $\text{Si}+8\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ »

В случае шихты « $\text{Si}+8\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » с увеличенным в четыре раза содержанием титана по сравнению с шихтой « $\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+2\text{C}$ » при том же содержании кремния, продукты

горения представляют собой высокодисперсные частицы равноосной и волокнистой форм с размером менее 500 нм и диаметром волокон менее 200 нм при их длине до 3 мкм.



Номер маркера	Содержание вещества, масс. %					
	C	N	F	Na	Si	Ti
046	0,55	6,71	1,44	1,24	5,17	82,88
047	19,52	-	1,65	1,07	53,85	23,91
048	9,79	12,18	1,28	1,27	17,09	58,39
049	0,74	3,31	-	-	1,27	94,68

Рисунок 4.144 – Результаты энергодисперсионного анализа продукта горения смеси «Si+8Ti+4NaN₃+Na₂SiF₆+2C»

Здесь состав синтезированной композиции: TiN – 76,0 %, α -Si₃N₄ – 19,0 %, β -Si₃N₄ – 5,0 % отличается от теоретического состава (86,1% TiN – 13,9% SiC) отсутствием фазы карбида кремния. При этом нитрид кремния присутствует в количестве 24 %.

4.5.4. Обсуждение результатов экспериментального исследования состава синтезированных порошковых композиций

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что азидный СВС с использованием азиды натрия NaN₃ и газифицирующихся галоидных солей фторидов 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 Si₃N₄-SiC, AlN- SiC и TiN- SiC, причем Si₃N₄ с большой долей α -модификации.

Однако в большинстве случаев количество синтезируемой в экспериментах фазы SiC оказывается значительно ниже ожидаемого теоретического количества согласно как стехиометрическим уравнениям (2.5)-(2.49), так и термодинамическим расчетам, 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 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего кремния свободного. Эти отличия могут быть объяснены особенностями образования карбида кремния через промежуточное образование нитрида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота [54, 57, 60]. (Сжигание в атмосфере азота обязательно для получения *in-situ* нитридов в составе композиций методами СВС.)

Реакция синтеза карбида кремния из элементных порошков $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ обладает небольшим тепловым эффектом 73 кДж/моль и не может обеспечить самораспространяющегося режима горения, в то время как реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ является сильно экзотермической с тепловым эффектом 756 кДж/моль и может протекать в режиме горения. Поэтому при иницировании горения смеси порошков кремния и углерода сначала на первой стадии происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих примерно 1900 °С, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем на второй стадии образовавшийся кремний реагирует с углеродом, образуя SiC , более стабильный при высоких температурах.

При экспериментальном исследовании заметное количество карбида кремния образуется только при сжигании шихт с большим содержанием углерода (4 и 8 молей), но это количество значительно меньше возможного теоретического количества SiC . В случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода (1 и 2 моля) карбид кремния или совсем не образуется, или образуется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным. При этом во всех случаях большого и малого содержания

углерода в шихте, свободный углерод в составе конечного продукта горения практически не обнаруживается, хотя он должен оставаться целиком, если SiC не образуется, или частично, если Si₃N₄ частично превратился в SiC. Причина может заключаться в том, что часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) удаляется (выдувается) из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися на первой стадии горения газами и не участвует в превращении Si₃N₄ в SiC. В результате нитрида кремния остается в продуктах горения больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (2.5)-(2.49). Чем меньше содержание углерода в шихте по отношению к содержанию кремния в этих уравнениях, тем выше температуры горения и больше газовыделение, тем больше относительные потери углерода за счет выноса газами и тем меньше образуется SiC или не образуется совсем.

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного СВС не позволило синтезировать целевые композиции порошков в чистом виде, без побочной нитридной фазы кремния двух модификаций (α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄) в составе композиций. 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. Но впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN-Si₃N₄ и TiN-Si₃N₄-SiC с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4%), что является заметным достижением, так как до этого с применением метода СВС удавалось получить композиции TiN-Si₃N₄ и TiN-Si₃N₄-SiC только значительно более крупных порошков с размером частиц 5-10 мкм при сжигании силицидов титана и карбида кремния в газообразном азоте при высоком давлении [90, 143].

Следует также отметить, что ранее предпринималась попытка применить метод азидного СВС для получения нанопорошковой композиции TiN-Si₃N₄ при сжигании шихт систем Na₂SiF₆-NaN₃-Na₂TiF₆, (NH₄)₂SiF₆-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆, Na₂SiF₆-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆, (NH₄)₂SiF₆-NaN₃-Na₂TiF₆ с разным соотношением компонентов [99]. Продукт горения представлял собой композицию высокодисперсных порошков, но чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствовали в большом количестве (от 10 до 40 %) побочные непроазотированные продукты Ti и Si, а также промежуточные продукты реакций TiSi₂ и Na₂TiF₆.

Для приближения реального конечного состава синтезированных методом азидного СВС высокодисперсных композиций нитридов Si, Al, Ti с карбидом кремния к теоретическому целевому составу согласно исходным стехиометрическим уравнениям, можно указать несколько направлений проведения дальнейших исследований по увеличению содержания карбида кремния и уменьшению содержания нитрида кремния в конечном продукте горения. Во-первых, закладывать в шихту избыточное количество технического углерода (сажи), чем это требуется по стехиометрии композиции. Как уже отмечалось, практически чистый (без примесей Si₃N₄ и Si) и более однородный композит AlN-SiC, был получен путем добавления дополнительного количества технического углерода (20%) к смеси исходных порошков Al-Si-C [150]. Во-вторых, использовать политетрафторэтилен C₂F₄ (порошковый фторопласт-4) в качестве активирующей и углеродсодержащей добавки в шихте, способствующей образованию SiC, что было успешно сделано в работе [54] при синтезе горением композиций Si₃N₄-SiC с большим содержанием фазы SiC, но с микронными размерами частиц и малой долей α-модификации в нитриде кремния Si₃N₄. В работах [102, 151] было показано, что при сжигании (в атмосфере аргона) смесей порошка кремния с углеродом или полиэтиленом при большом содержании C₂F₄ 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 азид натрия в качестве азотирующего реагента в составе шихты можно получить высокую степень азотирования и при затрудненной фильтрации газообразного азота [96]. 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, закладывая 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 [152] 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 только галоидные соли аммония и политетрафторэтилен, чтобы при горении в азоте исключить образование побочной соли криолита Na_3AlF_6 .

4.6 Получение алюмоматричных композитов Al-Si₃N₄-SiC, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC

В данном разделе представлены результаты экспериментальных исследований возможности получения алюмоматричных нанокompозитов Al-Si₃N₄-SiC, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC методом замешивания высокодисперсных порошковых синтезированных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в твердожидкий расплав матричного сплава АК7ч.

Данный метод ввода был выбран на основании того, что расплав в твердожидком состоянии, между температурами солидус и ликвидус, обладает высокой вязкостью, способствующей замешиванию несмачиваемых расплавом высокодисперсных частиц керамических нитридно-карбидных композиций [146]. (В жидком состоянии при температуре выше температуры ликвидус расплав имеет малую вязкость и в него практически невозможно замешать несмачиваемые высокодисперсные частицы керамических нитридно-карбидных композиций.) Метод замешивания в твердожидком состоянии отличается также высокой экономичностью и простотой исполнения. Исследования проводились на базе Центра литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета.

Для изготовления литых дискретно армированных алюмоматричных композитов АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC и АК7ч+1 масс.% TiN-SiC использовали чушковый сплав АК7ч (ГОСТ 1583-93) в качестве матричной основы и синтезированные методом СВС-Аз высокодисперсные порошковые композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в качестве модифицирующих и армирующих добавок. Сплав АК7ч является литейным алюминиевым сплавом, который характеризуется высокими литейными свойствами и удовлетворительной прочностью.

Плавку проводили в графито-шамотном тигле. Экспериментальные исследования включали следующую последовательность операций:

1. В нагретый до температуры 500 °С тигель загружали сплав АК7ч, после чего нагревали его до 620-640 °С между температурами солидус и ликвидус. При этой температуре он находился в твердожидком состоянии.

2. При температуре 620-640 °С осуществляли ввод предварительно нагретых до 250 °С порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Ввод армирующих частиц определенной массы осуществляли на поверхность расплава одной порцией при постоянном перемешивании для обеспечения хорошей металлизации всего объема порошка, так как порошковые

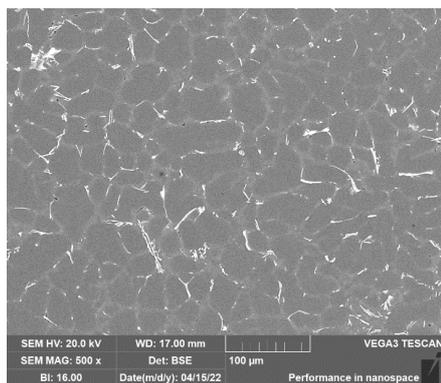
композиции имели большую удельную поверхность. Время ввода составило 2-3 мин. Замешивание в твердожидкий расплав высокодисперсных керамических частиц происходило тем труднее, чем больше было количество (масса) этих частиц. В наших экспериментах удалось замешать и усвоить расплавом не более 1 масс.% каждой порошковой композиции от массы твердожидкого расплава АК7ч.

3. Выдерживали расплав в твердожидком состоянии в течение 10-15 минут, затем полученные литые алюмоматричные композиты АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC и АК7ч+1 масс.% TiN-SiC подвергали кристаллизации на воздухе. Внешний вид образцов композитов приведен на рисунке 4.145. Под номером 1 представлен исходный образец, отлитый из сплава АК7ч без добавления армирующих частиц. Под номером 2 представлен внешний вид литого композита АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (масса сплава АК7ч составляла 117,0 г, масса порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ – 1,17 г), под номером 3 находится литой композит АК7ч+1 масс.% AlN-SiC (масса сплава АК7ч – 198 г, масса порошка AlN-SiC – 2 г), под номером 4 приведен внешний вид композита АК7ч+1 масс.% TiN-SiC (масса сплава АК7ч – 121 г, масса порошка TiN-SiC – 1,22 г).

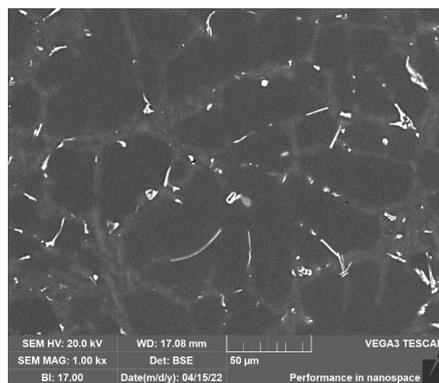


Рисунок 4.145 – Внешний вид АК7ч и полученных литых композитов:
1 – АК7ч; 2 – АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$;
3 – АК7ч+1 масс.% AlN-SiC ; 4 – АК7ч+1 масс.% TiN-SiC

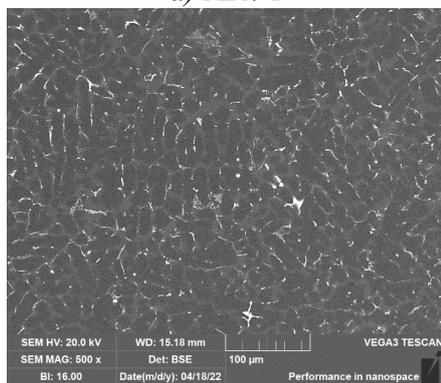
На рисунке 4.146 представлена микроструктура сплава АК7ч и полученных литых композиционных сплавов при различных увеличениях.



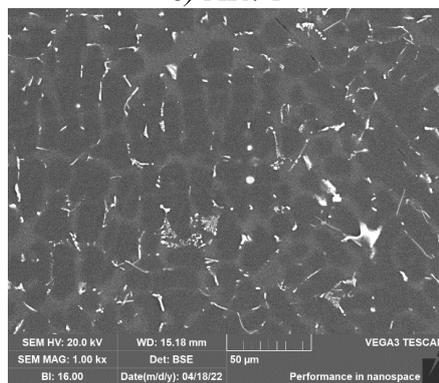
а) АК7ч



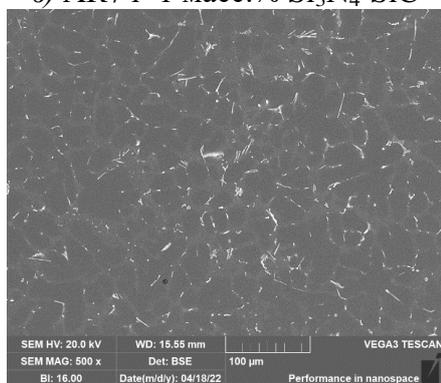
б) АК7ч



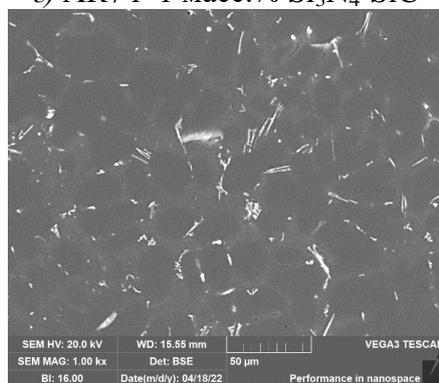
в) АК7ч+1 масс.% Si₃N₄-SiC



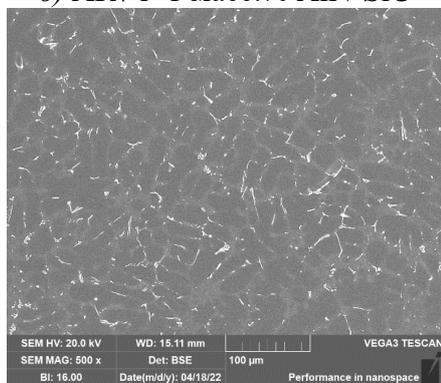
г) АК7ч+1 масс.% Si₃N₄-SiC



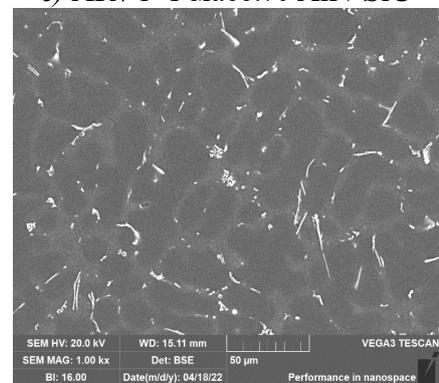
д) АК7ч+1 масс.% AlN-SiC



е) АК7ч+1 масс.% AlN-SiC



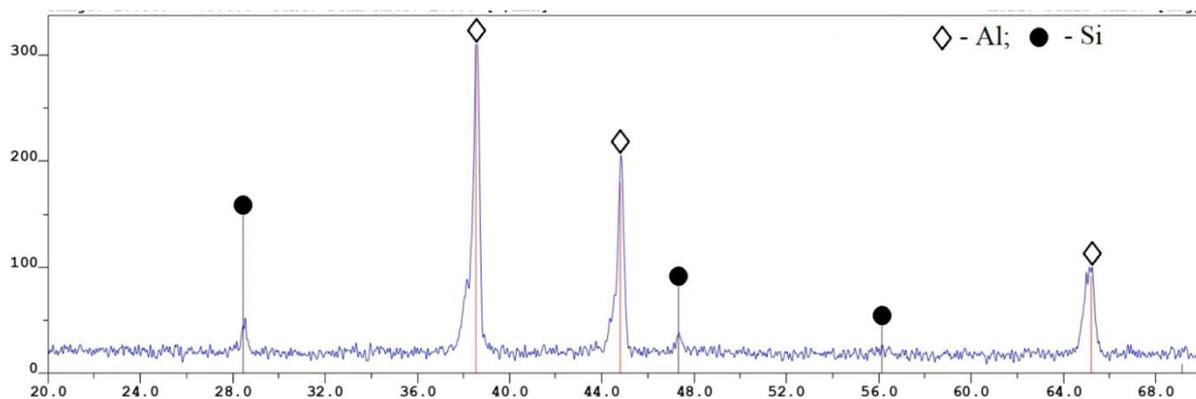
ж) АК7ч+1 масс.% TiN-SiC



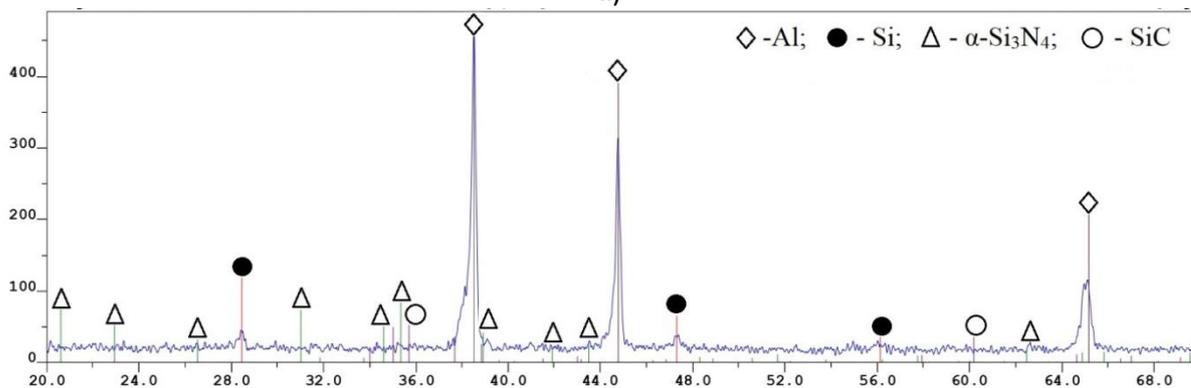
з) АК7ч+1 масс.% TiN-SiC

Рисунок 4.146 – Микроструктура сплава АК7ч и полученных литых алюмоматричных композитов АК7ч+1 масс.% Si₃N₄-SiC, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC, АК7ч+1 масс.% TiN-SiC при различном увеличении

Структура сплава АК7ч имеет доэвтектическое дендритное строение. На образцах, легированных высокодисперсными порошковыми композициями $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , наблюдается измельчение дендритов алюминия, границы между дендритами становятся более четкими. На всех образцах композиционных сплавов в междендритном пространстве наблюдается скопление дисперсных частиц белого цвета. Микроструктура литого композиционного алюминиевого сплава АК7ч+1% нитридно-карбидными композициями имеет более мелкое зерно, в отличие от чистого сплава АК7ч. Наиболее мелкое зерно наблюдается в сплаве при введении 1% композиционного порошка $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. На рисунке 4.147 представлены результаты рентгенофазового анализа сплава АК7ч и полученных литых алюмоматричных композитов АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC , АК7ч+1 масс.% TiN-SiC .



a)



б)

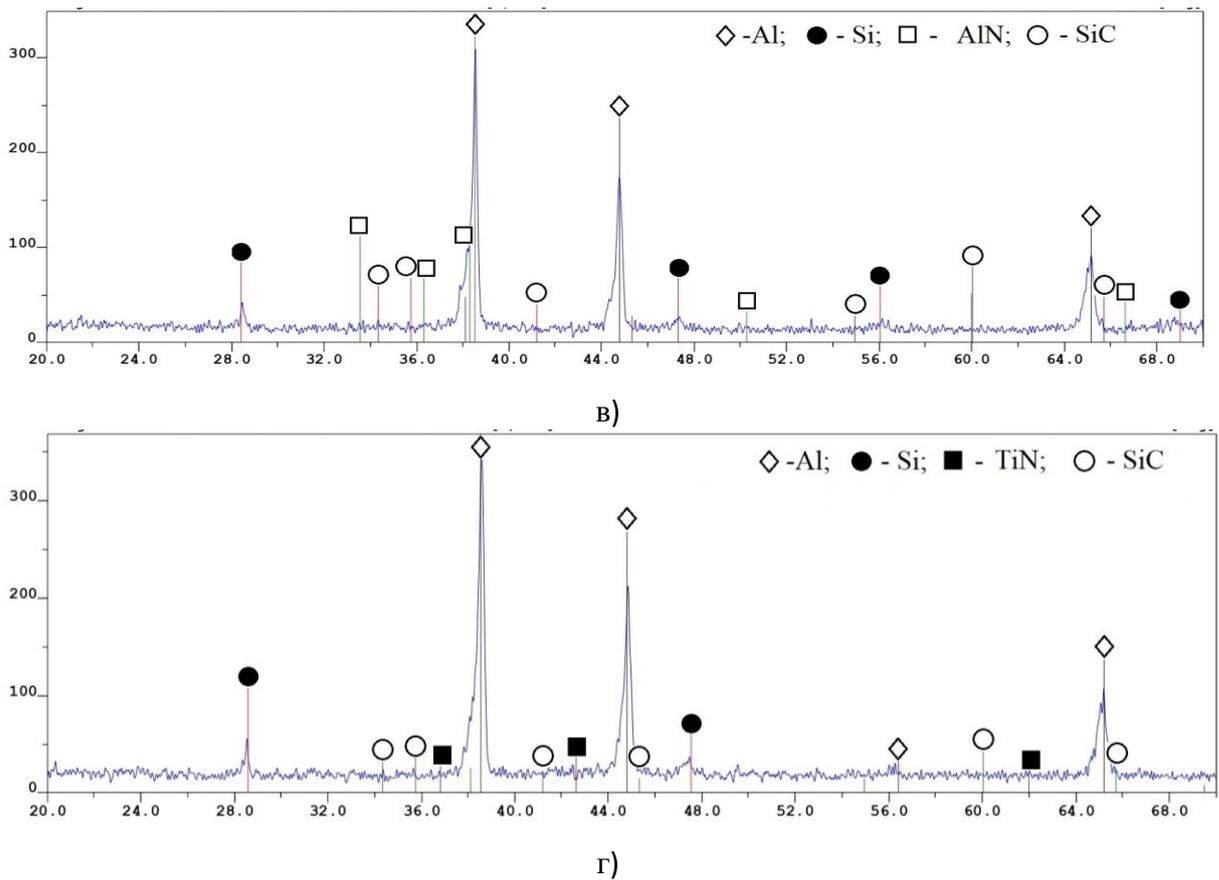


Рисунок 4.147 – Результаты рентгенофазового анализа алюминиевого сплава АК7ч (а) и полученных композиционных сплавов АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (б), АК7ч+1 масс.% AlN-SiC (в), АК7ч+1 масс.% TiN-SiC (г)

Из представленных на рисунке 4.147 рентгенограмм видно, что полученные литые композиты содержат армирующие керамические частицы нитридно-карбидных порошковых композиций марки СВС-Аз: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$; AlN-SiC и TiN-SiC . Изменение микроструктуры матричного сплава АК7ч и результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что армирующие частицы были успешно введены в матричный сплав и усвоены им.

Механические свойства полученных литых алюмоматричных композитов определялись в литом состоянии по методикам в соответствии с ГОСТ 1497-84. Для испытания на механические свойства, были выточены образцы согласно ГОСТ Тип VII Номер 4. Результаты исследования характеристик сплава АК7ч, дисперсно армированного высокодисперсными композициями $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC приведены в таблице 6.3.

Таблица 4.1 – Свойства композиционных сплавов АК7ч, АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC и АК7ч+1 масс.% TiN-SiC

Сплав	Твердость по Бринеллю, МПа	Электропроводность, МСм/м	Плотность, г/см ³	Предел прочности, σ_b , МПа	Относительное удлинение, δ , %
АК7ч	641	17,78	2,672	220	9
АК7ч+1% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	682	17,87	2,682	245	14
АК7ч+1% AlN-SiC	698	18,27	2,716	239	14
АК7ч+1% TiN-SiC	733	18,57	2,559	231	17

Таким образом, при введении синтезированных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в количестве 1,0 % в сплав АК7ч удалось увеличить твердость сплава на 14,4 %, относительное удлинение в 2 раза при введении композиционного порошка TiN-SiC и предел прочности на 11,4 % при введении $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и плотность на 20,1 % при введении AlN-SiC в сравнении с неармированным матричным сплавом.

При попытке замешивания 2% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в сплав АК7ч в твердожидком состоянии масса сплава после замешивания порошка разделялась на отдельные части, покрытые порошком. После перегрева этой массы до температуры 720 °С жидкого состояния высокодисперсный порошок начал всплывать и оседать на стенках тигля. Поэтому не удалось получить этим методом композит, содержащий более 1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Но и успешное введение 1 масс.% синтезированных высокодисперсных керамических частиц в матрицу алюминиевого сплава является хорошим достижением по сравнению с вводимыми сейчас сотыми и десятными долями процента наноразмерных армирующих и модифицирующих добавок в алюминиевые сплавы [153].

4.7 Выводы

1. Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния двух

модификаций (α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4) с преимущественным содержанием α - Si_3N_4 , карбида кремния (β -SiC) в количестве от 1,6 до 41,8 % и незначительного количества свободного кремния (Si), не превышающего 5,7 %. В большинстве случаев полученная композиция Si_3N_4 -SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) волокон и равноосных частиц.

2. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN-SiC при горении систем «Si-Al- NaN_3 -(NH_4) $_2$ SiF $_6$ », «Si-Al- NaN_3 -AlF $_3$ -C», «Si-Al- NaN_3 -NH $_4$ F-C». В результате водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC) в количестве от 7,9 до 47,2 %, нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4). В «Si-Al- NaN_3 -AlF $_3$ -C» в продуктах реакций образуется криолит (Na_3AlF_6). В большинстве случаев полученная композиция AlN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц сферической формы и волокон.

3. Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-SiC при горении систем «Si-Ti- NaN_3 -(NH_4) $_2$ TiF $_6$ -C», «Si-Ti- NaN_3 -(NH_4) $_2$ SiF $_6$ -C», «Si-Ti- NaN_3 -Na $_2$ SiF $_6$ -C». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC) в количестве от 4,0 до 49,4 %, нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4). В большинстве случаев полученная композиция TiN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц равноосной формы и волокон.

4. Впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN- Si_3N_4 и TiN- Si_3N_4 -SiC с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4%).

5. Выявлено, что в большинстве случаев количество синтезируемой в экспериментах фазы SiC оказывается значительно ниже ожидаемого теоретического количества согласно как исходным стехиометрическим уравнениям, так и термодинамическим расчетам, и SiC даже может отсутствовать совсем в целевой нитридно-карбидной композиции. При этом практически во всех синтезированных композициях содержится фаза Si₃N₄ как нежелательная побочная фаза в композициях AlN- SiC и TiN- SiC, и в избыточном количестве в композиции Si₃N₄-SiC. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего кремния свободного. Эти отличия объяснены особенностями образования карбида кремния через промежуточное образование нитрида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Сформулированы предложения по направлениям проведения дальнейших исследований для приближения экспериментального состава композиций к теоретическому.

6. Метод ввода в твердожидкий расплав позволил ввести порошок Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC из расчета 1,0 масс.% Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в твердожидкий сплав АК7ч и получить литые композиционные алюминиевые сплавы АК7ч+1 масс.% Si₃N₄-SiC, АК7ч+1 масс.% AlN-SiC и АК7ч+1 масс.% TiN-SiC с повышенными механическими свойствами.

5 ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ Si₃N₄-SiC, AlN-SiC И TiN-SiC В РЕЖИМЕ СВС-АЗ

5.1 Химическая стадийность образования Si₃N₄-SiC

Для исследования закономерностей взаимодействия исходных реагентов и химической стадийности образования продуктов реакций (2.5)-(2.19) на примере системы « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » проводились эксперименты по закалке продуктов реакции первого фронта путем резкого сброса давления из реактора, после чего продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие галогенидов натрия и отсутствие нитридов и карбидов. Исходя из этих результатов, а также результатов исследования химической стадийности образования нитрида кремния и карбида кремния в соответствующих процессах азидного СВС, используя известные результаты по химии образования соединений Si₃N₄ и SiC и их химическим свойствам [17-19], можно сформулировать следующий механизм образования целевой композиции Si₃N₄-SiC в изучаемом процессе горения.

Сначала при температуре 167 °С разлагается фторид аммония:



При температуре выше 238 °С гидрофторид аммония разлагается до аммиака и фтороводорода: $\text{NH}_4(\text{HF}_2) \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + 2\text{HF}\uparrow$. (5.2)

Затем при температуре 250-300 °С происходит разложение азиды натрия: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + 3\text{N}^+$. (5.3)

Бурно протекает реакция взаимодействия металлического натрия с фтороводородом, в результате которой образуется фторид натрия:



Кремний вступает в реакцию с аммиаком, образуя нитрид кремния:



Взаимодействие кремния с аммиаком начинается при температуре 900° С, а при 1400 °С образуется нитрид кремния стехиометрического

состава. Взаимодействие кремния с аммиаком начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем с азотом. Это обусловлено восстановлением оксидной пленки активным водородом, образующимся при диссоциации аммиака. Кроме активного водорода, в азотирующем газе имеются и активные молекулы азота. Эти факторы обуславливают снижение температуры начала взаимодействия и большую его скорость. Нитрид кремния кристаллизуется в температурном интервале 1300-1400 °С в α -модификацию, при более высоких температурах существует смесь α - и β -модификаций, при 1550 °С образуются кристаллы β -Si₃N₄. При этом, в интервале температур 1200-1400 °С нитрид кремния получается в виде порошка, а выше – в виде игольчатых кристаллов длиной 1-3 мкм.

Вслед за реакцией (5.5) проходит взаимодействие кремния с азотом:



Кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния: $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ (> 1400 °С). (5.7)

Однако реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов обладает недостаточной экзотермичностью, поэтому ее протекание маловероятно. Нитрид кремния, образовавшийся по реакциям (5.5), (5.6) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния (> 1900 °С):



На рисунке 5.1 приведены рассчитанные температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) возможных наиболее значимых реакций взаимодействия в системе исходных реагентов и промежуточных продуктов. Чем более отрицательным становится термодинамический потенциал в результате реакции, тем более вероятно протекание этой реакции. Из рисунка видно, что образование карбида кремния по реакции (5.7) маловероятно во всем диапазоне температур.

По абсолютному значению ΔG^0 реакция (5.5) намного превышает остальные, следовательно, в рассматриваемой системе она должна иметь приоритетное развитие. Однако связь кремния с азотом значительно слабее,

чем кремния с углеродом, что проявляется, например, в диссоциации нитрида кремния при значительно более низкой температуре (1900 °С), чем карбида кремния (2830 °С). Большие отрицательные значения ΔG^0 реакции (5.8) позволяют судить о значительных потенциальных возможностях их протекания в заданных условиях (при температурах синтеза порядка 2000-2200 °С). С увеличением содержания галоидной соли NH_4F растет количество образующегося аммиака, что в свою очередь должно повышать выход целевого продукта – нитрида кремния, однако за счет более высокой температуры горения увеличивается скорость диссоциации Si_3N_4 . Поэтому в результате синтеза карбид кремния образуется полностью, а нитрид кремния частично.

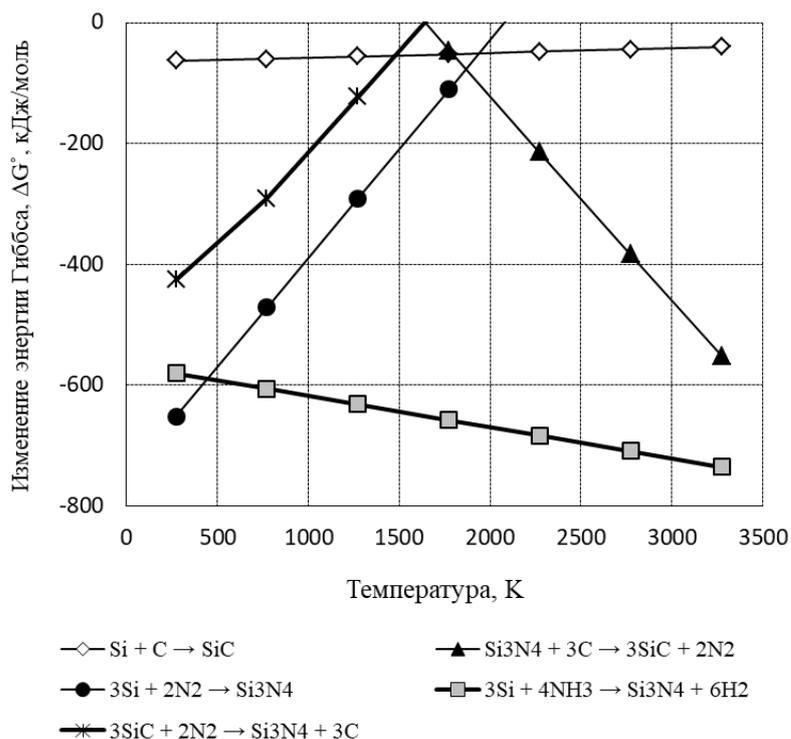


Рисунок 5.1 – Температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0)

5.2 Химическая стадийность образования AlN-SiC

Проводились эксперименты по закалке продуктов реакции на примере системы « $\gamma\text{Al-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ » первого фронта путем резкого сброса давления из реактора, после чего продукты горения подвергались

рентгенофазовому анализу. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие галогенидов натрия и отсутствие нитридов и карбидов. Исходя из этих результатов, а также результатов исследования химической стабильности образования нитрида алюминия и карбида кремния в соответствующих процессах азидного СВС, используя известные результаты по химии образования соединений AlN и SiC и их химическим свойствам [2.20-2.24], можно сформулировать следующий механизм образования целевой композиции AlN-SiC в изучаемом процессе горения на примере системы «Si – Al – 6NaN₃ – (NH₄)₂SiF₆ – C».

Сначала при температуре 250-300 °С происходит разложение азидов натрия: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + 3\text{N}^+$. (5.9)

Далее при температуре 300°С происходит разложение гексафторсиликата аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF}$. (5.10)

При нагревании (~500 °С) активный алюминий вытесняет кремний:



Бурно протекает реакция взаимодействия металлического натрия с фтороводородом, в результате которой образуется фторид натрия:



Кремний и алюминий вступают в реакцию с аммиаком, образуя нитриды кремния и алюминия: $\text{Al} + \text{NH}_3 = \text{AlN} + 1,5\text{H}_2$. (5.13)

Взаимодействие алюминия с аммиаком, в зависимости от чистоты и дисперсности порошка, начинается при 600-800 °С, выше 1000 °С степень азотирования достаточно велика:



Нитрид кремния кристаллизуется в температурном интервале 1300-1400 °С в α-модификацию, при более высоких температурах существует смесь α- и β-модификаций, при 1550 °С образуются кристаллы β-Si₃N₄. При этом, в интервале температур 1200-1400 °С нитрид кремния получается в виде порошка, а выше – в виде игольчатых кристаллов длиной 1-3 мкм.

В результате взаимодействия насыщенных растворов фторидов натрия и алюминия ($\sim 635^\circ\text{C}$) образуется галоидная соль гексафторалюминат натрия (криолит): $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 = \text{Na}_3\text{AlF}_6$. (5.15)

Температура плавления гексафторалюмината натрия составляет 1000°C (с разложением), следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям:



При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия: $3\text{Na} + 3\text{F}_2 \rightarrow 3\text{NaF}$. (5.19)

Вслед за реакциями (5.13), (5.14), протекает взаимодействие кремния и алюминия с азотом:



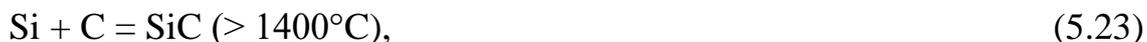
Из результатов совместного азотирования алюминия и кремния азотом и аммиаком известно, что в первую очередь образуется нитрид алюминия. Взаимодействие кремния с азотом сдвигается в область более высоких температур, чем при азотировании одного кремния, а тормозящее действие может быть суммарным результатом нескольких причин. Во-первых, частично образующийся нитрид кремния взаимодействует с непрореагировавшим алюминием по реакции (5.22) и восстанавливается до свободного кремния:



Во-вторых, плавясь при низкой температуре, алюминий смачивает частицы кремния, которые в результате последующего взаимодействия алюминия с азотом оказываются покрытыми нитридом алюминия и доступ азота к кремнию затрудняется. При 1400°C , когда упругость пара кремния становится достаточно высокой, а также в результате плавления кремния

нитридная пленка разрушается, скорость азотирования кремния увеличивается.

Кремний может взаимодействовать с углеродом с образованием карбида кремния:



однако реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов, как уже отмечалось, обладает недостаточной экзотермичностью, поэтому ее протекание маловероятно. Значительно более вероятно, что нитрид кремния, образовавшийся по реакциям (5.14), (5.21) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния ($> 1900^\circ\text{C}$):



При охлаждении продуктов горения в результате взаимодействия фторидов натрия и алюминия образуется галоидная соль гексафторалюмината натрия (криолита):



Наличие побочной соли водонерастворимого криолита Na_3AlF_6 в конечном продукте азидного СВС с использованием всех трех солей $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \text{AlF}_3, \text{NH}_4\text{F})$ значительно отличает экспериментально найденные составы продуктов горения от термодинамически рассчитанных теоретических составов конечных продуктов, в которых отсутствует соль Na_3AlF_6 . Такое отличие может быть объяснено тем, что термодинамический расчет показывает состав продуктов горения при высоких адиабатических температурах реакций, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения. Температура плавления криолита Na_3AlF_6 составляет 1000°C (с разложением), поэтому при горении он разлагается по реакциям (5.16)-(5.18), что объясняет отсутствие криолита Na_3AlF_6 в продуктах горения согласно результатам термодинамических расчетов, так как адиабатические температуры значительно выше температуры плавления криолита. При охлаждении продуктов горения при температурах около

1000 °С в результате взаимодействия высокотемпературных продуктов горения будет происходить обратный процесс образования криолита.

Таким образом, предложенная химическая стадийность образования нитрида алюминия из исходных смесей с использованием солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 , NH_4F в режиме горения позволяет объяснить различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения.

Установлено, что образование карбида кремния по реакции (5.23) маловероятно во всем диапазоне температур. При температурах менее 650 °С приоритет в реализации будет у реакции (5.11). Образование фторида алюминия по этой реакции сопровождается наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакции образования нитридов алюминия и кремния по реакциям (5.13) и (5.14), а также карбида кремния по реакции (5.24).

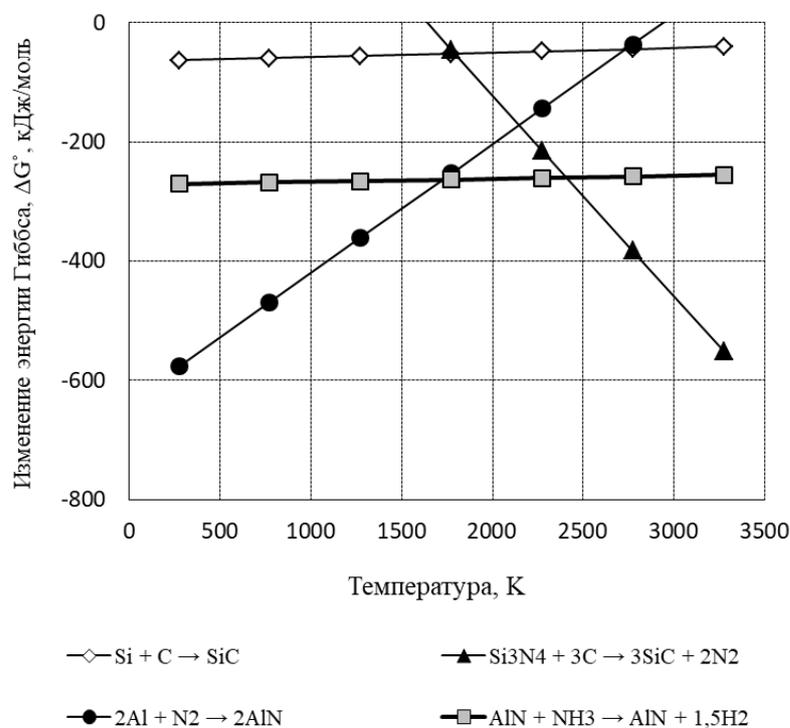


Рисунок 5.2 – Температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0)

5.3 Химическая стадийность образования TiN-SiC

Для исследования химической стадийности образования композиции TiN-SiC проводились эксперименты по закалке продуктов реакции на примере системы $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ первого фронта путем резкого сброса давления из реактора, после чего продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие галогенидов натрия и отсутствие нитридов и карбидов. Исходя из этих результатов, а также результатов исследования химической стадийности образования нитрида титана и карбида кремния в соответствующих процессах азидного СВС, используя известные результаты по химии образования соединений TiN и SiC и их химическим свойствам, можно сформулировать следующий механизм образования целевой композиции TiN-SiC в изучаемом процессе горения на примере системы « $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-(x+1)\text{C}$ ».

Сначала при температуре 250-300 °С происходит разложение азида натрия: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + 3\text{N}^+$. (5.26)

Далее при температуре 300 °С происходит разложение гексафтортитаната аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rightarrow \text{TiF}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF}$. (5.27)

При нагревании (~500 °С) активный натрий вытесняет титан:



Очень бурно протекает реакция металлического натрия с фтороводородом в результате которой образуется фторид натрия:



Кремний и титан вступают в реакцию с аммиаком, образуя нитриды кремния и титана: $\text{Ti} + \text{NH}_3 = \text{TiN} + 1,5\text{H}_2$, (5.30)

Взаимодействие титана с аммиаком в зависимости от чистоты и дисперсности порошка начинается при 600-800 °С.



Вслед за реакциями (20), (21) протекает взаимодействие кремния и титана с азотом: $2\text{Ti} + 2\text{N}_2 = 2\text{TiN}$, (5.32)



Кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния: $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC} (> 1400 \text{ }^\circ\text{C})$. (5.34)

Нитрид кремния, образовавшийся по реакциям (5.31), (5.32) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния ($> 1900 \text{ }^\circ\text{C}$):



Установлено, что образование карбида кремния по реакции (5.34) маловероятно во всем диапазоне температур. Образование нитрида кремния по реакции (5.31) сопровождается наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакции образования нитридов титана и кремния (5.32) и (5.33), а также карбида кремния по реакции (5.35).

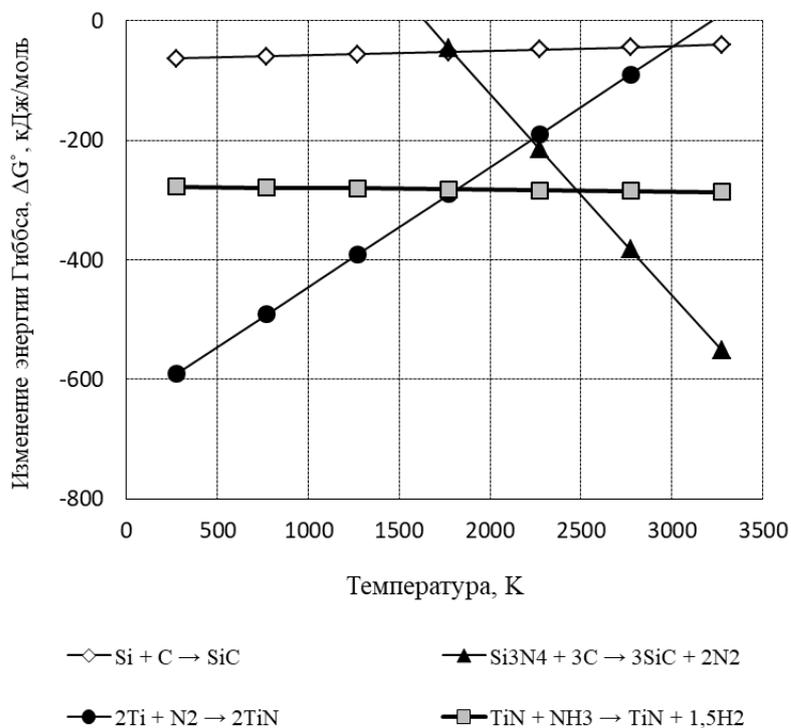


Рисунок 5.3 – Температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0)

5.4 Выводы

1. Исследована химическая стадийность образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Рассмотрены возможные реакции, проходящие во фронте горения и приводящие к образованию нитридно-карбидных композиций. Исследованы физико-химические возможности каждого из компонентов систем СВС-Аз.

2. Для синтеза композиции AlN-SiC проведен анализ отличия составов продуктов горения, найденных экспериментально, от теоретических составов продуктов горения согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль криолита. Это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает составы продуктов горения при адиабатической температуре горения, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

6 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Известны рекомендации по организации технологического процесса СВС-Аз для синтеза нитридов с использованием тройной системы «элемент – азид натрия – галогенид» [1, 94, 96, 98]. Предлагается использовать их как основу и в случае систем для получения нитридов Si₃N₄, AlN и TiN и их композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с карбидом кремния в системах «кремний – азид натрия – галогенид – углерод», «кремний – азид натрия – галогенид – углерод – алюминий», «кремний – азид натрия – галогенид – углерод – титан». Но при этом необходимо внести некоторые изменения в конструкцию реактора и технологический процесс.

6.1 Технологическая схема процесса получения порошковых композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC

Для синтеза композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC целесообразно использовать опытно-промышленную установку, включающую реактор СВС-Аз объемом 19,4 литра, подробно описанную в работах [1, 94, 96, 98] и предназначенную для получения нитридов, карбидов и композиций на их основе в системах «элемент – азид натрия – галогенид – углерод». При этом для синтеза нитридно-карбидных композиций установка имеет принципиальные отличия, обусловленные прохождением химической реакции образования нитридов и карбидов в газовой фазе. Для этого плотность загрузки реактора должна быть меньше, то есть для получения качественных целевых продуктов в реакторе объемом 19,4 л должны использоваться образцы с исходной смесью в фильтрационной сборке диаметром на 90-130 мм меньше внутреннего диаметра реактора.

Технологическая схема синтеза порошковых композиций в опытно-промышленных условиях аналогична процессу синтеза в лабораторных условиях и включает операции подготовки компонентов исходной шихты, смешивания компонентов, синтеза порошков в режиме СВС-Аз и, при

необходимости, промывки готового продукта. Процесс подробно описан в работах [1, 98].

Отличительной особенностью является очистка синтезированного порошка AlN-SiC от гексафторалюмината натрия путем дополнительной операции обогащения, которая заключается в выдержке продуктов реакции в печи при температуре 400 °С в течение 1 часа и последующей промывке в дистиллированной воде.

Второй отличительной особенностью является замена тонкой углеткани толщиной 1-3 мм на стеклоткань толщиной 3 мм, что позволяет сохранить форму образца.

Опытнo-промышленная установка позволяет проводить два синтеза при односменной работе с выходом готового продукта в виде наноструктурированного порошка до 1,8-2,0 кг ежедневно с учетом работы одного реактора. Нормы времени технологического процесса получения порошковых композиций в режиме СВС-Аз в условиях опытнo-промышленного производства представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Нормы времени технологического процесса СВС-Аз композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в условиях опытнo-промышленного производства

№ п/п	Наименование операции	Продолжительность, мин.
1	Смешивание компонентов исходной шихты	20
2	Подготовка одного образца	10
3	Подготовка реактора	20
4	Сборка реактора	10
5	Подготовка реактора к синтезу	5
6	Синтез	5
7	Остывание	20
8	Разгрузка реактора	10
9	Обогащение	60
10	Промывка	10
11	Получение готового порошка после сушки	60
<i>Итого:</i>		230

Общая продолжительность цикла без учета проведения параллельных операций составляет 230 минут. При наличии параллельных операций

(смешивание шихты, охлаждение реактора) продолжительность цикла уменьшается [1, 94, 96, 98].

Оптимальные составы исходных смесей реагентов для технологических условий синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC заданного целевого состава следует выбирать из приведенных в главе 4 экспериментальных результатов по наиболее близкому составу синтезированных композиций. При этом следует ориентироваться на приведенные ниже рекомендации по выбору галоидных солей.

6.2 Выбор галоидных солей для технологического процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC

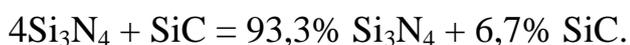
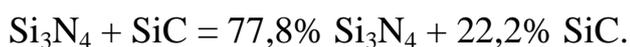
Представленные в главе 4 экспериментальные результаты по синтезу композиций высокодисперсных керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC получены при использовании пяти наиболее доступных галоидных солей фторидов: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . Были найдены экспериментальные составы продуктов синтеза при сжигании исходных порошковых смесей реагентов с этими галоидными солями согласно стехиометрическим уравнениям азидного СВС (2.5)-(2.49) и показано, что экспериментальные составы могут значительно отличаться от теоретических фазовых составов согласно исходным стехиометрическим уравнениям и результатам термодинамических расчетов. Эти отличия заключаются: 1) в меньшем реальном содержании фазы карбида кремния SiC в составе всех трех композиций, синтезированных экспериментально, или даже в полном отсутствии SiC при синтезе целевой композиции TiN-SiC с большим содержанием TiN ; 2) в присутствии фазы нитрида кремния Si_3N_4 в составе всех трех реальных композиций, включая синтез целевых композиций AlN-SiC и TiN-SiC , где фазы Si_3N_4 не должно быть; 3) в наличии примесей свободного непрореагировавшего кремния Si .

Для практического применения результатов проведенных исследований, организации технологического процесса СВС-Аз синтеза

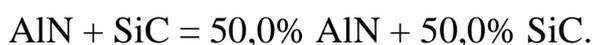
каждой высокодисперсной композиции нитридов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC нитридов необходимо выбрать соответствующую галоидную соль, при использовании которой реальный экспериментальный состав композиции будет наиболее близок к ожидаемому теоретическому целевому составу этой композиции, в первую очередь, по содержанию фазы SiC.

Если перейти от ожидаемого согласно выбранным стехиометрическим уравнениям (2.5)-(2.49) состава композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в молях к составу в массовых %, учитывая молекулярные массы фаз, то получатся следующие соотношения для ожидаемого теоретического состава синтезируемых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$, $\text{AlN} - \text{SiC}$ и $\text{TiN} - \text{SiC}$ после удаления водорастворимой побочной соли NaF.

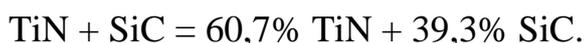
Композиция $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$:



Композиция $\text{AlN} - \text{SiC}$:



Композиция $\text{TiN} - \text{SiC}$:



Из анализа приведенных в главе 4 экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы о наиболее подходящей галоидной соли для синтеза каждой нитридно-карбидных композиций с максимальным содержанием фазы SiC методом азидного СВС.

Для $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ удастся синтезировать композицию по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC, при использовании галоидной соли NH_4F . Результаты РФА продуктов горения шихты « $7\text{Si}+4\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{F}$ » показывают наличие фаз нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), карбида кремния (SiC) и небольшого количества свободного кремния ($\text{Si}_{\text{св}}$): Si_3N_4 – 55,8 %, SiC – 41,8 %, $\text{Si}_{\text{св}}$ – 2,4 %. Такой состав композиции наиболее приближен к теоретическому составу: 46,7% Si_3N_4 + 53,3% SiC.

Композиция AlN-SiC по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC была синтезирована с применением галоидной соли AlF_3 . Продукты горения порошковой шихты « $4\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+4\text{C}$ » состоят из четырех фаз: нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), а также криолита (Na_3AlF_6): AlN – 13,5 %, SiC – 47,2 %, Si_3N_4 – 34,0 %, Na_3AlF_6 – 5,3 %. Таким образом, синтезированная композиция наиболее близка по составу к ожидаемому теоретическому составу (20,0% AlN – 80,0% SiC) и содержит наибольшее количество карбида кремния.

Использование галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ позволило синтезировать композицию TiN-SiC по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC. Так в результате горения шихты « $7\text{Si}+2\text{Ti}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+8\text{C}$ » удалось синтезировать продукт, состоящий из пяти фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и небольшого количества свободного кремния ($\text{Si}_{\text{св}}$): TiN – 24,2 %, SiC – 49,4 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 26,1 %, Si – 0,3 %. Такой состав композиции наиболее приближен к теоретическому составу: 27,9% TiN – 72,1% SiC.

Таким образом, в случае практического применения процесса СВС-Аз для получения высокодисперсных нитридно-карбидных композиций рекомендуется использовать для синтеза композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ галоидную соль NH_4F , для синтеза композиции AlN-SiC галоидную соль AlF_3 , для синтеза композиции TiN-SiC галоидную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

6.3 Выводы

1. Рекомендована технологическая схема процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в исследуемых системах по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

2. Отличительной особенностью при синтезе композиций AlN-SiC в исследуемых системах является операция обогащения целевого продукта. Операция сводится к выдержке целевых порошков в печи при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и последующей водной промывке. Второй отличительной особенностью является замена тонкой углеткани толщиной 1-3 мм на стеклоткань толщиной 3 мм, что позволяет сохранить форму образца.

3. Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Общая продолжительность цикла без учета проведения параллельных операций составляет 230 минут для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Опытно-промышленная установка позволяет проводить два синтеза при односменной работе с выходом высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC до 0,5 кг ежедневно с учетом работы одного реактора.

4. В технологическом процессе получения высокодисперсных нитридно-карбидных композиций рекомендовано использовать для синтеза композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ галоидную соль NH_4F , для синтеза композиции AlN-SiC галоидную соль AlF_3 , для синтеза композиции TiN-SiC галоидную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

5. Технологический процесс получения высокодисперсных порошковых композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC внедрен в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета для модифицирования алюминиевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты проведенного диссертационного исследования позволяют сделать следующие общие выводы.

1. Впервые проведено комплексное исследование с целью изучения закономерностей образования *in-situ* трех высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в ресурсосберегающем одностадийном процессе азидного СВС с использованием элементных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – пяти галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . Для проведения исследования обоснованы составы исходных смесей реагентов и составлены сорок пять соответствующих стехиометрических уравнений реакций азидного СВС указанных порошковых композиций с заданными молярными соотношениями в них нитридной и карбидной фаз: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1. .

2. В результате проведенных термодинамических расчетов с применением компьютерной программы «Thermo» показано, что для всех составленных уравнений реакций тепловые эффекты и адиабатические температуры достаточны высоки для протекания реакций в режиме горения и образования целевых продуктов – нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз.

3. Экспериментально определены зависимости температуры и скорости горения от состава исходных смесей реагентов по всем стехиометрическим уравнениям реакций и показано, что экспериментально найденные зависимости параметров горения от соотношения исходных компонентов находятся в удовлетворительном соответствии с теоретическими результатами термодинамических расчетов.

4. При исследовании морфологии продуктов горения показано, что в большинстве случаев применение процесса азидного СВС с выбранными

составами исходных смесей реагентов приводит к получению высокодисперсных композиций порошков в виде частиц равноосной формы размером 100-500 нм и волокон диаметром 50-200 нм.

5. Определен фазовый состав нитридно-карбидных порошковых композиций, синтезированных в экспериментах при сжигании смесей исходных реагентов в соответствии со стехиометрическими уравнениями и установлено, что экспериментальный фазовый состав значительно отличается от теоретического фазового состава меньшим содержанием или даже полным отсутствием фазы SiC, присутствием фазы Si₃N₄ в составе всех трех композиций, наличием примеси свободного кремния.

6. Отличие экспериментального фазового состава синтезированных композиций от теоретического состава объяснено особенностями образования фазы SiC через промежуточный синтез фазы Si₃N₄ при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Сформулированы предложения по направлениям проведения дальнейших исследований для приближения экспериментального состава композиций к теоретическому.

7. Составлена химическая стадийность образования композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения. Дано объяснение отличия теоретического состава продуктов горения согласно термодинамическим расчетам при адиабатической температуре и реального состава остывших продуктов.

8. Разработаны рекомендации по организации технологического процесса получения композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

9. Показано, что синтезированные высокодисперсные композиции Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC можно использовать в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М.: Машиностроение-1, 2007.

2. Шиганова, Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана с использованием азиды натрия и галоидной титаносодержащей соли / Л.А. Шиганова, Г.В. Бичуров, А.П. Амосов, Ю.В. Титова, А.А. Ермошкин, П.Г. Бичурова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – №1. – С. 18-22.

3. Закоржевский, В.В. Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе: дис. ... д-ра техн. наук : 1.3.17 / Закоржевский Владимир Вячеславович. – Черноголовка: ИСМАН, 2022.

4. Rogachev, A.S. Combustion for material synthesis / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // New York: CRC Press. – 2014. – P. 422.

5. Niihara, K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites / K.Niihara // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1991. – 99. – P. 974-982.

6. Riley, F.L. Silicon nitride and related materials / F.L. Riley // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – 83. – P. 245-265.

7. Hu, H.L. Fabrication and mechanical properties of SiC reinforced reaction-bonded silicon nitride based ceramics / H.L. Hu, D.X. Yao, Y.F. Xia, K.H. Zuo, Y.P. Zeng // Ceram. Int. – 2014. – 40. – P. 4739-4743.

8. Liu, Y. Microstructure and properties of particle reinforced silicon carbide and silicon nitride ceramic matrix composites prepared by chemical vapor infiltration / Y. Liu, L. Cheng, L. Zhang, Y. Hua, W. Yang // Mater. Sci. Eng. – 2008. – A 475. – P. 217-223.

9. Baptista, J.L. Si₃N₄-SiC composites / J.L. Baptista // The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, Springer, Dordrecht. – 1990. – P. 447-456.

10. Sajgalik, P. SiC/Si₃N₄ nano/micro-composite - processing, RT and HT mechanical properties / P. Sajgalik, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvizdo's, J. Dusza, P. Warbichler, et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – 20. – P. 453-462.
11. Guicciardi, S. Dry sliding wear behavior of nanosized SiC pins against SiC and Si₃N₄ discs / S. Guicciardi, D. Sciti, C. Melandri, G. Pezzotti // Wear. – 2007. – 262. – P. 529-535.
12. Li, X.M. Synthesis, electromagnetic reflection loss and oxidation resistance of pyrolytic carbon-Si₃N₄ ceramics with dense Si₃N₄ coating / X.M. Li, L.T. Zhang, X.W. Yin // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – 32. – P. 1485-1489.
13. Dusza, J. Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄+graphene platelet composites / J. Dusza, J. Morgiel, A. Duszova, L. Kvetkova, M. Nosko, P. Kun, et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – 32. – P. 3389-3397.
14. Seiner, H. Elastic properties of silicon nitride ceramics reinforced with graphene nanofillers / H. Seiner, C. Ramirez, M. Koller, P. Sedlak, M. Landa, P. Miranzo, et al. // Mater. Des. – 2015. – 87. – P. 675-680.
15. Hua, Y. Silicon carbide whisker reinforced silicon carbide composites by chemical vapor infiltration / Y. Hua, L. Zhang, L. Cheng, J. Wang // Mater. Sci. Eng. – 2006. – A 428. – P. 346-350.
16. Li, X. Electromagnetic properties of porous Si₃N₄ ceramics with gradient distributions of SiC and pores fabricated by directional in-situ nitridation reaction / X. Li, G. Yuan, Y. Zhou, X. Zhu, G. Ren // Ceramics Int. – 2018. – 44. – P. 1176-1181.
17. Rendtel, P. Mechanical properties of gas pressure sintered Si₃N₄/SiC nanocomposites / P. Rendtel, A. Rendtel, H. Hubner // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – 22. – P. 2061-2070.
18. Saleem, A. Fluoride doped SiC/Si₃N₄ composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties / A. Saleem, Y. Zhang, H. Gong, K. Majeed Muhammad // Ceramics International. – 2019. – 45. – P. 21004-21010.

19. Hegedusova, L. Mechanical properties of carbon-derived $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ micro/nano-composite / Hegedusova L., Kasiarova M., Dusza J., Hnatko M. // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2009. – 27. – P. 438-442.

20. Kim, K.J. Electrical and thermal properties of SiC-AlN ceramics without sintering additives / K.J. Kim, Y.W. Kim, K.Y. Lim, T. Nishimura, E. Narimatsu // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – 35. – P. 2715-2721.

21. Besisa, D.H.A. Thermal shock resistance of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, T. Fend, D.V. Kuznetsov // *Mater. Res. Express.* – 2018. – 5. – P. 015506.

22. Besisa, D.H.A. Thermoelectric properties and thermal stress simulation of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites at high temperatures / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, D.V. Kuznetsov, T. Fend // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – 182. – P. 302-313.

23. Magnani, G. Long term oxidation behavior of liquid phase pressureless sintered SiC-AlN ceramics obtained without powder bed / G. Magnani, L. Beaulardi // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – 26. – P. 3407-3413.

24. Serbenyuk, T.B. Effect of the additive of Y_2O_3 on the structure formation and properties of composite materials based on AlN-SiC / T.B. Serbenyuk, T.O. Prikhna, V.B. Sverdun, N.V. Sverdun, V.Y. Moshchil, O.P. Ostash, B.D. Vasylyv, V.Y. Podhurska, V.V. Kovylyayev, V.I. Chasnyk // *J. Superhard Mater.* – 2018 – 40. – P. 8-15.

25. Serbenyuk, T.B. Structure, mechanical and functional properties of aluminum nitride – silicon carbide ceramic material / T.B. Serbenyuk, L.I. Aleksandrova, M.I. Zaika, V.V. Ivzhenko, E.F. Kuz'menko, M.G. Loshak, A.A. Marchenko, T.O. Prikhna, V.B. Sverdun, S.V. Tkach, O.I. Boryms'kii, I.P. Fesenko, V.I. Chasnyk, M. Wend // *J. Superhard Mater.* – 2008. – 30. – P. 384-391.

26. Magnani, G. Sintering, high temperature strength and oxidation resistance of liquid-phase-pressureless-sintered SiC-AlN ceramics with addition of

rare-earth oxides / G. Magnani, F. Antolini, L. Beaulardi, E. Burrelli, A. Coglitore, C. Mingazzini // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – 29. – P. 2411-2417.

27. Li, Q. Effects of AlN on the densification and mechanical properties of pressureless-sintered SiC ceramics / Q. Li, Y. Zhang, H. Gong, H. Sun, Y. Zhai, W. Zhu, J. Jing // *Prog. Nat. Sci. Mater.* – 2016. – 26. – P. 90-96.

28. Wu, X. Synthesis of AlN-SiC microrods by the co-catalysed nitridation of Al₄SiC₄/ X. Wu, C. Deng, J. Ding, H. Zhu, C. Yu // *Ceram. Int.* – 2019. – 45. – P. 2680-2683.

29. Jia, D. In-situ formation of bulk and porous h-AlN/SiC-based ceramics from geopolymer technique / D. Jia, Y. Li, P. He, S. Fu, X. Duan, Z. Sun, D. Cai, D. Li, Z. Yang, Y. Zhou // *Ceram. Int.* – 2019. – 45. – P. 24727-24733.

30. Mokhov, E.N. Freestanding single crystal AlN layers grown using the SiC substrate evaporation method / E.N. Mokhov, T.S. Argunova, J.H. Je, O.P. Kazarova, K.D. Shcherbachev // *CrystEngComm.* – 2017. – 19 (23). – P. 3192–3197.

31. Li, P.W. Structural, thermal and dielectric properties of AlN-SiC composites fabricated by plasma activated sintering / P.W. Li, C.B. Wang, H.X. Liu, Q. Shen, L.M. Zhang // *Adv. Appl. Ceram.* – 2019. – 118. – P. 313-320.

32. Gu, J. Thermal conductivity and high-frequency dielectric properties of pressureless sintered SiC-AlN multiphase ceramics / J. Gu, L. Sang, B. Pan, Y. Feng, J. Yang, X. Li // *Mater.* – 2018. – 11. – P. 969.

33. Loryan, V.E. Advanced SHS technology of pure materials production / V.E. Loryan, V.V. Zakorzhevskiy, V.K. Prokudina, T.I. Ignat'eva // *Composites & nanostructures.* – 2020. – V. 12. – № 3 (47). – P. 123-136.

34. Besisa, D.H.A. Densification and characterization of SiC-AlN composites for solar energy applications / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, D.V. Kuznetsov, T. Fend // *Renew. Energy.* – 2018. – 129. – P. 201-213.

35. Luo, M. Processing of porous TiN/C ceramics from biological templates / M. Luo, et al. // *Mater. Lett.* – 2007. – 61(1). – P. 186-188.

36. Endler, I. Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition / I. Endler, M. Hohn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – 215. – P. 133-140.

37. Pogrebnjak, A.D. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure / A.D. Pogrebnjak, V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskyy, O.V. Bondar, P. Konarski, K. Załęski, St. Jurga, E. Coy // *Composites*. –2018.– Part B 142. – P. 85-94.

38. Nakayama, H. Effect of mechanical milling of elemental powders on interface formation in TiN–Ni cermets prepared by pulsed current sintering / H. Nakayama, K. Ozaki // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2015. – 51. – P. 309-314.

39. Zhang, L. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers / L. Zhang, H. Yang, X. Guo, J. Shen, X. Zhu // *Scr. Mater.* – 2011. – 65. – P. 186-189.

40. Wing, Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties / Z.N. Wing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – 37. – P. 1373-1378.

41. Чевыкалова, Л. А. Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС / Л.А. Чевыкалова, И.Ю. Келина, И.Л. Михальчик, Л.А. Плясункова, А. В. Аракчеев, В.В. Загоржевский, В.Э. Лорян // *Новые огнеупоры*. – 2014. – №10. – С. 31-36.

42. Blugan, G. Si₃N₄–TiN–SiC three particle phase composites for wear applications / G. Blugan, M. Hadad, Th. Graule, J. Kuebler // *Ceramics International*. – 2014. – 40. – P. 1439–1446.

43. Blugan, G. Fracto-graphy, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride–titanium nitride composites / G. Blugan, M. Hadad, J.

Janczak-Rusch, J. Kuebler, T. Graule // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – 88. – P. 926-933.

44. Wu, J. Fabrication and properties of in-situ mullite-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites for solar heat absorber / J. Wu, Ya. Zhang, X. Xu, X. Lao, K. Li, X. Xu // Materials Science & Engineering. – 2016. – A 652. – P. 271-278.

45. Hirano, T. Microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites / T. Hirano, K. Niihara // Materials Letters. – 1995. – 22. – P. 249-254.

46. Hirano, T. Effects of matrix grain size on the mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites densified with Y_2O_3 / T. Hirano, T. Ohji, K. Niihara // Materials Letters. – 1996. – 27. – P. 53-58.

47. Wang, W. Micro-analysis of $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ ceramics made by hot isostatic pressing / W. Wang, R. Lu, J. Zhu, J. Shi, D. Jiang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1996. – B 108. – P. 343-346.

48. Kaiser, A. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites using conventional and nanosized powders / A. Kaiser, R. Vafien, D. Stover, H.P. Buchkremer // NanoStructured Materials. – 1995. – Vol. 6. – P. 917-920.

49. Niihara, K. Hot pressed Si_3N_4 -32% SiC nanocomposite from amorphous Si-C-N powder with improved strength above 1200 °C / K. Niihara, K. Izaki, T. Kawakami // Mater. Sci. Lett. – 1991. – 10. – P. 112-114.

50. Suri, J. Synthesis of carbon-free $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanopowders using silica fume / J. Suri, L. Shaw, M.F. Zawrah // Ceram. Int. – 2011. – 37. – P. 3477-3487.

51. Wada, H. Stability of phases in the Si-C-N-O system / H. Wada, M.-J. Wang, T.-Y Tien // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – 71. – P. 837-840.

52. Suri, J. Liquid phase sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanopowders derived from silica fume / J. Suri, L.L. Shaw // Ceramics International. – 2014. – 40. – P. 9179-9187.

53. Khajelakzay, M. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si_3N_4 - SiC composite using response surface methodology (RSM) / M. Khajelakzay, S.R. Bakhshi // Ceramics International. – 2017. – 43. – P. 6815-6821.

54. Хачатрян, Г. Л. Активированное горение смеси кремний – углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ и карбида кремния / Г. Л. Хачатрян, А. Б. Арутюнян, С. Л. Харатян // Физика горения и взрыва. – 2006. – т. 42. – № 5.
55. Agrafiotis, Ch.C. Combustion Synthesis of Silicon Nitride-Silicon Carbide Composites / Ch.C. Agrafiotis, J. Lis, J.A. Puszynski, V. Hlavacek // Communications of the American Ceramic Society. – 1990. – 77 (11). – P. 3514-3517.
56. Keil, D. G. Combustion synthesis of nanosized SiC_xN_y powders / D.G. Keil, H.F. Calcote, R.J. Gill // Materials Research Society Proc. – 1996. – Vol. 410.
57. Zeng, J. Combustion Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Composite Powders / J. Zeng, Yo. Miyamoto, O. Yamada // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – 74 (9). – P. 2197-2000.
58. Kim, Ch. -S. In situ fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite using a commercial polymer / Ch. -S. Kim, Yo. -S. Oh, W. -S. Cho, D. -S. Lim, D. -S. Cheong // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – 274. – P. 229-233.
59. She, J.H. Improvement of presintered silicon carbide ceramics by hot isostatic pressing / J.H. She, D.L. Jiang, S.H. Tan, J.K. Guo // Mat. Res. Bull. – 1991. – 26. – P. 1277.
60. Kata, D. Preparation of fine powders in the Si-C-N system using SHS method / D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, L. Stobierski // Int. J. Self-prop. High-temp. Synth. – 1998. – V. 7. No. 4. – P. 475-485.
61. Mizuhara, Y. Synthesis of Nd^{3+} , Cr^{3+} - codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers / Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y. Takita // Amer J. Ceram. Soc. – 1995. – 78. – P. 109-13.
62. Wu, X.C. Simultaneous Growth of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-SiC}$ Nanorods / X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun, J.J. Du // Materials Research Bulletin. – 2001. – 36. – P. 847-852.

63. Jiang, Ya. High temperature reactions between Si_3N_4 bonded SiC materials and Cu, Cu_2O and matte / Ya. Jiang, M. Chen, L. Feng, J. Chen, B. Zhao // *Ceramics International*. – 2018. – 44. – P. 718-722.

64. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.Б. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко, И.И. Осипова, Э.В. Прилуцкий. – М.: Металлургия, 1985.

65. Hu, H. -L. Synthesis of porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics with rapid nitridation of silicon / H. -L. Hu, Y. -P. Zeng, K. -H. Zuo, Yo. -F. Xia, D. -X. Yao, J. Gunster, J. G. Heinrich, S. Li // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – 35. – P. 3781-3787.

66. Zuo, S. Growth of AlN single crystals on 6H-SiC (0001) substrates with AlN MOCVD buffer layer / S. Zuo, J. Wang, X. Chen, S.F. Jin, L.B. Jiang, H.Q. Bao, L.W. Guo, W. Sun, W.J. Wang // *Cryst. Res. Technol.* – 2012. – 47 (2). – P. 139-144.

67. Hua, W. Growing AlN crystals on SiC seeds: Effects of growth temperature and seed orientation / W. Hua, L. Guoa, Yu. Guoa, W. Wang // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. – 541. – P. 125654

68. Epelbauma, B.M. Similarities and differences in sublimation growth of SiC and AlN / B.M. Epelbauma, M. Bickermann, S. Nagatab, P. Heimanna, O. Filipa, A. Winnackera // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – 305. – P. 317-325.

69. Chu, Ai. Two-Step Carbothermal synthesis of AlN–SiC solid solution powder using combustion synthesized precursor / Ai. Chu, M. Qin, R. Ud-din, Yi. Dong, Sh. Guo, X. Qu // *Annual Meeting of the American Ceramic Society*. – 2015. – Volume 98, Issue 4. – P. 1066-1073.

70. Narita, S. Formation of graphene/SiC/AlN multilayers synthesized by pulsed laser deposition on Si (110) substrates / S. Narita, K. Meguro, T. Takami, Y. Enta, H. Nakazawa // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – 460. – P. 27-36.

71. Pan, Y.B. In *Advances in Ceramic-Matrix Composites II* / Y.B. Pan, S.H. Tang, and D.L. Jiang // *Ceramic Transactions*, ed. J.P. Singh and N.P. Bansal, American Ceramic Society, Westerville, Vol 46. – (1994). – P. 297.

72. Lee, R.-R. Fabrication, microstructure, and properties of SiC-AlN ceramic alloys / R.-R. Lee, W.-Ch. Wei // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 1990.

73. Xing, G. Fabrication and characterisation of AlN-SiC porous composite ceramics by nitridation of Al_4SiC_4 / G. Xing, Ch. Deng, J. Ding, H. Zhu, Ch. Yu. // Ceramics International. – 2020. – 46. – P. 4959-4967.

74. Shi, Zh. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of novel blue-emitting Eu^{2+} -doped $(\text{SiC})_x(\text{AlN})_{1-x}$ phosphors by a nitriding combustion reaction / Zh. Shi, Zh. Wei, Ch. He, R. Jing, H. Wang, Gu. Qiao // Journal RSC Adv. – 2014. – 4. – P. 62926-62934.

75. Kultayeva, Sh. Mechanical, thermal, and electrical properties of pressureless sintered SiC-AlN ceramics / Sh. Kultayeva, Y.-W. Kim // Ceramics International. – 2020. – 46. – P. 19264-19273.

76. Nasiri, Z. Microstructure and mechanical behavior of ternary phase ZrB_2 -SiC-AlN nanocomposite / Z. Nasiri, M. Mashhadi // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2019 – 78. – P. 186-192.

77. Zhua, M. High infrared emissivity of SiC-AlN ceramics at room temperature / M. Zhua, J. Chena, N. Rana, J.-Q. Zhenga, Zh.-R. Huanga, X.-J. Liua, Zh.-M. Chena // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – 40. – P. 3528-3534.

78. Mandal, S. Gas pressure sintering of SiC-AlN composites in nitrogen atmosphere / S. Mandal, K.K. Dhargupta, S. Ghatak // Ceramics International. – 2002. – 28. – P. 145-151.

79. Xue, H. The synthesis of composites and solid solutions of a-SiC-AlN by field-activated combustion / H. Xue, Z.A. Munir // Scripta Materialia. – 1996. – Vol. 35 (8). – P. 919-982.

80. Borovinskaya, I.P. Solid Solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ ($x \approx 0.7$) by SHS under High Pressure of Nitrogen Gas / I. P. Borovinskaya, T.G. Akopdzhanyan, E. A. Chemagina, N. Sachkova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2018. – Volume 27. – Issue 1. – P. 33-36.

81. Li, J.-T. Structural formation and mechanism in combustion synthesis of nitrogen ceramics (AlN, Si₃N₄ and AlN-SiC) / J.-T. Li, K.-X. Chen, C.-C. Ge // Key Engineering Materials. – 2002. – 217. – P. 173-184.

82. Chen, K. Combustion synthesis of AlN-SiC solid solution particles / Chen Kexin, Jin Haibo, Zhou Heping, Jose M.F. Ferreira // Journal of the European Ceramic Society. – 20 (2000). – P. 2601-2606.

83. Abbasi, Z. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN-SiC composites using a solid source of nitrogen / Z. Abbasi, M.H. Shariat, S. Javadpour // Powder Technology. – 2013. – 249. – P. 181-185.

84. Juang, R.-C. Combustion synthesis of hexagonal AlN-SiC solid solution under low nitrogen pressure / R.-C. Juang, C.-C. Chen, J.-C. Kuo, T.-Y. Huang, Y.-Y. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – 480. – P. 928-933.

85. Боровинская, И.П. Способ получения нитрида кремния с повышенным содержанием альфа-фазы / И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский, Т.И. Игнатьева, А.Г. Мержанов, Л.П. Савенкова. – Пат. 2137708 (РФ), 1998.

86. Закоржевский, В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов кремния, алюминия и композиционных порошков на их основе: дис. ... канд. техн. наук : 01.04.17 / Закоржевский Владимир Вячеславович. – Черноголовка: ИСМАН, 2004.

87. Blugan, G. Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride-titanium nitride composites / G. Blugan, M. Hadad, J. Janczak-Rusch, J. Kuebler, T. Graule // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – 88. – P. 926-933.

88. Asl, M.Sh. Effects of nano-graphite content on the characteristics of spark plasma sintered ZrB₂-SiC composites / M.Sh. Asl, M.J. Zamharir, Z. Ahmadi, S. Parvizi // Mater. Sci. Eng. – 2018. – A 716. – P. 99-106.

89. Engstrom, A. Synthesis of a TiCN-SiC polyhedron and elongated crystals nanopowder at low nitrogen concentration / A. Engstrom, J. Mouzon, J.M. Cordoba, R. Tegman, M-L. Antti // Materials Letters. – 2012. – 81. – P. 148-150.

90. Han J.-C. Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$ composites by combustion reaction under high nitrogen pressures / J.-C. Han, G.-Q. Chen, Sh.-Yi Du, J.V. Wood // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – 20. – P. 927-932.

91. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Изд. дом МИСиС, 2011. – 377 с.

92. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012.

93. Levashov, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky // *Int. Mater. Rev.* – 2016. – Vol. 62(4). – P. 1-37.

94. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – № 5. – С. 9-22.

95. Nersisyan, H.H. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.-R. Ding, K.-S. Kim, K.V. Manukyan, A.S. Mukasyan // *Progr. Energy Comb. Sci.* – 2017. – Vol. 63. – P. 79-118.

96. Амосов, А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров. – М.: Машиностроение-1, 2007.

97. Bichurov, G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining / G.V. Bichurov, A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina // *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications* // Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2015. – P. 229-263.

98. Бичуров, Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных

композиций / Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова, Ю.В. Титова. – М.: Машиностроение, 2012.

99. Amosov, A.P. Nitride nanopowders by azide SHS technology / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, L.A. Kondrat'eva, I.A. Kerson // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* – 2017. – Vol. 26 (1). – P.11-21.

100. Mukasyan, A.S. Combustion synthesis of silicon carbide / A.S. Mukasyan, Ed.R. Gerhardt // *Properties and Applications of Silicon Carbide*. Rijeka, Croatia: InTech. – 2011. – P. 361-388.

101. Нерсисян, Г.А. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний-углерод-фторопласт / Г.А. Нерсисян, В.Н. Никогосов, С.Л. Харатян, А.Г. Мержанов // *Физика горения и взрыва*. – 1991. – № 6. – С. 77-81.

102. Закоржевский, В.В., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния / В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян, Т.Г. Акопджанян // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2020. – № 2. – С. 14–20.

103. Titova, Y.V. Development of SHS azide technology of silicon carbide nanopowder / Y.V. Titova, A.Yu. Illarionov, A. P. Amosov, D.A. Maidan, K.S. Smetanin // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – 177. – P. 012115.

104. Wang, C.A. Improved resistance to damage of silicon carbide whisker-reinforced silicon nitride-matrix composites by whisker-oriented alignment / C.A. Wang, Y. Huang, Z. Xie // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – 84. – P. 161-164.

105. Liang, Z.-H. Effects of whisker like β - Si_3N_4 seeds on phase transformation and mechanical properties of α/β Si_3N_4 composites using MgSiN_2 as additives // *Ceram. Int.* – 2013. – 39. – P. 2743-2751.

106. Gui-Hua, P. A translucent and hard α/β Si_3N_4 composite hot-pressed at low temperature with an MgSiN_2 additive / P. Gui-Hua, Z. Hai-Long, L. Jun, L. Zhen-Hua, G. Liu-Cheng, J. Guo-Jian // *Scr. Mater.* – 2012. – 67. – P. 1011-1014.

107. Montanaro, L. Ceramic foams by powder processing / L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1998. – 18. – P. 1339-1350.
108. Yuan, L. Preparation and properties of mullite-bonded porous fibrous mullite ceramics by an epoxy resin gel-casting process / L. Yuan, B. Ma, Q. Zhu, X. Zhang, H. Zhang, J. Yu // *Ceram. Int.* – 2017. – 43. – P. 5478-5483.
109. Watchman, J.B. Mechanical Properties of Ceramics / J.B. Watchman // John Wiley & Sons. – New York. – 1996.
110. Yang, J.F. Influence of yttria-alumina content on sintering behavior and microstructure of silicon nitride / J.F. Yang, T. Ohji, K. Niihara // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – 83. – P. 2094-2096.
111. Tian, J. Synthesis of Silicon Nitride/Silicon Carbide nanocomposite powders through partial reduction of silicon nitride by pyrolyzed carbon / J. Tian, J. Li, L. Dong // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – 82. – P. 2548-2550.
112. Real, C. Synthesis and characterization of SiC/Si₃N₄ composites from rice husks / C. Real, Jose M. Cordoba, Maria D. Alcala // *Ceramics International.* – 2018. – 44. – P. 14645-14651.
113. Bu, W.B. Preparation and microwave attenuation performance of AlN-SiC composites / W.B. Bu, T. Qui, J. Xu // *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2003. – 31. – P. 828-831.
114. Titova, Yu.V. Self-propagating high-temperature synthesis of nanostructured aluminum nitride powder with the use of aluminum fluoride and sodium azide / Yu.V. Titova, L.A. Shiganova, D.A. Majdan, G.V. Bichurov // *Russ. J. Non-Ferrous Met.* – 2014. – Vol. 55. – № 2. – P. 177-181.
115. Besisa, D.H.A. Investigation of microstructure and mechanical strength of SiC/AlN composites processed under different sintering atmospheres / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Y.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, T. Fend, D.V. Kuznetsov // *J. Alloy. Comp.* – 2018. – 756. – P. 175-181.
116. Takano, T. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-

extraction efficiency / T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, H. Hirayama // *Appl. Phys. Express.* – 2017. – 10. – P. 031002.

117. Gao, P. Dielectric properties of spark plasma sintered AlN/SiC composite ceramics / P. Gao, Ch.-Ch. Jia, W.-B. Cao, C.-C. Wang, D. Liang, G.-L. Xu // *Int. J. Miner. Metallurgy Mater.* – Vol. 21 (6). – 2014. – P. 589-594.

118. Shpylenko, A. Effect of ion implantation on the physical and mechanical properties of Ti-Si-N multifunctional coatings for biomedical applications / A. Shpylenko, A.V. Pshyk, B. Grzeskowiak, K. Medjanik, B. Peplinska, K. Oyoshi // *Materials Science. Materials & Design.* – 2016. – 110. – P. 821-829.

119. Gromov, A.A. Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications / A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina, I.P. Borovinskaya, V.E. Loryan, V.V. Zakorzhevsky // *Combustion Synthesis of Nitrides for Development of Ceramic Materials of New Generation.* – Wiley, 2014. – Chapter 1. – P. 1-44.

120. Лысенков, А.С. Композиты Si_3N_4-TiN , полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана / А.С. Лысенков, К.А. Ким, Ю.Ф. Каргин, М.Г. Фролова, Д.Д. Титов, С.Н. Ивичева, Н.А. Овсянников, А.А. Коновалов, С.Н. Перевислов // *Неорганические материалы.* – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 324-328.

121. Амосов, А.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида алюминия из смеси порошков $Na_3AlF_6+3NaN_3+nAl$ / А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова // *Журнал Неорганической Химии.* – 2016, – Т. 61. – № 10. – С. 1282-1291.

122. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС. – 1994. – 128 с.

123. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. М.: Атомиздат. – 1977. – 237 с.

124. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Ritveld / – J. Appl. Cryst.. – 1969. – № 2. – P. 65-71.
125. Мержанов, А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии / А.Г. Мержанов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. – 1975. – 290 с.
126. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Изд-во АН СССР. – 1947. – 150 с.
127. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204. – № 2. – С. 336-339.
128. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид. – М.: Изд. дом МИСиС. – 2011. – 377 с.
129. Mamyan, S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes // Key Engineering Materials. – 2002. – Vol. 217. – P. 1-8.
130. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский. – Л.-М.: Химия. – 1964. – Т. 2. – 1169 с.
131. Никольский, Б. П. Справочник химика / Б.П. Никольский. – Л.-М.: Химия. – 1965. – Т. 3. – 1008 с.
132. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия. – 1973. – Т. 1. – 688 с.
133. Титова, Ю.В. Получение керамических нано-порошковых композиций по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.П. Амосов, Г.С. Белова // Металлургия машиностроения. – 2019 г. – № 6. – С. 41-44.
134. Титова, Ю.В. Исследование возможности получения композиции $TiN-Si_3N_4-SiC$ методом азидного СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 5 (26). – С. 17-21.

135. Белова, Г.С. СВС керамических нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ и AlN-SiC с применением азида натрия и галоидных солей / Г.С. Белова, Ю.В. Титова // XV Королёвские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 80-82.

136. Титова, Ю.В. Химическая стадийность получения нанопорошковой композиции AlN-SiC методом азидного СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Современные материалы, техника и технологии». – 2020. – № 3. – С. 53-60.

137. Titova, Yu.V. Physical and Chemical Features of Combustion Synthesis of Nanopowder Composition AlN-SiC Using Sodium Azide / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, A.F. Minekhanova //AIP Conf. Proc. – 2020. – 2304. – P. 020008–1-020008–5.

138. Амосов, А.П. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении компонентов в системе $\text{Si-C-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ / А.П. Амосов, Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан // Журнал неорганической химии. – 2022. – т. 67. – № 2. – С. 139-147.

139. Белова, Г.С. Применение горения смеси порошков $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ для синтеза высокодисперсной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, А.П. Самборук // Проблемы и перспективы развития двигателестроения. – 2021. – Т. 2. – С. 247-248.

140. Титова, Ю.В. Исследование возможности получения методом азидного СВС композиции ультрадисперсных керамических порошков TiN-SiC при горении в системе $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-C}$ / Ю.В. Титова, Г.С. Белова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан // Проблемы и перспективы развития двигателестроения. – 2021. – Т. 2. – С. 257-258.

141. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошковой нитридно-карбидной композиции TiN-SiC при горении системы « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ » / Ю.В. Титова, Г.С. Белова, А.Ф.

Минеханова, Д.А. Майдан, А.П. Амосов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – № 12 (114). – Часть 1. – С. 86-91.

142. Титова, Ю.В. Азидный СВС высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN-SiC / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, Г.С. Белова, А.Ф. Минеханова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия». – 2022. – Т. 16. – № 2. – С.22-37.

143. Manukyan, K.V. Combustion synthesis and compaction of Si₃N₄/TiN composite powder / K.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, G. Blugan, J. Kuebler // Ceram. Int. – 2007. – Vol. 33. – Is. 3. – P. 379-383.

144. Белова, Г.С. СВС нитридно-карбидной композиции Si₃N₄-SiC с использованием различных классов галоидных солей и азиды натрия / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов // Высокие технологии в машиностроении. – 2021. – С. 24-25

145. Титова, Ю.В. Получение нитридно-карбидной композиции TiN-SiC по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Высокие технологии в машиностроении. – 2021. – С. 26-27.

146. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего: Учебное пособие / Сост. А.Р.Луц, И.А. Галочкина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2013. – 82 с.

147. ГОСТ 9012-59 Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. – [Режим доступа: <http://gostexpert.ru/gost/gost-9012-59>].

148. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – [Режим доступа: <http://gostexpert.ru/gost/gost-1497-84>].

149. ГОСТ 20018-74 Металлы. Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – [Режим доступа: <http://gostexpert.ru/gost/gost-20018-74>].

150. Juang, R.-C. Combustion synthesis of hexagonal AlN-SiC solid solution under low nitrogen pressure / R.-C. Juang, C.-C. Chen, J.-C. Kuo, T.-Y. Huang, Y.-Y. Li // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 480. – P. 928-933.

151. Воротыло, С. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *insitu* волокнами карбида кремния / С. Воротыло, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, П.А. Логинов, Н.В. Швындина // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2020. – № 1. – С. 41-54.

152. Чухломина, Л.Н., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.И. Верещагин. – Новосибирск: Наука, 2012.

153. Амосов, А.П. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов / А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 1. – С. 68-74.

154. Мостовщиков, А.В. Закономерности физико-химических процессов в дисперсных металлах, подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, и их структурно-энергетическое состояние: дисс. ... докт. техн. наук: 02.00.04 / Мостовщиков Андрей Владимирович. – Томск., 2020. – 277 с.

155. Матренин, С.В. Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия / С.В. Матренин, А.В. Мостовщиков, Ю.А. Мировой, А.О. Чудинова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, – № 2. – С. 184-192.

156. Васильева, Ю.З. Синтез порошков, содержащих карбиды молибдена, безвакуумным электродуговым методом с изменением силы тока / Ю.З. Васильева, А.Я. Пак, П.Н. Кононенко, Т.Ю. Якич, А.В. Мостовщиков, И.И. Шаненков // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, – № 3. – С. 277-282.

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов систем « $x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ » и « $x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ » для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

№ п/п	Уравнение реакции	Теоретическая плотность исходной смеси, г/см ³	Насыпная плотность смеси, г/см ³	Теоретическая масса исходной смеси, г	Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г						Количество исходных компонентов с учетом чистоты, г						Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	Теоретический выход Si_3N_4 с учетом чистоты, г	Теоретический выход SiC с учетом чистоты, г	Стехиометрическое содержание азота в соединении, % мас.	Стехиометрическое содержание углерода в соединении, % мас.
					Si	C	NaN_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Na_2SiF_6	NH_4F	Si	C	NaN_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Na_2SiF_6	NH_4F					
1.	$x\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$	1,95	0,78	24,76	3,14	0,45	14,54	6,64	-	-	3,17	0,45	14,71	6,70	-	-	25,03	5,28	1,51	42,15	1,81
2.		1,96	0,79	24,99	3,98	0,85	13,83	6,32	-	-	4,02	0,85	14,00	6,37	-	-	25,25	5,03	2,87	39,75	3,41
3.		1,99	0,80	25,37	5,45	1,55	12,61	5,76	-	-	5,50	1,56	12,76	5,81	-	-	25,63	4,58	5,24	41,76	7,16
4.		1,98	0,79	25,23	5,68	0,40	13,14	6,00	-	-	5,74	0,41	13,30	6,06	-	-	25,50	9,55	1,37	37,41	1,60
5.		2,04	0,82	25,93	9,53	0,34	11,03	5,04	-	-	9,63	0,34	11,16	5,08	-	-	26,21	16,03	1,15	30,53	1,31
6.	$x\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$	2,20	0,88	27,98	4,51	1,14	13,37	-	9,71	-	4,55	1,34	13,53	-	9,80	-	29,22	7,21	2,06	28,77	2,47
7.		2,17	0,87	27,66	5,32	1,21	12,31	-	8,91	-	5,37	1,63	12,46	-	8,98	-	28,44	6,64	3,80	26,49	4,56
8.		2,19	0,88	27,98	7,10	2,34	10,95	-	7,92	-	7,17	2,35	11,08	-	8,10	-	28,71	5,91	6,75	23,58	8,10
9.		2,18	0,87	27,66	7,42	1,14	11,44	-	8,27	-	7,50	1,43	11,58	-	8,35	-	28,86	12,34	1,76	16,17	2,11
10.		2,18	0,87	27,71	7,04	0,97	11,83	-	8,56	-	7,11	1,33	11,97	-	8,64	-	29,05	12,77	0,91	15,96	1,10
11.	$x\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$	1,80	0,72	22,96	11,40	1,22	6,60	-	-	3,75	11,51	1,22	6,67	-	-	3,80	23,21	14,38	4,11	24,74	5,30
12.		1,87	0,75	23,74	12,51	2,14	5,79	-	-	3,30	12,64	2,15	5,86	-	-	3,34	23,98	12,63	7,22	21,02	9,01
13.		1,95	0,78	24,85	14,09	3,44	4,66	-	-	2,65	14,23	3,45	4,72	-	-	2,68	25,08	10,15	11,60	16,16	13,85
14.		1,77	0,71	22,49	10,71	0,65	7,09	-	-	4,03	10,82	0,66	7,17	-	-	4,08	22,73	15,45	2,21	27,15	2,91
15.		1,75	0,70	22,22	10,33	0,34	7,36	-	-	4,19	10,44	0,34	7,45	-	-	4,24	22,46	16,05	1,15	28,53	1,53

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов систем « $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$ », « $xSi-yAl-NaN_3-AlF_3-xC$ » и « $xSi-yAl-NaN_3-NH_4F-xC$ » для синтеза AlN-SiC

№ п/п	Уравнение реакции	Теоретическая плотность исходной смеси, г/см ³	Насыпная плотность смеси, г/см ³	Теоретическая масса исходной смеси, г	Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г							Количество исходных компонентов с учетом чистоты, г						Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	Теоретический выход AlN с учетом чистоты, г	Теоретический выход SiC с учетом чистоты, г	Стехиометрическое содержание азота в соединении, % мас.	Стехиометрическое содержание углерода в соединении, % мас.	
					Al	Si	C	NaN ₃	(NH ₄) ₂ SiF ₆	AlF ₃	NH ₄ F	Al	Si	C	NaN ₃	(NH ₄) ₂ SiF ₆	AlF ₃						NH ₄ F
1.	$xSi-yAl-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$	1,96	0,79	24,98	2,04	1,06	0,45	14,71	6,72	-	-	2,05	1,07	0,45	14,89	6,78	-	-	25,24	3,13	3,06	41,53	3,56
2.		2,00	0,80	25,44	1,82	2,84	1,62	13,15	6,01	-	-	1,83	2,87	1,62	13,31	6,06	-	-	25,69	2,79	5,46	37,12	6,36
3.		2,05	0,82	26,05	1,54	5,60	2,73	11,11	5,07	-	-	1,55	5,66	2,74	11,24	5,12	-	-	26,30	2,36	9,22	30,61	10,50
4.		2,01	0,80	25,56	3,79	0,99	0,84	13,69	6,25	-	-	3,81	1,00	0,84	13,85	6,31	-	-	25,81	5,81	2,84	38,45	3,30
5.		2,08	0,83	26,43	6,83	0,89	0,76	12,33	5,63	-	-	6,86	0,90	0,76	12,47	5,68	-	-	26,67	10,46	2,56	33,49	2,87
6.	$xSi-yAl-NaN_3-AlF_3-xC$	2,17	0,87	27,65	1,93	4,02	1,72	13,96	-	6,01	-	1,94	4,06	1,72	14,13	-	6,06	-	27,91	5,93	5,79	62,63	6,22
7.		2,20	0,88	27,93	1,62	6,73	2,87	11,68	-	5,03	-	1,63	6,80	2,88	11,82	-	5,07	-	28,19	4,96	9,69	27,02	10,29
8.		2,22	0,89	28,29	1,22	10,14	4,33	8,80	-	3,79	-	1,22	10,24	4,35	8,91	-	3,82	-	28,54	3,73	14,60	20,11	15,32
9.		2,23	0,89	28,33	5,21	3,61	1,54	12,55	-	5,41	-	5,24	3,65	1,55	12,70	-	5,44	-	28,58	10,65	5,20	28,63	5,45
10.		2,31	0,92	29,34	10,12	3,01	1,28	10,44	-	4,50	-	10,17	3,04	1,29	10,56	-	4,53	-	29,58	17,70	4,33	22,99	4,38
11.	$xSi-yAl-NaN_3-NH_4F-xC$	1,70	0,68	21,69	3,46	3,60	1,54	8,34	-	-	4,75	3,48	3,64	1,54	8,44	-	-	4,80	21,90	5,31	5,19	33,12	7,10
12.		1,79	0,72	22,83	2,95	6,13	2,62	7,09	-	-	4,04	2,96	6,19	2,63	7,18	-	-	4,09	23,05	4,52	8,83	26,77	11,47
13.		1,91	0,76	24,33	2,27	9,45	4,04	5,47	-	-	3,11	2,28	9,54	4,05	5,53	-	-	3,15	24,55	3,48	13,61	19,36	16,59
14.		1,80	0,72	22,85	6,29	3,27	1,40	7,57	-	-	4,31	6,32	3,30	1,40	7,66	-	-	4,36	23,05	9,64	4,71	28,56	6,12
15.		1,94	0,77	24,63	10,64	2,77	1,18	6,40	-	-	3,64	10,69	2,79	1,19	6,48	-	-	3,69	24,83	16,28	3,98	22,39	4,80

Результаты расчета по программе «Stehio» соотношения исходных компонентов систем « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ » и « $x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ » для синтеза TiN-SiC

№ п/п	Уравнение реакции	Теоретическая плотность исходной смеси, г/см ³	Насыпная плотность смеси, г/см ³	Теоретическая масса исходной смеси, г	Содержание исходных компонентов при 100% чистоте, г							Количество исходных компонентов с учетом чистоты, г						Общее количество исходных компонентов с учетом чистоты, г	Теоретический выход TiN с учетом чистоты, г	Теоретический выход SiC с учетом чистоты, г	Стехиометрическое содержание азота в соединении, % мас.	Стехиометрическое содержание углерода в соединении, % мас.	
					Ti	Si	C	NaN ₃	(NH ₄) ₂ TiF ₆	(NH ₄) ₂ SiF ₆	Na ₂ SiF ₆	Ti	Si	C	NaN ₃	(NH ₄) ₂ TiF ₆	(NH ₄) ₂ SiF ₆						Na ₂ SiF ₆
1.	$x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-xC}$	2,09	0,84	26,58	1,78	2,09	0,89	14,48	7,35	-	-	1,79	2,11	0,89	14,65	7,42	-	-	26,86	4,64	3,01	39,11	3,35
2.		2,11	0,84	26,84	1,61	3,79	1,62	13,15	6,67	-	-	1,63	3,83	1,62	13,30	6,74	-	-	27,12	4,22	5,46	35,17	6,03
3.		2,14	0,86	27,23	1,36	6,40	2,73	11,11	5,63	-	-	1,37	6,46	2,74	11,24	5,69	-	-	27,50	3,56	9,22	29,28	10,04
4.		2,23	0,89	28,38	5,02	1,96	0,84	13,63	6,92	-	-	5,06	1,98	0,84	13,80	6,99	-	-	28,67	8,74	2,83	34,50	2,96
5.		2,47	0,99	31,40	10,49	1,76	0,75	12,21	6,19	-	-	10,56	1,78	0,75	12,35	6,26	-	-	31,70	15,64	2,53	27,91	2,39
6.	$x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$	2,08	0,83	26,49	3,54	1,04	0,89	14,43	-	6,59	-	3,57	1,05	0,89	14,60	-	6,65	-	26,76	4,63	3,00	39,11	3,35
7.		2,10	0,84	26,76	3,22	2,83	1,61	13,11	-	5,99	-	3,24	2,86	1,62	13,26	-	6,04	-	27,02	4,20	5,44	35,17	6,03
8.		2,14	0,85	27,16	2,72	5,58	2,73	11,08	-	5,06	-	2,74	5,64	2,73	11,21	-	5,10	-	27,43	3,55	9,19	29,28	10,04
9.		2,22	0,89	28,29	6,67	0,98	0,84	13,59	-	6,21	-	6,72	0,99	0,84	13,75	-	6,26	-	28,56	8,71	2,82	34,50	2,96
10.		2,46	0,98	31,31	11,96	0,88	0,75	12,17	-	5,56	-	12,04	0,89	0,75	12,32	-	5,61	-	31,60	15,59	2,53	27,91	2,39
11.	$x\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$	2,35	0,94	29,88	4,81	1,41	1,21	13,04	-	-	9,43	4,85	1,43	1,22	13,19	-	-	9,52	39,64	6,27	4,06	20,06	4,51
12.		2,34	0,94	29,88	4,23	3,73	2,13	11,50	-	-	8,31	4,26	3,77	2,14	11,64	-	-	8,39	38,51	5,46	7,08	17,47	7,86
13.		2,33	0,93	29,63	3,40	6,97	3,41	9,21	-	-	6,66	3,43	7,14	3,53	9,34	-	-	6,75	36,85	4,38	11,36	14,02	12,61
14.		2,52	1,01	32,04	8,87	1,34	1,23	12,04	-	-	8,71	8,93	1,55	1,35	12,18	-	-	8,79	32,80	11,45	3,71	24,39	4,13
15.		2,79	1,12	35,61	15,45	1,41	1,21	10,48	-	-	7,58	15,56	1,61	1,43	10,61	-	-	7,65	36,86	19,93	3,23	23,31	3,58



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

/Гаврилов А.В.

« 09 » 2022 г.

АКТ

о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования Беловой Галины Сергеевны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия и галоидных солей», внедрены в учебный процесс на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения на основании решения кафедры (протокол №1 от «30» августа 2022 г.). Указанные результаты включены в курс «Современные проблемы металлургии и материаловедения» направления подготовки 220402-2019-О-ПП-2г00м, «Композиционные материалы» направления подготовки 280302-2019-О-ПП-4г00м.

Заведующий кафедрой ТМиАМ
к.т.н., доцент

Носова Е.А.
« 14 » 09 2022 г.

Доцент кафедры ТМиАМ
к.т.н.

Кузина А.А.
« 14 » 09 2022 г.

Начальник методического отдела
учебно-методического управления
к.т.н., доцент

Вдовин Р.А.
« 15 » 09 2022 г.

Начальник отдела сопровождения
научных исследований
к.т.н., доцент

Родионов Л.В.
« 19 » 09 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ



Первый проректор-
проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета,

д.т.н., профессор

М.В. Ненашев

«14» апреля 20 22 года

АКТ

использования материалов диссертационной работы
Беловой Галины Сергеевны

Настоящим актом подтверждается, что в 2018-2022 г.г. в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета были получены опытные партии литых алюмоматричных композитов, дискретно армированных высокодисперсными порошковыми композициями $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз, полученными Беловой Г.С.

Литые дискретно армированные алюмоматричные композиты $\text{AK7ч+1\%Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AK7ч+1\%AlN-SiC и AK7ч+1\%TiN-SiC , полученные методом замешивания в твердо-жидкий расплав, характеризуются увеличением твердости (НВ) сплава на 6,4 %, 8,9 % и 14,4 %, относительного удлинения (δ) в 1,5, 1,5 и 2 раза, электропроводности на 0,5 %, 2,8 % и 4,4 %, предела прочности (σ_B) на 11,4 %, 8,6 % и 5,0 % и плотности на 19,5 %, 21,0 % и 14,0 % при введении композиционных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC соответственно, в сравнении с неармированным матричным сплавом.

Синтезированные порошковые композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз являются эффективными модифицирующими и армирующими частицами для литейных алюминиевых сплавов.

Заведующий кафедрой «Литейные
и высокоэффективные технологии»,
руководитель ЦЛТ СамГТУ,
д.т.н., профессор


К.В. Никитин

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
Самарского государственного
технического университета,

О.В. Юсупова

«25» августа 2023 года

АКТ

внедрения материалов диссертационной работы
Беловой Галины Сергеевны
в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия и галоидных солей» Беловой Галины Сергеевны используются в учебном процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ) в рамках подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технология новых материалов» и магистров по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов, магистерская программа «Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых и композиционных наноматериалов и напылений». Полученные теоретические и экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, используются при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам:

- Свойства и применения наноматериалов;
- Синтез материалов при горении и взрыве;
- Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
- Физико-химические особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Результаты экспериментальных исследований были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии
и транспорта СамГТУ, д.т.н.


К.В. Никитин

Заведующий кафедрой
«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н.


А.П. Амосов