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

На правах рукописи

Кондратьева Людмила Александровна

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Самара – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение……..... 11
1. Композиции нитридных порошков и нанопорошков Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN ……... 25
1.1. Рынок нанопорошков в России …… 25
1.2. Нитридные порошки и нанопорошки, их свойства и применение …….... 27
1.3. Композиции нитридных порошков и нанопорошков, их свойства и применение ……..…….. 36
1.4. Методы получения композиций нитридных порошков и нанопорошков …….. 41
1.4.1. Нитридная композиция Si_3N_4-TiN ……. 41
1.4.2. Нитридная композиция Si_3N_4-AlN ……. 44
1.4.3. Нитридная композиция Si_3N_4-BN …….. 46
1.4.4. Нитридная композиция AlN-BN …… 47
1.4.5. Нитридная композиция AlN-TiN ……... 50
1.4.6. Нитридная композиция BN-TiN …… 51
1.5. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения композиций нитридных порошков и нанопорошков ……... 53
1.6. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием неорганических азидов и галогенидов для получения композиций нитридных порошков и нанопорошков …….. 61
2. Выбор методик, оборудования, условий синтеза и систем для получения и исследования нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN ……..…… 73
2.1. Методики, приборы и оборудование, предназначенные для исследований ……..... 73
2.1.1. Методика проведения синтеза ……... 73
2.1.2. Методика определения фазового состава порошков ……... 73
2.1.3. Методика определения структуры и морфологии порошков …. 73
2.1.4. Методика определения элементного состава порошков ….... 73
2.2. Выбор систем для получения нитридных композиций ……..... 73
2.3. Характеристика исходного сырья и материалов, используемых для получения нитридных композиций …… 89
2.4. Расчёт содержания компонентов исходных смесей и содержания азота в нитридных композициях …… 94
3. Термодинамический анализ образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN по азидной технологии СВС ……..... 97
3.1. Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-TiN …….. 99
3.1.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-TiN в системе «галогенид кремния – галогенид титана – азид натрия» 99
3.1.2. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-TiN в системах «кремний – галогенид титана – азид натрия» и «галогенид кремния – титан – азид натрия» …… 109
3.2.Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-AlN …….. 116

3.2.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-AlN в системе «галогенид алюминия – галогенид кремния – азид натрия»…… 116
3.2.2. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-AlN в системах «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий - галогенид кремния – азид натрия» ……... 119
3.3.Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-BN …… 125
3.3.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-BN в системе «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия» ……. 125
3.3.2. Термодинамический анализ возможности синтеза в системах «галогенид бора - кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия» …….. 133
3.4. Термодинамический анализ нитридной композиции AlN-BN ……..... 140
3.4.1. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-BN в системе «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия» ... 140
3.4.2. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-BN в системах «алюминий – галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» ……... 148
3.5.Термодинамический анализ нитридной композиции AlN-TiN ……..... 155
3.5.1. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-TiN в системе «галогенид алюминия – галогенид титана – азид натрия» .. 155
3.5.2. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-TiN в системах «галогенид алюминия – титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» ……. 160
3.6. Термодинамический анализ нитридной композиции BN-TiN ……..... 166
3.6.1. Термодинамический анализ возможности синтеза BN-TiN в системе «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия» ……... 166
3.6.2. Термодинамический анализ возможности синтеза BN-TiN в системах «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» ……..……... 174
4. Исследование возможности получения нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN по азидной технологии СВС ……... 182
4.1. Исследование закономерностей горения систем СВС-Аз при синтезе нитридных композиций ……. 182
4.2. Получение нанопорошковой нитридной композиций Si_3N_4-TiN по азидной технологии СВС …….. 184
4.2.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид кремния – галогенид титана – азид натрия» ……..……. 184
4.2.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид кремния – титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия» …….. 216
4.3. Получение нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-AlN по азидной технологии СВС ……..…….. 227
4.3.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-AlN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия –

галогенид кремния – азид натрия» ……..…. 227
4.3.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-AlN в системах с горючим элементом: «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия» …….. 233
4.4. Получение нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-BN по азидной технологии СВС ……..…. 242
4.4.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-BN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия» …… 242
4.4.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-BN в системах с горючим элементом: «галогенид бора – кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия» ……..…….. 253
4.5. Получение нанопорошковой нитридной композиции AlN-BN по азидной технологии СВС …….…….. 264
4.5.1. Исследование возможности получения AlN-BN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия» ……..……..... 264
4.5.2. Исследование возможности получения AlN-BN в системах с горючим элементом: «алюминий – галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» …….. 275
4.6. Получение нанопорошковой нитридной композиции AlN-TiN по азидной технологии СВС …….... 285
4.6.1. Исследование возможности получения AlN-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия – галогенид титана – азид натрия» …….……..… 285
4.6.2. Исследование возможности получения AlN-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид алюминия – титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» ……..…. 293
4.7. Получение нанопорошковой нитридной композиции BN-TiN по азидной технологии СВС …….……..… 301
4.7.1. Исследование возможности получения BN-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия» ……..……. 301
4.7.2. Исследование возможности получения BN-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» ……...… 312
4.8. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций ……..…… 321
5. Химическая стадийность, механизм и структурообразование нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN в режиме СВС-Аз ……..... 328
5.1. Химическая стадийность образования микро- и нанопорошковых нитридных композиций в режиме СВС-Аз ……..……. 328
5.2. Структурообразование микро- и нанопорошковых нитридных композиций, синтезированных в режиме СВС-Аз ……...… 342
6. Рекомендации по организации технологического процесса синтеза нитридных композиций по азидной технологии СВС ……..... 353

6.1. Опытно-промышленное производство нитридных композиций из систем «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» ….... 353
6.2. Отходы азидной технологии СВС и их утилизация ……..…… 355
Заключение ……...……...… 360
Список использованных источников ……..…. 365
Приложение 1. Методики, приборы и оборудование предназначенные для исследований …….……..……. 402
Приложение 2. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN ……..……. 416
Приложение 3. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN ……..…..... 422
Приложение 4. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции Si_3N_4-BN ……..….. 426
Приложение 5. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции AlN-BN ……..……..... 432
Приложение 6. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции AlN-TiN ……..…..…. 438
Приложение 7. Результаты расчета количества исходных компонентов в системах для получения нитридной композиции BN-TiN ……..……..... 442
Приложение 8. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции Si_3N_4-TiN ……..….. 448
Приложение 9. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции Si_3N_4-AlN ……..…….. 459
Приложение 10. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции Si_3N_4-BN …….……..…….. 466
Приложение 11. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции AlN-BN ……..... 477
Приложение 12. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции AlN-TiN …….. 488
Приложение 13. Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции при получении нитридной композиции BN-TiN ……..……..... 496
Приложение 14. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» ……..……..….. 507
Приложение П.15. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» …….. 509
Приложение П.16. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» ……..……. 511

Приложение П.17. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» …….. 513
Приложение П.18. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……... 515
Приложение П.19. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» ……..…… 517
Приложение П.20. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» ……..….. 519
Приложение П.21. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» ……..…. 521
Приложение П.22. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..…… 523
Приложение П.23. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..….. 525
Приложение П.24. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..…… 527
Приложение П.25. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..….. 529
Приложение П.26. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..…. 531
Приложение П.27. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3» ……..……. 533
Приложение П.28. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» ……..….. 535
Приложение П.29. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..……... 537
Приложение П.30. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..…….. 539
Приложение П.31. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..…. 541
Приложение П.32. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции

«xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..…….. 543
Приложение П.33. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..……. 545
Приложение П.34. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..….. 547
Приложение П.35. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..…... 549
Приложение П.36. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..…… 551
Приложение П.37. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» ……..…….. 553
Приложение П.38. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» ……..…… 555
Приложение П.39. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» ……..……... 557
Приложение П.40. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ……..…… 559
Приложение П.41. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ……..…... 561
Приложение П.42. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» ……..…... 563
Приложение П.43. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» ……..…... 565
Приложение П.44. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» ……..…. 567
Приложение П.45. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» ……..…….. 569
Приложение П.46. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» ……..……. 571
Приложение П.47. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» ……..…… 573
Приложение П.48. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции

«xAl+yKBF_4+zNaN_3» …….…….. 575
Приложение П.49. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» ……..…..... 577
Приложение П.50. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» ……..……. 579
Приложение П.51. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3» ……..….. 581
Приложение П.52. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» ……..……... 583
Приложение П.53. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..….... 585
Приложение П.54. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..…….. 587
Приложение П.55. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..……. 589
Приложение П.56. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..…… 591
Приложение П.57. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3» ……..……. 593
Приложение П.58. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» ……..……..... 595
Приложение П.59. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..……... 597
Приложение П.60. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..…….. 599
Приложение П.61. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..…. 601
Приложение П.62. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..…….. 603
Приложение П.63. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..……. 605
Приложение П.64. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции

«xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ……..…… 607
Приложение П.65. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..... 609
Приложение П.66. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» …….. 611
Приложение П.67. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3» ……..... 613
Приложение П.68. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» ……..... 615
Приложение П.69. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» …… 617
Приложение П.70. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ……..... 619
Приложение П.71. Зависимость содержания продуктов реакции, адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» …….. 621
Приложение П.72. Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридных композиций …… 623
Приложение П.73. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид кремния – титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия» …….. 649
Приложение П.74. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид алюминия – галогенид кремния – азид натрия» ……..…… 656
Приложение П.75. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия» ……..... 660
Приложение П.76. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид бора – галогенид кремния –азид натрия» 666
Приложение П.77. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид бора – кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия» …… 674
Приложение П.78. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия» …… 681
Приложение П.79. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «алюминий – галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» ……..…… 689
Приложение П.80. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид алюминия – галогенид титана – азид натрия» ……. 696
Приложение П.81. Зависимости экспериментальной температуры и

скорости горения систем «галогенид алюминия – титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» …….. 702
Приложение П.82. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия» …….. 708
Приложение П.83. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» ……... 716
Приложение П.84. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид кремния - титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия» …… 723
Приложение П.85. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид алюминия – галогенид кремния – азид натрия» …… 733
Приложение П.86. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия» ……. 739
Приложение П.87. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия» ……..... 747
Приложение П.88. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид бора – кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия» ……. 759
Приложение П.89. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия» …….. 769
Приложение П.90. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «алюминий – галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» …….. 781
Приложение П.91. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид алюминия – галогенид титана – азид натрия» ……... 791
Приложение П.92. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид алюминия – титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» ……. 801
Приложение П.93. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия» ……..……. 809
Приложение П.94. Дифрактограммы и морфология частиц промытых конечных продуктов синтеза систем «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» …….. 821
Приложение П.95. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций Si_3N_4-TiN ……..…. 831
Приложение П.96. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах приполучении нитридных композиций Si_3N_4-AlN ……..… 837
Приложение П.97. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической

и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций Si_3N_4-BN ……. 841
Приложение П.98. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций AlN-BN ……..……..…..... 847
Приложение П.99. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций AlN-TiN ……..…… 853
Приложение П.100. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций BN-TiN…….... 857
Приложение П.101. Модели химической стадийности получения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из рациональных систем в режиме СВС-Аз ……..…… 863
Приложение П.102. Схемы структурообразования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из рациональных систем в режиме СВС-Аз ……..…… 868
Приложение П.103. Акт-1 ……..... 875
Приложение П.104. Акт-2 …….. 876
Приложение П.105. Акт-3 …….. 878
Приложение П.106. Акт-4 …….. 880

ВВЕДЕНИЕ

Для удовлетворения нужд современной промышленности, характеризующейся расширением диапазона рабочих температур и силовых параметров установок и процессов, необходимы материалы, которые работали бы при критических значениях (очень низких или очень высоких) температур, скоростей, давлений, напряжений, газовых и радиационных потоков. Во многих случаях наиболее перспективными для этих целей являются соединения тугоплавких металлов с B, C, N_2, S, чистые тугоплавкие металлы и их сплавы [1-9]. Особое место среди них занимают соединения металлов и неметаллов с азотом, так называемые нитриды. Одни нитриды обладают высокой огнеупорностью, способностью переходить в сверхпроводящее состояние при повышенных температурах, хорошими диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, износостойкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, другие нитриды – каталитической активностью, небольшой твердостью, низкими температурами плавления, хорошими смазочными свойствами. Только с 70-х годов XX стали спользоваться нитриды металлов и неметаллов, как новые перспективные материалы для керамики и композиционных материалов. Начиная с середины 1950-х годов, различными научными школами ведутся исследования тугоплавких соединений. Прежде всего, это работы Г.В. Самсонова, результаты которых обобщены в монографиях и обзорах [5, 11-14]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитридов и нитридосодержащих материалов получил широкое распространение только благодаря научной школе А.Г. Мержанова и И.П. Боровинской [15-21]. Значительный вклад в создание новой области материаловедения, рассматривающей керамические материалы на основе нитридов и нитридосодержащих композиций, внесли Левинский Ю.В. [22-26], Андриевский Р.А. [27-30], Бартницкая Т.С. [31-35], Косолапова Т.Я. [37, 38], Кислый П.С. [39], Гнесин Г.Г. [40] и другие ученые [41].

Большое внимание в последние годы в разных областях материаловедения посвящено новому классу материалов – наноматериалам, а среди них - нанопорошкам химических соединений, в том числе нитридам, частицы которых – это сверхмелкозернистые кристаллические или аморфные образования размером ≤ 100 нм (1 нм = 10^{-9} м). В нанометровом масштабе появляются новые эффекты, свойства и процессы. Получение материалов с уникальными свойствам: многокомпонентная керамика, металлокерамика, катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, добавки к смазочным материалам, магнитные жидкости, магнитные носители информации, модификаторы порошков, абразивы и тому подобное [36, 42-54], стало возможным только благодаря свойствам, которыми обладают нанодисперсные материалы - малые размеры частиц, высокая химическая активность, энергонасыщенность.

Происходит постепенное расширение перечня материалов с уникальными свойствами по мере проведения все новых фундаментальных и прикладных

исследований. Основные достижения и особенно, перспективы использования наноструктурных материалов, тесно взаимосвязаны с созданием новых технологий получения порошков с «особыми необычными» свойствами: спекание осуществляется при температуре ниже 100 °С, химическая активность выше, чем у других материалов, присутствует в материале избыточная (запасенная) энергия [21, 42, 44-54].

Многообразие нитридных фаз с широкими пределами изменения физических и химических свойств создает возможности их использования в различных отраслях новой техники [5]. Относительно широкое применение носят: AlN [55, 56], Si_3N_4 [57, 58], кубический BN [59] и TiN [60], так как эти соединения обладают уникальными физико-техническими характеристиками. Высокие электроизоляционные свойства, устойчивость по отношению к тепловым ударам, химическая стойкость, прочность при высоких температурах, устойчивость в вакууме, а также высокие огнеупорные свойства, позволяют использовать BN для изготовления защитной изоляционной соломки термопар, печной фурнитуры, креплений транзисторов, устройств ядерной техники, тугоплавких держателей электродов, режущих вставок в металлообрабатывающем инструменте, при автоматической сварке и др. Кубический BN – сверхтвердый материал, обладает высокими значениями электрического сопротивления (до $1 \cdot 10^{17}$ Ом · м) и теплопроводностью (~ 1300 Вт/м · K) в несколько раз превышающей теплопроводность серебра (430 Вт/ м · K). Стойкость в расплавленных алюминии (до 2000 °С), галлии (до 1300 °С), стали (до 1450 °С), олове, борном ангидриде до температур 1000-2000 С открывает широкие перспективы использования нитрида алюминия в качестве материала для футеровки ванн, резервуаров для высокотемпературных галлиевых термометров, электролизеров [41]. Si_3N_4 обладает высокой твердостью (до 45,3 ГПа, HV_{100}) и термостойкостью (до 300 теплосмен в пределах температур 20-1200 °С), а также низкую плотность (3190 г/м^3). Благодаря высокой стойкости к тепловым ударам, тугоплавкости, хорошей жаростойкости (до 1300 С) нитрид кремния применяют в составе различных материалов для изготовления холодильников скрубберов, работающих с горячими газами, для облицовки химической аппаратуры, камер электросварки под флюсом, насадок сопел для разбрызгивания химически активных жидкостей, мешалок, стойких против коррозии и одновременного воздействия твердых составляющих суспензий и пульп. Основным свойством TiN, обусловливающим его применение в технике, является высокая микротвердость, что позволяет использовать его в качестве абразивов и получать из него износостойкие, жаропрочные, антикоррозионные покрытия на режущем инструменте из быстрорежущих сталей и твердых сплавов. Нитрид титана стоек против окисления кислородом воздуха. Это позволяет использовать его в производстве огнеупоров и жаропрочных сплавов (в качестве легирующего элемента), так как TiN обладает значительной прочностью при высоких температурах (HV ≤ 17 ГПа) и выдерживает тепловой удар. Нитрид титана применяется при изготовления компонентов твердых

сплавов, сопла для распыления металлов, защитных чехлов для термопар, тиглей и лодочек для испарения расплавленных металлов [41].

Порошки тугоплавких нитридных соединений TiN, AlN и Si_3N_4 широко применяются также для изготовления неоксидной конструкционной керамики с малым весом, высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью, жаропрочностью [61]. Традиционно такую керамику получают реакционным спеканием или горячим прессованием из соответствующих керамических порошков. Но однофазная керамика из отдельных тугоплавких соединений может обладать недостаткам: плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т. д. Для решения этих проблем используются несколько подходов. Во-первых, применяется композиционная керамика из нескольких фаз, например, в состав очень твердой керамики добавляется сравнительно мягкий гексагональный нитрид бора (h-BN), который обладает слоистой графитоподобной кристаллической структурой, имеет малые коэффициенты трения и термического расширения, высокие теплопроводность, термостойкость, химическую инертность [62]. Керамические неоксидные композиты, содержащие h-BN, особенно Si_3N_4-BN, Sialon-BN, Al-BN демонстрируют отличную коррозионную и термическую стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошую трещиностойкость, прочность на изгиб, механическую обрабатываемость [63]. Во-вторых, используется переход к наноструктурной керамике, так как неоднократно показано, что уменьшение размера порошков, переход к нанопорошкам и изготовление наноструктурной керамики может значительно улучшить свойства керамики [61, 64]. В-третьих, используются одновременно оба приведенных подхода. Так как если частицы h-BN, находящиеся в композите будут в виде отдельных хлопьев или их агломератов, то после спекания сильно ухудшается плотность и прочность композициоого материала Для получения композиционного материала, обладающего высокой прочностью, необходимо, чтобы частицы h-BN в композите были очень мелкими и равномерно распределенными по всему объему..

Керамический композиционный материал Si_3N_4-BN применяется там, где нужны отличные коррозионная и термическая стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошая трещиностойкость, прочность на изгиб, механическая обрабатываемость. При добавлении TiN в керамику из Si_3N_4 повышается ее спекаемость, прочность, трещиностойкость, модуль Юнга, электрическое сопротивление. Керамика Si_3N_4-TiN применяется при производстве гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца – из металла. Резцы на основе композиции Si_3N_4-TiN применяются при черновом или чистовом точении и фрезеровании чугунов, сталей и суперсплавов [65]. Композиционный материал Si_3N_4-AlN применяется там, где нужны низкий коэффициент теплового расширения, высокая жесткость и износостойкость, высокая теплопроводность и вязкость разрушения. Керамический композиционный материал AlN-BN, обладает уникальными

свойствами: высокими теплопроводностью и электросопротивлением, хорошими электромагнитными, механическими и коррозионными свойствами. Такой набор свойств делает композит AlN-BN перспективным для применения, в электронике и приборостроении как для изготовления деталей из этого композита, так и в качестве тиглей и огнеупорных изделий в производстве [66]. Нитрид алюминия AlN и нитрид титана TiN являются керамическими материалами с высокой температурой плавления, хорошей твердостью и химической стойкостью. Объединение AlN и TiN в композицию AlN-TiN улучшает механические свойства, но в тоже время снижается термостойкость материала. Покрытия из AlN-TiN имеют высокую твердость и хорошую стойкость к окислению, а также отличные трибологические свойства. Композитная керамика TiN-BN, по сравнению с керамикой из TiN обладает меньшей хрупкостью, лучшей обрабатываемостью и хорошими триботехническими свойствами [67]. Нанокомпозитное покрытие TiN-BN, полученной из порошков TiN и BN приобретает уникальные свойства и становится ультратвердым.

Известно, что уменьшение размера порошков, переход к нанопорошкам и изготовление наноструктурной керамики может значительно улучшить механические свойства [61, 64, 68], но традиционные методы спекания применять уже нельзя, так как они приводят к укрупнению нанопорошков. Современной альтернативой этим методам является, например, метод искрового плазменного спекания (ИПС), который наиболее широко используется для спекания нанопорошков. Но, высококачественная композиционная наноструктурная керамика может быть получена при спекании только однородной смеси нанопорошков, что трудно достижимо из-за большой склонности нанопорошков к агломерации. Наночастицы слипаются, образуют пористые, достаточно прочные агрегаты, плохо распределяются среди наночастиц другой фазы, плохо уплотняются. Нанопорошковые нитридные композиты Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN получают как *ex-siTu* механическим смешиванием готовых нанопорошков Si_3N_4, TiN, AlN и BN, так и *in-siTu* образованием наночастиц Si_3N_4, TiN, AlN и/или BN за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси.

Однако простое механическое смешивание порошков не всегда позволяет достичь равномерного распределения наночастиц и после спекания материал может получиться анизотропным, пористым, с невысокой прочностью. Более равномерное распределение достигается в случае применения *in-siTu* методов с образованием наночастиц за счет химических реакций из прекурсоров внутри объема композита, так как такие частицы более активны при спекании, из них более просто получается плотная керамика с изотропной тонкой структурой и улучшенными свойствами. Намного меньшая стоимость порошков прекурсоров по сравнению с высокой стоимостью готовых нанопорошков, используемых в *ex-siTu* методах является еще одним преимуществом *in-siTu* методов [69].

Одним из перспективных *in-siTu* методов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), роданачальниками которого являются академик Мержанов А.Г. и профессор

Боровинская И.П., являющиеся сотрудниками Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН). Метод СВС известен также под названием синтеза горением, который привлекателен своей простотой и экономичностью и используется для получения различных керамических порошков, в том числе композитных [70-72], а также спеченных керамических материалов [73-80, 94]. Для СВС-процесса практически не требуется подача энергии извне, что существенно отличает этот метод от традиционных (печного, плазмохимического) методов и свойственным им недостатков. В настоящее время эти отличия выступают дополнительным преимуществом для глубокого исследования и дальнейшего развития этого метода. В Институте структурной макрокинетики и материаловедения РАН (ИСМАН), являющегося родоначальником способа и технологии СВС мало занимались получением композиций «нитрид – нитрид» в одну стадию, и только композиции BN-AlN и Si_3N_4-TiN получены методом классического СВС, причем получены не в виде композиции порошков, а в виде компактной керамики при горении в газообразном азоте высокого давления [10]. В принципе, в режиме классического СВС с азотированием при горении порошков в газообразном азоте возможно получение композиций, но в этом случае исходная шихта будет состоять из смеси порошков элементов, частицы которых будут иметь непосредственный контакт. Поэтому здесь возможно химическое взаимодействие в системе, например, «титан-бор» с образованием соответствующих бинарных соединений. Чтобы разделить частицы титана и бора в исходной шихте СВС, необходимо в нее вводить какие-либо инертные тугоплавкие добавки или компоненты целевой композиции. А это будет снижать выход и качество получаемого продукта [81]. А также композитные порошки, полученные *in-siTu* методом классического СВС, не являются наноразмерными [45].

Так как известно, что неорганические азиды являются наилучшим источником чистого азота, то с 1970 года в Куйбышевском политехническом институте имени В.В. Куйбышева (КПтИ), в настоящее время Самарском государственном техническом университете (СамГТУ), профессором Косолаповым В.Т. с сотрудниками стали проводится исследования по внедрению твердых неорганических азидов, выступающих в качестве азотирующих реагентов вместо газообразного или жидкого азота [82-90]. Исследование и разработка азидных технологий СВС, начатая в 1986 году в СамГТУ развивается под руководством доктора технических наук, профессора Бичурова Г.В.

Процессы СВС осушествляемые в шихте, содержащей неорганический азид и галоидные соли и/или химический элемент были названы азидной технологией и обозначены как СВС-Аз [91, 92]. В работах [92, 93] показана важная роль галоидных солей для получения нитридных композиций в системе «азотируемый элемент - азид натрия – галоидная соль азотируемого элемента». Галоидная соль в этих системах использовалась как вспомогательная добавка к основным реагентам – чистым порошкам азотируемых элементов [83, 93]. Она являлась также дополнительным источником азотируемого элемента, что

приводило к повышению качества и дисперсности порошковых нитридных композиций. Однако, получить нанопорошковые нитридные композиции в режиме СВС-Аз в системе «азотируемый элемент - азид натрия – галоидная соль азотируемого элемента» не удалось.

Известно, что переход от элементных порошков к прекурсорам – химическим соединениям, содержащим азотируемый элемент, является одним из приемов уменьшения размера синтезируемых порошков в СВС [95]. Поскольку использование прекурсоров, с одной стороны, приводит к удешевлению компонентов исходной шихты (особенно, по бору), а, с другой стороны, азотируемый элемент, образованный из галогенида, является весьма активным, так как не имеет оксидной пленки. Поэтому весьма перспективным видится использование для получения нанопорошков нитридов и их композиций в качестве основных реагентов не элементных порошков, а их прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов в системах «галоидные соли азотируемых элементов - азид натрия».

Таким образом, исследование и разработка процесса СВС-Аз с использованием галоидных солей азотируемых элементов в качестве основных исходных реагентов для получения нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN высокого качества является актуальной задачей, решению которой и посвящена настоящая диссертационная работа. Системы «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» как объекты исследования для получения микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN в процессе горения являются новыми, ранее не изучались, и в этом отношении представляют научный интерес.

Работа выполнялась по госконтракту № 01.051.11.2776 «Разработка азидной технологии синтеза нанопорошков нитридов и нитридных композиций в режиме горения и участие в разработке технологии СВС-компактирования» (2004-2006 гг.); по госконтракту № 02.467.11.2003 «Разработка и освоение эффективной азидной СВС-технологии получения нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4, Si_3N_4-SiC, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN для использования их в технологиях получения ФГМ» (2005-2006 гг.); по проекту РФФИ № 07-08-96619-р «Разработка научных основ получения наноразмерных порошков тугоплавких нитридов в режиме горения» (2007-2008 гг.); по проекту «Исследование процесса образования наноструктурированных порошков нитридов при горении смесей «галогенид азотируемого элемента – азид натрия» (код проекта 2483) (2009-2011 гг.) аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 годы Рособразования; по темам № 907/09 «Разработка научных основ получения наноразмерных порошков тугоплавких нитридов в режиме горения» (2009 г.) и № 500/09 «Исследование закономерностей и условий образования нановолокон нитридов алюминия и кремния в процессах СВС с использованием азида натрия» (2009-2010 гг.); по проекту «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных

композиций в режиме горения» (код проекта 1583) (2014-2016 гг.) в рамках базовой части Государственного задания на НИР ФГБОУ ВО «СамГТУ».

Объект исследования – технология СВС-Аз для синтеза ультрадисперсных и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN, полученных из систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия», с использованием азида натрия в качестве азотирующего элемента и галоидных солей, являющихся прекурсорами элементов Si, Ti, Al, B.

Предмет исследования – физико-химические процессы, нитридообразование, механизм химической стадийности, формирование дисперсности, фазового состава и структуры синтезированных нитридных композиций, получаемых в результате синтеза исследуемых СВС-систем.

Цель работы. Разработка научных основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN с применением азида натрия и галоидных солей элементов Si, Ti, Al, B в качестве основных прекурсоров этих элементов и исследование фазового состава и структуры синтезируемых продуктов.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие **задачи:**

1. Анализ накопленного экспериментального материала в области получения микро- и наноразмерных порошков нитридов Si_3N_4, TiN AlN, BN и нитридных композиций на их основе Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN, синтезированных с использованием прекурсоров – галоидных солей обоих азотируемых элементов: Na_2TiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, KBF_4, $NaBF_4$, NH_4BF_4, Na_3AlF_6, AlF_3, Na_2SiF_6, K_2SiF_6 и $(NH_4)_2SiF_6$.

2. Выбор оборудования и методик проведения синтеза и исследования продуктов - микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN, полученных из систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия».

3. Термодинамический расчет максимальной температуры горения и равновесного состава продуктов реакции взаимодействия азида натрия с галоидными солями азотируемых элементов, а также азотирования элементов, с целью выявления рациональных в термодинамическом отношении условий осуществления данных процессов.

4. Исследование закономерностей горения систем «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия» с целью определения рациональных условий получения и систем для синтеза микро- и

наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

5. Идентификация физико-химических механизмов взаимодействия исходных компонентов в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридных композиций на основе исследования промежуточных продуктов горения.

6. Установление взаимосвязи микроструктурного и фазового состава продуктов синтеза с технологическими параметрами процесса СВС.

7. Разработка практических рекомендаций по организации технологического процесса производства микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций в режиме СВС-Аз.

Научная новизна

1. Установлено, что использование в качестве исходного реагента не элементных порошков кремния, титана, алюминия или бора, а их химических соединений в виде галоидных солей в системах «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия» позволяет получить в процессе СВС-Аз наноразмерные порошковые нитридные композиции. Это происходит за счет образования в процессе синтеза большого количества газообразных продуктов, что приводит к разрыхлению реакционной массы и конечных продуктов, не давая им спекаться, и тем самым позволяя получать порошкообразные наноматериалы с размером частиц от 50 нм сразу же после сжигания.

2. Установлено, что использование в процессах горения твердых азотсодержащих соединений (галоидных солей и азида натрия) позволяет достичь высокой концентрации реагирующих веществ в зоне синтеза, в результате чего фильтрационный подвод газа не лимитирует процесс азотирования, и целевые продукты синтеза представляют собой микро- и наноразмерные порошки нитридных композиций с высокой степенью превращения, и соответственно, чистоты.

3. Установлены закономерности горения азидных систем СВС и синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN из систем «азотируемый элемент - галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия». Выявлена непосредственная связь между составом исходной смеси и фазовым составом, структурой продуктов синтеза.

4. Определены механизмы химических реакций образования микро- и наноразмерных нитридных композиций из рациональных систем «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$», «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$», «$KBF_4+9Si+3NaN_3$», «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$», «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$», «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» и «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$».

5. Исследовано структурообразование конечных продуктов рациональных систем. Установлено, что конечный порошковый продукт состоит из субмикрокристаллических равноосных, сферических, пластинчатых и

волокнистых частиц среднего размера 150-250 нм с отдельными наночастицами средний размер которых составляет 70-100 нм или микрочастицами - 400-500 нм, в отличие от морфологии и структуры исходных компонентов систем, представляющих собой смесь крупных агломератных частиц размером более 10 мкм.

Достоверность научных результатов работы обусловлена тем, что были использованы сертифицированные приборы для оценки температуры и скорости горения исследуемых образцов, рентгенофазового состава, морфологии и размера частиц конечного синтезированного продукта, а также аттестованные физические методы исследования: термопарные методы измерения параметров синтеза с применением аналого-цифрового преобразователя; рентгенофазовый анализ и растровая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом конечного синтезируемого продукта. Была сделана адекватная постановка задач и способов их решения. Достоверность термодинамических расчетов обусловлена использованием компьютерных технологий и корректной постановкой задачи. Достоверность экспериментальных данных обеспечена применением статистической обработки результатов большого количества экспериментов.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

1. Доказана принципиальная возможность использования в качестве основных шихтовых материалов для получения нитридных композиций в режиме СВС-Аз прекурсоры Si, Ti, Al и B в виде галоидных солей.

2. Выявлены структуро-фазовые особенности синтезированных продуктов, позволяющие рекомендовать режимы получения микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций методом СВС-Аз с необходимой структурой и химическим составом.

3. Определены рациональные системы для синтеза и разработаны технологические схемы процессов получения микро- и нанопорошков нитридных композиций без побочных продуктов Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и композиций, в составе которых содержится галоидная соль Na_3AlF_6 и кремний: AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

4. Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства опытных партий порошков нитридных композиций в системах «элемент - азид натрия - галогенид» и «галогениды элементов – азид натрия» по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства. Даны рекомендации по утилизации отходов технологии СВС-Аз.

5. Построены физико-химические модели (механизмы реакций) получения нитридных композиций из рациональных систем «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$», «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$», «$KBF_4+9Si+3NaN_3$», «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$», «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$», «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» и «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$».

Реализация результатов диссертационных исследований

1. Полученные микро- и нанопорошки на основе нитридов TiN, BN, AlN и Si_3N_4 могут быть использованы для спекания соответствующих композиционных керамических наноструктурных материалов с хорошей обрабатываемостью, меньшей хрупкостью и меньшими температурами при спекании по сравнению с однофазными керамическими материалами из этих нитридов.

2. Организовано опытное производство микро- и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» (г. Самара, Россия).

3. Организации, заинтересованные в процессах и продуктах СВС-Аз: Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-производственный ракетно-космический центр «ЦСКБ-Прогресс» (г. Самара, Россия); ОАО «Самарский научно-технический комплекс «Двигатели НК»; НИИ технологии и проблем качества при Самарском государственном аэрокосмическом университете; НПО «Композит» (г. Королев, Московская область, Россия); НПО порошковой металлургии (г. Минск, Беларусь); Международный исследовательский центр порошковой металлургии и новых материалов (г. Хайдарабад, Индия).

4. Полученные научные результаты были использованы при подготовке учебных пособий и учебно-методических материалов для проведения занятий по курсам «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», «Материалы СВС и их применение», «Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» г. Самара.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты термодинамического анализа образования нитридных композиции из систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» и «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия».

2. Закономерности горения исходных систем для получения наноразмерных порошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN.

3. Результаты экспериментальных исследований и механизм горения экзотермических смесей, содержащих галоидные соли, являющиеся прекурсорами азотируемых элементов Si, Ti, Al, B и азид натрия.

4. Физико-химические процессы, сопровождающие процесс азотирования и определяющие фазовый состав и структуру продуктов синтеза.

5. Химические модели процессов нитридообразования композиций при азотировании систем по азидной технологии СВС.

6. Новые технологии промышленного синтеза микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si.

В совокупности перечисленные положения составляют новые научные представления о закономерностях и механизмах процессов образования наноразмерных порошковых нитридных композиций по азидной технологии СВС.

Личный вклад автора. В диссертационной работе обобщены научные результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве в лабораториях кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет». Автор работы внес определяющий вклад в постановку задач исследования, выбор направлений и методов исследований, в выбор составов для получения нитридных композиций, в проведении экспериментальной части работ, анализ и интерпретацию полученных результатов. Автором выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по организации процесса получения нитридных композиций. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами статей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на различных конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении» (Самара, 2008, 2011, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017), Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (Липецк, 2010, 2012); V Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («Композит-2010») (Энгельс, 2010); I Всероссийской научно-практической конференции «Научно-практические аспекты развития современной техники и технологий в условиях курса на инновации» (Санкт-Петербург, 2010); Всероссийской (инновационной) молодежной научной конференции «Металлургия и новые материалы» (Самара, 2010); II Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2011); Международной научно-практической конференции «Современные инновации в науке и технике» (Курск, 2011); Международной научно-практической конференции «Техника и технологии: пути инновационного развития» (Курск, 2011); Научно-практической конференции «Современные материалы, техника, технология» (Курск, 2011, 2012, 2015, 2016, 2017); XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2012); Всероссийской с международным участием заочного научного форума студентов, магистрантов, аспирантов «Наука в исследованиях молодых» (Новосибирск, 2012); VIII Международной научно-практической конференции «WykszTalcenie I nauka bez granic-2012» (Польша, 2012); Международной молодежной научной конференции «Поколение будущего: Взгляд молодых ученых» (Курск, 2012, 2013); X Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы,

информационные технологии и инновации» (Курск, 2013); Международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе» (Уфа, 2013); Международной молодежной научной конференции «Будущее науки – 2013» (Курск, 2013); II Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2013» (Казань, 2013); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2013) (Новосибирск, 2013, 2014); Международной научно-технической конференции «Безопасность и проектирование конструкций в машиностроении и строительстве» (Курск, 2013); III Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (Курск, 2013); II Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (Грозный, 2013); II Международной научно-технической конференции «Качество в производственных и социально-экономических системах» (Курск, 2014); Конференции «Power MeTallurgy: ITs CurrenT STaTus and FuTure» («Порошковая металлургия: современное состояние и будущее») (Киев, 2014); IV Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях» (Курск, 2014); Международной научно-практической конференции «Наука и современность» (Уфа, 2014); Международной молодежной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы» (Курск, 2014, 2015); I Международной научной конференции молодых учёных «Электротехника, энергетика, машиностроение» (Новосибирск, 2014); IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ–2015) (Томск, 2015); VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая» (Кемерово, 2015); Международной научно-практической конференции «Достижения и проблемы современной науки» (Уфа, 2015); VII Международной научно-практической конференции «Современные концепции развития науки» (Уфа, 2015); VII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы технических наук» (Уфа, 2015); Международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации» (Стерлитамак, 2015, 2017); Международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации» (Челябинск, 2015); Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (Стерлитамак, 2015); Международной научно-практической заочной конференции «Современное научное знание: теория, методология, практика» (Смоленск, 2015); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» (Самара, 2016); Международной научно-практической конференции «Новая наука: современное состояние и пути развития» (Стерлитамак, 2016); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке нового времени» (Курган, 2016); Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (Сургут, 2016);

Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки» (Тамбов, 2016); XVI Международной научной конференции «Тенденции развития науки и образования» (Самара, 2016); III Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего» (Кемерово, 2016); XIV Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: актуальные теории и концепции» (Москва, 2016); Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: история и современность» (Вологда, 2016); Конференции «Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты» (Пермь, 2016); XIV всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г.Мержанова (Черноголовка, 2016); Международной научно-практической конференции «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов» (Курск, 2016); Международной научно-практической конференции НИЦ «Поволжская научная корпорация» «Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований» (Самара, 2016); Международной научно-практической конференции «Материалы и методы инновационных исследований и разработок» (Екатеринбург, 2017); Международной научно-практической конференции «Инновационные механизмы решения проблем научного развития» (Уфа, 2017).

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 170 работах, 17 статей из которых в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах Scopus, а также 2 монографии и 2 патента РФ. Кроме того, результаты исследований были представлены в отчетах НИР (с 2005 по 2016 г.) по государственным заданиям, проектам РФФИ и госконтрактам.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложений. Изложена на 881 странице (включая приложение на 480 страницах), содержит 487 рисунков, 370 таблиц, список использованных источников из 483 наименований.

Автор выражает благодарность научному консультанту, проректору по вечернему и заочному обучению Самарского государственного технического университета, доктору технических наук, профессору Бичурову Георгию Владимировичу, а также заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, директору Инженерного центра СВС СамГТУ, доктору физико-математических наук, профессору Амосову Александру Петровичу за неоценимую помощь в организации и обсуждении результатов диссертационных исследований.

1. КОМПОЗИЦИИ НИТРИДНЫХ ПОРОШКОВ И НАНОПОРОШКОВ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN

В главе приведены сведения по рынку нанопорошков. Описываются технологии получения, свойства и области применения наноразмерных порошков нитридов Si_3N_4, TiN, AlN, BN и нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN. Рассматривается технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как основная по получению нитридных композиций [10, 15-17, 20, 96-102]. Указана важная роль использования в процессах синтеза неорганических азидов и галогенидов при получении микро- и наноразмерных порошков нитридов и нитридных композиций [21, 82-84, 103].

1.1. Рынок нанопорошков в России

Производство нанопорошков является на сегодняшний день наиболее масштабным в сравнении с другими наноматериалами.

Однако нанопорошки сами по себе не являются конечной продукцией, а применяются в различных производственных процессах. Следовательно на объемы потребления нанопорошков влияет степень принятия той или иной отраслью нанопорошков. На рынке выделяются три глобальных сферы применения наночастиц: использование в энергетических приложениях, в качестве катализатора и в конструкционных материалах [104].

Российский рынок нанотехнологий находится на начальном этапе своего развития. На настоящий момент доля России в общемировом технологическом секторе составляет около 0,3 %, а на рынке нанотехнологий – 0,04 %. Во многом здесь сказался тот факт, что Россия обратила свое внимание на наноразработки на 7-10 лет позже, чем зарубежные страны. В итоге – на современном этапе Россия отстает от мировых нанотехнологических лидеров – США, Япония и ЕС как по показателям развития НИОКР, так и по коммерциализации изобретений. Об этом свидетельствует и число международных нанотехнологических патентов [105].

Однако российский рынок нанотехнологий считается развивающимся и поэтому есть все основания полагать, что число наноразработок будет расти, а нанопродукция будет востребована не только на внутреннем рынке, но пойдет на экспорт в другие страны [106].

Отставание России в нанотехнологическом секторе не является непреодолимым, в настоящее время происходят важные изменения:

- официальный факт признания необходимости развития нанотехнологий государством;
- привлечение внимания общественности и СМИ к наноразработкам;
- появление в вузах специальностей, связанных с наноисследованиями и тем самым подготовка научных кадров в данной отрасли;

- принятие законодательной базы, закрепляющей официальную позицию государства о признании нанотехнологий приоритетным развитием научной отрасли;

- рост числа инвестиционных проектов на рынке и объемов их финансирования.

Россия сейчас стремится идти наравне со всем миром. Создана и действует государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий» - РОСНАНО. Было создано «Нанотехнологическое общество России», в задачи которого входит «реализация государственной политики в сфере нанотехнологий, развитие инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий, реализация проектов создания перспективных нанотехнологий и нанондустрии», а также «просвещение российского общества в области нанотехнологий и формирование благоприятного общественного мнения в пользу нанотехнологического развития страны» [105].

Спрос на нанопорошки на внутреннем рынке достаточно ограничен, лишь небольшое число предприятий в настоящий момент преступили к их использованию при изготовлении собственной продукции. В основном нанопорошки закупаются различными научно-исследовательскими институтами и вузами для проведения собственных исследований.

Сейчас в России научными исследованиями и разработками в сфере наноиндустрии занимаются более 150 научных организаций, в которых работает около 20 тысяч ученых. Разработок много. А вот дела с коммерциализацией результатов исследований обстоят пока не лучшим образом.

Об этом свидетельствует структура спроса на наноматериалы в России. Так, около 95 % потребляемых нанопорошков идут на научные исследования, и лишь около 5 % находят применение в конечной потребительской продукции [105].

Структура потребления нанопорошков в Российской Федерации находится в прямой зависимости от технологического развития потенциальных отраслей-потребителей.

Малые объемы производства нанопорошков, ограниченный внутренний спрос и технологические особенности производства накладывают фактор неопределенности в прогнозах и оценках объемов потребления нанопорошков.

Нанопорошки в России производятся либо опытными партиями, либо по специальным заказам. На рынок же поступает лишь небольшая часть от произведенной продукции - около 1-2 тонн в год (в течение последних трех лет). Это связано с рядом факторов:

- значительный сегмент производителей нанопорошков - научные центры и вузы, которые используют данную продукцию для собственных исследований;

- разработки тех или иных разновидностей нанопорошков зачастую ведут без учета практических потребностей в них (такая ситуация возникает ввиду того, что российские ученые работают в отрыве от мировой науки, отсутствует достаточный опыт коммерциализации изобретений и др.);

- инновационные предприятия, которые заинтересованы во внедрении нанопорошков в собственную продукцию, как правило, самостоятельно занимаются их производством, не закупая их на стороне;

- ряд компаний при возникновении потребности в нанопорошках предпочитают приобретать их у иностранных производителей.

Еще один фактор - свойственная российскому бизнесу инерционность и слабая восприимчивость к инновациям. Ее следствие - ограниченный объем частных вложений в собственные научные исследования со стороны российских компаний [106].

Позитивное развитие на рынок оказывает государственная поддержка в области нанотехнологий на государственном уровне, а также значительный объем поступающих инвестиций в данные программы по различным правительственным программам [104].

1.2. Нитридные порошки и нанопорошки, их свойства и применение

В последние годы в мире резко возрос интерес к наноструктурным материалам, обладающим уникальными свойствами вследствие проявления фундаментальных размерных свойств вещества в промежуточном диапазоне между молекулами и твёрдым телом.

Порошки нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов в силу уникальности их строения и свойств и называют ультрадисперсными порошками (УДП) или нанопорошками (НП). Уникальность их строения (структуры) обусловлено тем, что при размере частиц менее 10 нм высокая доля атомов поверхности приводит к большому влиянию на структуру сил поверхностного натяжения (лапласовского давления). Поэтому их кристаллическая структура характеризуется несколько меньшими расстояниями, более высокой плотностью упаковки атомов и более высокой нестабильностью этой упаковки.

В течение двух последних десятилетий получение нанокристаллических (нанофазных) микроструктур рассматривают как важный этап в создании нового поколения материалов с уникальными свойствами [62, 107-112].

Нанодисперсные частицы могут быть получены либо физическими, либо химическими методами. Ни механическое измельчение, ни распыление не позволяют диспергировать частицы до нанодисперсных величин, большинство же физических методов, которые используют испарение материалов (в газовой среде или в вакууме), приводят к конденсации частиц именно нано-дисперсных размеров. Этими методами можно получать частицы высокой чистоты с хорошей кристаллической структурой и чистой поверхностью, но производство достаточно дорого. Химические методы получения дают возможность производить большое количество дешевого продукта [113].

Из областей применения ультрадисперсных и наноразмерных порошков можно выделить их использование в диспергированном состоянии в качестве наполнителей в суспензиях и композитных материалах. Полученные таким

образом материалы применяются как лакокрасочные покрытия, эффективные смазочные материалы. Другое направление - применение для изготовления консолидированных объемных материалов (твердые сплавы, керамико-металлические материалы, стали). Наноразмерные и субмикронные порошки улучшают характеристики материалов, применяемых в микроэлектронике, при получении постоянных магнитов, люминофоров, смазок, абразивов, мембран, катализаторов, адсорбентов и т.п. Металлические порошки нано- и субмикронного размера используются при создании ракетных топлив, взрывчатых веществ, прессованных и спеченных изделий. Сверхчистый «солнечный» кремний используется для строения автономных источников питания и высокоэффективных солнечных батарей. Порошки используются для получения покрытий, в частности полимерные порошки позволяют получать эффективные протекторные, антифрикционные, ресурсосберегающие, гидрофобные, самоочищающиеся и биоинертные покрытия, наносимые на изделия различного применения. Эти покрытия расширяют функциональные и ресурсные возможности техники, конструкций, изделий, применяемых в различных отраслях: в машиностроении и строительстве, на транспорте, в энергетической, химической и атомной отраслях, в военной технике, в медицине и быту. Нанодисперсные порошки полимеров обеспечивают создание новых типов композитных наноматериалов с возможностями широкого практического применения [114].

Свойства частиц порошка, а также материалов, полученных с применением нанодисперсных порошков, зависят не только от химического состава, но и от формы и размеров частиц. В наноразмерной области соотношение поверхностных и объемных атомов частиц становится соизмеримым, в отличие от микро- и макрочастиц, а потому свойства нанопорошков могут быть иными и сильно варьируемыми при изменении соотношения. Этим фактом объясняет стремление исследователей и производственников к получению порошков различного химического состава с минимальными размерами частиц [94, 114].

Для производства нанокерамики применяют нанопорошки соответствующих составов. Для получения изделий из нанопорошков требуется провести их компактирование. Наночастицы компактируют, чтобы получить объёмный наноструктурный материал. Основная цель этого этапа состоит в том, чтобы сохранить размер зерна в нанодиапазоне и получить качественное изделие. При уплотнении наночастиц используются разнообразные методы и условия обработки. Наиболее широко в настоящее время применяются следующие способы формования керамических изделий: литьё из термопластичного шликера, статическое прессование в закрытых стальных прессформах, изостатическое и квазиизостатическое прессование, горячее прессование. В последние годы идут разработки новых технологий компактирования нанопорошков. К их числу относятся различные импульсные методы, а также прессование с наложением ультразвука.

Однако при компактировании нанопорошков возникает много проблем. Одна из них состоит в том, чтобы обеспечить равномерное распределение

плотности нанопорошка в компактах даже сложной формы, сохранить наноструктуру в прессовках для формирования наноразмерных зерен в процессе спекания, т.е. создать условия для подавления роста зерен и для спекания качественных нанокристаллических изделий с заданными функциональными свойствами, не забыв при этом про химическую чистоту и требуемый фазовый состав.

При компактировании нанопорошков в конкретные детали (изделия) необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность ($м^2/г$); нанопорошкам свойственно агломерирование и высокая сорбционная активность; межчастичное и пристенное трение при прессовании нанопорошков существенно выше, а насыпная плотность ниже, чем для обычных порошков. Поэтому традиционные методы прессования пылевидных порошков не обеспечивают равномерную плотность в объёме прессовок (особенно в случае сложной геометрии), приводят к локальным градиентам плотности в прессовках нанопорошков, высоким внутренним напряжениям, большому упругому последействию, а в результате к растрескиванию или разрушению прессовок.

Таким образом, при разработке методов создания компактных наноматериалов большую актуальность приобрела проблема компактирования нанопорошков, особенно непластичных, труднопрессуемых пылевидных нанопорошков керамических составов.

Нитриды кремния, титана, алюминия, бора и композиций на их основе эффективно используются в качестве компонентов жаропрочных сплавов для изготовления высокоэффективных огнеупорных изделий, получения жаростойких покрытий на различные материалы, радиотехнических деталей и др. Но основное их назначение на сегодняшний день – изготовление методами порошковой металлургии деталей и изделий газотурбинного двигателя (ГТД), элементов и узлов двигателей внутреннего сгорания и адиабатных двигателей.

Нитрид кремния. Среди неоксидной керамики хорошим сочетанием свойств выделяется керамика из нитрида кремния Si_3N_4, которая обладает высокой вязкостью разрушения, поэтому в технологии СВС большое внимание уделяется получению порошков нитрида кремния как α, так и β-фазы. Еще в 2000 году сжиганием порошка кремния в азоте с участием газифицирующих добавок NH_4Cl и NH_4F в промышленном реакторе СВС-30 с рабочим объемом 30 литров были синтезированы субмикронные порошки нитрида кремния с удельной поверхностью 5 $м^2/г$ и содержанием α-фазы более 90 мас. %, которые не уступали по своим характеристикам порошкам Si_3N_4 печного синтеза [115]. Затем эта технология была усовершенствована за счет применения более мелкого порошка кремния и введения α-Si_3N_4 в исходную смесь порошков, что позволило значительно увеличить удельную поверхность порошка и содержание α-фазы [11]. Использование в качестве исходного сырья дешевого порошка ферросилиция при сжигании в азоте привело к получению порошка Si_3N_4 субмикронного размера (в среднем 0,5 мкм), состоящего из смеси фаз [117]. По азидной технологии СВС были синтезированы порошки Si_3N_4 с

содержанием α-фазы волокнистой структуры от 40 до 95%, из которых методом горячего прессования без активаторов спекания была получена керамика с хорошей вязкостью разрушения [118]. В работе [119] для промышленного применения предлагается метод СВС высокочистого порошка β-Si_3N_4 при низком давлении азота 140-200 кПа с предварительным подогревом реагентов до 500-750 °С. Процесс СВС с применением гранулированной шихты и разбавления позволяет получать равноосные частицы β-Si_3N_4, а с применением высокопористой пены из геля шихты – удлиненные частицы β-Si_3N_4 [120, 121]. Удлиненность керамических частиц, их волокнистая структура способствует увеличению вязкости разрушения спеченной из них керамики. Последние достижения в применении процесса СВС для получения нитридной керамики, в том числе наноструктурной, представлены в монографии [122].

Наряду с уменьшением размеров керамических порошков и структуры спеченной из них керамики, другим важнейшим направлением развития триботехнических керамических материалов является разработка композиционных керамических материалов, в том числе керамических нанокомпозитов [123, 124]. Однофазная керамика может плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т. д., поэтому существует большое разнообразие композиционных керамических материалов для триботехнического применения, и технология СВС весьма перспективна для их развития. Например, хорошо известно, что наиболее плотная и прочная керамика из порошков нитрида кремния спекается при горячем прессовании с использованием активирующих добавок MgO и Y_2O_3, но достаточно сложно и дорого получить исходные высококачественные порошковые смеси с такими добавками [125]. Методом СВС удается получать такие порошковые смеси в одну стадию, что оказывается проще и дешевле, и методом горячего прессования спечь из них композиционную керамику с высокими характеристиками [125]. Другой пример – сиалоновая керамика SiAlON, которая спекается из смесей нитридов (Si_3N_4, AlN) и оксидов (Al_2O_3) и обладает лучшими свойствами, чем Si_3N_4 керамика, но ее применение ограничено экономическими факторами, так как для ее производства требуются дорогие исходные порошки и длительный нагрев при высоких температурах спекания [123]. Сжигание значительно более дешевых исходных порошков в СВС-газостате высокого давления азота (до 150 МПа) позволяет получить в одну стадию, практически без затрат электроэнергии, плотную сиалоновую керамику и композиты на ее основе с хорошими трибологическими свойствами, например, композит сиалон – гексагональный нитрид бора [126, 127].

Нитрид алюминия. Наночастицы AlN трудно получить с помощью обычного механического измельчения, поэтому было разработано большое количество химических и физико-химических технологий для его получения: прямое азотирование, плазмохимический синтез, карботермический синтез, химическое осаждение из газовой фазы, взрыв алюминиевой проволоки и др.

Первые сведения о нитридообразовании при горении нанопорошка алюминия были опубликованы в нескольких работах [128, 129], в них был

предложен механизм нитридообразования, основанный на анализе состояний системы Al-O-N до температур 2200-2400 °С. До настоящего времени эта схема используется во многих работах [130]. В работе [131] были изучены продукты электрического взрыва алюминиевых проволочек в воздухе. Было установлено, что в условиях электрического взрыва нитриды не образуются. В то же время выход нитрида алюминия повышался при использовании добавок кислорода (< 5 %) в азот. Была разработана схема стадий процесса нитридообразования и проанализированы продукты горения нанопорошка алюминия в воздухе после первой и второй стадий горения. Установлено, что AlN получается при горении смесей нанопорошка алюминия, содержащих до 60 мас.% АСД-1. Проведены исследования по влиянию добавок (9 мас.%) нанопорошков металлов на выход AlN при горении нанопорошка алюминия в воздухе, зависимость выхода нитрида алюминия от массы сгоревшего нанопорошка алюминия (0,5-15 г). Также было изучено влияние добавок бора и влияние пониженного и повышенного давления на синтез нитрида алюминия. Синтезирован AlN при сжигании смесей нанопорошка алюминия и природных минералов. В работах [132, 133] методом электрического взрыва алюминиевого проводника в различных газовых и конденсированных средах получены нанопорошки AlN. Также были установлены зависимости дисперсного, фазового и химического состава нанопорошков от состава окружающей среды. Исследовано применение грубодисперсных порошков алюминия, титана и циркония для синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием в воздухе и установлено, что выход нитридных фаз не ниже, чем для продуктов сгорания нанопорошков. Продукты сгорания грубодисперсных порошков относятся к грубодисперсным порошкам. В работе [134] были получены CrN и Cr_2N, а также исследованы промежуточные продукты горения смесей нанопорошка алюминия, вольфрама и молибдена с порошком хрома в воздухе. Предложено дополнение к механизму горения, объясняющее колебательные процессы при высоких температурах (2200-2400 °С) при образовании нитридов. Установлены закономерности нитридообразования при горении в воздухе нанопорошков алюминия и бора и грубодисперсных порошков алюминия, титана и циркония. В результате выполнения этих работ было обосновано новое явление при горении порошкообразных металлов и ряда неметаллов - химическое связывание азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов.

В работе [135] представлены результаты синтеза в плазме нанопорошков AlN с использованием паро-плазменной струи алюминия, генерируемой в устройстве капиллярной плазмы, взаимодействующей с газообразным азотом и аммиаком в реакционной камере: x % N_2 + (100 – x) % NH_3. При использовании в качестве реакционного газа чистого азота образуется нанокомпозит Al/AlN со сферическими частицами размером 50–100 нм. При добавлении аммиака содержание азота в образцах увеличивается с 5,5 до 23 %, а также уменьшается средний размер частиц. Нанопорошок AlN с наименьшим размером частиц 8 нм синтезировали при содержании аммиака 100 %. Нитрид алюминия был получен методом химического осаждения из газовой фазы. Полученные порошки состоят из одной фазы AlN, независимо от соотношения компонентов и

скоростей подачи аммиака и азота. Синтезированные частицы имеют сферическую форму, средний диаметр менее 0,1 мкм [136-138].

Нитрид титана. Нитрид титана широко известен как твердый, тугоплавкий, коррозионностойкий и износостойкий материал [139]. Чаще всего его используют как покрытие [140] для сохранения кромки стальных и керамических обрабатывающих инструментов, сверл, резцов, фрез, пресс-форм, фильер. Поскольку нитрид титана нетоксичен, его по рекомендации FDA (Управления по контролю над продуктами и лекарствами, США) применяют для изготовления медицинских инструментов, а из-за высокой биосовместимости и гемосовместимости — для хирургических и стоматологических имплантатов [141-143]. Из TiN производят оборудование для пищевой и фармацевтической промышленности. Известно, что электроды из нитрида титана пригодны для электрохимической инактивации грам-отрицательных бактерий [144]. Золотистый цвет, стойкость к окислению и высокая твердость покрытия из TiN позволяют использовать его для изготовления бижутерии, канцтоваров, декоративных деталей фурнитуры и сантехники [145], а высокая химическая стабильность нитрида титана — как диффузионный барьер при производстве микрочипов [146, 147]. Его также можно применить для изготовления керметов с высокой коррозионной стойкостью, на два порядка превышающей стойкость нержавеющих сталей [148].

Плотный материал из TiN обычно получают горячим прессованием, так как чистый поликристаллический нитрид титана обладает невысокой прочностью и плохо спекается. Однако в последнее время возрастает интерес к нанодисперсным порошкам с удельной поверхностью 20-250 $м^2$/г из-за возможности снижать температуру их спекания и повышать твердость и прочность спеченных материалов [149-152]. Использование нанодисперных частиц приводит к технологическим трудностям при их прессовании и спекании, так как такие порошки обладают низкой насыпной плотностью и повышенным уровнем адсорбированных газов. Основными составляющими выделяющихся газов являются кислород, влага, азот, CO и углекислый газ. Основным препятствием для использования нанодисперсных порошков служит Кислород имеет большое сродство к нитриду титана и является основным препятствием для использования нанодисперсных порошков., то это приводит к повышению содержания кислорода до 20 % для частиц размером менее 10 нм [152], снижению прессуемости и затруднению усадки при использовании традиционных технологий уплотнения. И поэтому является основным препятствием для использования нанодисперсных порошков.

Для того чтобы избежать агломерации и последующего стремительного роста зерен в нанодисперсных порошках снижают температуру спекания до 1200-1400 °C и используют нетрадиционные способы получения материалов: высокое давление до 7,7 ГПа [152], нагрев импульсным током с последующим коротким горячим прессованием при 66 МПа [149] или высокоскоростное спекание с контролируемой скоростью уплотнения [151].

В работе [113] нанодисперсный порошок TiN был получен азотированием титана в плазме высокочастотного разряда [153]. Электронно-микроскопические исследования показали, что исходные нанодисперсные порошки нитрида титана имели форму монокристаллов с размерами частиц 10-80 нм [113]. Проведенные исследования показали, что изменение относительной плотности образцов TiN при нагреве начинается с 1000 °С, а при температуре 1650 °С достигается максимальная плотность 94-95 %. Спекание нитрида титана происходит в твердой фазе и ускоряется по сравнению с дисперсными порошками. Область температур спекания снижается на 250-300 °С по сравнению с обычными дисперсными порошками. Это связано с повышенной активностью нанодисперсных порошков, характеризующихся уменьшением межатомного расстояния в кристаллической решетке и наличием статистической неравновесности, приводящей к энергетическому возбуждению приповерхностных атомов. Уплотнение в вакууме осуществляется быстрее и связано с ускорением граничной диффузии, скольжением и поворотом частиц, приводящих к перемещению массы в поры. Дополнительным фактором уплотнения, вероятно, является удаление адсорбированных газов с поверхности частиц нитрида титана, имеющих в нанодисперсных порошках значительную протяженность. Начиная с 1800 °С, происходит разуплотнение образцов [113].

Твердость по Виккерсу спеченных нанодисперсных материалов составляет 14,0-14,2 ГПа, это выше твердости горячепрессованного нитрида 13,5 ГПа [154], но ниже твердости спеченного TiN 16,4 ГПа, полученного из обычного дисперсного порошка. Это снижение твердости связано с существенным ростом зерен, наличием остаточной пористости или с присутствием обогащенных кислородом фаз на межзеренных границах, снижающих их чистоту и прочность [113].

Нитрид бора. Среди многочисленных методов получения BN наибольшую популярность набирает метод химического синтеза с использованием органических и неорганических прекурсоров [155]. Достоинства этого метода: простота выполнения, доступность используемых компонентов и возможность снизить энергозатраты при реализации процесса.

Для химического синтеза наноструктурного нитрида бора с целью повышения дисперсности продуктов и снижения температуры процесса были использованы шихты с различным содержанием компонентов. Их применение показало следующие результаты:

- при использовании в шихте аморфного бора, поливинилового спирта (PVA-$CH_2CH(OH)$ 5-7% mas.), азота (N_2) и катализатора (до 5% нанопорошка BN) получен ультрадисперсный порошок нитрида бора. Процесс синтеза проводили в интервале температур 300-1250 °С в 3 этапа;

- для синтезирования нанокристаллического BN использовали смесь борной кислоты (H_3BO_3) и карбамида (NH_2CONH_2). Процесс проводили в атмосфере N_2 в интервале температур 1000-1300 °С. Полученный продукт представлял собой текстурированный нанокристаллический BN со средней

удельной плотностью 2,1 грам/см^3. Изменения температурных параметров процесса позволяло получать как аморфный, так и нанокристаллический BN;

- шихту, состоящую из смеси буры ($Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$) и хлорида аммония (NH_4Cl) готовили механическим смешиванием компонентов (сухой метод) или смешиванием их водных растворов. Процесс образования BN начинался 700 °C и практически заканчивался при 900 °C. Повышение температуры синтеза до 1300 °C не изменяло фазовый состав и размер частиц получаемых кристаллов;

- шихта, состоящая из смеси буры и карбамида в потоке аммиака (NH_3) при температуре синтеза 1000 °C позволяла получать полностью сформировавшийся гексагональный нитрид бора;

- при использовании шихты, состоящей из смеси буры и нитрита натрия формирование BN начинается уже при температуре 700 °C.

Однако образовавшаяся в процессе синтеза жидкая фаза блокирует диффузию азота и тем самим препятствует интенсификации процесса синтеза.

Исследование полученных продуктов, синтезированных из различных реагентов, показало, что использование в процессе синтеза газообразного аммиака более эффективно, чем азота, т.к. он уменьшает температуру образования нанокристаллического BN. При этом следует отметить, что степень дисперсности порошков, полученных из водных растворов компонентов более высока, чем продуктов, полученных механическим смешением компонентов.

Исходя из геометрических характеристик и морфологии синтезированных порошков BN, типичный размер частиц составляет 100-150 нм, а их агломератов 2-3 мкм. Максимум удельной поверхности продуктов синтеза, оцененный расчетным путем соответствует 8,87 м^2/грам. С учетом физических и химических свойств BN полученный продукт может быть использован в качестве твердой смазки или в виде добавки к жидким смазочным материалом.

Одним из основных факторов, сдерживающих исследования в области применения наноструктур h-BN в качестве упрочняющих добавок в дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДКМ) является отсутствие отработанной и широко известной технологии их получения. Это, прежде всего, связано с недостатком информации о механизме образования и роста h-BN наноструктур [155-157]. В настоящее время в мире существует только несколько научных коллективов, способных синтезировать данные наноструктуры в количестве, достаточном для получения композиционных материалов (необходимый минимум – от 1 грамма за эксперимент).

Существуют различные морфологические типы гексагонального нитрида бора (h-BN). На данный момент известны полые и заполненные наночастицы BN с гладкой и развитой поверхностью; несколько видов нанотрубок - цилиндрические, спиральные, бамбукообразные и др.; тонкие графеноподобные листы; наноконусы и мезопористые структуры [158]. Проводятся исследования по применению наноструктур h-BN в качестве базовых материалов для нанооптических устройств, подложек для катализаторов, носителей для адресной доставки лекарств и других высокотехнологичных применений [159-162]. Наноструктуры BN имеют физико-химические свойства присущие

обычному BN. Кроме того, листы из нитрида бора демонстрируют исключительно высокую механическую прочность, что связано с совершенством их кристаллических структур. Это делает данные материалы особенно перспективными для производства высокопрочных композиционных материалов на основе полимерных, керамических и металлических матриц.

На сегодняшний день разработано несколько методик синтеза наноструктур BN: синтез при дуговом разряде, химическое осаждение из паровой фазы, лазерная абляция, реакционный размол в шаровой мельнице, плазмохимический метод в газовой смеси N_2 + H_2, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Все эти методы различаются выходом годного и структурой синтезированных материалов [163].

Наиболее производительным из известных на данный момент методов является плазмохимический синтез, позволяющий производить до 10 граммов BN в час [164, 165]. Данный метод позволяет производить тонкие (диаметр 10-20 нм) нанотрубки BN с высокой степенью кристаллического совершенства. Образующийся материал имеет вид «ваты», состоящей из переплетенных друг с другом изогнутых трубок. Несмотря на высокое совершенство отдельных нанотрубок, такой материал не подходит для использования в качестве упрочняющей добавки при производстве композитов из-за сложности его диспергирования и получения однородного распределения в металлической матрице.

Методом химического осаждения из паровой фазы можно получить дискретные и прямые нанотрубки BN с высокой степенью кристаллического совершенства. При этом синтез BN происходит в результате газотранспортных реакций паров оксида бора и аммиака (BO-CVD метод) [166]. На данный момент BO-CVD метод позволяет получать до нескольких граммов нанотрубок BN за один эксперимент. Стоит отметить, что на данный момент в литературе нет подробных данных о механизме роста BN наноструктур.

Наиболее распространенная схема BO-CVD метода предполагает окислительно-восстановительную реакцию между бором и оксидом металла, в результате чего происходит формирование паров оксида бора B_2O_2 [167], которые затем реагируют с аммиаком NH_3 с образованием BN.

Наиболее часто в этом процессе используются оксиды Fe, Sn и Li. Во многих работах отмечается особая роль Li и его соединений при синтезе нано- и макроструктур BN. Так в работе [168] отмечается значительное увеличение выхода и уменьшение диаметра нанотрубок при использовании оксида Li_2O для генерации паров оксида бора в BO-CVD процессе. Данный эффект можно объяснить, принимая во внимание, что направление реакции между Li_2O и B может меняться в разных температурных зонах реактора в присутствии аммиака. Так в одной температурной зоне, Li_2O окисляет B, производя пары оксида бора и лития, затем в другой зоне направление реакции может поменяться, и литий будет восстанавливать оксид бора с образованием активных атомов B, которые, в свою очередь, реагируя с аммиаком, будут служить зародышами роста BN нанотрубок. Добавление таких соединений Li, как LiOH, Li_2CO_3 и LiCl, приводит к увеличению размеров кристаллитов и

степени кристаллического совершенства в процессе карботермического синтеза h-BN [169]. Одно из предположений, объясняющих данный эффект, заключается в том, что Li встраиваться в решетку BN и увеличивает силу связи между гексагональными слоями, что должно способствовать упорядочению [169]. Поэтму соединения лития могут оказывать положительный эффект на синтез наноструктур h-BN с высокой степенью кристаллического совершенства, таких, например, как нанотрубки или графеноподобные листы [170].

1.3. Композиции нитридных порошков и нанопорошков, их свойства и применение

Все исследования, проведенные ранее, по технологии получения порошков тугоплавких соединений с использованием твердых азотсодержащих реагентов были направлены, в основном, на синтез особо чистых индивидуальных соединений, которые в отличие от аналогичных порошков, синтезированных по традиционным технологиям, обладали повышенными физико-механическими и химическими свойствами [94]. Однако, как показывает мировая практика, наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладает керамика, изготовленная из композиций тугоплавких соединений, которые сочетают в себе необходимые и наивысшие свойства образцов деталей и изделий, в том числе и для ГТД. В связи с этим представляется целесообразным продолжить исследования в области процессов СВС-Аз по получению в одну стадию перспективных нитридных композиционных порошков, таких как Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN.

Производство композиционных тугоплавких порошков, например, Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN, традиционными способами в настоящее время сталкивается с большими трудностями из-за необходимости использования высокотемпературной энергоемкой техники и сильно отстает от запросов практики как по объему, так и по качеству тугоплавких порошков.

В связи с этим задача по разработке новых видов композиционных материалов и эффективных технологических процессов получения качественных композиционных порошков является весьма актуальной.

Ведущие специалисты, работающие в области создания высокопрочной керамики, уже сейчас связывают эффективность использования композиционных порошков в качестве основы прессованных образов с решением некоторых задач: получение порошков, имеющих уникальность кристаллической структуры, например, содержащих преимущественно α-модификацию нитрида кремния; уменьшение количества активирующей добавки с подавлением рекристаллизации; уменьшение размеров кристаллов синтезируемых порошков до оптимальных, находящихся в интервале 0,01-1,00 мкм с учетом диэлектрических характеристик, ухудшающихся в аморфных порошках.

Получение перспективных композиционных порошков, таких как Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN, а также других

разнообразных композиций, на основе этих соединений повышенного качества, с улучшенной кристаллической структурой, то есть получение наноразмерных композиций, различного гранулометрического состава, не спекающихся в волне горения и при сохранении высокой производительности процесса в комплексе представляет собой проблему, решение которой имеет большое производственное значение.

Общим недостатком традиционных технологий синтеза является также невозможность получения целевых композиций сразу в одну стадию, а также невозможность получения продуктов одновременно заданного гранулометрического состава, высокой степени чистоты и с высоким значением волокон в общей массе. Кроме того, институты-разработчики и заводы-изготовители этих порошков по наиболее распространенному печному и плазмохимическому способам находятся территориально за пределами России: печной способ – Украина, г. Донецк (существовал), Завод химических реактивов; плазмохимический способ – Латвия, г. Редкино и г. Рига. Далее следует отметить, что несмотря на то, что разработчиком традиционного СВС способа является Институт структурной макрокинетики (ИСМАН – Московская область, п. Черноголовка), где имеется небольшое опытное производство, основное производство СВС порошков находится на территории Азербайджана (г. Баку, опытный завод порошковой металлургии) и Украины (существовали) (г. Макеевка, опытное производство СВС; г. Киев, Институт проблем материаловедения, опытное производство ОКТБ).

Одним из достоинств предлагаемого подхода к решению задачи по синтезу высокочистых порошковых композиций является снижение в среднем на 20-40 % содержания в исходной смеси индивидуальных порошков металлов и неметаллов, которые в настоящее время имеют высокую стоимость и являются дефицитными. Это достигается путем использования в качестве второго (третьего) компонента горючего восстановленного из соединения или галогенида. Поэтому представляет интерес использовать в реакциях горения с металлами вместо газообразного азота, в качестве азотирующих реагентов неорганические азиды, а для химической реакции нейтрализации металла азида в процессе горения – галоидные соли аммония. Кроме того, азиды позволяют получать высокоазотируемые нитриды при относительно низком давлении.

Эффективность использования твердых азотсодержащих соединений при получении тугоплавких керамических порошков достигается за счет того, что натрий в процессе синтеза разрушает оксидную пленку на поверхности частиц исходных порошков азотируемых элементов, а газообразный азот в активной форме, образующийся при разложении азида натрия, азотирует исходную шихту. При этом компоненты исходной шихты не разделены в пространстве, как это имеет место в традиционных процессах, а предварительно смешаны, так как находятся в одинаковом агрегатном состоянии. В результате этого исключаются фильтрационные затруднения подвода окислителя вглубь образца и достигается высокая концентрация реагирующих веществ в зоне химической реакции, что приводит к получению высокой степени чистоты в целевых порошках. С другой стороны, при использовании твердых азотсодержащих

соединений, в процессе синтеза керамических порошков 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. При использовании традиционных промышленных технологий, за исключением плазмохимической, конечный продукт, как правило, представляет собой трудноизмельчаемый спек.

Синтезируемые керамические порошки тугоплавких соединений марки СВС-Аз из систем, содержащих отдельные горючие элементы в виде соединений, должны отличаться от аналогичных порошков традиционных технологий синтеза более высокой степенью чистоты (содержание основного вещества для всех видов порошков составляет не менее 97-98 %), развитой удельной поверхностью ($S_{уд}$ = 6-14 $м^2/г$ в зависимости от композиционного порошка).

В статье [171] были рассмотрены дисперсно-армированные сплавы, в алюминиевой матрице которых находятся упрочняющие керамические частицы тугоплавких соединений: оксидов (Al_2O_3), нитридов (Si_3N_4, AlN), карбидов (SiC, TiC, B_4C), боридов (TiB_2) и др. Такие сплавы при повышенном содержании керамической армирующей фазы могут применяться в качестве дискретно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов, а при небольшой доле армирующей фазы - в роли эффективных модифицирующих лигатур алюминиевых сплавов. Дисперсно-армированные композиционные материалы выгодно отличаются от волокнистых и слоистых материалов изотропией своих свойств, универсальностью и сравнительной простотой технологии изготовления, в связи с чем дисперсно-армированные металлические композиционные материалы нашли широкое применение в транспортном машиностроении, а алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ) на ходятся на первом месте по объему применения среди них. Введение в структуру пластичных Al-сплавов тугоплавких, высокопрочных и высокомодульных керамических частиц, не растворяющихся в матричном металле, повышает механические характеристики, даже в условиях действия повышенных температур (до 500 °С), при сохранении малого удельного веса и других свойств алюминия.

Жидкофазное соединение матричных расплавов с дисперсными наполнителями может осуществляться как введением готовых экзогенных армирующих частиц в матричный расплав (*ex-siTu*), например механическим замешиванием, так и проведением химических реакций синтеза эндогенных упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (*in-siTu*). Каждый подход имеет свои достоинства и недостатки. Первый характеризуется технологической простотой и возможностью использования стандартного литейного оборудования, однако процесс может затрудняться плохой смачиваемостью жидким металлом армирующих частиц, поверхность которых загрязнена оксидами, влагой и адсорбированными газами, сопровождаться сильным газонасыщением и окислением матричного расплава.

В результате уменьшается прочность адгезионных связей матричного расплава с армирующими частицами. Во втором случае химические реакции *in-siTu* формируют в матрице термодинамически стабильные армирующие фазы со свежими поверхностями, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими адгезионными свойствами. Однако номенклатура упрочняющих фаз ограничивается продуктами реакционно-активных компонентов. Кроме того, для равномерного распределения синтезированных фаз по объему матрицы и в технологии *in-siTu* требуется перемешивание расплава.

Наряду с наиболее распространенными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC в качестве дисперсной армирующей фазы в АМКМ могут использоваться и другие керамические частицы: TiC, B_4C, TiB_2, Si_3N_4, AlN, TiN, а также смеси различных частиц. Композит Al-Si_3N_4 может быть произведен разными методами (порошковая металлургии, инфильтрация пористого каркаса, замешивание в расплав) с использованием порошка Si_3N_4 с размером частиц от субмикрометровых до 100 мкм. Плохую смачиваемость частиц Si_3N_4 жидким алюминием можно улучшить, если нанести покрытие на керамические частицы. По технологии порошковой металлургии был получен композит Al-TiN при содержании керамических частиц 10 и 30 мас.%. Композит Al-AlN создан *in-siTu* при продувке расплава алюминиевого сплава с 15 % магния газообразным азотом, причем время продувки влияет на размер керамических частиц AlN: в среднем 1-3 мкм при $\tau = 6$ ч и ~0,4 мкм при $\tau = 8$ ч [171].

Для армирования алюминиевых сплавов применяются также смеси керамических частиц разного вида, например при гибридном армировании - смеси частиц SiC-Al_2O_3, SiC-B_4C, SiC-C, SiC-Si_3N_4, Al_2O_3-Si_3N_4, AlN-TiN и др. [171]. Гибридное армирование позволяет использовать достоинства частиц обоих видов, в частности, сочетать в композите высокую твердость и износостойкость с низким коэффициентом трения.

Однако применение керамических частиц микрометрового размера от 0,5 до 50 мкм для армирования алюминиевых сплавов наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам, как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость. Преодолеть эти недостатки можно при уменьшении размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм, или < 100 нм). В этом случае начинают работать другие механизмы упрочнения и значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы [171].

Вместе с тем внедрение в производство алюмоматричных композитов, армированных нанодисперсными частицами, затрудняется рядом нерешенных технологических и экономических проблем. Например, введение и равномерное распределение нанопорошков в расплаве алюминия представляет собой большую проблему по сравнению с применением более крупных порошков, так как наночастицы легко слипаются в агломераты, они плохо смачиваются жидким металлом. Твердофазным методам порошковой металлургии присущи заметная остаточная пористость, невысокая адгезия матрицы с наночастицами, значительная стоимость производства. При получении композита Al-AlN

продувкой расплава азотом требуется многочасовое поддержание расплава при высокой температуре, что существенно увеличивает энергоемкость процесса. Наконец, исходные керамические нанопорошки, которые доступны для производства армированных алюминиевых сплавов, обладают очень высокой стоимостью. В настоящее время в России на рынке представлены нанопорошки оксидов, карбидов и нитридов, получаемые по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием, стоимость которых составляет от 20 до 60 тыс. руб./кг [171, 172].

Заметный вклад в решение этих проблем может внести использование достижений простой энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких химических соединений (карбидов, нитридов, боридов, оксидов и др.) [15, 20, 99, 102]. Существует более 20 разновидностей процесса СВС для получения самых разных наноразмерных керамических порошков, которые могут быть применены для армирования АМКМ. В общем виде вклад процесса СВС, например, в создание литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами, может быть внесен по трем направлениям:

- синтез менее дорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (*ex-siTu*);

- ввод готовых керамических наночастиц в матричный расплав (*ex-siTu*) с помощью процесса СВС, создающего большой градиент температуры и химического потенциала и этим способствующего смачиванию и равномерному распределению наночастиц;

- синтез недорогих армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (*in-siTu*) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице.

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет в режиме горения получать большое число микро- и нанопорошков нитридов, карбонитридов, карбидов и композиций на их основе с применением порошка азида натрия (NaN_3) в качестве азотирующего реагента вместо газообразного или жидкого азота [21, 81, 103]. Значительную роль в технологии СВС-Аз играет также использование в исходной смеси порошков галоидных солей, которые нейтрализуют пожароопасный атомарный натрий, выделяющийся в волне горения при разложении азида натрия, и часто являются прекурсором азотируемого элемента. Для процессов СВС-Аз характерны невысокие температуры горения и образование большого количества побочных продуктов — как газообразных, так и конденсированных, которые затрудняют слияние и увеличение размеров первоначальных частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в микро и наноразмерном состоянии. Побочными конденсированными продуктами здесь являются галоидные соли - хлориды и фториды натрия и калия (NaCl, NaF, KF), которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой. Очень часто в процессе синтеза помимо целевых продуктов образуются побочные продукты, например, криолит

Na_3AlF_6. Однако, побочные соли составляют типичные флюсы для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов [173] и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. Поэтому можно предположить, что при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению в процессе синтеза АМКМ. В этом случае исключается необходимость проведения дополнительной операции - промывки в дистиллированной воде продукта синтеза, которая обычно рассматривается как недостаток азидной технологии СВС, а наличие побочных солей становится ее достоинством [94, 171].

Композиционные наноструктурные порошки нитридов Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-TiN, AlN-BN, TiN-AlN, полученные по азидной технологии СВС с использованием прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2SiF_6, Na_2TiF_6, K_2SiF_6, Na_3AlF_6, AlF_3, NH_4BF_4, KBF_4, $NaBF_4$, можно использовать для спекания соответствующих композиционных керамических наноструктурных материалов с хорошей обрабатываемостью, меньшей хрупкостью и меньшими температурами при спекании по сравнению с однофазными керамическими материалами из этих нитридов. 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 [95, 174].

1.4. Методы получения композиций нитридных порошков и нанопорошков

1.4.1. Нитридная композиция Si_3N_4-TiN

Среди неоксидной керамики хорошим сочетанием свойств выделяется керамика из нитрида кремния Si_3N_4, которая наряду с малым весом, высокими значениями твердости и жесткости, жаростойкости и жаропрочности, коррозионной стойкости обладает высокой вязкостью разрушения и применяется для изготовления высокоскоростных шариковых подшипников газотурбинных двигателей, деталей автомобильных двигателей, режущего инструмента [61]. Однако изготовление деталей из высокотвердой керамики Si_3N_4 возможно только с использованием алмазного инструмента, что значительно усложняет и удорожает изготовление деталей, особенно сложной

формы. Так как керамика из Si_3N_4, обладает очень низкой электропроводностью, то самый простой и дешевый метод электроэрозионной обработки оказывается неприменимым. Поэтому большое внимание исследователей отводится на получение электропроводной композиционной керамики на основе Si_3N_4, в первую очередь, керамики Si_3N_4-TiN [175, 176]. Так как нитрид титана обладает высокой температурой плавления, твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и электропроводностью, то при добавлении TiN в Si_3N_4 улучшает спекание и свойства кремниевой керамики [178]. При этом большое значение имеет структура композиционной керамики Si_3N_4-TiN. Керамика Si_3N_4- 30 об. % TiN, полученная методом искрового плазменного спекания из наночастиц Si_3N_4 и TiN, имеет износостойкость в 3 раза выше, чем у композиционной керамики этого состава, спеченной методом горячего прессования из промышленно выпускаемых порошков микронного размера [179]. Такая композиционная керамика с твердыми наночастицами TiN значительно меньше повреждает контртело при трении, чем керамика с частицами TiN микронного размера, что важно, например, для гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца – из металла [179]. Композиционный керамический материал на основе Si_3N_4, содержащий до 40 % TiN, имеет высокое электрическое сопротивление, а введение TiN в количестве 40-70 % позволяет получать электропроводный материал [180, 181]. Резцы на основе композиции Si_3N_4-TiN применяются при черновом или чистовом точении и фрезеровании чугунов, сталей и суперсплавов [41, 182, 183].

Высококачественная композиционная наноструктурная керамика может быть получена при спекании только однородной смеси нанопорошков, что трудно достижимо из-за большой склонности нанопорошков к агломерации [61, 64]. Наночастицы слипаются, образуют пористые, достаточно прочные агрегаты, плохо распределяются среди наночастиц другой фазы, плохо уплотняются. Нанопорошковую смесь Si_3N_4-TiN получают как *ex-siTu* механическим смешиванием готовых нанопорошков Si_3N_4 и TiN, так и *in-siTu* образованием наночастиц Si_3N_4 и/или TiN за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси [64].

При механическом смешивании нанопорошков Si_3N_4 (70 нм) и (5-30) мас. % TiN (30 нм) они сначала подвергались ультразвуковому диспергированию в этаноле в течение 15 минут, затем смешиванию в планетарной мельнице в течение 6 часов [177]. После удаления этанола смесь прессовалась изостатически при давлении 200 МПа в круглые заготовки, которые измельчались в гранулы. Гранулы загружались в графитовую пресс-форму и спекались методом ИПС при температуре 1600^{o}C под давлением 30 МПа в течение 3 минут. Так удалось получить композит Si_3N_4-TiN с практически полным уплотнением и субмикронным размером частиц TiN [177]. Высокая плотность (более 98 % от теоретической) электропроводной керамики Si_3N_4-TiN была достигнута также при спекании методами горячего прессования и ИПС механической смеси микроразмерного Si_3N_4 и наноразмерного TiN порошков [175]. Однако простое механическое смешивание порошков не всегда

позволяет достичь равномерного распределения наночастиц и после спекания материал может получиться анизотропным, пористым, с невысокой прочностью. Более равномерное распределение достигается в случае применения *in-siTu* методов с образованием наночастиц за счет химических реакций из прекурсоров внутри объема композита. Другим важным преимуществом *in-siTu* методов является значительно меньшая стоимость порошков прекурсоров по сравнению с высокой стоимостью готовых нанопорошков, используемых в *ex-siTu* методах [69].

К *in-siTu* методам относится метод механохимического синтеза, с помощью которого была получена однородная нанопорошковая композиция Si_3N_4-30 объем. % TiN с размером частиц менее 20 нм из высокочистого микропорошка α-Si_3N_4 (10 мкм) и порошка титана при обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице в течение 16 часов в атмосфере азота [178]. При последующем спекании этой композиции методом ИПС при 1400 ^oC в течение 10 минут был получен нанокомпозит Si_3N_4-30 объем. % TiN с высокой износостойкостью. В другой работе в качестве прекурсора титана был использован нанопорошок оксида титана TiO_2 (20 нм) и большие усилия были приложены для достижения однородного распределения этого нанопорошка в субмикронном порошке Si_3N_4 [179]. Сначала нанопорошок TiO_2 диспергировался в этаноле в течение 48 часов в шаровой мельнице, затем в эту взвесь нанопорошка добавлялся порошок Si_3N_4 и смешивание продолжалось еще 48 часов в шаровой мельнице. Затем этанол удалялся и смесь Si_3N_4-5 мас. % TiO_2 подвергалась механической активации для получения частиц нанокомпозитной смеси. Эти частицы снова обрабатывались 48 часов в шаровой мельнице в среде этанола. В итоге такого длительного и сложного процесса удалось равномерно распределить наночастицы TiO_2 по объему смеси и создать за счет механохимической реакции непосредственный прочный контакт с частицами Si_3N_4, что позволило при последующем спекании в атмосфере азота получить керамику Si_3N_4 с равномерно распределенными наночастицами TiN (20-100 нм), обладающую хорошими триботехническими свойствами [179]. Нанокомпозитные порошки Si_3N_4-TiN были получены также *in-siTu* прямым азотированием смеси порошка Si_3N_4 с нанопорошком TiO_2 и затем использованы для горячего прессования керамики, структура которой показала, что поверхность зерен Si_3N_4 равномерно покрыта наночастицами TiN (40 нм) [184].

Одним из перспективных *in-siTu* методов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), известный также под названием синтеза горением, который привлекателен своей простотой и экономичностью и используется для получения различных керамических порошков, в том числе композитных Si_3N_4-TiN [70-72]. Композитный порошок Si_3N_4-TiN был синтезирован при сжигании смеси элементных порошков Si (6 мкм) и Ti (74 мкм), разбавленных субмикронным порошком Si_3N_4 (40-50 мас. %), в атмосфере азота при 5 МПа [70]. В другой работе в качестве исходного сырья (прекурсоров Si и Ti) использовались различные силициды титана (TiSi, Ti_5Si_3, $TiSi_2$), которые также сжигались в

атмосфере азота при давлении 5 МПа [72, 41]. Оптимальным оказалось использование Ti_5Si_3, которое обеспечило получение двухфазного композитного порошка Si_3N_4-TiN (30-35 мас. %) с размером частиц 5-10 мкм без примесей свободного кремния. Исследование закономерностей горения образцов, прессованных из смеси порошков Si_3N_4/Ti = 1/3, в газообразном азоте в диапазоне давлений 0,45 – 1,82 МПа показало, что повышение давления способствует степени азотирования Ti; при 1,48 МПа достигается полное азотирования титана при отсутствии его реагирования с Si_3N_4 и образование композита Si_3N_4-TiN, свободного от примесей [72].

В составе режущей керамики «Силинит-Р» лучше всего использовать порошки Si_3N_4 и TiN, синтезированные в режиме СВС, чем порошки полученные печным способом, так как эти порошки позволяют снизить температуру горячего прессования на 300 °С и увеличить прочность на изгиб на 12-30 % [21, 41].

Однако перечисленные выше композитные порошки Si_3N_4-TiN, полученные *in-siTu* методом СВС, не являются наноразмерными. Представляет несомненный интерес применить метод СВС для синтеза нанопорошковой композиции Si_3N_4-TiN.

Так как известно [185], что использование нанопорошков при производстве керамики позволяет получить новые материалы с более высокими характеристиками по сравнению с материалами полученными из микропорошков. Для получения нанокомпозитов на основе Si_3N_4-TiN используются порошки аморфного Si_3N_4 с размером частиц 10 нм [187-189]. Уплотнение композитов осуществляется при давлениях до 4 ГПа и температурах до 1800 °С. Применение высоких давлений положительно сказывается на свойства материала: повышается твердость и плотность материала, при чем нанокристаллическая структура материала сохраняется не изменной. Введение нанопорошка нитрида титана в матрицу нитрида кремния ведет к повышению механических свойств керамики таких как прочность, трещиностойкость, модуль Юнга [185]. Такую возможность представляет метод СВС с использованием в качестве азотирующего реагента порошка азида натрия NaN_3 (технология СВС-Аз).

1.4.2. Нитридная композиция Si_3N_4-AlN

Нитридокремниевая керамика обладает превосходными механическими свойствами и термостойкостью из-за их уникальной волокнистой микроструктуры, что делает ее перспективной для применения в различных конструкциях, особенно при высокой температуре. Тем не менее, как и другие хрупкие керамики, она обладает низкой вязкостью при разрушении. Хорошо известно, что ударная вязкость хрупкой керамики может быть улучшена путем добавления пластичной фазы, например Al в качестве матрицы. Установлено, что если алюминий образует непрерывную сеть во всей микроструктуре, то керамика имеет гораздо более высокую вязкость разрушения, чем та, которая состоит из отдельных, изолированных частиц, в керамической матрице [190].

Нитридоалюминиевая керамика обладает более высокой теплопроводностью, хорошими электроизоляционными свойствами, низкой диэлектрической проницаемости, высокой механической прочностью, а также коэффициентом теплового расширения. Кроме того, она имеет высокую температуру плавления, хорошую стойкость к термическому удару из-за ее высокой теплопроводности и низкого коэффициента теплового расширения. Поэтому, керамика из AlN уже давно рассматривается в качестве кандидата для высокопроизводительных огнеупорных материалов. Широкое использование AlN, однако, было ограничено по нескольким причинам. Во-первых, производство AlN керамики традиционными способами требует использовать субмикронные порошки AlN, которые в настоящее время дороги. Во-вторых, диспергированный порошок AlN гидролизуется при контакте с водой и образует гидроксид алюминия. И, наконец, требуется высокая стоимость оборудования для спекания AlN в контролируемой атмосфере при температуре около 1800 ◦C [191].

Высокие значения трибологических свойств AlN позволяют применять его в качестве керамических антифрикционных материалов.

После окисления при 600°C образцы из AlN имеют наименьшее значение коэффициента трения и мелкозернистую структуру, с размером зерна менее 1 мкм. Повышение износотойкости и твердости изделий из нитрида алюминия дает добавка нитрида кремния [93].

В работе [191] был рассмотрен метод получения AlN виде частиц и волокон из алюминиевого компактированного порошка, когда в качестве твердого источника азота добавляется нитрид кремния Si_3N_4. Нитрид кремния реагирует с расплавленным Al по уравнению:

$$4Al+Si_3N_4=4AlN+3Si. \quad (1.1)$$

Добавление Si_3N_4 в шихту в качестве реагента не только активирует самоподдерживающуюся реакцию горения, без предварительного нагрева, но также приводит к высокому выходу продукта до 90 % и способствует получению AlN со структурой в виде частиц и волокон [192].

В попытке уменьшить производственные затраты и получить композиты были в последнее время разработаны и привлекли внимание различные методы: процесс направленного окисления металла, химическая инфильтрация паров и химическая инфильтрация активного металла, плазменное осаждения сплава.

В работе [191] матричные композиты AlN были изготовлены из заготовок, состоящих их 90% Si_3N_4 + 10% Al_2O_3 методом спекания при температуре 1450°C в среде азота. Такие композиционные материалы имели более высокую твердость, чем у AlN полученного по традиционным технологиям.

Получение нитрида алюминия по классической технологии СВС затруднено тем, что температура реакции горения значительно выше, чем температура плавления (660 °C) алюминия, это приводит к уменьшению пористости образца из-за плавления Al и, следовательно, препятствует проникновению газообразного азота внутрь образца. Для решения этой проблемы реакции горения проводят при высоких давлениях азота, разбавляют

исходный продукт 30-50 % AlN, или используют добавки, например хлорид аммония NH_4Cl [192].

В статьях [193] показано использование нитридов Si_3N_4 и AlN в качестве сырья, а Y_2O_3 и La_2O_3 в качестве добавок для получения методом горячего прессования Сиалон-керамики. Результаты показали, что керамика β-Сиалон может быть получена горячим прессованием из смеси компонентов 80-95 мас.%. Si_3N_4, 5-20 мас.% AlN и добавки 5 мас.% Y_2O_3-La_2O_3. Увеличение количества нитрида алюминия более 25 мас.% приводит к фазовому переходу β-Сиалона в α-Сиалон и к повышению трещиностойкости и теплопроводности спеченных материалов.

Большие возможности для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN предлагает азидная технология СВС в которой вместо газообразного азота используется в NaN_3 в качестве азотирующего реагента (СВС-Аз). Технология СВС-Аз характеризуется низкими температурами горения, формированием конденсированных и газообразных продуктов горения, разделяющих первичные частицы синтезированных нитридов и способствующих образованию их в наноразмерном виде.

1.4.3. Нитридная композиция Si_3N_4-BN

Подробно изучены многие свойства (механические и теплофизические, а также химическая стойкость) керамических материалов из Si_3N_4-BN. От изменения соотношения Si_3N_4 и BN, значительно меняются физико-механические и теплофизические свойства материалов, а это приводит к расширению сфер их применения. Керамика из Si_3N_4-BN используется в качестве сепараторов подшипников, истираемых вставок надроторных уплотнений газотурбинного двигателя, деталей прессовой оснастки для прессования термостойких стекол и др.

Нитрид кремния является одной из наиболее перспективной конструкционной керамики для применения в различных областях техники из-за своих превосходных свойств, таких как хорошая износостойкость, высокая твердость, прочность и ударная вязкость и т.д. Однако, также, как и большинство керамических материалов, Si_3N_4 трудно обрабатывается. Высокая стоимость обработки Si_3N_4 после спекания делает его непрактичным для широко использоваться при изготовлении деталей машин, особенно сложных форм. Для того чтобы увеличить обрабатываемость нитридокремниевой керамики, была получена композиция Si_3N_4-BN. Частицы h-BN придают керамике хорошую обрабатываемость, повышают устойчивость к коррозии и термостойкость. Однако, при большом количестве частиц h-BN в нитриде кремния снижается прочность и механическая обработка композита Si_3N_4-BN [194].

Для улучшения эксплуатационных свойств инструментальной керамики в нее вводят добавки нитридов, в том числе и BN. Синтез композиции Si_3N_4-BN [195] проводили с добавлением сплава железо-бор. Однако горение ферробора в азоте в режиме СВС осуществить не удалось ввиду недостаточного

количества нитридообразующегося элемента для самораспространяющейся реакции горения. Процесс СВС смеси «ферросилиций-ферробор» проходит, только если в смеси присутствуют предварительно азотированный ферросилиций, Si_3N_4 или BN. Введение инертного компонента улучшает условия фильтрации реагирующего газа и возможность осуществления процесса горения. С увеличением этой добавки уменьшается содержание побочных фаз в продуктах горения и растет выход нитридов [41, 338, 339].

В работе [194] показано, что прочность нанокомпозита Si_3N_4-BN была почти в два раза выше по сравнению с обычным композитом Si_3N_4-BN при сохранении хорошей обрабатываемости, которая связана с образованием тонкой и однородной микроструктуры композита. Порошковый нанокомпозит Si_3N_4-BN был получен путем высокотемпературного азотирования смеси порошков Si_3N_4 и $NH_4HB_4O_7$ в среде аммиака. Частицы BN в синтезированном продукте равномерно распределены внутри зерен матрицы, а также на границах зерен матрицы, так как было установлено, что частицы BN тормозят рост зерен Si_3N_4 [194].

Применение гексагонального нитрида бора h-BN весьма распространено в композиционных керамических материалах трибологического назначения [63, 123]. Сравнительно мягкий h-BN обладает слоистой графитоподобной кристаллической структурой, используется в качестве высокотемпературной твердой смазки, имеет малый коэффициент термического расширения, высокую теплопроводность, термостойкость, химическую инертность. Керамические неоксидные композиты, h-BN, особенно Si_3N_4-BN и Sialon-BN, демонстрируют отличную коррозионную и термическую стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошую трещиностойкость, прочность на изгиб, механическую обрабатываемость [63, 196]. Однако при этом большую роль играют вид и размер частиц гексагонального BN, вводимого в состав композита. Если h-BN вводится в виде больших хлопьев или агломератов таких хлопьев, то уплотнение композита и его прочность после спекания ухудшаются. Для получения высокой прочности композита необходимо, чтобы частицы BN были очень мелкими и равномерно распределенными по объему композита. Как отмечается в работе [63], очень мелкие частицы гексагонального BN могут быть получены и равномерно распределены в объеме композита не путем механического смешивания керамических порошков с BN, а посредством проведения химического синтеза этих частиц в объеме композита при реализации процессов *in-siTu*. Технология СВС, а частности азидная технология СВС, дает возможность получать *in-siTu* высокодисперсные композитные порошки нитридов [118, 197].

1.4.4. Нитридная композиция AlN-BN

Керамический композиционный материал, спеченный из нитридов алюминия и бора (AlN-BN), обладает уникальными свойствами: высокими теплопроводностью и электросопротивлением, хорошими электромагнитными, механическими и коррозионными свойствами [198, 199]. Такой набор свойств

делает композит AlN-BN перспективным для применения, в первую очередь, в электронике и приборостроении как для изготовления деталей из этого композита, так и в качестве тиглей и огнеупорных изделий в производстве. В отличие от керамики AlN, рассматриваемый композит AlN-BN имеет хорошую механическую обрабатываемость, что позволяет изготавливать из него детали сложной формы [200, 201].

Известно, что свойства керамики на основе индивидуальных AlN и BN значительно отличаются, а значит и свойства керамики на основе этих нитридов будут сильно отличаться, а следовательно и применение их будет различным. Например, материал полученный из нитридной композиции AlN-BN с содержанием нитридных фаз AlN/BN = 90/10 будет обладать высокими теплопроводными свойствами, а материал в составе которого содержание нитридных фаз AlN/BN = 10/90 обладает повышенной твердость [81].

Композиционный материал AlN-BN получают различными способами керамической технологии из порошков: обычным спеканием порошковой заготовки без приложения избыточного давления, горячим прессованием, горячим изостатическим прессованием, реакционным спеканием [198-203]. В последнее время большое внимание уделяется применению электроискрового плазменного спекания, что особенно важно для получения керамики из нанопорошков AlN и BN, так как практически только этот метод позволяет достичь наибольшей плотности при сохранении малой величины зерна в керамике [198-202, 204]. Уменьшение размера исходных порошков и использование нанопорошков приводит к заметному улучшению механических свойств нанокомпозита AlN-BN по сравнению с композитом, спеченным из микропорошков AlN и BN [205]. Однако главной проблемой, особенно в случае исходных нанопорошков, является проблема неравномерного распределения частиц AlN и BN в композите [198, 205]. Частицы гексагонального BN имеют чешуйчатую форму (хлопьев) графита, плохо уплотняются и распределяются среди частиц AlN, в мелком виде образуют пористые достаточно прочные агрегаты. Простое механическое смешивание порошков не позволяет достичь равномерного распределения частиц BN и после спекания материал AlN-BN получается анизотропным, пористым, с невысокой прочностью. Значительно более равномерное распределение достигается в случае применения *in-siTu* методов с образованием частиц BN и/или AlN за счет химических реакций из прекурсоров внутри объема композита [198, 205]. Такие частицы являются более активными при спекании, из них более просто получается плотная керамика с изотропной тонкой структурой и улучшенными свойствами.

К *in-siTu* методам относится метод, в котором вместо исходного порошка AlN используется более дешевый порошок Al. Он лучше смешивается с порошком BN и прессуется в брикеты, спекание которых в атмосфере азота приводит к формированию композита AlN-BN [206]. Наиболее гомогенная смесь AlN и BN получается из органических прекурсоров, содержащих алюминий и бор [198, 205]. В результате пиролиза в аммиаке при 1000 ^{o}C органического соединения, содержащего связи Al-N-B, был получен композитный порошок с наноразмерными частицами AlN и BN [207]. Однако

органические прекурсоры пожароопасны и токсичны, и их необходимо сначала синтезировать, что ограничивает их применение. К более доступным относятся неорганические прекурсоры Al и B; например, для *in-siTu* получения BN используется борная кислота H_3BO_3. В результате совместного помола борной кислоты, мочевины $CO(NH_2)_2$ с порошком AlN в среде спирта в шаровой мельнице происходило осаждение борной кислоты и мочевины на частицах AlN, при восстановлении высушенного порошка в среде водорода при 350 °C синтезировался BN, а дальнейший помол приводил к получению смеси нанопорошков AlN и BN [208]. Нанокомпозитная смесь AlN-BN была синтезирована также при термической обработке геля, полученного предварительно при обработке аммиаком смеси водных растворов борной кислоты, мочевины и хлорида алюминия [209]. Использование водных растворов позволило смешать прекурсоры Al и B на молекулярном уровне и получить затем из них гомогенную смесь нанопорошков.

К более простым методам относятся методы газового азотирования порошкообразных прекурсоров. Диборид алюминия AlB_2 является прекурсором, в котором элементы алюминий и бор смешаны на атомарном уровне. Азотирование порошка AlB_2 в атмосфере азота под давлением 8 атм сначала в течение 5 часов при 1600 °C, а затем в течение 1 часа при 1900 °C позволило достичь 94 % превращения AlB_2 в гомогенный композиционный порошок AlN-BN [202]. Газовое азотирование в менее жестких условиях: в потоке азота в течение 1 часа при 600 °C, а затем в течение 1 часа при 1200-1400 °C, привело к получению композиционного нанопорошка AlN-BN с примесью 10-15 мас. % AlB_{12}, разложение которой требует более высоких температур [210]. Методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитридов, основанные на применении процесса горения для получения смеси порошков AlN и BN в одну стадию, являются менее затратными. При сжигании исходной смеси порошков AlB_2-BN в газообразном азоте под давлением 2 МПа достигнута температура порядка 2200 °C и синтезирована гомогенная смесь порошков AlN-BN субмикронных размеров с удельной поверхностью 10-24 м^2/г, а при добавлении к исходной смеси порошков газифицирующейся добавки (NH_4F или NH_4Cl) получена максимальная удельная поверхность 86 м^2/г для композитного порошка 20% AlN + 80% BN [211]. Применение азидной технологии СВС, заключающейся в использовании азида натрия в качестве твердого азотирующего реагента и комплексных галоидных солей азотируемого элемента, позволило получить удельную поверхность 15-30 м^2/г у композиционного порошка AlN-BN при осуществлении следующей реакции:

$$12Al+4NaN_3+NH_4BF_4=12AlN+BN+4NaF+2H_2. \quad (1.2)$$

Здесь использованы порошки металлического алюминия, азида натрия, а в качестве прекурсора бора использована галоидная соль NH_4BF_4 [93]. Опыт применения азидной технологии СВС для получения порошков Al, Ti и Ti-BN показывает, что замена исходного порошка металлического элемента на его галоидную соль приводит к существенному уменьшению размеров частиц

порошка синтезируемого нитрида элемента и к возможности получения нанопорошка соответствующего нитрида [81, 212, 213].

1.4.5. Нитридная композиция AlN-TiN

Сейчас все больший интерес вызывают огнеупорные материалы, такие как карбиды, нитриды, бориды, благодаря их исключительной твердости и стойкости при высоких температурах. В частности, была разработана нитридная керамика на основе TiN и AlN, из-за своих специфических свойств и возможностей применения. Развитие однофазных огнеупорных материалов достигло наилучшей стадии и внимание сейчас обращено на композиционные огнеупорные материалы. Материалы, состоящие из пластичного материала и твердых частиц, в виде интерметаллических включений, обладают рядом преимуществ по сравнению с однофазной керамикой, например высокой вязкостью разрушения и прочностью, повышенной устойчивостью к тепловому удару и высокой износостойкостью.

Кроме того, нанокристаллическим термостойким материалам в последнее время уделяется большое внимание в связи с их улучшенными механическими свойствами, и существует растущий интерес к исследованию нанокомпозитов в связи с их превосходными механическими свойствами [214].

Нитрид титана, является технологически важным из-за его низкого удельного сопротивления, хорошей твердости и химической стойкости, а также высокой температуры плавления. TiN пленки также используются в качестве покрытий на режущие инструменты, потому что они тяжелее, чем алюминий и термически стабильны до 3000 °C. Нитрид алюминия проявляет свойства, такие как высокая теплопроводность и высокое электрическое сопротивление, и, таким образом, широко используются в качестве электронных подложек, где требуется высокая теплопроводность и в качестве защитных покрытий [215]. Нитрид алюминия AlN и нитрид титана TiN являются керамическими материалами с высокой температурой плавления, хорошей твердостью и химической стойкостью. Объединение AlN и TiN в композицию AlN-TiN улучшает механические свойства, но в тоже время снижается термостойкость материала.

В последние годы, AlN-TiN композиты вызывают большой интерес в области износостойких деталей, так как их механические свойства, такие как твердость, вязкость разрушения и коэффициент трения превосходят свойства однофазной керамики из AlN или TiN [214]. Существует несколько научных работ о межфазной реакции взаимодействия между Ti и AlN, но и они посвящены получению покрытий [215-218].

В основном, композицию из TiN и AlN получают в виде наноразмерных многослойных покрытий, которые наносятся на быстрорежущие стали методом плазменного процесса химического осаждения из паровой фазы [216].

Механосплавление представляет собой универсальный метод обработки для изготовления новых материалов, таких как нанокомпозиты. Механохимическая обработка, считается очень эффективным для получения

наноструктурированных композиционных порошков, состоящих более чем из двух элементов. Элементные смеси измельчают с помощью высокоэнергетических столкновений между шарами в шаровой мельнице, для того чтобы стимулировать различные типы реакции путем диффузии на атомных и нанокристаллических уровнях. Этот метод используют, чтобы провести химические реакции взаимодействия компонентов при значительно более низких температурах, чем обычно это требуется. Это позволяет сразу же с измельчением компонентов получать готовые композиты. Разнообразные наноструктурные композиты были синтезированы путем механохимической обработки соответствующих порошков в течение нескольких часов при комнатной температуре [214].

В работе [214] наноструктурированный композит AlN-TiN был получен в шаровой мельнице с последующим отжигом порошковой смеси, состоящей из Ti и AlN. Механохимическая реакция между Ti и AlN привела к формированию наноструктурированного композиционного материала.

Покрытия из нанослоев AlN-TiN имеют как высокую твердость и хорошую стойкость к окислению, так и обладают отличными трибологическими свойствами. Такие покрытия с толщиной нанослоя от 2,4 до 67,6 нм получаются по технологии высокоскоростной реактивной импульсно-дуговой плазмы автоматизированного физического осаждения из паровой фазы [217] Также галогениды металлов $TiCl_4$ и $AlCl_3$ используются в качестве исходного источника для получения покрытий TiN и AlN. А если хотя бы частично остается небольшое количество хлорида аммония или хлора в пленках, то это приводит к увеличению удельного электрического сопротивления TiN или уменьшает теплопроводность AlN [215].

Синтез в режиме горения, называемый также самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), является перспективным методом для изготовления высококачественной керамики из AlN и TiN из прекурсоров алюминия и титана [219]. За счет использования тепла, выделяемого экзотермической реакцией, синтез горением является самоокупаемым, так как имеет несколько преимуществ: высокая температура реакции горения, малое время реакции взаимодействия исходных компонентов шихты и осуществление реакции горения без внешнего источника нагрева.

1.4.6. Нитридная композиция BN-TiN

Нитрид титана относится к тугоплавким соединениям, обладает высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью [62]. Наибольшее распространение нитрид титана получил в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий толщиной до 10 мкм, которые наносятся методами физического и химического ионного осаждения (PVD и CVD). Значительно менее распространено применение объемной керамики, спеченной из порошка TiN, что объясняется высокой хрупкостью и плохой обрабатываемостью такой керамики. Порошки TiN применяются, например, для производства таких огнеупорных керамических изделий как тигли для

бескислородной плавки металлов. Известно немного работ по изучению закономерностей спекания TiN и исследованию механических свойств объемной спеченной керамики из TiN [73, 74, 220, 221]. Результаты этих работ показывают, что главным свойством такой керамики остается высокая твердость, в связи с чем керамика рекомендуется для триботехнического применения. Проблемы хрупкости, плохой обрабатываемости, необходимости высоких температур при спекании, при которых начинается разложение TiN, пока не решены.

Для решения этих проблем могут быть использованы несколько подходов. Во-первых, добавление в состав очень твердой керамики TiN сравнительно мягкого гексагонального нитрида бора (h-BN), который обладает слоистой графитоподобной кристаллической структурой и используется в качестве высокотемпературной твердой смазки, имеет малый коэффициент термического расширения, высокую теплопроводность, термостойкость, химическую инертность [62]. Аналогичные керамические неоксидные композиты, содержащие h-BN, особенно Si_3N_4-BN, Sialon-BN, MgAlON-BN, AlN-BN демонстрируют отличную коррозионную и термическую стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошую трещиностойкость, прочность на изгиб, механическую обрабатываемость [222-224].

Однако при этом большую роль играет вид и размер частиц добавки гексагонального BN [222]. Исследование свойств композитных покрытий TiN-BN показывает, что при доведении размеров кристаллов TiN и прослоек BN до наноуровня, когда покрытие становится нанокомпозитным, оно приобретает уникальные свойства и становится ультратвердым [225]. Отсюда вытекает второй подход к решению проблем керамики из TiN – не просто добавление h-BN, а получение очень мелкой структуры композита TiN-BN за счет очень мелких кристаллов TiN и частиц BN.

Керамика из диборида титана TiB_2 относится к одной из самых твердых, жестких и тугоплавких керамик, поэтому представляет большой интерес для триботехнических применений [123]. Однако широкое применение монолитной керамики TiB_2 сдерживается ее плохой спекаемостью, хрупкостью, окислением при высоких температурах и плохой обрабатываемостью. Для устранения этих недостатков на основе TiB_2 разрабатываются композиционные материалы [95, 226, 227].

Как отмечается в работе [222], очень мелкие частицы гексагонального BN могут быть получены и равномерно распределены в объеме композита путем проведения химического синтеза этих частиц в объеме композита при реализации процессов in-siTu, а не с помощью механического смешивания порошков TiN и BN. Так приходим к третьему подходу в решении проблем керамики из TiN – использованию in-siTu процессов для получения керамики TiN-BN, в том числе высокодисперсных композитных порошков TiN-BN, из которых спекается керамика.

Одним из перспективных *in-siTu* процессов является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), известный

также под названием синтеза горением, который позволяет получать самые разнообразные тугоплавкие соединения: карбиды, бориды, нитриды и другие соединения [228]. Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью и используется для получения как исходных керамических порошков, в том числе композитных, так и сразу спеченных керамических материалов [73-80]. Синтезируемый при этом нитрид бора имеет фазу h-BN. Есть сведения о получении методом СВС композитных порошков TiN-BN с размером частиц не более 2-3 мкм и содержанием 35-60 мас. % BN при горении смесей порошков xB+TiN в азоте, где $1 \leq x \leq 3$ [229]. Процесс СВС также предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня [230]. Для этого применяются различные приемы: уменьшение температуры горения, использование конденсированных и газообразных побочных продуктов, 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.

1.5. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения композиций нитридных порошков и нанопорошков

В 1967 году академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро был открыт новый процесс получения нитридов [15-17, 10, 20, 21, 96-102]. Этот процесс назвали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), хотя он также известен под названием синтез горением (СГ) [251]. Экзотермическая реакция, протекающая в режиме направленного горения зарождается в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к не нагретым исходным веществам. В качестве исходных веществ используются порошки металлов или неметаллов II, III, IV, V, VI, VIII групп периодической системы, а также их соединения в смеси с неметаллами. Процесс получения нитридов схематично можно представить в виде уравнения:

$$\sum_{i=1}^{m} X_{(i)} + \sum_{j=1}^{n} Y_{(j)} = Z,$$

где $\sum_{i=1}^{m} X_{(i)}$ - металл (неметалл) в твердом состоянии (Mg, B, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Cr, Mo, Mn, Fe, N);

$\sum_{j=1}^{n} Y_{(j)}$ - неметалл в твердом, жидком или газообразном состоянии (C, B, N_2, Si, O_2, S, Se);

Z - твердый или жидкий продукт реакции (карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксиды, сульфиды, селениды, интерметаллиды, твердые растворы, сложные композитные системы).

Сегодня во всем мире ведется активный поиск в области создания методов СВС передовых композиционных материалов на основе тугоплавких соединений. Образовались научные школы в США (J.B.Holf, Z.Munir [232, 233], V.Hlavacek, J.Puszynski [234-243], A.Varma [244]), Японии (O.Odawara [245], V.Koizumi, Y.MiyamoTo [182, 246-250, 252-255]), Польше (R.Pampuch [256]). Активно ведутся исследования в области СВС в Китае, а также Индии и Франции. В России основные исследования по разработке технологии СВС проводятся в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН, А.Г. Мержанов), Московском государственном институте стали и сплавов (МИСИС, Е.А. Левашов), Самарском государственном техническом университете (СамГТУ, А.П. Амосов), Алтайском государственном техническим университете (В.В. Евстигнеев) и Томском научном центре Сибирского отделения РАН (ТНЦ СО РАН, Ю.М. Максимов) [41].

Процесс СВС характеризуется высокой температурой (2000-4000 °С) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5-15 см/с). Синтезированные продукты имеют высокую чистоту за счет того, что высокие температуры горения обеспечивают полноту превращения исходных элементов в конечные продукты и способствуют испарению примесей. Высокая производительность процесса осуществляется благодаря большим скоростям горения смеси исходных элементов [21, 257, 258]. Процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза легко управлять. Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, СВС характеризуется такой уникальной особенностью, как существование в течение протекания взаимодействия высокотемпературной среды, допускающей различные типы дополнительных внешних воздействий, с помощью которой возможно регулирование структуры и свойств целевых продуктов. Для регулирования химического и фазового состава конечных продуктов меняют условия горения (давление, соотношение исходных реагентов, температуру) [20, 21, 100-102].

Технология СВС относится к порошковым технологиям, но она принципиально отличается от технологии порошковой металлургии тем, что для осуществления синтеза и (или) спекания исходные порошки сжигают, а не нагревают в печи. Ближе всего к СВС находятся металлотермические процессы [21, 82-84, 103, 231].

При решении задач синтеза основное внимание должно уделяться нахождению условий, обеспечивающих полноту реакции и получение однофазных продуктов. Трудности связаны с тем, что в процессе синтеза нитридные пленки, покрывающие частицы исходного порошка азотируемого элемента, являются защитными и сильно тормозят процесс, что приводит к не догоранию. Поэтому процесс СВС можно разделить на две стадии: распространение волны горения и объемное догорание [17]. Для получения нитридных композиций без побочных роомжуточных подуктов реакции (кроме NaF) необходимо чтобы полностью прошла стадия догорания. При преодолении фильтрационных затруднений при подводе азота, появилась

необходимость смягчения режима синтеза (снижения температур и скорости горения) и для этих целей в исходную шихту добавляется одноименный нитрид азотируемого элемента.

Скорость фильтрации газа-азота в образце, является важным фактором, влияющим на процесс горения [259, 260]. При низких давлениях азота, его недостаточно для горения, поэтому необходим фильтрационный подвод азота в зону реакции. За счет поглощения азота во фронте горения происходит фильтрация, связанная с возникшей разницы давлений. Авторы в своей работе [261] показали, что для СВС-систем в процессе синтеза характерно образование нитридных пленок на поверхности частицах металла. Эти пленки на поверхности металлов, входящих в состав реакционной шихты, являются защитными и сильно тормозят процесс, что влияет на горение шихты и приводит к ее не догоранию и ухудшению значений по азотированию. При горении металла в газообразном азоте в зоне горения достигается высокая температура, которая превосходит температуру плавления исходных металлов. Высокая температура горения шихты приводит к фильтрационным затруднениям и препятствует полному протеканию реакции за счет того, что происходит спекание или расплавление реакционной массы [84].

Отсюда главная особенность фильтрационного горения металлов в азоте – сильная зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, диаметра образца и его проницаемости. В классической работе [17] были впервые сформулированы особенности СВС в таких системах. Управляя процессом горения, можно проводить направленный синтез и получать соединения с заданным химическим и фазовым составом. При исследовании закономерностей СВС металлоподобного нитрида TiN [17, 262-267] установлено, что основными факторами, влияющими на образование конечных продуктов горения являются: физико-химические свойства металлов, температура и скорость горения, давление азота. Продукты горения Ti имеют низкую степень азотирования, так как температура горения ($T_{ад}$ с учетом диссоциации TiN = 4624 К) этого металла значительно превышает температуру его плавления (1940 К), а скорости горения очень высоки. Это приводит к невыполнению всех условий, необходимых для осуществления стадии объемного дореагирования: неполное превращение вещества во фронте горения; сохранение образцом газопроницаемости после прохождения фронта горения; низкая скорость охлаждения сгоревшего образца (отсутствие закалки). При горении металлов в азоте реакционная волна может распространяться с очень маленькой степенью азотирования во фронте реакции. В этом случае волна распространяется за счет азота, находящегося в порах образца, а за фронтом горения реализуется объемное доазотирование посредством фильтрации азота из объема реактора. Так, при взаимодействии титана с азотом [263, 265, 268-271] реакцией, ответственной за скорость распространения фронта горения (ведущая стадия), является экзотермический процесс образования твердого раствора азота в титане, а образование нитридов и формирование конечной структуры продукта происходит за фронтом горения.

Ковалентные нитриды (Si_3N_4, AlN, BN) практически не имеют области гомогенности. Характерная особенность системы Si-N – диссоциация Si_3N_4 на жидкофазный кремний и газообразный азот. Диссоциация приводит к резкому торможению тепловыделения в зоне горения. Ведущей температурой горения [272] является температура диссоциации Si_3N_4. Характерные значения температуры горения в зависимости от давления лежат в диапазоне 2250-2500 К. Диссоциация нитрида кремния, а также плавление кремния [272] не позволяет достигать 100 % выхода нитрида при горении кремния в азоте. Горение кремния в азоте сопровождается широкой зоной догорания. Полнота превращения и высокий выход нитрида достигается разбавлением исходного кремния конечным продуктом - Si_3N_4 или введением газифицирующихся добавок (NH_4Cl, NH_4F) [11, 12, 215] и комплексных галоидных солей $(NH_4)_3FeF_6$, $(NH_4)_3NiF_6$, $(NH_4)_3CoF_6$ [83], а также сложных соединений: $NH_4CO_2NH_2$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, CH_3COONH_4 и др. [14, 273].

При горении кремния и бора в азоте [274-276] кристаллы Si_3N_4 и BN растут по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК), в соответствии с которым между паром и растущим кристаллом существует прослойка жидкости, где растворен кристаллизующийся материал. Реализация механизма ПЖК способствует наличие примесей Fe, Ca, Zn, Al, которые образуя эвтектический расплав, служат центрами зародышеобразования продукта. При образовании нитрида алюминия реализуются два механизма: ПЖК и растворение – кристаллизация [275, 277, 279]. В работах [277-279] исследовано горение в азоте аморфного бора, алюминия, а также оксида бора. В работах [280-284] показана возможность синтеза нитридосодержащих порошков при высокотемпературном горении (Т > 2000 К) металлов Si, Al, Ti и бора в воздухе и азоткислородных газовых смесях при содержании азота 10-98 об.%. Характерной особенностью химии горения порошкообразных металлов III-IV групп (Si, Al, Ti и B) в воздухе является стадийность. На медленной стадии происходит диффузионное поверхностное окисление частиц, на быстрой – жидко- или газофазное горение с образованием промежуточных продуктов – газообразных субоксидов металлов, которые азотируются и обнаруживаются в продуктах реакции в виде основных фаз. Максимальное содержание нитридных фаз в конечных продуктах: AlN – 65 %, BN (гексагональный) – 52 %, TiN – 88 %. Основное достоинство данного метода – доступность азотирующего реагента (воздух) и отсутствие избыточных давлений. Основной недостаток – использование дорогостоящих нанопорошков металлов и присутствие в продуктах горения оксидных и оксинитридных фаз [41].

В технологии СВС нитридов и нитридных композиций отсутствуют многие недостатки, присущие технологиям печного и плазмохимического синтеза, и выделяется ряд достоинств:

- высокая скорость горения реакционной шихты, приводящая к высокой производительности процесса;

- простота конструкции СВС реакторов;

- отсутствие энергетических затрат на нагрев до высоких температур и выдержки при этих температурах из-за больших внутренних тепловых ресурсов системы;

- не использование сложного электротермического оборудования [21, 98, 101].

При этом по чистоте конечные продукты (нитриды) не хуже, а где то и лучше чистоты исходных реагентов, так как загрязнения в процессе синтеза не происходит [20, 98, 101, 102]. Кроме того, вследствие высоких температур горения происходит частичная самоочистка синтезируемого продукта из-за испарения легкоплавких примесей. Однако, несмотря на это, примеров промышленного освоения СВС технологии до настоящего времени практически нет. Причин для этого несколько. И неготовность промышленности к использованию во многом уникальной СВС продукции. И отсутствие промышленной технологии и оборудования. Кроме того, при создании опытных производств выявилась повышенная опасность СВС процесса, связанная с необходимостью использования в качестве сырья высокоактивных порошков металлов и неметаллов, и сочетанием высокого давления и экстремальных температур. И, наконец, сама суть технологии, как «самораспространяющегося» процесса, ассоциирующегося с чем-то трудно управляемым, также не внушает оптимизма производственникам [286].

Кроме перечисленных преимуществ, технология СВС имеет и недостатки, главный из которых фильтрационные затруднения. Они связанны с проблемой подвода в центральную часть образца внешнего газообразного азота, что приводит к неполному азотированию [82-84, 103, 285] и образованию побочных продуктов в виде чистых элементов металлов. Кроме того, из-за разбавления исходной СВС-шихты конечным продуктом синтеза, снижается производительность процесса. Также в большинстве случаев, целевой продукт получается в виде спека, который необходимо раздробить и измельчить до порошкообразного состояния. Установлено, что при использовании в качестве исходного сырья порошков чистых азотируемых элементов, становится проблематичным получение наноразмерных структур, так как в этом случае размер частиц синтезируемого нитрида будет соизмерим или больше размера частиц исходных порошков азотируемых элементов. Также высокая стоимость СВС материалов связана с необходимостью использования в качестве сырья дорогих компонентов, а именно, тонкодисперсных порошков чистых металлов и неметаллов. Таким образом, одно из главных экономических достоинств СВС технологии – отсутствие энергозатрат – часто нивелируется дороговизной исходных реагентов, при производстве которых уже заложена стоимость электроэнергии. Поэтому, несмотря на наличие потенциальных областей применения СВС технологии и СВС материалов в металлургии, отсутствие экономически оправданных вариантов решения проблемы сырья тормозит освоение передового процесса. К тому же сами масштабы потребностей металлургических производств не сопоставимы практически с пробирочным уровнем получения традиционных СВС материалов [286].

Порошки, полученные по технологии СВС в основном представляют собой пористый спек, который подлежит измельчению до порошкообразного состояния. При неполном измельчении продукта горения получают агломератные СВС-порошки, состоящие из частиц, образованных отдельными кристаллитами, т.е. монокристаллами с неправильной внешней огранкой, между которыми наблюдается значительное сращивание. Размеры частиц агломератных порошков (пористых и не пористых) варьируются в пределах 10-200 мкм. Наибольший интерес представляет получение очень мелких монокристальных порошков, как микронных и субмикронных с размером частиц от нескольких мкм до 0,1 мкм, так и нанопорошков с размером частиц менее 0,1 мкм (100 нм).

Процесс СВС также предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня [230]. Для этого применяются различные приемы: использование в качестве исходных реагентов не порошков чистых элементов, например, металлов, а их химических соединений (прекурсоров), уменьшение температуры горения, использование конденсированных и газообразных побочных продуктов, разделяющих синтезируемые частицы и препятствующих их росту и т.д.

Приемы уменьшения размера частиц синтезированных порошковых СВС-продуктов [21, 45, 46]:

1. Уменьшение размера частиц исходных реагентов.

2. Замена исходных реагентов из чистых элементов, в частности, металлов, на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения.

3. Подавление процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения за счет: уменьшения температуры горения; увеличения скорости охлаждения продуктов горения; разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя.

4. Активация процесса СВС за счет: нагрева и закалки; механических воздействий; гравитации; ударных волн; электрических и магнитных полей.

5. Превращение в процессе горения твердых реагентов в пар или газ; применение газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации.

6. Растворение исходных реагентов и проведение реакций СВС в жидкой фазе.

7. Химическое диспергирование продукта СВС.

Рассмотрим эти технологии, базирующиеся на различных приемах уменьшения размеров продукта СВС.

Применение субмикронных и наноразмерных реагентов. Низкотемпературное фильтрационное горение порошка кремния в атмосфере азота в присутствии газифицирующихся добавок (NH_4Cl, NH_4F) позволяет получать очень тонкий порошок нитрида кремния Si_3N_4, если размер частиц Si мал и они образуют с добавками летучие промежуточные продукты [287].

Применение газифицирующихся добавок. Газифицирующимися добавками чаще всего являются галоидные соли аммония (NH_4Cl, NH_4F и т.п.). Их использование понижает температуру горения, приводит к большому выделению газообразных промежуточных побочных продуктов и препятствует спеканию частиц целевого продукта. Все это способствует образованию газообразных соединений с исходными компонентаи шихты и осуществлению газофазного механизма синтеза, а также оказывает влияние на размер и форму частиц синтезируемого продукта [21, 45, 230]. Получение нитрида алюминия сжиганием порошка Al в азоте с добавкой NH_4Cl позволяет получать игольчатые частицы AlN, а с добавка NH_4F – сферические частицы AlN. При увеличении содержания добавок температура горения и размер частиц продукта снижается. В случае синтеза Si_3N_4 исходные частицы превращаются в газовую фазу, если их размер менее 1 мкм. Кремний реагирует с добавками-галоидными солями, образуя промежуточный газофазный продукт - имид кремния $Si(NH)_2$, который образует нановолокнистый продукт α-Si_3N_4 после термического разложения:

$$3Si(NH)_2 \rightarrow Si_3N_4 + 2NH_3. \qquad (1.3)$$

Разбавление шихты. Разбавитель снижает температуру горения, увеличивает скорость охлаждения продукта горения, разделяет частицы продукта СВС. Разбавитель не позволяет спекаться компонентам шихты, выступая в роли тормозящего механизма процессов роста первичных зерен в продукте горения и не позволяет им увеличиваться. При этом он не принимает участия в химической реакции СВС. В технологии СВС наибольшее применение нашло разбавление исходной шихты конечным продуктом горения. Например, при проведении СВС в системе Al-AlN-N_2 было найдено, что наибольшее значение удельной поверхности (3,2 $м^2$/г) продукта синтеза AlN достигается при максимальном разбавлении системы продуктом AlN (82 мас.%), когда температура горения составляет всего К. Продукт горения представляет собой не спеченные частицы AlN диаметром менее 1 мкм, что намного меньше, чем средний диаметр частиц алюминия (22 мкм), используемого для синтеза [288].

Наложение магнитного и электрического полей. Магнитные и электрические поля влияют на процесс СВС, особенно после механической активации реагентов. Активации полями делает возможным протекание процесса СВС в низкокалорийных системах, регулирует структуру СВС-продуктов и является одним из способов получения СВС-нанопорошков. По этому способу в магнитном поле был получен нанокристаллический композиционный материал AlN-SiC:

$$\alpha\text{-}Si_3N_4\ (0{,}5\ мкм) + Al\ (7\ мкм) + C\ (10\ мкм) \rightarrow AlN\text{-}SiC\ (< 100\ нм). \qquad (1.4)$$

Исходные реагенты Si_3N_4, Al и C были спрессованы в образец для проведения СВС. Образец был подвергнут индукционному нагреву, который привел к тепловому взрыву. На начальной стадии процесса СВС происходило растворение Si_3N_4 в расплаве, а затем азотирование алюминия. Реакция протекала в диапазоне температур от 600ºС (температуры плавления алюминия) до 1400 °С. В результате такого СВС получен твердый раствор AlN-SiC в Si_3N_4-

Al-C. Этот продукт был подвергнут термообработке при различных температурах. Микроструктура продукта существенно зависит от температуры этой термообработки и нанокристаллическая структура была получена только при 1750 ºС [295].

Применение оксидов. В этом методе исходные реагенты в виде чистых элементов (металлов и неметаллов) заменяются на их оксиды, то есть на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения и делают возможным вступление элементов в СВС-реакцию в виде индивидуальных атомов, а не макрочастиц конденсированных чистых элементов. Такой подход используется в технологии СВС-М с магнийтермическим восстановлением оксидов:

$$B_2O_3+3Mg+N_2 \rightarrow 2BN+3MgO. \quad (1.5)$$

Целевой продукт отделяется от побочного при кислотной отмывке. Размер частиц нитрида бора, полученного по технолоии СВС-М, составляет 1-10 мкм [290].

Химическое диспергирование. Этот метод основан на химической обработке измельченного спека продукта СВС в специальном растворе щелочи, кислоты, перекиси и т.д. при определенной температуре, когда происходит растворение пограничных (обычно дефектных) слоев кристаллитов и удаление примесей, при этом сами кристаллиты не растворяются [291-293]. В результате такой обработки поликристаллический спек распадается на отдельные кристаллические частицы продукта СВС с размером, соответствующим размерам первичных кристаллитов, образующихся в волне горения. По этому способу получен BN с удельной поверхностью 10-60 $м^2/г$, а также порошок Si_3N_4 с удельной поверхностью 12 $м^2/г$.

Применение ферросплавов. Ферросплавами называют сплавы железа с различными элементами (Si, Mn, V и т.п.), используемые для легирования стали этими элементами. В технологии СВС ферросплавы используются в качестве исходных реагентов:

$$Fe–Si+N_2 \rightarrow Si_3N_4+Fe \rightarrow Si_3N_4 \ (0{,}5 \text{ мкм}). \quad (1.6)$$

Порошок феррокремния горит в азоте с образованием продукта, состоящего из Si_3N_4 и Fe. Чтобы отделить синтезированный нитрид кремния от железа, необходимо конечный продукт опустить в серную кислоту. Железо Fe растворится и останется один субмикронный порошок Si_3N_4 ($\leq 0{,}5$ мкм).

Действуя как специфический разбавитель ферросплавы позволяют получать порошки тугоплавких соединений с размером частиц менее 0,1 мкм [289].

Механическая активация. Для повышения реакционной способности твердых реагентов и тепловыделения во время синтеза проводят механическую активацию исходной смеси порошков с помощью интенсивной механической обработки в планетарных шаровых мельницах. Это позволяет проводить низкотемпературный синтез продуктов со значительно меньшими размерами частиц. Поэтому, даже кратковременная механическая активация после СВС

приводит к образованию монофазных наноразмерных порошков (размер частиц около 10 нм) сложных оксидов, нитридов, карбидов, боридов и т.д. [294].

Итак, СВС-процесс является перспективным в качестве метода получения нанопорошков различного состава. Первичные частицы продукта СВС, образующиеся во фронте горения, являются субмикронными и наноразмерными. По окончании химических реакций размер частиц растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Вышеперечисленные приемы позволяют подавить процессы рекристаллизации и агломерации и регулировать размер частиц и структуру синтезированных порошков по технологии СВС.

Таким образом, становится ясно, что как по традиционным технологиям синтеза, так и по классической технологии СВС невозможно получение нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN в наноразмерном состоянии высокого качества.

В связи с этим, задача разработки нового способа на базе существующей технологии СВС, позволяющего решить вопросы синтеза порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN в микро- и наноразмерном состоянии и высокого качества, на сегодняшний день является актуальной.

1.6. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием неорганических азидов и галогенидов для получения композиций нитридных порошков и нанопорошков

В 1962-1982 годах на кафедре «Химия и технология органических соединений азота» Куйбышевского политехнического института имени В.В.Куйбышева (КПтИ) под руководством пофессора Косолапова В.Т., в настоящее время ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ), активно проводились работы по новым методам синтеза и прогрессивным технологиям получения органических и неорганических азидов.

Давно было известно, что неорганические азиды являются эффективным источником высокочистого азота, и поэтому в 1967 году было открыто явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза различных тугоплавких соединений, в том числе нитридов. А у Косолапова В.Т. и Мержанова А.Г. родилась идея использовать в процессах СВС в качестве азотирующего реагента не газообразный или жидкий азот, а твердые неорганические азиды. Таким образом, в в 1970 году в КПтИ был изобретен новый способ получения нитридов тугоплавких элементов [85]. Авторами изобретения были Мержанов А.Г., Косолапов В.Т., Левашев А.Ф. и Шмельков В.В. (три сотрудника КПтИ). Дальнейшие изучение и проведение экспериментов по получению таких нитридов, как TiN, ZrN, HfN, AlN, BN, проводились в КПтИ также Ериным В.М., Рекшинским В.А., Сушковым В.И., Бичуровым Г.В. и Макаренко А.Г. и Марковым Ю.М. [10].

Процессы СВС, где компонентами смеси являются неорганический азид и галоидные соли, были названы азидной технологией СВС и обозначены как СВС-Аз.

Азиды металлов – это неорганические соединения, соли азотистоводородной кислоты HN_3 [296]. Общая формула азидов металлов - $M(N_3)_n$ (M - металл со степенью окисления n). В настоящее время известны азиды щелочных, щёлочноземельных, некоторых непереходных (Al, Ga, In, Bi и др.) и переходных (Cu, Au и др.) металлов.

Большинство неорганических азидов являются взрывчатыми веществами. Азиды тяжелых металлов наиболее ярко проявляют взрывчатые свойства, чем азиды щелочноземельных металлов, у которых взрывчатые свойства менее выражены. Но есть азиды, кроме азида лития LiN_3, которые не являются взрывчатыми веществами, так как не обладают способностью детонировать, это азиды щелочных металлов. Поэтому именно взрывчатые свойства неорганических азидов являются ограничивающим фактором с точки зрения использования их для получения азотсодержащих тугоплавких соединений в процессах СВС.

Среди неорганических азидов наибольшее практическое применение нашел азид натрия NaN_3, который производится в промышленных объемах и используется для синтеза других органических и неорганических азидов, получения особо чистого азота и как порообразователь. Азид натрия при термическом разложении образует металлический натрий и вместе с молекулярным азотом имеет большое количество свободного атомарного азота, негигроскопичен и нелетуч [297]. Наличие в молекуле NaN_3 азота азидогруппы N_3 и позволило предположить возможность более легкого протекания реакции азотирования, чем газообразным азотом. Эти предположения основывались на своеобразном характере распада азидогруппы, при котором образуется ряд свободных радикалов и активный азот. Оказалось, что энергия активации реакций этих продуктов с молекулярным азотом выше, чем реакция с элементами. В работах [298-301] было найдено, что трудноазотируемые металлы уже при температурах около 400 К взаимодействуют с азидогруппой и приводят к синтезу аморфных нитридов [300-303]. Натрий, перешедший в процессе синтеза в газовую фазу оказывает положительное воздействие, очищая поверхность азотируемого металла через восстанавление оксидов на его поверхности. Однако натрий, образующийся после разложения азида натрия в волне горения, является пожароопасным и это может привезти после извлечения сгоревших образцов из реактора СВС–Аз к их самовозгоранию. Поэтому чтобы связать образующийся активный натрий в нейтральное соединение (фторид или хлорид), в исходную смесь порошков добавляется галоидная соль, например, NH_4F:

$$4El+NaN_3+NH_4F \rightarrow 4ElN+NaF+2H_2\uparrow. \qquad (1.7)$$

Выделяющийся водород сгорает на выходе из реактора СВС–Аз, а соль NaF, являющаяся побочным продуктом, легко отделяется от синтезируемого продукта водной промывкой. В итоге получается высокочистый нитрид элемента с высокой степенью азотирования.

Изобретение азидной технологии СВС и последовавшие за ним еще несколько изобретений сотрудников КПтИ не публиковались в открытой печати и были только для служебного пользования [86-88, 304]. Лишь в 1978, 1980 и 1983 годах в открытой печати в работах [89, 90, 305] была опубликована небольшая часть полученных результатов. Также было с первой кандидатской диссертацией, защищенной по этой тематике Левашевым А.Ф. [84].

В 1983 году Левашевом А.Ф. была защищена кандидатская диссертация по исследованию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и разработана технология получения нитридов переходных металлов IV группы и Al с применением неорганических азидов и галоидных солей. В диссертации была исследована закономерность горения системы «NaN_3+NH_4Cl», которая является составной частью сложных смесей, протекающая за счет гомогенной реакции и генератором азота при синтезе нитридов, а также смесей на ее основе. Также исследовано горение смесей «Me+NaN_3», протекающие только за счет реакции на поверхности частиц (гетерогенная реакция) и горение смесей «Me+NaN_3+NH_4Cl», когда горение протекает одновременно за счет гомогенной реакции в смеси продуктов газификации окислителя и гетерогенной реакции на поверхности частиц. Удельная поверхность синтезированного порошка AlN в системе «Al+NaN_3+NH_4Cl» составляла $S_{уд}$ = 0,20-0,25 $м^2/г$, а в системе «Al+NaN_3+AlF_3» - $S_{уд}$ = 0,27-0,32 $м^2/г$ [84, 85, 89, 90, 304, 306, 307].

Спустя 10 лет к этой же идеи пришел доктор Холт из Ливерморской национальной лаборатории Лоуренса Калифорнийского университета США. Он опубликовал в 1983 и 1984 годах работы [308-312], в которых предложил использовать неорганические азиды для синтеза в режиме горения тугоплавких соединений, в том числе нитридов. Доктором Дж.Б.Холтом была исследована возможность получения составов, содержащих тугоплавкие нитриды металлов в результате процесса горения с использованием твердого источника азота, когда степень превращения исходного оксида металла в тугоплавкий нитрид максимальна [308-312]. В качестве исходных горючих элементов использовались оксиды металлов III и IV групп: TiO_2, ZrO_2, HfO_2, B_2O_3, SiO_2 [308-312]. Источником твердого азота в этом случае являлся NaN_3. Для получения нитрида титана по стехиометрическому уравнению химической реакции (1.8) в качестве восстановителя использовался магний:

$$3TiO_2+6Mg+NaN_3 \rightarrow 3TiN+6MgO+Na\uparrow \qquad (1.8)$$

Во время синтеза, как пишут авторы [308-312] предпочтительно использовать атмосферу азота. Давление азота при этом около 0,1 МПа. Используя 5-10 %-ную HCl проводят выщелачивание оксид магния из конечного продукта. Во время горения натрий испаряется и остается относительно чистый TiN.

Авторами [313] в 2007 году были проведены исследования по термическому взаимодействию NaN_3 с оксидами алюминия и кремния в режиме горения. Но уже в 1999 году учеными СамГТУ, используя смеси оксидов с азидом натрия, были проведены исследования и получены аналогичные результаты [314-322]. Однако, как показывают экспериментальные результаты

исследований, Si_3N_4, BN, AlN, TiN и ZrN, имеют не очень хорошие показатели по качеству.

При использовании для получения нитридов систем «элемент-азид» конечный продукт синтеза кроме целевого нитрида содержит опасную примесь - щелочной или щелочноземельный металл [83]. В результате его присутствия в конечных продуктах синтеза возможна реакция самовозгорания уже сгоревших в процессе синтеза образцов, извлеченных из реактора на воздух, приводящее к разложению синтезированного нитрида. Для нейтрализации металла азида учеными КПтИ задолго до исследований Холта было предложено [304, 307, 323-325] добавлять в исходную систему «элемент–азид» галоидную соль, в результате чего конечный продукт синтеза содержал бы уже не пожароопасный натрий, а нейтральную галоидную соль, например, NaCl и NaF. В добавок к этому температура горения снижается, исчезают фильтрационные затруднения при подводе азота в центральную часть образца и синтез проводится в более «мягких» условиях.

Роль галоидной соли в процессе разработки технологии СВС–Аз постепенно расширялась. Если первоначально ее вводили в основном для нейтрализации пожароопасного натрия, то впоследствии она уже содержала в своем составе азотируемый элемент, например, AlF_3, Na_3AlF_6, Na_2SiF_6, K_2SiF_6, Na_2TiF_6, $NaBF_4$, KBF_4. а для таких нитридов, как Si_3N_4, TiN и BN, были использованы комплексные галоидные соли, содержащие, помимо галогена и азотируемого элемента, аммонийную группу: $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$ и NH_4BF_4. Использование этих галоидных солей в исходных шихтах не менее эффективно, чем самого азида натрия. Например, в случае $(NH_4)_2SiF_6$ при синтезе нитрида кремния ионы фтора катализируют процесс азотирования, аммонийная группа проявляет как азотирующее, так и восстановительное действие, а кремний, не имеющий оксидной пленки, азотируясь в газовой фазе, способствует образованию волокон Si_3N_4. Подчеркнем, что образование волокон целевых нитридов в процессах СВС–Аз является важным их достоинством. Именно системы с использованием галоидных солей оказались наилучшими для практической реализации.

Керамические порошки марки СВС-Аз имеют следующие характеристики. Порошок нитрида кремния может содержать от 40 % до 95 % α-фазы Si_3N_4 в виде анизотропных волокон диаметром << 1 мкм. Частицы нитрида бора ультрадисперсны, имеют форму дисков, диаметр которых в 10-15 раз больше их толщины с размером около 20 нм. Порошки нитридов Al и Ti отличаются от аналогичных порошков традиционной технологии печного синтеза более разветвленной структурой, характерной для формирования соединений из газовой фазы. Так как они имеют удельную поверхность 4-8 $м^2/г$, то они относятся к микро - и нанопорошкам. Для порошков СВС-Аз характерна высокая чистота не менее 97-98 %.

В последние годы большое внимание уделяется применению процесса СВС-Аз для получения наноразмерных порошков нитридов. Главным приемом при этом является использование комплексных галоидных солей элементов, которые необходимо азотировать, в качестве прекурсоров этих элементов

вместо порошков чистых элементов в составе исходной смеси порошков, то есть использование систем «галоидная соль – азид натрия».

При этом нитрид титана синтезируется в форме наноструктурных частиц: волокон среднего диаметра 50-100 нм и кристаллитов со средним размером 100-200 нм. Нитриды кремния и алюминия кристаллизуются в форме нановолокон диаметром около 100 нм, а нитрид бора в виде смеси микро – и наноразмерных частиц.

Этот же прием применяется для синтеза наноструктурных композиционных порошков. Например, в случае TiN-BN используются прекурсоры обоих азотируемых элементов: Na_2TiF_6 и KBF_4, а в случае AlN-BN используются прекурсоры AlF_3 и $NaBF_4$ или NH_4BF_4. Главная проблема при применении этого приема заключается в присутствии в синтезируемом композиционном порошке трудно удаляемых побочных фаз, то есть примесей.

Работы по использованию галоидных солей в совокупности с азидом натрия в процессах СВС проводятся по настоящее время уже при непосредственном участии автора настоящей диссертации.

Отличительной особенностью азидной технологии СВС являются низкие температуры и скорости горения. Например, при синтезе нитридов кремния, алюминия, бора, титана, циркония, гафния, тантала температуры и скорости горения выше 1000 °С и 0,1 см/с соответственно. Но, тем не менее, они не превышают аналогичных параметров, которые имеют место при классической технологии СВС. При таких низких температурах горения, благодаря процессам агломерации и рекристаллизации частиц синтезированного конечного продукта, получается целевой продукт, представляющий собой неспеченный порошок с размером частиц, близким к размеру частиц порошка азотируемого элемента.

Второй отличительной особенностью является наличие побочных продуктов синтеза как газов, так и конденсированных веществ, которые разделяют частицы целевого продукта, препятствуя увеличению их размера. Эта особенность возрастает при введении газифицирующих добавок в виде галоидных солей. Если в качестве галогенидов соли использовать комплексные соли, содержащие в своем составе азотируемый элемент, то образование нитрида будет осуществляться в газовой фазе [326]. Классификация галоидных солей, используемых в процессе СВС-Аз, описана в работах [83, 327] и автором диссертации в работах [328, 329]. В этих работах галоидные соли классифицируются на галогениды аммония NH_4Cl, NH_4F; галоидные соли азотируемых элементов AlF_3; комплексные галоидные соли азотируемых элементов Na_2SiF_6, Na_2TiF_6, Na_3AlF_6, KBF_4, $NaBF_4$; аммонийные комплексные галоидные соли азотируемых элементов $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$, NH_4BF_4.

Недостатком азидной технологии СВС является то, что NaN_3 отличается высокой токсичностью и более высокой стоимостью по сравнению с газообразным азотом. Кроме того, в азидной технологии продукты синтеза загрязнены побочными продуктами (солями фторидов или хлоридов), что требует дополнительной операции – водной отмывки, которая к тому же может

приводить к частичной гидролизации целевого продукта, увеличению содержания кислорода в нем, тем самым ухудшая его качество.

С 1986 года исследование и разработка азидных технологий СВС в КПтИ начали происходить в другом подразделении института – сначала в научно-исследовательском отделе СВС, а затем в Инженерном центре СВС, руководителем которого являлся профессор Амосов А.П. В это время исследованиями по возможности применения неорганических азидов в процессах СВС для синтеза нитридов занимались Бичуров Г.В., Марков Ю.М. и Макаренко А.Г. Параллельно с созданием технологии СВС-Аз начали создаваться научные основы процесса СВС-Аз: изучаться механизм химических реакций и структурообразование нитридов, исследоваться закономерности горения систем СВС и синтеза целевых продуктов, синтезироваться композиционные продукты и нитриды с волокнистой структурой. Постепенно происходило расширение класса синтезируемых тугоплавких продуктов, полученных по технологии СВС-Аз.

В 1990 году Бичуровым Г.В., Марковым Ю.М и Макаренко А.Г. были защищены кандидатские диссертации [82, 330, 331].

Бичуров Г.В. в своей работе исследовал процесс и разработал технологию синтеза порошков нитрида кремния и композита нитрид кремния - карбид кремния в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением неорганических азидов и галоидных солей. Был получен Si_3N_4, максимальный размер частиц которого был близко к максимальному размеру частиц исходного порошка кремния. Минимальный размер частиц Si_3N_4 гораздо ниже, чем у исходного кремния, что объясняется наличием в порошке анизотропных нитевидных кристаллов α-Si_3N_4 с диаметром менее 1 мкм, образующихся благодаря газофазным реакциям. Удельная поверхность синтезированного порошка Si_3N_4 – 6-10 $м^2/г$, а порошка Si_3N_4-SiC – 4-6 $м^2/г$, размер частиц Si_3N_4 и Si_3N_4-SiC после синтеза, без измельчения – менее 40 мкм. Были также изучены некоторые основные характеристики спеченных образцов керамики на их основе. Установлено, что синтезированный по азидной СВС-технологии порошок нитрида кремния способен образовывать высокоплотную керамику без активаторов спекания [82].

Марков Ю.М. в своей работе исследовал возможности получения ультрадисперсного порошка карбонитрида титана по азидной технологии СВС, производя процесс синтеза в газовой фазе. Размер частиц порошка $TiC_{0,5}N_{0,5}$ составлял от 0,6 до 2,3 мкм. Основная масса частиц синтезированного ультратонкого порошока $TiC_{0,5}N_{0,5}$ имела правильную сферическую форму [331].

Макаренко А.Г. в своей работе исследовал процесс и разработал технологию получения ультрадисперсного порошка BN в режиме СВС-Аз. Исследования морфологии частиц порошка BN показали, что он полидисперсен. Кроме частиц чащуйчатой или дискообразной формы в порошоке нитрида бора присутствуют округлые частицы, форма которых характерна для BN, синтезированного из газовой фазы. При использовании системы «NH_4BF_4 (KBF_4)+NaN_3» был получен порошок нитрида бора с

удельной поверхностью $S_{уд}$ = 110-135 $м^2/г$, средний размер частиц 18-20 нм. А при использовании системы «B+NaN_3+NH_4BF_4 (KBF_4)» удельная поверхность порошка нитрида бора составляла 35-40 $м^2/г$, средний размер частиц 80-120 нм [330].

В 1993 году Ковалевской А.В. была защищена кандидатская диссертация по разработке процессов получения дисперсных композиционных порошков Si_3N_4-SiC по азидной технологии СВС-Аз. Было рассмотрено создание композиционного керамического материала повышенной прочности путем формирования термостабильной структуры, упрочненной волокнами и дисперсными частицами и изготовления из них изделий конструкционного назначения. Изучение строения композиционных порошков Si_3N_4-SiC показало, что β-Si_3N_4 синтезируются в виде волокнистых частиц: диаметр - 0,06-0,15 мкм, длина – 1,5-3,6 мкм. Волокна могут иметь как строгую геометрическую форму с бездефектной поверхностью, так и активную разветвленную поверхность, формируемую в процессе осаждения частиц из газовой фазы. β-Si_3N_4 может кристаллизуется в виде гексагональных или восьмигранных призм со средним размером частиц 0,05-0,25 мкм. α-Si_3N_4 кристаллизуется в виде частиц равноосной формы с развитой наружной поверхностью со средним размером частиц 0,2-0,8 мкм. α-SiC кристаллизуется в виде сферических частиц диаметром 0,05-0,25 мкм. При снижении температуры и скорости синтеза α-SiC кристаллизуется также в виде частиц равноосной формы с активной наружной поверхностью и средним размером частиц 0,4-0,67 мкм.

Использование NaN_3 и $(NH_4)_2SiF_6$ в качестве азотирующих реагентов, Si и сажистого углерода с высокой дисперсностью позволило синтезировать композиционные порошки Si_3N_4-SiC с максимальным выходом целевого продукта 97,5 %, удельной поверхностью частиц 12 $м^2/г$, микротвердостью 1800-2850 МПа и малым содержанием примесей. Было установлено, что для формирования окончательных свойств в конструкционной керамике важное значение имеет наличие волокон в структуре материала, объемное содержание которых изменяется в зависимости от соотношения компонентов в системе «Si+C+NaF+$(NH_4)_2SiF_6$». Увеличение содержания карбида кремния от 0 до 50 мас. % приводит к уменьшению доли волокон в конечном продукте [182, 332].

В 2003 году Бичуров Г.В. защитил докторскую диссертацию, в которой предложил решение проблемы по созданию научных основ способа СВС-Аз и разработке новой порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридов с использованием неорганических азидов и галоидных солей. В своей работе он описал классификацию азидных систем СВС, которая включает разделы «Процессы СВС-Аз», «Составы СВС-Аз» и «Продукты СВС-Аз». Классификация позволяет просто и в то же время всеобъемлюще анализировать результаты исследований, устанавливать общие тенденции образования нитридов, использовать оборудование для синтеза нитридов более универсально в плане получения различных тугоплавких соединений на основе нитридов. Определены характеристики порошков нитридов марки СВС-Аз и установлено, что порошки марки СВС-Аз

превосходят аналогичные порошки традиционных технологий, как по степени чистоты, так и структуре поверхности. В ряде случаев порошки нитридов кремния и титана имеют выраженную волокнистую структуру. Была исследована возможность использования порошков нитридов марки СВС-Аз в качестве основы спеченной керамики. Продукты и процессы СВС-Аз могут эффективно использоваться для получения горячепрессованных изделий с высокими эксплуатационными характеристиками. В работе были отражены перспективные направления развития азидной технологии СВС: синтез композиций на основе нитридов, синтез карбонитридов, использование оксидов азотируемых элементов и органических соединений при синтезе нитридов, совмещение процессов динамического микролегирования и взрывного компактирования с процессом СВС-Аз [83].

В 2004 году Майданом Д.А. и Космачевой Н.В. были защищены кандидатские диссертации [93, 287].

Майдан Д.А. в своей работе исследовал процесс и разработал технологии получения порошков нитридов металлов группы железа в режиме СВС с использование NaN_3 и галоидных солей аммония. Было установлено, что синтезированные частицы порошков Fe_4N и Co_3N значительно отличаются от исходного порошка железа и кобальта. Размеры частиц порошка железа в среднем равны 25-70 мкм. А размер основной массы частиц порошка нитрида железа составляет от 2 до 5 мкм. Отдельные частицы порошка кобальта имеют дендритную или игольчатую форму, при этом длина некоторых частиц достигает 10 мкм. Частицы конечного порошка нитрида кобальта имеют равноосную форму со средним размером - 1-2 мкм. Уменьшение частиц продуктов горения не может быть связано с плавлением исходных частиц металлов, так как температуры горения систем СВС-Аз для синтеза нитридов гораздо ниже температуры плавления чистого металла. Поэтому было предложено, что изменения размеров и строения поверхности частиц исходного порошка железа и кобальта связано с протеканием химической реакции образования нитридов Fe_4N и Co_3N [300-303, ,287].

Космачевой Н.В. в своей работе были получены и исследованы свойства порошков нитридных композиций Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN и AlN-BN, синтезированных по азидной технологии СВС. Установлено, что порошки марки СВС-Аз превосходят аналогичные порошки, как по степени чистоты, так и по структуре, морфологии и размеру. Содержание основного вещества в синтезированных композициях марки СВС-Аз не менее 98 %. Причем, в случае синтеза композиции, где содержится нитрид кремния, присутствует α-фаза Si_3N_4 до 80 %. Было установлено, что из-за участия газофазных реакций в процессе синтеза, размер частиц порошка нитридных композиций на основе Si_3N_4 меньше и находится в интервале 5-20 мкм, чем размер частиц исходного порошка кремния. Показано, что горячепрессованная керамика на основе порошков марки СВС-Аз имеет высокую однородность по сравнении со структурами, полученными из порошков других технологий, не содержащих волокон [93].

В 2005 году Трусовым Д.В. была защищена кандидатская диссертация по исследованию процесса получения порошков TiN и ZrN в режиме СВС-Аз с использованием комбинаций металлов и их оксидов. Было установлено, что использование оксидов титана и циркония приводит к образованию порошков с более развитой удельной поверхностью по сравнению с порошками, полученными в системах «Ti (Zr)+NaN_3+галогенид». Это происходит благодаря образованию субоксидов титана и циркония при прохождении химических реакций между компонентами шихты [83]. По содержанию кислорода нитриды, синтезированные в системах «титан (цирконий) – азид натрия – оксид титана (оксид циркония)», имеют лучшие показатели, чем нитриды, полученные печным и празмохимическим способами. Если сравнивать технологии СВС-Аз с использованием чистых химических элементов и СВС-Аз с использованием оксидов этих же химических элементов, то было установлено, что нитриды TiN и ZrN имеют лучшие показатели по удельной поверхности, так как моли Ti (Zr) берутся не в чистом виде, а в виде оксида, что удешевляет технологию. Форма частиц оскольчатая и удельная поверхность порошков TiN и ZrN $S_{уд}$ = 6,5 $м^2/г$ в при получении обоих нитридов. Причем исходный порошок Zr (≈ 10 мкм) содержал мелкой фракции больше, чем исходный порошок Ti (≈ 22 мкм). Нитриды титана и циркония, синтезированные в режиме СВС-Аз из систем содержащих их оксиды не были получены в виде волокон. В работе [83] доказано, что если продукт не содержит волокон, то фракционный состав нитрида близок к фракционному составу исходных порошков [314-316, 319-322, 333, 334].

В 2010 году Шигановой Л. А. (Кондратьевой Л..А.) была защищена кандидатская диссертация, в которой была разработана технология синтеза микро- и нанопорошков TiN, CrN, WN и MoN по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В работе экспериментально было показано, что получение TiN по СВС-Аз может происходить не только из элементного Ti, но и из титансодержащих галоидных солей, например, $(NH_4)_2TiF_6$. В процессе синтеза TiN из системы «$(NH_4)_2TiF_6$+NaN_3» по технологии СВС-Аз возможно получение наноструктурированного порошка TiN с нановолокнистыми частицами со средним диметром волокон 50-100 нм и нанокристаллическими частицами со средним размером кристаллитов 100-200 нм. В процессе синтеза CrN, WN и MoN из систем «Cr (Mo, W)+NaN_3+NH_4F (NH_4Cl)» получается конечный продукт – композиция «нитрид элемента – элемент», состоящий из субмикронных частиц:

- композиция «нитрид хрома – хром» имеют средний размер частиц 5-10 мкм,
- композиция «нитрид молибдена - молибден» имеет средний размер частиц 3-6 мкм,
- композиция «нитрид вольфрама - вольфрам» имеет средний размер частиц 0,5-1,5 мкм [94, 335, 336].

В 2013 году Титовой Ю.В. была защищена кандидатская диссертация по исследованию процесса получения микро- и нанопорошков AlN и SiC в режиме

СВС-Аз с применением NaN_3 и галогенидов. Было установлено, что использование смеси «AlF_3+3NaN_3» в процессе СВС-Аз позволяет получить наноструктурированный порошок AlN в виде волокон диаметром 50-100 нм. При использовании системы «Si+NaN_3+$(NH_4)_2SiF_6$+C+Al» в процессе СВС-Аз синтезируется композиция, состоящая из сферических частиц SiC размером 70-100 нм и волокон Si_3N_4 диаметром 100 нм. В работе изучено и описано, что синтезированную композицию на основе нанопорошка карбида кремния с нитевидными кристаллами нитрида кремния и флюсом можно использовать в качестве эффективного модификатора литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах. Модифицирование сплава АК6М2 псевдолигатурой Cu-10%SiC позволяет уменьшить размер зерна дендритов α-Al в 2,5 раза, при этом твердость по Бринеллю (НВ) увеличивается на 20 %, относительное удлинение (δ) – в 3 раза, предел прочности (σ_B) – на 20 % относительно свойств регламентированных ГОСТ 1583-93 [94, 337].

Таким образом, в данной работе предлагается принципиально новый метод получения наноструктурированных (наноразмерных) нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, AlN-BN, AlN-TiN, Si_3N_4-AlN, который позволяет комплексно решить проблемы синтеза порошков и не требует для своей реализации дорогостоящего оборудования, ни исходных реагентов имеющих наноразмеры. Суть метода состоит в использовании в качестве азотируемого элемента не металлического элемента, а прекурсоров - галоидных солей, содержащих в своем составе азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) и аммонийный радикал (NH_4) или щелочной металл (Na, K), а в качестве азотирующего реагента – азид натрия NaN_3 и проведении процесса синтеза в режиме горения. Под воздействием высоких температур, развиваемых в волне горения, галоидные соли разлагаются. В результате чего образуется в активном состоянии металл (кремний, титан, алюминий, бор), не имеющий оксидной пленки Азид натрия, также разлагается в волне горения. Образующийся при этом активный азот вступает в реакцию с металлом, который образовался при распаде галоидной соли, то есть образуется целевой продукт – нитрид (композиция нитридов). Эта реакция идет, предположительно, в газовой фазе. Образующийся при разложении галоидных солей галоген вступает в реакцию с натрием, образующимся при разложении азида натрия, с образованием NaF и выделением тепла, которое необходимо для прохождения процесса горения. Большие количества газов, выделивщихся из исходных компонетов шихты не дают объединиться синтезируемым продуктам в крупные агломераты. Такие этапы превращения исходных компонентов шихты в соединения с азотом - нитриды означает, что промежуточные продукты, непосредственно принимающие участие в образовании нитрида, и конечные продукты синтеза, находятся на субатомном уровне, причем для этого не требуется измельчения исходных компонентов шихты до наноразмеров. Этот факт является принципиальным преимуществом азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

наноструктурированного порошка нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN.

Выводы

1. Отсутствие промышленных технологий получения композиций нитридных порошков и нанопорошков Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN и тот факт, что совсем недавно потребление данной продукции в России было относительно невелико, а сейчас отечественные предприятия нуждаются в нанопорошках, явились предпосылками для проведения исследования процессов их получения.

2. Обзор показал, что наиболее перспективным способом получения ультрадисперсных и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN, обеспечивающим их синтез с высокими показателями выхода готового продукта, степени чистоты порошка и производительности является метод СВС-Аз.

3. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием открытого в 1967 году российскими учеными А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени. Однако основным недостатком классического СВС нитридов с использованием газообразного азота в качестве азотирующего реагента являются фильтрационные затруднения, связанные с подводом внешнего азота в центральную часть образца, что может приводить к неполному азотированию. Разбавление исходной шихты конечным продуктом синтеза снижает производительность процесса. Поэтому возможно получение конечного продукта в виде спека, который потом подвергается дроблению и измельчению для перевода в порошкообразное состояние. Этим методом не удается получить наноразмерные порошки.

4. Рассмотрен метод производства алюмоматричных композитов, армированных нанодисперсными частицами. Показано, что нанопорошковые композиции Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN получают как *ex-siTu* механическим смешиванием готовых нанопорошков Si_3N_4, TiN, AlN, BN, так и *in-siTu* образованием наночастиц Si_3N_4, TiN, AlN, и/или BN за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси, которыми являются галоидные соли, в состав которых входят азотируемые элементы.

5. Для решения задачи получения наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта, как азидная технология СВС, которая с 1970 года разрабатывается в Самарском государственном техническом университете. Технология СВС-Аз основана на использовании азида натрия и галоидных солей в качестве твердых азотсодержащих реагентов. Для азидной технологии СВС характерны невысокие температуры горения и образование большого количества

газообразных продуктов, которые затрудняют слияния первоначальных частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в наноразмерном состоянии, а также получать композиций нитридных порошков и нанопорошков с высокими физико-химическими характеристиками и улучшенной кристаллической структурой, не требующих измельчения после синтеза. В связи с этим исследование закономерностей горения и синтеза систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» для получения микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме СВС-Аз содержит научную новизну, является актуальным и имеет научное и практическое значение.

6. Рассмотрены возможные области применения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN. Нитридные композиции могут быть использованы для спекания соответствующих композиционных керамических наноструктурных материалов с хорошей обрабатываемостью, меньшей хрупкостью и меньшими температурами при спекании по сравнению с однофазными керамическими материалами из этих нитридов. Керамика Si_3N_4-TiN применяется при производстве гибридных подшипников, в которых шарики изготавливаются из керамики, а кольца – из металла. Резцы на основе композиции Si_3N_4-TiN применяются при черновом или чистовом точении и фрезеровании чугунов, сталей и суперсплавов. Керамический композиционный материал Si_3N_4-BN применяется там, где нужны отличные коррозионная и термическая стойкость, малый коэффициент трения и износ при сухом трении, хорошая трещиностойкость, прочность на изгиб, механическая обрабатываемость. Композиционный материал Si_3N_4-AlN применяется там, где нужны низкий коэффициент теплового расширения, высокая жесткость и износостойкость, высокая теплопроводность и вязкость разрушения. AlN-BN перспективен для применения, в электронике и приборостроении, как для изготовления деталей из этого композита, так и в качестве тиглей и огнеупорных изделий в производстве. Композиционный материал AlN-TiN из-за своих улучшенных механических свойств и пониженной термостойкости нашел применение в виде покрытия. Также как и керамика TiN-BN за счет своих хороших триботехнических свойств применяется в виде нанокомпозитного покрытия.

2. ВЫБОР МЕТОДИК, ОБОРУДОВАНИЯ, УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN

В данной главе представлена информация о методиках, приборах и оборудовании, необходимых для получения нитридных композиций [340], а также характеристика исходного сырья и материалов, используемых при синтезе Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN в режиме СВС-Аз. Представлен расчёт содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях.

2.1. Методики, приборы и оборудование, предназначенные для исследований

2.1.1. Методика проведения синтеза

В настоящее время известна и широко применяется в практике СВС методика проведения синтеза и исследования процессов горения систем для получения нитридов и нитридных композиций [10, 15-17, 20, 83, 84, 96-103].

Описание методики проведения синтеза, измерения линейных скоростей и максимальных температур горения представлено в Приложении П.1.

2.1.2. Методика определения фазового состава порошков

Рентгенофазовый анализ синтезируемого продукта проводился с помощью дифрактометра ARL X'TrA-138 и дифрактометра ДРОН-7. Описание методики определения фазового состава порошков предствлена в Приложении П.1.

2.1.3. Методика определения структуры и морфологии порошков

Исследования топографии поверхности и морфологии синтезируемого продукта проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol JED-2200. Описание методики определения структуры и морфологии порошков предствлена в Приложении П.1.

2.1.4. Методика определения элементного состава порошков

Микрорентгеноспектральный анализ осуществляют на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol». Он позволяет получать по спектру характеристического рентгеновского излучения информацию об элементном составе вещества. Описание методики определения элементного состава порошков представлена в Приложении П.1.

2.2. Выбор систем для получения нитридных композиций

Для выбора азидных систем СВС для синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, TiN-BN была использована

классификация, описанная в работах [83, 327, 329, 348-354] и номенклатура комплексных галоидных солей, представленная в работах [5, 6, 83, 355-364]. Ввиду того, что большинство галоидных солей получены в лабораторных условиях и не имеют промышленного производства, то в исследованиях по синтезу нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, TiN-BN были использованы только те галогениды, которые выпускаются промышленностью: $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2SiF_6, Na_2TiF_6, K_2SiF_6, Na_3AlF_6, AlF_3, NH_4BF_4, KBF_4, $NaBF_4$.

Роль галоидных солей сводится не только к нейтрализации вредного действия натрия NaN_3 [83, 230, 343, 365], но и к ряду других положительных, не менее значимых, эффектов. Дополнительный эффект при использовании азида натрия и галоидных солей может быть достигнут за счет того, что во время синтеза при их разложении и взаимодействии образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакции. Эти газообразные продукты разрыхляют реакционную шихту, не позволяя спекаться при высоких температурах конечному целевому продукту. В результате после синтеза образуется не спек, что имеет место в печной технологии и технологии классического СВС, а рыхлый порошкообразный целевой продукт. Еще одним достоинством [5, 366] галоидных солей является то, что они выступают в качестве катализаторов в процессе азотирования и получения порошков нитридных композиций в режиме горения из систем «металл (неметалл) - галоидная соль - азид натрия» и «галоидные соли – азид натрия». Аммиак NH_3, образующийся при взаимодействии радикала галоидной соли NH_4^+ с азидом натрия, является более активным, чем молекулярный азот при азотировании. А водород также, как и натрий, способствует восстановлению оксидной пленки на поверхности частиц исходного азотируемого порошка.

Также в системах для синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, TiN-BN были использованы чистые металлы Si, Ti, Al и неметалл B, так как из работы [81, 83, 93] известно, что добавление в исходную шихту чистых элементов, выполняющих роль энергетической добавки, приводит к повышению реакционных температур горения системы «элемент – галоидная соль – азид натрия» и как следствие к полному азотированию элементов и максимальному выходу нитридов.

Если стоит задача получить наноразмерные порошки композиции нитридов по технологии СВС, с применение NaN_3 и галогенидов, то на основании работ [21, 42], правильнее будет использовать не элементный исходный металл (кремний, бор, титан, алюминий), а их соединения. Иначе размер частиц синтезированного нитрида будет соизмерим с размером частиц исходного порошка металла (кремния, бора, титана, алюминия).

Поэтому для получения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, Si_3N_4-AlN, AlN-TiN, AlN-BN и BN-TiN целесообразнее использовать системы «азотируемый химический элемент - галогениды элементов (Si, Ti, Al, B) - азид натрия» и «галоидные соли азотируемых элементов (кремния и алюминия, кремния и бора, кремния и титана, алюминия и бора, титана и бора, алюминия и титана) - азид натрия». При этом стехиометрические уравнения химических

реакций получения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, Si_3N_4-AlN, AlN-TiN, AlN-BN и BN-TiN в одну стадию в режиме СВС-Аз выглядят следующим образом:

нитридная композиция Si_3N_4-TiN:

1) $3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+24NaF+21,5N_2\uparrow$ (2.1)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$6Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+28NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+37,5N_2\uparrow$ (2.2)

$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+60NaF+53,5N_2\uparrow$ (2.3)

$12Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+52NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+78NaF+69,5N_2\uparrow$ (2.4)

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$3Na_2SiF_6+2Na_2TiF_6+20NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+30NaF+27N_2\uparrow$ (2.5)

$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+36NaF+32,5N_2\uparrow$ (2.1)

$3Na_2SiF_6+4Na_2TiF_6+28NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+42NaF+38N_2\uparrow$ (2.6)

2) $3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}TiN+24NaF+16H_2\uparrow+37,5N_2\uparrow$ (2.7)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$6(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3=$

$=2Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+28H_2\uparrow+58,5N_2\uparrow$ (2.8)

$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3=$

$=3Si_3N_4\text{-}TiN+60NaF+40H_2\uparrow+93,5N_2\uparrow$ (2.9)

$12(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+78NaN_3=$

$=4Si_3N_4\text{-}TiN+78NaF+52H_2\uparrow+116,5N_2\uparrow$ (2.10)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:

$3(NH_4)_2SiF_6+2(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}2TiN+30NaF+20H_2\uparrow+47N_2\uparrow$ (2.11)

$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}3TiN+36NaF+24H_2\uparrow+56,5N_2\uparrow$ (2.12)

$3(NH_4)_2SiF_6+4(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}4TiN+42NaF+28H_2\uparrow+66N_2\uparrow$ (2.13)

3) $3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}TiN+24NaF+4H_2\uparrow+25,5N_2\uparrow$ (2.14)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$6Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+4H_2\uparrow+41,5N_2\uparrow$ (2.15)

$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+60NaF+4H_2\uparrow+57,5N_2\uparrow$ (2.16)

$12Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+54NaN_3=$

$=4Si_3N_4\text{-}TiN+78NaF+4H_2\uparrow+73,5N_2\uparrow$ (2.17)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:

$3Na_2SiF_6+2(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+30NaF+8H_2\uparrow+35N_2\uparrow$ (2.18)

$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}3TiN+36NaF+12H_2\uparrow+44,5N_2\uparrow$ (2.19)

$3Na_2SiF_6+4(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3=$

$=Si_3N_4\text{-}4TiN+42NaF+16H_2\uparrow+54N_2\uparrow$ (2.20)

4) $3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+22NaN_3=$

$$=Si_3N_4\text{-}TiN+24NaF+12H_2\uparrow+33{,}5N_2\uparrow \quad (2.21)$$

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$$6(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3=$$
$$=2Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+24H_2\uparrow+61{,}5N_2\uparrow \quad (2.22)$$
$$9(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+58NaN_3=$$
$$=3Si_3N_4\text{-}TiN+60NaF+36H_2\uparrow+89{,}5N_2\uparrow \quad (2.23)$$
$$12(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+76NaN_3=$$
$$=4Si_3N_4\text{-}TiN+78NaF+48H_2\uparrow+117{,}5N_2\uparrow \quad (2.24)$$

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$$3(NH_4)_2SiF_6+2Na_2TiF_6+26NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}2TiN+30NaF+12H_2\uparrow+39N_2\uparrow \quad (2.25)$$
$$3(NH_4)_2SiF_6+3Na_2TiF_6+30NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}3TiN+36NaF+12H_2\uparrow+44{,}5N_2\uparrow \quad (2.26)$$
$$3(NH_4)_2SiF_6+4Na_2TiF_6+34NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}4TiN+42NaF+12H_2\uparrow+50N_2\uparrow \quad (2.27)$$

5) $3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3=$

$$=Si_3N_4\text{-}TiN+18NaF+6KF+21{,}5N_2\uparrow \quad (2.28)$$

с увеличением в системе компонента K_2SiF_6:

$$6K_2SiF_6+Na_2TiF_6+28NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+30NaF+12KF+37{,}5N_2\uparrow \quad (2.29)$$
$$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+18KF+53{,}5N_2\uparrow \quad (2.30)$$
$$12K_2SiF_6+Na_2TiF_6+52NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+54NaF+24KF+69{,}5N_2\uparrow \quad (2.31)$$

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$$3K_2SiF_6+2Na_2TiF_6+20NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+24NaF+6KF+27N_2\uparrow \quad (2.32)$$
$$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+30NaF+6KF+32{,}5N_2\uparrow \quad (2.33)$$
$$3K_2SiF_6+4Na_2TiF_6+28NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+36NaF+6KF+38N_2\uparrow \quad (2.34)$$

6) $3K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=$

$$=Si_3N_4\text{-}TiN+18NaF+6KF+4H_2\uparrow+25{,}5N_2\uparrow \quad (2.35)$$

с увеличением в системе компонента K_2SiF_6:

$$6\ K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3=$$
$$=2Si_3N_4\text{-}TiN+30NaF+12KF+4H_2\uparrow+41{,}5N_2\uparrow \quad (2.36)$$
$$9\ K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3=$$
$$=3Si_3N_4\text{-}TiN+42NaF+18KF+4H_2\uparrow+57{,}5N_2\uparrow \quad (2.37)$$
$$12\ K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+54NaN_3=$$
$$=4Si_3N_4\text{-}TiN+54NaF+24KF+4H_2\uparrow+73{,}5N_2\uparrow \quad (2.38)$$

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:

$$3K_2SiF_6+2(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}2TiN+24NaF+6KF+8H_2\uparrow+44{,}5N_2\uparrow \quad (2.39)$$
$$3K_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}3TiN+30NaF+6KF+12H_2\uparrow+56{,}5N_2\uparrow \quad (2.40)$$
$$3K_2SiF_6+4(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3=$$
$$=Si_3N_4\text{-}4TiN+36NaF+6KF+16H_2\uparrow+54N_2\uparrow \quad (2.41)$$

$$7)\ 3Na_2SiF_6+Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+18NaF+15{,}5N_2\uparrow \quad (2.42)$$

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$6Na_2SiF_6+Ti+24NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+36NaF+31,5N_2\uparrow$ (2.43)
$9Na_2SiF_6+Ti+36NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+54NaF+47,5N_2\uparrow$ (2.44)
$12Na_2SiF_6+Ti+48NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+72NaF+63,5N_2\uparrow$ (2.45)
с увеличением в системе компонента Ti:
$3Na_2SiF_6+2Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+18NaF+15N_2\uparrow$ (2.46)
$3Na_2SiF_6+3Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+18NaF+14,5N_2\uparrow$ (2.47)
$3Na_2SiF_6+4Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+18NaF+14N_2\uparrow$ (2.48)

8) $3(NH_4)_2SiF_6+Ti+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+18NaF+12H_2\uparrow+27,5N_2\uparrow$ (2.49)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:
$6(NH_4)_2SiF_6+Ti+36NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+36NaF+24H_2\uparrow+55,5N_2\uparrow$ (2.50)
$9(NH_4)_2SiF_6+Ti+54NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+54NaF+36H_2\uparrow+83,5N_2\uparrow$ (2.51)
$12(NH_4)_2SiF_6+Ti+72NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+72NaF+48H_2\uparrow+111,5N_2\uparrow$ (2.52)
с увеличением в системе компонента Ti: (2.8)
$3(NH_4)_2SiF_6+2Ti+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+18NaF+12H_2\uparrow+27N_2\uparrow$ (2.53)
$3(NH_4)_2SiF_6+3Ti+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+18NaF+12H_2\uparrow+26,5N_2\uparrow$ (2.54)
$3(NH_4)_2SiF_6+4Ti+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+18NaF+12H_2\uparrow+26N_2\uparrow$ (2.55)

9) $3K_2SiF_6+Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+12NaF+6KF+15,5N_2\uparrow$ (2.56)
с увеличением в системе компонента K_2SiF_6:
$6K_2SiF_6+Ti+24NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+24NaF+12KF+31,5N_2\uparrow$ (2.57)
$12K_2SiF_6+Ti+48NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+48NaF+24KF+63,5N_2\uparrow$ (2.58)
с увеличением в системе компонента Ti:
$3K_2SiF_6+2Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+12NaF+6KF+15N_2\uparrow$ (2.59)
$3K_2SiF_6+3Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+12NaF+6KF+14,5N_2\uparrow$ (2.60)
$3K_2SiF_6+4Ti+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+12NaF+6KF+14N_2\uparrow$ (2.61)

10) $3Si+Na_2TiF_6+4NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+3,5N_2\uparrow$ (2.62)
с увеличением в системе компонента Si:
$6Si+Na_2TiF_6+4NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+1,5N_2\uparrow$ (2.63)
$9Si+Na_2TiF_6+4NaN_3+0,5N_2\uparrow=3Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF$ (2.64)
$12Si+Na_2TiF_6+4NaN_3+2,5N_2\uparrow=4Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF$ (2.65)
с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:
$3Si+2Na_2TiF_6+8NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+12NaF+9N_2\uparrow$ (2.66)
$3Si+3Na_2TiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+18NaF+14,5N_2\uparrow$ (2.67)
$3Si+4Na_2TiF_6+16NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+28NaF+20N_2\uparrow$ (2.68)

11) $3Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+4H_2\uparrow+7,5N_2\uparrow$ (2.69)
с увеличением в системе компонента Si:
$6Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=2Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+4H_2\uparrow+5,5N_2\uparrow$ (2.70)
$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=3Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+4H_2\uparrow+3,5N_2\uparrow$ (2.71)
$12Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=4Si_3N_4\text{-}TiN+6NaF+4H_2\uparrow+1,5N_2\uparrow$ (2.72)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$3Si+2(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}2TiN+12NaF+8H_2\uparrow+17N_2\uparrow$ (2.73)
$3Si+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}3TiN+18NaF+12H_2\uparrow+26,5N_2\uparrow$ (2.74)
$3Si+4(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}4TiN+24NaF+16H_2\uparrow+36N_2\uparrow$ (2.75)

нитридная композиция Si_3N_4-AlN:

1) $AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3=Si_3N_4\text{-}AlN+21NaF+20N_2\uparrow$ (2.76)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+3Na_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2AlN+24NaF+24N_2\uparrow$ (2.77)

$3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}3AlN+27NaF+28N_2\uparrow$ (2.78)

$4AlF_3+3Na_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}4AlN+30NaF+32N_2\uparrow$ (2.79)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$AlF_3+6Na_2SiF_6+27NaN_3=2Si_3N_4\text{-}AlN+39NaF+36N_2\uparrow$ (2.80)

$AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3=3Si_3N_4\text{-}AlN+57NaF+52N_2\uparrow$ (2.81)

$AlF_3+12Na_2SiF_6+51NaN_3=4Si_3N_4\text{-}AlN+75NaF+68N_2\uparrow$ (2.82)

2) $AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}AlN+21NaF+12H_2\uparrow+32N_2\uparrow$ (2.83)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}2AlN+24NaF+12H_2\uparrow+36N_2\uparrow$ (2.84)

$3AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+27NaN_3=Si_3N_4\text{-}3AlN+27NaF+12H_2\uparrow+40N_2\uparrow$ (2.85)

$4AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+30NaN_3=Si_3N_4\text{-}4AlN+30NaF+12H_2\uparrow+44N_2\uparrow$ (2.86)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$AlF_3+6(NH_4)_2SiF_6+39NaN_3=2Si_3N_4\text{-}AlN+39NaF+24H_2\uparrow+60N_2\uparrow$

$AlF_3+9(NH_4)_2SiF_6+57NaN_3=3Si_3N_4\text{-}AlN+57NaF+36H_2\uparrow+88N_2\uparrow$ (2.87)

$AlF_3+12(NH_4)_2SiF_6+75NaN_3=4Si_3N_4\text{-}AlN+75NaF+48H_2\uparrow+116N_2\uparrow$ (2.88)

3) $Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3=Si_3N_4\text{-}AlN+24NaF+20N_2\uparrow$ (2.89)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2AlN+30NaF+24N_2\uparrow$ (2.90)

$3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}3AlN+36NaF+28N_2\uparrow$ (2.91)

$4Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}4AlN+42NaF+32N_2\uparrow$ (2.92)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$Na_3AlF_6+6Na_2SiF_6+27NaN_3=2Si_3N_4\text{-}AlN+42NaF+36N_2\uparrow$ (2.93)

$Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3=3Si_3N_4\text{-}AlN+60NaF+52N_2\uparrow$ (2.94)

$Na_3AlF_6+12Na_2SiF_6+51NaN_3=4Si_3N_4\text{-}AlN+78NaF+68N_2\uparrow$ (2.95)

4) $AlF_3+3Si+3NaN_3=Si_3N_4\text{-}AlN+3NaF+2N_2\uparrow$ (2.96)

с увеличением в системе компонента Si:

$AlF_3+6Si+3NaN_3=2Si_3N_4\text{-}AlN+3NaF$ (2.97)

$AlF_3+9Si+3NaN_3+2N_2=3Si_3N_4\text{-}AlN+3NaF$ (2.98)

$AlF_3+12Si+3NaN_3+4N_2=4Si_3N_4\text{-}AlN+3NaF$ (2.99)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+3Si+6NaN_3=Si_3N_4\text{-}2AlN+6NaF+6N_2\uparrow$ (2.100)

$3AlF_3+3Si+9NaN_3=Si_3N_4\text{-}3AlN+9NaF+10N_2\uparrow$ (2.101)

$4AlF_3+3Si+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4AlN+12NaF+14N_2\uparrow$ (2.102)

5) $Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3=Si_3N_4\text{-}AlN+6NaF+2N_2\uparrow$ (2.103)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+3Si+6NaN_3=Si_3N_4\text{-}2AlN+12NaF+6N_2\uparrow$ (2.104)

$3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3=Si_3N_4\text{-}3AlN+18NaF+10N_2\uparrow$ (2.105)

$4Na_3AlF_6+3Si+12NaN_3=Si_3N_4-4AlN+24NaF+14N_2\uparrow$ (2.106)

с увеличением в системе компонента Si:

$Na_3AlF_6+6Si+3NaN_3=2Si_3N_4-AlN+6NaF$ (2.107)

$Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3+2N_2=3Si_3N_4-AlN+6NaF$ (2.108)

$Na_3AlF_6+12Si+3NaN_3+4N_2=4Si_3N_4-AlN+6NaF$ (2.109)

6) $Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4-AlN+18NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.110)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4-2AlN+18NaF+15N_2\uparrow$ (2.111)

$3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4-3AlN+18NaF+14{,}5N_2\uparrow$ (2.112)

$4Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4-4AlN+18NaF+14N_2\uparrow$ (2.113)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$Al+6Na_2SiF_6+24NaN_3=2Si_3N_4-AlN+36NaF+31{,}5N_2\uparrow$ (2.114)

$Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3=3Si_3N_4-AlN+54NaF+47{,}5N_2\uparrow$ (2.115)

$Al+12Na_2SiF_6+48NaN_3=4Si_3N_4-AlN+72NaF+63{,}5N_2\uparrow$ (2.116)

7) $Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4-AlN+18NaF+12H_2\uparrow+27{,}5N_2\uparrow$ (2.117)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4-2AlN+18NaF+12H_2\uparrow+27N_2\uparrow$ (2.118)

$3Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4-3AlN+18NaF+12H_2\uparrow+26{,}5N_2\uparrow$ (2.119)

$4Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4-4AlN+18NaF+12H_2\uparrow+26N_2\uparrow$ (2.120)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$Al+6(NH_4)_2SiF_6+36NaN_3=2Si_3N_4-AlN+36NaF+24H_2\uparrow+55{,}5N_2\uparrow$ (2.121)

$Al+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3=3Si_3N_4-AlN+54NaF+36H_2\uparrow+83{,}5N_2\uparrow$ (2.122)

$Al+12(NH_4)_2SiF_6+72NaN_3=4Si_3N_4-AlN+72NaF+48H_2\uparrow+111{,}5N_2\uparrow$ (2.123)

нитридная композиция Si_3N_4-BN:

1) $KBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+21NaN_3=$

$=Si_3N_4-BN+21NaF+KF+12H_2\uparrow+32N_2\uparrow$ (2.124)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$2KBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+24NaN_3=$

$=Si_3N_4-2BN+24NaF+2KF+12H_2\uparrow+36N_2\uparrow$ (2.125)

$3KBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+27NaN_3=$

$=Si_3N_4-3BN+27NaF+3KF+12H_2\uparrow+40N_2\uparrow$ (2.126)

$4KBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+30NaN_3=$

$=Si_3N_4-4BN+30NaF+4KF+12H_2\uparrow+44N_2\uparrow$ (2.127)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$KBF_4+6(NH_4)_2SiF_6+39NaN_3=$

$=2Si_3N_4-BN+39NaF+KF+24H_2\uparrow+60N_2\uparrow$ (2.128)

$KBF_4+9(NH_4)_2SiF_6+57NaN_3=$

$=3Si_3N_4-BN+57NaF+KF+36H_2\uparrow+88N_2\uparrow$ (2.129)

$KBF_4+12(NH_4)_2SiF_6+75NaN_3=$

$=4Si_3N_4-BN+57NaF+KF+48H_2\uparrow+116N_2\uparrow$ (2.130)

2) $KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3=Si_3N_4-BN+21NaF+KF+20N_2\uparrow$ (2.131)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$2KBF_4+3Na_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+24NaF+2KF+24N_2\uparrow$ (2.132)
$3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+27NaF+3KF+28N_2\uparrow$ (2.133)
$4KBF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+30NaF+4KF+32N_2\uparrow$ (2.134)
с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:
$KBF_4+6Na_2SiF_6+27NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+39NaF+KF+36N_2\uparrow$ (2.135)
$KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+57NaF+KF+52N_2\uparrow$ (2.136)
$KBF_4+12Na_2SiF_6+51NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+75NaF+KF+68N_2\uparrow$ (2.137)

3) $NH_4BF_4+3(NH_4)_2SiF_6+22NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+22NaF+14H_2\uparrow+34N_2\uparrow$ (2.138)
с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:
$2NH_4BF_4+3(NH_4)_2SiF_6+26NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+26NaF+16H_2\uparrow+40N_2\uparrow$ (2.139)
$3NH_4BF_4+3(NH_4)_2SiF_6+30NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+30NaF+18H_2\uparrow+46N_2\uparrow$ (2.140)
$4NH_4BF_4+3(NH_4)_2SiF_6+34NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+34NaF+20H_2\uparrow+52N_2\uparrow$ (2.141)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:
$NH_4BF_4+6(NH_4)_2SiF_6+40NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+40NaF+26H_2\uparrow+62N_2\uparrow$ (2.142)
$NH_4BF_4+9(NH_4)_2SiF_6+58NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+58NaF+38H_2\uparrow+90N_2\uparrow$ (2.143)
$NH_4BF_4+12(NH_4)_2SiF_6+76NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+76NaF+50H_2\uparrow+118N_2\uparrow$ (2.144)

4) $NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+22NaF+2H_2\uparrow+22N_2\uparrow$ (2.145)
с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:
$2NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+20NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+26NaF+4H_2\uparrow+28N_2\uparrow$ (2.146)
$3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+30NaF+6H_2\uparrow+34N_2\uparrow$ (2.147)
$4NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+28NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+34NaF+8H_2\uparrow+40N_2\uparrow$ (2.148)
с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:
$NH_4BF_4+6Na_2SiF_6+28NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+40NaF+2H_2\uparrow+38N_2\uparrow$ (2.149)
$NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+58NaF+2H_2\uparrow+54N_2\uparrow$ (2.150)
$NH_4BF_4+12Na_2SiF_6+52NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+76NaF+2H_2\uparrow+70N_2\uparrow$ (2.151)

5) $NaBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+22NaF+12H_2\uparrow+32N_2\uparrow$ (2.152)
с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:
$2NaBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+26NaF+12H_2\uparrow+36N_2\uparrow$ (2.153)
$3NaBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+27NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+30NaF+12H_2\uparrow+40N_2\uparrow$ (2.154)
$4NaBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+30NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+34NaF+12H_2\uparrow+44N_2\uparrow$ (2.155)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:
$NaBF_4+6(NH_4)_2SiF_6+39NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+40NaF+24H_2\uparrow+60N_2\uparrow$ (2.156)
$NaBF_4+9(NH_4)_2SiF_6+57NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+58NaF+36H_2\uparrow+88N_2\uparrow$ (2.157)
$NaBF_4+12(NH_4)_2SiF_6+75NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+76NaF+48H_2\uparrow+116N_2\uparrow$ (2.158)

6) $NaBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+22NaF+20N_2\uparrow$ (2.159)
с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:
$2NaBF_4+3Na_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+26NaF+24N_2\uparrow$ (2.160)
$3NaBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+30NaF+28N_2\uparrow$ (2.161)
$4NaBF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+34NaF+32N_2\uparrow$ (2.162)
с увеличением е в системе компонента Na_2SiF_6:
$NaBF_4+6Na_2SiF_6+27NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+40NaF+36N_2\uparrow$ (2.163)
$NaBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+58NaF+52N_2\uparrow$ (2.164)

$NaBF_4+12Na_2SiF_6+51NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+76NaF+68N_2\uparrow$ (2.165)

7) $NaBF_4+3Si+3NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+4NaF+4N_2\uparrow$ (2.166)

с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:

$2NaBF_4+3Si+6NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+8NaF+6N_2\uparrow$ (2.167)

$3NaBF_4+3Si+9NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+12NaF+10N_2\uparrow$ (2.168)

$4NaBF_4+3Si+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+16NaF+14N_2\uparrow$ (2.169)

с увеличением е в системе компонента Si:

$NaBF_4+6Si+3NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+4NaF$ (2.170)

$NaBF_4+9Si+3NaN_3+2N_2=3Si_3N_4\text{-}BN+4NaF$ (2.171)

$NaBF_4+12Si+3NaN_3+4N_2=4Si_3N_4\text{-}BN+4NaF$ (2.172)

8) $KBF_4+3Si+3NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+3NaF+KF+2N_2\uparrow$ (2.173)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$2KBF_4+3Si+6NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+6NaF+2KF+6N_2\uparrow$ (2.174)

$3KBF_4+3Si+9NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+9NaF+3KF+10N_2\uparrow$ (2.175)

$4KBF_4+3Si+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+12NaF+4KF+14N_2\uparrow$ (2.176)

с увеличением в системе компонента Si:

$KBF_4+6Si+3NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+3NaF+KF$ (2.177)

$KBF_4+9Si+3NaN_3+2N_2=3Si_3N_4\text{-}BN+3NaF+KF$ (2.178)

$KBF_4+12Si+3NaN_3+4N_2=4Si_3N_4\text{-}BN+3NaF+KF$ (2.179)

9) $NH_4BF_4+3Si+4NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+4N_2\uparrow$ (2.180)

с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:

$2NH_4BF_4+3Si+8NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+8NaF+4H_2\uparrow+10N_2\uparrow$ (2.181)

$3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+12NaF+6H_2\uparrow+16N_2\uparrow$ (2.182)

$4NH_4BF_4+3Si+16NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+16NaF+8H_2\uparrow+22N_2\uparrow$ (2.183)

с увеличением в системе компонента Si:

$NH_4BF_4+6Si+4NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+2N_2\uparrow$ (2.184)

$NH_4BF_4+9Si+4NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow$ (2.185)

$NH_4BF_4+12Si+4NaN_3+2N_2=4Si_3N_4\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow$ (2.186)

10) $B+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+18NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.187)

с увеличением в системе компонента B:

$2B+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+18NaF+15N_2\uparrow$ (2.188)

$3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+18NaF+14{,}5N_2\uparrow$ (2.189)

$4B+3Na_2SiF_6+12NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+18NaF+14N_2\uparrow$ (2.190)

с увеличением в системе компонента Na_2SiF_6:

$B+6Na_2SiF_6+24NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+36NaF+31{,}5N_2\uparrow$ (2.191)

$B+9Na_2SiF_6+36NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+54NaF+47{,}5N_2\uparrow$ (2.192)

$B+12Na_2SiF_6+48NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+72NaF+63{,}5N_2\uparrow$ (2.193)

11) $B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}BN+18NaF+12H_2\uparrow+27{,}5N_2\uparrow$ (2.194)

с увеличением в системе компонента B:

$2B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}2BN+18NaF+12H_2\uparrow+27N_2\uparrow$ (2.195)

$3B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}3BN+18NaF+12H_2\uparrow+26{,}5N_2\uparrow$ (2.196)

$4B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3=Si_3N_4\text{-}4BN+18NaF+12H_2\uparrow+26N_2\uparrow$ (2.197)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2SiF_6$:

$B+6(NH_4)_2SiF_6+36NaN_3=2Si_3N_4\text{-}BN+36NaF+24H_2\uparrow+55{,}5N_2\uparrow$ (2.198)

$B+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3=3Si_3N_4\text{-}BN+54NaF+36H_2\uparrow+83{,}5N_2\uparrow$ (2.199)

$B+12(NH_4)_2SiF_6+72NaN_3=4Si_3N_4\text{-}BN+72NaF+48H_2\uparrow+111{,}5N_2\uparrow$ (2.200)

нитридная композиция AlN-BN:

1) $AlF_3+KBF_4+6NaN_3=AlN\text{-}BN+6NaF+KF+8N_2\uparrow$ (2.201)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+KBF_4+9NaN_3=2AlN\text{-}BN+8NaF+KF+12N_2\uparrow$ (2.202)

$3AlF_3+KBF_4+12NaN_3=3AlN\text{-}BN+12NaF+KF+16N_2\uparrow$ (2.203)

$4AlF_3+KBF_4+15NaN_3=4AlN\text{-}BN+15NaF+KF+20N_2\uparrow$ (2.204)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$AlF_3+2KBF_4+9NaN_3=AlN\text{-}2BN+9NaF+2KF+12N_2\uparrow$ (2.205)

$AlF_3+3KBF_4+12NaN_3=AlN\text{-}3BN+12NaF+3KF+16N_2\uparrow$ (2.206)

$AlF_3+4KBF_4+15NaN_3=AlN\text{-}4BN+15NaF+4KF+20N_2\uparrow$ (2.207)

2) $AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3=AlN\text{-}BN+7NaF+2H_2\uparrow+10N_2\uparrow$ (2.208)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+NH_4BF_4+10NaN_3=2AlN\text{-}BN+10NaF+2H_2\uparrow+14N_2\uparrow$ (2.209)

$3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3=3AlN\text{-}BN+13NaF+2H_2\uparrow+18N_2\uparrow$ (2.210)

$4AlF_3+NH_4BF_4+16NaN_3=4AlN\text{-}BN+16NaF+2H_2\uparrow+22N_2\uparrow$ (2.211)

с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:

$AlF_3+2NH_4BF_4+11NaN_3=AlN\text{-}2BN+11NaF+4H_2\uparrow+16N_2\uparrow$ (2.212)

$AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3=AlN\text{-}3BN+15NaF+6H_2\uparrow+22N_2\uparrow$ (2.213)

$AlF_3+4NH_4BF_4+19NaN_3=AlN\text{-}4BN+19NaF+8H_2\uparrow+28N_2\uparrow$ (2.214)

3) $AlF_3+NaBF_4+6NaN_3=AlN\text{-}BN+7NaF+8N_2\uparrow$ (2.215)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+NaBF_4+9NaN_3=2AlN\text{-}BN+10NaF+12N_2\uparrow$ (2.216)

$3AlF_3+NaBF_4+12NaN_3=3AlN\text{-}BN+13NaF+16N_2\uparrow$ (2.217)

$4AlF_3+NaBF_4+15NaN_3=4AlN\text{-}BN+16NaF+20N_2\uparrow$ (2.218)

с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:

$AlF_3+2NaBF_4+9NaN_3=AlN\text{-}2BN+11NaF+12N_2\uparrow$ (2.219)

$AlF_3+3NaBF_4+12NaN_3=AlN\text{-}3BN+15NaF+16N_2\uparrow$ (2.220)

$AlF_3+4NaBF_4+15NaN_3=AlN\text{-}4BN+19NaF+20N_2\uparrow$ (2.221)

4) $Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3=AlN\text{-}BN+9NaF+KF+8N_2\uparrow$ (2.222)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+KBF_4+12NaN_3=2AlN\text{-}BN+15NaF+KF+16{,}5N_2\uparrow$ (2.223)

$3Na_3AlF_6+KBF_4+18NaN_3=3AlN\text{-}BN+22NaF+KF+25N_2\uparrow$ (2.224)

$4Na_3AlF_6+KBF_4+24NaN_3=4AlN\text{-}BN+28NaF+KF+33{,}5N_2\uparrow$ (2.225)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$Na_3AlF_6+2KBF_4+9NaN_3=AlN\text{-}2BN+12NaF+2KF+12N_2\uparrow$ (2.226)

$Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3=AlN\text{-}3BN+15NaF+3KF+16N_2\uparrow$ (2.227)

$Na_3AlF_6+4KBF_4+15NaN_3=AlN\text{-}4BN+18NaF+4KF+20N_2\uparrow$ (2.228)

5) $Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3=AlN\text{-}BN+10NaF+2H_2\uparrow+10N_2\uparrow$ (2.229)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+NH_4BF_4+13NaN_3=2AlN\text{-}BN+16NaF+2H_2\uparrow+18{,}5N_2\uparrow$ (2.230)

$3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+19NaN_3=3AlN\text{-}BN+21NaF+2H_2\uparrow+27N_2\uparrow$ (2.231)

$4Na_3AlF_6+NH_4BF_4+25NaN_3=4AlN\text{-}BN+28NaF+2H_2\uparrow+35{,}5N_2\uparrow$ (2.232)

с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:

$Na_3AlF_6+2NH_4BF_4+11NaN_3=AlN\text{-}2BN+14NaF+4H_2\uparrow+16N_2\uparrow$ (2.233)

$Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3=AlN\text{-}3BN+18NaF+6H_2\uparrow+22N_2\uparrow$ (2.234)

$Na_3AlF_6+4NH_4BF_4+19NaN_3=AlN\text{-}4BN+22NaF+8H_2\uparrow+28N_2\uparrow$ (2.235)

6) $Na_3AlF_6+NaBF_4+6NaN_3=AlN\text{-}BN+10NaF+8N_2\uparrow$ (2.236)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+NaBF_4+9NaN_3=2AlN\text{-}BN+16NaF+12N_2\uparrow$ (2.237)

$3Na_3AlF_6+NaBF_4+12NaN_3=3AlN\text{-}BN+22NaF+16N_2\uparrow$ (2.238)

$4Na_3AlF_6+NaBF_4+15NaN_3=4AlN\text{-}BN+28NaF+20N_2\uparrow$ (2.239)

с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:

$Na_3AlF_6+2NaBF_4+9NaN_3=AlN\text{-}2BN+14NaF+12N_2\uparrow$ (2.240)

$Na_3AlF_6+3NaBF_4+12NaN_3=AlN\text{-}3BN+18NaF+16N_2\uparrow$ (2.241)

$Na_3AlF_6+4NaBF_4+15NaN_3=AlN\text{-}4BN+22NaF+20N_2\uparrow$ (2.242)

7) $Al+KBF_4+3NaN_3=AlN\text{-}BN+KF+3NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.243)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+KBF_4+3NaN_3=2AlN\text{-}BN+KF+3NaF+3N_2\uparrow$ (2.244)

$3Al+KBF_4+3NaN_3=3AlN\text{-}BN+KF+3NaF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.245)

$4Al+KBF_4+3NaN_3=4AlN\text{-}BN+KF+3NaF+2N_2\uparrow$ (2.246)

с увеличением в системе компонента KBF_4:

$Al+2KBF_4+6NaN_3=AlN\text{-}2BN+2KF+6NaF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.247)

$Al+3KBF_4+9NaN_3=AlN\text{-}3BN+3KF+9NaF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.248)

$Al+4KBF_4+12NaN_3=AlN\text{-}4BN+4KF+12NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.249)

8) $Al+NH_4BF_4+4NaN_3=AlN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+5{,}5N_2\uparrow$ (2.250)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+NH_4BF_4+4NaN_3=2AlN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+5N_2\uparrow$ (2.251)

$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3=3AlN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+4{,}5N_2\uparrow$ (2.252)

$4Al+NH_4BF_4+4NaN_3=4AlN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+4N_2\uparrow$ (2.253)

с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:

$Al+2NH_4BF_4+8NaN_3=AlN\text{-}2BN+8NaF+4H_2\uparrow+11{,}5N_2\uparrow$ (2.254)

$Al+3NH_4BF_4+12NaN_3=AlN\text{-}3BN+12NaF+6H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.255)

$Al+4NH_4BF_4+16NaN_3=AlN\text{-}4BN+16NaF+8H_2\uparrow+23{,}5N_2\uparrow$ (2.256)

9) $Al+NaBF_4+3NaN_3=AlN\text{-}BN+4NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.257)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+NaBF_4+3NaN_3=2AlN\text{-}BN+4NaF+3N_2\uparrow$ (2.258)

$3Al+NaBF_4+3NaN_3=3AlN\text{-}BN+4NaF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.259)

$4Al+NaBF_4+3NaN_3=4AlN\text{-}BN+4NaF+2N_2\uparrow$ (2.260)

с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:

$Al+2NaBF_4+3NaN_3=AlN\text{-}2BN+8NaF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.261)
$Al+3NaBF_4+3NaN_3=AlN\text{-}3BN+12NaF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.262)
$Al+4NaBF_4+3NaN_3=AlN\text{-}4BN+16NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.263)

10) $AlF_3+B+3NaN_3=AlN\text{-}BN+3NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.264)
с увеличением в системе компонента B:
$AlF_3+2B+3NaN_3=AlN\text{-}2BN+3NaF+3N_2\uparrow$ (2.265)
$AlF_3+3B+3NaN_3=AlN\text{-}3BN+3NaF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.266)
$AlF_3+4B+3NaN_3=AlN\text{-}4BN+3NaF+2N_2\uparrow$ (2.267)
с увеличением в системе компонента AlF_3:
$2AlF_3+B+6NaN_3=2AlN\text{-}BN+6NaF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.268)
$3AlF_3+B+9NaN_3=3AlN\text{-}BN+9NaF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.269)
$4AlF_3+B+12NaN_3=4AlN\text{-}BN+12NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.270)

11) $Na_3AlF_6+B+3NaN_3=AlN\text{-}BN+6NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.271)
с увеличением в системе компонента B:
$Na_3AlF_6+2B+3NaN_3=AlN\text{-}2BN+6NaF+3N_2\uparrow$ (2.272)
$Na_3AlF_6+3B+3NaN_3=AlN\text{-}3BN+6NaF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.273)
$Na_3AlF_6+4B+3NaN_3=AlN\text{-}4BN+6NaF+2N_2\uparrow$ (2.274)
с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:
$2Na_3AlF_6+B+6NaN_3=2AlN\text{-}BN+12NaF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.275)
$3Na_3AlF_6+B+9NaN_3=3AlN\text{-}BN+18NaF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.276)
$4Na_3AlF_6+B+12NaN_3=4AlN\text{-}BN+24NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.277)

нитридная композиция AlN-TiN:
1) $AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3=AlN\text{-}TiN+9NaF+9{,}5N_2\uparrow$ (2.278)
с увеличением в системе компонента AlF_3:
$2AlF_3+Na_2TiF_6+10NaN_3=2AlN\text{-}TiN+12NaF+13{,}5N_2\uparrow$ (2.279)
$3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3=3AlN\text{-}TiN+15NaF+17{,}5N_2\uparrow$ (2.280)
$4AlF_3+Na_2TiF_6+16NaN_3=4AlN\text{-}TiN+18NaF+21{,}5N_2\uparrow$ (2.281)
с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:
$AlF_3+2Na_2TiF_6+11NaN_3=AlN\text{-}2TiN+15NaF+15N_2\uparrow$ (2.282)
$AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3=AlN\text{-}3TiN+21NaF+20{,}5N_2\uparrow$ (2.283)
$AlF_3+4Na_2TiF_6+19NaN_3=AlN\text{-}4TiN+27NaF+26N_2\uparrow$ (2.284)

2) $AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3=AlN\text{-}TiN+9NaF+4H_2\uparrow+13{,}5N_2\uparrow$ (2.285)
с увеличением в системе компонента AlF_3:
$2AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=2AlN\text{-}TiN+12NaF+4H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.286)
$3AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=3AlN\text{-}TiN+15NaF+4H_2\uparrow+21{,}5N_2\uparrow$ (2.287)
$4AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=4AlN\text{-}TiN+18NaF+4H_2\uparrow+25{,}5N_2\uparrow$ (2.288)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$AlF_3+2(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=AlN\text{-}2TiN+15NaF+8H_2\uparrow+23N_2\uparrow$ (2.289)
$AlF_3+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3=AlN\text{-}3TiN+21NaF+12H_2\uparrow+32{,}5N_2\uparrow$ (2.290)
$AlF_3+4(NH_4)_2TiF_6+27NaN_3=AlN\text{-}4TiN+27NaF+16H_2\uparrow+42N_2\uparrow$ (2.291)

3) $Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3=AlN\text{-}TiN+12NaF+9{,}5N_2\uparrow$ (2.292)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+10NaN_3=2AlN\text{-}TiN+18NaF+13,5N_2\uparrow$ (2.293)

$3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3=3AlN\text{-}TiN+24NaF+17,5N_2\uparrow$ (2.294)

$4Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3=4AlN\text{-}TiN+30NaF+21,5N_2\uparrow$ (2.295)

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$Na_3AlF_6+2Na_2TiF_6+11NaN_3=AlN\text{-}2TiN+18NaF+15N_2\uparrow$ (2.296)

$Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3=AlN\text{-}3TiN+24NaF+20,5N_2\uparrow$ (2.297)

$Na_3AlF_6+4Na_2TiF_6+19NaN_3=AlN\text{-}4TiN+30NaF+26N_2\uparrow$ (2.298)

4) $Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3=AlN\text{-}TiN+12NaF+4H_2\uparrow+13,5N_2\uparrow$ (2.299)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=2AlN\text{-}TiN+18NaF+4H_2\uparrow+17,5N_2\uparrow$ (2.300)

$3Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=3AlN\text{-}TiN+24NaF+4H_2\uparrow+21,5N_2\uparrow$ (2.301)

$4Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=4AlN\text{-}TiN+30NaF+4H_2\uparrow+25,5N_2\uparrow$ (2.302)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:

$Na_3AlF_6+2(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=AlN\text{-}2TiN+18NaF+8H_2\uparrow+23N_2\uparrow$ (2.303)

$Na_3AlF_6+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3=AlN\text{-}3TiN+24NaF+12H_2\uparrow+32,5N_2\uparrow$ (2.304)

$Na_3AlF_6+4(NH_4)_2TiF_6+27NaN_3=AlN\text{-}4TiN+30NaF+16H_2\uparrow+42N_2\uparrow$ (2.305)

5) $AlF_3+ Ti+3NaN_3=TiN\text{-}AlN+3NaF+3,5N_2\uparrow$ (2.306)

с увеличением в системе компонента Ti:

$AlF_3+2Ti+3NaN_3=2TiN\text{-}AlN+3NaF+3N_2\uparrow$ (2.307)

$AlF_3+3Ti+3NaN_3=3TiN\text{-}AlN+3NaF+2,5N_2\uparrow$ (2.308)

$AlF_3+4Ti+3NaN_3=4TiN\text{-}AlN+3NaF+2N_2\uparrow$ (2.309)

с увеличением в системе компонента AlF_3:

$2AlF_3+Ti+6NaN_3=TiN\text{-}2AlN+6NaF+7,5N_2\uparrow$ (2.310)

$3AlF_3+Ti+9NaN_3=TiN\text{-}3AlN+9NaF+11,5N_2\uparrow$ (2.311)

$4AlF_3+Ti+12NaN_3=TiN\text{-}4AlN+12NaF+15,5N_2\uparrow$ (2.312)

6) $Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3=TiN\text{-}AlN+6NaF+3,5N_2\uparrow$ (2.313)

с увеличением в системе компонента Ti:

$Na_3AlF_6+2Ti+3NaN_3=2TiN\text{-}AlN+6NaF+3N_2\uparrow$ (2.314)

$Na_3AlF_6+3Ti+3NaN_3=3TiN\text{-}AlN+6NaF+2,5N_2\uparrow$ (2.315)

$Na_3AlF_6+4Ti+3NaN_3=4TiN\text{-}AlN+6NaF+2N_2\uparrow$ (2.316)

с увеличением в системе компонента Na_3AlF_6:

$2Na_3AlF_6+Ti+6NaN_3=TiN\text{-}2AlN+12NaF+7,5N_2\uparrow$ (2.317)

$3Na_3AlF_6+Ti+9NaN_3=TiN\text{-}3AlN+18NaF+11,5N_2\uparrow$ (2.318)

$4Na_3AlF_6+Ti+12NaN_3=TiN\text{-}4AlN+24NaF+15,5N_2\uparrow$ (2.319)

7) $Al+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}AlN+6NaF+5N_2\uparrow$ (2.320)

с увеличением в системе компонента Al:

$2Al+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}2AlN+6NaF+4,5N_2\uparrow$ (2.321)

$3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}3AlN+6NaF+4N_2\uparrow$ (2.322)

$4Al+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}4AlN+6NaF+3,5N_2\uparrow$ (2.323)

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$Al+2Na_2TiF_6+8NaN_3=2TiN\text{-}AlN+12NaF+10,5N_2\uparrow$ (2.324)

$Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3=3TiN\text{-}AlN+18NaF+16N_2\uparrow$ (2.325)
$Al+4Na_2TiF_6+16NaN_3=4TiN\text{-}AlN+24NaF+21{,}5N_2\uparrow$ (2.326)

8) $Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}AlN+6NaF+4H_2+9N_2\uparrow$ (2.327)
с увеличением в системе компонента Al:
$2Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}2AlN+6NaF+4H_2+8{,}5N_2\uparrow$ (2.328)
$3Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}3AlN+6NaF+4H_2+8N_2\uparrow$ (2.329)
$4Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}4AlN+6NaF+4H_2+7{,}5N_2\uparrow$ (2.330)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$Al+2(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=TiN\text{-}2AlN+12NaF+8H_2+18{,}5N_2\uparrow$ (2.331)
$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=TiN\text{-}3AlN+18NaF+12H_2+28N_2\uparrow$ (2.332)
$Al+4(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=TiN\text{-}4AlN+24NaF+16H_2+37{,}5N_2\uparrow$ (2.333)

нитридная композиция BN-TiN:
1) $KBF_4+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3=TiN\text{-}BN+9NaF+KF+4H_2\uparrow+13{,}5N_2\uparrow$ (2.334)
с увеличением в системе компонента KBF_4:
$2KBF_4+(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=TiN\text{-}2BN+12NaF+2KF+4H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.335)
$3KBF_4+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=TiN\text{-}3BN+15NaF+3KF+4H_2\uparrow+21{,}5N_2\uparrow$ (2.336)
$4KBF_4+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=TiN\text{-}4BN+18NaF+4KF+4H_2\uparrow+25{,}5N_2\uparrow$ (2.337)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$KBF_4+2(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=2TiN\text{-}BN+15NaF+KF+8H_2\uparrow+23N_2\uparrow$ (2.338)
$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3=3TiN\text{-}BN+21NaF+KF+12H_2\uparrow+32{,}5N_2\uparrow$ (2.339)
$KBF_4+4(NH_4)_2TiF_6+27NaN_3=4TiN\text{-}BN+27NaF+KF+16H_2\uparrow+42N_2\uparrow$ (2.340)

2) $KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3=TiN\text{-}BN+9NaF+KF+9{,}5N_2\uparrow$ (2.341)
с увеличением в системе компонента KBF_4:
$2KBF_4+Na_2TiF_6+10NaN_3=TiN\text{-}2BN+12NaF+2KF+13{,}5N_2\uparrow$ (2.342)
$3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3=TiN\text{-}3BN+15NaF+3KF+17{,}5N_2\uparrow$ (2.343)
$4KBF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3=TiN\text{-}4BN+18NaF+4KF+22{,}5N_2\uparrow$ (2.344)
с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:
$KBF_4+2Na_2TiF_6+11NaN_3=2TiN\text{-}BN+15NaF+KF+15N_2\uparrow$ (2.345)
$KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3=3TiN\text{-}BN+21NaF+KF+20{,}5N_2\uparrow$ (2.346)
$KBF_4+4Na_2TiF_6+19NaN_3=4TiN\text{-}BN+27NaF+KF+26N_2\uparrow$ (2.347)

3) $NH_4BF_4+(NH_4)_2TiF_6+10NaN_3=TiN\text{-}BN+10NaF+6H_2+15{,}5N_2\uparrow$ (2.348)
с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:
$2NH_4BF_4+(NH_4)_2TiF_6+14NaN_3=TiN\text{-}2BN+14NaF+8H_2\uparrow+21{,}5N_2\uparrow$ (2.349)
$3NH_4BF_4+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=TiN\text{-}3BN+18NaF+10H_2\uparrow+27{,}5N_2\uparrow$ (2.350)
$4NH_4BF_4+(NH_4)_2TiF_6+22NaN_3=TiN\text{-}4BN+22NaF+12H_2\uparrow+33{,}5N_2\uparrow$ (2.351)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$NH_4BF_4+2(NH_4)_2TiF_6+16NaN_3=2TiN\text{-}BN+16NaF+10H_2\uparrow+25N_2\uparrow$ (2.352)
$NH_4BF_4+3(NH_4)_2TiF_6+22NaN_3=3TiN\text{-}BN+22NaF+14H_2\uparrow+34{,}5N_2\uparrow$ (2.353)
$NH_4BF_4+4(NH_4)_2TiF_6+28NaN_3=4TiN\text{-}BN+28NaF+18H_2\uparrow+44N_2\uparrow$ (2.354)

4) $NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3=TiN\text{-}BN+10NaF+2H_2\uparrow+11{,}5N_2\uparrow$ (2.355)
с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:

$2NH_4BF_4+Na_2TiF_6+12NaN_3=TiN\text{-}2BN+14NaF+4H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.356)
$3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3=TiN\text{-}3BN+18NaF+6H_2\uparrow+23{,}5N_2\uparrow$ (2.357)
$4NH_4BF_4+Na_2TiF_6+20NaN_3=TiN\text{-}4BN+22NaF+8H_2\uparrow+29{,}5N_2\uparrow$ (2.358)
с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:
$NH_4BF_4+2Na_2TiF_6+12NaN_3=2TiN\text{-}BN+16NaF+2H_2\uparrow+17N_2\uparrow$ (2.359)
$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3=3TiN\text{-}BN+22NaF+2H_2\uparrow+22{,}5N_2\uparrow$ (2.360)
$NH_4BF_4+4Na_2TiF_6+24NaN_3=4TiN\text{-}BN+28NaF+2H_2\uparrow+28N_2\uparrow$ (2.361)

5) $NaBF_4+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3=TiN\text{-}BN+10NaF+4H_2\uparrow+13{,}5N_2\uparrow$ (2.362)
с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:
$2NaBF_4+(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=2TiN\text{-}BN+14NaF+4H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.363)
$3NaBF_4+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=3TiN\text{-}BN+18NaF+4H_2\uparrow+21{,}5N_2\uparrow$ (2.364)
$4NaBF_4+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=4TiN\text{-}BN+22NaF+4H_2\uparrow+25{,}5N_2\uparrow$ (2.365)
с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:
$NaBF_4+2(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3=TiN\text{-}2BN+16NaF+8H_2\uparrow+23N_2\uparrow$ (2.366)
$NaBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3=TiN\text{-}3BN+22NaF+12H_2\uparrow+32{,}5N_2\uparrow$ (2.367)
$NaBF_4+4(NH_4)_2TiF_6+27NaN_3=TiN\text{-}4BN+28NaF+16H_2\uparrow+42N_2\uparrow$ (2.368)

6) $NaBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3=TiN\text{-}BN+10NaF+9{,}5N_2\uparrow$ (2.369)
с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:
$2NaBF_4+Na_2TiF_6+10NaN_3=TiN\text{-}2BN+14NaF+13{,}5N_2\uparrow$ (2.370)
$3NaBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3=TiN\text{-}3BN+18NaF+17{,}5N_2\uparrow$ (2.371)
$4NaBF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3=TiN\text{-}4BN+22NaF+21{,}5N_2\uparrow$ (2.372)
с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:
$NaBF_4+2Na_2TiF_6+11NaN_3=2TiN\text{-}BN+16NaF+15N_2\uparrow$ (2.373)
$NaBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3=3TiN\text{-}BN+22NaF+20{,}5N_2\uparrow$ (2.374)
$NaBF_4+4Na_2TiF_6+19NaN_3=4TiN\text{-}BN+28NaF+26N_2\uparrow$ (2.375)

7) $KBF_4+Ti+3NaN_3=TiN\text{-}BN+3NaF+KF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.376)
с увеличением в системе компонента KBF_4:
$2KBF_4+Ti+4NaN_3=TiN\text{-}2BN+6NaF+2KF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.377)
$3KBF_4+Ti+9NaN_3=TiN\text{-}3BN+9NaF+3KF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.378)
$4KBF_4+Ti+12NaN_3=TiN\text{-}4BN+12NaF+4KF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.379)
с увеличением в системе компонента Ti:
$KBF_4+2Ti+3NaN_3=2TiN\text{-}BN+3NaF+KF+3N_2\uparrow$ (2.380)
$KBF_4+3Ti+3NaN_3=3TiN\text{-}BN+3NaF+KF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.381)
$KBF_4+4Ti+3NaN_3=4TiN\text{-}BN+3NaF+KF+2N_2\uparrow$ (2.382)

8) $NH_4BF_4+Ti+4NaN_3=TiN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+5{,}5N_2\uparrow$ (2.383)
с увеличением в системе компонента NH_4BF_4:
$2NH_4BF_4+Ti+8NaN_3=TiN\text{-}2BN+8NaF+4H_2\uparrow+11{,}5N_2\uparrow$ (2.384)
$3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3=TiN\text{-}3BN+12NaF+6H_2\uparrow+17{,}5N_2\uparrow$ (2.385)
$4NH_4BF_4+Ti+16NaN_3=TiN\text{-}4BN+16NaF+8H_2\uparrow+23{,}5N_2\uparrow$ (2.386)
с увеличением в системе компонента Ti:
$NH_4BF_4+2Ti+4NaN_3=2TiN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+5N_2\uparrow$ (2.387)
$NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3=3TiN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+4{,}5N_2\uparrow$ (2.388)

$NH_4BF_4+4Ti+4NaN_3=4TiN\text{-}BN+4NaF+2H_2\uparrow+4N_2\uparrow$ (2.389)

9) $NaBF_4+Ti+3NaN_3=TiN\text{-}BN+4NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.390)

с увеличением в системе компонента $NaBF_4$:

$2NaBF_4+Ti+6NaN_3=TiN\text{-}2BN+8NaF+7{,}5N_2\uparrow$ (2.391)

$3NaBF_4+Ti+9NaN_3=TiN\text{-}3BN+12NaF+11{,}5N_2\uparrow$ (2.392)

$4NaBF_4+Ti+12NaN_3=TiN\text{-}4BN+16NaF+15{,}5N_2\uparrow$ (2.393)

с увеличением в системе компонента Ti:

$NaBF_4+2Ti+3NaN_3=2TiN\text{-}BN+4NaF+3N_2\uparrow$ (2.394)

$NaBF_4+3Ti+3NaN_3=3TiN\text{-}BN+4NaF+2{,}5N_2\uparrow$ (2.395)

$NaBF_4+4Ti+3NaN_3=4TiN\text{-}BN+4NaF+2N_2\uparrow$ (2.396)

10) $B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}BN+6NaF+4H_2\uparrow+9N_2\uparrow$ (2.397)

с увеличением в системе компонента B:

$2B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}2BN+6NaF+4H_2\uparrow+8{,}5N_2\uparrow$ (2.398)

$3B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}3BN+6NaF+4H_2\uparrow+8N_2\uparrow$ (2.399)

$4B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3=TiN\text{-}4BN+6NaF+4H_2\uparrow+7{,}5N_2\uparrow$ (2.400)

с увеличением в системе компонента $(NH_4)_2TiF_6$:

$B+2(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3=2TiN\text{-}BN+12NaF+8H_2\uparrow+18{,}5N_2\uparrow$ (2.401)

$B+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3=3TiN\text{-}BN+18NaF+12H_2\uparrow+28N_2\uparrow$ (2.402)

$B+4(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3=4TiN\text{-}BN+24NaF+16H_2\uparrow+37{,}5N_2\uparrow$ (2.403)

11) $B+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}BN+6NaF+5N_2\uparrow$ (2.404)

с увеличением в системе компонента B:

$2B+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}2BN+6NaF+4{,}5N_2\uparrow$ (2.405)

$3B+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}3BN+6NaF+4N_2\uparrow$ (2.406)

$4B+Na_2TiF_6+4NaN_3=TiN\text{-}4BN+6NaF+3{,}5N_2\uparrow$ (2.407)

с увеличением в системе компонента Na_2TiF_6:

$B+2Na_2TiF_6+8NaN_3=2TiN\text{-}BN+12NaF+10{,}5N_2\uparrow$ (2.408)

$B+3Na_2TiF_6+12NaN_3=3TiN\text{-}BN+18NaF+16N_2\uparrow$ (2.409)

$B+4Na_2TiF_6+16NaN_3=4TiN\text{-}BN+24NaF+21{,}5N_2\uparrow$ (2.410)

Из стехиометрических уравнений химических реакций видно, что изменение количества молей галоидной соли ($(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, K_2SiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$) приводит к изменению количества молей азида натрия. Изменение количества молей химического элемента Si, Ti, Al, B в системе не влияет на количество NaN_3 в стехиометрических уравнениях. Это связано с тем, что натрий, входящий в азид натрия должен по стехиометрии увязываться с фтором, входящим в состав всех используемых в исследованиях галоидных солей, для последующего образования фторида натрия. Если этого не происходит, то при повышенном количестве азида натрия в химической реакции, по сравнению с фтором, после проведения синтеза (прохождения фронта горения), при открытии реактора происходит возгорание образца на открытом воздухе, что является пожаровзрывоопасным, а при пониженном количестве азида натрия в химическом уравнении, по сравнению с фтором, образуется фтороводород,

который обладает резким запахом и сильно разъедает не только все внутренние детали реактора, но и дыхательные пути человека. Или образуется газообразный фтор, который является агрессивным веществом, с раздражающими свойствами в несколько раз сильнее, чем у фтороводорода.

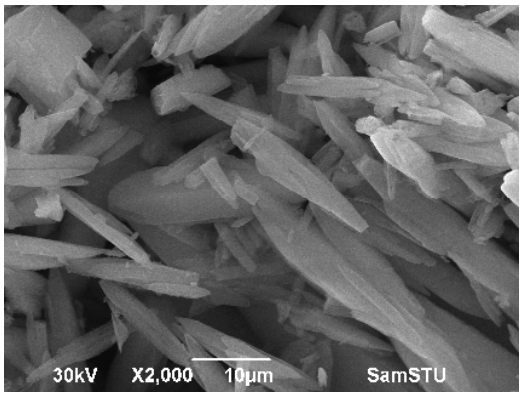
Таким образом, в стехиометрических уравнениях химических реакций изменение количества фтора, за счет изменения количества молей галоидной соли в химических уравнениях ведет к изменению количества молей азида натрия. Химическое уравнение считается стехиометрическим, если это уравнение, показывает количественные соотношения реагентов и продуктов химической реакции. Однако стехиометрическое уравнение не описывает механизмы реакции. Любая химическая реакция достаточно сложна и ее стехиометрическое уравнение, как правило, не учитывает всю сложность элементарных процессов.

Согласно [83, 367-370] волокнистая и наноразмерная структура нитридов, в том числе и нитридных композиций, образуется при использовании в составе исходных смесей комплексных галоидных солей азотируемого элемента (Si, Ti, B) и аммония - $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$ или NH_4BF_4.

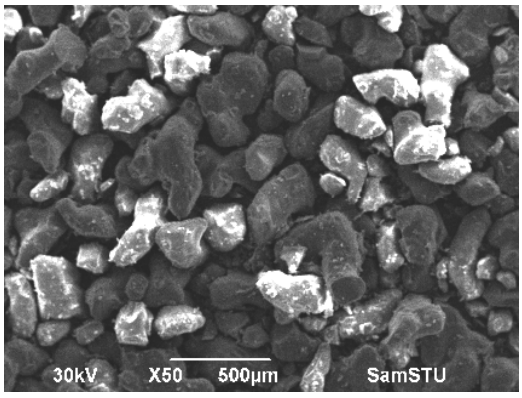
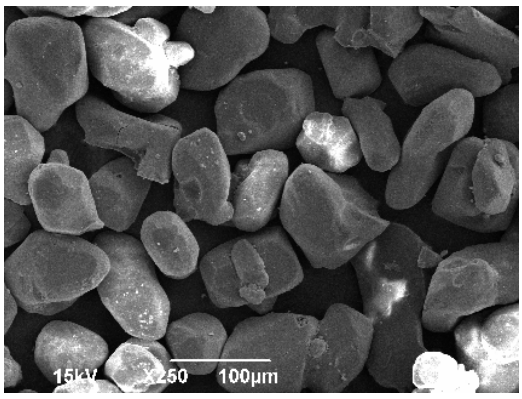
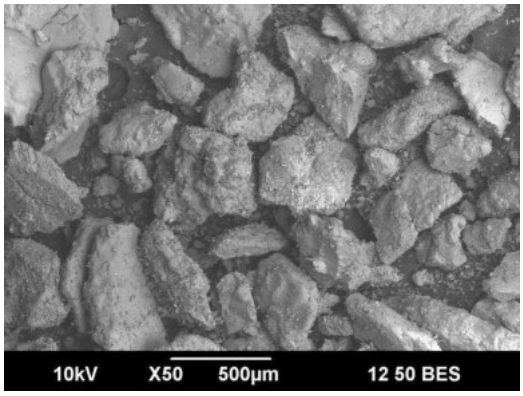
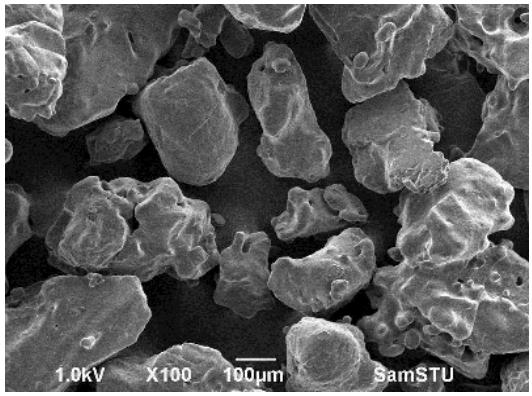
2.3. Характеристика исходного сырья и материалов, используемых для получения нитридных композиций

Физико-химические характеристики исходных материалов, оказывают влияние [371-376] на процессы горения при синтезе целевых продуктов и при исследовании закономерностей протекания реакций. Характеристика и морфология частиц исходных компонентов исследуемых систем представлена в таблице 2.1.

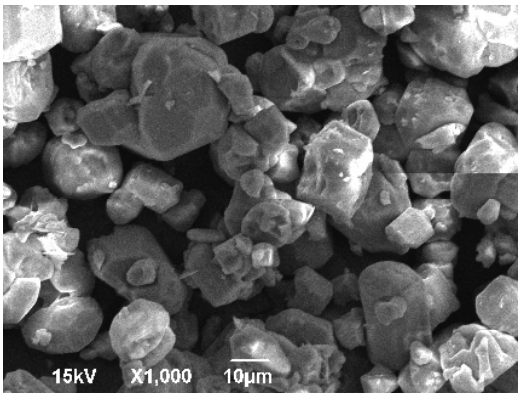
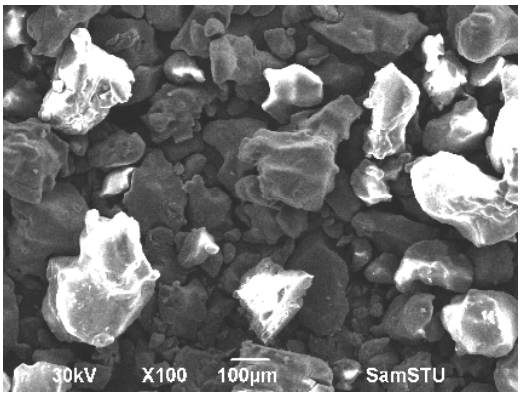
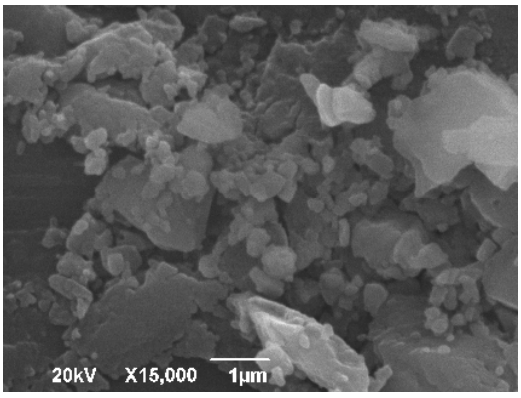
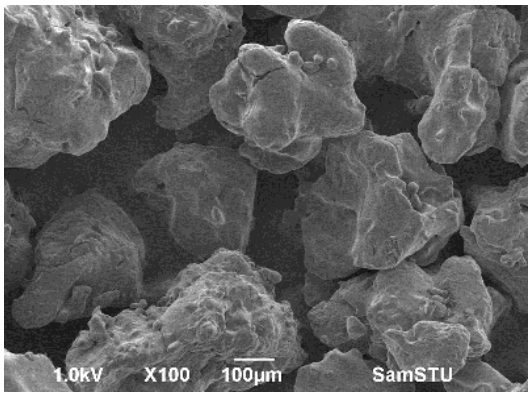
Таблица 2.1 - Характеристика и морфология частиц исходных компонентов исследуемых систем

Характеристика	Морфология
Порошок фторида алюминия: Классификация «ч». Представляет собой соль AlF_3 в виде кристаллов белого цвета. Выпускается по ГОСТ 4518-60. Содержание основного вещества 99,1 мас. %. Плотность 3,07 г/см^3. Молекулярный вес 83,98. Температура возгонки – 1280 °С. Растворимость в воде при комнатной температуре 0,5 г/100 г воды. Завод-изготовитель: ОАО «Галоген», г. Пермь.	

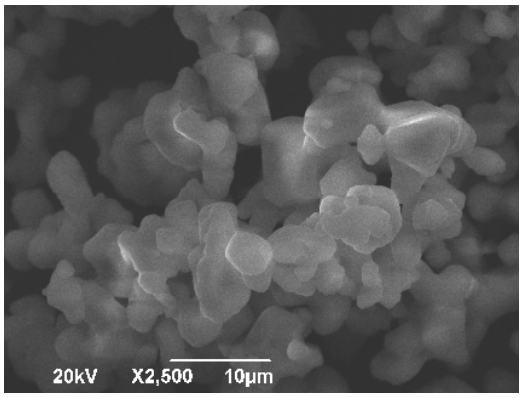
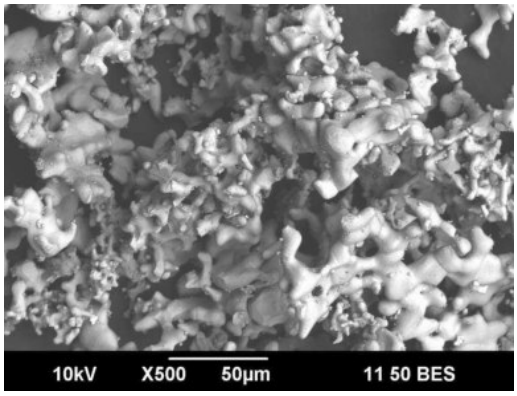
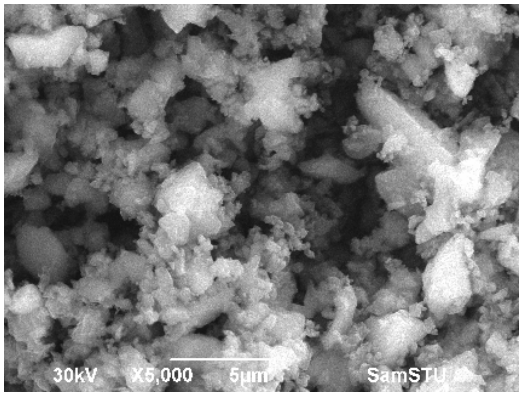
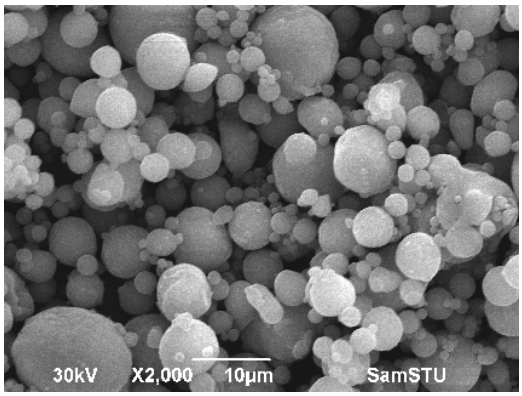
Продолжение таблицы 2.1

Характеристика	Морфология
Порошок тетрафторбората аммония: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов NH_4BF_4 белого цвета. Выпускается по ТУ 6-02-1080-76. Содержание основного вещества 99,0 мас. %. Основные примеси, мас. %: хлориды – 0,002; металлы – 0,005. Плотность 2,01 г/см^3. Молекулярный вес 104,89. Сублимирует. Завод-изготовитель: ОАО «Галоген», г. Пермь.	
Порошок тетрафторбората калия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов KBF_4 белого цвета. Выпускается по ГОСТ 9532-75. Содержание основного вещества 99,0 мас. %. Основные примеси, мас. %: хлориды – 0,001; сульфаты – 0,03; железо – 0,003. Плотность 2,1 г/см^3. Молекулярный вес 125,902. Завод-изготовитель: ОАО «Галоген», г. Пермь.	
Порошок гексафтортитаната аммония: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов $(NH_4)_2TiF_6$ белого цвета. Выпускается по ТУ 6-09-01-456-77. Содержание основного вещества 99,0 мас.%. Основные примеси, мас.%: фториды - 0,3; сульфаты - 0,2. Плотность 2,3 г/см^3. Молекулярный вес 197,95. Сублимирует сначала в виде молекулы исходного состава. Завод-изготовитель: «Петербургский красный химик», г. Санкт-Петербург.	
Порошок гексафторалюмината натрия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов Na_3AlF_6 белого цвета. Выпускается по ТУ 6-09-2035-77. Содержание основного вещества 99, мас. %. Основные примеси, мас. %: фториды – 0,2; сульфаты – 0,2. Плотность 2,23 г/см^3. Молекулярный вес 209,938. Завод-изготовитель: «Петербургский красный химик», г. Санкт-Петербург.	

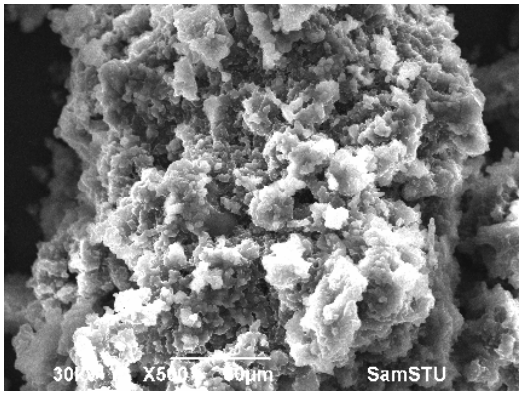
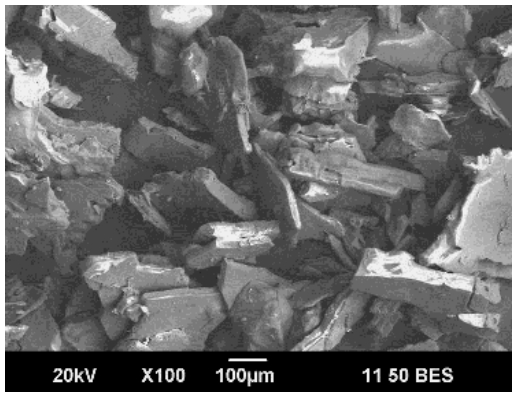
Продолжение таблицы 2.1

Характеристика	Морфология
Порошок гексафтортитаната натрия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов Na_2TiF_6 белого цвета. Выпускается по ТУ 6-09-01-425-17. Содержание основного вещества 98,0 мас. %. Основные примеси, мас.%: хлориды - 0,05; сульфаты - 0,05, тяжелые металлы - 0,03, железо - 0,03. Плотность 2,2 г/см^3. Молекулярный вес 207,87. Производитель: ЗАО «Вектон», г. Санкт-Петербург.	
Порошок гексафторсиликата аммония: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов $(NH_4)_2SiF_6$ белого цвета. Выпускается по ТУ 6-09-1927-77. Содержание основного вещества 99,1 мас. %. Основные примеси, мас. %: фториды – 0,2; сульфаты – 0,2. Плотность 2,01 г/см^3. Молекулярный вес 178,156. Сублимирует. Завод-изготовитель: ОАО «Галоген», г. Пермь.	
Порошок тетрафторбората натрия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде бесцветных ромбических кристаллов $NaBF_4$. Содержание основного вещества 98,0 мас. %. Основные примеси, мас. %: хлориды – 0,005; сульфаты – 0,005; железо – 0,005, тяжелые металлы – 0,005, оксид кремния – 0,5, фосфаты – 0,01. Плотность 2,47 г/см^3. Молекулярный вес 109,794. Завод-изготовитель: Химзавод фторсолей, г Пермь.	
Порошок гексафторсиликата натрия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов Na_2SiF_6 белого цвета. Выпускается по ТУ 6-09-1462-76. Содержание основного вещества 99,1 мас. %. Основные примеси, мас. %: фториды – 0,2; сульфаты – 0,2. Плотность 2,1 г/см^3. Молекулярный вес 188,058. Сублимирует. Завод-изготовитель: ОАО «Галоген», г. Пермь.	

Продолжение таблицы 2.1

Характеристика	Морфология
Порошок гексафторсиликата калия: Классификация «ч». Представляет собой соль в виде кристаллов K_2SiF_6 бесцветного цвета. Содержание основного вещества 98,43 мас. %. Основные примеси, мас. %: хлориды – 0,04; железо – 0,05, кремний – 0,15; кальций – 0,005; тяжелые металлы – 0,002. Плотность 2,67 г/см^3. Молекулярный вес 220,28. Завод-изготовитель: Химзавод фторсолей, г Пермь.	
Порошок титана: Марки ПТМ. Выпускается по ТУ 14-1-3086-80. Представляет собой равноосный порошок черного цвета. Содержание основного вещества 99,5 мас.%. Основные примеси, мас.%: железо - 0,4, кремний – 0,1, водород – 0,35. Размер частиц менее 45 мкм – 85 %. Плотность 4,505 г/см^3. Молекулярный вес 47,90. Температура плавления 1668°С, кипения - 3330°С. Завод-изготовитель: ПАО «Тулачермет», г. Тула.	
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: ПАО «Тулачермет», г. Тула.	
Порошок алюминия: Марки АСД-1 и АСД-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/см^3. Молекулярный вес 26,98. Температура плавления 660,1 °С, кипения – 2500 °С. Завод-изготовитель: «Волгоградский алюминиевый завод» (ВгАЗ), г. Волгоград.	

Продолжение таблицы 2.1

Характеристика	Морфология
Порошок бора: Марка В-99. Выпускается по ТУ 6-02-585-75. Представляет собой равноосный порошок черного цвета. Содержание основного вещества 99,5 мас. %. Основные примеси, мас. %: углерод – 0,25, хром – 0,10. Удельная поверхность порошка $S_{уд}$ = 10-25 м^2/г. Плотность 2,34 г/см^3. Молекулярный вес 10,81. Температура плавления 2075 °С, кипения – 3700 °С. Завод-изготовитель: АО «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом» (УНИХИМ), г. Екатеринбург.	
Порошок азида натрия: Классификация «ч». Выпускается по ОСТ 84-1420-77. Содержание основного вещества – 98,71 мас. %. Примеси: влаги – 0,039 %, соды – 0,36 %, щелочи – 0,22 %, нерастворимых осадков – нет, бикарбонатов – нет, гидразина – 0,0017 %. NaN_3 кристаллизуется в виде белых гексагональных кристаллов. Точка плавления с разложением от 275 °С (в вакууме) до 330 °С (при атмосферном давлении). Плотность 1,846 г/см^3. Молекулярный вес 65,00. Содержание азота 64,63 %. Растворимость в воде 41,7 г на 100 мл растворителя при температуре 17 °С. Азид натрия является невзрывчатым веществом, но токсичным. Завод-изготовитель: ЗАО «Вектон», г. Санкт-Петербург.	

Азот газообразный: Сорт 1 (технический) и особой чистоты (ОСЧ): выпускается по ГОСТ 9293-74. Содержание основного вещества – 99,9 %. Содержание примесей: кислорода – 0,12 мас. %, паров воды – 0,10 г/м^3. Завод-изготовитель: ЗАО «Самарский карбидо-кислородный завод» (СаКиз), г. Самара.

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

Термопарная проволока: Выпускается по ТУ 48-1941-73. Вольфрам-рениевая проволока типа ВР 5/20. Диаметром 100 и 200 мкм. Завод-изготовитель: Завод-изготовитель: ОАО «Московский электроламповый завод» (МЭЛЗ), г. Москва.

2.4. Расчёт содержания компонентов исходных смесей и содержания азота в нитридных композициях

Расчет компонентов исходных шихт в системах СВС-Аз производился с учетом стехиометрического соотношения компонентов в системе. Для полного увязывания металлического натрия в процессе синтеза в нейтральное соединение – фторид натрия, необходимо брать количество окислителя (азота азида натрия) и связующего (галогена галоидной соли) в стехиометрическом соотношении.

На кафедре Самарского государственного технического университета «Материаловедение в машиностроении» была разработана программа «STechio», в которой проводился расчёт содержания компонентов исходных смесей. Программа содержит банк данных с физико-химическими свойствами различных элементов и позволяет рассчитывать массы компонентов исходных шихт СВС-Аз по стехиометрическим уравнениям химических реакций, включая расчет теоретического (стехиометрического) содержания азота в целевых продуктах, учитывая при этом чистоту исходных компонентов.

В таблицах 2.2-2.7 представлены результаты расчета теоретического содержания азота в нитридных композициях Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-TiN, AlN-BN, BN-TiN при различном соотношении фаз, рассчитанные по программе «STechio».

Таблица 2.3 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции Si_3N_4-AlN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
Si_3N_4-AlN	38,62
$2Si_3N_4$-AlN	39,19
$3Si_3N_4$-AlN	39,42
$4Si_3N_4$-AlN	39,54
Si_3N_4-2AlN	37,80
Si_3N_4-3AlN	37,23
Si_3N_4-4AlN	36,81

В таблицах П.2.1-2.11, П.3.1-3.7, П.4.1-4.11, П.5.1-5.11, П.6.1-6.8, П.7.1-7.11 приложений П.2-П.7 представлены результаты расчета исходных компонентов в системах для получения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, TiN-BN. За начальные условия во всех расчетах было принято то, что диаметр образца D = 3,0 см, относительная плотность шихты δ = 0,34, давление азота в реакторе во время синтеза P = 4,0 МПа.

Таблица 2.3 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции Si_3N_4-AlN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
Si_3N_4-AlN	38,62
2Si_3N_4-AlN	39,19
3Si_3N_4-AlN	39,42
4Si_3N_4-AlN	39,54
Si_3N_4-2AlN	37,80
Si_3N_4-3AlN	37,23
Si_3N_4-4AlN	36,81

Таблица 2.4 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции Si_3N_4-BN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
Si_3N_4-BN	42,36
2Si_3N_4-BN	41,25
3Si_3N_4-BN	40,83
4Si_3N_4-BN	40,62
Si_3N_4-2BN	44,15
Si_3N_4-3BN	45,53
Si_3N_4-4BN	46,62

Таблица 2.5 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции AlN-BN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
AlN-BN	42,42
2AlN-BN	39,25
3AlN-BN	37,84
4AlN-BN	37,04
AlN-2BN	46,15
AlN-3BN	48,28
AlN-4BN	49,65

Таблица 2.6 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции AlN-TiN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
AlN-TiN	27,22
2AlN-TiN	29,19
3AlN-TiN	30,29
4AlN-TiN	30,99
AlN-2TiN	25,49
AlN-3TiN	24,71
AlN-4TiN	24,26

Таблица 2.7 - Теоретическое содержание азота в нитридной композиции BN-TiN

Нитридная композиция	Содержание азота в композиции, мас. %
TiN-BN	32,23
2TiN-BN	28,23
3TiN-BN	26,59
4TiN-BN	25,69
TiN-2BN	37,54
TiN-3BN	40,91
TiN-4BN	43,24

Выводы

1. Определены методики проведения синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций, измерения температур и скоростей горения исследуемых систем.

2. Осуществлен подбор приборов и оборудования для синтеза порошковых микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN и их анализа.

3. Выбраны методики для изучения конечных продуктов, синтезированных по технологии СВС-Аз.

4. Составлены уравнения химических реакций для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций в режиме СВС-Аз из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия».

5. Определена номенклатура исходного сырья, из которого состоят системы для исследования возможности синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN по технологии СВС-Аз.

6. Произведен расчет содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Перед постановкой практического эксперимента необходимо рассчитать адиабатические температуры образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN, синтезируемых с использованием азида натрия и галоидных солей азотируемых элементов, изменение энтальпии в реакции, а также состав продуктов реакции, чтобы оценить возможность получения нитридных композиций из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия».

Согласно тепловой теории Я.Б.Зельдовича и Д.А.Франк-Каменецкого [377-379], 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 [85]. Эта теплота, разогревая зону реакции до высокой температуры, поддерживает распространение волны горения. С другой стороны, образование нитридов возможно только в том случае, если температура горения значительно меньше температуры разложения продукта или, по крайней мере, равна ей. Другими словами, диссоциация целевого нитрида при температуре горения должна быть мала. Сильная диссоциация при температуре горения снижает выход продукта, но применение неорганических азидов в реакции горения с металлами с целью получения нитридов примечательно тем, что приводит к сравнительно невысоким температурам горения и малой диссоциации продута реакции [103].

Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят, как правило, 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 $T_{ад}$:

$$\sum_{i=1}^{m}\left[H(T_0)\right]_i = \sum_{j}^{n}\left[H(T_{ad})\right], \qquad (3.1)$$

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

Энтальпию продуктов при адиабатической температуре горения можно записать в виде

$$\sum_{j=1}^{n}\left[H(T_{ad})\right]_j = \sum_{j=1}^{n}\left[H(T_0)\right]_j + \int_{T_0}^{T_{ad}}\sum_{j=1}^{n} c_j dT, \qquad (3.2)$$

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 $T_{ад}$, 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 (1) и (2) получим

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

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 $T_{ад}$. 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) получается

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

откуда

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

Оценки по формуле (3.5) полезны для предварительного решения о возможности получения конкретного продукта методом СВС, однако они дают большую погрешность, как правило, завышая значение температуры по сравнению с экспериментальными значениями. Ошибки вызваны, прежде всего, не учетом температурной зависимости теплоемкости и теплоты фазовых переходов [380]. 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 [85].

Компьютерная программа «Thermo» была разработана специалистами Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения 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 (эти параметры наиболее подходят для анализа реальных технологических процессов).

При термодинамических расчетах содержания равновесных продуктов, обозначения, в каком агрегатном состоянии будет находиться то или иное вещество в конечном продукте приводится справа от вещества (соединения) в скобках, например Si_3N_4 (т), N_2 (г), NaF (ж) и т.п. Это говорит о том, что по результатам теоретических термодинамических расчетов нитрид кремния в конечном продукте будет находиться в твердом агрегатном состоянии, азот в газообразном агрегатном состоянии, а фторид натрия в жидком агрегатном состоянии.

Знак минус перед цифровым значением величины энтальпии реакции показывает то, что при отрицательном изменении энтальпии тепловой эффект реакции положителен $Q = -\Delta H$. Таким образом, чем больше отрицательное значение энтальпии, тем большее количество теплоты выделяется в ходе взаимодействия исходных компонентов реакции в режиме горения.

3.1. Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-TiN

3.1.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-TiN в системе «галогенид кремния - галогенид титана - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров кремния или титана, в виде галоидных солей Na_2SiF_6, Na_2TiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$, K_2SiF_6, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-TiN (2.1)-(2.41) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.1 и П.8.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка 3.1 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1713 до 1705 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 77,89 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,12 моль), N_2 (г) (с 21,50 до

59,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

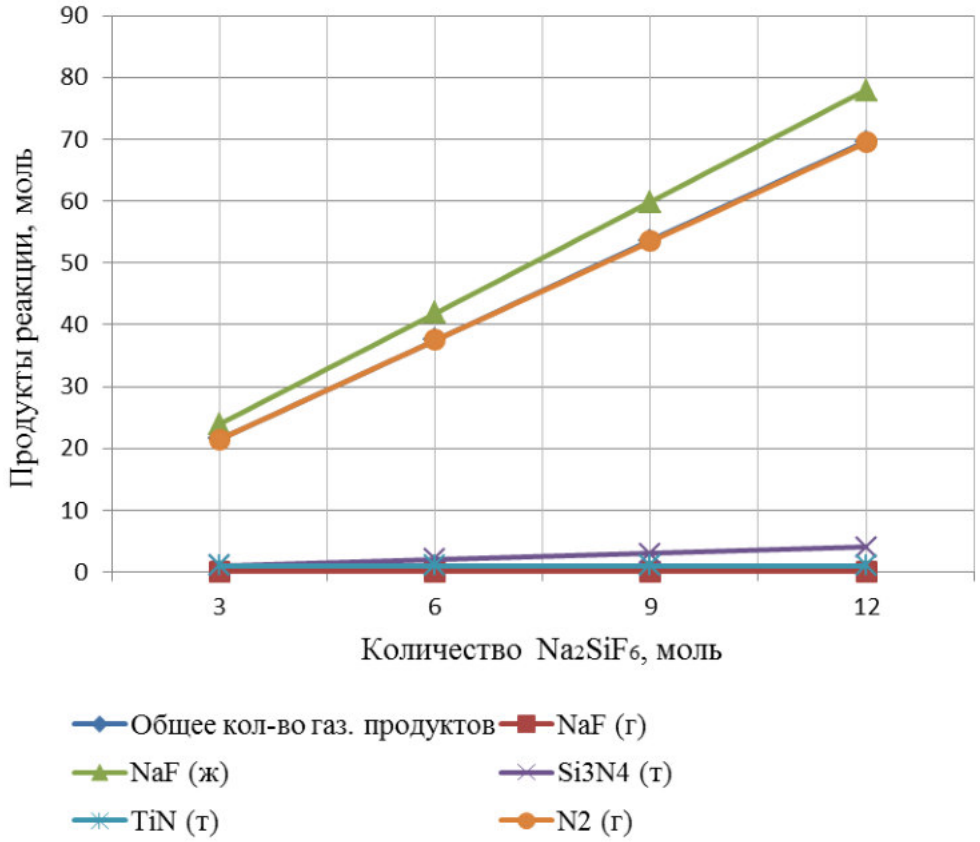


Рисунок 3.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

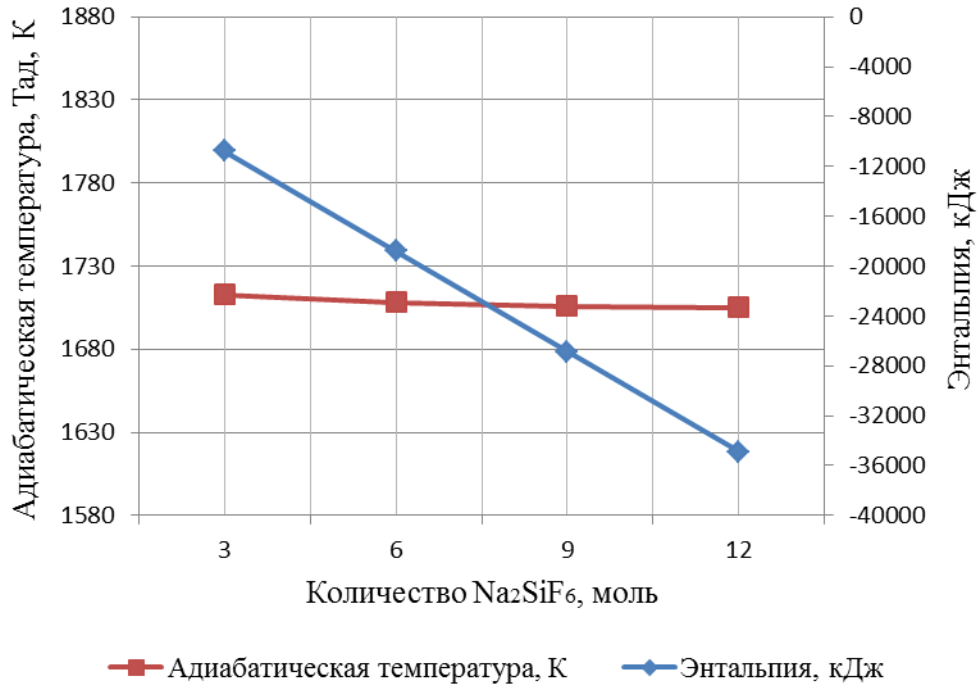


Рисунок 3.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной системе «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -10767 до -34915 кДж) (рисунок 3.2).

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка 3.3 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции на несколько градусов (с 1713 до 1728 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 41,92 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,08 моль), N_2 (г) (21,50 до 38,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -10767 до -18918 кДж) (рисунок 3.4).

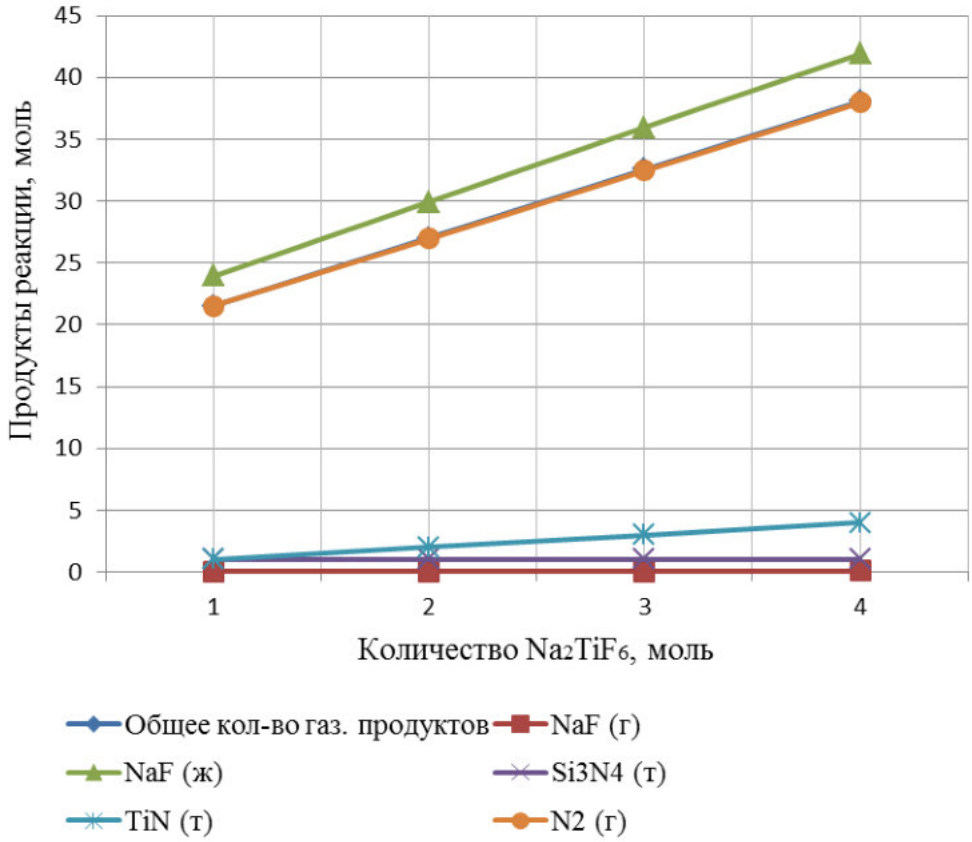


Рисунок 3.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8. таблицы П.8.1 и П.8.2.) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» галоидной соли

Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 18816-34915 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 13484-18918 кДж (рисунки 2 и 4). Поэтому при экспериментальном синтезе системы «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (рисунки 3.2 и 3.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

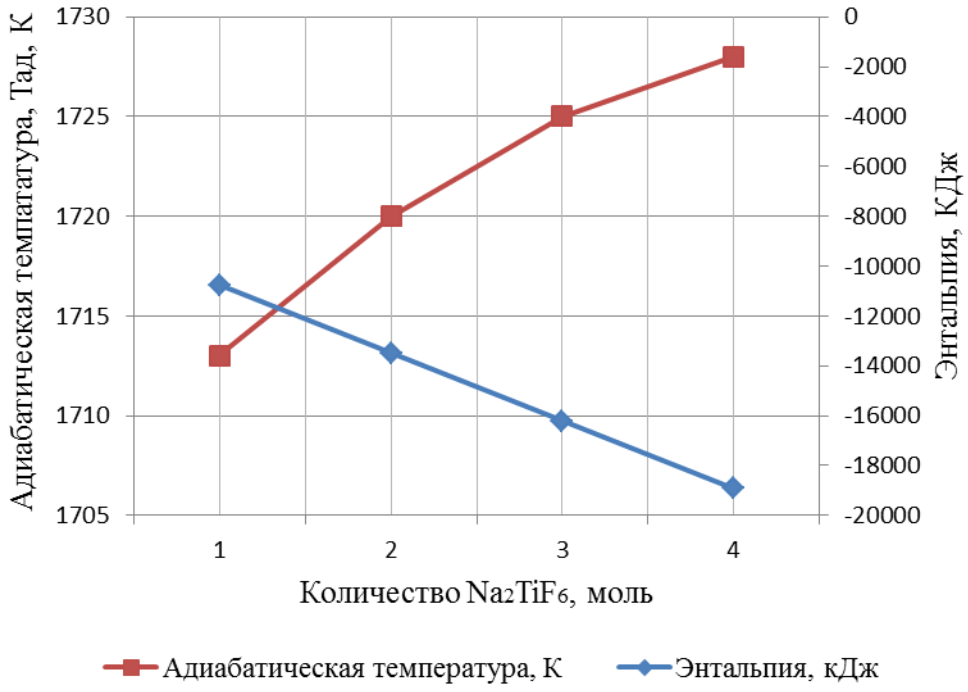


Рисунок 3.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.3 и П.8.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.14.1 и П.14.2 приложения П.14 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.14.1 приложения П.14 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1611 до 1606 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 77,89 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,11 моль), N_2 (г) (с 37,50 до 121,50 моль), H_2 (г) (с 16,00 до 52,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $x(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9725 до -31527 кДж) (приложение П.14, рисунок П.14.2).

На рисунках П.14.3 и П.14.4 приложения П.14 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.14.3 приложения П.14 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ системе «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции (с 1611 до 1622 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 41,93 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,07 моль), N_2 (г) (37,50 до 66,00 моль), H_2 (г) (16,00 до 28,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций (с -9725 до -17096 кДж) (приложение П.14, рисунок П.14.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.3 и П.8.4, приложение П.14, рисунки П.14.1-П.14.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 16992-31527 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 12182-17096 кДж (приложение П.14, рисунки П.14.2 и П.14.4). Поэтому при экспериментальном синтезе системы «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.14, рисунки П.14.2 и П.14.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование

Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.5 и П.8.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.15.1 и П.15.2 приложения П.15 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.15.2 приложения П.15 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции на несколько градусов (с 1680 до 1695 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 77,88 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,12 моль), N_2 (г) (с 25,50 до 73,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -10507 до -34655 кДж) (приложение П.15, рисунок П.15.1).

На рисунках П.15.3 и П.15.4 приложения П.15 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.15.3 приложения П.15 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» снижается адиабатическая температура реакции на несколько градусов (с 1680 до 1658 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 41,92 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,08 моль), N_2 (г) (25,50 до 54,00 моль), H_2 (г) (4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -10507 до -17879 кДж) (приложение П.15, рисунок П.15.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.5 и П.8.6, приложение П.15, рисунки П.15.1-П.15.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 18556-34655 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами

исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 12964-17879 кДж (приложение П.15, рисунки П.15.2 и П.15.4). Поэтому при экспериментальном синтезе систем «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1650 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.15, рисунки П.15.2 и П.15.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо х либо у в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.7 и П.8.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.16.1 и П.16.2 приложения П.16 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.16.1 приложения П.16 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1631 до 1611 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 77,89 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,11 моль), N_2 (г) (с 33,50 до 117,50 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $x(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9986 до -31788 кДж) (приложение П.16, рисунок П.16.2).

На рисунках П.16.3 и П.16.4 приложение П.16 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.16.3 приложение П.16 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции (с 1631 до 1673 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,96 до 41,92 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,08 моль), N_2 (г) (33,50 до

50,00 моль) Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9986 до -18139 кДж) (приложение П.16, рисунок П.16.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.7 и П.8.8, приложение П.16, рисунки П.16.1-П.16.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 17253-31788 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 12704-18139 кДж (приложение П.16, рисунки П.16.2 и П.16.4). Поэтому при экспериментальном синтезе систем «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.16, рисунки П.16.2 и П.16.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо х либо у в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.9 и П.8.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.17.1 и П.17.2 приложения П.17 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества K_2SiF_6.

Из рисунка П.17.1 приложения П.17 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 в системе «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается (с 1499 до 1443 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 18,00 до 54,00 моль), N_2 (г) (с 21,50 до 69,50 моль), KF (ж) (с 5,96 до 23,93 моль), KF (г) (с 0,04 до 0,07 моль).Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества K_2SiF_6 в исходной шихте «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11331 до -37168 кДж) (приложение П.17, рисунок П.17.2).

На рисунках П.17.3 и П.17.4 приложения П.17 представлены графические

зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.17.3 приложения П.17 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 1499 до 1601 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 18,00 до 35,98 моль), N_2 (г) (21,50 до 38,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте Na_2TiF_6 незначительно увеличивается количество NaF (г) (с 0 до 0,02 моль), KF (ж) (с 5,96 до 5,82 моль) и KF (г) (с 0,04 до 0,18 моль).

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11331 до -18483 кДж) (приложение П.17, рисунок П.17.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.9 и П.8.10, приложение П.17, рисунки П.17.1-П.17.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли K_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 19942-37168 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 14049-18483 кДж (приложение П.17, рисунки П.17.2 и П.17.4). Поэтому при экспериментальном синтезе систем «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством K_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1500 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.17, рисунки П.17.2 и П.17.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200°С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.11 и П.8.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.18.1 и П.18.2 приложения П.18 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества K_2SiF_6.

Из рисунка П.18.1 приложения П.18 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 в системе «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

адиабатическая температура реакции снижается (с 1486 до 1440 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 18,00 до 54,00 моль), N_2 (г) (с 25,50 до 73,50 моль), KF (ж) (с 5,95 до 23,92 моль), KF (г) (с 0,05 до 0,08 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно.

С увеличением количества K_2SiF_6 в исходной шихте «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11071 до -36908 кДж) (приложение П.18, рисунок П.18.2).

На рисунках П.18.3 и П.18.4 приложения П.18 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.18.3 приложения П.18 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции (с 1486 до 1554 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,99 до 35,97 моль), N_2 (г) (25,50 до 54,00 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте $(NH_4)_2TiF_6$ незначительно увеличивается количество NaF (г) (с 0,01 до 0,03 моль) и KF (г) (с 0,05 до 0,21 моль), но снижается количество KF (ж) (с 5,95 до 5,79 моль)

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11071 до -18444 кДж) (приложение П.18, рисунок П.18.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.11 и П.8.12, приложение П.18, рисунки П.18.1-П.18.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» галоидной соли K_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 19682-36908 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 13530-18444 кДж (приложение П.18, рисунки П.18.2 и П.18.4). Поэтому при экспериментальном синтезе систем «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством K_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1400-1500 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.18, рисунки П.18.2 и П.18.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

3.1.2. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-TiN в системах «кремний - галогенид титана – азид натрия» и «галогенид кремния – титан - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN из систем, состоящих из химического элемента (Si или Ti), азида натрия и прекурсоров кремния или титана, в виде галоидных солей Na_2SiF_6, Na_2TiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2TiF_6$, K_2SiF_6, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-TiN (2.42)-(2.75) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.13 и П.8.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.19.1 и П.19.2 приложения П.19 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.19.1 приложения П.19 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1836 до 1737 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,92 до 71,86 моль), NaF (г) (с 0,08 до 0,14 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 63,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8051 до -32195 кДж) (приложение П.19, рисунок П.19.2).

На рисунках П.19.3 и П.19.4 приложения П.19 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.19.3 приложения П.19 видно, что с увеличением количества титана Ti в системе «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 1836 до 2178 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,92 до 17,43 моль), NaF (г) (с 0,08 до 0,57 моль), но снижается количество N_2 (г) (с 15,55 до 14,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -8050 ±1 кДж (приложение П.19, рисунок П.19.4). Таким образом, из термодинамических

расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.8, таблица П.8.14) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.13 и П.8.14, приложение П.19, рисунки П.19.1-П.19.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 16100-32195 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту Ti (от 2 до 4 моль) – Q =8050±1 кДж (приложение П.19, рисунки П.19.2 и П.19.4). Поэтому из систем «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2100 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.19, рисунки П.19.2 и П.19.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.15 и П.8.16. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.20.1 и П.20.2 приложения П.20 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.20.1 приложения П.20 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ системе «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1702 до 1628 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,94 до 71,87 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,13 моль).N_2 (г) (с 27,50 до 111,50 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -7268 до -29073 кДж) (приложение П.20, рисунок П.20.2).

На рисунках П.20.3 и П.20.4 приложения П.20 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.20.3 приложения П.20 видно, что с увеличением количества титана системе «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 1702 до 1963 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,14 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество NaF (ж) (с 17,94 до 17,56 моль) и N_2 (г) (с 27,50 до 26,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -7270±2 кДж (приложение П.20, рисунок П.20.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.8, таблица П.8.16) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±2 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.15 и П.8.16, приложение П.20, рисунки П.20.1-П.20.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 16100-32195 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Ti (от 2 до 4 моль) – Q = 7270±2 кДж (приложение П.20, рисунки П.20.2 и П.20.4). Поэтому из систем «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-1900 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.20, рисунки П.20.2 и П.20.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.17 и П.8.18. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.21.1 и П.21.2 приложения П.21 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества K_2SiF_6.

Из рисунка П.21.1 приложения П.21 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 в системе «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3»

адиабатическая температура реакции снижается (с 1560 до 1454 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 12,00 до 48,00 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 63,50 моль), KF (ж) (с 5,95 до 24,00 моль), KF (г) (с 0,05 до 0,07 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества K_2SiF_6 в исходной шихте «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8614 до -34450 кДж) (приложение П.21, рисунок П.21.2).

На рисунках П.21.3 и П.21.4 приложения П.21 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.21.3 приложения П.21 видно, что с увеличением количества титана в системе «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$» повышается адиабатическая температура реакции (с 1560 до 1912 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,01 до 0,12 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Однако с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается количество продуктов реакции: NaF (ж) (с 11,99 до 11,88 моль) ,N_2 (г) (с 15,50 до 14,00 моль), KF (ж) (с 5,95 до 5,41 моль), KF (г) (с 0,05 до 0,59 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$» изменяется незначительно и составляет -8615±2 кДж (приложение П.21, рисунок П.21.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.8, таблица П.8.18) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±2 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.17 и П.8.18, приложение П.21, рисунки П.21.1-П.21.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$» галоидной соли K_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) выделяется большее количество тепла Q = 17227-34450 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту Ti (от 2 до 4 моль) – Q = 8615±2 кДж (приложение П.21, рисунки П.21.2 и П.21.4). Поэтому из систем «$x(NH_4)_2SiF_6$+yTi+$zNaN_3$» с повышенным количеством K_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xK_2SiF_6+yTi+$zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1500-1900 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.21, рисунки П.21.2 и П.21.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.19 и П.8.20. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.22.1 и П.22.2 приложения П.22 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.22.1 приложения П.22 видно, что с увеличением количества кремния Si (с 1 до 3 моль) в системе «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2454 до 2921 К), а при дальнейшем увеличении количества кремния в системе (с 3 до 4 моль) адиабатическая температура реакции снижается (с 2921 до 1765 К). Количество NaF (г) с увеличением кремния в системе с 1 до 2 моль увеличивается с 0,52 до 1,38 моль, а количество NaF (ж) уменьшается с 5,47 до 4,61 моль. Дальнейшее увеличение кремния в системе с 2 до 4 моль приводит к уменьшению NaF (г) (с 1,38 до 0,01 моль) и увеличению NaF (ж) (с 4,61 до 5,99 моль). А также увеличение кремния в исходной шихте приводит к появлению элементного Si (г) (с 0 до 3,75 моль) в конечном продукте и его количество увеличивается с увеличением кремния в исходной смеси, а соответственно количество Si_3N_4 (т) в конечном продукте уменьшается (с 1,00 до 2,75 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Количество газообразного азота N_2 (г) с увеличением в исходной шихте Si уменьшается (с 3,50 до 0,05 моль). Термодинамические расчеты системы «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3», с разным количеством кремния в исходной смеси, также показывают, что в конечном теоретическом продукте присутствует небольшое количество натрия Na (г) (~ 0,01 моль) и фтора F (г) (~ 0,01 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -2717±1 кДж (приложение П.22, рисунок П.22.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.8, таблица П.8.19) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.22.3 и П.22.4 приложения П.22 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.22.3 приложения П.22 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2454 до 1968 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 5,47 до 23,76 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 20,00 моль). Количество нитрида

кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 0,52 до 0,24 моль).

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2717 до -10869 кДж) (приложение П.22, рисунок П.22.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.19 и П.8.20, приложение П.22, рисунки П.22.1-П.22.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» кремния (от 6 до 12 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2717±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 5435-10869 кДж (приложение П.22, рисунки П.22.2 и П.22.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1700-2400 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.22, рисунки П.22.2 и П.22.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.8. в таблицах П.8.21 и П.8.22. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.23.1 и П.23.2 приложения П.23 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.23.1 приложения П.23 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается (с 2180 до 2799 К) и увеличивается количество NaF (г) (с 0,47 до 4,11 моль). Однако с увеличением в исходной системе Si снижается количество продуктов реакции: NaF (ж) (с 5,52 до 1,88 моль), N_2 (г) (с 7,50 до 1,75 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 3,96 моль). А также увеличение кремния в исходной шихте приводит к появлению элементного Si (г) (с 0 до 0,37 моль) в конечном продукте и его количество увеличивается с увеличением кремния в исходной смеси, а соответственно количество Si_3N_4 (т) в конечном продукте уменьшается (с 1,00 до 3,88 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Термодинамические расчеты системы

«xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», с разным количеством кремния в исходной смеси, также показывают, что в конечном теоретическом продукте присутствует небольшое количество натрия Na (г) (~ 0,01 моль), фтора F (г) (~ 0,02 моль) и водорода H (г) (от 0,03 до 0,08 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -2457±1 кДж (приложение П.23, рисунок П.23.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.8, таблица П.8.21) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.23.3 и П.23.4 приложения П.23 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.23.3 приложения П.23 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2180 до 1799 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,52 до 23,81 моль), N_2 (г) (с 7,50 до 36,00 моль), H_2 (г) (с 4,50 до 16,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,47 до 0,19 моль).

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2457 до -9833 кДж) (приложение П.23, рисунок П.23.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.8, таблицы П.8.21 и П.8.22, приложение П.23, рисунки П.23.1-П.23.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» кремния (от 6 до 12 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2717±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 4913-9833 кДж (приложение П.23, рисунки П.23.2 и П.23.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2100 К) достаточны для получения Si_3N_4 и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.23, рисунки П.23.2 и П.23.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4 и TiN.

3.2.Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-AlN

3.2.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-AlN в системе «галогенид алюминия - галогенид кремния - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-AlN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров кремния или алюминия, в виде галоидных солей Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, AlF_3, Na_3AlF_6 проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381-383, 480]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-AlN (2.76)-(2.95) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.1 и П.9.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.24.1 и П.24.2 приложения П.24 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.24.1 приложения П.24 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1698 до 1693 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 29,95 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,05 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 32,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9496 до -13837 кДж) (приложение П.25, рисунок П.24.2).

На рисунках П.24.3 и П.24.4 приложения П.24 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.24.3 приложения П.24 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1698 до 1701 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 74,89 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,11 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 68,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9496 до -33646 кДж) (приложение П.24, рисунок П.24.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.1 и П.9.2, приложение П.24, рисунки П.24.1-П.24.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 10943-13837 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 17546-33646 кДж (приложение П.24, рисунки П.24.2 и П.24.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.24, рисунки П.24.2 и П.24.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.3 и П.9.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.25.1 и П.25.2 приложения П.25 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.25.1 приложения П.25 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1613 до 1632 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 29,95 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,05 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 44,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8714 до -13053 кДж) (приложение П.25, рисунок П.25.2).

На рисунках П.25.3 и П.25.4 приложения П.25 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.25.3 приложения П.25 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1613 до 1605 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 74,90 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,10 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 116,00 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8714 до -30518 кДж) (приложение П.25, рисунок П.25.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.3 и П.9.4, приложение П.25, рисунки П.25.1-П.25.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 10161-13053 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 15982-30518 кДж (приложение П.25, рисунки П.25.2 и П.25.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.25, рисунки П.25.2 и П.25.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от увеличения либо х либо у в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.5 и П.9.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.26.1 и П.26.2 приложения П.26 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.26.1 приложения П.26 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается (с 1562 до 1371 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,99 до 42,00 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 32,00 моль), а количество NaF (г) (с 0 до 0,01 моль) незначительно уменьшается. Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11225 до -20754 кДж) (приложение П.26, рисунок П.26.2).

На рисунках П.26.3 и П.26.3 приложения П.26 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.26.3 приложения П.26 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается (с 1592 до 1660 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 23,99 до 77,93 моль), NaF (г) (с 0,01 до 0,07 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 68,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -11225 до -35372 кДж) (приложение П.26, рисунок П.26.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.5 и П.9.6, приложение П.26, рисунки П.26.1-П.26.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 14401-20754 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 19274-35372 кДж (приложение П.26, рисунки П.26.2 и П.26.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1300-1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.26, рисунки П.26.2 и П.26.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

3.2.2. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-AlN в системах «галогенид алюминия – кремний - азид натрия» и «алюминий - галогенид кремния – азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-AlN из систем, состоящих из элемента (Al или Si), азида натрия и прекурсоров алюминия или кремния, в виде галоидных солей Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, AlF_3, Na_3AlF_6, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций

СВС [381-383]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-AlN (2.96)-(2.123) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.7 и П.9.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+ySi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.27.1 и П.27.2 приложения П.27 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.27.1 приложения П.27 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2669 до 2040 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,24 до 11,74 моль), N_2 (г) (с 2,01 до 14,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. С увеличением в исходной шихте количества AlF_3 в конечном продукте снижается количество фторида натрия NaF (г) (с 0,76 до 0,26 моль). Также при количестве 1 моль AlF_3 в исходной системе в конечном продукте появляется фаза кремния Si (г) (0,01 моль), которая при дальнейшем увеличении количества молей AlF_3 исчезает.

С увеличением количества AlF_3 в исходной шихте «xAlF_3+ySi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1446 до -5786 кДж) (приложение П.27, рисунок П.27.2).

На рисунках П.27.3 и П.27.4 приложения П.27 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.27.3 приложения П.27 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «xAlF_3+ySi+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 2669 до 3476 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 0,99 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,76 до 2,94 моль). А также с увеличением количества моль кремния в исходной шихте (от 3 до 6 моль) увеличивается количество Si (г) (с 0,01 до 0,33 моль) в конечном продукте. При дальнейшем увеличении кремния в исходном шихте (с 6 до 12 моль) количество кремния в конечном продукте уменьшается Si (г) (с 0,33 до 0,01 моль). А также с увеличением в исходной шихте количества Si снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 2,24 до 0 моль) и азота N_2 (г) (с 2,01 до 0 моль). Количество нитрида алюминия во всех рассчитанных системах, кроме системы с 6 молями кремния в исходном составе, равно 1 моль. В конечном продукте кроме AlN (ж) (0,95 моль) присутствует фаза Al (г) (0,05 моль), а в системе с 3 молями кремния в исходной системе нитрид алюминия находится только твердом состоянии AlN (т) (1,00 моль). Из термодинамических расчетов видно, что при увеличении

количества молей кремния (больше 6 моль) в исходной шихте в конечном продукте образуются фазы Na (г) (с 0,01 до 0,030 моль), F (г) (с 0,01 до 0,06 моль), N (г) (с 0 до 0,02 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xAlF_3+ySi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1446 ±1 кДж (приложение П.27, рисунок П.27.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.9, таблица П.9.8) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.7 и П.9.8, приложение П.27, рисунки П.27.1-П.27.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAlF_3+ySi+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 1446-5786 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту кремния (от 9 до 12 моль) – Q = 1446±1 кДж (приложение П.27, рисунки П.27.2 и П.27.4). Поэтому из систем «xAlF_3+ySi+zNaN_3» с повышенным количеством AlF_3 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+ySi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 2000-3400 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.27, рисунки П.27.2 и П.27.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.9 и П.9.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.28.1 и П.28.2 приложения П.28 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.28.1 приложения П.28 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2095 до 1385 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,95 до 24,00 моль), N_2 (г) (с 2,00 до 14,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества AlF_3 снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,05 до 0 моль).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной шихте «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3177 до -12705 кДж) (приложение П.28, рисунок П.28.2).

На рисунках П.28.3 и П.28.4 приложения П.28 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.28.3 приложения П.28 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 2095 до 3181 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,05 до 1,05 моль). Количество нитрида алюминия во всех рассчитанных системах равно 1 моль, однако в системе с 3 молями кремния в исходной системе нитрид алюминия находится только в твердом состоянии AlN (т) (1,00 моль) и при увеличении кремния в исходной шихте (с 6 до 12 моль) в конечном продукте присутствует только AlN (ж) (1,00 моль). Также с увеличением в исходной системе количества Si снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 5,95 до 4,94 моль) и азота N_2 (г) (с 2,00 до 0 моль). Из термодинамических расчетов видно, что при увеличении количества молей кремния (больше 9 моль) в исходной шихте в конечном продукте образуются фазы Na (г) (0,01 моль) и F (г) (с 0,01 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -3176 ±1 кДж (приложение П.28, рисунок П.28.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.9, таблица П.9.10) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.9 и П.9.10, приложение П.28, рисунки П.28.1-П.28.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 6353-12705 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту кремния (от 9 до 12 моль) – Q = 3176±1 кДж (приложение П.28, рисунки П.28.2 и П.28.4). Поэтому из систем «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1300-3100 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.28, рисунки П.28.2 и П.28.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN,

а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.11 и П.9.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.29.1 и П.29.2 приложения П.29 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.29.1 приложения П.29 видно, что с увеличением количества алюминия Al в системе «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1833 до 2167 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,07 до 0,54 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Al снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 17,93 до 17,46 моль), азота N_2 (г) (с 15,50 до 14,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в исходной шихте «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -8049±1 кДж (приложение П.29, рисунок П.29.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.9, таблица П.9.11) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.29.3 и П.29.4 приложения П.29 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.29.3 приложения П.29 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1833 до 1735 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,93 до 71,86 моль), NaF (г) (с 0,07 до 0,14 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 63,50 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной системе «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8049 до -32200 кДж) (приложение П.29, рисунок П.29.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.11 и П.9.12, приложение П.29, рисунки П.29.1-П.29.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 8049±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту

галоидной соли Na_2SiF_6 (от 9 до 12 моль) – Q = 16099-32200 кДж (приложение П.29, рисунки П.29.2 и П.29.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-2100 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.29, рисунки П.29.2 и П.29.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.9. в таблицах П.9.13 и П.9.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.30.1 и П.30.2 приложения П.30 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.30.1 приложения П.30 видно, что с увеличением количества алюминия Al в системе «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1698 до 1952 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,41 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно. А также с увеличением в исходной шихте количества Al снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 17,94 до 17,59 моль), азота N_2 (г) (с 27,50 до 26,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в исходной шихте «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -7268±1 кДж (приложение П.30, рисунок П.30.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.9, таблица П.9.13) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.30.3 и П.30.3 приложения П.30 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.30.3 приложения П.30 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1698 до 1627 К) и

увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,94 до 71,87 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,13 моль), N_2 (г) (с 27,50 до 111,50 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной системе «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -7269 до -29070 кДж) (приложение П.30, рисунок П.30.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.9, таблицы П.9.13 и П.9.14, приложение П.30, рисунки П.30.1-П.30.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 7268±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 14544-29070 кДж (приложение П.30, рисунки П.30.2 и П.30.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1900 К) достаточны для получения Si_3N_4 и AlN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.30, рисунки П.30.2 и П.30.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование Si_3N_4 происходит при температуре 1200 °С.

3.3.Термодинамический анализ нитридной композиции Si_3N_4-BN

3.3.1. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-BN в системе «галогенид бора - галогенид кремния - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-BN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров кремния и бора, в виде галоидных солей $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382, 384, 385]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-BN (2.124)-(2.165) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.1 и П.10.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.31.1. и П.31.2 приложения П.31 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в

реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.31.1 приложения П.31 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе ««xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1608 до 1639 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 29,95 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,05 моль), KF (ж) (с 0,78 до 3,65 моль), KF (г) (с 0,22 до 0,35 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 44,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9091 до -14547 кДж) (приложение П.31, рисунок П.31.2).

На рисунках П.31.3. и П.31.4 приложения П.31 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.31.3 приложения П.31 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1608 до 1597 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 74,90 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,10 моль), KF (г) (с 0,22 до 0,73 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 116,00 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль), а количество фторида калия KF (ж) (с 0,78 до 0,27 моль) уменьшается. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9091 до -30883 кДж) (приложение П.31, рисунок П.31.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.1 и П.10.2, приложение П.31, рисунки П.31.1-П.31.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 10914-14547 кДж , чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 16357-30883 кДж (приложение П.31, рисунки П.31.2 и П.31.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.31, рисунки П.31.2 и П.31.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже

при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.3 и П.10.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.32.1. и П.32.2 приложения П.32 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.32.1 приложения П.32 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1691 до 1697 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 29,95 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,05 моль), KF (ж) (с 0,81 до 3,68 моль), KF (г) (с 0,19 до 0,32 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 32,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9873 до -15335 кДж) (приложение П.32, рисунок П.32.2).

На рисунках П.32.3 и П.32.4 приложения П.32 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.32.3 приложения П.32 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1691 до 1689 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 20,97 до 74,90 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,10 моль), KF (г) (с 0,19 до 0,64 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 68,00 моль), а количество фторида калия KF (ж) (с 0,81 до 0,36 моль) уменьшается. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9873 до -34029 кДж) (приложение П.32, рисунок П.32.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.3 и П.10.4, приложение П.32, рисунки П.32.1-П.32.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 11694-15335 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 17925-34029 кДж (приложение П.32, рисунки П.32.2 и П.32.4), которое идет на более

глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.32, рисунки П.32.2 и П.32.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо х либо у в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.5 и П.10.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.33.1 и П.33.2 приложения П.33 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.33.1 приложения П.33 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1659 до 1747 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,95 до 33,83 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,17 моль), N_2 (г) (с 34,00 до 52,00 моль), H_2 (г) (с 14,00 до 20,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8789 до -13347 кДж) (приложение П.33, рисунок П.33.2).

На рисунках П.33.3 и П.33.4 приложения П.33 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.33.3 приложения П.33 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1659 до 1619 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,95 до 75,88 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,12 моль), N_2 (г) (с 34,00 до 118,00 моль), H_2 (г) (с 14,00 до 50,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8789 до -30592 кДж) (приложение П.33, рисунок П.33.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.5 и П.10.6, приложение П.33, рисунки П.33.1-П.33.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 10308-13347 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 16057-30592 кДж (приложение П.33, рисунки П.33.2 и П.33.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1700 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.33, рисунки П.33.2 и П.33.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.7 и П.10.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.34.1 и П.34.2 приложения П.34 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.34.1 приложения П.34 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1752 до 1816 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,94 до 33,80 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,20 моль), N_2 (г) (с 22,00 до 40,00 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9569 до -14133 кДж) (приложение П.34, рисунок П.34.2).

На рисунках П.34.3 и П.34.4 приложения П.34 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в

реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.34.3 приложения П.34 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1752 до 1717 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,94 до 75,87 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,13 моль), N_2 (г) (с 22,00 до 70,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 2 моль соответственно.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -17617 до -33716 кДж) (приложение П.34, рисунок П.34.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.7 и П.10.8, приложение П.34, рисунки П.34.1-П.34.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 11091-14133 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 17617-33716 кДж (приложение П.34, рисунки П.34.2 и П.34.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций ««xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-1800 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.34, рисунки П.34.2 и П.34.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.9 и П.10.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.35.1 и П.35.2 приложения П.35 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.35.1 приложения П.35 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1632 до 1685 К) и

увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,96 до 33,92 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,08 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 44,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9050 до -14394 кДж) (приложение П.35, рисунок П.35.2).

На рисунках П.35.3 и П.35.4 приложения П.35 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.35.3 приложения П.35 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе ««x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1632 до 1611 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,96 до 75,89 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,11 моль), N_2 (г) (с 32,00 до 116,00 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9050 до -30852 кДж) (приложение П.35, рисунок П.35.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.9 и П.10.10, приложение П.35, рисунки П.35.1-П.35.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 10831-14394 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 16317-30852 кДж (приложение П.35, рисунки П.35.2 и П.35.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.35, рисунки П.35.2 и П.35.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.11 и П.10.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» проводились с учетом

давления газа 4 МПа.

На рисунках П.36.1 и П.36.2 приложения П.36 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.36.1 приложения П.36 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1722 до 1753 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,96 до 33,92 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,08 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 32,00 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9830 до -15175 кДж) (приложение П.36, рисунок П.36.2).

На рисунках П.36.3 и П.36.4 приложения П.36 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.36.3 приложения П.36 видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1722 до 1708 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 21,96 до 75,89 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,11 моль), N_2 (г) (с 20,00 до 68,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной шихте «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -9830 до -33978 кДж) (приложение П.36, рисунок П.36.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.11 и П.10.12, приложение П.36, рисунки П.36.1-П.36.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 11611-15175 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 17880-33978 кДж (приложение П.36, рисунки П.36.2 и П.36.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.36, рисунки П.36.2 и П.36.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже

при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

3.3.2. Термодинамический анализ возможности синтеза в системах «галогенид бора – кремний – азид натрия» и «бор - галогенид кремния – азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции Si_3N_4-BN из систем, состоящих из элемента (Si или B), азида натрия и прекурсоров кремния и бора, в виде галоидных солей $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382, 384, 385]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции Si_3N_4-BN (2.166)-(2.200) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.13 и П.10.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.37.1 и П.37.2 приложения П.37 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.37.1 приложения П.37 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается (с 2668 до 2102 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 3,24 до 15,62 моль), N_2 (г) (с 2,01 до 14,00 моль). А также в исходной шихте «$NaBF_4+3Si+3NaN_3$» с 1 молем $NaBF_4$ в системе в конечном продукте появляется элементный Si (г) = 0,01 моль. Количество газообразного фторида натрия NaF (г) с увеличением в исходной шихте $NaBF_4$ уменьшается (с 0,75 до 0,38 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1781 до -7125 кДж) (приложение П.37, рисунок П.37.2).

На рисунках П.37.3 и П.37.4 приложения П.37 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.37.3 приложения П.37 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 2668 до 3284 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,75 до 3,95 моль). А также в исходной шихте «$NaBF_4+3Si+3NaN_3$» с 1 молем $NaBF_4$ в

системе в конечном продукте присутствует элементный кремний Si (г) = 0,01 моль и азот N_2 (г) = 2,01 моль. При дальнейшем увеличении галоидной соли $NaBF_4$ в системе фазы кремния Si (г) и азота N_2 (г) в конечном продукте отсутствуют. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Количество жидкофазного фторида натрия с увеличением в исходной шихте кремния уменьшается NaF (ж) (с 3,24 до 0 моль). Термодинамические расчеты системы «$xNaBF_4$+ySi+$zNaN_3$» с разным количеством кремния в исходной смеси, также показывают, что в конечном теоретическом продукте присутствует небольшое количество химических элементов, которые увеличиваются с увеличением количества кремния в исходной системе: Na (г) (с 0 до 0,05 моль) и F (г) (с 0 до 0,05 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «$NaBF_4$+3Si+$3NaN_3$» изменяется незначительно и составляет -1781±1 кДж (приложение П.37, рисунок П.37.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.10, таблица П.10.14) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.13 и П.10.14, приложение П.37, рисунки П.37.1-П.37.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$NaBF_4$+3Si+$3NaN_3$» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3563-7125 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту кремния (от 6 до 12 моль) – Q = 1781±1 кДж (приложение П.37, рисунки П.37.2 и П.37.4). Поэтому из систем «$xNaBF_4$+ySi+$zNaN_3$» с повышенным количеством $NaBF_4$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xNaBF_4$+ySi+$zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 2100-3200 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.37, рисунки П.37.2 и П.37.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xKBF_4$+ySi+$zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.15 и П.10.16. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xKBF_4$+ySi+$zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.38.1 и П.38.2 приложения П.38 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4$+ySi+$zNaN_3$», а также зависимость адиабатической

температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.38.1 приложения П.38 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xKBF_4+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2446 до 1970 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,56 до 11,82 моль), KF (ж) (с 0 до 3,17 моль), N_2 (г) (с 2,00 до 14,00 моль). С увеличением в исходной шихте KBF_4 уменьшается количество газообразного фторида натрия NaF (г) (с 0,44 до 0,18 моль) и фторида калия KF (г) (с 1,00 до 0,83 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xKBF_4+ySi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1819 до -7281 кДж) (приложение П.38, рисунок П.38.2).

На рисунках П.38.3 и П.38.4 приложения П.38 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.38.3 приложения П.38 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «xKBF_4+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2446 до 3280 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,44 до 2,96 моль). А также в исходной шихте «KBF_4+3Si+3NaN_3» с 1 молем KBF_4 в системе в конечном продукте присутствует азот N_2 (г) = 2,00 моль. При дальнейшем увеличении галоидной соли в системе азот N_2 (г) в конечном продукте отсутствует. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Количество жидкофазного фторида натрия с увеличением в исходной шихте кремния уменьшается NaF (ж) (с 2,56 до 0 моль). Термодинамические расчеты системы «xKBF_4+ySi+zNaN_3» с разным количеством кремния в исходной смеси, также показывают, что в конечном теоретическом продукте присутствует небольшое количество химических элементов, которые увеличиваются с увеличением количества кремния в системе: Na (г) (с 0 до 0,04 моль) и F (г) (с 0 до 0,04 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xKBF_4+ySi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1820±1 кДж (приложение П.38, рисунок П.38.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.10, таблица П.10.16) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.15 и П.10.16, приложение П.38, рисунки П.38.1-П.38.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+ySi+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3642-7281 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при

добавлении в исходную шихту кремния (от 6 до 12 моль) – Q = 1820±1 кДж (приложение П.38, рисунки П.38.2 и П.38.4). Поэтому из систем «xKBF_4+ySi+zNaN_3» с повышенным количеством KBF_4 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+ySi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1900-3200 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.38, рисунки П.38.2 и П.38.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.17 и П.10.18. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.39.1 и П.39.2 приложения П.39 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.39.1 приложения П.39 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2503 до 2110 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,88 до 15,16 моль), N_2 (г) (с 4,00 до 22,00 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль). Количество газообразного фторида натрия NaF (г) с увеличением в исходной шихте NH_4BF_4 уменьшается (с 1,11 до 0,84 моль). Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 0,01 моль соответственно.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1519 до -6078 кДж) (приложение П.39, рисунок П.39.2).

На рисунках П.3.107 и П.3.108 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Si.

Из рисунка П.39.3 и П.39.4 приложения П.39 видно, что с увеличением количества кремния Si в системе «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2503 до 3292 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 1,11 до 3,92 моль). А также в исходной шихте «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» с 1 молем NH_4BF_4 в системе в конечном продукте присутствует азот N_2 (г) = 2,00 моль. При дальнейшем увеличении галоидной соли в системе азот N_2 (г) в конечном

продукте отсутствует. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. С увеличением в исходной шихте кремния количество фторида натрия NaF (ж) (с 2,88 до 0 моль), азота N_2 (г) (с 4,00 до 0 моль), водорода H_2 (г) (с 2,00 до 1,90 моль) и кремния Si (г) (с 0,12 до 0,01 моль) уменьшается. Причем, фаза кремния присутствует только в конечных продуктах, полученных из системы «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» с 6 и 12 молями кремния в исходном составе. Термодинамические расчеты системы «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» с разным количеством кремния в исходной смеси, также показывают, что в конечном теоретическом продукте присутствует небольшое количество химических элементов, которые увеличиваются с увеличением количества кремния в системе: Na (г) (с 0 до 0,06 моль), F (г) (с 0 до 0,06 моль) и H (г) (с 0,01 до 0,19 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Si в исходной шихте «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1520±1 кДж (приложение П.39, рисунок П.39.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.10, таблица П.10.18) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества кремния в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.17 и П.10.18, приложение П.39, рисунки П.39.1-П.39.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3040-6078 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту кремния (от 6 до 12 моль) – Q = 1520±1 кДж (приложение П.39, рисунки П.39.2 и П.39.4). Поэтому из систем «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» с повышенным количеством NH_4BF_4 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 2100-3200 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.39, рисунки П.39.2 и П.39.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.19 и П.10.20. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.40.1 и П.40.2 приложения П.40 представлены графические

зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.40.1 приложения П.40 видно, что с увеличением количества бора в системе «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1803 до 2075 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,32 моль). С увеличением в исходной шихте бора количество фторида натрия NaF (ж) (с 17,94 до 17,68 моль) и азота N_2 (г) (с 15,50 до 14,00 моль) уменьшается. Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -8050±1 кДж (приложение П.40, рисунок П.40.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит бор (приложении П.10, таблица П.10.19) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.40.3 и П.40.4 приложения П.40 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2SiF_6.

Из рисунка П.40.3 приложения П.40 видно, что с увеличением количества кремния гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в системе «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1803 до 1728 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,94 до 71,87 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,13 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 63,50 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2SiF_6 в исходной системе «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -8051 до -32195 кДж) (приложение П.40, рисунок П.40.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.10, таблицы П.10.19 и П.10.20, приложение П.40, рисунки П.40.1-П.40.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» бора (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 8050±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) – Q = 16099-32195 кДж (приложение П.40, рисунки П.40.2 и П.40.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2SiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-2000 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные

термодинамического расчета (приложение П.40, рисунки П.40.2 и П.40.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.10. в таблицах П.10.21 и П.10.22. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.41.1 и П.41.2 приложения П.41 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.41.1. приложения П.41 видно, что с увеличением количества бора в системе «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1677 до 1881 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,25 моль). С увеличением в исходной шихте бора количество фторида натрия NaF (ж) (с 17,95 до 17,75 моль) и азота N_2 (г) (с 27,50 до 26,00 моль) уменьшается. Количество нитрида кремния Si_3N_4 (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 12 моль соответственно.

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -7270±2 кДж (приложение П.41, рисунок П.41.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит бор (приложение П.10, таблица П.10.21) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.41.3 и П.41.4 приложения П.41 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2SiF_6$.

Из рисунка П.41.3 приложения П.41 видно, что с увеличением количества кремния гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в системе «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1677 до 1622 К) и увеличивается количество продуктов реакции: Si_3N_4 (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 17,95 до 71,88 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,12 моль), N_2 (г) (с 27,50 до 111,50 моль), H_2 (г) (с 12,00 до 48,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной системе «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -7269 до -29072 кДж) (приложение П.41, рисунок П.41.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций

(приложение П.10, таблицы П.10.21 и П.10.22, приложение П.41, рисунки П.41.1-П.41.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» бора (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 7270±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) – Q = 14537-29072 кДж (приложение П.41, рисунки П.41.2 и П.41.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2SiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1800 К) достаточны для получения Si_3N_4 и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.41, рисунки П.41.2 и П.41.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование Si_3N_4, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

3.4. Термодинамический анализ нитридной композиции AlN-BN

3.4.1. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-BN в системе «галогенид алюминия - галогенид бора - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции AlN-BN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров алюминия и бора, в виде галоидных солей AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции AlN-BN (2.201)-(2.242) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.1 и П.11.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.42.1 и П.42.2 приложения П.42 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.42.1 приложения П.42 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1852 до 1750 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,95 до 14,95 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,05 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль), KF (г) (с 0,23 до

0,29 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» количества AlF_3 незначительно снижается в конечном продукте количество фторида калия KF (ж) (с 0,77 до 0,71 моль).

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3090 до -7429 кДж) (приложение П.42, рисунок П.42.2).

На рисунках П.42.3 и П.42.4 приложения П.42 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.42.3 приложения П.42 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 1852 до 1937 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,95 до 14,79 моль), NaF (г) (с 0,23 до 0,98 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль), KF (ж) (с 0,77 до 3,02 моль), KF (г) (с 0,23 до 0,29 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3090 до -8021 кДж) (приложение П.42, рисунок П.42.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11. таблицы П.11.1 и П.11.2, приложение П.42, рисунки П.42.1-П.42.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» галоидных солей AlF_3 (от 2 до 4 моль) или KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большое примерно одинаковое количество тепла Q = 4536-7429кДж (при увеличении AlF_3 в смеси) и Q = 4734-8021 кДж (при увеличении KBF_4 в смеси) достаточное для того, чтобы получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций (приложение П.42, рисунки П.42.2. и П.42.4).

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-1900 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.42, рисунки П.42.2. и П.42.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» » от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.3 и П.11.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.43.1 и П.43.2 приложения П.43 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в

реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.43.1 приложения П.43 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1819 до 1745 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,95 до 15,94 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,06 моль), N_2 (г) (с 10,00 до 22,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 2 моль соответственно.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2968 до -7303 кДж) (приложение П.43, рисунок П.43.2).

На рисунках П.43.3 и П.43.4 приложения П.43 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.43.3 приложения П.43 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» повышается адиабатическая температура реакции (с 1819 до 1876 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,95 до 18,77 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,23 моль), N_2 (г) (с 10,00 до 28,00 моль) и H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2968 до -7524 кДж) (приложение П.43, рисунок П.43.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11. таблицы П.11.3 и П.11.4, приложение П.43, рисунки П.43.1-П.43.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» галоидных солей AlF_3 (от 2 до 4 моль) или NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большое примерно одинаковое количество тепла Q = 4413-7303 кДж (при увеличении AlF_3 в смеси) и Q = 4485-7524 кДж (при увеличении NH_4BF_4 в смеси) достаточное для того, чтобы получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций (приложение П.43, рисунки П.43.2 и П.43.4).

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-1800 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.43, рисунки П.43.2 и П.43.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании

программы «Thermo», системы «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.5 и П.11.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.44.1 и П.44.2 приложения П.44 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.44.1 приложения П.44 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1749 до 1710 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,98 до 15,97 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,03 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3228 до -7569 кДж) (приложение П.44, рисунок П.44.2).

На рисунках П.44.3 и П.44.4 приложения П.44 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.44.3 приложения П.44 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1749 до 1785 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,98 до 18,94 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,06 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3228 до -8571 кДж) (приложение П.44, рисунок П.44.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.5 и П.11.6, приложение П.44, рисунки П.44.1-П.44.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» галоидных солей AlF_3 (от 2 до 4 моль) или $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется большое примерно одинаковое количество тепла Q = 4675-7569 кДж (при увеличении AlF_3 в смеси) и Q = 5009-8571 (при увеличении $NaBF_4$ в смеси) достаточное для того, чтобы получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций (приложение П.44, рисунки П.44.2 и П.44.4).

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.44, рисунки П.44.2 и П.44.4), а

также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.7 и П.11.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.45.1 и П.45.2 приложения П.45 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.45.1 приложения П.45 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1532 до 1147 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 33,50 моль). Количество нитрида бора BN (т) и калия К (г) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 увеличивается количество Na (г) (с 2,00 до 8,00 моль), NaF (т) (с 7,39 до 28,00 моль) и снижается количество NaF (ж) (с 9,00 до 8,59 моль), KF (г) (с 0,02 до 0 моль), KF (ж) (с 0,98 до 0 моль).

Из термодинамических расчетов видно, что с повышением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной системе приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.11. в таблица П.11.7) и при адиабатических температурах меньше ~ 1300 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций (с -4820 до -14157 кДж) (приложение П.45, рисунок П.45.2).

На рисунках П.45.3 и П.45.4 приложения П.45 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.45.3 приложения П.45 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1532 до 1817 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,00 до 17,91 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,08 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4820 до -9749 кДж) (приложение П.45, рисунок П.45.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.7 и П.11.8, приложение П.45, рисунки П.45.1-П.45.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 7932-14157 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) – Q = 6472-9749 кДж (приложение П.45, рисунки П.45.2 и П.45.4). Поэтому из систем «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1200-1800 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.45, рисунки П.45.2 и П.45.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.9 и П.11.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.46.1 и П.46.2 приложения П.46 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.46.1 приложения П.46 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1512 до 1148 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 1,00 до 1,79 моль), NaF (т) (с 8,82 до 28,00 моль), N_2 (г) (с 10,00 до 35,50 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Из термодинамических расчетов видно, что с повышением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной системе

приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.11. в таблица П.11.9) и при адиабатических температурах меньше ~ 1300 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4696 до -14034 кДж) (приложение П.46, рисунок П.46.2).

На рисунках П.46.3 и П.46.4 приложения П.46 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.46.3 приложения П.46 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается (с 1512 до 1754 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 1,00 до 21,91 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,09 моль), N_2 (г) (с 10,00 до 28,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4696до -9256 кДж) (приложение П.46, рисунок П.46.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.9 и П.11.10, приложение П.46, рисунки П.46.1-П.46.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 7808-14934 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) – Q = 6213-9256 кДж (приложение П.46, рисунки П.46.2 и П.46.4). Поэтому из систем «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» ($T_{ад}$ ~ 1200-1700 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.46, рисунки П.46.2 и П.46.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$» от увеличения либо х либо у в смеси, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.11 и П.11.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.47.1 и П.47.2 приложения П.47 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.47.1 приложения П.47 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1409 до 1269 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 10,00 до 1,79 моль), NaF (т) (с 1,73 до 4,78 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Из термодинамических расчетов видно, что с повышением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной системе приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.11. в таблица П.11.11) и при адиабатических температурах меньше ~ 1300 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4957 до -14486 кДж) (приложение П.47, рисунок П.47.2).

На рисунках П.47.3 и П.47.4 приложения П.47 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.47.3 приложения П.47 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе ««xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1409 до 1637 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 10,00 до 21,98 моль), NaF (г) (с 0,01 до 0,02 моль), N_2 (г) (с 8,00 до 20,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4957 до -10301 кДж) (приложение П.47, рисунок П.47.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.11 и П.11.12, приложение П.47, рисунки П.47.1-П.47.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 8134-14486 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) – Q = 6739-10301 кДж (приложение П.47, рисунки П.47.2

и П.47.4). Поэтому из систем «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1200-1600 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.47, рисунки П.47.2 и П.47.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

3.4.2. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-BN в системах «алюминий - галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции AlN-BN из систем, состоящих из элемента (Al или B), азида натрия и прекурсоров алюминия или бора, в виде галоидных солей AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции AlN-BN (2.243)-(2.277) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+yKBF_4+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.13 и П.11.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+yKBF_4+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.48.1 и П.48.2 приложения П.48 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yKBF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.48.1 приложения П.48 видно, что с увеличением количества алюминия в системе «xAl+yKBF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2242 до 2707 К) и увеличивается количество нитрида алюминия. Причем в реакциях от 1 до 3 моль Al в исходной смеси образуется нитрид алюминия в твердом состоянии AlN (т) (с 1,00 до 2,93 моль), а начиная с 3 моль и до 4 моль Al в исходной смеси образовавшийся нитрид алюминия из твердого состояния переходит в жидкое состояние AlN (ж) (с 0,06 до 4,00 моль). И при 4 моль алюминия в исходной шихте, в конечном продукте присутствует AlN только в жидком состоянии. Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте Al увеличивается количество Na (г) (с 0,25 до 1,33 моль) и KF (г) (с 0,88 до 1,00 моль), и снижается количество NaF (ж) (с 2,75 до 1,66 моль), KF (ж) (с 0,12 до 0 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в исходной шихте «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» составляет -1643±1 кДж (приложение П.48, рисунок П.48.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.11, таблица П.11.13) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.48.3 и П.48.4 приложения П.48 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF$_4$.

Из рисунка П.48.3 приложения П.48 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF$_4$ в системе «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» адиабатическая температура реакции уменьшается (с 2242 до 2065 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,75 до 11,63 моль), NaF (г) (с 0,25 до 0,37 моль), KF (ж) (с 0,12 до 2,45 моль), KF (г) (с 0,88 до 1,55 моль), N$_2$ (г) (с 3,50 до 15,50 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NaBF$_4$ в исходной системе «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1643 до -6571 кДж) (приложение П.48, рисунок П.48.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.13 и П.11.14, приложение П.48, рисунки П.48.1-П.48.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 1643±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли KBF$_4$ (от 2 до 4 моль) – Q = 3288-6571 кДж (приложение П.48, рисунки П.48.2 и П.48.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» с повышенным количеством KBF$_4$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» ($T_{ад}$ ~ 2000-2300 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.48, рисунки П.48.2 и П.48.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.15 и П.11.16. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.49.1 и П.49.2 приложения П.49 представлены графические

зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.49.1 приложения П.49 видно, что с увеличением количества алюминия в системе «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2223 до 2695 К) и увеличивается количество нитрида алюминия. Причем при 4 моль алюминия в исходной шихте, в конечном продукте присутствует кроме AlN (т) в твердом состоянии еще и AlN (г) в газообразном состоянии (не более 0,02 моль). А также с увеличением в исходной шихте Al увеличивается количество NaF (г) (с 0,38 до 2,53 моль) и H (г) (с 0,01 до 0,03 моль) и снижается количество NaF (ж) (с 3,62 до 1,46 моль), N_2 (г) (с 5,50 до 4,01 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 1,98 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в исходной шихте «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» составляет -1520±1 кДж (приложение П.49, рисунок П.49.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.11, таблица П.11.15) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.49.3 и П.49.4 приложения П.49 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.49.3 приложения П.49 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» адиабатическая температура реакции уменьшается (с 2223 до 1998 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 3,62 до 15,54 моль), NaF (г) (с 0,38 до 0,46 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль), N_2 (г) (с 5,50 до 23,50 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1519 до -6078 кДж) (приложение П.49, рисунок П.49.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.15 и П.11.16, приложение П.49, рисунки П.49.1-П.49.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 1519±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) – Q = 3041-6078 кДж (приложение П.49, рисунки П.49.2 и П.49.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» с повышенным количеством NH_4BF_4 в своем составе наиболее вероятно получить полностью

прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 2000-2700 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.49, рисунки П.49.2 и П.49.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.17 и П.11.18. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.50.1 и П.50.2 приложения П.50 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.50.1 приложения П.50 видно, что с увеличением количества алюминия в системе «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2264 до 2769 К) и увеличивается количество нитрида алюминия. Причем при 3 моль алюминия в исходной шихте, в конечном продукте присутствует кроме AlN (т) (не более 1,56 моль) в твердом состоянии еще и AlN (ж) в жидком состоянии (не более 1,43 моль). А при 4 моль алюминия в исходной шихте термодинамические расчеты показывают только AlN (ж) в жидком состоянии (не более 3,99) и наличие алюминия Al (г) (не более 0,01 моль). Также с увеличением в исходной шихте Al увеличивается количество NaF (г) (с 0,22 до 1,17 моль) и снижается количество NaF (ж) (с 3,78 до 2,82 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в исходной шихте «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» составляет -1781±1 кДж (приложение П.50, рисунок П.50.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.11, таблица П.11.17) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.50.3 и П.50.4 приложения П.50 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.50.3 приложения П.50 видно, что с ростом количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции уменьшается (с 2264 до 298 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль),

NaF (т) (с 0 до 7,00 моль), но уменьшается количество N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль). При количестве 1 моль $NaBF_4$ в исходной шихте в конечном продукте отсутствует NaF (т), но присутствует фторид натрия в двух состояниях: NaF (г) (0,22 моль) и NaF (ж) (3,78 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Из результатов термодинамических расчетов видно, что адиабатическая температура реакции исходной шихты «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» с увеличением количества $NaBF_4$ > 2 моль резко снижается до комнатной температуры (298 К) и дальнейшее повышение количества $NaBF_4$ в шихте не влияет на адиабатическую температуру. Однако термодинамические расчеты значений энтальпии реакций показывают, что реакции горения шихты «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» при комнатной температуре возможна.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1781 до -4642 кДж) (приложение П.50, рисунок П.50.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.17 и П.11.18, приложение П.50, рисунки П.50.1-П.50.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 1781±1 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) – Q = 298 кДж (приложение П.50, рисунки П.50.2 и П.50.4). Поэтому из систем «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» с повышенным количеством Al в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 2264 К) достаточна для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.50, рисунки П.50.2 и П.50.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С. Однако, при увеличении Al в исходной шихте происходит резкое снижение рассчитанной адиабатической температуры до комнатной ($T_{ад}$ ~ 298 К) и получение в режиме горения AlN и BN теоретически не возможно.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+yB+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.19 и П.11.20. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+yB+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.51.1 и П.51.2 приложения П.51 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.51.1 приложения П.51 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+yB+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2128 до 1808 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,89 до 11,94 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 15,50 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте AlF_3 уменьшается количество NaF (г) (с 0,11 до 0,06 моль).

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+yB+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1446 до -5787 кДж) (приложение П.51, рисунок П.51.2).

На рисунках П.51.3 и П.51.4 приложения П.51 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.51.3 приложения П.51 видно, что с увеличением количества бора в системе «xAlF_3+yB+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2128 до 2763 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,11 до 1,14 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте B уменьшается количество NaF (ж) (с 2,89 до 1,86 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xAlF_3+yB+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1446±1 кДж (приложение П.51, рисунок П.51.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит кремний (приложение П.11, таблица П.11.20) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.19 и П.11.20, приложение П.51, рисунки П.51.1-П.51.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xAlF_3+yB+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 2893-5787 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту бора (от 2 до 4 моль) – Q = 1446±1 кДж (приложение П.51, рисунки П.51.2 и П.51.4). Поэтому из систем ««xAlF_3+yB+zNaN_3» с повышенным количеством AlF_3 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yB+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2700 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.51, рисунки П.51.2 и П.51.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.11. в таблицах П.11.21 и П.11.22. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.52.1 и П.52.2 приложения П.52 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.52.1 приложения П.52 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1462 до 1269 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,00 до 18,43 моль), NaF (т) (с 0 до 5,57 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 15,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

Из термодинамических расчетов видно, что с повышением количества Na_3AlF_6 в исходной смеси в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.11. в таблица П.11.21) и при адиабатических температурах меньше ~ 1300 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3176 до -12705 кДж) (приложение П.52, рисунок П.52.2).

На рисунках П.52.3 и П.52.4 приложения П.52 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.52.3 приложения П.52 видно, что с увеличением количества бора в системе «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1462 до 2218 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,01до 0,16 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте бора уменьшается количество NaF (ж) (с 6,00 до 5,84 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -3176±1 кДж (приложение П.52, рисунок П.52.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит бор (приложение П.11, таблица П.11.22) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет

изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.11, таблицы П.11.21 и П.11.22, приложение П.52, рисунки П.52.1-П.52.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 6353-12705 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту бора (от 2 до 4 моль) – Q = 3176±1 кДж (приложение П.52, рисунки П.52.2 и П.52.4). Поэтому из систем «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1400-2300 К) достаточны для получения AlN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.52, рисунки П.52.2 и П.52.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

3.5.Термодинамический анализ нитридной композиции AlN-TiN

3.5.1. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-TiN в системе «галогенид алюминия - галогенид титана - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции AlN-TiN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров алюминия и титана, в виде галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, Na_3AlF_6, AlF_3 проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382, 386]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции AlN-TiN (2.278)-(2.305) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.1 и П.12.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.53.1 и П.53.2 приложения П.53 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.53.1 приложения П.53 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1722 до 1701 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,98 до 17,96 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,03 моль), N_2 (г) (с 9,50 до

21,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4164 до -8505 кДж) (приложение П.53, рисунок П.53.2).

На рисунках П.53.3 и П.53.4 приложения П.53 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.53.3 приложения П.53 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1722 до 1738 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,98 до 26,94 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,06 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 26,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной системе «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4164 до -12318 кДж) (приложение П.53, рисунок П.53.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.1 и П.12.2, приложение П.53, рисунки П.53.1-П.53.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 5611-8505 кДж, чем при добавлении в исходную смесь галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 6882-12318 кДж (приложение П.53, рисунки П.53.2 и П.53.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.53, рисунки П.53.2 и П.53.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.3 и П.12.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.54.1 и П.54.2 приложения П.54 представлены графические

зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.54.1 приложения П.54 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1650 до 1665 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,98 до 17,96 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,03 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 25,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно.

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3903 до -8243 кДж) (приложение П.54, рисунок П.54.2).

На рисунках П.54.3 и П.54.4 приложения П.54 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.54.3 приложения П.54 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1650 до 1640 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,98 до 26,95 моль), NaF (г) (с 0,02 до 0,05 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 42,00 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3903 до -11273 кДж) (приложение П.54, рисунок П.54.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.3 и П.12.4, приложение П.54, рисунки П.54.1-П.54.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 5350-8243 кДж, чем при добавлении в исходную смесь галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 6360-11273 кДж (приложение П.54, рисунки П.54.2 и П.54.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.54, рисунки П.54.2 и П.54.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.5 и П.12.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.55.1 и П.55.2 приложения П.55 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.55.1 приложения П.55 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1440 до 1269 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 21,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 увеличивается количество NaF (т) (с 0 до 2,84 моль) и снижается количество NaF (ж) (с 12,00 до 27,16 моль). Таким образом, видно, что в системах с повышенным количеством Na_3AlF_6 ($y_{Na3AlF6}$ = 4 моль) по термодинамическим расчетам в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.12. в таблица П.12.5) и при адиабатических температурах меньше ~ 1270 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -5894 до -15422 кДж) (приложение П.55, рисунок П.55.2).

На рисунках П.55.3 и П.55.4 приложения П.55 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.55.3 приложения П.55 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1440 до 1629 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 12,00 до 29,98 моль), NaF (г) (с 0 до 0,02 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 26,50 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -5894 до -14046 кДж) (приложение П.55, рисунок П.55.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.5 и П.12.6, приложение П.55, рисунки П.55.1-П.55.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидных солей Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) или Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большое примерно одинаковое количество тепла Q = 9070-15422 кДж (при увеличении Na_3AlF_6 в смеси) и Q = 8611-14046 кДж (при увеличении Na_2TiF_6 в смеси) достаточное для того, чтобы получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций (приложение П.55, рисунки П.55.2 и П.55.4).

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1200-1600 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.55, рисунки П.55.2 и П.55.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.7 и П.12.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.56.1 и П.56.2 приложения П.56 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.56.1 приложения П.56 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1425 до 1269 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 25,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно. Также с увеличением в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 увеличивается количество NaF (т) (с 0 до 2,16 моль) и снижается количество NaF (ж) (с 12,00 до 27,84 моль). Таким образом, видно, что в системах с повышенным количеством Na_3AlF_6 ($x_{Na3AlF6}$ = 4 моль) по термодинамическим расчетам в конечных продуктах вместо фторида натрия в газообразном состоянии NaF (г) присутствует фторид натрия в твердом состоянии NaF (т). Это связано с тем, что увеличение количества галоидной соли Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» приводит к понижению адиабатической температуры (приложение П.12. в таблица П.12.7) и при адиабатических температурах меньше ~ 1270 К в конечном продукте вместо NaF (г) образуется NaF (т).

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -5633 до -15162 кДж) (приложение П.56, рисунок П.56.2).

На рисунках П.56.3 и П.56.4 приложения П.56 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.56.3 приложения П.56 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1425 до 1562 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 12,00 до 29,98 моль), NaF (г) (с 0 до 0,02 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 42,00 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -5633 до -13004 кДж) (приложение П.56, рисунок П.56.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.7 и П.12.8, приложение П.56, рисунки П.56.1-П.56.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидных солей Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) или $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) выделяется большое примерно одинаковое количество тепла Q = 8090-13004 кДж (при увеличении Na_3AlF_6 в смеси) и Q = 8809-15162 кДж (при увеличении $(NH_4)_2TiF_6$ в смеси) достаточное для того, чтобы получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций (приложение П.56, рисунки П.56.2 и П.56.4).

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1200-1500 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.56, рисунки П.56.2 и П.56.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

3.5.2. Термодинамический анализ возможности синтеза AlN-TiN в системах «галогенид алюминия – титан - азид натрия» и «алюминий - галогенид титана – азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции AlN-TiN из систем, состоящих из элемента (Al или Ti), азида натрия и прекурсоров алюминия или титана, в виде галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, Na_3AlF_6, AlF_3, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции AlN-TiN (2.306)-(2.333) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.9 и П.12.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAlF_3+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.57.1 и П.57.2 приложения П.57 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества AlF_3.

Из рисунка П.57.1 приложения П.57 видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 в системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2241 до 1849 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,80 до 11,92 моль). N_2 (г) (с 3,50 до 13,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» количества AlF_3 снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 0,20 до 0,08 моль).

С увеличением количества AlF_3 в исходной системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1446 до -5786 кДж) (приложение П.57, рисунок П.57.2).

На рисунках П.57.3 и П.57.4 приложения П.57 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.57.3 приложения П.57 видно, что с увеличением количества титана в системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2241 до 2878 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,20 до 2,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т), в рассчитанных системах при y_{Ti} = 1 моль и y_{Ti} = 2 моль, составляет 1 моль. При дальнейшем увеличении количества титана (при y_{Ti} = 3 моль и y_{Ti} = 4 моль) в системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» образуется в газообразном состоянии нитрид алюминия AlN (г) (от 0,99 до 0,97 моль) и алюминий Al (г) (от 0,01 до 0,03 моль). А также с увеличением в исходной системе количества AlF_3 снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 2,80 до 0,99 моль) и азота N_2 (г) (с 3,50 до 2,01 моль). Причем, при количестве Ti в исходной системе y_{Ti} = 4 моль появляются фазы натрия Na (г) = 0,01 моль и фтора F (г) = 0,01 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1446±1 кДж (приложение П.57, рисунок П.57.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.12, таблица П.12.10) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.9 и П.12.10, приложение П.57, рисунки П.57.1-П.57.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAlF_3+yTi+zNaN_3» галоидной соли AlF_3 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 2893-5786 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную смесь титана (от 2 до 4 моль) – Q = 1446±1 кДж (приложение П.57, рисунки П.57.2 и П.57.4). Поэтому из систем «xAlF_3+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством AlF_3 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAlF_3+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2800 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.57, рисунки П.57.2 и П.57.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.11 и П.12.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.58.1 и П.58.2 приложения П.58 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_3AlF_6.

Из рисунка П.58.1 приложения П.58 видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 в системе «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1577 до 1269 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 6,00 до 20,62 моль), NaF (г) (с 0 до 3,38 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 15,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_3AlF_6 в исходной системе «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3176 до -12705 кДж) (приложение П.58, рисунок П.58.2).

На рисунках П.58.3 и П.58.4 приложения П.58 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.58.3 приложения П.58 видно, что с увеличением количества титана в системе «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1577 до 2569 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,49 моль). Количество нитрида

алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 6,00 до 5,51 моль) и азота N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной системе «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -3176±1 кДж (приложение П.58, рисунок П.58.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.12, таблица П.12.12) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.11 и П.12.12, приложение П.58, рисунки П.58.1-П.58.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» галоидной соли Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 6353-12705 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную смесь титана (от 2 до 4 моль) – Q = 3176±1 кДж (приложение П.58, рисунки П.58.2 и П.58.4). Поэтому из систем «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством Na_3AlF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1200-2500 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.58, рисунки П.58.2 и П.58.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.13 и П.12.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.59.1 и П.59.2 приложения П.59 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.59.1 приложения П.59 видно, что с увеличением количества алюминия в системе «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2099 до 2699 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 3,54 моль), NaF (г) (с 0,13 до 1,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Увеличение количества алюминия в системе «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» больше

3 моль (x_{Al} > 3 моль) приводит к появлению в конечном продукте кроме фазы AlN (т) = 3,54 моль, еще и фаз AlN (ж) = 0,45 моль и AlN (г) = 0,01 моль. А также с увеличением в системе «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» количества Al в конечном продукте снижается количество фторида натрия NaF (ж) (с 5,87 до 4,49 моль) и азота N_2 (г) (с 5,00 до 3,50 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в системе «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» изменяется незначительно и составляет -2717±1 кДж (приложение П.59, рисунок П.59.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.12, таблица П.12.13) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.59.3 и П.59.4 приложения П.59 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.59.3 приложения П.59 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2099 до 1843 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,87 до 23,89 моль), N_2 (г) (с 5,00 до 21,50 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в исходной системе «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» количества Na_2TiF_6 незначительно снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,13 до 0,11 моль).

С увеличением количества Na_2TiF_6 в системе «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2717 до -10869 кДж) (приложение П.59, рисунок П.59.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.12, таблицы П.12.13 и П.12.14, приложение П.59, рисунки П.59.1-П.59.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2717±1 кДж, чем при добавлении в исходную смесь галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 5435-10869 кДж (приложение П.59, рисунки П.59.2 и П.59.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x Al+y Na_2TiF_6+z NaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2700 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.59, рисунки П.59.2 и П.59.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже

при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в смеси, представлены в приложении П.12. в таблицах П.12.15 и П.12.16. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.60.1 и П.60.2 приложения П.60 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Al.

Из рисунка П.60.1 приложения П.60 видно, что с увеличением количества алюминия в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1900 до 2404 К) и увеличивается количество продуктов реакции: AlN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,10 до 1,39 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно. Также с увеличением в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» количества Al в конечном продукте снижается количество фторида натрия NaF (ж) (с 5,90 до 4,61 моль), азота N_2 (г) (с 9,00 до 7,50 моль) и водорода H (г) (0 до 0,02 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Al в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -2457±1 кДж (приложение П.60, рисунок П.60.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит алюминий (приложение П.12, таблица П.12.15) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества алюминия в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.60.3 и П.60.4 приложения П.60 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.60.3 приложения П.60 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1900 до 1709 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 5,90 до 23,91 моль), N_2 (г) (с 9,00 до 37,50 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида алюминия AlN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. Также с увеличением в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» количества $(NH_4)_2TiF_6$ незначительно снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,10 до 0,09 моль).

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2457 до -9830 кДж) (приложение П.60, рисунок П.60.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций

(приложение П.12, таблицы П.12.15 и П.12.16, приложение П.60, рисунки П.60.1-П.60.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную смесь «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» алюминия (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2457±1 кДж, чем при добавлении в исходную смесь галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 4915-9830 кДж (приложение П.60, рисунки П.60.2 и П.60.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-2400 К) достаточны для получения AlN и TiN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.60, рисунки П.60.2 и П.60.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 800 °С в процессе азотирования происходит образование AlN, а образование TiN происходит при температуре 1200 °С.

3.6. Термодинамический анализ нитридной композиции BN-TiN

3.6.1. Термодинамический анализ возможности синтеза BN-TiN в системе «галогенид бора - галогенид титана - азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции TiN-BN из систем, состоящих из азида натрия и прекурсоров титана и бора, в виде галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции BN-TiN (2.334)-(2.375) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.1 и П.13.2. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.61.1 и П.61.2 приложения П.61 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.61.1 приложения П.61 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1753 до 1873 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,95 до 17,81 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,19 моль), KF (ж) (с 0,73 до 3,01 моль), KF (г) (с 0,26 до 0,98 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 25,50 моль).

Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4099 до -9029 кДж) (приложение П.61, рисунок П.61.2).

На рисунках П.61.3 и П.61.4 приложения П.61 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.61.3 приложения П.61 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1753 до 1667 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,95 до 26,93 моль), NaF (г) (с 0,04 до 0,07 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 42,00 моль), KF (г) (с 0,26 до 0,46 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества $(NH_4)_2TiF_6$ снижается в конечном продукте количество фторида калия KF (ж) (с 0,73 до 0,54 моль).

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4099 до -11470 кДж) (приложение П.61, рисунок П.61.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.1 и П.13.2, приложение П.61, рисунки П.61.1-П.61.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 5743-9029 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 6556-11470 кДж (приложение П.61, рисунки П.61.2 и П.61.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1800 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.61, рисунки П.61.2 и П.61.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.3 и П.13.4. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для

системы «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.62.1 и П.62.2 приложения П.62 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.62.1 приложения П.62 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1846 до 1927 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,95 до 17,79 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,20 моль), KF (ж) (с 0,73 до 3,00 моль), KF (г) (с 0,27 до 0,99 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 21,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4360 до -9290 кДж) (приложение П.62, рисунок П.62.2).

На рисунках П.62.3 и П.62.4 приложения П.62 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.62.3 приложения П.62 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1846 до 1773 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,95 до 26,92 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,08 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 26,00 моль), KF (г) (с 0,27 до 0,45 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Na_2TiF_6 снижается в конечном продукте количество фторида калия KF (ж) (с 0,73 до 0,55 моль).

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4360 до -12512 кДж) (приложение П.62, рисунок П.62.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.3 и П.13.4, приложение П.62, рисунки П.62.1-П.62.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 6004-9290 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 7078-12512 кДж (приложение П.62, рисунки П.62.2 и П.62.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700-1900 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.62, рисунки П.62.2 и П.62.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.5 и П.13.6. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.63.1 и П.63.2 приложения П.63 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.63.1 и приложения П.63 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1745 до 1832 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,95 до 21,79 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,21 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 33,50 моль), H_2 (г) (с 6,00 до 12,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3977 до -8540 кДж) (приложения П.63, рисунок П.63.2).

На рисунках П.63.3 и П.63.4 приложения П.63 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.63.3 приложения П.63 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1745 до 1674 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 8,95 до 27,92 моль), NaF (г) (с 0,05 до 0,08 моль), N_2 (г) (с 15,50 до 44,00 моль), H_2 (г) (с 6,00 до 18,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -3977 до -11349 кДж) (приложение П.63, рисунок П.63.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.5 и П.13.6, приложение П.63, рисунки П.63.1-

П.63.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 5499-98540 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 6434-11349 кДж (приложение П.63, рисунки П.63.2 и П.63.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1800 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.63, рисунки П.63.2 и П.63.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.7 и П.13.8. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.64.1 и П.64.2 приложения П.64 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.64.1 приложения П.64 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1824 до 1873 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,94 до 21,76 моль), NaF (г) (с 0,06 до 0,23 моль), N_2 (г) (с 11,50 до 29,50 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4239 до -8797 кДж) (приложение П.64, рисунок П.64.2).

На рисунках П.64.3 и П.64.4 приложения П.64 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «*x*NH_4BF_4+*y*Na_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.64.3 приложения П.64 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «*x*NH_4BF_4+*y*Na_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1824 до 1571 К) и

увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,94 до 27,98 моль), N_2 (г) (с 11,50 до 34,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 2 моль соответственно. А также с увеличением в исходной шихте количества Na_2TiF_6 снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,06 до 0,02 моль) и при количестве Na_2TiF_6 в исходной шихте 4 моль появляется в газообразном состоянии фаза Na (г) равная 4 моль.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4239 до -12304 кДж) (приложение П.64, рисунок П.64.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.7 и П.13.8, приложение П.64, рисунки П.64.1-П.64.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 5758-8797 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 6956-12304 кДж (приложение П.64, рисунки П.64.2 и П.64.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1800 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.64, рисунки П.64.2 и П.64.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.9 и П.13.10. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.65.1 и П.65.2 приложения П.65 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.65.1 приложения П.65 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония $NaBF_4$ в системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1693 до 1750 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,97 до 21,93 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,07 моль), N_2 (г) (с 13,50 до

25,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4239 до -9582 кДж) (приложение П.65, рисунок П.65.2).

На рисунках П.65.3 и П.65.4 приложения П.65 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.65.3 приложения П.65 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1693 до 1654 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,97 до 27,94 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,06 моль), N_2 (г) (с 13,50 до 42,00 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4239 до -11611 кДж) (приложение П.65, рисунок П.65.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.9 и П.13.10, приложение П.65, рисунки П.65.1-П.65.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 6019-9582 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 6696-11611 кДж (приложение П.65, рисунки П.65.2 и П.65.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-1700 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.65, рисунки П.65.2 и П.65.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.11 и П.13.12. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.66.1 и П.66.2 приложения П.66 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.66.1 приложения П.66 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается на несколько градусов (с 1771 до 1790 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,97 до 21,93 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,07 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 21,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4499 до -9844 кДж) (приложение П.66, рисунок П.66.2).

На рисунках П.66.3 и П.66.4 приложения П.66 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.66.3 приложения П.66 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония Na_2TiF_6 в системе «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается на несколько градусов (с 1771 до 1756 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 9,97 до 27,93 моль), NaF (г) (с 0,03 до 0,07 моль), N_2 (г) (с 9,50 до 26,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной шихте «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -4499 до -12652 кДж) (приложение П.66, рисунок П.66.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.11 и П.13.12, приложение П.66, рисунки П.66.1-П.66.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 6281-9844 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 7217-12652 кДж (приложение П.66, рисунки П.66.2 и П.66.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1700 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.66, рисунки П.66.2 и П.66.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN,

а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

3.6.2. Термодинамический анализ возможности синтеза BN-TiN в системах «галогенид бора – титан - азид натрия» и «бор - галогенид титана – азид натрия»

Термодинамический анализ образования нитридной композиции BN-TiN из систем, состоящих из элемента (B или Ti), азида натрия и прекурсоров бора или титана, в виде галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, проводился при исследовании стехиометрических уравнений реакций СВС [381, 382]. Стехиометрические уравнения химических реакций нитридной композиции BN-TiN (2.376)-(2.410) представлены в главе 2.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.13 и П.13.14. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.67.1 и П.67.2 приложения П.67 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества KBF_4.

Из рисунка П.67.1 приложения П.67 видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 в системе «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции снижается (с 2104 до 1833 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 2,89 до 11,93 моль), KF (ж) (с 0,57 до 3,60 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 15,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества KBF_4 снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,11 до 0,07 моль) и фторида калия KF (г) (с 0,43 до 0,40 моль).

С увеличением количества KBF_4 в исходной системе «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1821 до -7281 кДж) (приложение П.67, рисунок П.67.2).

На рисунках П.67.3 и П.67.4 приложения П.67 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.67.3 приложения П.67 видно, что с увеличением количества титана в системе «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» адиабатическая температура реакции повышается (с 2104 до 2769 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,11 до 1,74 моль), KF (г) (с 0,43 до 1,00 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида калия KF (ж) (с 0,57 до

0 моль), фторида натрия NaF (ж) (с 2,89 до 1,26 моль) и азота N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «xKBF_4+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1820±1 кДж (приложение П.67, рисунок П.67.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.13., таблица П.13.14) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.13 и П.13.14, приложение П.67, рисунки П.67.1-П.67.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xKBF_4+yTi+zNaN_3» галоидной соли KBF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3641-7281 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту титана (от 2 до 4 моль) – Q = 1820±1 кДж (приложение П.67, рисунки П.67.2 и П.67.4). Поэтому из систем «xKBF_4+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством KBF_4 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xKBF_4+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2700 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.67, рисунки П.67.2 и П.67.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.15 и П.13.16. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.68.1 и П.68.2 приложения П.68 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества NH_4BF_4.

Из рисунка П.68.1 приложения П.68 видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 в системе «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2230 до 2001 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 3,60 до 15,54 моль), NaF (г) (с 0,40 до 0,46 моль), N_2 (г) (с 5,50 до 23,50 моль), H_2 (г) (с 2,00 до 8,00 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль.

С увеличением количества NH_4BF_4 в исходной системе «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1519 до -6078 кДж) (приложение П.68, рисунок П.68.2).

На рисунках П.68.3 и П.68.4 приложения П.68 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.68.3 приложения П.68 видно, что с увеличением количества титана в системе «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2230 до 2703 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,40 до 2,62 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 3,60 до 1,38 моль), азота N_2 (г) (с 5,50 до 4,00 моль) и водорода H_2 (г) (с 2,00 до 1,98 моль). Причем, при количестве Ti в исходной шихте 4 моль появляются фазы натрия Na (г) =0,01 моль и фтора F (г) = 0,01 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1519±1 кДж (приложение П.68, рисунок П.68.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложение П.13, таблица П.13.16) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.15 и П.13.16, приложение П.68, рисунки П.68.1-П.68.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» галоидной соли NH_4BF_4 (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3039-6078 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту титана (от 2 до 4 моль) – Q = 1519±1 кДж (приложение П.68, рисунки П.68.2 и П.68.4). Поэтому из систем «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством NH_4BF_4 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 2000-2700 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.68, рисунки П.68.2 и П.68.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от увеличения либо x

либо у в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.17 и П.13.18. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.69.1 и П.69.2 приложения П.69 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $NaBF_4$.

Из рисунка П.69.1 приложения П.69 видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ в системе «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2273 до 1944 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (ж) (с 3,77 до 15,84 моль), N_2 (г) (с 3,50 до 15,50 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества $NaBF_4$ снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (г) (с 0,23 до 0,16 моль).

С увеличением количества $NaBF_4$ в исходной системе «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -1782 до -7124 кДж) (приложение П.69, рисунок П.69.2).

На рисунках П.69.3 и П.69.4 приложения П.69 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Ti.

Из рисунка П.69.3 приложения П.69 видно, что с увеличением количества титана в системе «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2273 до 2908 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,23 до 2,29 моль). Количество нитрида бора BN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества Ti снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 3,77 до 1,70 моль) и азота N_2 (г) (с 3,50 до 2,00 моль). Причем, из термодинамических расчетов видно, что как и при расчетах предыдущей системы «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» (при Ti = 4 моль), так и при расчетах системы «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» при увеличении количества молей титана (более 3 моль) в исходной шихте в конечном продукте образуются фазы Na (г) и F (г) в количестве 0,01 и 0,01 моль соответственно. Из этого следует, что при адиабатической температуре реакции выше ~2700 К образуются в газообразном состоянии фазы натрия и фтора.

Энтальпия реакции с увеличением количества Ti в исходной шихте «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -1781±1 кДж (приложение П.69, рисунок П.69.4). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит титан (приложении П.13, таблица П.13.18) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества титана в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций

(приложение П.13, таблицы П.13.17 и П.13.18, приложение П.69, рисунки П.69.1-П.69.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» галоидной соли $NaBF_4$ (от 2 до 4 моль) выделяется большее количество тепла Q = 3562-7124 кДж, которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси, чем при добавлении в исходную шихту титана (от 2 до 4 моль) – Q = 1781±1 кДж (приложение П.69, рисунки П.69.2 и П.69.4). Поэтому из систем «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» с повышенным количеством $NaBF_4$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1900-2900 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.69, рисунки П.69.2 и П.69.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.19 и П.13.20. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.70.1 и П.70.2 приложения П.70 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.70.1 приложения П.70 видно, что с увеличением количества бора в системе «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 1844 до 2289 К) и увеличивается количество продуктов реакции: BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,07 до 0,81 моль). Количество нитрида титана TiN (т) и водорода H_2 (г) во всех рассчитанных системах равно 1 и 4 моль соответственно. А также с увеличением в исходной шихте количества бора снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 5,93 до 5,19 моль) и азота N_2 (г) (с 9,00 до 7,50 моль). Причем, при количестве бора в исходной шихте более 3 моль появляется фаза водорода H (г) = 0,01 моль.

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -2457±1 кДж (приложение П.70, рисунок П.70.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит бор (приложение П.13, таблица П.13.19) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.70.3 и П.70.4 приложения П.70 представлены графические

зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества $(NH_4)_2TiF_6$.

Из рисунка П.70.3 приложения П.70 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ в системе «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 1844 до 1691 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,07 до 0,08 моль), NaF (ж) (с 5,93 до 23,92 моль), N_2 (г) (с 9,00 до 37,50 моль), H_2 (г) (с 4,00 до 16,00 моль).

С увеличением количества $(NH_4)_2TiF_6$ в исходной системе «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2458 до -9828 кДж) (приложение П.70, рисунок П.70.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.19 и П.13.20, приложение П.70, рисунки П.70.1-П.70.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» бора (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2457±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 2 до 4 моль) – Q = 4914-9828 кДж (приложение П.70, рисунки П.70.2 и П.70.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным количеством $(NH_4)_2TiF_6$ в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1600-2200 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.70, рисунки П.70.2 и П.70.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученные при использовании программы «Thermo», системы «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от увеличения либо x либо y в шихте, представлены в приложении П.13. в таблицах П.13.21 и П.13.22. Расчеты по определению равновесных концентраций продуктов синтеза для системы «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» проводились с учетом давления газа 4 МПа.

На рисунках П.71.1 и П.71.2 приложения П.71 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества B.

Из рисунка П.71.1 приложения П.71 видно, что с увеличением количества бора в системе «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции повышается (с 2027 до 2588 К) и увеличивается количество продуктов реакции:

BN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,09 до 0,93 моль). Количество нитрида титана TiN (т) во всех рассчитанных системах равно 1 моль. А также с увеличением в исходной шихте количества бора снижается в конечном продукте количество фторида натрия NaF (ж) (с 5,91 до 5,07 моль) и азота N_2 (г) (с 5,00 до 3,50 моль).

Энтальпия реакции с увеличением количества бора в исходной шихте «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» изменяется незначительно и составляет -2718±1 кДж (приложение П.71, рисунок П.71.2). Таким образом, из термодинамических расчетов систем, в состав которых входит бор (приложение П.13, таблица П.13.21) видно, что на адиабатическую температуру реакции не влияет изменение количества бора в исходной смеси. Адиабатическая температура реакций изменяется на ±1 кДж.

На рисунках П.71.3 и П.71.4 приложения П.71 представлены графические зависимости содержания равновесных продуктов и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3», а также зависимость адиабатической температуры от изменения количества Na_2TiF_6.

Из рисунка П.71.3 приложения П.71 видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 в системе «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» адиабатическая температура реакции снижается (с 2027 до 1821 К) и увеличивается количество продуктов реакции: TiN (т) (с 1,00 до 4,00 моль), NaF (г) (с 0,08 до 0,09 моль), NaF (ж) (с 5,91 до 23,91 моль), N_2 (г) (с 5,00 до 21,50 моль).

С увеличением количества Na_2TiF_6 в исходной системе «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» возрастает энтальпия реакций по величине, но со знаком «минус» (с -2717 до -10872 кДж) (приложение П.71, рисунок П.71.4).

На основании теоретических расчетов энтальпий химических реакций (приложение П.13, таблицы П.13.21 и П.13.22, приложение П.71, рисунки П.71.1-П.71.4) можно утверждать, что при добавлении в исходную шихту «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» бора (от 2 до 4 моль) выделяется меньшее количество тепла Q = 2718±1 кДж, чем при добавлении в исходную шихту галоидной соли Na_2TiF_6 (от 2 до 4 моль) – Q = 5435-10872 кДж (приложение П.71, рисунки П.71.2 и П.71.4), которое идет на более глубокое и полное химическое взаимодействие между компонентами исходной смеси. Поэтому из систем «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» с повышенным количеством Na_2TiF_6 в своем составе наиболее вероятно получить полностью прореагированный конечный продукт, в котором отсутствовали бы промежуточные продукты химических реакций.

Адиабатические температуры реакций «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» ($T_{ад}$ ~ 1800-2500 К) достаточны для получения TiN и BN, об этом говорят данные термодинамического расчета (приложение П.71, рисунки П.71.2 и П.71.4), а также данные литературного обзора [5, 6, 28, 37, 387-389], где показано, что уже при температуре 1200 °С в процессе азотирования происходит образование TiN, а образование BN происходит при температуре 1600 °С.

Выводы

1. На основании проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод о том, что во всех исследованных системах СВС-Аз образуются нитриды.

2. Энтальпия образования конечных продуктов всех исследуемых систем отрицательна. Это говорит о том, что во всех исследуемых системах возможны экзотермические реакции взаимодействия компонентов.

3. Установлено, что увеличение количества одного из компонентов системы – галоидной соли, по отношению к другим компонентам систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» ведет к увеличению энтальпии реакций, а увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» не оказывает влияние на энтальпию реакции. В этом случае энтальпия реакции постоянна и ее значение ниже, чем в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия».

4. При проведении термодинамических расчетов замечено, что изменение количества галоидной соли в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» мало влияет на адиабатическую температуру горения, изменяясь на 100-200 К. А увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» приводит к значительному повышению адиабатических температур горения на 400 К и более.

5. Адиабатические температуры синтеза исследуемых систем находятся в пределах 1100-3300 К. Это говорит о том, что при проведении экспериментальных исследований реакций горения исследуемых систем будут происходить реакции разложения, взаимодействия и азотирования исходных и промежуточных компонентов и образования конечного продукта - нитридных композиций. Исключение составляет система «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3», у которой при увеличении галоидной соли $NaBF_4$ в системе по результатам термодинамического расчета адиабатическая температура падает до комнатной - 298 К.

6. Таким образом, оптимальные системы для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN могут быть определены только экспериментально.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВЫХ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

В данной главе представлены результаты исследований возможности получения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азида натрия (СВС-Аз) и галоидных солей азотируемых элементов из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

4.1. Исследование закономерностей горения систем СВС-Аз при синтезе нитридных композиций

Исследования закономерностей горения систем СВС-Аз различных типов показали, что, как и при обычном горении, основные параметры процесса (температура горения во фронте и скорость движения фронта горения) определяются главным образом условиями тепло- и массопереноса в системе, зависящими от давления внешней газовой среды, концентрации горючих веществ в системе и плотности образца, подготовленного для исследования процессов горения [82, 83].

Технологические условия синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN выбирались исходя из результатов термодинамического анализа (см. глава 3), ранее отработанных рациональных условий синтеза нитридов переходных металлов [82, 84, 330, 331], основных закономерностей горения азидных систем СВС, а также предварительных (пробных) экспериментов, проводимых с целью исследования возможности синтеза целевого продукта [81, 103].

Исследование процессов горения и синтеза нитридных композиций при различном соотношении компонентов в исследуемых системах проводилось при давлении азота P = 4 МПа, насыпной плотности δ = 0,34 и диаметре цилиндрического образца D = 30 мм (высота образцов определялась из выражения: $H = 1{,}5 \cdot D$).

Известно, что образование целевых продуктов по азидной технологии СВС обычно сопровождается газообразованием и газовыделением в атмосферу реактора [21, 81, 103]. При этом горение азидных систем СВС протекает не при постоянном давлении, а в экспериментах в самом начале горения фиксируется повышение давления, которое по мере горения образца снижается до значения давления закаченного азота в реактор. Выделяемые в процессе горения газообразные продукты оказывают положительное влияние на процесс синтеза, так они, разрыхляя синтезированный продукт, позволяют получать целевые порошки в наноструктурированном состоянии. С другой стороны возможен унос из образца с исходной смесью газообразными продуктами, как самой

смеси, так и конечного продукта синтеза. Кроме того, при газовыделении происходит частичная потеря тепла из зоны химической реакции.

При горении азидных систем СВС, в первую очередь, разложению повергаются азид натрия (NaN_3) и галоидные соли ($(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, K_2SiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$) [103]. 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 проводились замеры кислотно-щелочного баланса (pH) промывной воды, что свидетельствовало о полноте прохождения той или иной химической реакции.

В процессе проведения исследований было обнаружено, что системы СВС-Аз для синтеза нитридных композиций из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» имеют один фронт горения, в отличие, например, от систем для синтеза чистых керамических нитридов [82, 83]. На рисунке 4.1 представлен типичный вид кривых горения СВС-систем для синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

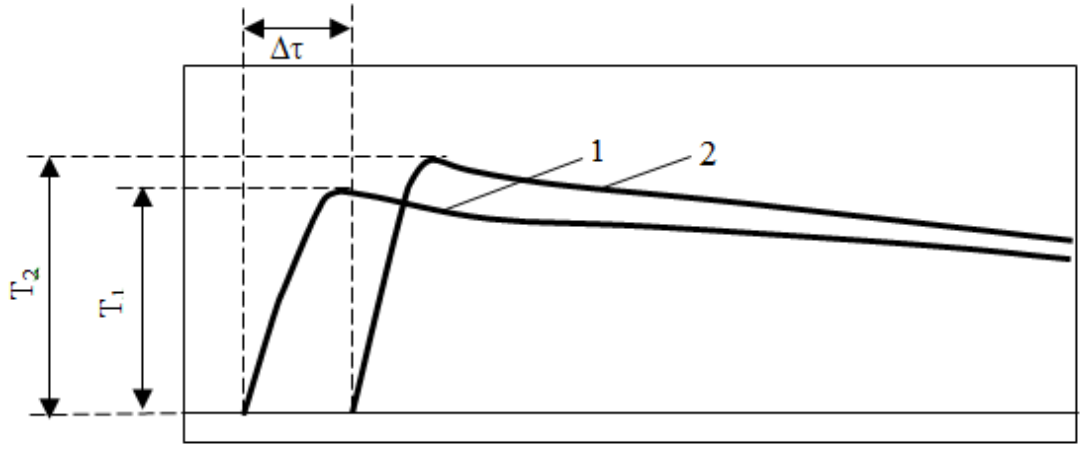


Рисунок 4.1 - Типичный вид кривых горения СВС-систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» и «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия»: 1 - показания первой термопары; 2 - показания второй термопары; T_1 - температура горения шихты регистрируемая 1-й термопарой, °С; T_2 - температура горения шихты регистрируемая 2-й термопарой, °С; Δτ - время прохождения фронта горения между термопарами, сек

Ниже представлены результаты исследований различных систем СВС-Аз для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия».

4.2. Получение нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-TiN по азидной технологии СВС

4.2.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид кремния – галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.2-4.7.

Таблица 4.1 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-TiN из системы «галогенид кремния – галогенид титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+$zNaN_3$»						
1	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 16	650	1,00	8	серый	TiN, $TiSi_2$, Si
2	$x_{Na2SiF6}$ = 6; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 28	1000	1,00	8	серый	TiN, $TiSi_2$, Si
3	$x_{Na2SiF6}$ = 9; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 40	1300	1,00	8	светло-серый	TiN, $TiSi_2$, Si
4	$x_{Na2SiF6}$ = 12; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 52	1400	1,00	8	светло-серый	TiN, $TiSi_2$, Si
5	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 2; z_{NaN3} = 20	850	1,00	8	серый	TiN, $TiSi_2$, Si
6	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 24	1150	1,00	8	темно-серый	TiN, Ti_2N, $TiSi_2$, Si
7	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 4; z_{NaN3} = 28	1250	1,00	8	темно-серый	TiN, Ti_2N, $TiSi_2$, Si, Ti
Система №2 «$x(NH_4)_2SiF_6$+$y(NH_4)_2TiF_6$+$zNaN_3$»						
1	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 24	1200	0,30	8	темно-серый	TiN, Si
2	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 6; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 42	1150	0,30	8	темно-серый	TiN, Si

Продолжение таблицы 4.1.

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 9; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 60	1150	0,30	8	темно-серый	TiN, Si
4	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 12; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 78	1100	0,20	8	темно-серый	TiN, Si
5	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 2; z_{NaN3} = 30	1250	1,00	8	темно-серый	TiN, Si
6	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 36	1300	1,70	8	темно-серый	TiN, Si
7	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 4; z_{NaN3} = 42	1300	2,00	8	темно-серый	TiN, Si
Система №3 «xNa_2SiF_6+$y(NH_4)_2TiF_6$+$zNaN_3$»						
1	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 18	1200	0,50	7	темно-серый	TiN, Si, Ti_2N
2	$x_{Na2SiF6}$ = 6; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 30	1050	0,30	7	темно-серый	TiN, Si, Ti_2N
3	$x_{Na2SiF6}$ = 9; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 42	950	0,20	6	темно-серый	TiN, Si, Ti_2N
4	$x_{Na2SiF6}$ = 12; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 54	900	0,20	6	темно-серый	TiN, Si, Ti_2N
5	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 2; z_{NaN3} = 24	1100	0,40	7	темно-серый	TiN, Si, Ti_2N
6	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 30	1000	0,20	6	темно-серый	TiN, Si
7	$x_{Na2SiF6}$ = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 4; z_{NaN3} = 36	900	0,20	6	темно-серый	TiN, Si
Система №4 «$x(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+$zNaN_3$»						
1	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 22	600	1,00	8	темно-серый	TiN, Si, Ti
2	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 6; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 40	850	1,00	8	темно-серый	TiN, Si, Ti

Продолжение таблицы 4.1.

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 9; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 58	1000	1,00	8	серый	TiN, Si,Ti, α-Si_3N_4, Na_2TiF_6
4	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 12; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 76	1100	1,00	8	серый	TiN, Si,Ti, α-Si_3N_4, Na_2TiF_6
5	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 2; z_{NaN3} = 26	650	1,00	8	темно-серый	TiN, Si, Ti
6	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 30	700	1,00	8	темно-серый	TiN, Si, Ti
7	$x_{(NH4)2SiF6}$ = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 4; z_{NaN3} = 34	800	1,00	8	темно-серый	TiN, Si, Ti
Система №5 «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»						
1	x_{K2SiF6} = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 16	500	0,20	9	черный	TiN, Si, $TiSi_2$
2	x_{K2SiF6} = 6; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 28	600	0,50	9	черный	TiN, Si, $TiSi_2$
3	x_{K2SiF6} = 9; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 40	750	0,80	9	серый	TiN, Si, $TiSi_2$
4	x_{K2SiF6} = 12; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 52	800	0,80	9	серый	TiN, Si, $TiSi_2$
5	x_{K2SiF6} = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 2; z_{NaN3} = 20	700	0,20	10	черный	TiN, Si, $TiSi_2$
6	x_{K2SiF6} = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 24	1000	0,30	11	черный	TiN, Si, $TiSi_2$
7	x_{K2SiF6} = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 4; z_{NaN3} = 28	1200	0,30	11	черный	TiN, Si, $TiSi_2$
Система №6 «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»						
1	x_{K2SiF6} = 3; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 18	600	0,20	9	черный	TiN, Si
2	x_{K2SiF6} = 6; $y_{(NH4)2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 30	650	0,30	9	черный	TiN, Si

Продолжение таблицы 4.1.

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{K2SiF6} = 9$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 42$	700	0,40	9	темно-серый	TiN, Si, $TiSi_2$
4	$x_{K2SiF6} = 12$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 54$	800	0,50	9	темно-серый	TiN, Si, $TiSi_2$
5	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 24$	900	0,20	9	черный	TiN, Si
6	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 30$	1100	0,30	9	темно-серый	TiN, Si
7	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 36$	1300	0,30	9	темно-серый	TiN, Si

Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.2а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура горения повышается с 650 до 1400 С. Скорость горения постоянна – 1,0 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.7а). Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.2б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура горения повышается с 650 до 1250 °С. Скорость горения постоянна – 1,0 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.8б).

Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.3а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 1100 °С и с 0,3 до 0,2 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.8в). Снижение температуры и скорости горения происходит за счет разложения галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ и выделения газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе реакции, которые проходят между частицами не давая спекаться им. Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения повышаются с 1200 до 1300 °С и с 0,3 до 2,0 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.8г).

Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунках 4.4а и 4.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликана натрия Na_2SiF_6 (от 3

до 12 моль) или количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 900 °С и с 0,5 до 0,2 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 6 до 7 (рисунки 4.8д и 4.8е).

Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунках 4.5а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура горения повышается с 600 до 1100 °С. Скорость горения постоянна - 1,0 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.9а). Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунках 4.5б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура горения повышается с 600 до 800 °С. Скорость горения постоянна - 1,0 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.9б).

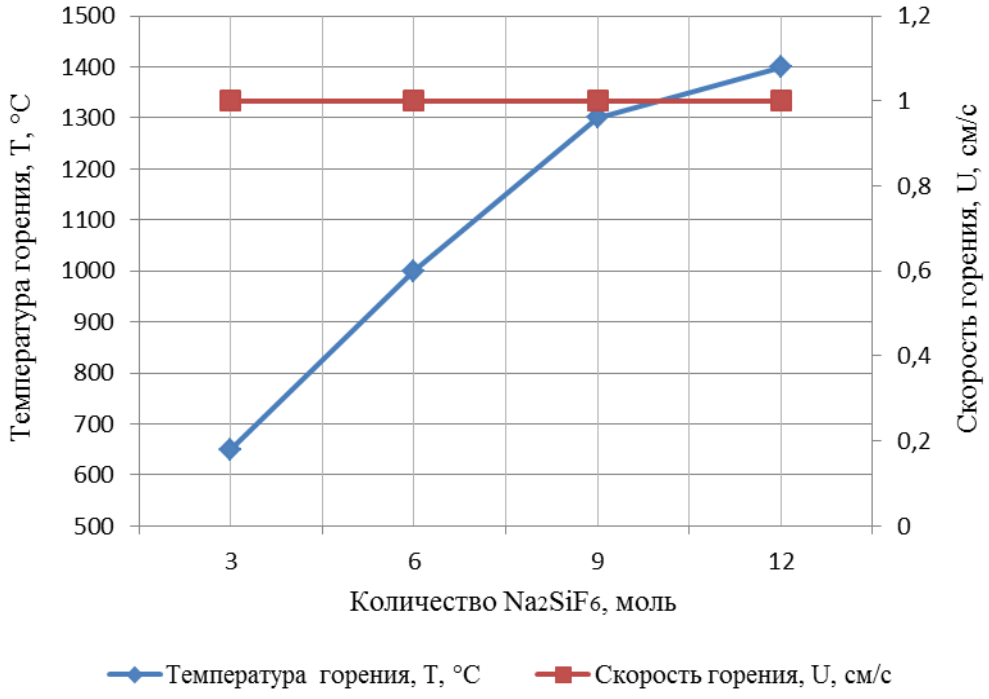
Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.6а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 500 до 800 °С и с 0,2 до 0,8 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (рисунок 4.9в). Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.6б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1до 4 моль) в смеси «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 500 до 1200 °С и с 0,2 до 0,3 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 9 до 11 (рисунок 4.9г).

Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.7а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 600 до 800 °С и с 0,2 до 0,5 см/с соответсвенно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (рисунок 4.9д). Из таблицы 4.1 и из представленных на рисунке 4.7б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения возрастают с 600 до 1300 °С и с 0,2 до 0,3 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (рисунок 4.9е).

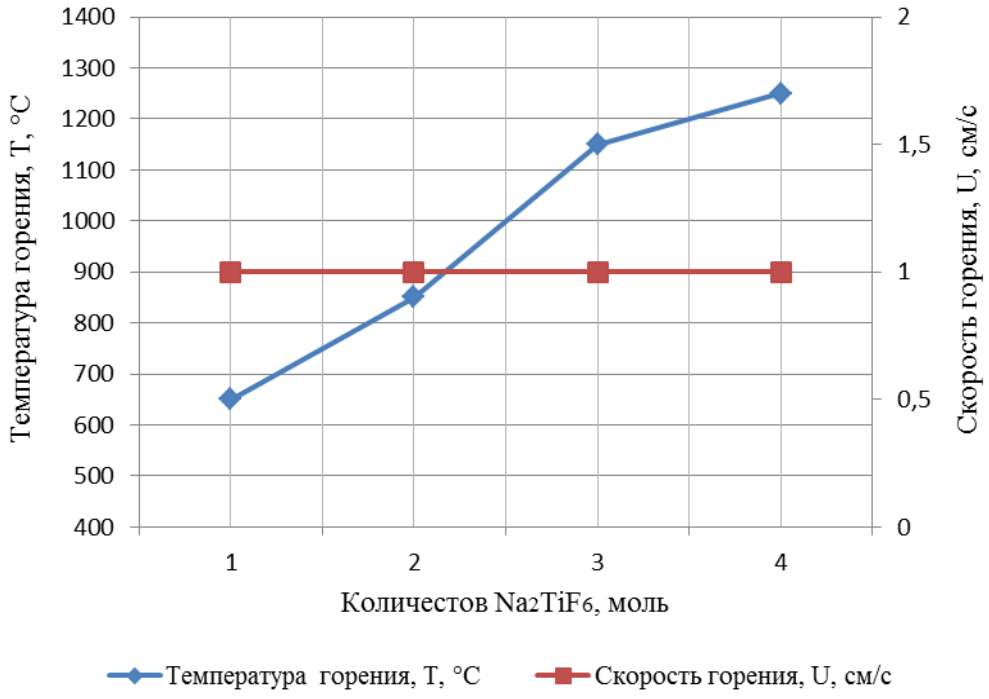
Повышенный кислотно-щелочной баланс (выше pH = 6) говорит о том, что в процессе горения остаются частицы натрия, не вступившего в реакцию с фтором, с образованием NaF. Этот натрий при взаимодействии с водой, при водной промывке образца, переходит в соединение Na_2O, тем самым повышая кислотно-щелочной баланс промывной воды.

Фторид натрия в конечном не промытом синтезированном продукте может присутствовать по нескольким причинам. Во-первых, температуры горения не достаточны для его образования и перехода в газообразное состояние, вылета из реакционной смеси в процессе синтеза и последующее осаждение на «холодных» стенках реактора. Так как известно, что чем выше температура горения реакционной смеси, тем меньшее количество NaF будет содержаться в

конечном продукте. Поэтому фторид натрия при низких температурах горения шихты в конденсированной фазе остается в конечном продукте, загрязняя его.

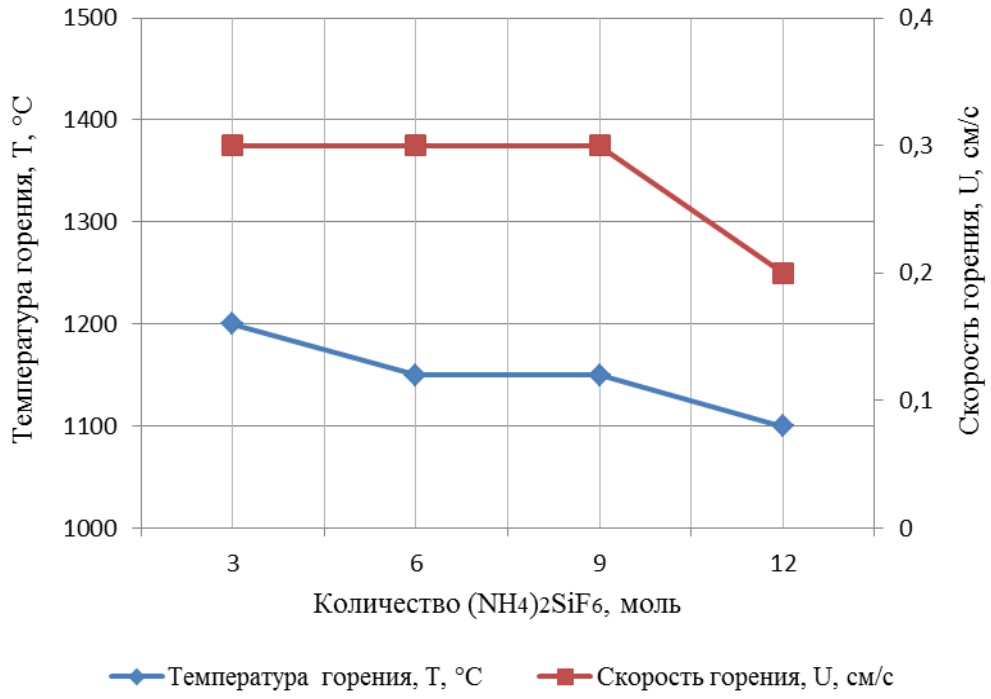


а)



б)

Рисунок 4.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества Na_2SiF_6; б) от количества Na_2TiF_6



а)

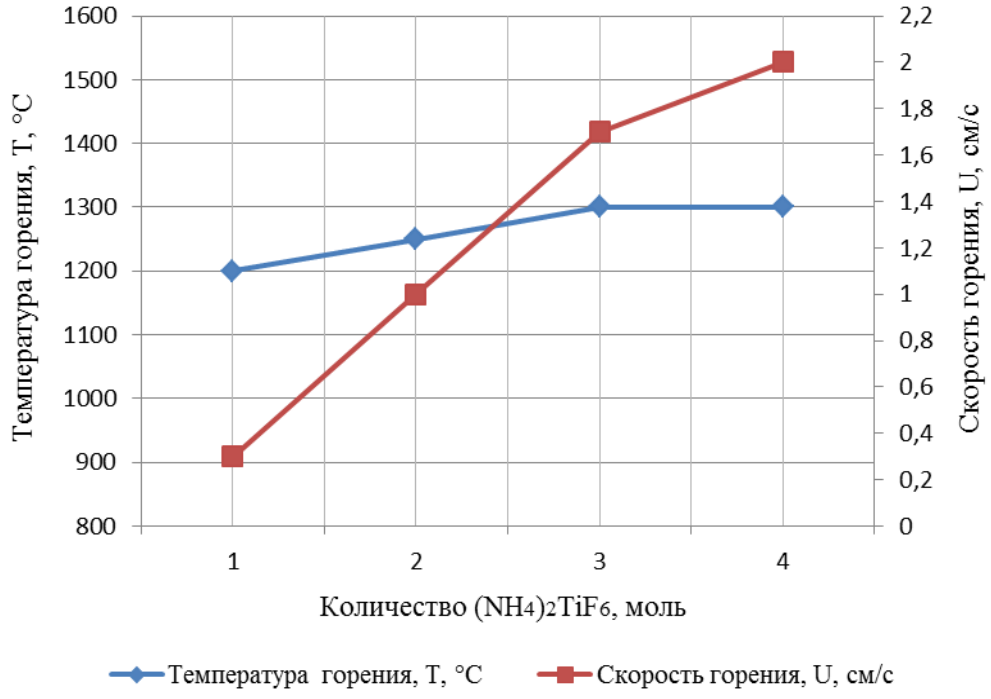
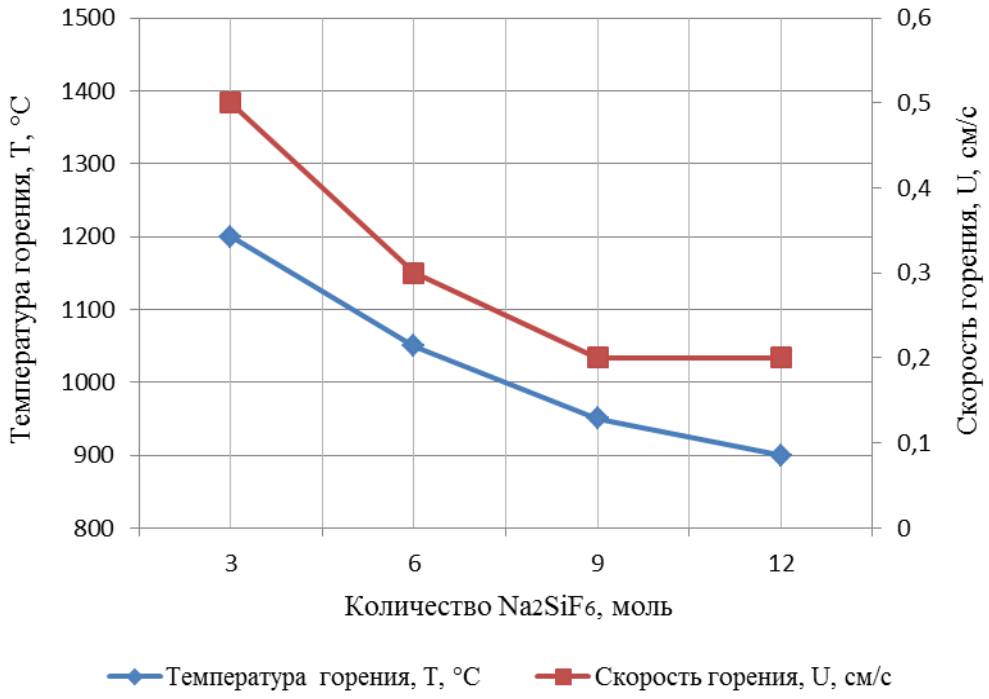
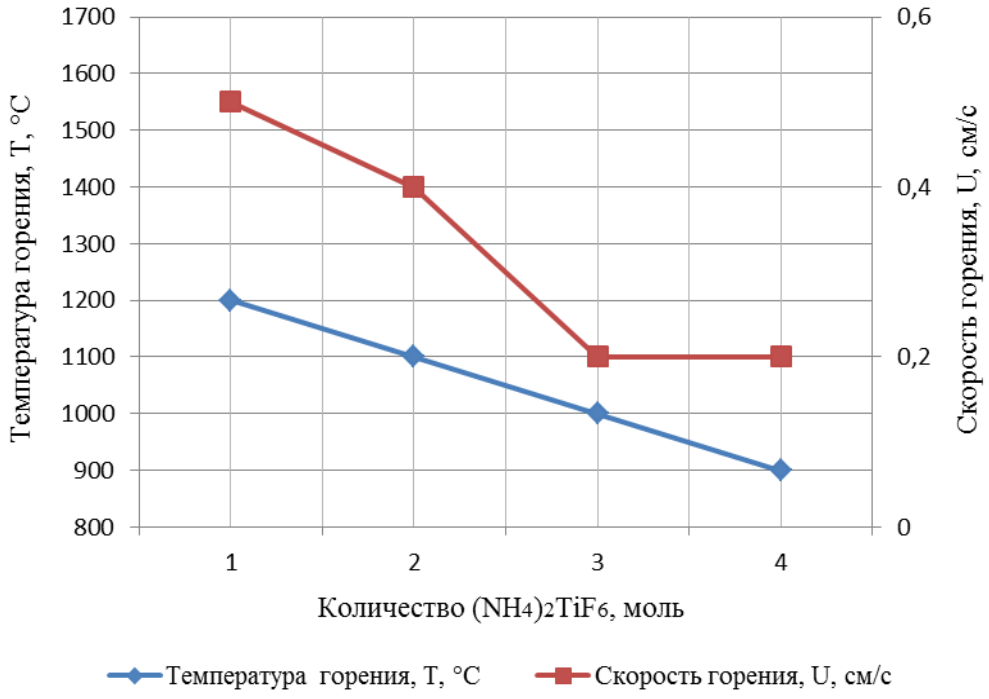


Рисунок 4.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества $(NH_4)_2SiF_6$; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

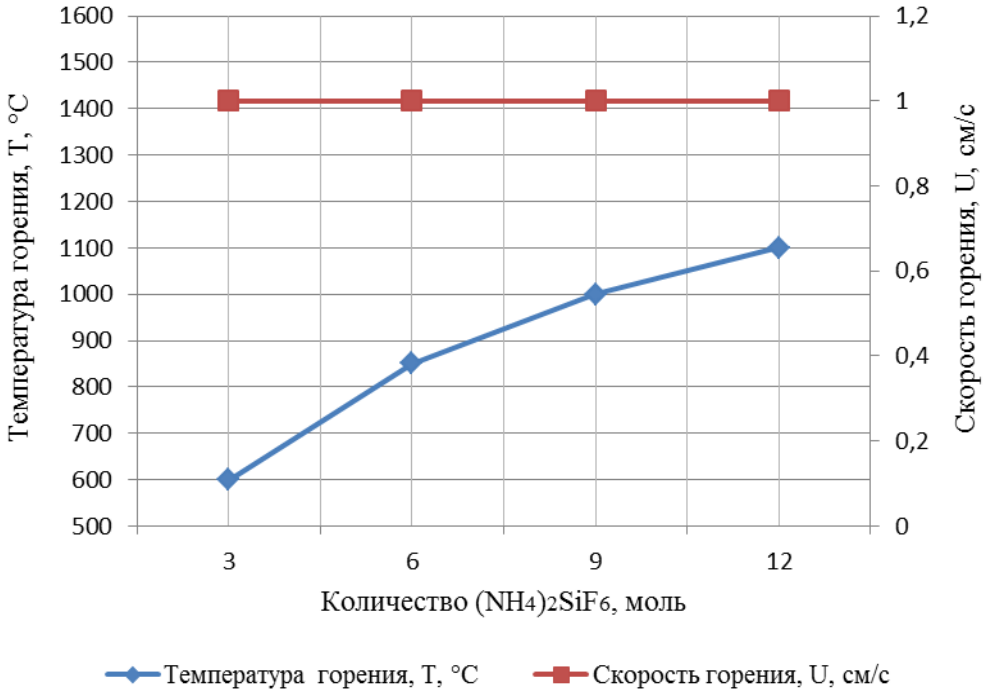


а)

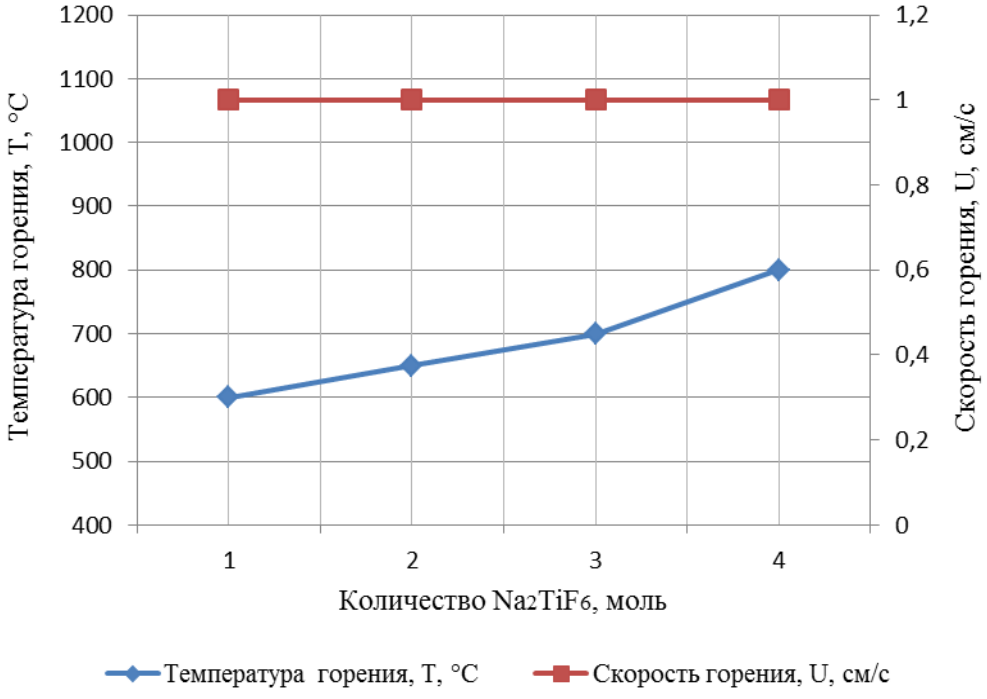


б)

Рисунок 4.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества Na_2SiF_6; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

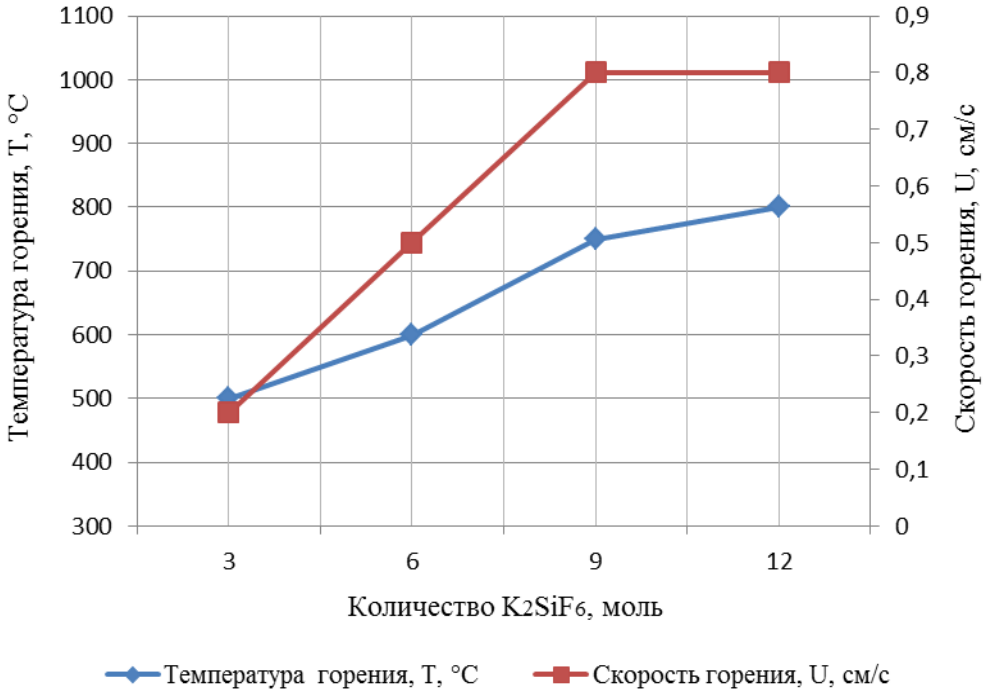


а)

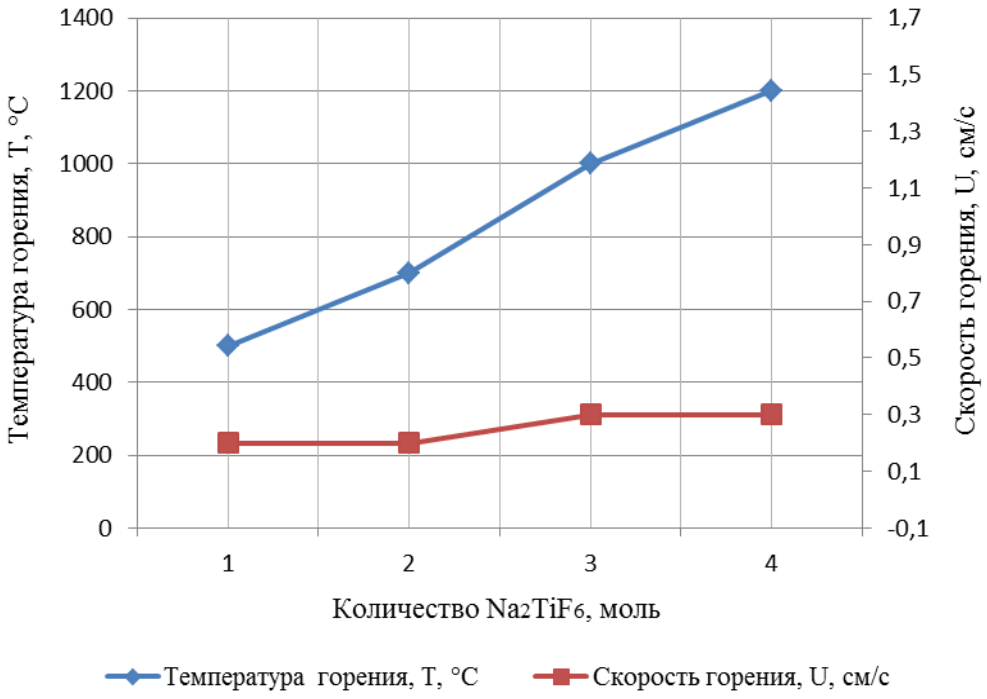


б)

Рисунок 4.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества $(NH_4)_2SiF_6$; б) от количества Na_2TiF_6

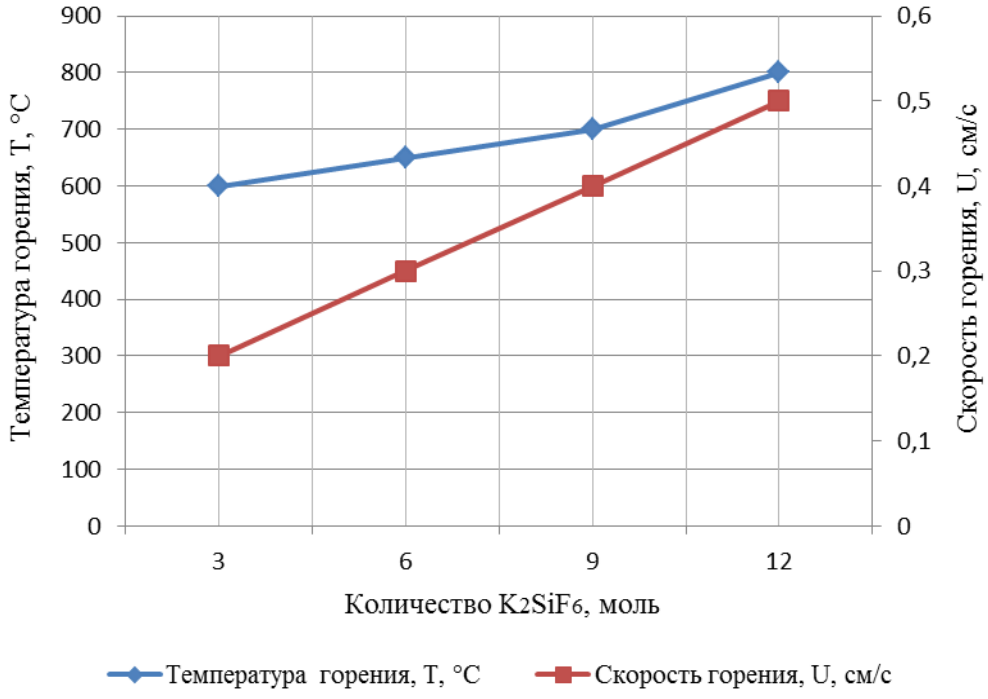


а)

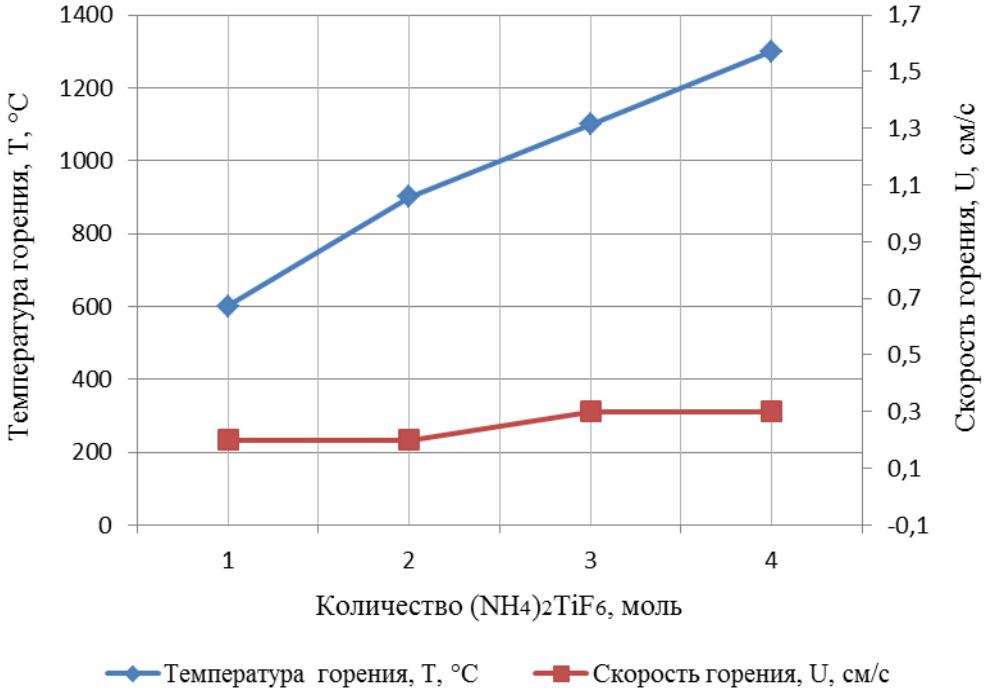


б)

Рисунок 4.6. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества K_2SiF_6; б) от количества Na_2TiF_6



а)



б)

Рисунок 4.7. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества K_2SiF_6; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

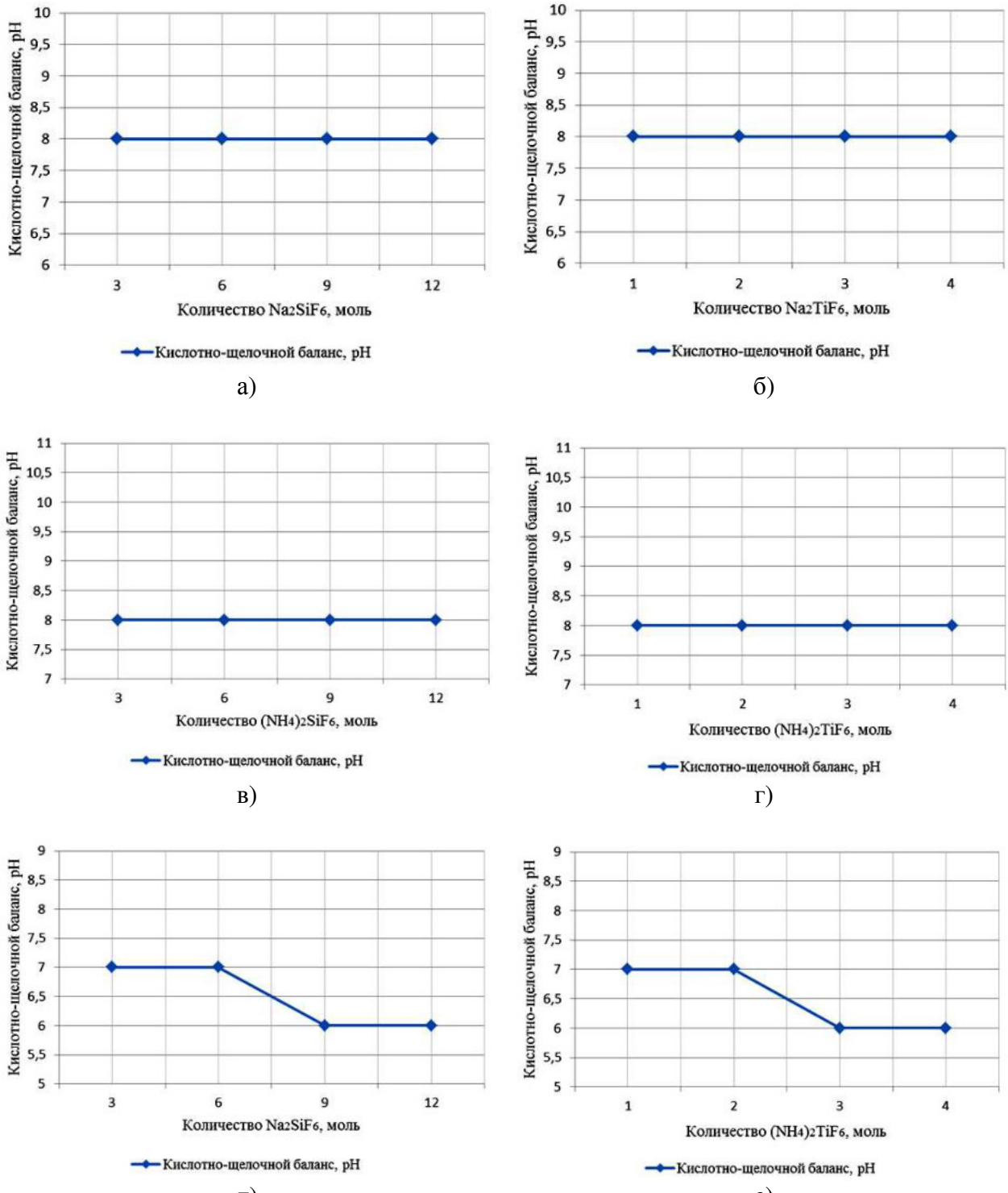
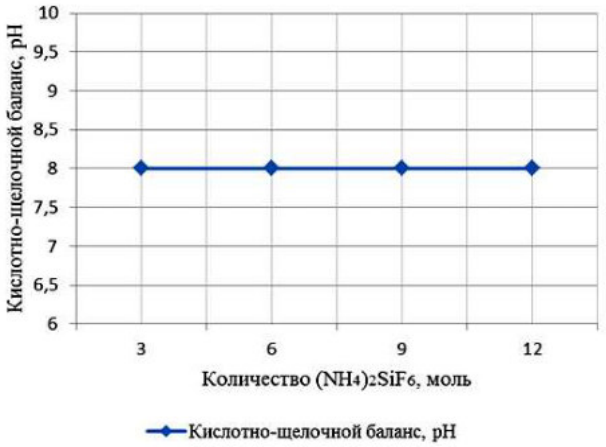
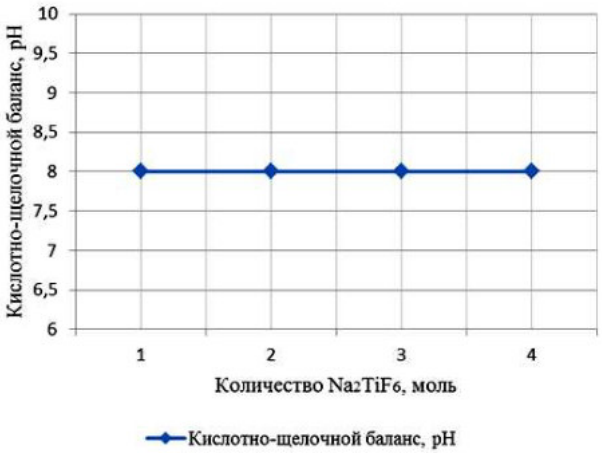


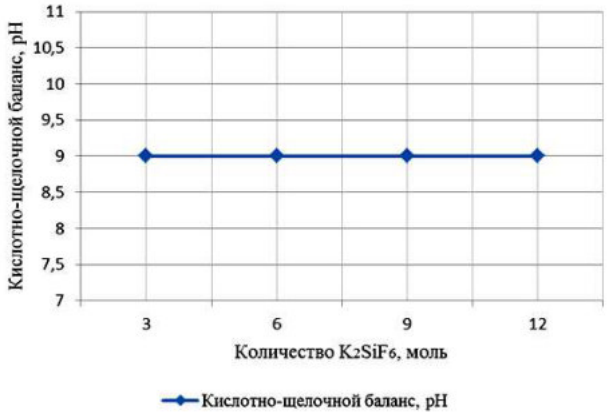
Рисунок 4.8. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6;
б) «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6;
в) «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2SiF_6$;
г) «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$;
д) «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6;
е) «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$



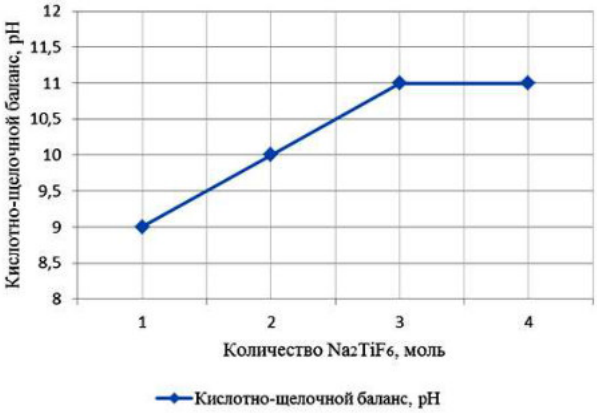
а)



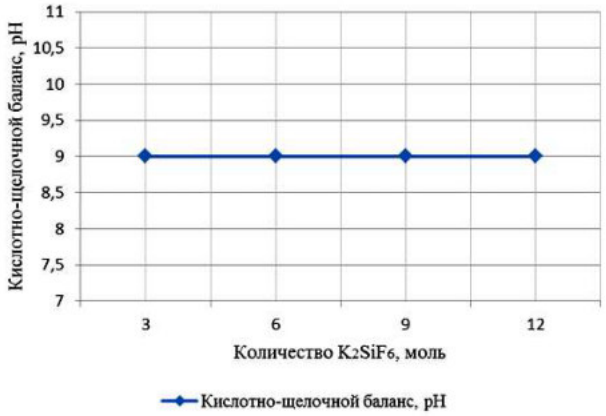
б)



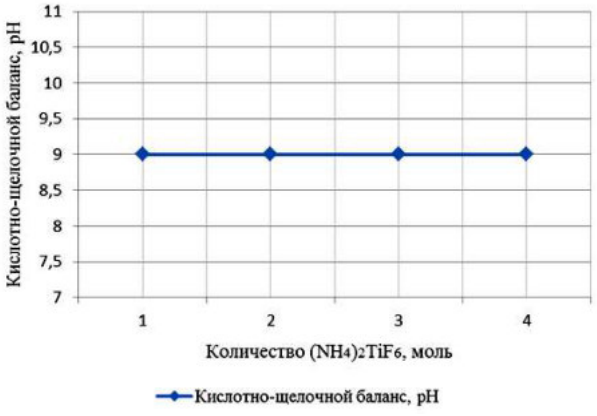
в)



г)

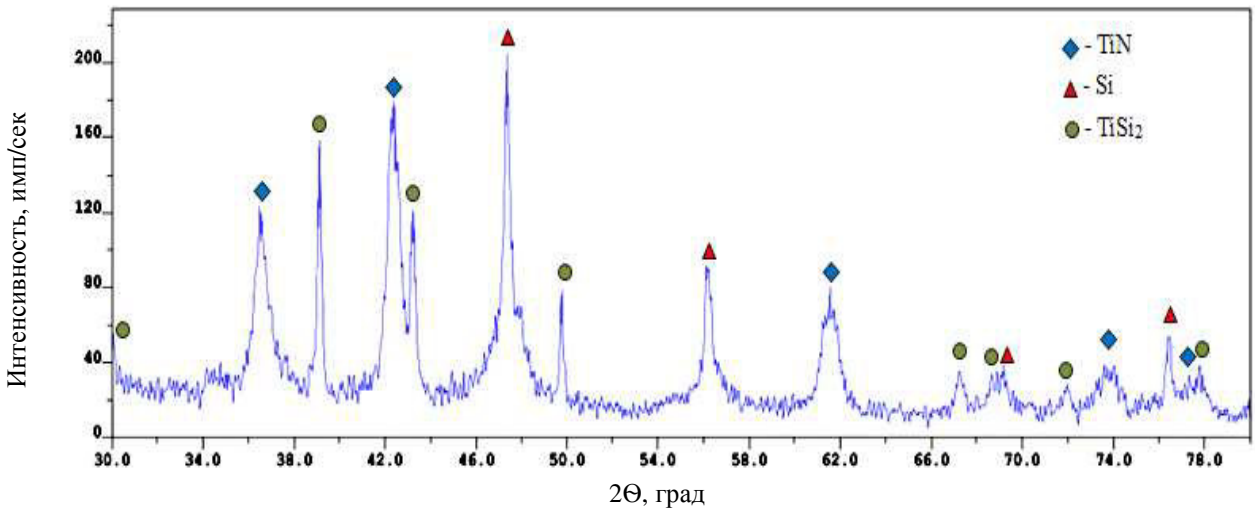


д)

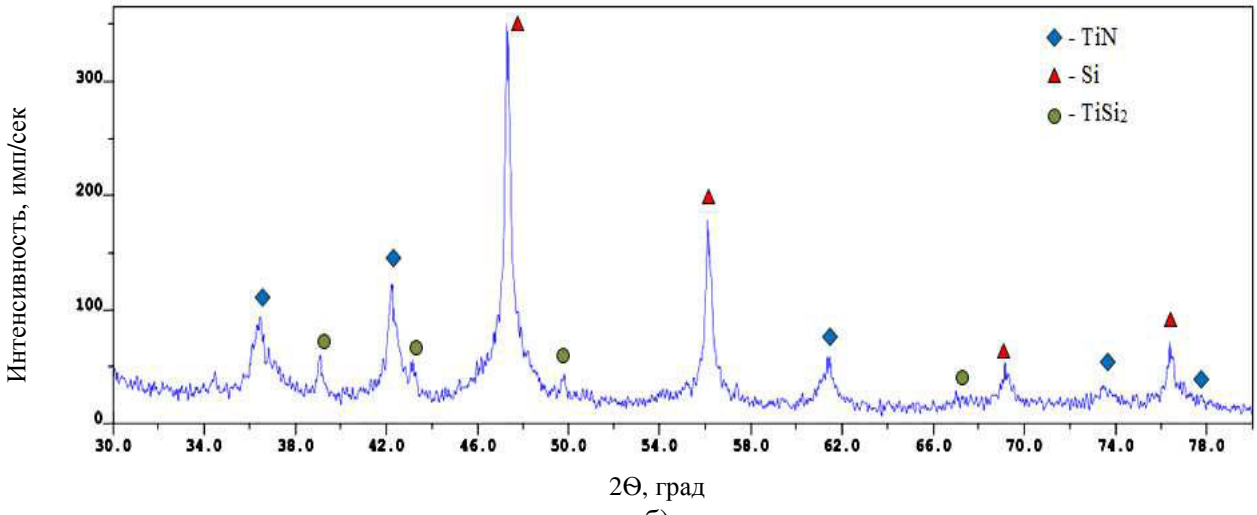


е)

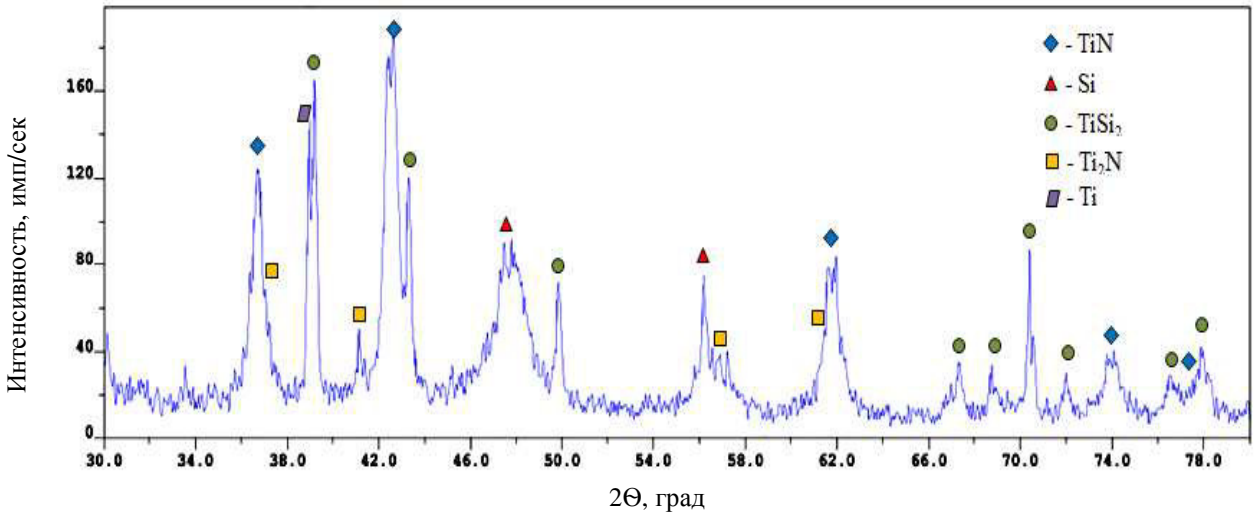
Рисунок 4.9. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$;
б) «$x(NH_4)_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6;
в) «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6;
г) «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6;
д) «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6;
е) «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$



а)

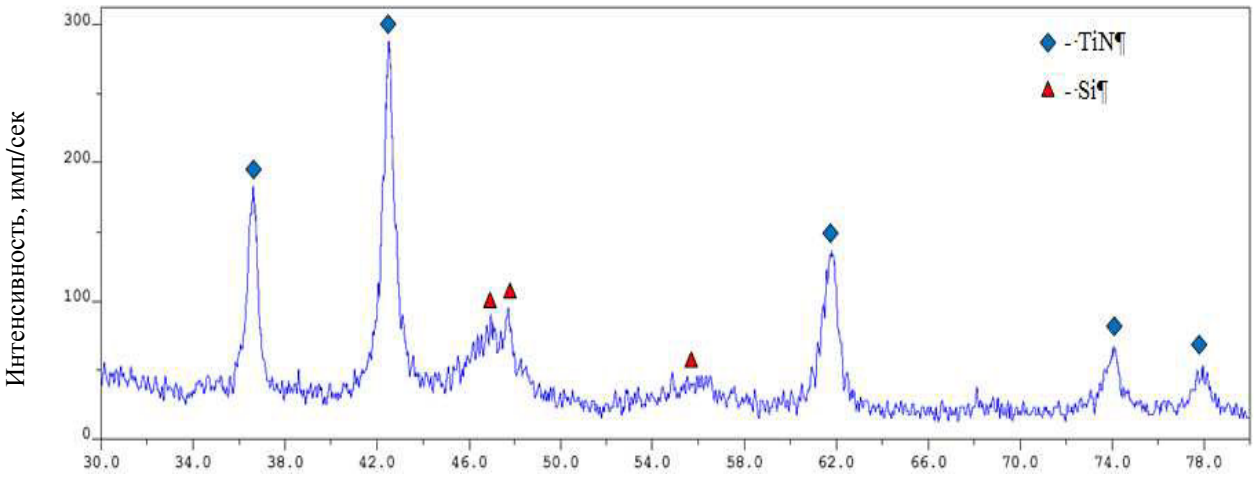


б)

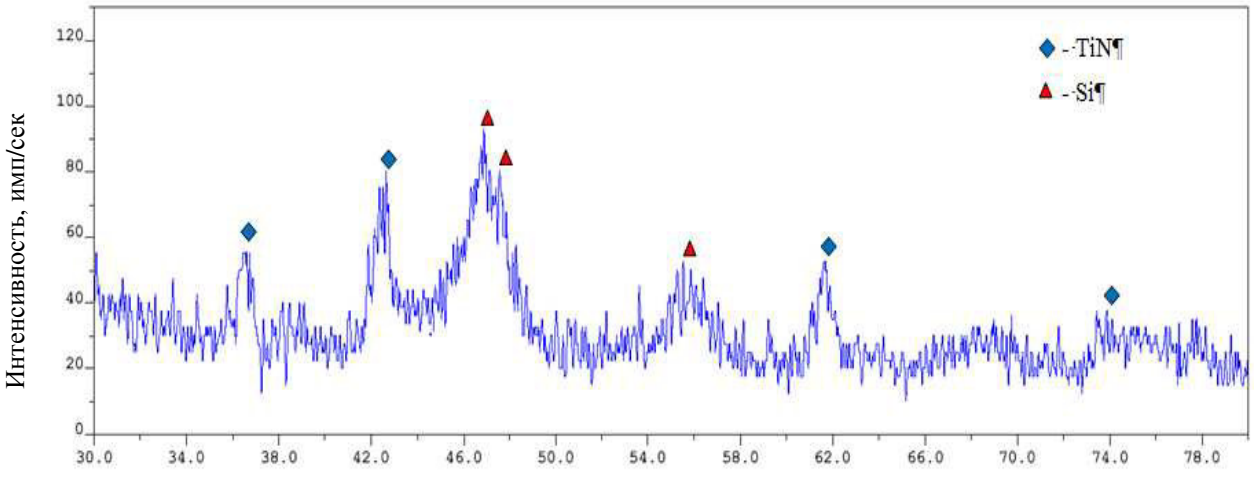


в)

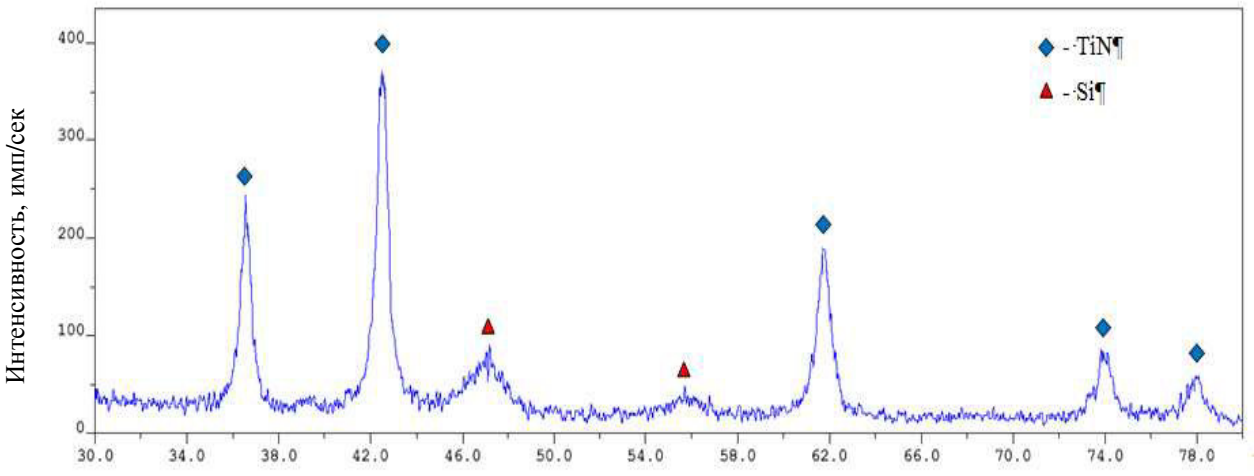
Рисунок 4.10. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$»; б) «$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$»;
в) «$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$»



а)

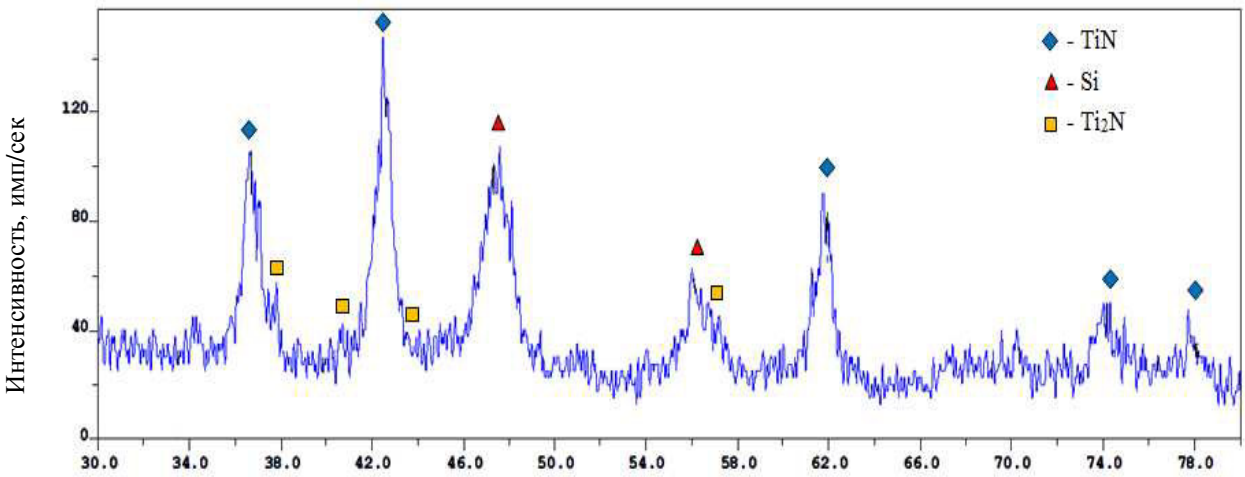


б)

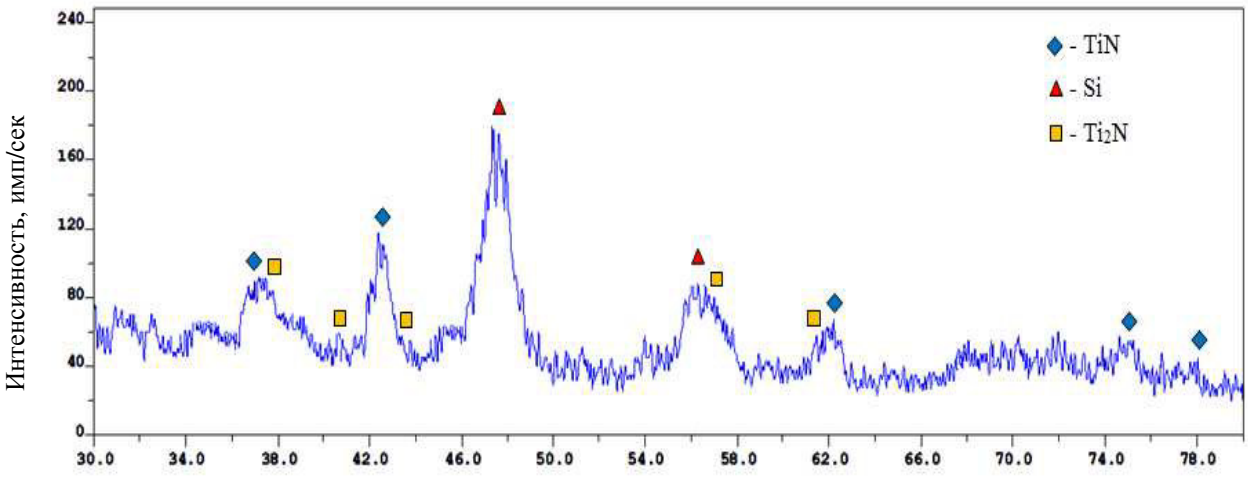


в)

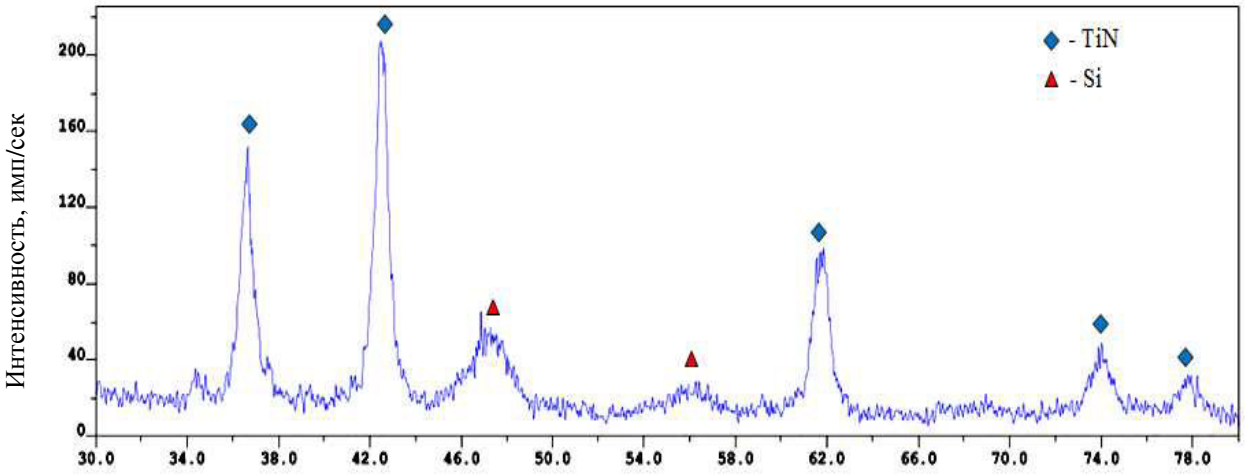
Рисунок 4.11. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$»; б) «$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3$»; в) «$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$»



а)

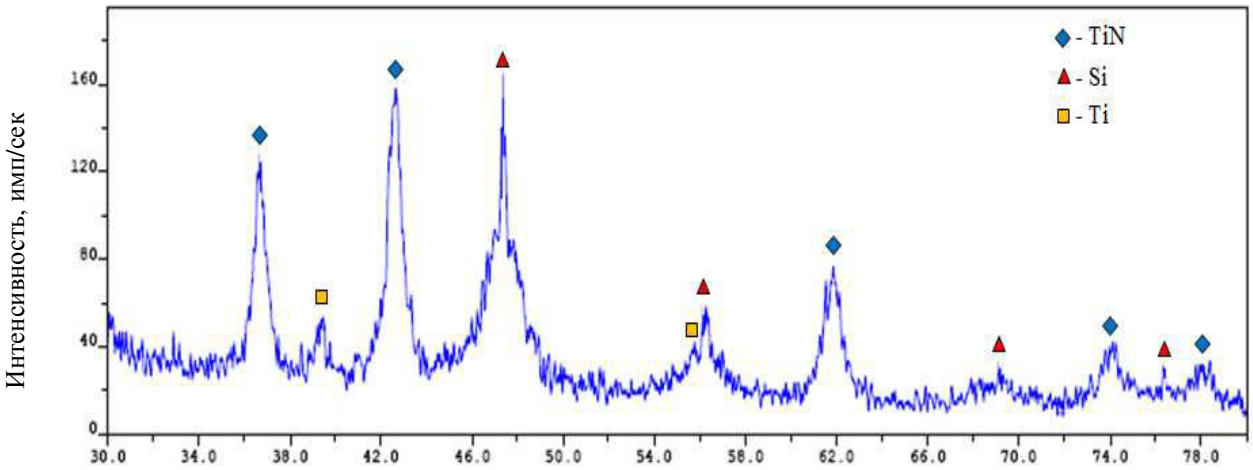


б)

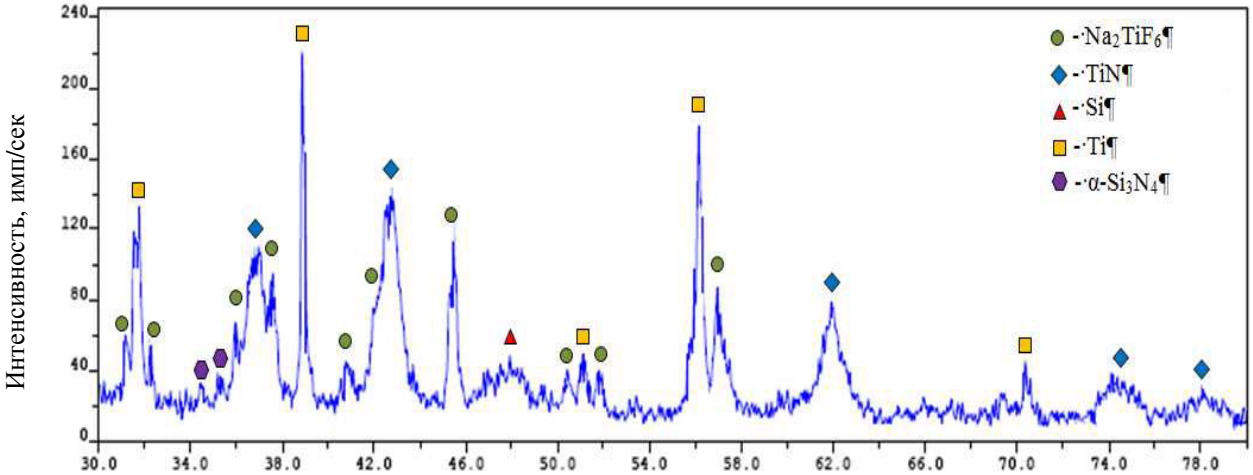


в)

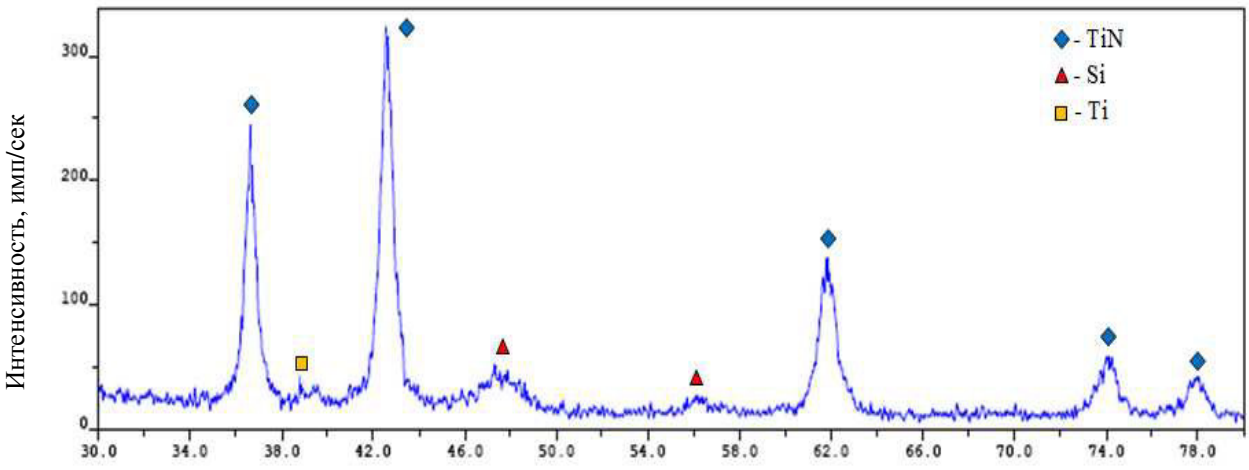
Рисунок 4.12. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$»; б) «$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$»; в) «$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$»



а)

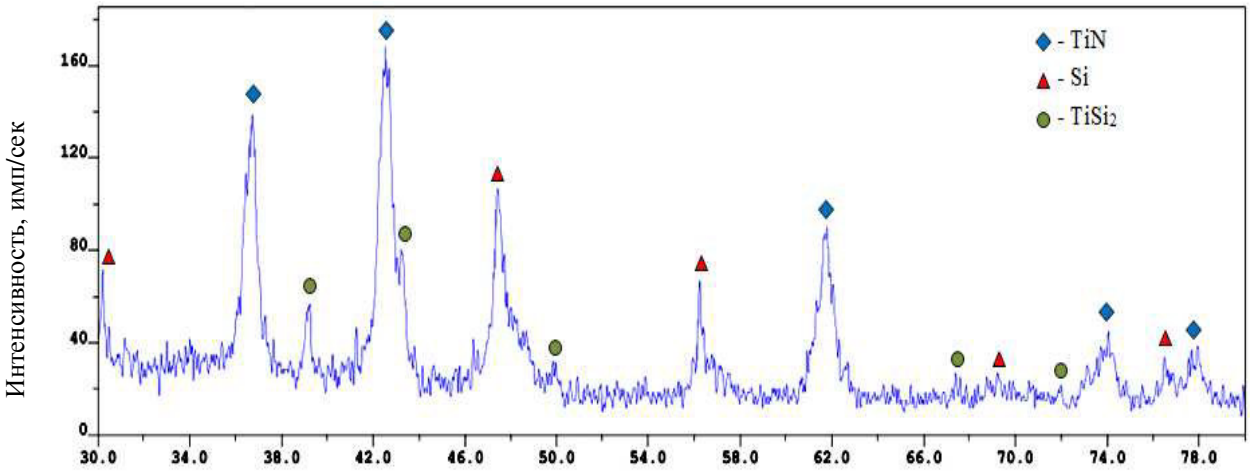


б)

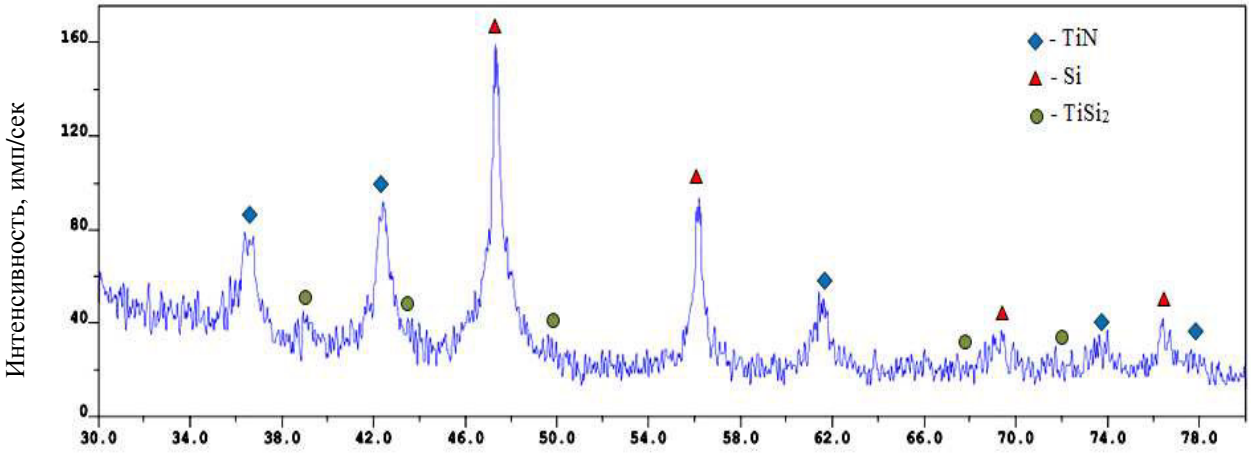


в)

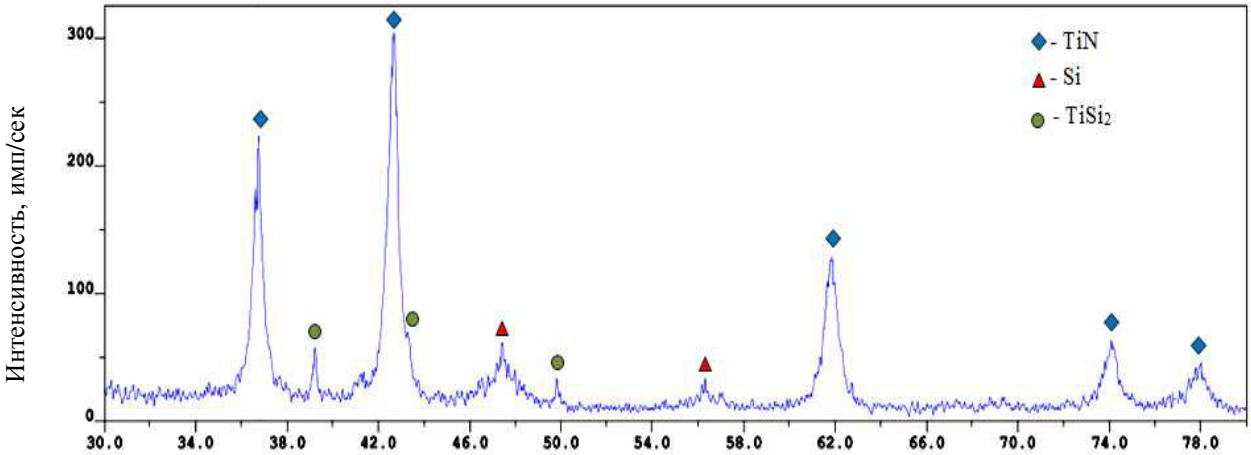
Рисунок 4.13. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+22NaN_3$»; б) «$9(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+58NaN_3$»; в) «$3(NH_4)_2SiF_6+3Na_2TiF_6+30NaN_3$»



а)

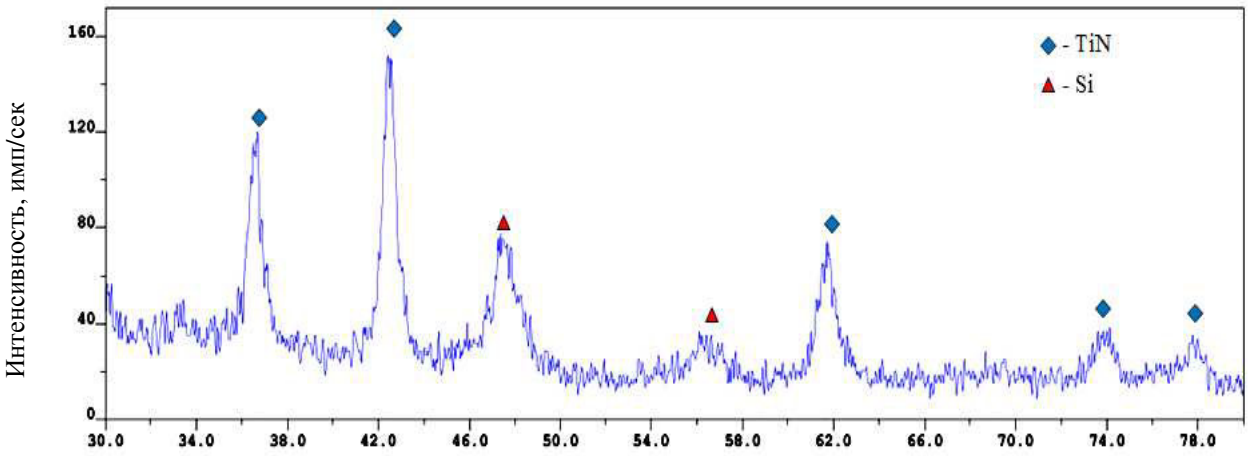


б)

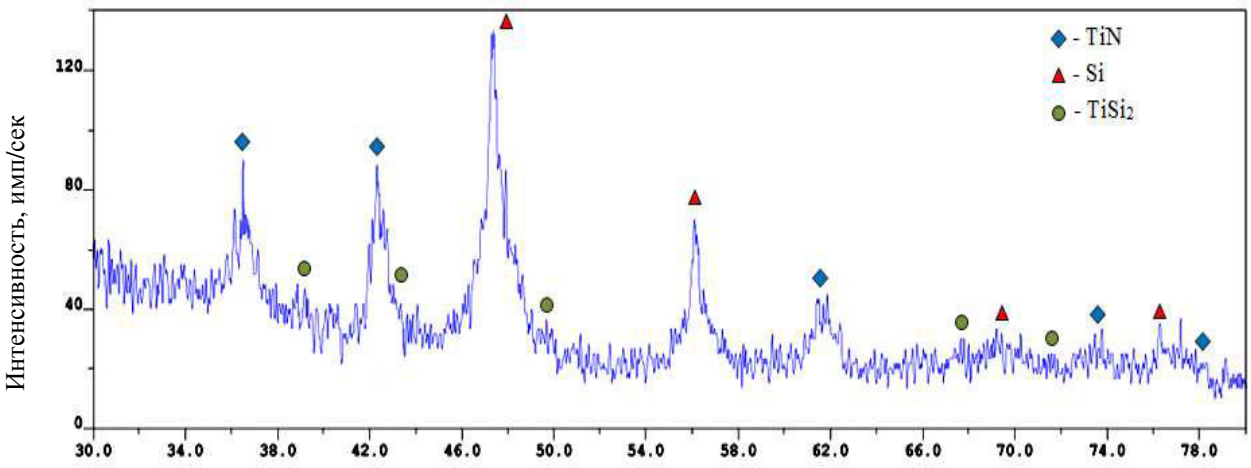


в)

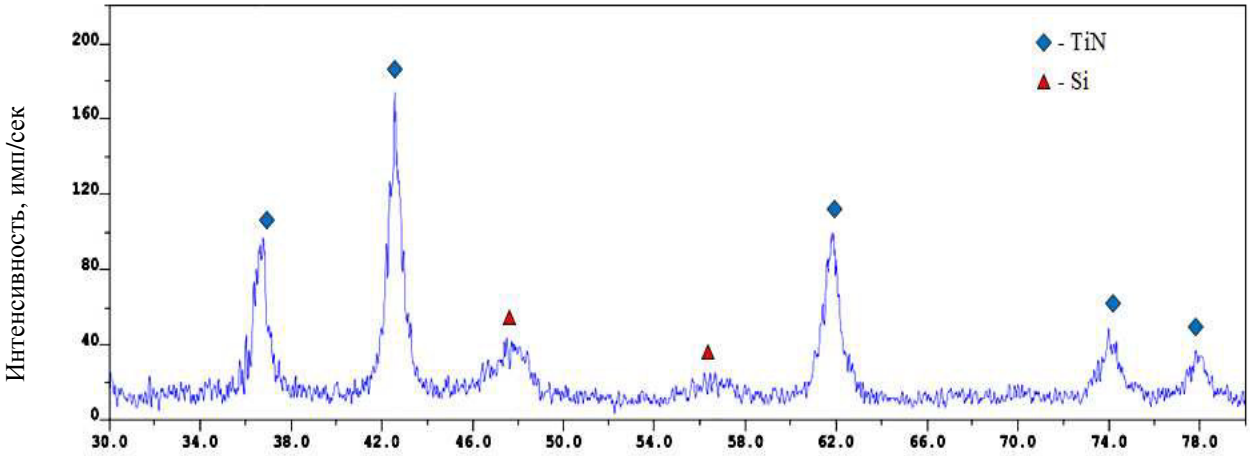
Рисунок 4.14. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$»; б) «$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$»; в) «$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$»



а)



б)



в)

Рисунок 4.15. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$3K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$»; б) «$9K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$»;
в) «$3K_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$»

Во-вторых, конечный продукт, извлекаемый из реактора, после синтеза не всегда представляет собой порошковую смесь. В большинстве случаев образец синтезированного продукта представляет собой пористый спек (конгломерат), в котором есть открытые и закрытые поры. Вот в этих порах и может оставаться фторид натрия.

При разрушении спека до порошкообразного состояния NaF, присутствующий в порах, перемешивается с целевым продуктом, тем самым загрязняя его. Вот поэтому чтобы очистить конечный порошковый продукт от побочного соединения – NaF, применяется операция водной отмывки конечного продукта.

Рентгенофазовый анализ конечного продукта проводили на двух автоматизированных дифрактометрах:

- ARL X'TrA-138 с использованием Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 30 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин.
- ДРОН-7 с использованием Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 10 до 90 градусов со скоростью 2 град/мин.

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены на рисунках 4.10-4.15.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен элементный (качественный) состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогениды кремния и титана – азид натрия» (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогениды кремния и титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$	x = 7,18; y = 2,64; z = 13,29	TiN = 33 %; Si = 37 %; $TiSi_2$ = 30 %
$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$	x = 8,57; y = 1,05; z = 13,19	TiN = 23 %; Si = 66 %; $TiSi_2$ = 11 %
$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$	x = 4,57; y = 5,05; z = 12,67	TiN = 30 %; Si = 15 %; $TiSi_2$ = 20 %; Ti_2N = 12 %; Ti = 23 %
Система №2 «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$	x = 4,93; y = 1,83; z = 14,45	TiN = 71 %; Si = 29 %
$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3$	x = 5,86; y = 0,73; z = 14,50	TiN = 47 %; Si = 53 %
$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$	x = 3,31; y = 3,69; z = 14,54	TiN = 80 %; Si = 20 %

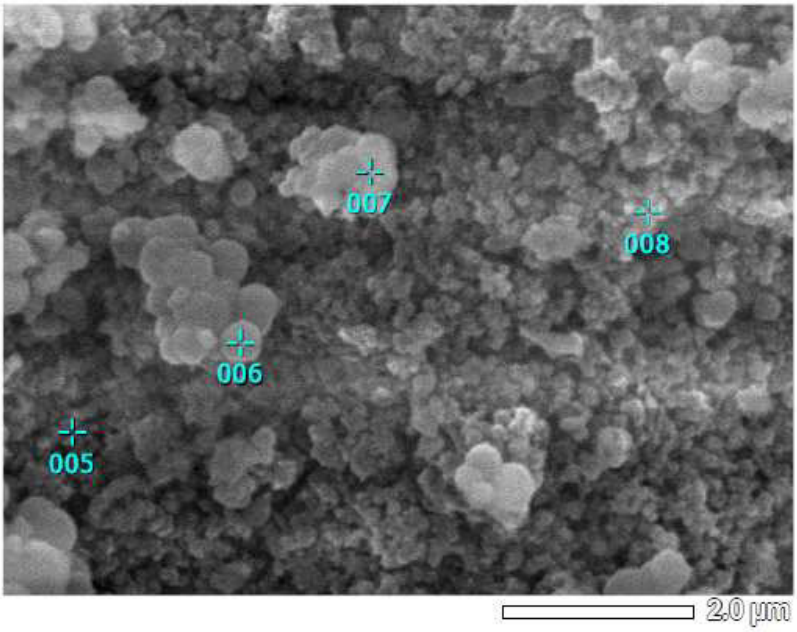
Приложение таблицы 4.2

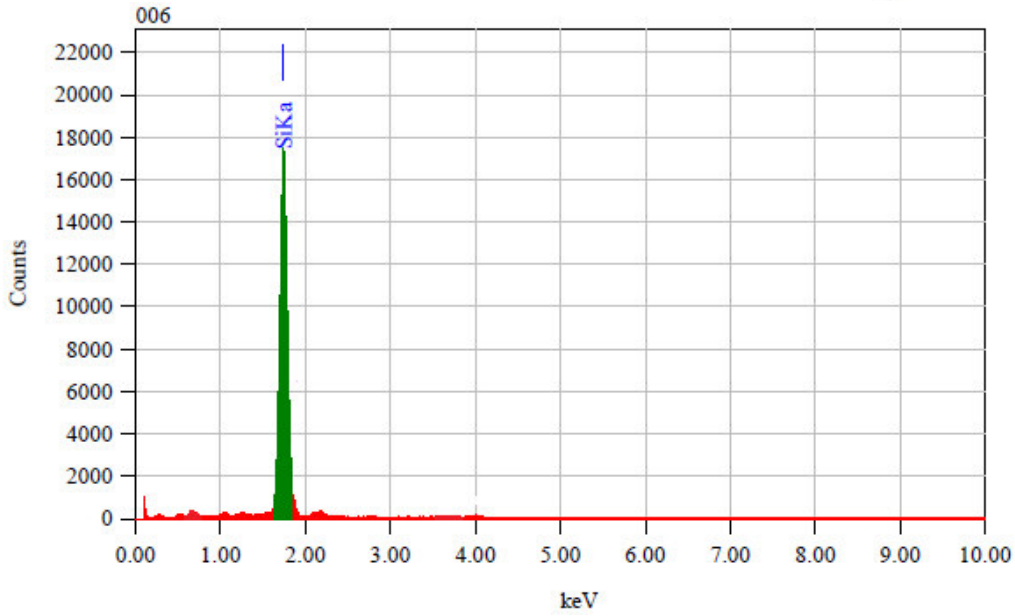
Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №3 «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$	x = 6,65; y = 2,33; z = 13,83	TiN = 48 %; Si = 32 %; Ti_2N = 20 %
$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$	x = 8,35; y = 1,01; z = 13,49	TiN = 26 %; Si = 43 %; Ti_2N = 26 %
$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$	x = 3,96; y = 4,23; z = 13,93	TiN = 77 %; Si = 23 %
Система №4 «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+22NaN_3$	x = 5,13; y = 2,00; z = 13,76	TiN = 44 %; Si = 42 %; Ti = 14 %
$9(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+58NaN_3$	x = 5,90; y = 7,65; z = 13,91	TiN = 25 %; Si = 7 %; α-Si_3N_4 = 7 %; Ti = 39 %; Na_2TiF_6 = 22 %
$3(NH_4)_2SiF_6+3Na_2TiF_6+30NaN_3$	x = 3,64; y = 4,25; z = 13,32	TiN = 80 %; Si = 10 %; Ti = 10 %
Система №5 «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
$3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$	x = 7,63; y = 2,39; z = 12,04	TiN = 48 %; Si = 33 %; $TiSi_2$ = 18 %
$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$	x = 9,15; y = 0,96; z = 12,04	TiN = 32 %; Si = 52 %; $TiSi_2$ = 16 %
$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$	x = 5,09; y = 4,81; z = 12,06	TiN = 60 %; Si = 20 %; $TiSi_2$ = 20 %
Система №6 «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
$3K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$	x = 7,17; y = 2,15; z = 12,74	TiN = 65 %; Si = 35 %
$9\ K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$	x = 8,92; y =0,89; z = 12,32	TiN = 33 %; Si = 48 %; $TiSi_2$ = 19 %
$3K_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$	x = 4,50; y = 4,05; z = 13,33	TiN = 82 %; Si = 18 %

Качественный рентгеноструктурный анализ позволяет определить распределение элементов по исследуемому образцу. Пример определения элементного состава синтезированного из системы «$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$» конечного продукта в точке с помощью микрорентгеноспектрального анализа представлен на рисунке 4.16.

Из рисунка 4.16 видно, что синтезируемый продукт в точке (006) представляет собой частицу порошка, элементный состав которой идентифицируется как кремний (100 %).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$» состоит из кубического TiN (33 %), кубического Si (37 %) и орторомбического $TiSi_2$ (30 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.10а).





Thih Film Standardless Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.4761

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
Si K	1.739	100.00	0.01	100.00				1.0000
Total		100.00		100.00				

Рисунок 4.16. Результаты микрорентгеноспектрального анализа порошка, синтезированного из системы «$3Na_2SiF_6$+Na_2TiF_6+$16NaN_3$» в точке (006)

С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 33 до 23 %), $TiSi_2$ (с 30 до 11 %) и увеличивается количество Si (с 37 до 66 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.10б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество Ti_2N (с 0 до 12 %), Ti (с 0 до 23 %) и уменьшается количество TiN (с 33 до 30 %), $TiSi_2$ (с 30 до 20 %) Si (с 37 до 15 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.10в).

Температуры горения исходных систем (650-1250 °С) (таблица 4.1) не достаточны для образования нитрида кремния и нитрида титана в процессе синтеза, поэтому в конечном продукте кроме фазы TiN (до 36 %) присутствуют фазы Ti_2N (до 12 %), $TiSi_2$ (до 32 %), Ti (до 23 %) и большое количество Si (до 66 %). Образование силицида титана $TiSi_2$ происходит по экзотермической реакции из титана и кремния уже при температуре от 700 °С.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$» состоит из кубического TiN (71 %) и кубического Si (29 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.11а). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 71 до 47 %) и увеличивается количество Si (с 29 до 53 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.11б). С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 71 до 80 %) и уменьшается количество Si (с 29 до 20 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.11в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует. Это связано с тем, что температуры горения (1100-1300 °С) исходных систем (таблица 4.1) достаточны для образования нитрида кремния в процессе синтеза, но из-за большого количество газообразных продуктов (N_2, NH_3, H_2), образующихся при разложении галоидных солей $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$ и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции, а как же из-за большого теплоотвода теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, азотирование активного кремния, выделившегося при разложении $(NH_4)_2SiF_6$, не происходит.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» состоит из кубического TiN (48 %), тетрагонального Ti_2N (20 %) и кубического Si (23 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.12а). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 48 до 26 %) и увеличивается количество Ti_2N (с 20 до 26 %), Si (с 32 до 43 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.12б). С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 48 до 77 %) и уменьшается количество Si (с 32 до 23 %), Ti_2N (с 20 до 0 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.12в). Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.1) не достаточны для образования нитрида кремния в процессе синтеза, поэтому в конечном продукте кроме фаз TiN (до 77 %) и Ti_2N (до 26 %) присутствует большое количество Si (до 43 %). Образование TiN при температурах горения 900-1200 °С, ниже температур синтеза нитрида титана азотированием в печах, связано с тем, что при разложении галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (~ 150 °С) образуется активный элементный титан без оксидной пленки.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3$(NH_4)_2SiF_6$+Na_2TiF_6+22NaN_3» состоит из кубического TiN (44 %), гексагонального Ti (14 %) и кубического Si (42 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.13а). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 44 до 25 %), Si (с 42 до 7 %) и увеличивается количество Ti (с 14 до 39 %), α-Si_3N_4 (с 0 до 7 %), Na_2TiF_6 (с 0 до 22 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.13б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 44 до 80 %) и уменьшается количество Si (с 42 до 10 %), Ti (с 14 до 10 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.13в). Температуры горения (600-1100 °С) исходных систем (таблица 4.1) не достаточны для образования нитрида титана и нитрида кремния в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствуют фазы TiN и α-Si_3N_4. Образование этих фаз происходит за счет протекания химических реакций взаимодействия Ti и Si с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3» состоит из кубического TiN (48 %), орторомбического $TiSi_2$ (18 %) и кубического Si (33 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.14а). С увеличением гексафторсиликата калия K_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 48 до 32 %), $TiSi_2$ (с 18 до 16 %) и увеличивается количество Si (с 33 до 52 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.14б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 48 до 60 %), $TiSi_2$ (с 18 до 20 %) и уменьшается количество Si (с 33 до 20 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.14в). Разложение галоидной соли кремния K_2SiF_6 происходит при температуре выше 700°С с выделением газообразных продуктов и химического взаимодействия между азотсодержащими компонентами и кремнием, но нитрид кремния в конечном продукте не образуется. Это связано с тем, что температуры горения (500-1200 °С) исходных систем (таблица 4.1) не достаточны для образования нитрида кремния, а также и нитрида титана в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует нитрид титана, который образуется из атомарного титана, образовавшегося при разложении в зоне горения исходного компонента – галоидной соли Na_2TiF_6 (~ 600 °С). Образование силицида титана $TiSi_2$ происходит по экзотермической реакции из титана и кремния уже при температуре от 700 °С.

Результаты рентгенофазового анализа системы №6 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3K_2SiF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» состоит из кубического TiN (65 %) и кубического Si (35 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.15а). С увеличением гексафторсиликата калия K_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте

«xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 65 до 33 %) и увеличивается количество Si (с 35 до 48 %), $TiSi_2$ (с 0 до 19 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.15б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 65 до 82 %) и уменьшается количество Si (с 35 до 18 %) (таблица 4.2 и рисунок 4.15в). Температуры горения (600-1300 °С) исходных систем (таблица 4.1) не достаточны для образования Si_3N_4 в процессе синтеза, но достаточны для образования TiN. Однако повышенное образование газообразных продуктов, образующихся при разложении галоидных солей $(NH_4)_2TiF_6$ и K_2SiF_6 приводит к повышению температуры горения, но не создает необходимых и эффективных условий для получения нитрида кремния.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков TiN и элементного кремния на рентгенограммах (рисунки 4.10в, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15) говорит о том, что в конечном продукте TiN и Si имеют более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [398, 399, 402-404, 406, 411, 414, 416, 417, 433, 435, 436, 438, 443, 444, 451], чем TiN и Si, полученные при синтезе систем (рисунки 4.9а и 4.9б), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок нитрида кремния имеет белый (либо светло-серый) цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет. Цвет чистого порошка титана – черный, порошка кремния – серо-коричневый, порошка дисилицида титана $TiSi_2$ – серый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет разный цвет (светло-серый, серый, темно-серый, черный) (таблица 4.1). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов TiN и Si_3N_4 могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку такие цвета. Как видно из рентгенограмм (рисунки 4.10-4.15) цвет конечному продукту придает нитрид титана, кремний либо силицид титана, которые содержатся в конечном синтезированном продукте, состоящим, исходя их проведенных исследований, из TiN, Ti_2N, α-Si_3N_4, Si, Ti, $TiSi_2$, Na_2TiF_6. Таким образом, чем больше количество TiN, Si, Ti или $TiSi_2$ в синтезированном продукте и меньше количество нитрида кремния, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Исследование размера и морфологии порошков нитридных композиций проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390A. Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена на рисунках 4.17-4.22.

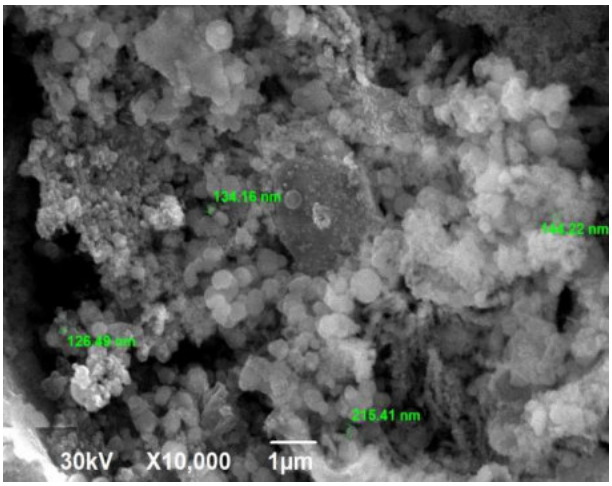
Практически все синтезированные порошки представляют собой агломераты из более мелких частиц разных размеров и формы. Это вполне характерно для СВС-порошков, когда при неполном измельчении продукта горения получаются агломератные СВС-порошки, состоящие из частиц, образованных отдельными кристаллитами, т.е. монокристаллами с неправильной внешней огранкой, между которыми наблюдается значительное сращивание [46]. Агломераты синтезированных конечных продуктов состоят из ультрадисперсных (100-500 нм) и субмикронных (500-1000 нм) частиц.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN представлены в приложении П.72 в таблице П.72.1.

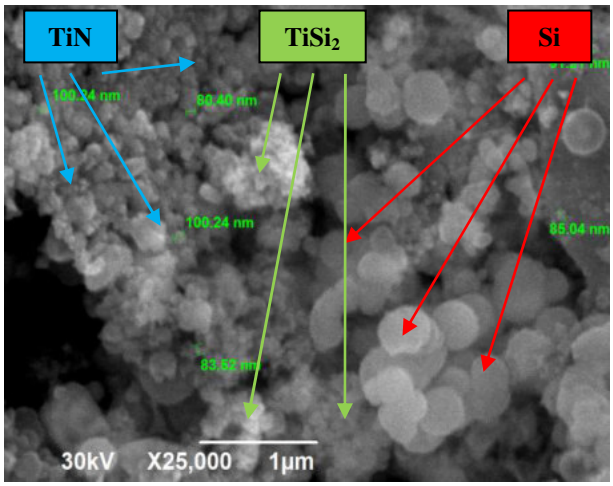
Из рисунков 4.17а и 4.17б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200-300 нм, а средний размер равноосных частиц - 80-100 нм. Из рисунков 4.17в и 4.17г видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 200-250 нм. Из рисунков 4.17д и 4.17е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодиспесный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков 4.18а и 4.18б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$» имеет игольчатую и осколочную форму. Средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 180-200 нм. Из рисунков 4.18в и 4.18г видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3$» имеет осколочную форму и средний размер частиц - 200-250 нм. Из рисунков 4.18д и 4.18е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$» имеет пластинчатую форму и средний размер частиц (толщина) - 200-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

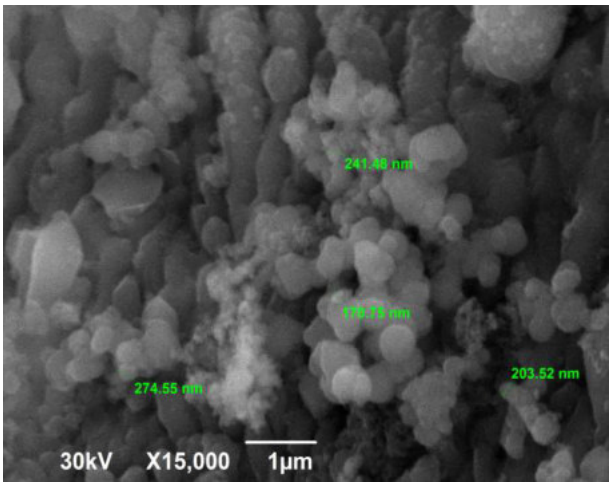
Из рисунков 4.19а и 4.19б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» имеет равноосную и осколочную форму. Средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 150 -200 нм. Из рисунков 4.19в и 4.19г видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$» имеет равноосную и осколочную форму. Средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 250-300 нм. Из рисунков 4.19д и 4.19е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$» имеет равноосную и сферическую форму.



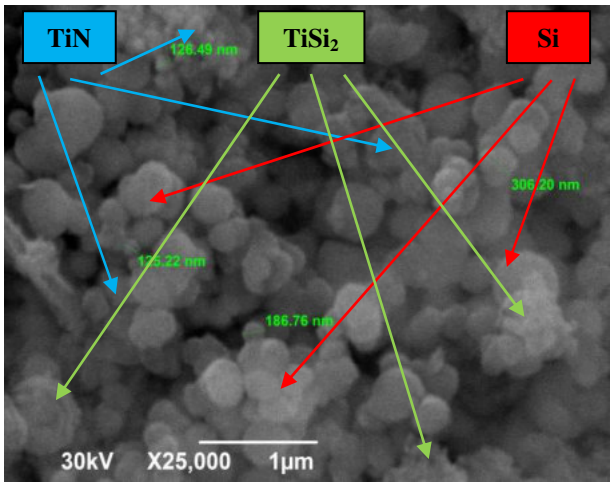
а)



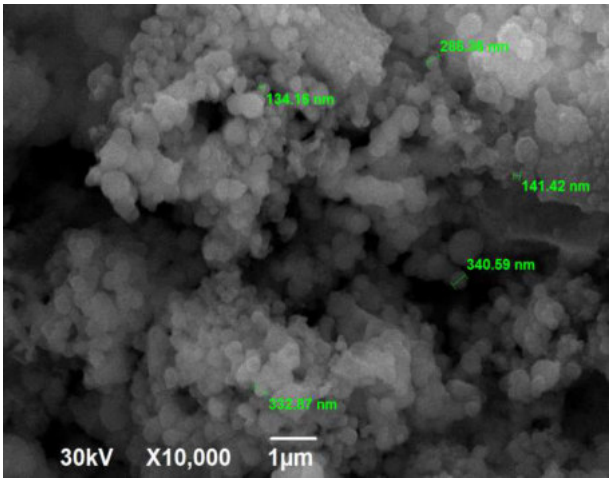
б)



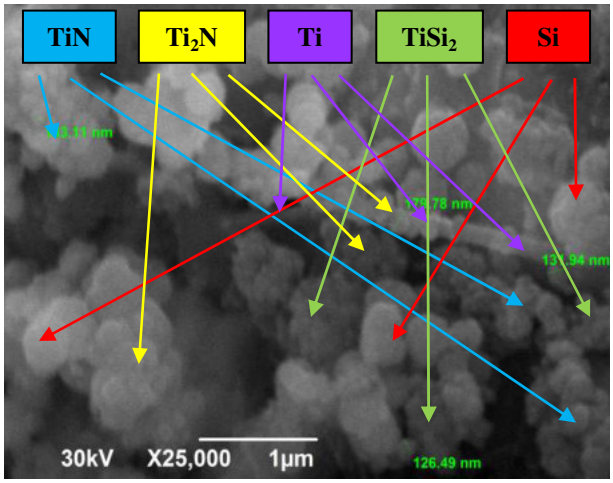
в)



г)

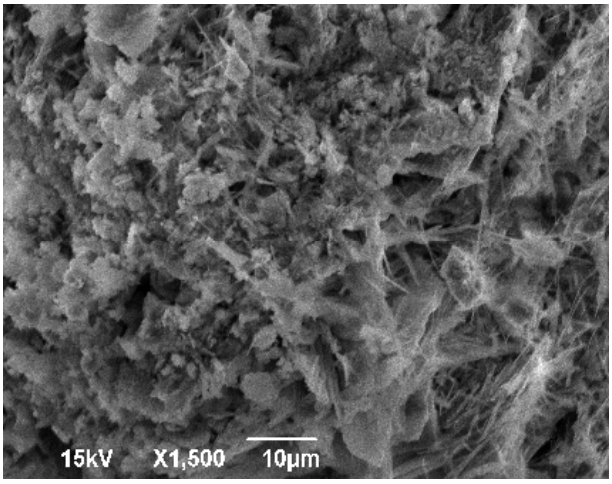


в)

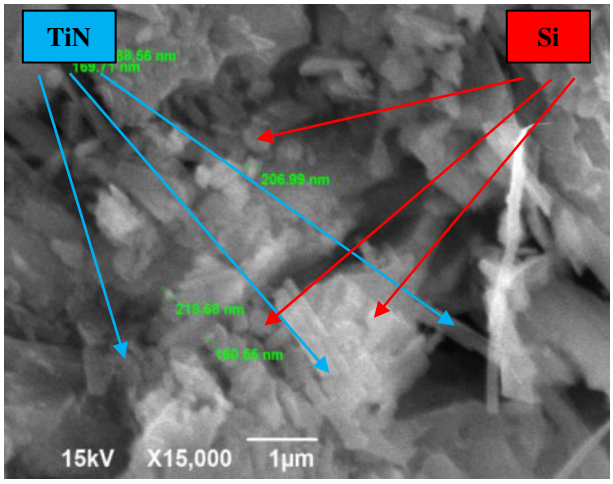


г)

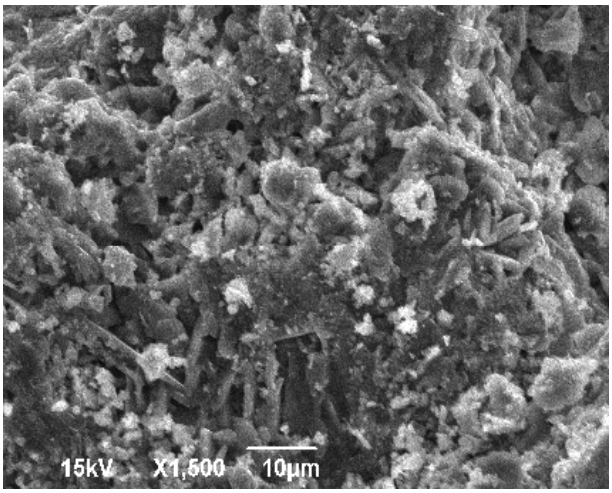
Рисунок 4.17. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$»; в) и г) «$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$»; д) и е) «$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$»



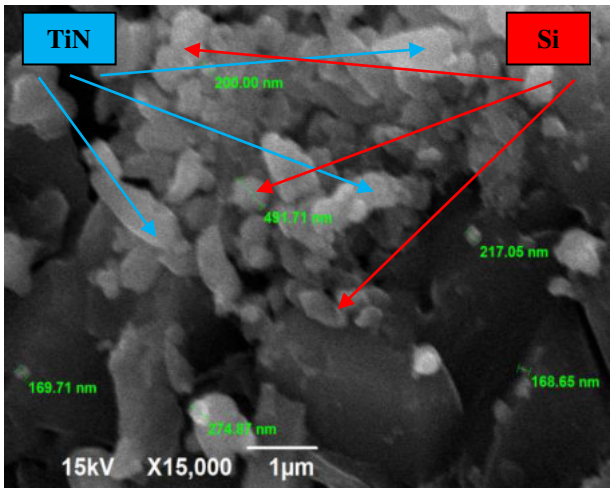
а)



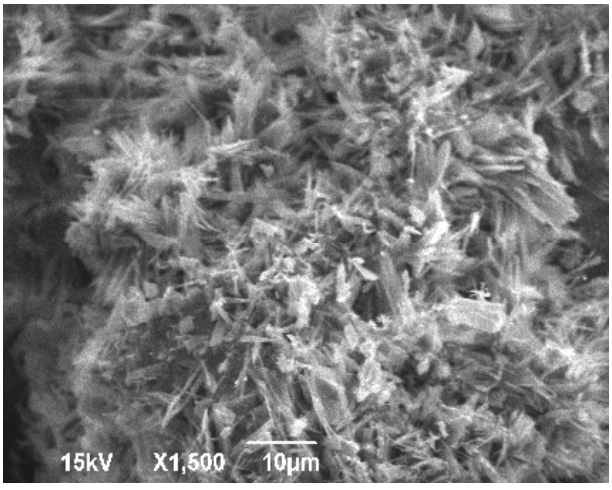
б)



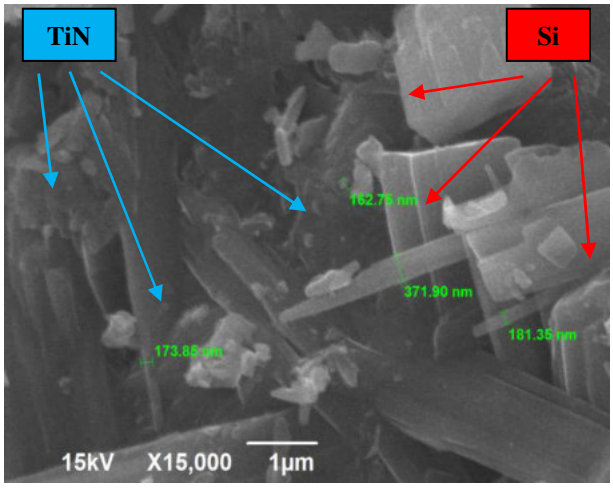
в)



г)



в)



г)

Рисунок 4.18. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$»; в) и г) «$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3$»; д) и е) «$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$»

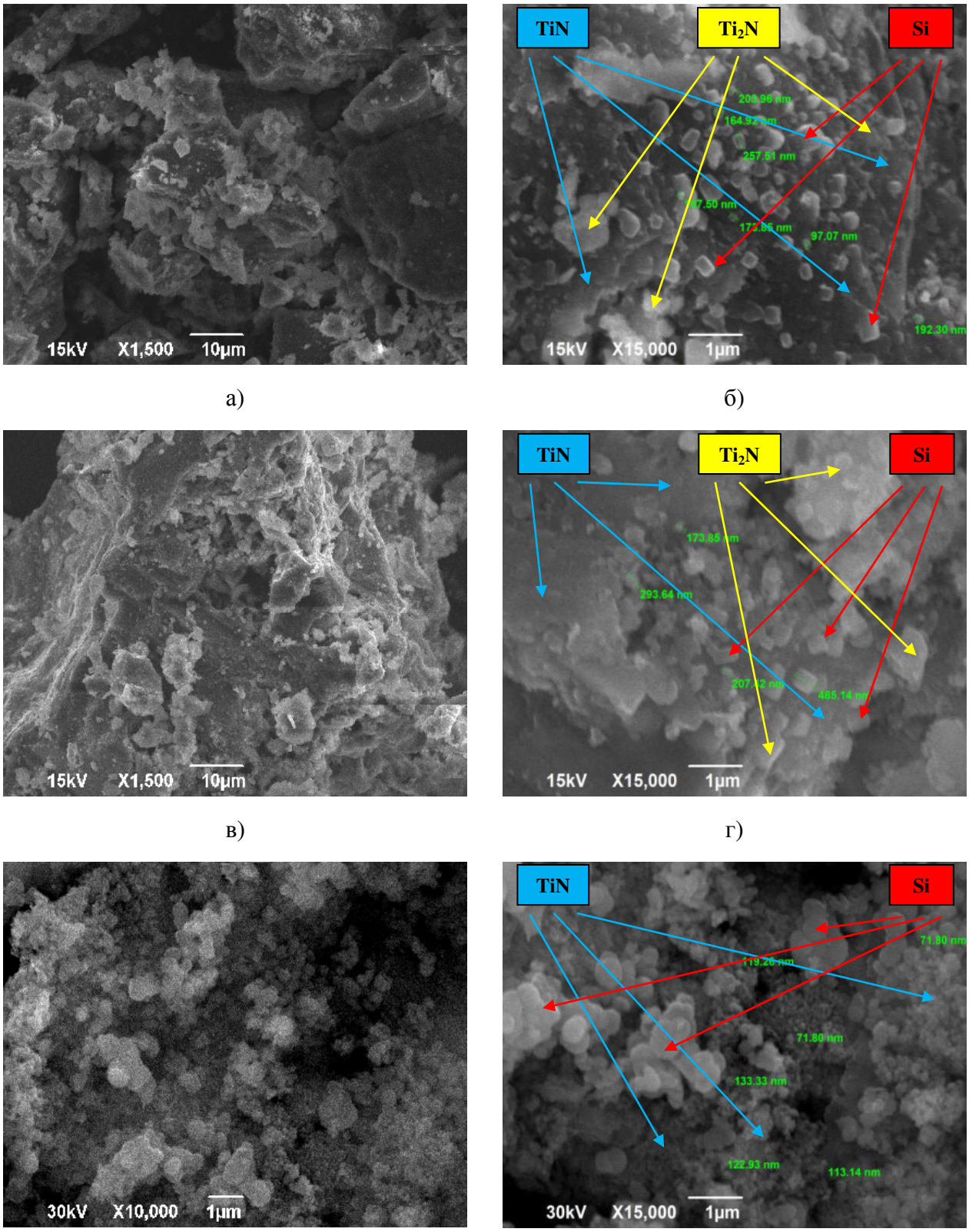
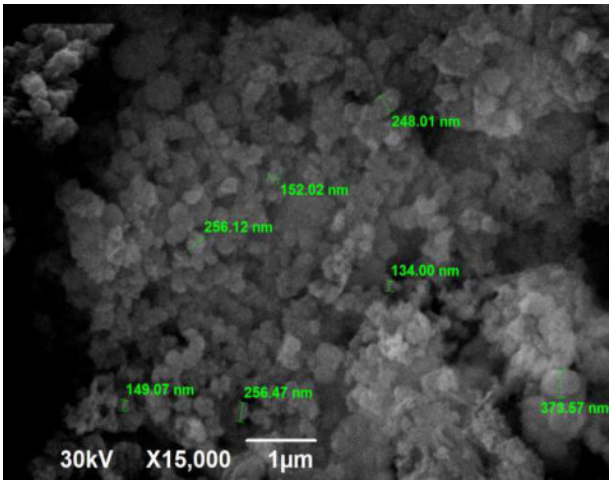
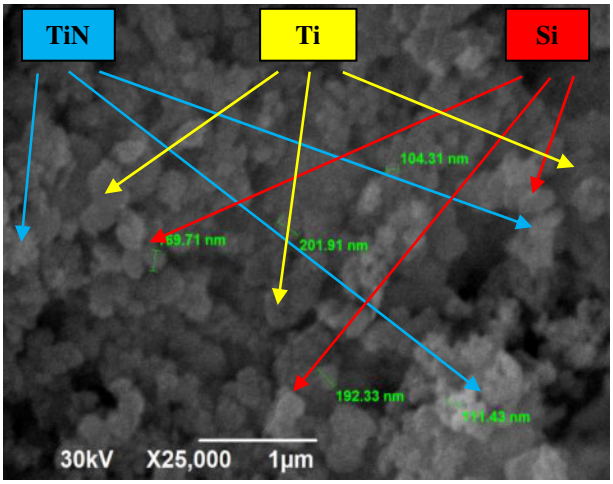


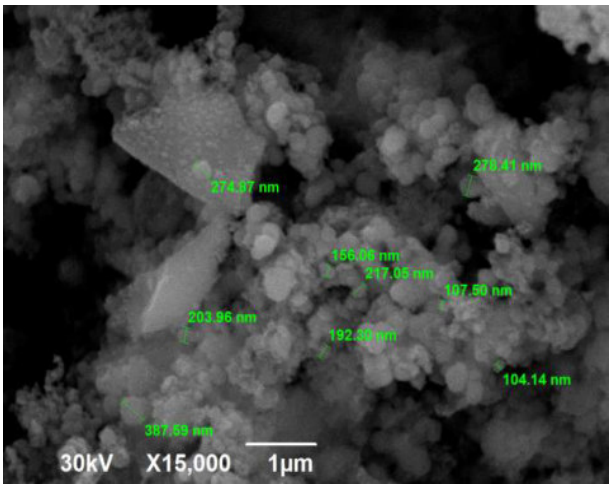
Рисунок 4.19. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$»; в) и г) «$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$»; д) и е) «$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$»



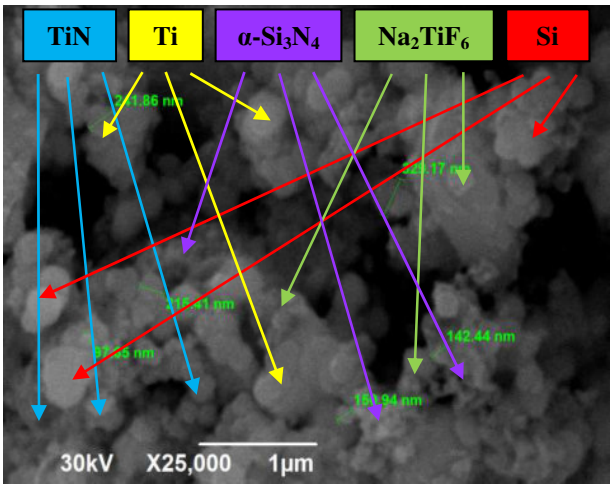
а)



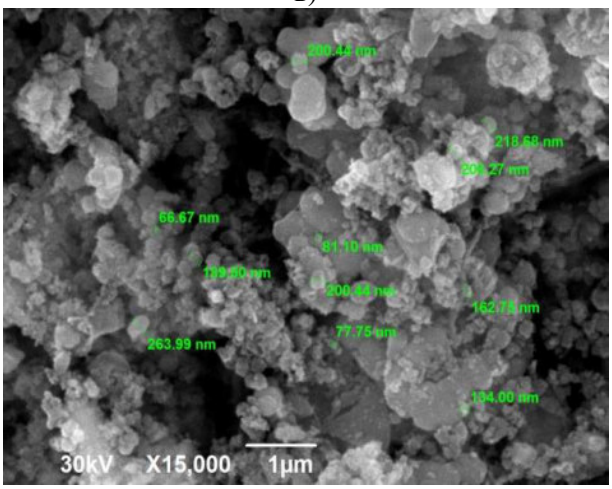
б)



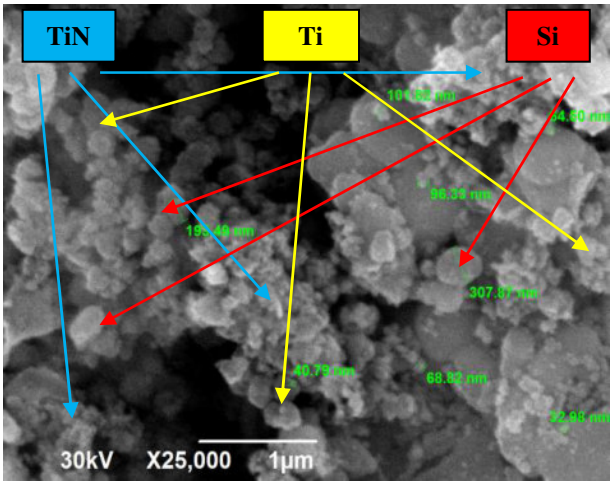
в)



г)

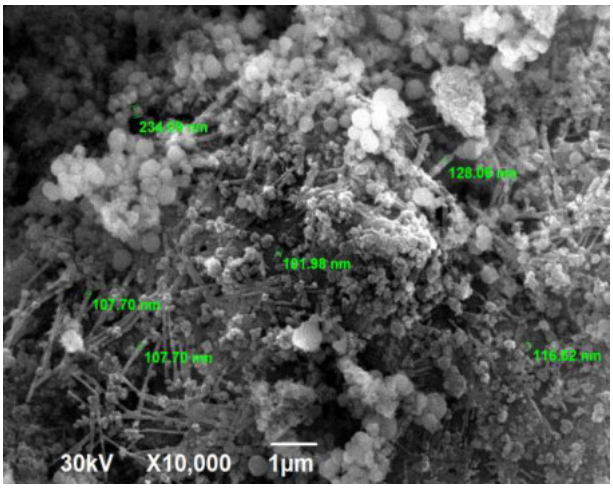


в)

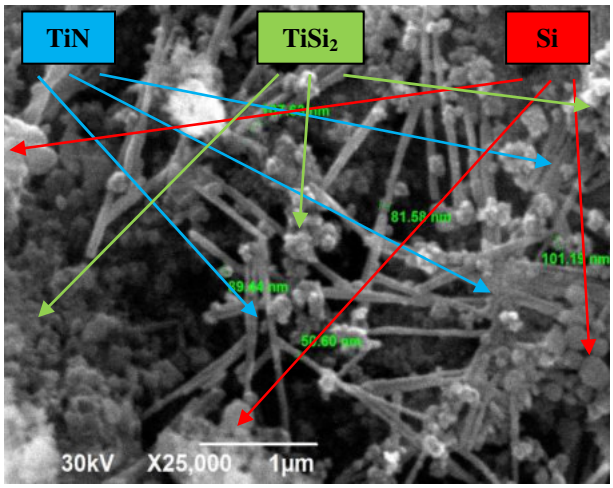


г)

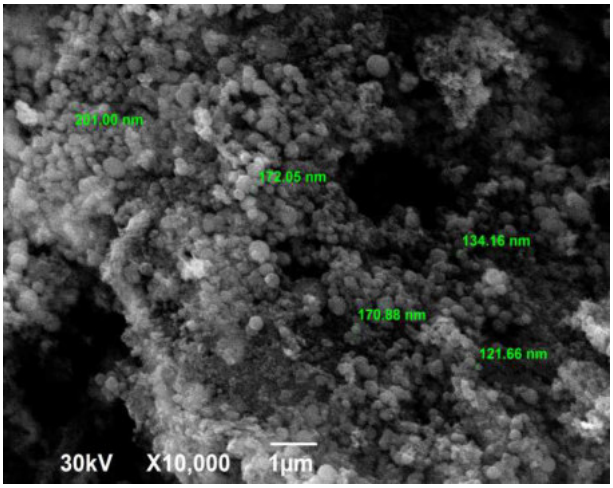
Рисунок 4.20. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+22NaN_3$»; в) и г) «$9(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+58NaN_3$»; д) и е) «$3(NH_4)_2SiF_6+3Na_2TiF_6+30NaN_3$»



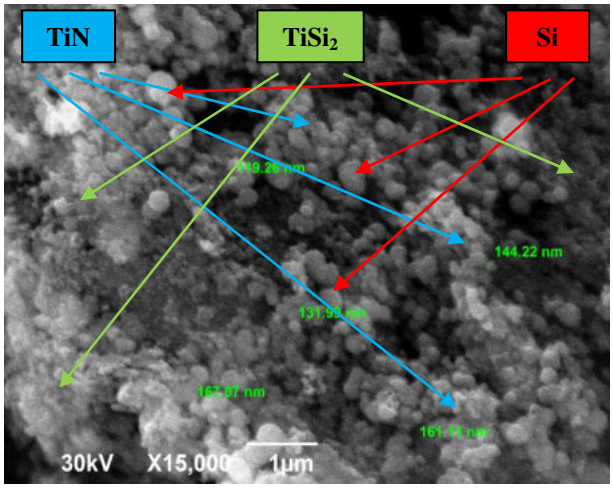
а)



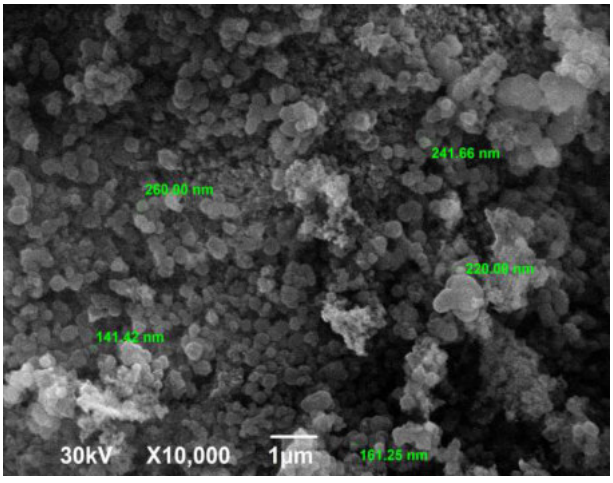
б)



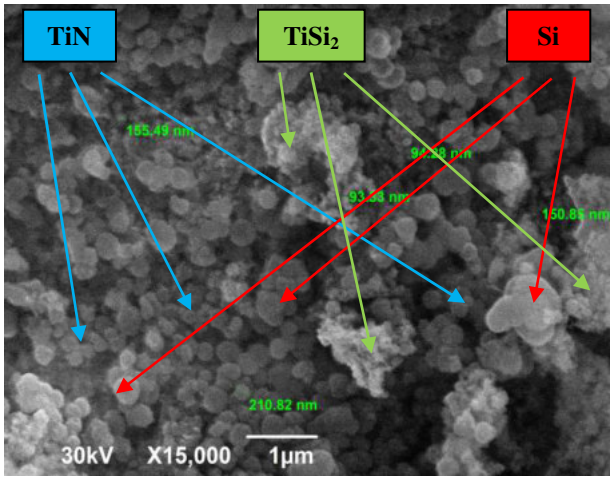
в)



г)

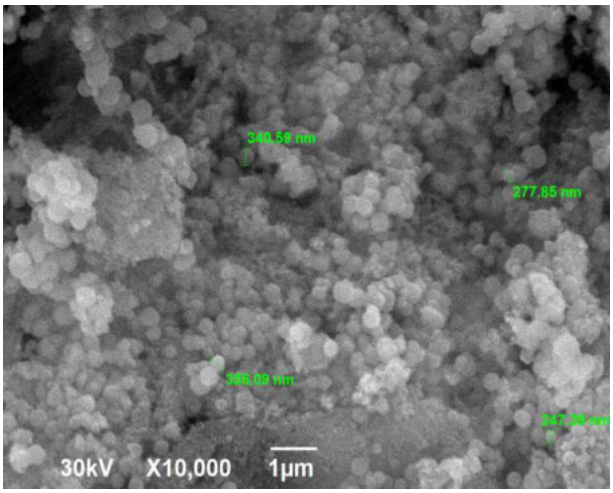


в)

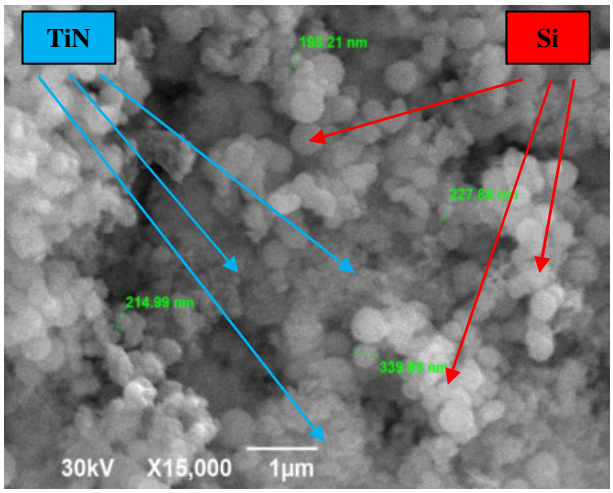


г)

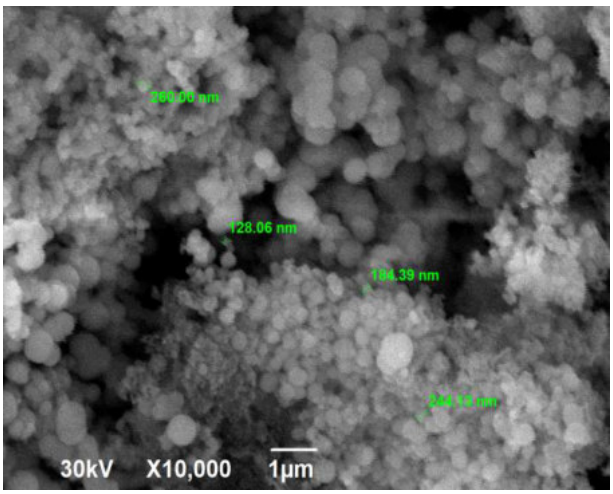
Рисунок 4.21. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$»; в) и г) «$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$»; д) и е) «$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$»



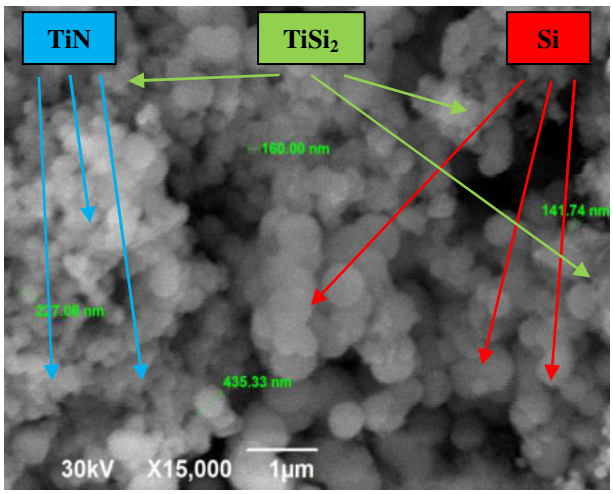
а)



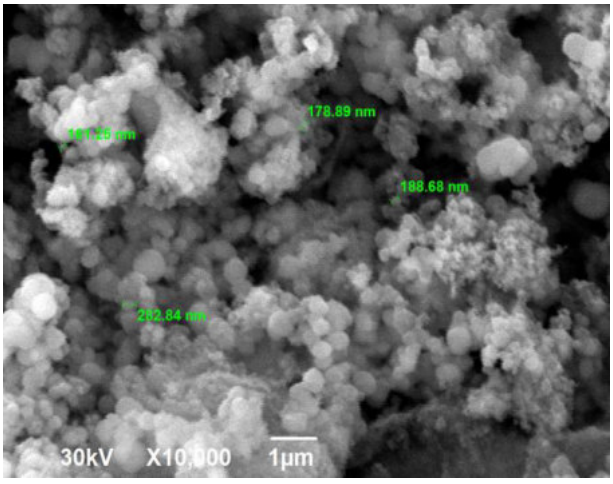
б)



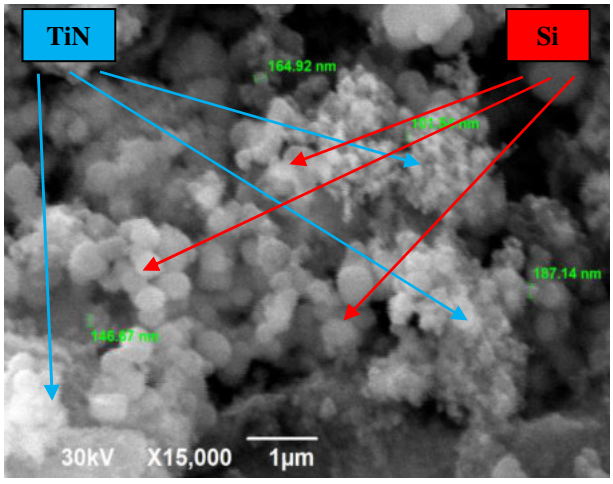
в)



г)



в)



г)

Рисунок 4.22. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$»; в) и г) «$9K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$»; д) и е) «$3K_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$»

Средний размер равноосных частиц составляет 80-130 нм, средний размер частиц сферической формы - 300-500 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков 4.20а и 4.20б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 190 -230 нм. Из рисунков 4.20в и 4.20г видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 200-300 нм. Из рисунков 4.20д и 4.20е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$» имеет равноосную и осколочную форму. Средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков 4.21а и 4.21б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$» имеет равноосную и волокнистую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 50-100 нм, средний размер частиц волокнистой формы (диаметр) - 50-80 нм. Из рисунков 4.21в, 4.21г, 4.21д и 4.21е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «$9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$» и «$3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков 4.22а и 4.22б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунков 4.22в и 4.22г видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9K_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц – 150-200 нм. Из рисунков 4.22д и 4.22е видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.2.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид кремния – титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции Si_3N_4-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.3 и в приложении П.73 на рисунках П.73.1-П.73.7.

Таблица 4.3 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-TiN из систем «галогениды кремния - титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»						
1	$x_{Na2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,33	9	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$, Ti_5Si_3
2	$x_{Na2SiF6} = 6$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 24$	1050	1,00	10	песочный	TiN, $TiN_{0,30}$, Si,
3	$x_{Na2SiF6} = 9$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 36$	1100	1,00	10	песочный	TiN, $TiN_{0,30}$, Si
4	$x_{Na2SiF6} = 12$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 48$	1100	1,00	10	песочный	TiN, $TiN_{0,30}$, Si
5	$x_{Na2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,33	9	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$, Ti_5Si_3
6	$x_{Na2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1050	0,35	10	темно-серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
7	$x_{Na2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 12$	1050	0,35	10	темно-серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
Система №2 «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»						
1	$x_{(NH4)2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	900	0,15	12	темно-серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
2	$x_{(NH4)2SiF6} = 6$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 36$	1100	0,14	12	серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
3	$x_{(NH4)2SiF6} = 9$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 54$	1300	0,12	12	серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6

Продолжение таблицы 4.3

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
4	$x_{(NH4)2SiF6} = 12$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 72$	1400	0,10	12	серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
5	$x_{(NH4)2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 18$	1100	0,15	11	темно-серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
6	$x_{(NH4)2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1300	0,2	10	темно-серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
7	$x_{(NH4)2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 18$	1500	0,25	10	темно-серый	TiN, Si, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, Na_2SiF_6
Система №3 «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3»						
1	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	800	0,25	9	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$
2	$x_{K2SiF6} = 6$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1000	0,20	9	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$
3	$x_{K2SiF6} = 9$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1200	0,15	8	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4
4	$x_{K2SiF6} = 12$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1300	0,10	8	песочный	TiN, Si, α-Si_3N_4
5	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1100	0,30	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$
6	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1400	0,40	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$
7	$x_{K2SiF6} = 3$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 24$	1600	0,50	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, $TiN_{0,30}$
Система №4 «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3»						
1	$x_{Si} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	900	0,80	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4

Продолжение таблицы 4.3

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
2	$x_{Si} = 6$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 24$	1000	1,00	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
3	$x_{Si} = 9$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 36$	1000	1,00	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
4	$x_{Si} = 12$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 48$	1000	1,00	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
5	$x_{Si} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1000	1,00	9	серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
6	$x_{Si} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	1,00	9	черный	TiN, Ti, Ti_5Si_3, $TiSi_2$, Si
7	$x_{Si} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 12$	1000	1,00	9	черный	TiN, Ti, Ti_5Si_3, $TiSi_2$, Si
Система №5 «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»						
1	$x_{Si} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	900	0,50	10	темно-серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
2	$x_{Si} = 6$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1300	0,50	10	темно-серый	TiN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
3	$x_{Si} = 9$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1800	0,60	9	светло-серый	TiN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
4	$x_{Si} = 12$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	2000	1,00	9	светло-серый	TiN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
5	$x_{Si} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 8$	800	0,50	10	темно-серый	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
6	$x_{Si} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	700	0,50	9	черный	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4
7	$x_{Si} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 16$	600	0,50	9	черный	TiN, Si, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4

Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.1а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) в смеси «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1000 до

1100 °C и с 0,33 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.73, рисунок П.73.6а). Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.1б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1050 °C и с 0,33 до 0,35 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.73, рисунок П.73.6б).

Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.2а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 6 до 12 моль) в смеси «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» температура горения повышается с 900 до 1400 °C, а скорость горения снижается с 0,15 до 0,10 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.73, рисунок П.73.6в). Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.2б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1500 °C и с 0,15 до 0,25 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 12 до 10 (приложение П.73, рисунок П.73.6г).

Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.3а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата калия K_2SiF_6 (от 6 до 12 моль) в смеси «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» температура горения повышается с 800 до 1300 °C, а скорость горения снижается с 0,25 до 0,10 см/с. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.73, рисунок П.73.6д). Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.3б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 800 до 1600 °C и с 0,25 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.73, рисунок П.73.6е).

Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.4а зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 6 до 12 моль) в смеси «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1000 °C и с 0,80 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.73, рисунок П.73.7а). Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения постоянны и равны 1000 °C и с 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.73, рисунок П.73.7б).

Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.5а зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 6 до 12 моль) в смеси «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 2000 °C и с 0,50 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 10 до 9 (приложение П.73, рисунок П.73.7в). Из таблицы 4.3 и из представленных в приложении П.73 на рисунке П.73.5б

зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура горения снижается с 900 до 600 °С, а скорость горения постоянна и равна 0,50 см/с. pH промывной воды снижается с 10 до 9 (приложение П.73, рисунок П.73.7г).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.84 на рисунках П.84.1-П.84.5.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид кремния - титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия» (таблица 4.4).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3Na_2SiF_6+Ti+12NaN_3» состоит из кубического TiN (21 %), тригонального α-Si_3N_4 (9 %), гексагонального β-Si_3N_4 (10 %), кубического Si (36 %), гексагонального $TiN_{0,30}$ (15 %) и гексагонального Ti_5Si_3 (9 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.1а).

Таблица 4.4 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид кремния - титан – азид натрия» и «кремний – галогенид титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»		
3Na_2SiF_6+Ti+12NaN_3	x = 9,56; y = 0,81; z = 13,15	TiN = 21 %; Si = 36 %; α-Si_3N_4 = 9 %; β-Si_3N_4 = 10 %; $TiN_{0,30}$ = 15 %; Ti_5Si_3 = 9 %
9Na_2SiF_6+Ti+36NaN_3	x = 9,36; y = 2,38; z = 12,98	TiN = 15 %; Si = 72 %; $TiN_{0,30}$ = 13 %
3Na_2SiF_6+3Ti+12NaN_3	x = 9,72; y = 0,27; z = 13,47	TiN = 69 %; Si = 13 %; α-Si_3N_4 = 11 %; β-Si_3N_4 = 7 %
Система №2 «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»		
3$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+18NaN_3	x = 6,40; y = 0,57; z = 14,07	TiN = 20 %; Si = 10 %; $TiN_{0,30}$ = 53 %; α-Si_3N_4 = 18 %
9$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+54NaN_3	x = 6,26; y = 1,68; z = 13,74	TiN = 21 %; Si = 23 %; $TiN_{0,30}$ = 38 %; α-Si_3N_4 = 18 %
3$(NH_4)_2SiF_6$+3Ti+18NaN_3	x = 6,45; y = 0,19; z = 14,18	TiN = 16 %; Si = 6 %; $TiN_{0,30}$ = 65 %; α-Si_3N_4 = 13 %

Продолжение таблицы 4.4

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный состав конечного продукта (РФА)
Система №3 «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3»		
$3K_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$	x = 9,97; y = 0,72; z = 11,89	TiN = 22 %; Si = 31 %; α-Si_3N_4 = 16 %; $TiN_{0,30}$ = 31 %
$9K_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$	x = 10,11; y = 0,24; z = 11,97	TiN = 21 %; Si = 55 %; α-Si_3N_4 = 24 %
$3K_2SiF_6$+3Ti+$12NaN_3$	x = 9,73; y = 2,11; z = 11,51	TiN = 81 %; Si = 5 %; α-Si_3N_4 = 7 %; $TiN_{0,30}$ = 7 %
Система №4 «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
3Si+Na_2TiF_6+$4NaN_3$	x = 3,49; y = 8,60; z = 10,79	TiN = 42 %; Si = 17 %; α-Si_3N_4 = 24 %; β-Si_3N_4 = 17 %
9Si+Na_2TiF_6+$4NaN_3$+$0,5N_2$	x = 8,22; y = 6,75; z = 8,47	TiN = 24 %; Si = 6 %; α-Si_3N_4 = 14 %; β-Si_3N_4 = 56 %
3Si+$3Na_2TiF_6$+$12NaN_3$	x = 1,28; y = 9,47; z = 11,88	TiN = 45 %; Si = 8 %; Ti = 18 %; Ti_5Si_3 = 8 %; $TiSi_2$ = 21 %
Система №5 «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+$6NaN_3$	x = 2,76; y = 6,48; я = 12,80	TiN = 57 %; Si = 10 %; α-Si_3N_4 = 10 %; β-Si_3N_4 = 23 %
9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+$6NaN_3$	x = 6,80; y = 5,32; z = 10,51	TiN = 28 %; α-Si_3N_4 = 11 %; β-Si_3N_4 = 61 %
3Si+$3(NH_4)_2TiF_6$+$18NaN_3$	x = 0,99; y = 6,99; z = 13,79	TiN = 81 %; Si = 5 %; α-Si_3N_4 = 7 %; β-Si_3N_4 = 7 %

С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 21 до 15 %), $TiN_{0,30}$ (с 15 до 13 %) α-Si_3N_4 (с 9 до 0 %), β-Si_3N_4 (с 10 до 0 %), Ti_5Si_3 (с 9 до 0 %) и увеличивается количество Si (с 36 до 72 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.1б). С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 21 до 69 %), α-Si_3N_4 (с 9 до 11 %) и уменьшается количество β-Si_3N_4 (с 10 до 7 %), $TiN_{0,30}$ (с 15 до 0 %), Ti_5Si_3 (с 9 до 0 %), Si (с 36 до 13 %) (таблица 4.4 и и приложение П.84, рисунок П.84.1в). Температуры горения (1000-1100 °С) исходных систем (таблица 4.3) не достаточны для получения нитрида кремния и нитрида титана в процессе синтеза, поэтому в конечном продукте кроме фазы TiN и небольшого количества α-Si_3N_4 (до 11 %) и β-Si_3N_4 (до 10 %),

присутствуют фазы $TiN_{0,30}$, Ti_5Si_3 и большое количество Si (до 72 %). Образование силицида титана Ti_5Si_3 происходит по экзотермической реакции из титана и кремния уже при температуре от 700 °С.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$3(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$18NaN_3$» состоит из кубического TiN (20 %), тригонального α-Si_3N_4 (18 %), гексагонального $TiN_{0,30}$ (53 %) и кубического Si (10 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.2а). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» в конечном продукте практически не изменяется количество TiN (с 21 до 20 %) и α-Si_3N_4 (18 %), увеличивается количество Si (с 10 до 23 %) и уменьшается количество $TiN_{0,30}$ (с 53 до 38 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.2б). С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество $TiN_{0,30}$ (с 53 до 65 %) и уменьшается количество TiN (с 20 до 16 %), α-Si_3N_4 (с 18 до 13 %) и Si (с 10 до 6 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.2в). Увеличение количества титана в исходной смеси приводит к увеличению фазы нитрида титана $TiN_{0,30}$ в конечном продукте. Это связано с тем, что в процессе синтеза количество титана велико по сравнению с количеством азота, участвовавшим в химических реакциях азотирования, поэтому образуется нитрид титана с меньшим количеством азота в своем составе - $TiN_{0,30.}$

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$3K_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$» состоит из кубического TiN (22 %), тригонального α-Si_3N_4 (16 %), гексагонального $TiN_{0,30}$ (31 %) и кубического Si (31 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.3а). С увеличением гексафтосиликата калия K_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество α-Si_3N_4 (с 16 до 24 %), Si (с 31 до 55 %) и уменьшается количество TiN (с 22 до 21 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.3б). Увеличение количества галоидной соли кремния K_2SiF_6 в исходной шихте приводит к увеличению общего количества кремнесодержащих продуктов, но к снижению выхода нитрида кремния за счет образования элементного кремния (до 55 %). С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 22 до 81 %) и уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 16 до 7 %), Si (с 31 до 5 %) и $TiN_{0,30}$ (с 31 до 7 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.3в). Увеличение количества титана в исходной шихте приводит к повышению температуры горения (с 800 до 1600°С) и увеличению количества в конечном продукте фазы TiN.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3Si+Na_2TiF_6+$4NaN_3$» состоит из кубического TiN (42 %), тригонального α-Si_3N_4 (24 %), гексагонального β-Si_3N_4 (17 %) и кубического Si (17 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.4а). С увеличением кремния

Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество β-Si_3N_4 (с 17 до 56 %) и уменьшается количество TiN (с 42 до 24 %), α-Si_3N_4 (с 24 до 14 %), Si (с 17 до 6 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.4б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 24 до 0 %), β-Si_3N_4 (с 17 до 0 %), Si (с 17 до 8 %), увеличивается количество TiN (с 42 до 45 %) и образуются новые фазы гексагонального Ti (18 %), гексагонального Ti_5Si_3 (8 %), орторомбического $TiSi_2$ (21 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.4в). Температуры горения (900-1000 °С) исходных систем (таблица 4.3) не достаточны для получения нитрида кремния и нитрида титана в процессе синтеза, поэтому в конечном продукте кроме фаз TiN (до 45 %), α-Si_3N_4 (до 24 %) и β-Si_3N_4 (до 17 %), присутствуют фазы $TiSi_2$ (до 21 %), Ti_5Si_3 (до 8 %), Si (до 17 %) и Ti (до 18 %). Образование силицидов титана $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 происходит по экзотермической реакции из титана и кремния уже при температуре от 700 °С. Присутствие в конечном продукте элементов Si и Ti говорит о том, что реакции азотирования с образованием нитридов из-за низких температур (900-1000 °С) и больших скоростей горения (1,00 см/с) не прошли в полном объеме и остаются в элементном состоянии в виде примеси в продукте.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый состав конечного продукта системы «3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» состоит из кубического TiN (57 %), тригонального α-Si_3N_4 (10 %), гексагонального β-Si_3N_4 (23 %) и кубического Si (17 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.5а). С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество β-Si_3N_4 (с 23 до 61 %), α-Si_3N_4 (с 10 до 11 %) и уменьшается количество TiN (с 57 до 28 %), Si (с 10 до 0 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.5б). Увеличение количества кремния в исходной шихте приводит к повышению температуры горения (с 900 до 2000 °С) и синтезу нитридной композиции Si_3N_4-TiN без каких либо побочных продуктов. С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 57 до 81 %) и уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 10 до 7 %), β-Si_3N_4 (с 23 до 7 %), Si (с 10 до 5 %) (таблица 4.4 и приложение П.84, рисунок П.84.5в). Добавление в состав исходной системы повышенного количества галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) приводит к увеличению количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. А это в свою очередь приводит к понижению температуры и скорости горения, а следовательно, и к снижению количества выхода α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах Уширение и уменьшение высоты пиков кремния на рентгенограммах (приложение П.84, рисунки П.84.2, П.84.5а и П.84.5б) говорит о том, что в конечном продукте

кремний имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [398, 399, 402-404, 406, 411, 414, 416, 417, 433, 435, 436, 438, 443, 444, 451], чем Si, полученный при синтезе систем (приложение П.84, рисунки П.84.1, П.84.3, П.84.4, П.84.5в), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: TiN, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Ti, Si, $TiSi_2$, Ti_5Si_3.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок Si_3N_4 имеет белый (либо светло-серый) цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет. Цвет чистого порошка титана – черный, порошка кремния – серо-коричневый, цвет $TiSi_2$, Ti_5Si_3 – серый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет разный цвет (серый, песочный, темно-серый, черный) (таблица 4.3). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов TiN и Si_3N_4 могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку такие цвета. Как видно из рентгенограмм (приложение П.84, таблицы П.84.1-П.84.5) цвет конечному продукту придает TiN, Si либо силицид титана, которые содержатся в конечном синтезированном продукте, состоящим, исходя их проведенных исследований, из TiN, $TiN_{0,30}$, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Si, Ti, $TiSi_2$, Ti_5Si_3. Таким образом, чем больше количество TiN, Si, Ti или $TiSi_2$ в синтезированном продукте и меньше количество (α- и β-) Si_3N_4, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.84 на рисунках П.84.6-П.84.10.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN представлены в приложении П.72 в таблицеП.72.1.

Из рисунков П.84.6а и П.84.5б приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 150-250 нм. Из рисунков П.84.6в и П.84.6г приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9Na_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 300-400 нм. Из рисунков П.84.6д и П.84.6е приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$2Na_2SiF_6$+2Ti+$12NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.84.7а и П.84.7б приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$18NaN_3$» имеет пластинчатую, осколочную и равноосную форму. Средний размер пластинчатых (толщина) и осколочных частиц составляет 100-150 нм, средний размер равноосных частиц - 250-300 нм. Из

рисунков П.84.7в и П.84.7г приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$54NaN_3$» имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер пластинчатых (толщина) и осколочных частиц составляет 100-150 нм. Из рисунков П.84.7д и П.84.7е приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3(NH_4)_2SiF_6$+3Ti+$18NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.84.8а и П.84.8б приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.84.8в и П.84.8г приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$9K_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$» имеет сферическую и равноосную. Средним размер частиц – 200-250 нм. Из рисунков П.84.8д и П.84.8е приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3K_2SiF_6$+3Ti+$12NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-120 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.84.9а и П.84.9б приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Si+Na_2TiF_6+$4NaN_3$» имеет столбчатую, волокнистую и равноосную форму. Средний размер столбчатых частиц (ширина) составляет 400-500 нм, средний размер волокнистых и равноосных частиц - 80-130 нм. Из рисунков П.84.9в и П.84.9г приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «9Si+Na_2TiF_6+$4NaN_3$» имеет столбчатую, волокнистую и равноосную форму. Средний размер столбчатых частиц и волокон (ширина) составляет 200-300 нм, средний размер равноосных частиц – 130-160 нм. Из рисунков П.84.9д и П.84.9е приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Si+$3Na_2TiF_6$+$12NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.84.10а и П.84.10б приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+$6NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 70-100 нм. Из рисунков П.84.10в и П.84.10г приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+$6NaN_3$» имеет столбчатую, волокнистую и равноосную форму. Средний размер столбчатых частиц и волокон (ширина) составляет 200-300 нм, средний размер равноосных частиц – 100-120 нм. Из рисунков П.84.10д и П.84.10е приложения П.84 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Si+$3(NH_4)_2TiF_6$+$18NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 80-130 нм. Таким образом, синтезированный

конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

4.3. Получение нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-AlN по азидной технологии СВС

4.3.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-AlN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия - галогенид кремния – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции Si_3N_4-AlN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.5 и на рисунках П.74.1-П.74.4.

Из таблицы 4.5 и из представленных в приложении П.74 на рисунке П.74.1а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1400 до 900 °С и с 1,00 д 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.74, рисунок П.74.4а).

Таблица 4.5 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-AlN из системы «галогенид алюминия – галогенид кремния – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1400	1,00	9	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1200	0,90	9	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1000	0,80	10	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	900	0,80	10	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 27$	1100	0,80	9	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 39$	900	0,50	9	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si

Продолжение таблицы 4.5

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 51$	850	0,50	9	серый	Na_3AlF_6, AlN, Si
Система №2 «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1000	1,00	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
2	$x_{AlF3} = 2$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	1000	1,00	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 27$	900	0,90	10	белый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 30$	900	0,90	10	белый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 39$	1200	0,80	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 57$	1300	0,70	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 75$	1400	0,60	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
Система №3 «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1100	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1200	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1400	1,00	10	белый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	1450	1,00	10	белый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 27$	1150	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.5

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 39$	1200	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 51$	1300	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.5 и из представленных приложении П.74 на рисунке П.74.1б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1400 до 850 °C и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.74, рисунок П.74.4б).

Из таблицы 4.5 и из представленных приложении П.74 на рисунке П.74.2а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1000 до 900 °C и с 1,00 д 0,90 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.74, рисунок П.74.4в). Из таблицы 4.5 и из представленных приложении П.74 на рисунке П.74.2б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения повышается с 1000 до 1400 °C, а скорость горения снижается с 1,00 до 0,60 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.74, рисунок П.74.4г).

Из таблицы 4.5 и из представленных в приложении П.74 на рисунке П.74.3а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура горения повышается с 1000 до 1400 °C. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.74, рисунок П.74.4д). Из таблицы 4.5 и из представленных на приложении П.74 на рисунке П.74.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура горения повышается с 1000 до 1300 °C. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.74, рисунок П.74.4е).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.85 на рисунках П.85.1-П.85.3.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный

состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид алюминия и кремния - азид натрия» (таблица 4.6).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3» состоит из гексагонального AlN (12 %), кубического Si (65 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (23 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.1а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 12 до 20 %), Na_3AlF_6 (с 23 до 26 %) и уменьшается количество Si (с 65 до 54 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.1б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 12 до 8 %), Na_3AlF_6 (с 23 до 17 %) и увеличивается количество Si (с 65 до 75 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.1в). Температуры горения (850-1400 °С) исходных систем (таблица 4.5) достаточны для образования нитрида алюминия и нитрида кремния в процессе синтеза, однако в конечном продукте нитрид кремния отсутствует. Известно, что галоидная соль кремния Na_2SiF_6 разлагается (диссоциирует) при 570 °С, образуя активный кремний и фторид натрия. Но азотирование кремния затрудняется тем, что за счет большого теплоотвода теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, происходит резкое и быстрое снижение температуры горения, до значения, которое не достаточно для образования целевого нитрида кремния. Вместо AlN в конечном продукте образуется галоидная соль алюминия Na_3AlF_6, это связано с тем, что реакция взаимодействия исходной галоидной соли AlF_3 с образовавшимся в процессе синтеза NaF идет активнее, чем разложение галоидной соли AlF_3 и последующее азотирование элементного алюминия.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3» состоит из гексагонального AlN (29 %), тригонального α-Si_3N_4 (23 %), кубического Si (29 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (29 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.2а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 29 до 30 %), Na_3AlF_6 (с 29 до 35 %) и уменьшается количество α-Si_3N_4 (23 до 18 %), Si (с 29 до 17 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.2б). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 29 до 25 %), Si (с 29 до 27 %) α-Si_3N_4 (23 до 17 %) и увеличивается количество Na_3AlF_6 (с 29 до 31 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.2в). Температуры горения (900-1400 °С) исходных систем (таблица 4.5) достаточны для образования нитрида алюминия и нитрида кремния в процессе синтеза, однако в конечном продукте кроме этих нитридов

присутствуют промежуточные побочные продукты синтеза – Si и Na_3AlF_6, которые показывают, что реакции азотирования прошли не полностью. Причиной этого является большой теплоотвод теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, приводящим к резкому снижению температуры горения и как следствие прекращению самого процесса горения шихты.

Таблица 4.6 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид алюминия и кремния – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
$AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3$	x = 1,19; y = 8,00; z = 13,86	AlN = 12 %; Si = 65 %; Na_3AlF_6 = 23 %
$3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3$	x = 2,63; y = 5,89; z = 14,29	AlN = 20 %; Si = 54 %; Na_3AlF_6 = 26 %
$AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3$	x = 0,45; y = 9,07; z = 13,62	AlN = 8 %; Si = 75 %; Na_3AlF_6 = 17 %
Система №2 «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
$AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+21NaN_3$	x = 0,88; y = 5,65; z = 14,47	AlN = 29 %; Si = 29 %; α-Si_3N_4 = 23 %; Na_3AlF_6 = 29 %
$3AlF_3+3(NH_4)_2SiF_6+27NaN_3$	x =2,11; y = 4,49; z = 14,79	AlN = 30 %; Si = 17 %; α-Si_3N_4 = 18 %; Na_3AlF_6 = 35 %
$AlF_3+9(NH_4)_2SiF_6+57NaN_3$	x = 0,32; y = 6,18; z = 14,32	AlN = 25 %; Si = 27 %; α-Si_3N_4 = 17 %; Na_3AlF_6 = 31 %
Система №3 «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
$Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3$	x = 2,12; y = 7,81; z = 13,53	Na_3AlF_6 = 42 %; Si = 58 %
$3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3$	x = 4,50; y = 5,53; z = 13,42	AlN = 26 %; Si = 24 %; α-Si_3N_4 = 24 %; Na_3AlF_6 = 26 %
$Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3$	x = 0,81; y = 8,92; z = 13,41	Na_3AlF_6 = 23 %; Si = 77 %

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3$» состоит из кубического Si (58 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (42 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.3а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество Si (с 58 до 24 %), Na_3AlF_6 (с 42 до 26 %) и увеличивается количество гексагонального AlN (с 0 до 26 %), тригонального α-Si_3N_4 (с 0 до 24 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.3б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество Na_3AlF_6 (с 42 до 23 %) и увеличивается количество

Si (с 58 до 77 %) (таблица 4.6 и приложение П.85, рисунок П.85.3в). Температуры горения (1100-1450 °С) исходных систем (таблицы 4.5) достаточны для образования нитрида алюминия и нитрида кремния в процессе синтеза, однако в конечном продукте нитрид кремния отсутствует. Известно, что галоидная соль кремния Na_2SiF_6 разлагается (диссоциирует) при 570 °С, образуя активный кремний и фторид натрия. Но азотирование активного элементного кремния затрудняется тем, что за счет большого теплоотвода теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, происходит резкое и быстрое снижение температуры горения, до значения, которое не достаточно для образования целевого нитрида кремния. Поэтому, как видно из таблицы 4.5, нитрид кремния, модификации α-Si_3N_4 с тригональной кристаллической решеткой, образуется только при температурах горения реакционной шихты не менее 1400 °С. По этим же причинам галоидная соль алюминия Na_3AlF_6, которая входит в состав исходной шихты и которая, как известно, разлагается (диссоциирует) при температуре выше 1200 °С, в процессе горения системы «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+$zNaN_3$» не разлагается с выделением активного алюминия и последующего его азотирования, а присутствует в конечном продукте в виде исходной фазы Na_3AlF_6.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты всех пиков на рентгенограммах (приложение П.85, рисунки П.85.2 и П.85.3б) говорит о том, что конечный продукт имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [418, 419, 430, 431, 434, 453], чем конечный продукт, полученный при синтезе систем (приложение П.85, рисунки П.85.1, П.85.3а и П.85.3в), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: AlN, α-Si_3N_4, Si и Na_3AlF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошки нитрида алюминия и нитрид кремния имеют белый цвет, цвет чистого порошка алюминия и галоидной соли Na_3AlF_6 – белый, цвет чистого порошка кремния – серо-коричневый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от белого до черного (таблица 4.5). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме запланированных нитридов AlN и Si_3N_4 могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку светло-серый и серый цвет. Как видно из рентгенограмм (приложение П.85, рисунки П.85.1-П.85.3) серый оттенок порошку придает кремний, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящим также из AlN, Na_3AlF_6, Si_3N_4 и Al. Таким образом, чем больше количество элементного кремния в синтезированном продукте и меньше количество нитрида алюминия, нитрида кремния и побочного продукта Na_3AlF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.85 на рисунках П.85.4-П.85.6.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN представлены в приложении П.72 в таблице П.72.2.

Из рисунков П.85.4а, П.85.4б, П.85.4в и П.85.4г приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3» и «3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 100-150 нм. Из рисунков П.85.4д и П.85.4е приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3» имеет сферическую и равносную форму. Средний размер частиц - 250-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.85.5а и П.85.5б приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 180-230 нм. Из рисунков П.85.5в и П.85.5г приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.85.5д и П.85.5е приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 80-130 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.85.6а и П.85.6б приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 250-300 нм. Из рисунков П.85.6в и П.85.6г приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-130 нм. Из рисунков П.85.6д и П.85.6е приложения П.85 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-130 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.3.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-AlN в системах с горючим элементом: «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции Si_3N_4-AlN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.7 и приложении П.75 на рисунках П.75.1-75.6.

Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.1а зависимостей видно, что с увеличением количества фториды алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+ySi+zNaN_3» температура горения снижается с 1400 до 1100 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 8 до 10 (приложение П.75, рисунок П.75.5а). Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.1б зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 3 до 12 моль) в смеси «xAlF_3+ySi+zNaN_3» температура горения повышается с 1400 до 1600 °С. Скорость горения постоянна - с 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.75, рисунок П.75.5б).

Таблица 4.7 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-AlN из систем «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xAlF_3+ySi+zNaN_3»						
1	x_{AlF3} = 1; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 3	1400	1,00	8	белый	AlN, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
2	x_{AlF3} = 2; $_{Si}$ = 3; z_{NaN3} = 6	1300	1,00	9	белый	AlN, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
3	x_{AlF3} = 3; $_{Si}$ = 3; z_{NaN3} = 9	1200	1,00	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
4	x_{AlF3} = 4; $_{Si}$ = 3; z_{NaN3} = 12	1100	1,00	10	светло-серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
5	x_{AlF3} = 1; $_{Si}$ = 6; z_{NaN3} = 3	1450	1,00	8	белый	AlN, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
6	x_{AlF3} = 1; $_{Si}$ = 9; z_{NaN3} = 3	1500	1,00	9	светло-серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_3AlF_6
7	x_{AlF3} = 1; $_{Si}$ = 12; z_{NaN3} = 3	1600	1,00	9	светло-серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_3AlF_6
Система №2 «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3»						
1	$x_{Na3AlF6}$ = 1; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 3	1700	1,00	10	серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.7

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $_{Si} = 3$; $z_{NaN3} = 6$	1500	1,00	10	серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $_{Si} = 3$; $z_{NaN3} = 9$	1200	1,00	9	серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $_{Si} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,80	9	серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $_{Si} = 6$; $z_{NaN3} = 3$	1800	1,00	10	серый	AlN, Si, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $_{Si} = 9$; $z_{NaN3} = 3$	1900	1,00	10	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $_{Si} = 12$; $z_{NaN3} = 3$	2000	1,00	10	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_3AlF_6
Система №3 «x Al+y Na_2SiF_6+z NaN_3»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1600	1,00	9	светло-серый	AlN, Si, Na_3AlF_6
2	$x_{Al} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1400	0,60	9	светло-серый	AlN, Si, Na_3AlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1200	0,50	9	светло-серый	AlN, Si, Al, Na_3AlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1100	0,50	9	светло-серый	AlN, Si, Al, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 24$	1500	0,80	9	светло-серый	AlN, Si, Na_3AlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 36$	1400	0,60	9	серый	AlN, Si, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 48$	1300	0,50	9	серый	AlN, Si, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.7

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №4 «$xAl+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1100	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
2	$x_{Al} = 2$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1100	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1200	1,00	9	белый	AlN, Si, Al, Na_3AlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1200	1,00	9	белый	AlN, Si, Al, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 36$	1100	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 54$	1000	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 72$	1000	1,00	9	светло-серый	Si, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.2а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1700 до 1100 °C и с 1,00 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 10 до 9 (приложение П.75, рисунок П.75.5в). Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.2б зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 3 до 12 моль) в смеси «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$» температура горения повышается с 1700 до 2000 °C. Скорость горения постоянна - с 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.75, рисунок П.75.5г).

Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.3а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1600 до 1100 °C и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.75, рисунок П.75.5д). Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «$xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура и

скорость горения снижаются с 1700 до 1300 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.75, рисунок П.75.5е).

Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.4а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура горения повышается с 1100 до 1200 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.75, рисунок П.75.6а). Из таблицы 4.7 и из представленных в приложении П.75 на рисунке П.75.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура горения снижается с 1100 до 1000 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.75, рисунок П.75.6б).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.86 на рисунках П.86.1-П.86.4.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид алюминия - кремний - азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия» (таблица 4.8).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+3Si+3NaN_3» состоит из гексагонального AlN (9 %), тригонального α-Si_3N_4 (71 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (20 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.1а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+ySi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 9 до 35 %), кубического Si (с 0 до 18 %) и уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 71 до 33 %), Na_3AlF_6 (с 20 до 14 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.1б). С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xAlF_3+ySi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 9 до 0 %), Na_3AlF_6 (с 20 до 16 %) и увеличивается количество тригонального α-Si_3N_4 (с 0 до 52 %), гексагонального β-Si_3N_4 (с 0 до 32 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.1в). Элементный кремний в системах СВС выступает в качестве горючего элемента, а следовательно его добавление (от 6 до 12 моль) в исходную систему «xAlF_3+ySi+zNaN_3» повышает температуру горения (от 1400 до 1600 °С) и приводит к получению Si_3N_4 двух модификаций - α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4, так как известно, что α-Si_3N_4 переходит в β-Si_3N_4 при температуре выше 1450 °С [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391].

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3» состоит из гексагонального AlN (17 %), тригонального

α-Si_3N_4 (45 %), кубического Si (24 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (14 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.2а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 17 до 22 %), Na_3AlF_6 (с 14 до 15 %) и уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 45 до 41 %), Si (с 24 до 22 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.2б).

Таблица 4.8 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид алюминия – кремний – азид натрия» и «алюминий – галогенид кремния – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xAlF_3+ySi+zNaN_3»		
AlF_3+3Si+3NaN_3	x = 5,41; y = 5,44; z = 12,61	AlN = 9 %; α-Si_3N_4 = 71 %; Na_3AlF_6 = 20 %
3AlF_3+3Si+9NaN_3	x = 6,31; y = 2,11; z = 14,71	AlN = 35 %; Si = 18 %; α-Si_3N_4 = 33 %; Na_3AlF_6 = 14 %
AlF_3+9Si+3NaN_3+2N_2	x = 3,79; y = 11,43; z = 8,83	α-Si_3N_4 = 52 %; β-Si_3N_4 = 32 %; Na_3AlF_6 = 16 %
Система №2 «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3»		
Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3	x = 10,70; y = 4,30; z = 9,96	AlN = 17 %; Si = 24 %; α-Si_3N_4 = 45 %; Na_3AlF_6 = 14 %
3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3	x = 12,05; y = 1,61; z = 11,22	AlN = 22 %; Si = 22 %; α-Si_3N_4 = 41 %; Na_3AlF_6 = 15 %
Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3	x = 8,00; y = 9,63; z = 7,45	α-Si_3N_4 = 50 %; β-Si_3N_4 = 36 %; Na_3AlF_6 = 14 %
Система №3 «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	x = 0,45;y = 9,50; z = 13,17	AlN = 11 %; Si = 67 %; Na_3AlF_6 = 22 %
3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	x = 1,31; y = 9,14; z = 12,68	AlN = 22 %; Si = 26 %; Al = 23 %; Na_3AlF_6 = 29 %
Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3	x = 0,15; y = 9,63; z = 13,34	AlN = 10 %; Si = 71 %; Na_3AlF_6 = 19 %
Система №4 «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3	x = 0,32; y = 6,41; z = 14,07	Na_3AlF_6 = 27 %; Si = 73%
3Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3	x = 0,95; y = 6,27; z = 13,77	AlN = 22 %; Si = 22 %; Na_3AlF_6 = 21 %; Al = 35 %
Al+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3	x = 0,11;y = 6,46; z = 14,18	Na_3AlF_6 = 25 %; Si = 75%

С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 17 до 0 %) и увеличивается количество тригонального α-Si_3N_4 (с 0 до 50 %) и гексагонального β-Si_3N_4 (с 0 до 36 %). Количество галоидной соли Na_3AlF_6 (14 %) при повышении кремния в исходной шихте не изменяется (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.2в). Элементный кремний в системах СВС выступает в качестве горючего элемента, а следовательно его добавление (от 6 до 12 моль) в исходную систему «xAlF_3+ySi+zNaN_3» повышает температуру горения (с 1700 до 2000 °С) и приводит к получению нитрида кремния двух модификаций - α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3» состоит из гексагонального AlN (11 %), кубического Si (67 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (22 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.3а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 11 до 22 %), Na_3AlF_6 (с 22 до 29 %), Al (с 0 до 23 %) и уменьшается количество Si (с 67 до 26 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.3б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 11 до 10 %), Na_3AlF_6 (с 22 до 19 %) и увеличивается количество Si (с 67 до 71 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.3в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует. Известно, что галоидная соль кремния Na_2SiF_6 разлагается (диссоциирует) при 570 °С, образуя активный кремний и фторид натрия. Но азотирование кремния затрудняется тем, что за счет большого теплоотвода теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, происходит резкое и быстрое снижение температуры горения (1100-1600 °С) (таблица 4.7), до значения, которое не достаточно для образования целевого нитрида кремния.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3» состоит из кубического Si (73 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (27 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.4а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 0 до 22 %), Al (с 0 до 35 %) и уменьшается количество Si (с 73 до 22 %), Na_3AlF_6 (с 27 до 21 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.4б). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество Na_3AlF_6 (с 27 до 25 %) и увеличивается количество Si (с 73 до 75 %) (таблица 4.8 и приложение П.86, рисунок П.86.4в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует. Азотирование активного кремния, образовавшегося при разложении галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ затрудняется тем, что, во-первых при

разложении $(NH_4)_2SiF_6$ кроме активного кремния образуется большое количество газообразных продуктов – N_2, NH_3, H_2, которые приводят к разрыхлению и газификации синтезируемого продукта, не позволяя спекаться частицам. А во-вторых, за счет большого теплоотвода теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора, происходит резкое и быстрое снижение температуры горения (1000-1200 °С) (таблица 4.7), до значения, которое не достаточно для образования целевого нитрида кремния.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков на рентгенограммах говорит о том, что конечный продукт имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [418, 419, 430, 431, 434, 453]. А высокие и острые пики указывают на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: AlN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Al, Si и Na_3AlF_6 (приложение П.86, рисунки П.86.1-П.86.4).

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошки AlN и Si_3N_4 имеют белый цвет, цвет чистого порошка алюминия и галоидной соли Na_3AlF_6 – белый, цвет чистого порошка кремния – серо-коричневый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от белого до черного (таблица 4.7). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов AlN и Si_3N_4 могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку светло-серый и серый цвет. Как видно из рентгенограмм (приложение П.86, рисунки П.86.1-П.86.4) серый оттенок порошку придает кремний, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящим также из AlN, Na_3AlF_6, Si_3N_4 и Al. Таким образом, чем больше количество кремния в синтезированном продукте и меньше количество нитрида алюминия, нитрида кремния и побочного продукта Na_3AlF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.86 на рисунках П.86.5-П.86.8.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN представлены в приложении П.72 в таблице П.72.2.

Из рисунков П.86.5а и П.86.5б приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3Si+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 150-250 нм. Из рисунков П.86.5в и П.86.5г приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+3Si+9NaN_3» имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер волокон (ширина) составляет 130-170 нм, средний размер частиц равноосной формы - 100-120 нм. Из рисунков П.86.5д и П.86.5е приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+9Si+3NaN_3» имеет

столбчатую и равноосную форму. Средний размер частиц столбчатой формы (ширина) составляет 100-150 нм, а средний размер частиц равноосной формы от 800 нм до 1 мкм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонко- и среднедисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.86.6а и П.86.6б приложения П.86 видно, что морфология частиц нитридной композиции, синтезированной в системе «Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 100-200 нм. Из рисунков П.86.6в и П.86.6г приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.86.6д и П.86.6е приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3» имеет равноосную и сферическую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 150-200 нм, средний размер частиц сферической формы - 250-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.86.7а и П.86.7б приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3» имеет равноосную форму разного размера. Средний размер больших частиц равен 1,00-1,50 мкм и на этих частицах расположены частицы среднего размера 100-150 нм. Из рисунков П.86.7в и П.86.7г приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.86.7д и П.86.7е приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.86.8а, П.86.8б, П.86.8д и П.86.8е приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3» «3Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.86.8в и П.86.8г приложения П.86 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3» имеет равноосную и сферическую форму. Средний размер равноосных частиц - 150-200 нм, средний размер частиц сферической формы – 250-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.4. Получение нанопорошковой нитридной композиции Si_3N_4-BN по азидной технологии СВС

4.4.1. Исследование возможности получения Si_3N_4-BN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия»

Результаты исследований по синтезу нитридной композиции Si_3N_4-BN в системах, не содержащих горючий элемент, в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.9 и в приложении П.76 на рисунках П.76.1-П.76.8.

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.1а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура горения снижается с 1300 до 800 °С. Скорость горения постоянна – 0,20 см/с. pH промывной воды снижается с 10 до 7 (приложение П.76, рисунок 76.7а). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.1б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1300 до 900 °С и с 0,20 до 0,70 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 10 до 12 (приложение П.76, рисунок 76.7б).

Таблица 4.9 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-BN из систем «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»						
1	x_{KBF4} = 1; $y_{(NH4)2SiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 21	1300	0,20	10	светло-серый	BN, Si
2	x_{KBF4} = 2; $y_{(NH4)2SiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 24	1100	0,20	9	светло-серый	BN, Si
3	x_{KBF4} = 3; $y_{(NH4)2SiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 27	900	0,20	8	серый	BN, Si
4	x_{KBF4} = 4; $y_{(NH4)2SiF6}$ = 3; z_{NaN3} = 30	800	0,20	7	серый	BN, Si
5	x_{KBF4} = 1; $y_{(NH4)2SiF6}$ = 6; z_{NaN3} = 39	1200	0,40	11	светло-серый	BN, Si

Продолжение таблицы 4.9

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
6	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 57$	1000	0,50	12	светло-серый	BN, Si
7	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 75$	900	0,70	12	светло-серый	BN, Si
Система №2 «$xKBF_4$+yNa_2SiF_6+$zNaN_3$»						
1	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1100	0,20	8	светло-серый	BN, Si
2	$x_{KBF4} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1000	0,30	8	светло-серый	BN, Si
3	$x_{KBF4} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	800	0,50	8	светло-серый	BN, Si
4	$x_{KBF4} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	700	0,50	8	светло-серый	BN, Si
5	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 27$	1100	0,30	8	светло-серый	BN, Si
6	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 39$	1000	0,20	8	светло-серый	BN, Si
7	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 51$	1000	0,20	8	светло-серый	BN, Si
Система №3 «xNH_4BF_4+$y(NH_4)_2SiF_6$+$zNaN_3$»						
1	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 22$	1300	0,70	10	светло-серый	BN, Si
2	$x_{NH4BF4} = 2$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 26$	1200	0,70	10	светло-серый	BN, Si
3	$x_{NH4BF4} = 3$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 30$	1100	0,60	10	светло-серый	BN, Si
4	$x_{NH4BF4} = 4$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 34$	1000	0,60	10	светло-серый	BN, Si
5	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 40$	800	0,60	11	светло-серый	BN, Si

Продолжение таблицы 4.9

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
6	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 58$	500	0,50	12	серый	BN, Si
7	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 76$	450	0,40	12	серый	BN, Si
Система №4 «$xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 16$	1200	0,30	7	светло-серый	BN, Si
2	$x_{NH4BF4} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 20$	1200	0,30	7	светло-серый	BN, Si
3	$x_{NH4BF4} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	1200	0,30	8	серый	BN, Si, α-Si_3N_4
4	$x_{NH4BF4} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 28$	1200	0,30	8	серый	BN, Si, α-Si_3N_4
5	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 28$	1300	0,30	8	серый	BN, Si
6	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 40$	1400	0,30	9	светло-серый	BN, Si, α-Si_3N_4
7	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 52$	1500	0,30	10	светло-серый	BN, Si, α-Si_3N_4
Система №5 «$xNaBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1200	0,50	11	светло-серый	BN, Si
2	$x_{NaBF4} = 2$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	1200	0,40	11	светло-серый	BN, Si
3	$x_{NaBF4} = 3$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 27$	1200	0,30	11	серый	BN, Si
4	$x_{NaBF4} = 4$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 30$	1200	0,30	11	серый	BN, Si
5	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 39$	1100	0,50	11	светло-серый	BN, Si

Продолжение таблицы 4.9

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
6	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 57$	1000	0,50	12	серый	BN, Si
7	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 75$	900	0,50	12	серый	BN, Si
Система №6 «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1000	0,20	9	серый	BN, Si
2	$x_{NaBF4} = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1000	0,20	9	серый	BN, Si
3	$x_{NaBF4} = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1100	0,20	9	светло-серый	BN, Si
4	$x_{NaBF4} = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 24$	1100	0,20	9	светло-серый	BN, Si
5	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 27$	1000	0,20	9	серый	BN, Si
6	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 39$	900	0,20	9	серый	BN, Si
7	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 51$	900	0,20	9	серый	BN, Si

Снижение температуры горения происходит за счет разложения галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ и выделения газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе реакции, которые, проходя между синтезированными частицами, не дают им спекаться. Значительное снижение температуры и скорости горения происходит при увеличении количества галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ в составе исходной шихты.

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.2а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторората калия KBF_4 (с 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура горения снижается с 1100 до 700 °C, скорость горения повышается с 0,20 до 0,50 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.76, рисунок 76.7в). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.2б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (с 3 до 12 моль) в смеси

«xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 1000 °С и с 0,30 до 0,20 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.76, рисунок 76.7г).

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.3а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (с 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1300 до 1000 °С и с 0,70 до 0,60 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.76, рисунок 76.7д). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтосиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (с 3 до 12 моль) в смеси «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1300 до 450 °С и с 0,70 до 0,40 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 10 до 12 (приложение П.76, рисунок 76.7е). Снижение температуры и скорости горения происходит за счет разложения галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ и выделения газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе реакции, которые, проходя между синтезированными частицами, не дают им спекаться. Значительное снижение температуры и скорости горения происходит при увеличении количества галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ в составе исходной шихты.

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.4а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (с 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения постоянны – 1200 °С и 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 7 до 8 (приложение П.76, рисунок 76.8а). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (с 3 до 12 моль) в смеси «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» температура горения повышается с 1200 до 1500 °С. Скорость горения постоянна – 0,30 см/с. pH промывной воды повышается с 7 до 10 (приложение П.76, рисунок 76.8б).

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.5а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (с 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура горения постоянна – 1200 °С, а скорость горения снижается с 0,50 до 0,30 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 11 (приложение П.76, рисунок 76.8в). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.5б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (с 3 до 12 моль) в смеси «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура горения снижается с 1200 до 900 °С. Скорость горения постоянна – 0,50 см/с. pH промывной воды повышается с 11 до 12 (приложение П.76, рисунок 76.8г). Снижение температуры горения происходит за счет разложения галоидной соли $(NH_4)_2SiF_6$ и выделения газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе

реакции, которые, проходя между синтезированными частицами, не дают им спекаться.

Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.6а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (с 1 до 4 моль) в смеси «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура горения повышается с 1000 до 1100 °С. Скорость горения постоянна – 0,20 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.76, рисунок 76.8д). Из таблицы 4.9 и из представленных в приложении П.76 на рисунке П.76.6б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (с 3 до 12 моль) в смеси «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» температура горения снижается с 1000 до 900 °С. Скорость горения постоянна – 0,20 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.76, рисунок 76.8е).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.87 на рисунках П.87.1-П.87.6.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогениды бора и кремния – азид натрия» (таблица 4.10).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$KBF_4+3(NH_4)_2SiF_6+21NaN_3$» состоит из орторомбического и гексагонального BN (30 %) и кубического Si (70 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.1а). С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 30 до 22 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 70 до 78 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.1б). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 30 до 18 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 70 до 82 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.1в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как при температурах горения (800-1300 °С) образование нитрида кремния затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. Температуры горения (800-1300 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3$» состоит из орторомбического и гексагонального

BN (12 %) и кубического Si (88 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.2а). Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (12 %) и кубического Si (88 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.2а).

Таблица 4.10 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогениды бора и кремния – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3	x = 1,31; y =5,59; z = 14,31	BN = 30 %; Si = 70 %
3KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3	x = 3,00; y =4,24; z = 13,97	BN = 22 %; Si = 78 %
KBF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3	x = 0,48; y =6,15; z = 14,26	BN = 18 %; Si = 82 %
Система №2 «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3	x = 1,73; y = 7,72; z = 13,39	BN = 12 %; Si = 88 %
3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3	x = 3,78; y = 5,65; z = 13,72	BN = 14 %; Si = 86 %
KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3	x = 0,67; y = 9,00; z = 13,52	BN = 9 %; Si = 91 %
Система №3 «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3	x = 1,04; y =5,31; z = 14,26	BN = 9 %; Si = 91 %
3NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3	x = 2,30; y =3,91; z = 14,30	BN = 12 %; Si = 88 %
NH_4BF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+58NaN_3	x = 0,40; y =6,03; z = 14,24	BN = 7 %; Si = 93 %
Система №4 «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3	x = 1,38; y = 7,42; z = 13,72	BN = 7 %; Si = 93 %
3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3	x = 2,82; y = 5,05; z = 13,99	BN = 21 %; α-Si_3N_4 = 25 %; Si = 54 %
NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3	x = 0,55; y = 8,89; z = 13,69	BN = 15 %; α-Si_3N_4 = 17 %; Si = 68 %
Система №5 «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3	x = 1,14; y =5,54; z = 14,21	BN = 27 %; Si = 73 %
3$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3	x = 2,67; y =4,32; z = 14,23	BN = 26 %; Si = 74 %
$NaBF_4$+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3	x = 0,40; y =6,18; z = 14,31	BN = 23 %; Si = 77 %
Система №6 «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3	x= 1,54; y = 7,90; z = 13,69	BN = 9 %; Si = 91 %
3$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+21NaN_3	x = 3,33; y =5,69; z = 13,80	BN = 14 %; Si = 86 %
$NaBF_4$+9Na_2SiF_6+39NaN_3	x = 0,59; y =9,01; z = 13,54	BN = 10 %; Si = 90 %

С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 12 до 14 %) и уменьшается количество элементного кремния (с 88 до 86 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.2б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной

шихте «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 12 до 9 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 88 до 91 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.2в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (700-1100 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида кремния, а также нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «NH_4BF_4+2$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (9 %) и кубического Si (91 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.3а). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 9 до 12 %) и уменьшается количество элементного кремния (с 91 до 88 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.3б). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как при температурах горения (1000-1300 °С) исходных систем (таблица 4.9) образование нитрида кремния затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 9 до 7 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 91 до 93 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.3в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (450-1000 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида кремния в процессе синтеза. А при температурах горения 1000-1300 °С образование нитрида кремния затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. Температуры горения (450-1300 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (7 %) и кубического Si (93 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.4а). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 7 до 21 %) и уменьшается количество

элементного кремния (с 93 до 54 %), в связи с образованием тригональной кристаллической модификации нитрида кремния α-Si_3N_4 (с 0 до 25 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.4б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 7 до 15 %) и уменьшается количество элементного кремния (с 93 до 68 %), в связи с образованием нитрида кремния фазы α-Si_3N_4 (от 0 до 17 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.4в). Снижение количества фазы нитрида кремния α-Si_3N_4 (от 0 до 17 %) в конечном продукте при увеличении в исходной шихте галоидной соли Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) по сравнению с количеством α-Si_3N_4 (от 0 до 25 %) в конечном продукте, полученным при повышенном количестве в исходной шихте NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль), можно объяснить тем, что при температурах горения выше 1400 °С происходит переход тригональной кристаллической модификации нитрида кремния α-Si_3N_4 в гексагональную кристаллическую модификацию нитрида кремния β-Si_3N_4. А так как температуры горения «не велики» (1400-1500 °С), а теплоотвод теплоты реакции горения к стенкам реактора большой, то во время перехода α-Si_3N_4 в β-Si_3N_4, из-за снижения температуры, α-Si_3N_4 частично разлагается на кремний и азот, не переходя в гексагональную кристаллическую модификацию нитрида кремния - β-Si_3N_4. Температуры горения (1200-1500 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (27 %) и кубического Si (73 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.5а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 27 до 26 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 73 до 74 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.15б). С увеличением гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 27 до 23 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 73 до 77 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.5в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (900-1000 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида кремния, а при температурах 1000-1200 °С образование нитрида кремния затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует

фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №6 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (9 %) и кубического Si (91 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.6а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 9 до 14 %) и уменьшается количество элементного кремния (с 91 до 86 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.6б). С увеличением гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 в исходной шихте «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 9 до 10 %) и уменьшается количество элементного кремния (с 91 до 90 %) (таблица 4.10 и приложение П.87, рисунок П.87.6в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (900-1100 °С) исходных систем (таблица 4.9) не достаточны для образования нитрида кремния, а также нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограмме. Уширение и уменьшение высоты пиков кремния на рентгенограммах (приложение П.87, рисунки П.87.1, П.87.2б, П.87.3б, П.87.3в, П.87.4б, П.87.5а, П.87.5б) говорит о том, что в конечном продукте кремний имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [437, 440, 441, 448, 454-458], чем кремний, полученный при синтезе систем (приложение П.87, рисунки П.87.2а, П.87.2в, П.87.3а, П.87.4а, П.87.4в, П.87.5в, П.87.6), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц кремния.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок нитрида кремния α- и β- модификации и нитрида бора имеет белый цвет, а цвет чистого порошка бора – черный, а кремния – серо-коричневый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от светло-серого до серого (таблица 4.9). Этот цвет говорит о том, что в конечном продукте кроме нитридов BN и Si_3N_4 содержатся побочные продукты, которые и придают порошку серый оттенок. Как видно из рентгенограмм (приложение П.87, рисунки П.87.1-П.87.6) серый оттенок порошку придает элементный кремний, который содержится в конечном синтезированном продукте. Таким образом, чем больше количество элементного кремния в синтезированном продукте и

меньше количество нитрида бора и нитрида кремния, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.87 на рисунках П.87.7-П.87.12.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-BN представлены в приложении П.72 в таблице П.72.3.

Из рисунков П.87.7а, П.87.7б, П.87.7в и П.87.7г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3» и «3KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200-250 нм, а средний размер равноосных частиц - 80-100 нм. Из рисунков П.87.7д и П.87.7е приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-130 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.87.8а, П.87.78б, П.87.8д и П.87.8е приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3» и «KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200-300 нм, средний размер равноосных частиц – 100-130 нм. Из рисунков П.87.8в и П.87.8г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200-300 нм, средний размер равноосных частиц – 80-110 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.87.9а и П.87.9б приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-150 нм. Из рисунков П.87.9в и П.87.9г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3» представляет собой мелкие частица равноосной формы со средним размером 90-130 нм. Из рисунков П.87.9д и П.87.9е приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+58NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 130-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.87.10а и П.87.10б приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 130-170 нм. Из рисунков П.87.10в и П.87.10г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер

частиц - 250-300 нм. Из рисунков П.87.10д и П.87.10е приложение П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 200-250 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.87.11а и П.87.11б приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-110 нм. Из рисунков П.87.11в и П.87.11г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.87.11д и П.87.11е приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-120 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.87.12а, П.87.12б, П.87.12в и П.87.12г приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3» и «3$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-120 нм. Из рисунков П.87.12д и П.87.12е приложения П.87 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+9Na_2SiF_6+39NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.4.2. Исследование возможности получения Si_3N_4-BN в системах с горючим элементом: «галогенид бора – кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции Si_3N_4-BN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 11 и в приложении П.77 на рисунках П.77.1-П.77.7.

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.1а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1050 °С и с 0,50 до 0,60 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 7 до 6 (приложение П.77, рисунок П.77.6а). Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.1б зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 3 до 12 моль) в смеси «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1000 °С и с 0,50 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 7 до 6 (приложение П.77,

рисунок П.77.6б). Известно, что чистые металлы, в том числе и кремний, при горении СВС-шихт используют как энергетическую добавку - горючий элемент, который повышает температуру и скорость горения смеси. Поэтому повышение температуры и скорости горения смеси «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» происходит, из-за увеличения количества кремния (от 3 до 12 моль) в исходной шихте.

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.2а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xKBF_4+ySi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1000 °С и с 0,50 до 0,60 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 7 до 6 (приложение П.77, рисунок П.77.6в).

Таблица 4.11 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции Si_3N_4-BN из систем «галогенид бора - кремний - азид натрия» и «бор – галогенид кремний – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3»						
1	x_{NaBF4} = 1; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 3	900	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
2	x_{NaBF4} = 2; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 6	900	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
3	x_{NaBF4} = 3; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 9	1000	0,60	6	светло-серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
4	x_{NaBF4} = 4; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 12	1050	0,60	6	светло-серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
5	x_{NaBF4} = 1; y_{Si} = 6; z_{NaN3} = 3	950	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
6	x_{NaBF4} = 1; y_{Si} = 9; z_{NaN3} = 3	1000	0,80	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
7	x_{NaBF4} = 1; y_{Si} = 12; z_{NaN3} = 3	1100	0,80	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si

Продолжение таблицы 4.11

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №2 «$xKBF_4$+ySi+zNaN_3»						
1	x_{KBF4} = 1; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 3	900	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
2	x_{KBF4} = 2; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 6	900	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
3	x_{KBF4} = 3; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 9	1000	0,60	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
4	x_{KBF4} = 4; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 12	1000	0,60	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
5	x_{KBF4} = 1; y_{Si} = 6; z_{NaN3} = 3	1000	0,60	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
6	x_{KBF4} = 1; y_{Si} = 9; z_{NaN3} = 3	1100	0,70	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
7	x_{KBF4} = 1; y_{Si} = 12; z_{NaN3} = 3	1200	0,80	6	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
Система №3 «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3»						
1	x_{NH4BF4} = 1; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 4	1200	1,00	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
2	x_{NH4BF4} = 2; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 8	1100	0,80	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
3	x_{NH4BF4} = 3; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 12	1000	0,60	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
4	x_{NH4BF4} = 4; y_{Si} = 3; z_{NaN3} = 16	900	0,50	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
5	x_{NH4BF4} = 1; y_{Si} = 6; z_{NaN3} = 4	1500	1,00	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
6	x_{NH4BF4} = 1; y_{Si} = 9; z_{NaN3} = 4	1600	1,00	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN
7	x_{NH4BF4} = 1; y_{Si} = 12; z_{NaN3} = 4	1800	1,00	7	белый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN

Продолжение таблицы 4.11

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №4 «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3»						
1	$x_B = 1$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	900	0,70	7	серый	BN, Si
2	$x_B = 2$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,80	7	серый	BN, Si
3	$x_B = 3$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1100	1,00	7	темно-серый	BN, Si
4	$x_B = 4$; $y_{Na2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1100	1,00	7	темно-серый	BN, Si
5	$x_B = 1$; $y_{Na2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 24$	1000	0,80	7	серый	BN, Si
6	$x_B = 1$; $y_{Na2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 36$	1100	1,00	7	светло-серый	BN, Si
7	$x_B = 1$; $y_{Na2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 48$	1200	1,00	7	светло-серый	BN, Si
Система №5 «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»						
1	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	700	0,50	9	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
2	$x_B = 2$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	800	0,60	9	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
3	$x_B = 3$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	900	0,80	9	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
4	$x_B = 3$; $y_{(NH4)2SiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	950	0,80	9	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
5	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 6$; $z_{NaN3} = 36$	900	0,50	10	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
6	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 9$; $z_{NaN3} = 54$	1100	0,80	11	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si
7	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2SiF6} = 12$; $z_{NaN3} = 72$	1200	0,80	11	серый	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, BN, Si

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.2б зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 3 до 12 моль) в смеси «xKBF_4+ySi+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1200 °С и с 0,50 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 7 до 6 (приложение П.77, рисунок П.77.6г). Известно, что чистые металлы, в том числе и кремний, при горении СВС-шихт используют как энергетическую добавку - горючий элемент, который повышает температуру и скорость горения смеси. Поэтому повышение температуры и скорости горения смеси «xKBF_4+ySi+zNaN_3» происходит, из-за увеличения количества кремния (от 3 до 12 моль) в исходной шихте.

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.3а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 900 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 7 (приложение П.77, рисунок П.77.6д). Снижение температуры горения происходит за счет разложения галоидной соли NH_4BF_4 и выделения газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе реакции, которые, проходя между синтезированными частицами, не дают им спекаться. Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.3б зависимостей видно, что с увеличением количества кремния Si (от 3 до 12 моль) в смеси «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» температура горения повышается с 1200 до 1800 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 7 (приложение П.77, рисунок П.77.6е). Известно, что чистые металлы, в том числе и кремний, при горении СВС-шихт используют как энергетическую добавку - горючий элемент, который повышает температуру и скорость горения смеси. Поэтому повышение температуры и скорости горения смеси «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» происходит, из-за увеличения количества Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте.

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.4а зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1100 °С и с 0,70 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 7 (приложение П.77, рисунок П.77.7а). Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в смеси «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 900 до 1200 °С и с 0,70 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 7 (приложение П.77, рисунок П.77.7б).

Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.5а зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 700 до 950 °С и с 0,50 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.77, рисунок П.77.7в). Из таблицы 4.11 и из представленных в приложении П.77 на рисунке П.77.5б

зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в смеси «$xB+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения повышаются с 700 до 1200 °С и с 0,50 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 9 до 11 (приложение П.77, рисунок П.77.7г).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.88 на рисунках П.88.1-П.88.5.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид бора - кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния – азид натрия» (таблица 4.12).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4+3Si+3NaN_3$» состоит из орторомбического и гексагонального BN (11 %), тригонального α-Si_3N_4 (27 %), гексагонального β-Si_3N_4 (9 %) и кубического Si (53 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.1а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 11 до 4 %), α-Si_3N_4 (с 27 до 16 %), Si (с 53 до 5 %) и увеличивается количество β-Si_3N_4 (с 9 до 75 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.1б). С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество BN (с 11 до 2 %), α-Si_3N_4 (с 27 до 13 %), Si (с 53 до 35 %) и увеличивается количество β-Si_3N_4 (с 9 до 50 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.1в). Снижение количества нитрида кремния α-Si_3N_4 (от 27 до 13 %) в конечном продукте и увеличение количества β-Si_3N_4 (с 9 до 75 %) можно объяснить тем, что происходит переход тригональной кристаллической модификации нитрида кремния α-Si_3N_4 в гексагональную кристаллическую модификацию нитрида кремния β-Si_3N_4. А так как температуры горения (900-1100°С) исходных систем (таблица 4.11) «не велики» и теплоотвод теплоты реакции горения к «холодным» стенкам реактора большой, то во время перехода α-Si_3N_4 в β-Si_3N_4, из-за снижения температуры, α-Si_3N_4 частично разлагается на кремний и азот. BN в конечном продукте присутствует лишь в небольшом количестве (2-11 %), однако температуры горения (900-1050 °С) не достаточны для его образования в процессе синтеза. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$KBF_4+3Si+3NaN_3$» состоит из орторомбического и гексагонального BN (4 %), тригонального α-Si_3N_4 (20 %) и гексагонального β-Si_3N_4 (76 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.2а). С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» в конечном

продукте увеличивается количество BN (с 4 до 8 %), α-Si_3N_4 (с 20 до 31 %) и уменьшается количество β-Si_3N_4 (с 76 до 39 %), в связи с образованием фазы кремния Si (от 0 до 22 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.2б).

Таблица 4.12 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид бора - кремний – азид натрия» и «бор – галогенид кремния - азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3»		
$NaBF_4$+3Si+3NaN_3	x = 6,44; y = 4,94; z = 11,45	BN = 11 %; Si = 53 %; α-Si_3N_4 = 27 %; β-Si_3N_4 = 9 %
3$NaBF_4$+3Si+9NaN_3	x = 4,64; y = 10,67; z = 8,25	BN = 4 %; Si = 5 %; α-Si_3N_4 = 16 %; β-Si_3N_4 = 75 %
$NaBF_4$+9Si+3NaN_3+2N_2	x = 7,40; y = 1,89; z = 13,15	BN = 2 %; Si = 35 %; α-Si_3N_4 = 13 %; β-Si_3N_4 = 50 %
Система №2 «xKBF_4+ySi+zNaN_3»		
KBF_4+3Si+3NaN_3	x = 7,16; y = 4,79; z = 11,09	BN = 4 %; α-Si_3N_4 = 20 %; β-Si_3N_4 = 76 %
3KBF_4+3Si+9NaN_3	x = 5,20; y = 10,43; z = 8,06	BN = 8 %; Si = 22 %; α-Si_3N_4 = 31 %; β-Si_3N_4 = 39 %
KBF_4+9Si+3NaN_3	x = 8,18; y = 1,82; z = 12,69	BN = 4 %; α-Si_3N_4 = 20 %; β-Si_3N_4 = 76 %
Система №3 «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3»		
NH_4BF_4+3Si+4NaN_3	x = 4,91; y = 3,94; z = 12,17	BN = 4 %; Si = 13 %; α-Si_3N_4 = 35 %; β-Si_3N_4 = 48 %
3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3	x = 3,75; y = 9,02; z = 9,29	BN = 8 %; Si = 32 %; α-Si_3N_4 = 44 %; β-Si_3N_4 = 16 %
NH_4BF_4+9Si+4NaN_3	x = 5,47; y = 1,46; z = 13,57	BN = 1 %; α-Si_3N_4 = 11%; β-Si_3N_4 = 88 %
Система №4 «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		
B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	x = 0,18; y = 9,62; z = 13,34	BN = 11 %; Si = 89 %
3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	x = 0,53; y = 9,47; z = 13,12	BN = 10 %; Si = 90 %
B+9Na_2SiF_6+36NaN_3	x = 0,06; y = 9,68; z = 13,42	BN = 11 %; Si = 89 %
Система №5 «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»		
B+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3	x = 0,13; y =6,50; z = 14,26	BN = 20 %; Si = 40 %; α-Si_3N_4 = 20 %; β-Si_3N_4 = 20 %

Продолжение таблицы 4.12

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
$3B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	x = 0,38; y =6,39; z = 14,01	BN = 20 %; Si = 40 %; α-Si_3N_4 = 21 %; β-Si_3N_4 = 19 %
$B+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3$	x = 0,04; y =6,45; z = 14,17	BN = 20 %; Si = 40 %; α-Si_3N_4 = 20 %; β-Si_3N_4 = 20 %

А так как температуры горения (900-1200°С) исходных систем (таблица 4.11) «не велики», а теплоотвод к «холодным» стенкам реактора большой, то во время перехода α-Si_3N_4 в β-Si_3N_4, из-за снижения температуры, α-Si_3N_4 частично разлагается на кремний и азот, не переходя в гексагональную кристаллическую модификацию нитрида кремния - β-Si_3N_4. Увеличение кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xKBF_4+ySi+zNaN_3» не влияет на соотношение количества фаз в конечном продукте. Конечный продукт, синтезированный из системы «xKBF_4+ySi+zNaN_3» состоит из BN (4 %), α-Si_3N_4 (20 %) и β-Si_3N_4 (76 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.2в). Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.11) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия В с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «NH_4BF_4+3Si+4NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (4 %), тригонального α-Si_3N_4 (35 %), гексагонального β-Si_3N_4 (48 %) и кубического Si (13 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.3а). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 4 до 8 %), α-Si_3N_4 (с 35 до 44 %), Si (с 13 до 32 %) и уменьшается количество β-Si_3N_4 (с 48 до 16 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.3б). Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.11) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия В с N_2 и NH_3 на атомарном уровне. С увеличением кремния Si (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество α-Si_3N_4 (с 35 до 11 %) и увеличивается количество β-Si_3N_4 (с 48 до 88 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.3в). В исследуемых системах «NH_4BF_4+6Si+4NaN_3», «NH_4BF_4+9Si+4NaN_3», «NH_4BF_4+12Si+4NaN_3», при

повышенном количестве кремния (от 6 до 12 моль) в исходной шихте, на рентгенограммах из-за большой интенсивности фаз (высоты пиков) α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4 не видна фаза BN. Но можно утверждать, что температуры горения (1600-1800 °С) систем (таблица 4.11) с повышенным количеством кремния в исходной шихте достаточны для образования нитрида бора и конечный продукт представляет собой смесь фаз: α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и BN.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «B+3Na_2SiF_6+12NaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (11 %) и кубического Si (89 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.4а). С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» в конечном продукте незначительно уменьшается количество BN (с 11 до 10 %) и увеличивается количество Si (с 89 до 90 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.4б). Увеличение гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» не влияет на соотношение количества фаз в конечном продукте. Конечный продукт состоит из BN (11 %) и Si (89 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.4в). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.11) не достаточны для образования нитрида кремния, а также нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» состоит из орторомбического и гексагонального BN (20 %), тригонального α-Si_3N_4 (20 %), гексагонального β-Si_3N_4 (20 %) и кубического Si (40 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.5а). С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество β-Si_3N_4 (с 20 до 19 %) и увеличивается количество α-Si_3N_4 (с 20 до 21 %). Количество BN (20 %) и Si (40 %) в конечном продукте с изменением соотношения исходных компонентов в шихте не меняется (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.5б). Увеличение гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (от 3 до 12 моль) в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» не влияет на соотношение количества фаз в конечном продукте. Конечный продукт состоит из BN (11 %), α-Si_3N_4 (20 %), β-Si_3N_4 (20 %) и Si (40 %) (таблица 4.12 и приложение П.88, рисунок П.88.5в). Температуры горения (700-1200 °С) исходных систем (таблица 4.11) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков на рентгенограммах (приложение П.88, рисунок П.88.5) говорит о том, что все фазы конечного продукта - BN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и Si, имеют более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [437, 440, 441, 448, 454-458], чем конечный продукт, состоящий из этих же фаз, полученный при синтезе систем (приложение П.88, рисунки П.88.1, П.88.2, П.88.3, П.88.4), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц конечного продукта: BN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и Si.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок нитрида кремния α- и β- модификации и нитрида бора имеет белый цвет, а цвет чистого порошка бора – черный, кремния – серо-коричневый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от белого до темно-серого (таблица 4.11). Этот цвет говорит о том, что в конечном продукте кроме нитридов BN и Si_3N_4 содержатся побочные продукты, которые и придают порошку серый оттенок. Как видно из рентгенограмм (приложение П.88, рисунки П.88.1-П.88.5) серый оттенок порошку придает чистый кремний, который содержится в конечном синтезированном продукте. Таким образом, чем больше количество чистого кремния в синтезированном продукте и меньше количество нитрида бора и нитрида кремния, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена на рисунках П.88.6-П.88.10.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-BN представлены в приложении П.72 в таблице 72.3.

Из рисунков П.88.6а и П.88.6б приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+3Si+3NaN_3» имеет сферическую и волокнистую форму. Средний размер частиц волокнистой формы (ширина) составляет 120-150 нм, средний размер сферических частиц – 250-300 нм. Из рисунков П.88.6в и П.88.6г приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3$NaBF_4$+3Si+9NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.88.6д и П.88.6е приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+9Si+3NaN_3» имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер частиц волокнистой формы (ширина) и сферических частиц – 120-160 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.88.7а и П.88.7б приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+3Si+3NaN_3»

имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер частиц волокнистой формы (ширина) составляет 150-200 нм, а средний размер равноосных частиц - 200-250 нм. Из рисунков П.88.7в и П.88.7г приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3KBF_4+3Si+9NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунков П.88.7д и П.88.7е приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$KBF_4+9Si+3NaN_3$» имеет волокнистую и равноосную форму. Средний размер частиц волокнистой формы (ширина) составляет 300-400 нм, а средний размер равноосных частиц - 250-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.88.8а и П.88.8б приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NH_4BF_4+3Si+4NaN_3$» имеет волокнистую и пластинчатую форму со средним размером частиц (ширина) - 150-250 нм, а также равноосную форму со средним размером частиц – 100-200 нм. Из рисунков П.88.8в и П.88.8г приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3$» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 200-250 нм. Из рисунков П.88.8д и П.88.8е приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NH_4BF_4+9Si+4NaN_3$» имеет волокнистую и пластинчатую форму со средним размером частиц - 150-200 нм, а также равноосную форму со средним размером частиц –1,0-1,5 мкм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонко- и среднедисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.88.9а и П.88.9б приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$B+3Na_2SiF_6+12NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.88.9в и П.88.9г приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 250-300 нм. Из рисунков П.88.9д и П.88.9е приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$B+9Na_2SiF_6+36NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.88.10а и П.88.10б приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунков П.88.10в и П.88.10г приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$» представляет собой мелкие частицы равноосной формы со средним размером частиц - 60-80 нм. Из рисунков П.88.10д и П.88.10е приложения П.88 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$B+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3$» имеет равноосную

форму и средний размер частиц составляет - 90-120 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.5. Получение нанопорошковой нитридной композиции AlN-BN по азидной технологии СВС

4.5.1. Исследование возможности получения AlN-BN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции AlN-BN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.13 и в приложении П.78 на рисунках П.78.1-П.78.8.

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.1а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1150 до 1450 °С и с 1,00 до 2,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.78, рисунок 78.7а). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.1б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1150 до 950 °С и с 1,00 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.78, рисунок 78.7б).

Таблица 4.13 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции AlN-BN из систем «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3»						
1	x_{AlF3} = 1; y_{KBF4} = 1; z_{NaN3} = 6	1150	1,00	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
2	x_{AlF3} = 2; y_{KBF4} = 1; z_{NaN3} = 9	1300	2,00	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
3	x_{AlF3} = 3; y_{KBF4} = 1; z_{NaN3} = 12	1400	2,30	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
4	x_{AlF3} = 4; y_{KBF4} = 1; z_{NaN3} = 15	1450	2,50	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6

Продолжение таблицы 4.13

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{KBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 9$	1100	0,50	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{KBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,40	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{KBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 15$	950	0,30	12	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
Система №2 «$xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3$»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 7$	1400	0,40	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	1500	0,50	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 13$	1600	0,70	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	1700	1,00	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NH4BF4} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1600	0,70	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NH4BF4} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1700	1,00	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NH4BF4} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	1800	1,30	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
Система №3 «$xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3$»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1400	0,30	9	светло-серый	AlN, K_2NaAlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1200	0,30	9	светло-серый	AlN, K_2NaAlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,30	10	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.13

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	900	0,30	10	светло-серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{KBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 9$	1000	1,00	10	светло-серый	K_2NaAlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{KBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	1,00	10	светло-серый	K_2NaAlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{KBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 15$	1000	1,00	9	светло-серый	K_2NaAlF_6
Система №4 «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 7$	1250	2,00	12	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	1200	1,50	11	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 13$	1150	1,00	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	950	0,70	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NH4BF4} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1200	2,00	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NH4BF4} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1350	2,50	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NH4BF4} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	1550	3,00	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
Система №5 «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3 »						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1400	1,50	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.13

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1300	1,00	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1200	0,80	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	1100	0,50	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NaBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 9$	1500	1,00	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NaBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1600	0,50	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{NaBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 15$	1700	0,50	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
Система №6 «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1000	0,50	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	950	0,50	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	900	0,50	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	800	0,50	10	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NaBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 9$	1000	0,50	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NaBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	1,00	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{NaBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 15$	1100	1,00	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.2а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1400 до 1700 °С и от 0,40 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.78, рисунок 78.7в). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.2б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1400 до 1800 °С и с 0,40 до 1,30 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.78, рисунок 78.7г).

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.3а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» температура горения снижается с 1400 до 900 °С. Скорость горения постоянна – 0,30 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.78, рисунок 78.7д). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.3б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» температура горения снижается с 1400 до 1000 °С, а скорость горения повышается с 0,30 до 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.78, рисунок 78.7д).

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.4а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1250 до 950 °С и с 2,00 до 0,70 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 12 до 10 (приложение П.78, рисунок 78.8а). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.4б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура горения повышается с 1250 до 1550 °С, а скорость горения снижается с 2,00 до 3,00 см/с. pH промывной воды снижается с 12 до 8 (приложение П.78, рисунок 78.8б).

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.5а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1400 до 1100 °С и с 1,50 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.78, рисунок 78.8в). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.5б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» температура горения повышается с 1400 до 1700 °С, а скорость горения снижается с 1,50 до 0,50 см/с. pH промывной воды снижается с 10 до 9 (приложение П.78, рисунок 78.8г).

Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.6а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» температура горения снижается с 1000 до 800 °С. Скорость горения постоянна – 0,50 см/с. pH промывной воды повышается с 8 до 10 (приложение П.78, рисунок 78.8д). Из таблицы 4.13 и из представленных в приложении П.78 на рисунке П.78.6б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3», температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1100 °С и с 0,50 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.78, рисунок 78.8е).

Из экспериментальных данных видно, что при добавлении в исходную смесь галоидных солей $NaBF_4$ и NH_4BF_4 происходит повышение температуры горения шихты, за счет разложения (сублимации) этих галоидных солей при низких температура горения (~400 °С) с выделением теплоты и газообразных продуктов NH_3, HF, H_2, N_2 в ходе реакции, которые, проходя между синтезированными частицами, не дают им спекаться.

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.89 на рисунках П.89.1-П.89.6.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид алюминия и бора - азид натрия» (таблица 4.14).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+KBF_4+6NaN_3» состоит из гексагонального AlN (30 %), орторомбического и гексагонального BN (20 %) и галоидной соли K_2NaAlF_6 (50 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.1а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 30 до 58 %) и уменьшается количество BN (с 20 до 14 %), K_2NaAlF_6 (с 50 до 28 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.1б). С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 30 до 14 %), BN (с 20 до 9 %) и увеличивается количество K_2NaAlF_6 (с 50 до 77 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.1в). Температуры горения (950-1450 °С) исходных систем (таблица 4.13) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне до образования BN.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3» состоит из гексагонального AlN (27 %), орторомбического и гексагонального BN (18 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (55 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.2а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 27 до 30 %) и уменьшается количество BN (с 18 до 16 %), Na_3AlF_6 (с 55 до 54 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.2б). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 27 до 25 %), Na_3AlF_6 (с 55 до 52 %) и увеличивается количество BN (с 18 до 23 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.2в).

Таблица 4.14 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид алюминия и бора – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3»		
AlF_3+KBF_4+6NaN_3	x = 3,16; y = 4,76; z = 14,76	AlN = 30 %; BN = 20 %; K_2NaAlF_6 = 50 %
3AlF_3+KBF_4+12NaN_3	x = 4,94; y = 2,48; z = 15,38	AlN = 58 %; BN = 14 %; K_2NaAlF_6 = 28 %
AlF_3+3KBF_4+12NaN_3	x = 1,52; y = 6,87; z = 14,20	AlN = 14 %; BN = 9 %; K_2NaAlF_6 = 77 %
Система №2 «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3»		
AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3	x = 2,77; y = 3,47; z = 15,06	AlN = 27 %;, BN = 18 %; Na_3AlF_6 = 55 %
3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3	x = 4,60; y = 1,92; z = 15,50	AlN = 30 %; BN = 16 %; Na_3AlF_6 = 54 %
AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3	x = 1,26; y = 4,74; z = 14,70	AlN = 25 %; BN = 23 %; Na_3AlF_6 = 52 %
Система №3 «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3»		
Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3	x = 6,86; y = 4,12; z = 12,77	AlN = 11 %; K_2NaAlF_6 = 89 %
3Na_3AlF_6+KBF_4+18NaN_3	x = 9,96; y = 1,99; x = 12,37	AlN = 13 %; BN = 8 %; K_2NaAlF_6 = 50 %; Na_3AlF_6 = 29 %
Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3	x = 3,55; y = 6,39; z = 13,21	K_2NaAlF_6 =100 %
Система №4 «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3»		
Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3	x = 6,10; y = 3,05; z = 13,26	AlN = 26 %; BN = 16 %; Na_3AlF_6 = 61 %
3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+19NaN_3	x = 9,40; y = 1,57; z = 12,64	AlN = 21 %; BN = 15 %; Na_3AlF_6 = 64 %
Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3	x = 2,97; y = 4,46; z = 13,84	AlN = 20 %; BN = 15 %; Na_3AlF_6 = 65 %

Продолжение таблицы 4.14

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №5 «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$»		
$AlF_3+NaBF_4+6NaN_3$	x = 3,23; y = 4,24; z = 15,07	AlN = 45 %; BN = 16 %; Na_3AlF_6 = 39 %
$3AlF_3+NaBF_4+12NaN_3$	x = 5,00; y = 2,19; z = 15,54	AlN = 56 %; BN = 13 %; Na_3AlF_6 = 31 %
$AlF_3+3NaBF_4+12NaN_3$	x = 1,57; y = 6,17; z = 14,63	AlN = 18 %; BN = 25 %; Na_3AlF_6 = 57 %
Система №6 «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$»		
$Na_3AlF_6+NaBF_4+6NaN_3$	x = 6,98; y = 3,66; z = 13,00	AlN = 32 %; BN = 20 %; Na_3AlF_6 = 48 %
$3Na_3AlF_6+NaBF_4+12NaN_3$	x = 10,05; y = 1,75; z = 12,47	AlN = 30 %; BN = 20 %; Na_3AlF_6 = 50 %
$Na_3AlF_6+3NaBF_4+12NaN_3$	x = 3,65; y = 5,73; z = 13,58	AlN = 25 %; BN = 23 %; Na_3AlF_6 = 52 %

Температуры горения (1600-1800 °С) исходных систем (таблица 4.13) достаточны для образования BN в процессе синтеза. Процесс образования BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3$» состоит из гексагонального AlN (11 %) и галоидной соли K_2NaAlF_6 (89 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.3а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 11 до 13 %), BN (с 0 до 8 %), Na_3AlF_6 (с 0 до 29 %) и уменьшается количество K_2NaAlF_6 (с 89 до 50 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.3б). Температуры горения (900-1400 °С) исходных систем (таблица 4.13) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне до образования BN. С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество K_2NaAlF_6 (с 89 до 100 %) и уменьшается количество AlN (от 11 до 0 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.3в).

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3$» состоит из гексагонального AlN (26 %),

орторомбического и гексагонального BN (16 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (61 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.4а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 26 до 21 %), Na_3AlF_6 (с 61 до 64 %) и уменьшается количество BN (с 16 до 15 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.4б). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество Na_3AlF_6 (с 61 до 65 %) и уменьшается количество AlN (с 26 до 20 %), BN (с 16 до 15 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.4в). Температуры горения (950-1550 °С) исходных систем (таблица 4.13) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне до образования BN.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$AlF_3+NaBF_4+6NaN_3$» состоит из гексагонального AlN (45 %), орторомбического и гексагонального BN (16 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (39 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.5а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 45 до 56 %) и уменьшается количество BN (с 16 до 13 %), Na_3TiF_6 (с 39 до 31 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.5б). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество Na_3TiF_6 (с 39 до 57 %), BN (с 16 до 25 %) и уменьшается количество AlN (с 45 до 18 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.5в). Температуры горения (1100-1400 °С) исходных систем (таблица 4.13) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне при температуре горения 1600-1700°С (таблица 4.13).

Результаты рентгенофазового анализа системы №6 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$Na_3AlF_6+NaBF_4+6NaN_3$» состоит из гексагонального AlN (32 %), орторомбического и гексагонального BN (20 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (48 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.6а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество Na_3TiF_6 (с 48 до 50 %) и уменьшается количество AlN (с 32 до 30 %). Количество BN (20 %) в конечном продукте при изменении соотношения исходных компонентов в шихте не

меняется (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.6б). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество Na_3TiF_6 (с 48 до 52 %), BN (с 20 до 23 %) и уменьшается количество AlN (с 32 до 25 %) (таблица 4.14 и приложение П.89, рисунок П.89.6в). Температуры горения (800-1100 °С) исходных систем (таблица 4.13) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне до образования BN.

Также по результатам рентгенофазового анализа можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков K_2NaAlF_6 и нитрида алюминия на рентгенограммах (приложение П.89, рисунки П.89.1а и П.89.1б) говорит о том, что в конечном продукте K_2NaAlF_6 и AlN имеют более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [392, 396, 397, 401, 405, 407, 409, 412, 413, 415, 421-426, 428, 429, 432, 439, 450, 451], чем K_2NaAlF_6 и AlN, полученный при синтезе систем (приложение П.89, рисунки П.89.1в, П.89.2, П.89.3, П.89.4, П.89.5, П.89.6), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: AlN, BN, Na_3AlF_6 или K_2NaAlF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок BN и AlN имеет белый цвет, но цвет чистого порошка бора – черный, а алюминия – светло-серый. Цвет галоидный солей AlF_3, Na_3AlF_6 и K_2NaTiF_6 – белый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет светло-серый цвет (таблица 4.13). Таким образом, можно утверждать, что чистый бор в конечном продукте отсутствует, иначе бы конечный продукт имел бы более темный оттенок.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.89 на рисунках П.89.7-П.89.12.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-BN представлены в приложении П.72 в таблице П.72.4.

Из рисунков П.89.7а и П.89.7б приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$AlF_3+KBF_4+6NaN_3$» имеет волокнистую форму и средний размер частиц (ширина) составляет 150-200 нм. Из рисунков П.89.7в и П.89.7г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3AlF_3+KBF_4+12NaN_3$» имеет волокнистую форму и средний размер частиц (ширина) - 100-120 нм. Из рисунков П.89.7д и П.89.7е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе

«AlF_3+3KBF_4+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 400-600 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонко- и грубодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.89.8а и П.89.8б приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3» имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 30-50 нм, средний размер пластин (толщина) – 50-70 нм. А из рисунков П.89.8в и П.89.8г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 160-180 нм. Из рисунков П.89.8д и П.89.8е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 70-80 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.89.9а, П.89.9б, П.89.9в и П.89.9г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3» и «3Na_3AlF_6+KBF_4+18NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 50-80 нм. Из рисунков П.89.9д и П.89.9е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.89.10а, П.89.10б, П.89.10в и П.89.10г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3» и «3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+19NaN_3» имеет равноосную форму. Каждая такая частица состоит из волокнистых наночастиц среднего размера - 80-130 нм. Из рисунков П.89.10д и П.89.10е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.89.11а и П.89.11б приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+$NaBF_4$+6NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-130 нм. Из рисунков П.89.11в и П.89.11г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+$NaBF_4$+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.89.11д и П.89.11е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3$NaBF_4$+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 80-120 нм. Таким образом,

синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристалический) порошок.

Из рисунков П.89.12а, П.89.12б, П.89.12в и П.89.12г приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «Na_3AlF_6+$NaBF_4$+6NaN_3» и «3Na_3AlF_6+$NaBF_4$+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-140 нм. Из рисунков П.89.12д и П.89.12е приложения П.89 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+3$NaBF_4$+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.5.2. Исследование возможности получения AlN-BN в системах с горючим элементом: «алюминий – галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции AlN-BN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.15 и в приложении П.79 на рисунках П.79.1-П.79.7.

Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.1а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «x Al+yKBF_4+zNaN_3» температура горения снижается с 1650 до 700 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.79, рисунок 79.6а). Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.1б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «x Al+yKBF_4+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1650 до 1200 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.79, рисунок 79.6б).

Таблица 4.15 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции AlN-BN из систем «алюминий - галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «x Al+yKBF_4+zNaN_3»						
1	x_{Al} = 1; y_{KBF4} = 1; z_{NaN3} = 3	1650	1,00	9	светло-серый с желтоватым	AlN, BN, K_2NaAlF_6

Продолжение таблицы 4.15

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
2	$x_{Al} = 2$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1300	1,00	9	светло-серый с желтоватым	AlN, BN, K_2NaAlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	800	1,00	8	серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $y_{KBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	700	1,00	8	серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{KBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 6$	1550	0,70	9	светло-серый с желтоватым	AlN, BN, K_2NaAlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $y_{KBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 9$	1400	0,50	8	серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{KBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 12$	1200	0,50	8	серый	AlN, BN, K_2NaAlF_6
Система №2 «$xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3$»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1200	0,50	9	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{Al} = 2$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1000	0,30	9	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	750	0,30	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $y_{NH4BF4} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	600	0,30	9	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{NH4BF4} = 2$; $z_{NaN3} = 8$	1000	0,50	9	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $y_{NH4BF4} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	800	0,50	8	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{NH4BF4} = 4$; $z_{NaN3} = 16$	700	0,50	8	белый	AlN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.15

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №3 «$xAl+yNaBF_4+zNaN_3$»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1500	0,50	8	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{Al} = 2$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1700	0,50	8	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	2000	1,00	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $y_{NaBF4} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	2200	1,00	8	светло-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{NaBF4} = 2$; $z_{NaN3} = 6$	1300	0,30	7	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $y_{NHaBF4} = 3$; $z_{NaN3} = 9$	1200	0,20	6	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{NaBF4} = 4$; $z_{NaN3} = 12$	1100	0,20	6	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
Система №4 «$xAlF_3+yB+zNaN_3$»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1850	0,30	8	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1600	0,50	9	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1400	1,00	9	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1250	1,00	9	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_B = 2$; $z_{NaN3} = 3$	1950	0,60	8	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_B = 3$; $z_{NaN3} = 3$	2200	1,00	8	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.15

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_B = 4$; $z_{NaN3} = 3$	2300	1,00	8	белый	AlN, BN, Na_3AlF_6
Система №5 «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1000	1,00	9	темно-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 6$	900	0,50	9	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 9$	750	0,20	10	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_B = 1$; $z_{NaN3} = 12$	700	0,20	10	серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_B = 2$; $z_{NaN3} = 3$	950	1,00	9	темно-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_B = 3$; $z_{NaN3} = 3$	900	1,00	8	темно-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_B = 4$; $z_{NaN3} = 3$	850	1,00	8	темно-серый	AlN, BN, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.2а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 600 °C и с 0,50 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.79, рисунок 79.6в). Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.2б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» температура горения снижается с 1200 до 700 °C. Скорость горения постоянна – 0,50 см/с. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.79, рисунок 79.6г).

Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.3а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1500 до 2200 °C и с 0,50 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.79, рисунок 79.6д). Из

таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.3б зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1500 до 1100 °С и с 0,50 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 8 до 6 (приложение П.79, рисунок 79.6е).

Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.4а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yB+zNaN_3» температура горения снижается с 1850 до 1250 °С, а скорость горения повышается с 0,30 до 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.79, рисунок 79.7а). Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.4б зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yB+zNaN_3», температура и скорость горения повышаются с 1850 до 2300 °С и с 0,30 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.79, рисунок 79.7б).

Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.5а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» температура горения снижается с 1000 до 700 °С, а скорость горения повышается с 1,00 до 0,20 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.79, рисунок 79.7в). Из таблицы 4.15 и из представленных в приложении П.79 на рисунке П.79.5б зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3», температура и скорость горения повышаются с 1000 до 850 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.79, рисунок 79.7г).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.90 на рисунках П.90.1-90.5.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «алюминий - галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия» (таблица 4.16).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+KBF_4+3NaN_3» состоит из гексагонального AlN (14 %), орторомбического и гексагонального BN (10 %) и галоидной соли K_2NaAlF_6 (76 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.1а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yKBF_4+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 14 до 57 %) и уменьшается количество BN (с 10 до 5 %), K_2NaAlF_6 (с 76 до 38 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.1б). Увеличение тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте

«xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» не влияет на изменение фазового состава конечного продукта: AlN (14 %), BN (9 %), K$_2$NaAlF$_6$ (77 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.1в). Температуры горения (700-1500 °С) исходных систем (таблица 4.15) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза. При температурах горения систем 1550-1650°С в конечном продукте обнаруживается нитрид бора, но в количестве не более 10%. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+NH$_4$BF$_4$+4NaN$_3$» состоит из гексагонального AlN (71 %), орторомбического и гексагонального BN (16 %) и галоидной соли Na$_3$AlF$_6$ (13 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.2а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 71 до 85 %) и уменьшается количество BN (с 16 до 6 %), Na$_3$AlF$_6$ (с 13 до 9 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.2б). С увеличением тетрафторбората аммония NH$_4$BF$_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 71 до 82 %) и уменьшается количество BN (с 16 до 6 %), Na$_3$AlF$_6$ (с 13 до 12 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.2в). Температуры горения (600-1200 °С) исходных систем (таблица 4.15) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в составе конечного продукта присутствует фаза BN. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+NaBF$_4$+3NaN$_3$» состоит из гексагонального AlN (27 %), орторомбического и гексагонального BN (18 %) и галоидной соли Na$_3$AlF$_6$ (55 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.3а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 27 до 63 %) и уменьшается количество BN (с 18 до 6 %), Na$_3$AlF$_6$ (с 55 до 28 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.3б). Температуры горения (1600-2200 °С) исходных систем (таблица 4.15) достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза. Однако, как видно из таблицы 2, количество BN в конечном продукте с повышением температуры снижается, это связано с тем, что введение в исходную систему «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» дополнительного количества алюминия (от 2 до 4 моль) приводит к уменьшению количества галоидной соли бора NaBF$_4$ в реакционной смеси. С увеличением тетрафторбората натрия NaBF$_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 27

до 18 %) и увеличивается количество BN (с 18 до 25 %), Na_3AlF_6 (с 55 до 57 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.3в).

Таблица 4.16 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «алюминий - галогенид бора – азид натрия» и «галогенид алюминия – бор – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$»		
Al+KBF$_4$+3NaN$_3$	x = 1,77; y = 8,28; z = 12,85	AlN = 14 %; BN = 10 %; K$_2$NaAlF$_6$ = 76 %
3Al+KBF$_4$+3NaN$_3$	x = 4,73; y = 7,39; z = 11,47	AlN =57 %; BN = 5 %; K$_2$NaAlF$_6$ = 38 %
Al+3KBF$_4$+9NaN$_3$	x = 0,61; y = 8,63; z = 13,38	AlN =14 %; BN = 9 %; K$_2$NaAlF$_6$ = 77 %
Система №2 «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$»		
Al+NH$_4$BF$_4$+4NaN$_3$	x = 1,41; y = 5,53; z = 13,71	AlN = 71 %; BN = 16 %; Na$_3$AlF$_6$ = 13 %
3Al+NH$_4$BF$_4$+4NaN$_3$	x = 3,87; y = 5,04; z = 12,50	AlN =85 %; BN = 6 %; Na$_3$AlF$_6$ = 9 %
Al+3NH$_4$BF$_4$+12NaN$_3$	x = 0,49; y = 5,71; z = 14,16	AlN =82 %; BN = 6 %; Na$_3$AlF$_6$ = 12 %
Система №3 «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$»		
Al+NaBF$_4$+3NaN$_3$	x = 1,83; y = 7,49; z = 13,32	AlN = 27 %; BN = 18 %; Na$_3$AlF$_6$ = 55 %
3Al+NaBF$_4$+3NaN$_3$	x = 4,89; y= 6,66; z = 11,84	AlN =63 %; BN = 9 %; Na$_3$AlF$_6$ = 28 %
Al+3NaBF$_4$+9NaN$_3$	x = 0,64; y=7,82; z = 13,90	AlN =18 %; BN = 25 %; Na$_3$AlF$_6$ = 57 %
Система №4 «xAlF$_3$+yB+zNaN$_3$»		
AlF$_3$+B+3NaN$_3$	x = 6,64; y = 0,87; z = 15,49	AlN = 34 %; BN = 21 %; Na$_3$AlF$_6$ = 45 %
3AlF$_3$+B+9NaN$_3$	x = 6,79; y = 0,29; z = 15,86	AlN =56 %; BN = 8 %; Na$_3$AlF$_6$ = 36 %
AlF$_3$+3B+3NaN$_3$	x = 6,21; y = 2,43; z = 14,51	AlN =37 %; BN = 25 %; Na$_3$AlF$_6$ = 38 %
Система №5 «xNa$_3$AlF$_3$+yB+zNaN$_3$»		
Na$_3$AlF$_6$+B+3NaN$_3$	x = 12,54; y = 0,65; z = 11,68	AlN = 29 %; BN = 20 %; Na$_3$AlF$_6$ = 51 %
3Na$_3$AlF$_6$+B+3NaN$_3$	x= 12,76; y = 0,22; z = 11,89	AlN =47 %; BN = 25 %; Na$_3$AlF$_6$ = 28 %
Na$_3$AlF$_6$+3B+9NaN$_3$	x = 11,93; y = 1,86; z = 11,11	AlN =32 %; BN = 26 %; Na$_3$AlF$_6$ = 42 %

Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне при температурах горения исходных шихт не достаточных для образования BN (1100-1500 °C). Галоидная

соль $NaBF_4$ разлагается (сублимирует) при температуре 384 °С, что позволяет в процессе горения шихты синтезировать BN из атомарного бора, образовавшегося в ходе разложения галоидной соли. Увеличение количества выхода BN в конечном продукте происходит за счет увеличения количества галоидной соли бора $NaBF_4$ в исходной системе (с 2 до 4 моль).

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+B+3NaN_3» состоит из гексагонального AlN (34 %), орторомбического и гексагонального BN (21 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (45 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.4а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yB+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 34 до 56 %) и уменьшается количество BN (с 21 до 8 %), Na_3AlF_6 (с 45 до 38 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.4б). Температуры горения (1250-1500 °С) исходных систем (таблицы 4.15) не достаточны для образования нитрида бора в процессе СВС-синтеза, поэтому с понижением температуры горения снижается и количество BN в конечном продукте. С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yB+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 34 до 37 %), Na_3AlF_6 (с 45 до 38 %) и увеличивается количество BN (с 21 до 25 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.4в). Температуры горения (1850-2300 °С) исходных систем (таблица 4.15) достаточны для образования BN в процессе синтеза.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Na_3AlF_6+B+3NaN_3» состоит из гексагонального AlN (29 %), орторомбического и гексагонального BN (20 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (51 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.5а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 29 до 47 %), BN (с 20 до 25 %) и уменьшается количество Na_3AlF_6 (с 51 до 28 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.5б). С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 29 до 32 %), BN (с 20 до 26 %) и уменьшается количество Na_3AlF_6 (с 51 до 42 %) (таблица 4.16 и приложение П.90, рисунок П.90.5в). Температуры горения (700-1000 °С) исходных систем (таблица 4.15) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков AlN на рентгенограмме (приложение П.90, рисунок П.90.4б) говорит о том, что в конечном продукте AlN имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический)

размер частиц до 50 нм [392, 396, 397, 401, 405, 407, 409, 412, 413, 415, 421-426, 428, 429, 432, 439, 450, 451], чем полученный при синтезе систем (приложение П.90, рисунки П.90.1, П.90.2, П.90.3, П.90.4а, П.90.4в, П.90.5), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: AlN, BN, Na_3AlF_6 или K_2NaAlF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок BN и AlN имеет белый цвет, но цвет чистого порошка бора – черный, а алюминия – светло-серый. Цвет галоидный солей AlF_3, Na_3AlF_6 и K_2NaAlF_6 – белый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет различные цвета: белый, светло-серый, светло-серый с желтоватым, серый, темно-серый (таблица 4.15). Более темный цвет конечного порошка может говорить о том, что в нем присутствуют кроме AlN, BN и галоидной соли Na_3AlF_6 либо K_2NaAlF_6 частицы чистого не прореагировавшего бора, который из-за малого количества в исследуемом конечном продукте не определяется при рентгенофазовом анализе и не виден на дифрактограммах.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.90 на рисунках П.90.6-90.10.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-BN представлены в приложении П.72 в таблице 72.4.

Из рисунков П.90.6а и П.90.6б приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Al+KBF_4+3NaN_3$» имеет равноосную и волокнистую форму. Средний размер частиц (ширина) составляет 100-130 нм. Из рисунков П.90.6в и П.90.6г приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Al+KBF_4+3NaN_3$» имеет игольчатую и волокнистую форму. Средний размер частиц (ширина) - 100-130 нм. Из рисунков П.90.6д и П.90.6е приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Al+3KBF_4+9NaN_3$» имеет игольчатую и волокнистую форму. Средний размер частиц -70-100 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.90.7а и П.90.7б приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер частиц (ширина) - 100-150 нм. Из рисунков П.90.7в и П.90.7г приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер частиц (ширина) - 70-100 нм. Из рисунков П.90.7д и П.90.7е приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Al+3NH_4BF_4+12NaN_3$» имеет равноосную и пластинчатую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 300-400 нм, а средний размер

пластинчатых частиц (ширина) - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.90.8а и П.90.8б приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+$NaBF_4$+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунков П.90.8в и П.90.8г приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Al+$NaBF_4$+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц (ширина) - 80-100 нм. Из рисунков П.90.8д и П.90.8е приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+3$NaBF_4$+9NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц - 200-250 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.90.9а и П.90.9б приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+B+3NaN_3» имеет равноосную и столбчатую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 150-200 нм, а средний размер частиц (толщина) столбчатой формы – 250-300 нм. Из рисунков П.90.9в и П.90.9г приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+B+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.90.9д и П.90.9е приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3B+3NaN_3» имеет пластинчатую и равноосную форму. Средний размер частиц (ширина) - 70-100 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.90.10а и П.90.10б приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_3+B+3NaN_3» имеет пластинчатую и равноосную форму. Средний размер частиц (ширина) - 100-150 нм. Из рисунков П.90.10в и П.90.10г приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Na_3AlF_3+B+3NaN_3» имеет пластинчатую и равноосную форму. Средний размер частиц (ширина) - 80-100 нм. Из рисунков П.90.10д и П.90.10е приложения П.90 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_3+3B+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 70-90 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.6. Получение нанопорошковой нитридной композиции AlN-TiN по азидной технологии СВС

4.6.1. Исследование возможности получения AlN-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид алюминия - галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции AlN-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.17 и в приложении П.80 на рисунках П.80.1-80.6.

Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.1а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1500 °С и с 1,00 до 2,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.80, рисунок П.80.5а).

Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.1б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$», температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1250 °С и с 1,00 до 1,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.80, рисунок П.80.5б).

Таблица 4.17 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции AlN-TiN из системы «галогениды алюминия и титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	x_{AlF3} = 1; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 7	1000	1,00	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
2	x_{AlF3} = 2; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 10	1200	1,50	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
3	x_{AlF3} = 3; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 13	1400	2,00	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
4	x_{AlF3} = 4; $y_{Na2TiF6}$ = 1; z_{NaN3} = 16	1500	2,00	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.17

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1050	1,00	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1200	1,20	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	1250	1,50	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
Система №2 «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	900	0,40	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,40	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	1050	0,45	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	1100	0,50	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 15$	1100	1,00	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1150	1,50	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 27$	1200	1,50	10	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
Система №3 «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 7$	1100	0,10	9	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	900	0,10	9	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 13$	850	0,10	10	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	800	0,10	10	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.17

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1150	0,50	9	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1150	1,00	9	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	1200	1,00	9	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
Система №4 «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1100	1,00	10	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1100	1,00	10	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	1000	0,80	10	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	900	0,50	10	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 15$	1100	1,00	10	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1200	1,00	9	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 27$	1200	1,00	9	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.2а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», температура и скорость горения повышаются с 900 до 1100 °C и с 0,40 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.80, рисунок П.80.5в). Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.2б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», температура и скорость горения повышаются с 900 до 1200 °C и с 0,40 до 1,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.80, рисунок П.80.5г).

Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.3а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура горения снижается с 1100 до 800 °С. Скорость горения постоянна – 0,10 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.80, рисунок П.80.5д). Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышаются с 1100 до 1200 °С и с 0,10 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.80, рисунок П.80.5е).

Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.4а зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 900 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 10 (приложение П.80, рисунок П.80.6а). Из таблицы 4.17 и из представленных в приложении П.80 на рисунке П.80.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура горения повышается с 1100 до 1200 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды снижается с 10 до 9 (приложение П.80, рисунок П.80.6б).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.91 на рисунках П.91.1-91.4.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогениды алюминия и титана – азид натрия» (таблица 4.18).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3» состоит из гексагонального AlN (18 %), кубического TiN (64 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (18 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.1а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 18 до 15 %), TiN (с 64 до 62 %) и увеличивается количество Na_3AlF_6 (с 18 до 23 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.1б).

Таблица 4.18 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогениды алюминия и титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»		
$AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3$	x = 2,54; y = 6,29; z = 13,81	AlN = 18 %; TiN = 64 %; Na_3AlF_6 = 18 %
$3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3$	x = 4,38; y = 3,62; z = 14,76	AlN = 15 %; TiN = 62 %; Na_3AlF_6 = 23 %
$AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3$	x = 1,12; y = 8,35; z = 13,08	AlN = 6 %; TiN = 82 %; Na_3AlF_6 = 12 %
Система №2 «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»		
$AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3$	x = 2,13; y = 5,02; z = 14,88	AlN = 11 %; TiN = 68 %; Na_3AlF_6 = 21 %
$3AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3$	x = 3,94; y = 3,10; z = 15,32	AlN = 16 %; TiN = 59 %; Na_3AlF_6 = 25 %
$AlF_3+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$	x = 0,89; y = 6,33; z = 14,57	AlN = 9 %; TiN = 68 %; Na_3AlF_6 = 23 %
Система №3 «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»		
$Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3$	x = 5,64; y = 5,59; z = 12,28	AlN = 7 %; TiN = 65 %; Na_3AlF_6 = 28 %
$3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3$	x = 9,03; y = 2,98; z = 12,14	AlN = 12 %; TiN = 52 %; Na_3AlF_6 = 36 %
$Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3$	x = 2,66; y = 7,91; z = 12,40	AlN = 6 %; TiN = 75 %; Na_3AlF_6 = 19 %
Система №4 «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»		
$Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3$	x = 4,82; y = 4,55; z = 13,47	AlN = 13 %; TiN = 54 %; Na_3AlF_6 = 33 %
$3Na_3AlF_6+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3$	x = 8,27; y = 2,60; z = 12,83	AlN = 20 %; TiN = 41 %; Na_3AlF_6 = 39 %
$Na_3AlF_6+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$	x = 2,14; y = 6,06; z = 13,96	AlN = 9 %; TiN = 75 %; Na_3AlF_6 = 16 %

С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 18 до 6 %), Na_3AlF_6 (с 18 до 12 %) и увеличивается количество TiN (с 64 до 82 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.1в). Присутствие галоидной соли Na_3AlF_6 в составе конечного продукта, при температурах горения исходных систем (1000-1500 °С), достаточных для образования нитрида алюминия, можно объяснить тем, что исходная галоидная соль алюминия AlF_3 при больших скоростях горения (1,00-2,00 см/с) не успевает разложиться на активный алюминий и фтор, а соединяясь с молекулами натрия, выделившегося при разложении азида натрия (~ 275 °С), образует стабильное соединение - Na_3AlF_6.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы

«AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3» состоит из гексагонального AlN (11 %), кубического TiN (68 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (21 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.2а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 11 до 16 %), Na_3AlF_6 (с 21 до 25 %) и уменьшается количество TiN (с 68 до 59 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.2б). С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 11 до 9 %) и увеличивается количество Na_3AlF_6 (с 21 до 23 %), а количество TiN не изменяется и составляет 68 % (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.2в). Присутствие галоидной соли Na_3AlF_6 в составе конечного продукта, при температурах горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.17), достаточных для образования нитрида алюминия, происходит в двух случаях. В первом случае, когда не высоки температуры (900-1000 °С) и скорости горения (0,40-0,50 см/с) исследуемых систем и образовавшееся в процессе горения промежуточное соединение Na_3AlF_6 не успевает разложиться, так как происходят теплопотери из зоны реакции, связанные с теплоотводом к «холодным» стенкам реактора. Во-втором случаи, образование AlN затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза, при разложении азида натрия (~ 275 °С) и галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (~ 150 °С), приводящих к разрыхлению и газификации продуктов реакции.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3» состоит из гексагонального AlN (7 %), кубического TiN (65 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (28 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.3а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 65 до 52 %) и увеличивается количество AlN (с 7 до 12 %), Na_3AlF_6 (с 28 до 36 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.3б). Увеличение количества Na_3AlF_6 в конечном продукте связано с увеличением количества этой галоидной соли в исходной шихте, приводящее к понижению температуры горения (с 1100 до 800 °С). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 7 до 6 %), Na_3AlF_6 (с 28 до 19 %) и увеличивается количество TiN (с 65 до 75 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.3в).

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3» состоит из гексагонального AlN (13 %), кубического TiN (54 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (33 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.4а). С увеличением гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 1 до 4 моль) в

исходной шихте «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 54 до 41 %) и увеличивается количество AlN (с 13 до 20 %), Na_3AlF_6 (с 33 до 39 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.4б). С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 13 до 9 %), Na_3AlF_6 (с 33 до 16 %) и увеличивается количество TiN (с 54 до 75 %) (таблица 4.18 и приложение П.91, рисунок П.91.4в). Температуры горения (900-1200 °С) исходных систем (таблица 4.17) достаточны для образования нитрида алюминия и нитрида титана в процессе синтеза. Однако, кроме AlN и TiN в синтезированном продукте присутствует фаза галоидной соли алюминия Na_3AlF_6 (до 39 %), которая в процессе горения полностью не разлагается (температура разложения (сублимации) Na_3AlF_6 - 1200 °С) и присутствует в конечном продукте в неизменном виде - Na_3AlF_6.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков на рентгенограммах говорит о том, что конечный продукт имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [386, 393, 414, 416, 427, 447, 452, 459-462]. А высокие и острые пики указывают на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: TiN, AlN и Na_3AlF_6 (приложение П.91, рисунки П.91.1-П.91.4).

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок AlN имеет белый цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет. Цвет чистого порошка алюминия и галоидной соли Na_3AlF_6 – белый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от серого до черного (таблица 4.17). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов AlN и TiN могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку темно-серый и черный цвет. Как видно из рентгенограмм (приложение П.91, рисунки П.91.1-П.91.4) серый оттенок порошку придает нитрид титана, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящим из TiN, AlN и Na_3AlF_6. Таким образом, чем больше количество TiN в синтезированном продукте и меньше количество AlN и побочного продукта Na_3AlF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении 91 на рисунках П.91.5-91.10.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-TiN представлены в приложении П.72 в таблице 72.5.

Из рисунков П.91.5а и П.91.5б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний

размер сферических и равноосных частиц составляет 150-200 нм. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «$3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3$» и «$AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3$» имеет различную форму – равноосную, пластинчатую, волокнистую. Из рисунков П.91.5в и П.91.5г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет равносную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.91.5д и П.91.5е приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет пластинчатую и волокнистую форму. Средний размер пластин (ширина) составляет 200-250 нм, средний размер волокон – 100-150 нм. Из рисунков П.91.6а и П.91.6б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет пластинчатую форму и средний размер частиц - 250-300 нм. Из рисунков П.91.6в и П.91.6г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет сферическую и волокнистую форму. Средний размер сферических частиц составляет 800-900 нм, средний размер волокон – 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.91.7а и П.91.7б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 190-220 нм, средний размер равноосных частиц - 80-100 нм. А из рисунков П.91.7в и П.91.7г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3AlF_3+(NH_4)_2TiF_6+15NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$AlF_3+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» имеет различную форму – сферическую, пластинчатую, волокнистую. Из рисунков П.91.8а и П.91.8б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет пластинчатую и волокнистую форму. Средний размер пластин (ширина) составляет 300-400 нм, средний размер волокон – 140-180 нм. Из рисунков П.91.8в и П.91.8г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта имеет сферическую форму и средний размер частиц - 200-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.91.9а и П.91.9б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3$» имеет равноосную и волокнистую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 200-250 нм, средний размер волокон – 150-200 нм. Из рисунков П.91.9в и П.91.9г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3$» имеет равноосную и волокнистую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 100-150 нм, средний размер волокон – 200-250 нм. Из рисунков П.91.9д и П.91.9е приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3$» имеет равноосную и волокнистую форму.

Средний размер равноосных частиц составляет 120-150 нм, средний размер волокон – 100-130 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.91.10а и П.91.10б приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 80-120 нм. Из рисунков П.91.10в и П.91.10г приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-130 нм. Из рисунков П.91.10д и П.91.10е приложения П.91 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Na_3AlF_6+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.6.2. Исследование возможности получения AlN-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид алюминия – титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции AlN-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.19 и в приложении П.81 на рисунках П.81.1.-81.6.

Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.1а зависимостей видно, что с увеличением количества фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yTi+zNaN_3» температура горения снижается с 1400 до 1200 °С. Скорость горения постоянна - 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 9 до 10 (приложение П.81, рисунок П.81.5а). Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.1б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «xAlF_3+yTi+zNaN_3» температура горения повышается с 1400 до 1900 °С. Скорость горения постоянна - 1,00 см/с. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.81, рисунок П.81.5б).

При проведении исследований оказалось, что система «Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3» не способна гореть, то есть не происходит никакой экзотермической реакции взаимодействия компонентов между собой, даже при увеличении в исходной шихте количества горючего элемента - титана (таблица 4.19). Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.2 зависимостей видно, что с увеличением количества гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 (от 2 до 4 моль) в смеси «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» температура горения снижается с 650 до 750 °С. Скорость горения постоянна - 0,20 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.81, рисунок П.81.5в).

Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.3а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1900 °С и с 0,50 до 1,00 соответственно. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.81, рисунок П.81.5г).

Таблица 4.19 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции AlN-TiN из систем «галогенид алюминия - титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «$xAlF_3+yTi+zNaN_3$»						
1	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1400	1,00	9	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6
2	$x_{AlF3} = 2$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1350	1,00	9	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6
3	$x_{AlF3} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1300	1,00	10	серый	Na_3AlF_6
4	$x_{AlF3} = 4$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1200	1,00	10	серый	Na_3AlF_6
5	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 3$	1500	1,00	9	темно-серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
6	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 3$	1700	1,00	8	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
7	$x_{AlF3} = 1$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 3$	1900	1,00	8	серый	AlN, TiN, Na_3AlF_6
Система №2 «$xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3$»						
1	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	Не горит				
2	$x_{Na3AlF6} = 2$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	650	0,20	12	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6
3	$x_{Na3AlF6} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	700	0,20	12	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6
4	$x_{Na3AlF6} = 41$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	750	0,20	12	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.19

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
5	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 3$	Не горит				
6	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 3$	Не горит				
7	$x_{Na3AlF6} = 1$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 3$	Не горит				
Система №3 «$xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1000	0,50	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6, Ti
2	$x_{Al} = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1300	0,80	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6, Ti
3	$x_{Al} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1700	1,00	9	серый	TiN, Ti, Na_3AlF_6
4	$x_{Al} = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1900	1,00	9	серый	TiN, Ti, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 8$	1000	0,50	8	черный	AlN, TiN, Na_3AlF_6, Ti
6	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,80	9	черный	TiN, Ti, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 16$	1000	1,00	9	черный	TiN, Ti, Na_3AlF_6
Система №4 «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{Al} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1100	1,00	8	черный	TiN, AlN, Na_3AlF_6
2	$x_{Al} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	900	1,00	8	черный	TiN, AlN, Na_3AlF_6
3	$x_{Al} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	700	0,90	9	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6

Продолжение таблицы 4.19

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
4	$x_{Al} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	600	0,90	9	темно-серый	TiN, Na_3AlF_6
5	$x_{Al} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1200	0,90	8	черный	TiN, AlN, Na_3AlF_6
6	$x_{Al} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1300	0,70	8	серый	TiN, AlN, Na_3AlF_6
7	$x_{Al} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 24$	1400	0,60	8	серый	TiN, AlN, Na_3AlF_6

Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура горения постоянна и равна 1000 °C. Скорость горения повышается с 0,50 до 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.81, рисунок П.81.5д).

Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.4а зависимостей видно, что с увеличением количества алюминия Al (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 600 °C и с 1,00 до 0,90 соответственно, pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.81, рисунок П.81.6а). Из таблицы 4.19 и из представленных в приложении П.81 на рисунке П.81.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$», температура горения повышается с 1100 до 1400 °C, а скорость горения снижается с 1,00 до 0,60 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.81, рисунок П.81.6б).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.92 на рисунках П.92.1-П.92.4.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид алюминия - титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия» (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид алюминия - титан – азид натрия» и «алюминий – галогенид титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
AlF_3+Ti+3NaN_3	x = 3,48; y = 5,26; z = 8,74	TiN = 82 %; Na_3AlF_6 = 18 %
3AlF_3+Ti+9NaN_3	x = 3,67; y = 1,84; z = 5,51	Na_3AlF_6 = 100 %
AlF_3+3Ti+3NaN_3	x = 3,19; y = 14,45; z = 17,64	AlN = 19 %; TiN = 65 %; Na_3AlF_6 = 16 %
Система №2 «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3»		
Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3	x = 2,37; y = 3,58; z = 5,95	не горит
3Na_3AlF_6+Ti+9NaN_3	x = 2,47; y = 1,24; z = 3,71	TiN = 15 %; Na_3AlF_6 = 75 %
Na_3AlF_6+3Ti+3NaN_3	x = 2,13; y = 9,65; z = 11,78	не горит
Система №3 «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
Al+Na_2TiF_6+4NaN_3	x = 1,89; y = 2,85; z = 4,74	AlN = 5 %; TiN = 20 %; Ti = 58 %; Na_3AlF_6 = 17 %
3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3	x = 5,22; y = 2,62; z = 7,84	TiN = 7 %; Ti = 82 %; Na_3AlF_6 = 11 %
Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3	x = 0,65; y = 2,93; z = 3,58	TiN = 13 %; Ti = 77 %; Na_3AlF_6 = 10 %
Система №4 «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	x = 1,46; y = 2,20; z = 3,66	AlN = 17 %; TiN = 64 %; Na_3AlF_6 = 19 %
3Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	x = 4,11; y = 2,07; z = 6,18	TiN = 94 %; Na_3AlF_6 = 6 %
Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	x = 1,49; y = 0,75; z = 2,24	AlN = 36 %; TiN = 45 %; Na_3AlF_6 = 19 %

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «AlF_3+Ti+3NaN_3» состоит из кубического TiN (82 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (18 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.1а). С увеличением фторида алюминия AlF_3 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 82 до 0 %) и увеличивается количество Na_3AlF_6 (с 18 до 100 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.1б). С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAlF_3+yTi+zNaN_3» уменьшается количество TiN (с 82 до 65 %), Na_3AlF_6 (с 18 до 16 %) и в конечном продукте появляется фаза гексагонального AlN (с 0 до 19 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.1в). Присутствие галоидной соли Na_3AlF_6 в составе конечного продукта, при температурах горения (1200-

1400 °C) исходных систем (таблица 4.19), достаточных для образования нитрида алюминия, можно объяснить тем, что исходная галоидная соль алюминия AlF_3 при больших скоростях горения (1,00 см/с) не успевает разложиться на активный алюминий и фтор, а соединяясь с молекулами натрия, выделившегося при разложении азида натрия, образует стабильное соединение - Na_3AlF_6. И только при добавлении в исходную шихту повышенного количества титана, который повышает температуру горения (до 1900 °C), удается получить в конечном продукте AlN (до 19 %).

Так как система «Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3» не способна гореть, то были исследованы конечные продукты только тех систем, которые сгорели. Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «3Na_3AlF_6+Ti+9NaN_3» состоит из кубического TiN (15 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (75 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.2). Нитрид алюминия из-за низких температур горения (650-750 °C) исходных систем (таблица 4.19) в конечных продуктах отсутствует. Увеличение количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3» не приводит к экзотермической реакции горения компонентов исходной шихты (таблица 4.19).

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+Na_2TiF_6+4NaN_3» состоит из гексагонального AlN (5 %), кубического TiN (20 %), галоидной соли Na_3AlF_6 (17 %) с моноклинной кристаллической решеткой и гексагонального Ti (58 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.3а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 20 до 7 %), Na_3AlF_6 (с 17 до 11 %), AlN (с 5 до 0 %) и увеличивается количество Ti (с 58 до 82 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.3б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 20 до 13 %), Na_3AlF_6 (с 17 до 10 %), AlN (с 5 до 0 %) и увеличивается количество Ti (с 58 до 77 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.3в). Присутствие галоидной соли Na_3AlF_6 в составе конечного продукта, при температурах горения исходных систем (1000-1900 °C), достаточных для образования нитрида алюминия, можно объяснить тем, что исходный Al при больших скоростях горения (0,50-1,00 см/с) активнее соединяется с молекулами натрия, выделившегося при разложении азида натрия и фтора, выделившегося при разложении галоидной соли титана Na_2TiF_6 в процессе горения шихты, образуя стабильное соединение - Na_3AlF_6.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» состоит из гексагонального AlN (17 %), кубического TiN (64 %) и галоидной соли Na_3AlF_6 (19 %) с моноклинной кристаллической решеткой (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.4а). С увеличением алюминия Al (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в

конечном продукте уменьшается количество Na_3AlF_6 (с 19 до 6 %), AlN (с 17 до 0 %) и увеличивается количество TiN (с 64 до 94 %) (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.4б). С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 64 до 45 %) и увеличивается количество AlN (с 17 до 36 %). Количество галоидной соли Na_3AlF_6 (19 %) в конечном продукте не изменяется (таблица 4.20 и приложение П.92, рисунок П.92.4в). Присутствие галоидной соли Na_3AlF_6 и отсутствие AlN в составе конечного продукта, при температурах горения исходных систем (600-800 °С), говорит о невозможности образования нитрида алюминия при таких низких температурах горения самораспространяющихся высокотемпературных систем.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков галоидной соли Na_3AlF_6 на рентгенограмме (приложение П.92, рисунок П.92.1) говорит о том, что в конечном продукте гексафторалюминат натрия имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [386, 393, 414, 416, 427, 447, 452, 459-462], чем Na_3AlF_6, полученный при синтезе систем (приложение П.92, рисунки П.92.1а, П.92.1б, П.92.2, П.92.3, П.92.4), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: TiN, AlN и Na_3AlF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок AlN имеет белый цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет. Цвет чистого порошка алюминия и галоидной соли Na_3AlF_6 – белый, титана – черный. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от серого до черного (таблица 4.19). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов AlN и TiN могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку темно-серый и черный цвет. Как видно из рентгенограмм (приложение П.92, рисунки П.92.1-92.4) серый оттенок порошку придает нитрид титана, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящим из TiN, AlN и Na_3AlF_6. Конечный синтезированный продукт, в составе которого кроме TiN, AlN и Na_3AlF_6 присутствует чистый титан, имеет черный цвет. Таким образом, чем больше количество нитрида титана и/или титана в синтезированном продукте и меньше количество AlN и побочного продукта Na_3AlF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.92 на рисунках П.92.5-92.8.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-TiN представлены в приложении П.72 в таблице 72.5.

Из рисунков П.92.5а и П.92.5б приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 130-150 нм. Из рисунков П.92.5в и П.92.5г приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3AlF_3+Ti+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 250-300 нм. Из рисунков П.92.5д и П.92.5е приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 200-250 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунка П.92.6 приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Na_3AlF_6+Ti+9NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.92.7а и П.92.7б приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+Na_2TiF_6+4NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 90-120 нм. Из рисунков П.92.7в и П.92.7г приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-200 нм. Из рисунков П.92.7д и П.92.7е приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.92.8а и П.92.8б приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 180-200 нм. Из рисунков П.92.8в и П.92.8г приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 200-230 нм. Из рисунков П.92.8д и П.92.8е приложения П.92 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-250 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.7. Получение нанопорошковой нитридной композиции BN-TiN по азидной технологии СВС

4.7.1. Исследование возможности получения BN-TiN в системах, не содержащих горючий элемент: «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции BN-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.21 и в приложении П.82 на рисунках П.82.1-82.8.

Таблица 4.21 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции BN-TiN из систем «галогенид бора-галогенид титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «$xKBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1200	0,50	7	черный	TiN
2	$x_{KBF4} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	900	0,45	8	черный	TiN
3	$x_{KBF4} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	750	0,40	8	черный	TiN, K_2NaTiF_6
4	$x_{KBF4} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	600	0,30	9	черный	TiN, K_2NaTiF_6
5	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 15$	1400	0,60	7	черный	TiN
6	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1600	0,70	8	черный	TiN, BN
7	$x_{KBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 27$	1750	0,75	8	черный	TiN, BN
Система №2 «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 7$	1450	1,50	8	черный	TiN, K_2NaTiF_6
2	$x_{KBF4} = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	1400	1,20	8	черный	TiN, K_2NaTiF_6

Продолжение таблицы 4.21

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{KBF4} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 13$	1350	1,00	8	черный	TiN, TiB_2, K_2NaTiF_6
4	$x_{KBF4} = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	1300	0,70	8	черный	TiN, TiB_2, K_2NaTiF_6
5	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1400	1,20	7	черный	TiN, K_2NaTiF_6
6	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 1$	1350	1,00	6	черный с золотым	TiN
7	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	1300	0,70	6	черный с золотым	TiN
Система №3 «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	1300	2,00	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
2	$x_{NH4BF4} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 14$	1400	2,00	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
3	$x_{NH4BF4} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	1500	2,00	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
4	$x_{NH4BF4} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 22$	1600	2,00	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
5	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 16$	1200	1,50	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
6	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 22$	1100	1,20	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
7	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 28$	1000	1,00	12	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
Система №4 «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 8$	1300	1,00	8	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
2	$x_{NH4BF4} = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1400	1,50	8	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6

Продолжение таблицы 4.21

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{NH4BF4} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	1450	1,70	9	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
4	$x_{NH4BF4} = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 20$	1550	2,00	9	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6
5	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1150	0,70	10	черный	TiN, Na_3TiF_6
6	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 16$	1000	0,40	11	черный	TiN, BN
7	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 24$	900	0,30	11	черный	TiN, BN
Система №5 «$xNaBF_4$+$y(NH_4)_2TiF_6$+$zNaN_3$»						
1	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	1000	1,00	9	черный	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
2	$x_{NaBF4} = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1200	1,00	9	серый	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
3	$x_{NaBF4} = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 15$	1400	1,00	9	светло-серый	TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6
4	$x_{NaBF4} = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 18$	1500	1,00	9	светло-серый	TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6
5	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 15$	1000	1,00	9	черный	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
6	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 21$	1200	1,00	9	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
7	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 27$	1300	1,00	9	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
Система №6 «$xNaBF_4$+yNa_2TiF_6+$zNaN_3$»						
1	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 7$	1000	1,00	6	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
2	$x_{NaBF4} = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 10$	700	0,60	7	серый	TiN, BN, Na_3TiF_6

Продолжение таблицы 4.21

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_{NaBF4} = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 13$	500	0,50	9	серый	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
4	$x_{NaBF4} = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	400	0,30	9	серый	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
5	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 11$	1400	1,00	7	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
6	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 15$	1800	1,00	8	черный	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6
7	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 19$	2000	1,00	8	черный	TiN, BN, Ti, Na_3TiF_6

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.1а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 600 °С и с 0,50 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.82, рисунок П.82.7а). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.б зависимостей видно, что с увеличением количества гекафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения повышаются с 1200 до 1750 °С и от с 0,50 до 0,75 см/с соответственно. pH промывной воды повышается от 7 до 8 (приложение П.82, рисунок П.82.7б).

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.2а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1450 до 1300 °С и с 1,50 до 0,70 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 8 (приложение П.82, рисунок П.82.7в). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.2б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 600 °С и с 0,50 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 8 до 6 (приложение П.82, рисунок П.82.7г).

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.3а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси

«xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура горения повышается с 1300 до 1600 °С. Скорость горения постоянна – 2,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.82, рисунок П.82.7д). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.3б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1300 до 1000 °С и с 2,00 до 1,00 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 12 (приложение П.82, рисунок П.82.7е).

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.4а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения повышается с 1300 до 1550 °С и с 1,00 до 2,00 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.82, рисунок П.82.8а). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1300 до 900 °С и с 1,00 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 8 до 11 (приложение П.82, рисунок П.82.8б).

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.5а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура горения повышается с 1000 до 1500 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.82, рисунок П.82.8в). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.5б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура горения снижается с 1000 до 1300 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.82, рисунок П.82.8г).

Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.6а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1000 до 400 °С и с 1,0 до 0,30 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 6 до 9 (приложение П.82, рисунок П.82.8д). Из таблицы 4.21 и из представленных в приложении П.82 на рисунке П.82.6б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура горения повышается с 1000 до 2000 °С. Скорость горения постоянна – 1,00 см/с. pH промывной воды повышается с 6 до 8 (приложение П.82, рисунок П.82.8е).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.93 на рисунках П.93.1-П.93.6.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200

был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, полученного из систем «галогенид B и Ti – NaN_3» (таблица 4.22).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3» состоит из кубического TiN (100 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.1а). С увеличением KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (со 100 до 70 %) и появляется галоидная соль K_2NaTiF_6 (с 0 до 30 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.1б). Нитрид бора в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (600-1200 °С) исходных систем (таблица 4.21) не достаточны для его образования в процессе синтеза. С увеличением $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 100 до 73 %) и появляется орторомбический и гексагональный BN (с 0 до 27 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.1в). Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия), при температурах горения (1400-1750 °С) исходных систем (таблица 4.21) достаточных для его синтезирования и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне. Добавление в состав исходной системы повышенного количества галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) приводит к увеличению количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции.

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3» состоит из кубического TiN (70 %) и галоидной соли K_2NaTiF_6 (30 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.2а). С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество K_2NaTiF_6 (с 30 до 33 %) и уменьшается количество TiN (с 70 до 52 %) за счет образования гексагонального диборида титана TiB_2 (с 0 до 15 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.2б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 70 до 100 %) и уменьшается количество K_2NaTiF_6 (с 30 до 0 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.2в). BN в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (1300-1450 °С) исходных систем (таблица 4.21) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3» состоит из кубического TiN (48 %), орторомбического и гексагонального BN (10 %) и кубического Na_3TiF_6 (42 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.3а).

Таблица 4.22 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид бора и титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	x = 3,03; y = 4,76; z = 14,12	TiN = 100 %
3KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	x = 5,39; y = 2,82; z = 13,94	TiN = 70 %, K_2NaTiF_6 = 30 %
KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	x = 1,31; y = 6,19; z = 14,25	TiN = 73 %, BN = 27 %
Система №2 «xKBF_4+yNa_2TiF_6+NaN_3»		
KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3	x = 3,59; y = 5,92; z = 12,98	TiN = 70 %, K_2NaTiF_6 = 30 %
3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3	x = 5,93; y = 3,26; z = 13,29	TiN = 52 %, TiB_2 = 15 %, K_2NaTiF_6 = 33 %
KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3	x = 1,64; y = 8,12; z = 12,73	TiN = 100 %
Система №3 «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3	x = 2,31; y = 4,36; z = 14,37	TiN = 48 %, BN = 10 %, Na_3TiF_6 = 42 %
3NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	x = 3,85; y = 2,43; z = 14,39	TiN = 70 %, BN = 12 %, Na_3TiF_6 = 18 %
NH_4BF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3	x = 1,05; y = 5,95; z = 14,36	TiN = 81 %, BN = 10 %, Na_3TiF_6 = 9 %
Система №4 «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3	x = 2,70; y = 5,34; z = 13,39	TiN = 64 %, BN = 14 %, Na_3TiF_6 = 22 %
3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3	x = 4,20; y = 2,77; z = 13,88	TiN = 79 %, BN = 11 %, Na_3TiF_6 = 10 %
NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3	x = 1,30; y = 7,73; z = 12,93	TiN = 88 %, BN = 12 %
Система №5 «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	x = 2,68; y =4,83; z = 14,31	TiN = 47 %, BN = 5 %, Na_3TiF_6 = 4 %, Ti = 44 %
3$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	x = 4,82; y = 2,89; z = 14,27	TiN = 43 %,BN = 8 %, Na_3TiF_6 = 15 %, Ti = 23 %, TiB_2 = 11 %
$NaBF_4$+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	x = 1,15; y = 6,22; z = 14,33	TiN = 86 %, BN = 7 %, Na_3TiF_6 = 7 %
Система №6 «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3 »		
$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3	x = 3,18; y = 6,01; z = 13,18	TiN = 82 %, BN = 9 %, Na_2TiF_6 = 47 %
3$NaBF_4$+Na_2TiF_6+13NaN_3	x = 5,31; y = 3,35; z = 13,64	TiN = 57 %, BN = 11 %, Na_2TiF_6 = 15 %, Ti = 17 %
$NaBF_4$+3Na_2TiF_6+15NaN_3	x = 1,44; y = 8,17; z = 12,82	TiN = 71 %, BN = 3 %, Na_3TiF_6 = 3 %, Ti = 23 %

С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте

увеличивается количество TiN (с 48 до 70 %), BN (с 10 до12 %) и уменьшается количество Na_3TiF_6 (с 42 до 18 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.3б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 48 до 81 %) и уменьшается количество Na_3TiF_6 (с 42 до 9 %), а количество BN (10 %) с изменением соотношения фаз в исходной системе не изменяется (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.3в). Температуры горения (1000-1300 °С) исходных систем (таблица 4.21) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3$» состоит из кубического TiN (64 %), орторомбического и гексагонального BN (14 %) и кубического Na_3TiF_6 (22 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.4а). С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 64 до 79 %) и уменьшается количество BN (с 14 до11 %), Na_3TiF_6 (с 22 до 10 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.4б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 64 до 88 %) и уменьшается количество BN (с 14 до 12 %), Na_3TiF_6 (с 22 до 0 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.4в). Температуры горения (900-1550 °С) исходных систем (таблица 4.21) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4+(NH_4)_2TiF_6+9NaN_3$» состоит из кубического TiN (47 %), орторомбического и гексагонального BN (5 %), кубического Na_3TiF_6 (4 %) и гексагонального Ti (44 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.5а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «$xNaBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 5 до 8 %), Na_3TiF_6 (с 4 до 15 %), уменьшается количество TiN (с 47 до 43 %) и Ti (с 44 до 23 %), в связи с образованием гексагонального диборида титана TiB_2 (с 0 до 11 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.5б). Присутствие в конечном продукте элементного титана говорит о тот, что реакции азотирования прошли не полностью, т.е. активный титан, образовавшийся при разложении галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ не полностью прореагировал с N_2 и NH_3, из-за их небольшого количества в зоне реакции.

С увеличением гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 47 до 86 %), BN (с 5 до 7 %) и Na_3TiF_6 (с 4 до 7 %), а элементный титан в конечном продукте отсутствует (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.5в). Добавление в состав исходной системы повышенного количества $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) приводит к увеличению количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции. Температуры горения (1000-1500 °С) исходных систем (таблица 4.21) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование этой фазы происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №6 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3» состоит из кубического TiN (82 %), орторомбического и гексагонального BN (9 %), кубического Na_3TiF_6 (47 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.6а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество BN (с 9 до 11 %), гексагонального Ti (с 0 до 17 %) и уменьшается количество TiN (с 82 до 57 %), Na_3TiF_6 (с 47 до 15 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.6б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество Ti (с 0 до 23 %) и уменьшается количество TiN (с 82 до 71 %), BN (с 9 до 3 %) и Na_3TiF_6 (с 47 до 3 %) (таблица 4.22 и приложение 93, рисунок П.93.6в). Присутствие в конечном продукте элементного титана говорит о том, что реакции азотирования прошли не полностью, т.е. активный титан, образовавшийся при разложении галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$ не полностью прореагировал с N_2 и NH_3, из-за их небольшого количества в зоне реакции. Температуры горения (1000-1500 °С) исходных систем (таблица 4.21) с повышенным количеством галоидной соли $NaBF_4$ в своем составе не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Температуры горения (1800-2000 °С) исходных систем (таблица 4.21) с повышенным количеством галоидной соли Na_2TiF_6 в своем составе достаточны для образования BN. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенидов и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограмме. Уширение и уменьшение высоты пиков титана на рентгенограммах (приложение П.93, рисунки П.93.2б и П.93.4а) говорит о том, что в конечном продукте титан имеет более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный

(нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [213, 392, 395, 400, 408-410, 413, 415, 420, 442, 445, 446, 449, 451], чем Ti, полученный при синтезе систем (приложение П.93, рисунки П.93.1, П.93.2а, П.93.2в, П.93.3, П.93.4б, П.93.4в, П.93.5 и П.93.6), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6 или K_2NaTiF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок BN имеет белый (либо бесцветный) цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет, цвет чистого порошка бора и титана – черный, цвет галоидных солей Na_3TiF_6 и K_2NaTiF_6 – белый, цвет TiB_2 – серый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от серого до черного (таблица 4.21). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов TiN и BN могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку темный цвет. Как видно из рентгенограмм (приложение П.93, рисунки П.93.1-П.93.6) цвет (светло-серый, серый, темно-серый, черный) конечному продукту придает нитрид титана и/или элементный титан, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящий, исходя их проведенных исследований из TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6 или K_2NaTiF_6. Таким образом, чем больше количество TiN и/или Ti в синтезированном продукте и меньше количество BN и побочных продуктов Na_3TiF_6 и K_2NaTiF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта. Также известно, что порошок TiN имеет золотой цвет, но при уменьшении гранулометрического состава порошок нитрида титана представляет собой порошок черного цвета. Таким образом, черный (но не золотой) порошок TiN в конечном синтезированном продукте, говорит о том, что размер частиц порошкового продукта приближается к нанометровому диапазону.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.93 на рисунках П.93.7-93.12.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции BN-TiN представлены в приложении П.72 в таблице 72.6.

Из рисунков П.93.7а и П.93.7б приложения П.93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+$9NaN_3$» имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 200-400 нм. Из рисунков П.93.7в и П.93.7г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3KBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+$15NaN_3$» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 200-250 нм. Из рисунков П.93.7д и П.93.7е приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+$3(NH_4)_2TiF_6$+$21NaN_3$» имеет равноосную и сферическую форму. Средний размер равноосных частиц составляет 150-200 нм, средний размер сферических частиц – 250-300 нм. Таким образом,

синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.93.8а и П.93.8б приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 70-130 нм. Из рисунков П.93.8в и П.93.8г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 500-600 нм. Из рисунков П.93.8д и П.93.8е приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3» имеет пластинчато-осколочную форму и средний размер частиц (толщина пластин) составляет 500-600 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.93.9а и П.93.9б приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 170-200 нм. Из рисунков П.93.9в и П.93.9г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» имеет равноосную вытянутую форму и средний размер частиц (ширина) - 100-150 нм. Из рисунков П.93.9в и П.93.9г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 250-300 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.93.10а и П.93.10б приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3» имеет волокнистую форму и средний размер частиц - 100-200 нм. Из рисунков П.93.10в и П.93.10г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3» имеет волокнистую форму и средний размер частиц - 70-90 нм. Из рисунка П.93.10д и П.93.10е приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 170-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.93.11а и П.93.11б приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 400-500 нм. Из рисунков П.93.11в, П.93.11г, П.93.11д и П.93.11е приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «3$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3» и

«$NaBF_4$+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.93.12а, П.93.12б, П.93.12в и П.93.12г приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах «$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3» и «3$NaBF_4$+Na_2TiF_6+17NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунков П.93.12д и П.93.12е приложения 93 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+3Na_2TiF_6+15NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 100-150 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.7.2. Исследование возможности получения BN-TiN в системах с горючим элементом: «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия»

Результаты по синтезу нитридной композиции BN-TiN в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены в таблице 4.23 и в приложении П.83 на рисунках П.83.1-П.83.7.

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.1а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «xKBF_4+Ti+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 1000 °С и с 1,00 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 7 (приложение П.83, рисунок П.83.6а).

Таблица 4.23 - Результаты исследования зависимостей T, U, pH = f (x) и T, U, pH = f (y) при получении нитридной композиции BN-TiN из систем «галогенид бора – титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» в режиме СВС-Аз

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
Система №1 «xKBF_4+yTi+zNaN_3»						
1	x_{KBF4} = 1; y_{Ti} = 1; z_{NaN3} = 3	1100	1,00	7	темно-серый	TiN, K_2NaTiF_6
2	x_{KBF4} = 2; y_{Ti} = 1; z_{NaN3} = 4	1100	1,00	7	темно-серый	TiN, K_2NaTiF_6
3	x_{KBF4} = 3; y_{Ti} = 1; z_{NaN3} = 9	1050	1,00	7	темно-серый	TiN, K_2NaTiF_6

Продолжение таблицы 4.23

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
4	$x_{KBF4} = 4$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1000	0,80	7	темно-серый	TiN, K_2NaTiF_6
5	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 3$	1200	1,00	7	темно-серый	TiN, K_2NaTiF_6
6	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 3$	1300	1,00	7	темно-серый	TiN, TiB_2, K_2NaTiF_6
7	$x_{KBF4} = 1$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 3$	1400	1,00	7	темно-серый	TiN, TiB_2, K_2NaTiF_6
Система №2 «xNH_4BF_4+yTi+$zNaN_3$»						
1	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1000	0,60	7	темно-коричневый	TiN
2	$x_{NH4BF4} = 2$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 8$	1150	0,60	7	темно-коричневый	TiN
3	$x_{NH4BF4} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	1300	0,70	8	темно-серый	TiN, BN
4	$x_{NH4BF4} = 4$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 16$	1400	0,80	8	темно-серый	TiN, BN
5	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 4$	800	0,55	9	темно-коричневый	TiN
6	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 4$	600	0,50	10	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
7	$x_{NH4BF4} = 1$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 4$	500	0,50	10	черный	TiN, BN, Na_3TiF_6
Система №3 «$xNaBF_4$+yTi+$zNaN_3$»						
1	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 3$	1100	1,00	8	серый	TiN
2	$x_{NaBF4} = 2$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1000	1,00	8	серый	TiN
3	$x_{NaBF4} = 3$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 9$	900	0,80	9	серый	TiN, BN, $Ti_{0,83}N_{0,17}$, Ti, TiB_2

Продолжение таблицы 4.23

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
4	$x_{NaBF4} = 4$; $y_{Ti} = 1$; $z_{NaN3} = 12$	800	0,80	9	серый	TiN, BN, $Ti_{0,83}N_{0,17}$, Ti, TiB_2
5	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Ti} = 2$; $z_{NaN3} = 3$	900	1,00	7	серый	TiN
6	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Ti} = 3$; $z_{NaN3} = 3$	700	0,80	6	песочный	TiN
7	$x_{NaBF4} = 1$; $y_{Ti} = 4$; $z_{NaN3} = 3$	500	0,80	6	песочный	TiN
Система №4 «$xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_B = 1$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	1200	1,00	7	темно-серый	TiN, BN, NaF
2	$x_B = 2$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	900	0,80	7	темно-серый	TiN, BN, NaF
3	$x_B = 3$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	700	0,50	6	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6, NaF
4	$x_B = 4$; $y_{Na2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 6$	600	0,50	6	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6, NaF
5	$x_B = 1$; $y_{Na2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 12$	1100	1,00	7	темно-серый	TiN, BN, NaF
6	$x_B = 1$; $y_{Na2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 18$	1000	0,80	8	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6, NaF
7	$x_B = 1$; $y_{Na2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 24$	900	0,80	8	темно-серый	TiN, BN, Na_3TiF_6, NaF
Система №5 «$xB+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»						
1	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1200	1,00	9	черный	TiN, $TiN_{0,30}$
2	$x_B = 2$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	1000	0,80	9	черный	TiN, $TiN_{0,30}$

Продолжение таблицы 4.23

№	Содержание x, y и z, моль	Температура горения, T, °C	Скорость горения, U, см/с	Кислотно-щелочной баланс, pH	Цвет конечного продукта (порошка)	РФА
3	$x_B = 3$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	800	0,50	8	черный	TiN, BN, $TiN_{0,30}$, TiB_2
4	$x_B = 4$; $y_{(NH4)2TiF6} = 1$; $z_{NaN3} = 4$	600	0,50	8	черный	TiN, BN, $TiN_{0,30}$, TiB_2
5	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 2$; $z_{NaN3} = 8$	1150	1,00	9	черный	TiN, $TiN_{0,30}$
6	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 3$; $z_{NaN3} = 12$	1100	0,80	9	черный	TiN
7	$x_B = 1$; $y_{(NH4)2TiF6} = 4$; $z_{NaN3} = 16$	1000	0,80	9	черный	TiN

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.1б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» температура горения повышается с 1100 до 1400 °C. Скорость горения постоянна - 1,00 см/с. pH промывной воды постоянен и равен 7 приложение П.83, рисунок П.83.6б).

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.2а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNH_4BF_4+Ti+zNaN_3$» температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1400 °C и с с 0,60 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 7 до 8 (приложение П.83, рисунок П.83.6в). Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.2б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1000 до 500 °C и с 0,60 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 7 до 10 (приложение П.83, рисунок П.83.6г).

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.3а зависимостей видно, что с увеличением количества тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNaBF_4+Ti+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 800 °C и с 1,00 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 8 до 9 (приложение П.83, рисунок П.83.6д). Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.3б зависимостей видно, что с увеличением количества титана Ti (от 1 до 4 моль) в смеси «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$» температура и скорость горения снижаются с 1100 до 500 °C и с 1,00 до

0,80 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 8 до 6 (приложение П.83, рисунок П.83.6е).

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.4а зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 600 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 7 до 6 (приложение П.83, рисунок П.83.7а). Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.4б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 900 °С и с 1,00 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды повышается с 7 до 8 (приложение П.83, рисунок П.83.7б).

Из таблицы 4.23 и из представленных в приложении П.83 на рисунке П.83.5а зависимостей видно, что с увеличением количества бора B (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 600 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно. pH промывной воды снижается с 9 до 8 (приложение П.83, рисунок П.83.7в). Из таблицы 4.23 и из представленной в приложении П.83 на рисунке П.83.5б зависимостей видно, что с увеличением количества гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в смеси «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» температура и скорость горения снижаются с 1200 до 1000 °С и с 1,00 до 0,80 см/с соответственно. pH промывной воды постоянен и равен 9 (приложение П.83, рисунок П.83.7г).

Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза представлены в приложении П.94 на рисунках П.94.1-94.5.

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» приставкой Jeol JED-2200 был установлен не только фазовый (качественный), но и количественный состав конечного продукта, синтезированного из систем «галогенид бора - титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия» (таблица 4.24).

Результаты рентгенофазового анализа системы №1 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «KBF_4+Ti+3NaN_3» состоит из кубического TiN (68 %) и галоидной соли K_2NaTiF_6 (32 %) с кубической кристаллической решеткой (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.1а). С увеличением тетрафторбората калия KBF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 68 до 10 %) и увеличивается количество K_2NaTiF_6 (с 32 до 90 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.1б).

Добавление в исходный реакционный состав галоидной соли KBF_4 (от 1 до 4 моль) приводит к понижению температуры горения, которое ведет к уменьшению выхода нитрида титана. С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xKBF_4+yTi+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 68 до 83 %), уменьшается количество K_2NaTiF_6 (с 32 до 13 %)

и появляется фаза гексагонального TiB_2 (с 0 до 4 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.1в). Нитрид бора в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (1000-1400 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточны для его образования в процессе синтеза.

Таблица 4.24 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз «галогенид бора - титан – азид натрия» и «бор – галогенид титана – азид натрия»

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Количественный фазовый состав конечного продукта
Система №1 «xKBF_4+yTi+zNaN_3»		
KBF_4+Ti+3NaN_3	x = 8,25; y = 3,13; z = 12,80	TiN = 68 %, K_2NaTiF_6 = 32 %
3KBF_4+Ti+9NaN_3	x = 8,62; y = 1,09; z = 13,37	TiN = 10 %, K_2NaTiF_6 = 90 %
KBF_4+3Ti+3NaN_3	x = 7,32; y = 8,32; z = 11,35	TiN = 83 %, TiB_2 = 4 %, K_2NaTiF_6 = 13 %
Система №2 «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3»		
NH_4BF_4+Ti+4NaN_3	x = 5,51; y = 2,50; z = 13,66	TiN = 100 %
3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3	x = 5,70; y = 0,86; z = 14,15	TiN = 96 %, BN = 4 %
NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3	x = 5,00; y = 6,82; z = 12,40	TiN = 75 %, BN = 7 %, Na_3TiF_6 = 18 %
Система №3 «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3»		
$NaBF_4$+Ti+3NaN_3	x = 7,47; y = 3,24; z = 13,27	TiN = 100 %
3$NaBF_4$+Ti+9NaN_3	x = 7,81; y = 1,13; z = 13,88	TiN = 59 %, BN = 5 %, $Ti_{0,83}N_{0,17}$ = 9 %, Ti = 20 %, TiB_2 = 7 %
$NaBF_4$+3Ti+3NaN_3	x = 6,59; y = 8,59; z = 11,72	TiN = 100 %
Система №4 «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		
B+Na_2TiF_6+4NaN_3	x = 0,51; y = 9,77; z = 12,26	TiN = 20 %, BN = 1 %, NaF = 79 %
3B+Na_2TiF_6+4NaN_3	x = 1,48; y = 9,39; z = 11,78	TiN = 26 %, BN = 3 %, Na_3TiF_6 = 3 %, NaF = 68 %
B+3Na_2TiF_6+12NaN_3	x = 0,17; y = 9,91; z = 12,42	TiN = 31 %, BN = 2 %, Na_3TiF_6 = 1 %, NaF = 66 %
Система №5 «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»		
B+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	x = 0,39; y =7,16; z = 14,13	TiN = 92 %, $TiN_{0,30}$ = 8 %
3B+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	x = 1,15; y =6,94; z = 13,70	TiN = 74 %, BN = 6 %, $TiN_{0,30}$ = 13 %, TiB_2 =7 %
B+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	x = 0,13; y =7,23; z = 14,28	TiN = 100 %

Результаты рентгенофазового анализа системы №2 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3» состоит из кубического TiN (100 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.2а). Нитрид бора в конечном продукте

отсутствует, так как температура горения (1000 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточна для его образования в процессе синтеза. С увеличением тетрафторбората аммония NH_4BF_4 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (со 100 до 94 %) и увеличивается количество орторомбического и гексагонального BN (с 0 до 4 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.2б). С увеличением титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (со 100 до 75 %) и появляются фазы BN (с 0 до 7 %) и галоидной соли Na_3TiF_6 с кубической кристаллической решеткой (с 0 до 18 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.2в). Температуры горения (500-1400 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в конечном продукте присутствует фаза BN. Образование BN происходит за счет протекания химических реакций разложения исходных компонентов (галогенида и азида натрия) и взаимодействия B с N_2 и NH_3 на атомарном уровне.

Результаты рентгенофазового анализа системы №3 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «$NaBF_4$+Ti+3NaN_3» состоит из кубического TiN (100 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.3а). С увеличением тетрафторбората натрия $NaBF_4$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» в конечном продукте уменьшается количество TiN (со 100 до 59 %) и появляются фазы орторомбического и гексагонального BN (с 0 до 5 %), $Ti_{0,83}N_{0,17}$ (с 0 до 9 %), гексагонального Ti (с 0 до 20 %) и гексагонального диборида титана TiB_2 (с 0 до 7 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.3б). Температуры горения (500-1000 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако в системах с повышенным количеством $NaBF_4$ (от 3 до 4 моль) в смеси он присутствует в небольшом количестве (до 5 %). Увеличение титана Ti (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» не влияет на соотношение фаз в конечном продукте. Конечный продукт состоит из кубического TiN (100 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.3в).

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «B+Na_2TiF_6+4NaN_3» состоит из кубического TiN (20 %), орторомбического и гексагонального BN (1 %) и кубического NaF (79 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.4а). С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (с 20 до 26 %), BN (с 1 до 3 %), уменьшается количество NaF (с 79 до 68 %) и появляется галоидная соль Na_3TiF_6 с кубической кристаллической решеткой (с 0 до 3 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.4б). С увеличением гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество TiN (со 20 до 31 %), BN (с 1 до 2 %), уменьшается количество NaF (с 79 до 66 %) и появляется галоидная соль Na_3TiF_6 с

кубической кристаллической решеткой (с 0 до 1 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.4в). Температуры горения (600-1200 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако он присутствует в конечных продуктах в очень малом количестве.

Результаты рентгенофазового анализа системы №5 говорят о том, что фазовый (и количественный) состав конечного продукта системы «B+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» состоит из кубического TiN (92 %) и кубического $TiN_{0,30}$ (8 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.5а). С увеличением бора B (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» в конечном продукте увеличивается количество $TiN_{0,30}$ (с 8 до 13 %), уменьшается количество TiN (с 92 до 74 %) и появляются фазы орторомбического и гексагонального BN (с 0 до 6 %) и гексагонального диборида титана TiB_2 (с 0 до 7 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.5б). Увеличение гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (от 1 до 4 моль) в исходной шихте «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» не влияет на соотношение фаз в конечном продукте. Конечный продукт состоит из кубического TiN (100 %) (таблица 4.24 и приложение 94, рисунок П.94.5в). Температуры горения (600-1200 °С) исходных систем (таблица 4.23) не достаточны для образования нитрида бора в процессе синтеза, однако он присутствует в небольшом количестве в конечных продуктах после синтеза систем «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» с повышенным содержанием бора в составе.

Также по результатам РФА можно определить средний размер частиц продуктов, фазы которых показаны на дифрактограммах. Уширение и уменьшение высоты пиков TiN и Na_3TiF_6 на рентгенограмме (приложение П.94, рисунок П.94.2в) говорит о том, что в конечном продукте TiN и Na_3TiF_6 имеют более мелкий гранулометрический состав, ультрадисперсный (нанокристаллический) размер частиц до 50 нм [213, 392, 395, 400, 408-410, 413, 415, 420, 442, 445, 446, 449, 451], чем TiN и Na_3TiF_6, полученные при синтезе систем (приложение П.94, рисунки П.94.1, П.94.2а, П.94.2б, П.94.3, П.94.4, П.94.5), где результаты рентгенофазового анализа (высота и ширина пик) указывает на высокодисперсный (субмикрокристаллический) размер (от 50 до 500 нм) частиц всех фаз конечного продукта: TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6 или K_2NaTiF_6.

Цвет конечного продукта также может говорить о его качестве и свидетельствовать о фазовом составе. Из таблицы 2.1 и литературных источников [5, 6, 11, 28, 37, 356, 357, 387, 388, 390, 391] известно, что порошок BN имеет белый (либо бесцветный) цвет, TiN имеет золотой цвет, но наноразмерный порошок TiN имеет черный цвет, цвет чистого порошка бора и титана – черный, цвет галоидных солей Na_3TiF_6 и K_2NaTiF_6 – белый, цвет TiB_2 – серый. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от серого до черного (таблица 4.23). Эти цвета говорят о том, что в конечном продукте кроме нитридов TiN и BN могут содержаться побочные продукты, которые и придают порошку такие цвета. Как видно из рентгенограмм (приложение П.94, рисунки П.94.1-94.5) цвет (песочный, серый, темно-коричневый, черный)

конечному продукту придает нитрид титана, который содержится в конечном синтезированном продукте, состоящий, исходя их проведенных исследований, из TiN, BN, Ti, TiB_2, Na_3TiF_6 или K_2NaTiF_6. Таким образом, чем больше количество нитрида титана и/или титана в синтезированном продукте и меньше количество BN и побочных продуктов Na_3TiF_6 и K_2NaTiF_6, тем темнее цвет конечного порошкового продукта. Также известно, что порошок TiN имеет золотой цвет, но при уменьшении гранулометрического состава порошок нитрида титана представляет собой порошок черного цвета. Таким образом, черный (но не золотой) порошок нитрида титана в конечном синтезированном продукте, говорит о том, что размер частиц порошкового продукта приближается к нанометровому диапазону.

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена в приложении П.94 на рисунках П.94.6-94.10.

Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции BN-TiN представлены в приложении П.72 в таблице 72.6.

Из рисунков П.94.6а и П.94.6б приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 70-100 нм. Из рисунка П.94.6в и П.94.6г приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3KBF_4+Ti+9NaN_3» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 120-150 нм. Из рисунков П.94.6д и П.94.6е приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «KBF_4+3Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 80-120 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.94.7а и П.94.7б приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3» имеет осколочную форму и средний размер частиц - 1 мкм и на поверхности этих частиц присутствуют мелкие равноосные частицы среднего размера - 180-230 нм. Из рисунка П.94.7в и П.94.7г приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3» имеет сферическую форму и средний размер частиц - 200-300 нм. Из рисунков П.94.7д и П.94.7е приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 200-250 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонко и грубодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.94.8а и П.94.8б приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 150-250 нм. Из рисунка П.94.8в и П.94.8г приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3$NaBF_4$+Ti+9NaN_3» имеет

сферическую форму и средний размер частиц - 120-150 нм. Из рисунков П.94.8д и П.94.8е приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$NaBF_4$+3Ti+3NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц – 700 нм - 1 мкм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонко- и грубодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический) порошок.

Из рисунков П.94.9а и П.94.9б приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «B+Na_2TiF_6+4NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 50-100 нм. Из рисунков П.94.9в и П.94.9г приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3B+Na_2TiF_6+6NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунка П.94.9д и П.94.9е приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «B+3Na_2TiF_6+18NaN_3» имеет равноосную и волокнистую форму. Средний размер равноосных частиц равен 250-300 нм, средний размер (диаметр) волокон - 120-160 нм. А также на рисунках П.94.9д и П.94.9е можно увидеть столбчатые частицы фторида натрия диаметром 350-400 нм. Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический) порошок.

Из рисунков П.94.10а и П.94.10б приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «B+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер частиц составляет 200-250 нм. Из рисунков П.94.10в и П.94.10г приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «3B+$(NH_4)_2TiF_6$+4NaN_3» имеет равноосную форму и средний размер частиц - 100-150 нм. Из рисунка П.94.10д и П.94.10е приложения П.94 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «B+3$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3» имеет равноосную и сферическую форму. Средний размер частиц - 100-200 нм. Таким образом, синтезированный конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрокристаллический) порошок.

4.8. Сравнительный анализ зависимостей адиабатической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций

Все результаты термодинамических расчетов и экспериментов в виде графических зависимостей для наглядности и сопоставления адиабатической температуры с экспериментальной температурой горения представлены в приложениях П.95-П.100.

При сопоставлении теоретических расчетов по адиабатической температуре с экспериментальными результатами температур горения реакционных шихт было выявлено расхождение результатов в ниже перечисленных системах:

1. Системы, в которых экспериментальная температура горения системы возрастает в отличие от теоретически рассчитанной адиабатической температуры реакции:

система Si_3N_4-TiN:

- «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;
- «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2SiF_6$;
- «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества K_2SiF_6;
- «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества K_2SiF_6;
- «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;
- «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2SiF_6$;
- «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» при увеличении количества K_2SiF_6;
- «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Si;
- «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2TiF_6;

система Si_3N_4-AlN:

- «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2SiF_6$;
- «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_3AlF_6;

система Si_3N_4-BN:

- «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;
- «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» при увеличении количества $NaBF_4$;
- «xKBF_4+ySi+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;
- «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2SiF_6$;

система AlN-BN:

- «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» при увеличении количества AlF_3;
- «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» при увеличении количества AlF_3;

система AlN-TiN:

- «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества AlF_3;
- «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2TiF_6$;
- «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» при увеличении количества Na_3AlF_6;
- «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2TiF_6;
- «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2TiF_6$;

система BN-TiN:

- «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2TiF_6$;
- «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $(NH_4)_2TiF_6$;
- «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2TiF_6;
- «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» при увеличении количества NH_4BF_4.

2. Системы, в которых экспериментальная температура горения системы снижается в отличие от теоретически рассчитанной адиабатической температуры реакции:

c*истема Si_3N_4-TiN:*

- «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;

система Si_3N_4-AlN:

- «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Na_2SiF_6;
- «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества AlF_3;

- «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества Al;

система Si_3N_4-BN:

- «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества NH_4BF_4;
- «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» при увеличении количества NH_4BF_4;
- «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества $NaBF_4$;

система AlN-BN:

- «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» при увеличении количества $NaBF_4$;
- «xAl+yKBF_4+zNaN_3» при увеличении количества Al;
- «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» при увеличении количества Al;
- «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» при увеличении количества B;

система AlN-TiN:

- «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества Al;

система BN-TiN:

- «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества KBF_4;
- «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества $NaBF_4$;
- «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» при увеличении количества Ti;
- «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» при увеличении количества Ti;
- «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» при увеличении количества B;
- «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» при увеличении количества B.

При сравнении теоретических расчетов и экспериментальных результатов видно, что при увеличении одной из галоидных солей в исходных системах при получении нитридной композиции по термодинамическим расчетам адиабатическая температура будет возрастать, а по экспериментальным данным температура горения шихты снижается. Это говорит о том, что тепловая энергия (от воспламенительной системы (вольфрамовой спирали) и от разлагающихся в процессе синтеза исходных и промежуточных соединений (галоидных солей, фторидов и т.п.) расходуется сначала не на образование нитридов, а на разложение галоидной соли. Галоидная соль, разлагаясь и переходя при высоких температурах горения в газообразные соединения (фториды, аммиак) и химические элементы (N_2, H_2, F и т. п.) разрыхляет реакционную смесь и в связи с этим снижается экспериментальная температура горения.

Повышение экспериментальной температуры горения по отношению к адиабатической можно объяснить дополнительными сильноэкзотермическими реакциями, идущими в процессе горения реакционной шихты, которые не учтены в стехиометрических уравнениях реакций.

Большое влияние на экспериментальную температуру горения смеси оказывают температуры разложения/сублимации исходных компонентов - галоидных солей. Температуры плавления и разложения/сублимации

комплексных галоидных солей, исходных и конечных продуктов представлены в таблице 4.25.

Из литературы известно, что вещества, разлагающиеся до температуры плавления, могут быть расплавлены под давлением газообразного продукта разложения, если реакция обратима. А также материалы с высоким значением теплоты для экзотермической реакции разложения при определенных условиях могут быть взрывоопасными. Твердые материалы из такой категории очень опасны, если разложение/сублимация начинается ниже температуры плавления. Сублимацией называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние (минуя жидкое), а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов.

Таблица 4.25 - Температуры плавления и разложения/сублимации комплексных галоидных солей, исходных и конечных продуктов

Вещество	Температура плавления,°С	Температура разложения/сублимации,°С
Исходные химические элементы		
Al	660	---
Ti	1668	---
Si	1414	---
B	2030	---
Конечные продукты (нитриды)		
Si_3N_4	1900	---
TiN	2930	---
AlN	2200	---
BN	2700	---
Азид натрия		
NaN_3	275	275
Галоидные соли		
AlF_3	1290	---
TiF_4	377	---
NaF	992	---
KF	857	---
Комплексные галоидные соли натрия и калия		
Na_2TiF_6	700	575
Na_3AlF_6	1000	1200

Продолжение таблицы 4.25

Вещество	Температура плавления, °С	Температура разложения/сублимации, °С
Na_2SiF_6	846	570
$NaBF_4$	406	384
KBF_4	530	930
K_2SiF_6	873	700
Комплексные галоидные соли аммония		
$(NH_4)_3AlF_6$	126	305
$(NH_4)_2TiF_6$	126	150
$(NH_4)_2SiF_6$	---	300
NH_4BF_4	847	350

При недостаточном отводе тепла при помощи конвекции и ограничении теплообмена может иметь место прогрессирующее увеличение температуры, приводящее в результате к термическому взрыву. Из таблицы 4.25 видно, что некоторые вещества имеющие температуру плавления выше температуры разложения относятся к веществам с высоким значением теплоты.

Выводы

1. Изучены процессы горения азидных систем СВС и синтеза микро- и нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN. Установлено, что микро- и наноразмерные нитридные композиции могут образовываться в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия», то есть содержащих всего один азотируемый элемент, а второй азотируемый элемент при этом может находиться в составе галоидной соли. Также, установлено, что микро- и наноразмерные нитридные композиции могут образовываться в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия», то есть содержащих первый и второй азотируемый элемент в составе разных галоидных солей, выступающих прекурсорами.

2. Исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системах на температуру и скорость горения, кислотно-щелочной баланс. Установлено, что практически во всех исследуемых системах после синтеза образовывался хотя бы один нитрид и чистые элементы (металлы) или побочный промежуточный продукт, не успевший прореагировать в процессе синтеза. Это говорит о том, что температуры горения СВС-шихт, даже если они были ниже температур образования нитридов Si_3N_4, AlN, TiN, BN по классическим технологиям получения, были достаточны для прохождения реакций азотирования и образования в процессе горения СВС-шихт порошковых нитридов. Исключение составляют системы «Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3»,

«$2Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+18NaN_3$», «$Na_3AlF_6+6Na_2SiF_6+27NaN_3$», «$Na_3AlF_6+$ + $9Na_2SiF_6+39NaN_3$», «$Na_3AlF_6+12Na_2SiF_6+51NaN_3$», «$Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$», «$2Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$», «$Al+6(NH_4)_2SiF_6+36NaN_3$», «$Al+9(NH_4)_2SiF_6+$ + $54NaN_3$», «$Al+12(NH_4)_2SiF_6+72NaN_3$», «$Na_3AlF_6+2KBF_4+9NaN_3$», «$Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3$», «$Na_3AlF_6+4KBF_4+15NaN_3$», «$3AlF_3+Ti+9NaN_3$», «$4AlF_3+Ti+12NaN_3$», где конечный продукт состоит из чистых металлических элементных порошков, а также побочных непрореагированных продуктов – галогенидов, а также системы «$Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3$», «$Na_3AlF_6+2Ti+3NaN_3$», «$Na_3AlF_6+3Ti+3NaN_3$», «$Na_3AlF_6+4Ti+3NaN_3$», которые не способны к экзотермическому взаимодействию исходных компонентов в режиме СВС-Аз.

3. Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найдены рациональные системы для синтеза чистых микро- и нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, без побочных продуктов и синтеза микро- и нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-AlN, AlN-BN, AlN-TiN, с небольшим количеством побочных соединений в своем составе – галоидной соли алюминия и элементного кремния, в режиме СВС с использованием галогенидов, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Si, Ti, Al, B.

4. Установлено, что в рациональной системе «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» для синтеза нитридной композиции «нитрид кремния - нитрид титана» был получен наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-TiN, состоящий из равноосных частиц нитрида титана TiN (28 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (11 %) с поперечным размером 100-120 нм и столбчатых кристаллов β-Si_3N_4 (61 %) с поперечным размером 200-300 нм.

В рациональной системе «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$» для синтеза нитридной композиции «нитрид кремния - нитрид алюминия» был получен наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (35 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (33 %) с поперечным размером 130-170 нм и побочных продуктов Na_3AlF_6 (14 %) и Si (18 %) с размером равноосных частиц 100-120 нм.

В рациональной системе «$KBF_4+9Si+3NaN_3$» для синтеза нитридной композиции «нитрид кремния - нитрид бора» был получен микронный композитный порошок Si_3N_4-BN, состоящий из волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (20 %) с поперечным размером 200-300 нм, волокон нитрида кремния β-Si_3N_4 (76 %) с поперечным размером 400-500 нм и нитрида бора BN (4 %) с размером равноосных частиц 250-300 нм.

В рациональной й системе «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» для синтеза нитридной композиции «нитрид алюминия - нитрид бора» был получен наноструктурный композитный порошок AlN-BN-Na_3AlF_6, состоящий из пластинчатых частиц нитрида алюминия AlN (85 %) с поперечным размером 70-100 нм, равноосных частиц нитрида бора BN (6 %) с размером 70-100 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (9 %) с размером равноосных частиц 70-100 нм.

В рациональной системе «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» для синтеза нитридной композиции «нитрид алюминия – нитрид титана» был получен

наноструктурный композитный порошок AlN-TiN-Na_3AlF_6, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (36 %) с размером 100-150 нм, равноосных частиц нитрида титана TiN (45 %) с размером 200-250 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (19 %) с размером равноосных частиц 200-250 нм.

Композицию «нитрид бора – нитрид титана», без примесей, удалось синтезировать в двух системах «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» и «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3». В рациональной системе «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» был получен микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (73 %) с размером 150-200 нм и сферических частиц BN (27 %) с размером 250-300 нм. В рациональной системе «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» был получен наноструктурный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (88 %) и BN (12 %) с размером 170-200 нм.

5. Проведен сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системах при получении нитридных композиций. Установлено, что большое влияние на экспериментальную температуру горения смеси оказывают температуры разложения/сублимации исходных компонентов - галоидных солей. Поэтому повышение экспериментальной температуры горения по отношению к адиабатической связано с дополнительными сильно экзотермическими реакциями, протекающими в процессе синтеза продуктов. А снижение экспериментальной температуры горения по отношению к адиабатической связано с тем, что тепловая энергия в процессе горения расходуется сначала не на образование нитридов, а на разложение галоидных солей, которые тем самым разрыхляют реакционную шихту, не давая активно взаимодействовать частицам шихты и синтезировать композиции нитридов.

5. ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ, МЕХАНИЗМ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВЫХ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN В РЕЖИМЕ СВС-Аз

В главе 5 представлены результаты по исследованию химической стадийности образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из рациональных систем, а также механизм и структурообразование конечного продукта. Созданы модели химической стадийности получения нитридных композиций и представлены схемы структурообразования и изменения морфологии исходных компонентов рациональных систем при получении конечного синтезированного по технологии СВС-Аз продукта.

5.1. Химическая стадийность образования микро- и нанопорошковых нитридных композиций в режиме СВС-Аз

В подавляющем большинстве химические реакции протекают через ряд промежуточных стадий — элементарных процессов, в которых участвуют и стабильные молекулы, и неустойчивые свободные радикалы или ионы. Одностадийные реакции являются скорее исключением. А многостадийность реакций приводит к тому, что экспериментально наблюдаемые кинетические уравнения не соответствуют стехиометрическим уравнениям.

На основании результатов экспериментальной части главы 4 установлено, что при горении всех исследуемых систем наблюдается один фронт горения.

Однако, в работах [82, 83, 103] говорится о том, что во фронте горения сначала должна проходить химическая реакция между компонентами окислителя, то есть между NaN_3 и галогенидом, а затем реакция азотирования. Доказательством того, что реакции первого и второго фронтов горения исследуемых систем «комплексные галоидные соли – азид натрия» и «элемент – комплексная галоидная соль – азид натрия» идут независимо друг от друга, являются эксперименты по закалке продуктов реакции первого фронта горения.

Большой интерес представляет вопрос об образовании микроструктуры продуктов и материалов в волне СВС. Микроструктура формируется в результате разрушения структурных составляющих исходной реакционной смеси, зарождения и роста зерен (кристаллов) продуктов, рекристаллизации, спекания и других процессов. Для исследования микроструктурных превращений методами растровой электронной микроскопией и рентгеновским дифрактометром необходимо «закалить» волну горения таким образом, чтобы зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных зонах волны. Метод закалки процессов синтеза СВС-систем позволяет получить достаточно достоверную информацию о микроструктурных превращениях в волне СВС, даже если понятно, что «заморозить» все структурные составляющие, присутствующие в зоне реакции и догорания, практически невозможно.

Метод закалки СВС-волны основан на резком сбросе давления азота в реакторе с 4 МПа до 0,1-0,2 МПа в процессе синтеза и в этот момент происходит остановка фронта горения реакционной шихты. Далее проводят анализ промежуточных продуктов реакции в образовавшемся слое. Были использованы результаты работ по свойствам и термическому разложению азида натрия [296, 297] и работ по свойствам галогенидов [361-364, 463] для изучения механизма и химической стадийности образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN из систем «комплексные галоидные соли – азид натрия» и «элемент – комплексная галоидная соль – азид натрия» в режиме горения. Анализ литературных источников привел к выводу о том, что при разложении азида натрия одним из промежуточных продуктов является радикал N_3^+. Несмотря на малую энергию связи атомов в N_3^+ (0,6 эВ), радикал весьма стабилен по отношению к соударениям с инертными частицами. При распаде радикалов обнаруживаются возбужденные частицы:

$$N_3^+ + N_2 \rightarrow 2\ N_2 + N^+ \qquad (5.1)$$

и может иметь место такая реакция:

$$N_3^+ + N^+ \rightarrow N_2 + 2\ N^+ \qquad (5.2)$$

Применяемый во всех существующих технологиях синтеза нитридов газообразный азот, в основном состоящий из молекулярного азота, имеет значительно меньшую химическую активность по сравнению с атомарным азотом N^+, образующимся по реакциям (5.1) и (5.2) [83, 103]. Азид натрия в процессе синтеза разлагается на свободный натрий и азот при температурах существенно меньше температуры испарения натрия. При этом, натрий, как показывают эксперименты [297], присутствует всегда в конечном продукте, как в виде соединений, так и в свободном виде [83, 103]. Большинство комплексных галогенидов, даже в области высоких давлений и температур, согласно [463], без изменения химического состава предположительно сублимируют в виде молекулы - $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3AlF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2TiF_6, Na_3AlF_6, Na_2SiF_6, K_2SiF_6, AlF_3, KBF_4, $NaBF_4$, NH_4BF_4.

Данные по энтальпии образования исходных, конечных и промежуточных продуктов реакций горения представлены в таблице 5.1.

В нашем случае образование нитридов кремния, титана, алюминия и бора становится возможным и при более низких температурах, чем при получении этих нитридов традиционными технологиями [5, 6, 11, 14, 37, 356, 357], благодаря образованию активного химического элемента (кремния, титана, алюминия или бора) при разложении комплексных галоидных солей и их азотированию атомарным азотом азида натрия, образующегося при разложении азида, либо азотированию молекулярным азотом, закаченным в реактор под давлением, перед проведением синтеза композиций.

Фториды, в свою очередь, могут существенным образом катализировать процесс азотирования химических элементов (кремния, титана, алюминия, бора) и увеличивать выход нитридов [5, 11, 366, 464].

На основании полученных экспериментальных результатов можно сформулировать химические стадийности образования конечного продукта, на

основе нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, и BN-TiN, синтезированного из систем «комплексные галоидные соли – азид натрия» и «элемент – комплексная галоидная соль – азид натрия».

Таблица 5.1 - Данные по энтальпии образования исходных, конечных и промежуточных продуктов реакций горения

Вещество	Энтальпия, кДж/моль
Азид натрия	
NaN_3	21,3
Галоидные соли	
AlF_3	-1510,0
TiF_4	-1649,3
NaF	-573,6
KF	-567,4
NH_4F	-465,9
SiF_4	-1614,9
BF_3	-1136,9
Комплексные галоидные соли натрия и калия	
Na_2TiF_6	разложение на TiF_4 и 2NaF
Na_3AlF_6	разложение на AlF_3 и 3NaF
Na_2SiF_6	-2913,0 или разложение на SiF_4 и 2NaF
$NaBF_4$	-1845,0 или разложение на NaF и BF_3
KBF_4	-1884,0 или разложение на KF и BF_3
K_2SiF_6	-2956,0 или разложение на SiF_4 и 2KF
Комплексные галоидные соли аммония	
$(NH_4)_3AlF_6$	разложение на AlF_3 и $3NH_4F$
$(NH_4)_2TiF_6$	разложение на TiF_4 и $2NH_4F$
$(NH_4)_2SiF_6$	разложение на SiF_4 и $2NH_4F$
NH_4BF_4	разложение на NH_4F и BF_3

Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет - важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса.

Первоначально были выбраны из всех исследуемых систем наилучшие, рациональные по фазовому конечному составу. Экспериментальные результаты

синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-TiN, TiN-BN и AlN-BN по технологии СВС-Аз из рациональных систем представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Экспериментальные результаты синтеза наиболее рациональных систем для получения нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN по технологии СВС-Аз

Система	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	Фазовый состав, %	Форма частиц	Размер частиц, нм
$9Si+(NH_4)_2TiF_6+$ $+6NaN_3$	1800	0,60	TiN - 28, α-Si_3N_4 - 11, β-Si_3N_4 - 61	волокнистая, столбчатая, равноосная	200-600, 100-120
$3AlF_3+3Si+9NaN_3$	1200	1,00	AlN - 35, α-Si_3N_4 - 33, Na_3AlF_6 -14, Si - 18	столбчатая, равноосная	130-170, 100-120
$KBF_4+9Si+3NaN_3$	1200	0,70	α-Si_3N_4 - 20, β-Si_3N_4 - 76, BN - 4	волокнистая, равноосная	300-400, 250-300
$3Al+NH_4BF_4+$ $+4NaN_3$	750	0,30	AlN - 85, BN - 6, Na_3AlF_6 - 9	равноосная, пластинчатая	70-100
$Al+3(NH_4)_2TiF_6+$ $+18NaN_3$	1300	0,70	AlN - 36, TiN - 45, Na_3AlF_6 -19	равноосная	200-250
$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+$ $+21NaN_3$	750	0,40	TiN - 73, BN - 27	сферическая	150-200
$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+$ $+16NaN_3$	1000	0,40	TiN - 88, BN - 12	равноосная	170-200

Рассмотрим получение каждой нитридной композиции из рациональной системы в отдельности.

1. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN была выбрана система «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN в режиме горения, она оказалась рациональной по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» составляла 1800 °С, скорость горения – 0,60 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования Si_3N_4-TiN в системе «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °С и 900-1000 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: TiF_4, Ti, Si, TiN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_2TiF_6, NaF, Na. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и

рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [465, 477, 478, 479] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN в системе «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$»:

1) Разложение гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ начинается при температуре 150 °С:

$$(NH_4)_2TiF_6 \rightarrow TiF_4 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow. \quad (5.3)$$

2) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow. \quad (5.4)$$

3) Далее в газовой фазе идет реакция взаимодействия азота и водорода с выделением тепла и образованием аммиака (~ 500 °С):

$$N_2\uparrow+3H_2\uparrow \rightarrow 2NH_3\uparrow. \quad (5.5)$$

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана, образовавшегося при разложении галоидной соли $(NH_4)_2TiF_6$, с активным натрием, образовавшимся при разложении азида натрия (~ 600 °С):

$$2TiF_4 + 4Na \rightarrow Na_2TiF_6 + Ti + 2NaF. \quad (5.6)$$

5) Параллельно часть оставшегося, после разложения азида натрия, активный натрий вступает в реакцию восстановления с образовавшимся по реакции (5.6) гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na_2TiF_6 (~ 600 °С), до получения элементарного титана, фторида и натрия:

$$5Na + Na_2TiF_6 \rightarrow Ti + 6NaF + Na. \quad (5.7)$$

6) Параллельно реакции (5.7) идет реакция взаимодействия фторфодорода с активным натрием с образованием фторида натрия и газообразного водорода:

$$3HF\uparrow + 3Na \rightarrow 3NaF + 1{,}5H_2\uparrow. \quad (5.8)$$

7) При достижении температуры горения смеси (~ 1100 °С) титан реагирует с аммиаком, образовавшимся при разложении гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ (5.3) и аммиаком, образовавшимся по реакции взаимодействия азота и водорода (5.5), а также с газообразным азотом, закачанным в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, присутствующим в реакции благодаря разложению азида натрия, с выделением тепла и образованием нитрида титана:

$$Ti + NH_3\uparrow \rightarrow TiN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow, \quad (5.9)$$

$$Ti + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow TiN. \quad (5.10)$$

8) После чего элементный кремний, вступает в реакцию с аммиаком, образовавшимся при разложении гексафтортитаната аммония (5.3) и аммиаком, образовавшимся по реакции взаимодействия азота и водорода (5.5), а также с газообразным азотом, закачанным в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, присутствующим в реакции благодаря разложению азида натрия, с выделением тепла, образуя нитрид кремния (~ 1200 °С):

$$3Si + 2NH_3\uparrow \rightarrow Si_3N_4 + 3H_2\uparrow + N_2\uparrow, \quad (5.11)$$

$3Si + 2N_2\uparrow \rightarrow Si_3N_4$. (5.12)

Суммарная реакция получения композиции Si_3N_4-TiN имеет вид:

$9Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 = 3Si_3N_4\text{-}TiN + 6NaF + 4H_2\uparrow + 3{,}5N_2\uparrow$. (5.13)

Таким образом, конечный продукт самого рационального состава исходной шихты «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN состоит из нитридов: TiN (28 %), α-Si_3N_4 (11 %) и β-Si_3N_4 (61 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и TiN из системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.1.

2. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции Si_3N_4-AlN была выбрана система «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN в режиме горения, она оказалась рациональной по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$» составляла 1200 °С, скорость горения - 1,00 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования Si_3N_4-AlN в системе «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °С и 900-1000 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: Al, Si, AlN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Na_3AlF_6, AlF_6, AlF_4, NaF, Na. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [466, 467, 483] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции Si_3N_4-AlN в системе «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$»:

1) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow$. (5.14)

2) Повышение температуры приводит во взаимодействие фторид алюминия с натрием, образовавшимся при разложении азида натрия:

$3AlF_3 + 6Na \rightarrow Na_3AlF_6 + 2Al + 3NaF$. (5.15)

3) Алюминий, образовавшийся по реакции (5.15), реагирует с атомарным азотом (~ 800 °С) с выделением тепла:

$Al + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow AlN$. (5.16)

4) При температуре 1000 °С часть гексафторалюмината натрия диссоциирует с поглощением тепла:

$Na_3AlF_6 \rightarrow 3NaF + AlF_3$. (5.17)

5) Следом фторид алюминия при температуре ~ 700 °С начинает разлагаться на алюминий и фтор:

$AlF_3 \rightarrow Al + 3F\uparrow$. (5.18)

6) Химическая реакция взаимодействия газообразного фтора с натрием, образовавшимся при разложении азида натрия, идет с выделением тепла и образованием фторида натрия:

$F\uparrow + Na \rightarrow NaF$. (5.19)

7) Алюминий, образовавшийся по реакции (5.18), реагирует с атомарным азотом, до образования нитрида алюминия:

$Al + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow AlN$. (5.20)

8) Часть оставшегося гексафторалюмината натрия вступает в реакцию восстановления с натрием при температуре разложения Na_3AlF_6 (~ 1200 °С) с образованием алюминия и дальнейшего его азотирования по реакции (5.16) и (5.20) до образования нитрида алюминия:

$3Na + Na_3AlF_6 \rightarrow Al + 6NaF$. (5.21)

9) После чего элементный кремний, вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния (~ 1200 °С):

$3Si + 2N_2\uparrow \rightarrow Si_3N_4$. (5.22)

Суммарная реакция получения композиции Si_3N_4-AlN имеет вид:

$3AlF_3 + 3Si + 9NaN_3 = Si_3N_4\text{-}3AlN + 9NaF + 10N_2\uparrow$. (5.23)

На экспериментальные параметры горения и синтеза сильно влияет неполнота прохождения рассмотренных химических реакций, которая приводит к появлению в продуктах синтеза элементного кремния и галоидной соли - гексафоралюмината натрия состава Na_3AlF_6. Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли Na_3AlF_6 говорит о том, что из-за больших скоростей горения (1,00 см/с), газообразный азот не успевает проникать через пространство между частицами порошковой шихты в центр образца и реакция азотирования не успевает пройти, а также за счет теплоотвода тепла от горящего образца к холодным стенкам реактора быстро понижается температура горения и в результате в конечном продукте остается не прореагированный элементный кремний и галоидная соль Na_3AlF_6, которая не успевает продиссоциировать по реакции (5.17).

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты «$3AlF_3$+3Si+$9NaN_3$» для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN наряду с нитридами AlN (35 %) и α-Si_3N_4 (33 %) присутствует галоидная соль Na_3AlF_6 (14 %) и кремний (18 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и AlN из системы «3Si+$9NaN_3$+$3AlF_3$» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.2.

3. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции Si_3N_4-BN была выбрана система «KBF_4+9Si+$3NaN_3$», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для

исследования возможности получения нитридной композиции Si_3N_4-BN в режиме горения, она оказалась рациональной по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «KBF_4+9Si+3NaN_3» составляла 1200 °С, скорость горения - 0,70 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования Si_3N_4-BN в системе «9Si+3NaN_3+KBF_4» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °С и 900-1000 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «KBF_4+9Si+3NaN_3»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Si, BN, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, NaF, KF. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [466, 481] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции Si_3N_4-BN в системе «KBF_4+9Si+3NaN_3»:

1) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275°С:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow. \quad (5.24)$$

2) В процессе горения при температуре разложения KBF_4 (~ 900 °С) происходит реакция металлотермии с выделением тепла:

$$KBF_4 + 3Na \rightarrow 3NaF + KF + B. \quad (5.25)$$

3) Далее элементный кремний и бор, вступают в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния и нитрид бора (~ 1200 °С):

$$3Si + 2N_2\uparrow \rightarrow Si_3N_4, \quad (5.26)$$

$$B + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow BN. \quad (5.27)$$

Суммарная реакция получения композиции Si_3N_4-BN имеет вид:

$$KBF_4 + 9Si + 3NaN_3 + 2N_2\uparrow = 3Si_3N_4\text{-}BN + 3NaF + KF. \quad (5.28)$$

Таким образом, конечный продукт самого рационального состава исходной шихты «KBF_4+9Si+3NaN_3» для получения нитридной композиции Si_3N_4-BN состоит из нитридов BN (4 %), α-Si_3N_4 (20 %) и β-Si_3N_4 (76 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и BN из системы «KBF_4+9Si+3NaN_3» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.3.

4. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции AlN-BN была выбрана система «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции AlN-BN в режиме горения, она оказалась рациональной по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» составляла 750 °С, скорость горения – 0,30 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования AlN-BN в системе «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 400-500 °С и 600-700 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: Al, B, AlN, BN, Na_3AlF_6, AlF_3, NaF, Na_2O. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [468, 469] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции AlN-BN в системе «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»:

1) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow. \quad (5.29)$$

2) При температуре выше 350 °С происходит сублимация тетрафторбората аммония с последующим разложением и взаимодействием с активным натрием, образовавшимся в ходе разложения азида натрия:

$$NH_4BF_4 + 3Na \rightarrow B + 3NaF + NH_3\uparrow + HF\uparrow. \quad (5.30)$$

3) Так как порошок алюминия всегда покрыт на небольшую глубину оксидной пленкой Al_2O_3, то в процессе горения при температуре 450-600 °С сначала происходит реакция взаимодействия пленки оксида алюминия с фторводородом:

$$Al_2O_3 + 6HF\uparrow \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2\uparrow + 1{,}5O_2\uparrow, \quad (5.31)$$

а затем при температурах 450-500 °С протекает реакция взаимодействия алюминия с фторводородом:

$$2Al + 6HF\uparrow \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2\uparrow. \quad (5.32)$$

Суммарная реакция:

$$Al_2O_3 + 2Al + 12HF\uparrow \rightarrow 4AlF_3 + 6H_2\uparrow + 1{,}5O_2\uparrow. \quad (5.33)$$

4) Часть натрия, которая образовалась при разложении азида натрия и не успела прореагировать с тетрафторборатом аммония, окисляется под воздействием кислорода, образовавшегося при разрушении оксидной пленки на поверхности частиц порошка алюминия, входящего в состав исходной шихты, с выделением тепла по реакции:

$$4Na + O_2\uparrow \rightarrow 2Na_2O. \quad (5.34)$$

5) Следом фторид алюминия при температуре выше 700 °С начинает разлагаться на алюминий и фтор:

$$AlF_3 \rightarrow Al + 3F\uparrow. \quad (5.35)$$

6) Химическая реакция взаимодействия газообразного фтора с натрием, образовавшимся при разложении азида натрия, идет с выделением тепла и образованием фторида натрия:

$Na + F\uparrow \rightarrow NaF.$ (5.36)

7) Далее алюминий (без оксидной пленки на поверхности частиц порошка) и элементный бор, образовавшийся при разложении галоидной соли тетрафторбората аммония, вступают в реакцию с газообразным азотом, закачанным в реактор и в среде которого протекают все реакции взаимодействия, и активным азотом, и аммиаком, также образовавшимися при разложении тетрафторбората аммония, образуя нитрид алюминия и нитрид бора (~ 700-750 °С):

$Al + NH_3\uparrow \rightarrow AlN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow,$ (5.37)

$Al + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow AlN,$ (5.38)

$B + NH_3\uparrow \rightarrow BN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow,$ (5.39)

$B + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow BN.$ (5.40)

Суммарная реакция получения композиции AlN-BN имеет вид:

$3Al + NH_4BF_4 + 4NaN_3 = 3AlN\text{-}BN + 4NaF + 2H_2 + 4{,}5N_2$ (5.41)

На экспериментальные параметры горения и синтеза сильно влияет неполнота прохождения рассмотренных химических реакций, которая приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли - гексафоралюмината натрия состава Na_3AlF_6. Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли Na_3AlF_6 говорит о том, что низкая температура горения (~ 750 °С) была не достаточна для прохождения полного процесса азотирования алюминия и образования нитрида алюминия. В результате образуется галоидная соль Na_3AlF_6 по реакции:

$AlF_3 + 3NaF \rightarrow Na_3AlF_6.$ (5.42)

Эта реакция является экзергонической, т.е. самопроизвольной и протекает без притока энергии извне [470]. Величина свободной энергии таких реакций всегда отрицательна, т.е. $\Delta G < 0$.

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» для получения нитридной композиции AlN-BN наряду с нитридами AlN (85 %) и BN (6 %) присутствует галоидная соль Na_3AlF_6 (9 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и BN из системы «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.4.

5. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции AlN-TiN была выбрана система «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции AlN-TiN в режиме горения, она оказалась рациональной по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» составляла 1300 °С, скорость горения – 0,70 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования AlN-TiN в системе «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °С и 900-

1000 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: Al, Ti, AlN, TiN, Na_3AlF_6, NaF. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [468, 469, 471, 477, 478] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции AlN-TiN в системе «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3».

1) Разложение гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ начинается при температуре 150 °С:

$$(NH_4)_2TiF_6 \rightarrow TiF_4 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow. \quad (5.43)$$

2) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow. \quad (5.44)$$

3) Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла (~ 500 °С):

$$N_2\uparrow+3H_2\uparrow \rightarrow 2NH_3\uparrow. \quad (5.45)$$

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием (~ 600 °С):

$$2TiF_4 + 4Na \rightarrow Na_2TiF_6 + Ti + 2NaF. \quad (5.46)$$

5) Параллельно часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na_2TiF_6 (~ 600 °С):

$$5Na + Na_2TiF_6 \rightarrow Ti + 6NaF + Na. \quad (5.47)$$

6) Так как порошок алюминия всегда покрыт на небольшую глубину оксидной пленкой Al_2O_3, то в процессе горения при температуре 450-600 °С сначала происходит реакция взаимодействия пленки оксида алюминия с фторводородом:

$$Al_2O_3 + 6HF\uparrow \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2\uparrow + 1{,}5O_2\uparrow, \quad (5.48)$$

а затем при температурах 450-500 °С протекает реакция взаимодействия одной части алюминия с фторводородом:

$$2Al + 6HF\uparrow \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2\uparrow. \quad (5.49)$$

Суммарная реакция:

$$Al_2O_3 +2Al + 12HF\uparrow\rightarrow 4AlF_3 + 6H_2\uparrow + 1{,}5O_2\uparrow. \quad (5.50)$$

7) Другая часть элементного алюминия реагирует с аммиаком и атомарным азотом (~ 800 °С) с образованием нитрида алюминия:

$$Al + NH_3\uparrow \rightarrow AlN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow, \quad (5.51)$$

$$Al + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow AlN. \quad (5.52)$$

8) После чего элементный титан, вступает в реакцию с аммиаком и азотом, образуя нитрид титана (~ 1100 °С):

$Ti + NH_3\uparrow \rightarrow TiN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow$, (5.53)

$Ti + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow TiN$. (5.54)

Суммарная реакция получения композиции AlN-TiN имеет вид:

$Al + 3(NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3 = TiN\text{-}3AlN + 18NaF + 12H_2\uparrow + 28N_2\uparrow$. (5.55)

На экспериментальные параметры горения и синтеза сильно влияет неполнота прохождения рассмотренных химических реакций, которая приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли - гексафоралюмината натрия состава Na_3AlF_6. Наличие в конечном продукте синтеза галоидной соли Na_3AlF_6 говорит о том, что фторид алюминия, образующийся при взаимодействии оксидной пленки на поверхности частиц алюминия и самого алюминия по реакции (5.50):

$Al_2O_3 + 2Al + 12HF\uparrow \rightarrow 4AlF_3 + 6H_2\uparrow + 1{,}5O_2\uparrow$,

не разлагается на элементы - алюминий и фтор, а в процессе химического горения компонентов шихты реагирует с фторидом натрия, образующимся по реакциям (5.48) и (5.49). В результате образуется галоидная соль Na_3AlF_6 по реакции:

$AlF_3 + 3NaF \rightarrow Na_3AlF_6$. (5.56)

Эта реакция является экзергонической, т.е. самопроизвольной и протекает без притока энергии извне [470]. Величина свободной энергии таких реакций всегда отрицательна, т.е. $\Delta G < 0$.

Таким образом, может быть объяснено, почему в конечном продукте самого рационального состава исходной шихты «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» для получения нитридной композиции AlN-TiN наряду с нитридами AlN (36 %) и TiN (45 %) присутствует галоидная соль Na_3AlF_6 (19 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и TiN из системы «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.5.

При исследовании возможности получения нитридной композиции BN-TiN были установлены две рациональные системы, конечный продукт которых состоит из TiN и BN и не содержит побочных продуктов. Поэтому, рассмотрим химическую стадийность образования нитридной композиции BN-TiN из обеих систем $KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» и «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$».

6. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции BN-TiN была выбрана система «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции BN-TiN в режиме горения, она оказалась одной из рациональных по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» составляла 1600 °С, скорость горения – 0,70 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования BN-TiN в системе «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 600-700 °С и 1200-1300 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты

«KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Ti, BN, TiN, TiF_4, Na_2TiF_6, NaF, KF. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [468, 469] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции BN-TiN в системе «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3».

1) Разложение гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ начинается при температуре 150 °С:

$(NH_4)_2TiF_6 \rightarrow TiF_4 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow$. (5.57)

2) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow$. (5.58)

3) Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла (~ 500 °С):

$N_2\uparrow+3H_2\uparrow \rightarrow 2NH_3\uparrow$. (5.59)

4) Следом идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием (~ 600 °С):

$2TiF_4 + 4Na \rightarrow Na_2TiF_6 + Ti + 2NaF$. (5.60)

5) Тетрафторборат калия реагирует с натрием, образовавшимся после разложения азида натрия по реакции:

$KBF_4 + 3Na = 3NaF + KF + B$. (5.61)

6) Часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na_2TiF_6 (~ 600 °С):

$5Na + Na_2TiF_6 \rightarrow Ti + 6NaF + Na$. (5.62)

7) Параллельно идет реакция взаимодействия фторфодорода с активным натрием с образованием фторида натрия:

$3HF\uparrow + 3Na \rightarrow 3NaF + 1{,}5H_2\uparrow$. (5.63)

8) При достижении температуры горения смеси (~ 1200 °С) элементный титан реагирует с аммиаком и атомарным азотом:

$Ti + NH_3\uparrow \rightarrow TiN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow$, (5.64)

$Ti + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow TiN$, (5.65)

$B + NH_3\uparrow \rightarrow BN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow$, (5.66)

$B + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow BN$. (5.67)

Суммарная реакция получения композиции BN-TiN имеет вид:

KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3=3TiN-BN+21NaF+KF+12H_2+32,5N_2. (5.68)

Таким образом, конечный продукт одного из самых рациональных составов исходной шихты «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» для получения нитридной композиции BN-TiN состоит из нитридов TiN (73 %) и BN (27 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.6.

7. Для определения химической стадийности образования нитридной композиции BN-TiN была выбрана система «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3», так как по результатам исследований всех систем, которые были отобраны для исследования возможности получения нитридной композиции BN-TiN в режиме горения, она оказалась одной из рациональных по конечному фазовому составу. Температура горения смеси «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» составляла 1000 °С, скорость горения – 0,40 см/с (таблица 5.2).

Для установления химической стадийности образования BN-TiN в системе «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» в процессе горения была произведена закалка (остановка фронта горения) в интервале температур 500-600 °С и 800-900 °С (при исследовании двух одинаковых образцов исходной шихты «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»). После закалки был сделан рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате резкой остановки фронта горения продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Ti, BN, TiN, TiF_4, Na_2TiF_6, NaF, KF. Какие газообразные продукты образуются в процессе горения, с помощью закалки и рентгенофазового анализа установить невозможно, но их можно определить, записав все промежуточные химические реакции взаимодействия веществ в процессе горения.

На основании полученных экспериментальных результатов и результатов по анализу химической стадийности в процессах СВС-Аз [468, 469, 477, 478] была построена химическая стадийность образования нитридной композиции BN-TiN в системе «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3».

1) Азид натрия NaN_3 разлагается при температуре 275 °С:

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2\uparrow. \quad (5.69)$$

2) При температуре выше 350 °С происходит сублимация тетрафторбората аммония с последующим разложением и взаимодействием с активным натрием:

$$NH_4BF_4 + 3Na \rightarrow B + 3NaF + NH_3 + HF\uparrow. \quad (5.70)$$

3) Часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na_2TiF_6 (~ 600 °С):

$$5Na + Na_2TiF_6 \rightarrow Ti + 6NaF + Na. \quad (5.71)$$

4) Далее элементный титан и бор, вступают в реакцию с активным азотом и аммиаком, образуя нитрид титана и нитрид бора (~ 800-1000 °С):

$$Ti + NH_3\uparrow \rightarrow TiN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow, \quad (5.72)$$

$$Ti + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow TiN, \quad (5.73)$$

$$B + NH_3\uparrow \rightarrow BN + 1{,}5H_2\uparrow + 0{,}5N_2\uparrow, \quad (5.74)$$

$$B + 0{,}5N_2\uparrow \rightarrow BN. \quad (5.75)$$

Суммарная реакция получения композиции BN-TiN имеет вид:

$$NH_4BF_4 + 3Na_2TiF_6 + 16NaN_3 = 3TiN\text{-}BN + 22NaF + 2H_2 + 22{,}5N_2. \quad (5.76)$$

Таким образом, конечный продукт одного из самых рациональных составов исходной шихты «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» для получения нитридной композиции TiN-BN состоит из нитридов TiN (88 %) и BN (12 %).

Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» представлена в приложении П.101 на рисунке П.101.7.

В исследуемых системах «галогенид Si (Ti, Al, B) - галогенид Ti (Si, Al, B) – азид натрия» и «элемент Si (Ti, Al, B) – галогенид Si (Ti, Al, B) - азид натрия» образование Si_3N_4, TiN, BN, AlN становится возможным и при более низких температурах, по сравнению с другими традиционными методами получения [28, 37, 387-389], благодаря образованию активного кремния, титана, бора, алюминия, образующихся по уравнениям химических реакций (5.6), (5.7), (5.15), (5.18), (5.21), (5.25), (5.30), (5.35), (5.46), (5.47), (5.60)-(5.62), (5.70), (5.71) и их азотированию аммиаком и атомарным азотом по уравнениям (5.9)-(5.12), (5.16), (5.20), (5.22), (5.26), (5.27), (5.37)-(5.40), (5.51)-(5.54), (5.64)-(5.67), (5.72)-(5.75). Все представленные химические реакции являются полуколичественной оценкой химической стадийности образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

5.2. Структурообразование микро- и нанопорошковых нитридных композиций, синтезированных в режиме СВС-Аз

На начальном этапе исследований в области СВС основное внимание уделялось получению заданных значений химического состава и чистоты порошковых продуктов, то второй этап - синтез материалов - выдвинул задачу исследования микроструктуры и кристаллической структуры синтезируемых материалов во взаимосвязи с их свойствами. В середине 1980-х годов А.Г. Мержановым была сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в процессе СВС. Исходная реакционная среда представляет собой смесь порошков с определенными фазовым составом и микроструктурой, которые полностью или частично разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, микроструктура и фазовый состав которых сильно отличаются от исходных. Процесс формирования структуры продуктов при химической реакции называется *первичным структурообразованием,* а образующаяся при этом микроструктура - *первичной микроструктурой* продукта. Характерное время химической реакции при СВС составляет 0,001 ...0,1 с, такая же продолжительность первичного структурообразования. Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной среды до температуры порядка 2000...3500 К, при этом в подавляющем большинстве СВС-систем происходит плавление по крайней мере одного исходного реагента или продукта реакции. Высокая температура и наличие расплава создают благоприятные условия для процессов собирательной рекристаллизации (растворения-осаждения и коалесценции зерен), жидкофазного спекания, то

есть способствуют дальнейшей эволюции структуры продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции и называются *вторичным структурообразованием.* Продолжительность такого процесса зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, от нескольких до десятков секунд, но может достигать и нескольких часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава целевого продукта синтеза [380].

Деление на первичное и вторичное структурообразование условно. В частности, реакция горения может быть многостадийной, следовательно, во время первичного структурообразования могут последовательно формироваться несколько продуктов, некоторые из которых могут оказаться короткоживущими. В то же время не всегда реакция проходит до конца во фронте горения. Во многих СВС-системах за зоной горения следует широкая зона дореагирования, в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с процессами вторичного структурообразования.

В основе этого деления лежит фундаментальное различие движущих сил структурообразования на разных стадиях СВС: сначала это химическая реакция, а затем - уменьшение поверхностной энергии и переход кристаллической структуры к равновесному состоянию [380].

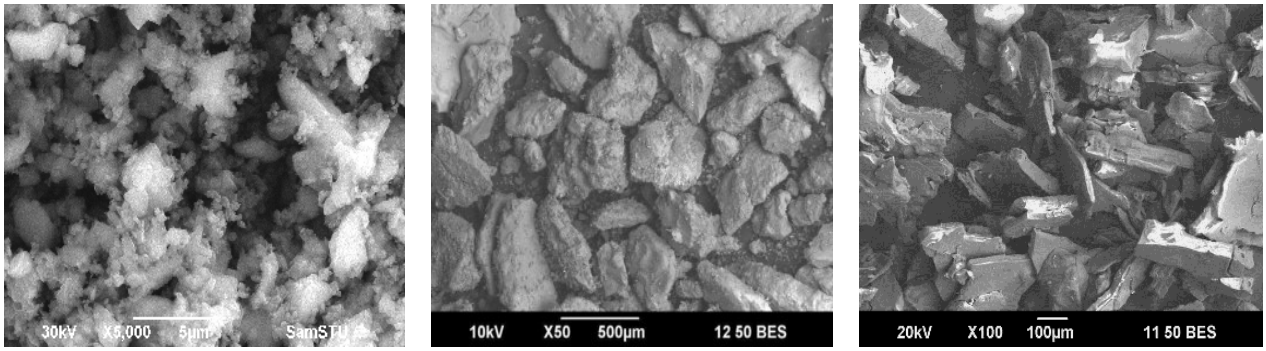
Рассмотрим структурообразование конечных порошковых продуктов из исходных порошков (металлов, неметаллов, галоидных солей, азида натрия), входящих в состав рациональных систем «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$», «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$», «$KBF_4+9Si+3NaN_3$», «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$», «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$», «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$», «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$».

На рисунке П.5.1 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» в частицы конечного продукта - композиции Si_3N_4-TiN.

Из рисунка 5.1 видно, что исходный продукт, состоящий из кремния Si, гексафтортитаната аммония $(NH_4)_2TiF_6$ и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азида натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния равноосной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: TiN (28 %), α-Si_3N_4 (11 %), β-Si_3N_4 (61 %), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-TiN, состоящий из субмикрокристаллических столбчатых кристаллов β-Si_3N_4 с поперечным размером 200-300 нм, нанокристаллических волокон α-Si_3N_4 с поперечным размером 100-120 нм и нанокристаллических равноосных частиц TiN с размером 100-120 нм [95, 435, 466].

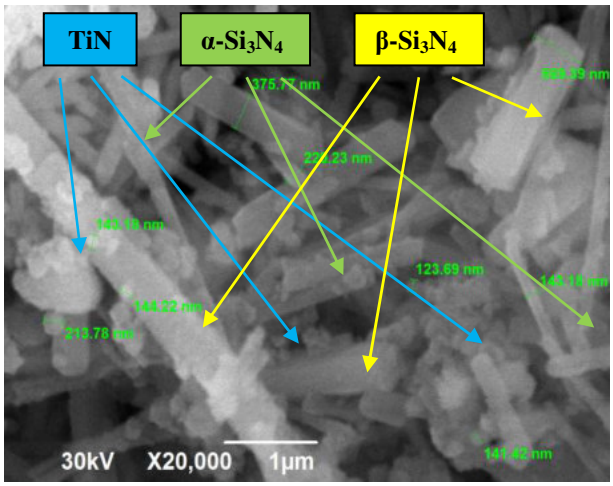
В приложении П.102 на рисунке П.102.1 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3».

Исходный состав рациональной системы «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»



Si $(NH_4)_2TiF_6$ NaN_3

Конечный продукт



TiN (28 %); α-Si_3N_4 (11 %); β-Si_3N_4 (61 %)

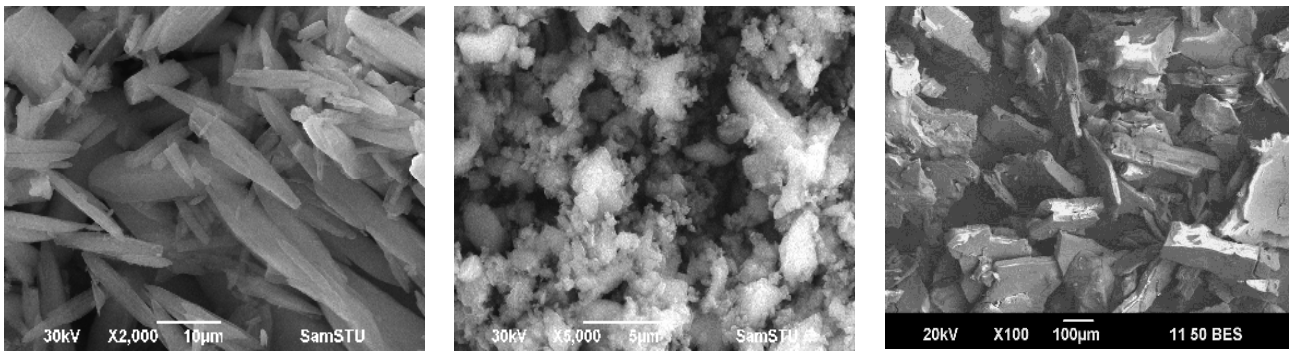
Рисунок 5.1. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» при получении конечного продукта

На рисунке 5.2 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «3AlF_3+3Si+9NaN_3» в частицы конечного продукта - композиции Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si.

Из рисунка 5.2 видно, что исходный продукт, состоящий из фторида алюминия AlF_3, кремния Si и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азида натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния Si равноосной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «3AlF_3+3Si+9NaN_3» конечный продукт представлял собой смесь нитридов AlN (35 %), α-Si_3N_4 (33 %) с побочными продуктами Na_3AlF_6 (14 %) и Si (18 %), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок

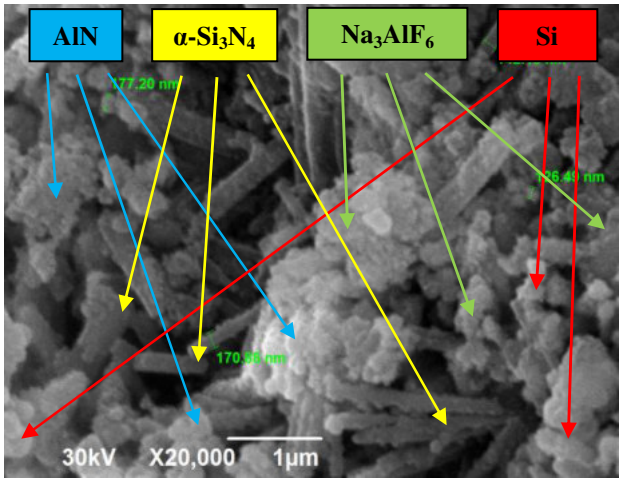
Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, состоящий из субмикрокристаллических волокон α-Si_3N_4 с поперечным размером 130-170 нм и нанокристаллических равноосных частиц AlN, Na_3AlF_6 и Si с размером 100-120 нм [466, 483].

Исходный состав рациональной системы «$3AlF_3$+3Si+$9NaN_3$»



AlF_3 Si NaN_3

Конечный продукт



AlN (35 %); α-Si_3N_4 (33 %); Na_3AlF_6 (14 %); Si (18 %)

Рисунок 5.2. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «$3AlF_3$+3Si+$9NaN_3$» при получении конечного продукта

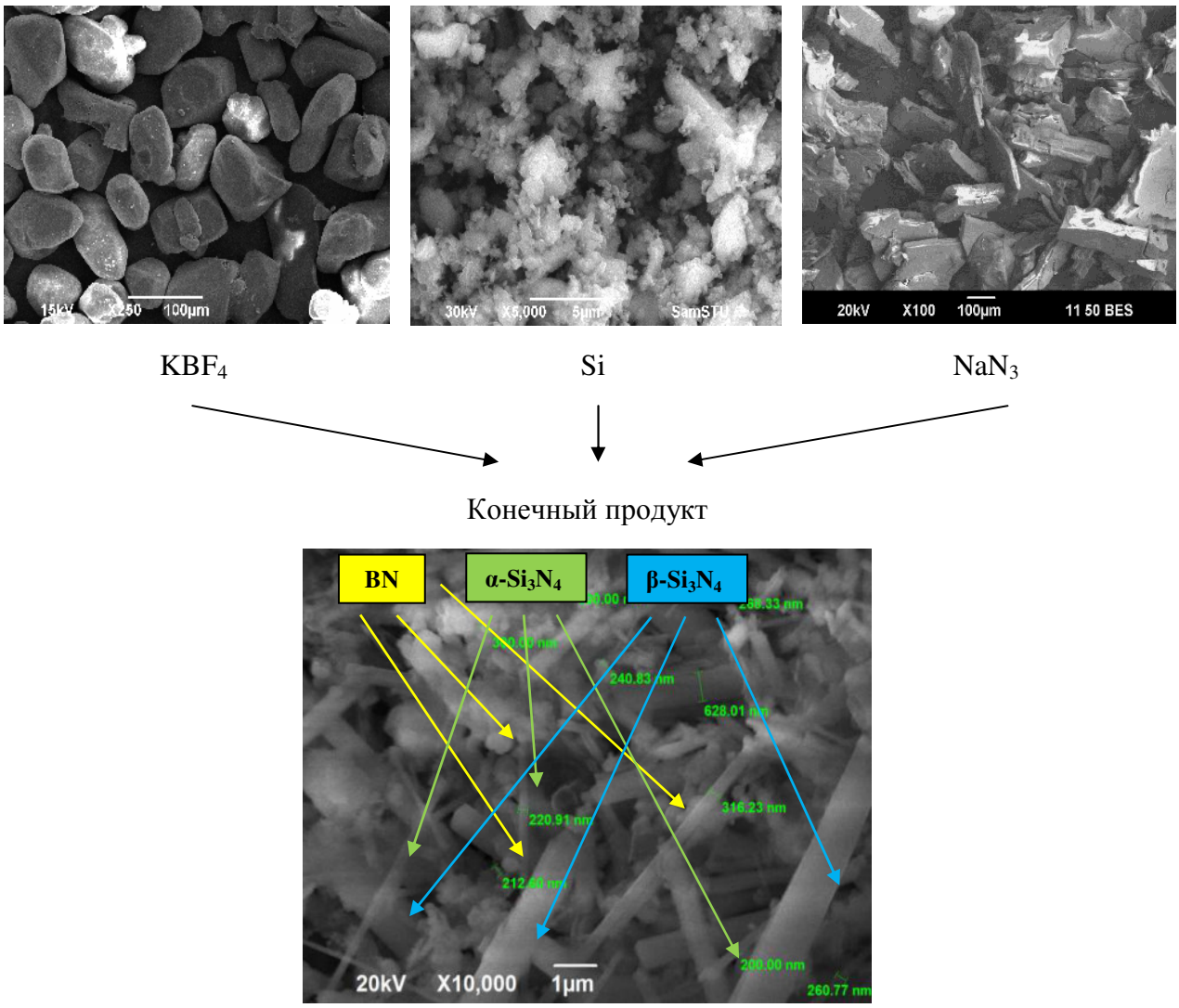
В приложении П.102 на рисунке П.102.2 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «$3AlF_3$+3Si+$9NaN_3$».

На рисунке 5.3 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «KBF_4+9Si+$3NaN_3$» в частицы конечного продукта - композиции Si_3N_4-BN.

Из рисунка 5.3 видно, что исходный продукт, состоящий из тетрафторбората калия KBF_4, кремния Si и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидной соли и азида натрия осколочной формы, и микронных частиц кремния равноосной формы. После

сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «KBF_4+9Si+3NaN_3» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: α-Si_3N_4 (20 %), β-Si_3N_4 (76 %), BN (4 %), которую можно квалифицировать как микронный композитный порошок Si_3N_4-BN, состоящий из субмикрокристаллических волокон β-Si_3N_4 с поперечным размером 400-500 нм и волокон α-Si_3N_4 с поперечным размером 200-300 нм, а также субмикрокристаллических равноосных частиц BN с размером 250-300 нм [466, 472, 473, 481].

Исходный состав рациональной системы «KBF_4+9Si+3NaN_3»



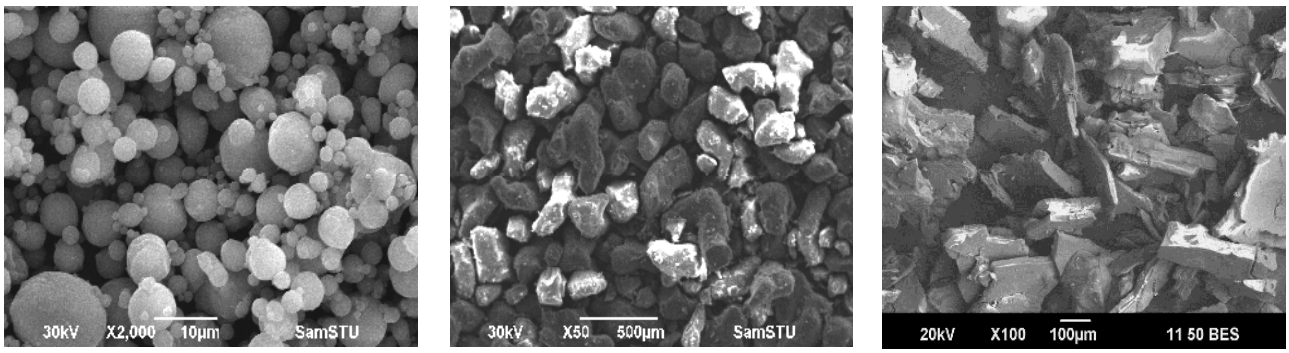
α-Si_3N_4 (20 %); β-Si_3N_4 (76 %); BN (4 %)

Рисунок 5.3. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «KBF_4+9Si+3NaN_3» при получении конечного продукта

В приложении П.102 на рисунке П.102.3 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «KBF_4+9Si+3NaN_3».

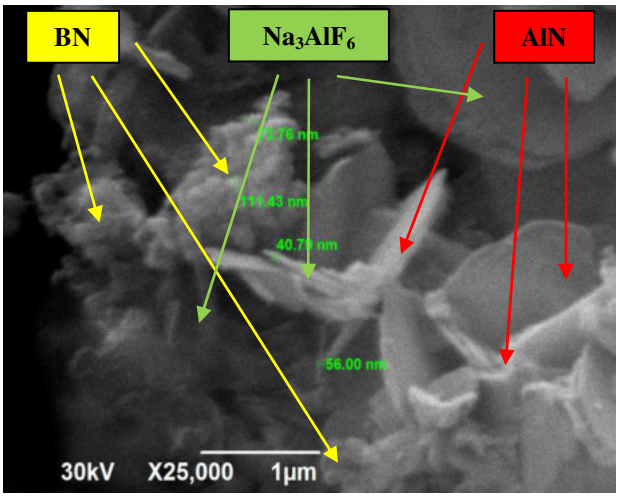
На рисунке 5.4 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» в частицы конечного продукта - композиции AlN-BN-Na_3AlF_6.

Исходный состав рациональной системы «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»



Al NH_4BF_4 NaN_3

Конечный продукт



AlN (85 %); BN (6 %); Na_3AlF_6 (9 %)

Рисунок 5.4. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» при получении конечного продукта

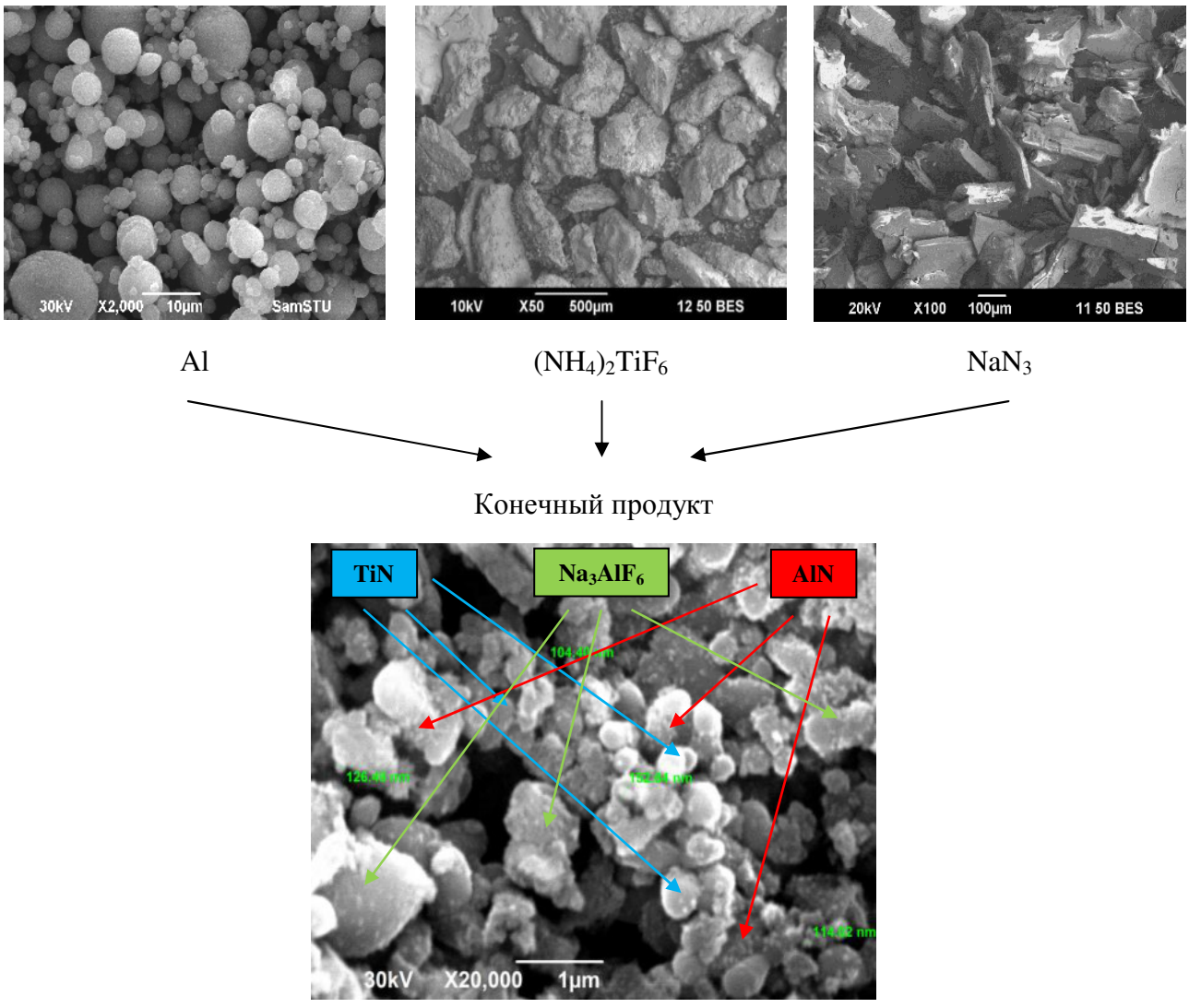
Из рисунка 5.4 видно, что исходный продукт, состоящий из алюминия Al, тетрафторбората аммония NH_4BF_4 и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц алюминия, галоидной соли и азида натрия равноосной и осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» конечный продукт представлял собой смесь нитридов: AlN (85 %), BN (6 %) с побочным продуктом Na_3AlF_6 (9 %), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок AlN-BN-Na_3AlF_6, состоящий из нанокристаллических пластинчатых частиц AlN с поперечным размером 70-100 нм и

ультрадисперсных равноосных частиц BN, Na_3AlF_6 с размером 70-100 нм [407, 428].

В приложении П.102 на рисунке П.102.4 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3».

На рисунке 5.5 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» в частицы конечного продукта - композиции AlN-TiN-Na_3AlF_6.

Исходный состав рациональной системы «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»



AlN (36 %); TiN (45 %); Na_3AlF_6 (19 %)

Рисунок 5.5. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» при получении конечного продукта

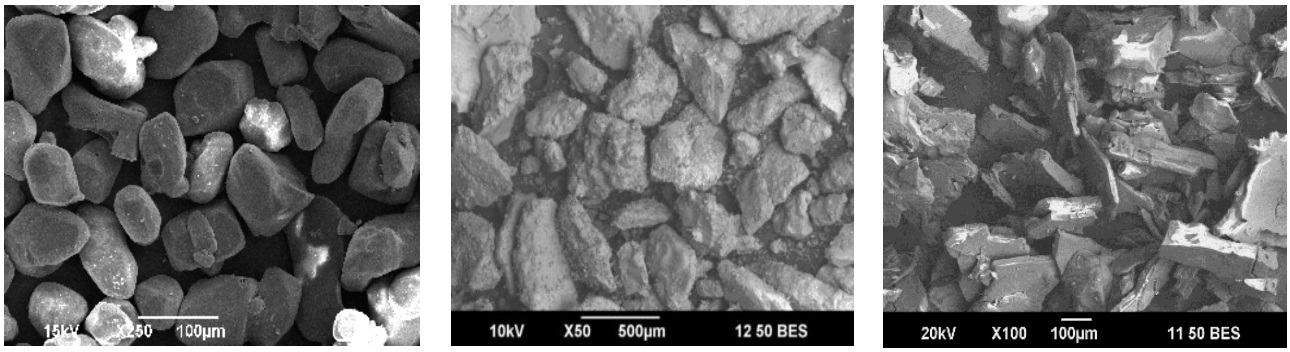
Из рисунка 5.5 видно, что исходный продукт, состоящий из алюминия Al, гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$ и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц алюминия, галоидной соли и азида натрия равноосной и осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» конечный продукт

представлял собой смесь нитридов: AlN (36 %), TiN (45 %) с побочным продуктом Na_3AlF_6 (19 %), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок AlN-TiN-Na_3AlF_6, состоящий из нанокристаллических равноосных частиц AlN с размером 100-150 нм и субмикрокристаллических равноосных частиц TiN, Na_3AlF_6 с размером 200-250 нм [471, 474].

В приложении П.102 на рисунке П.102.5 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3».

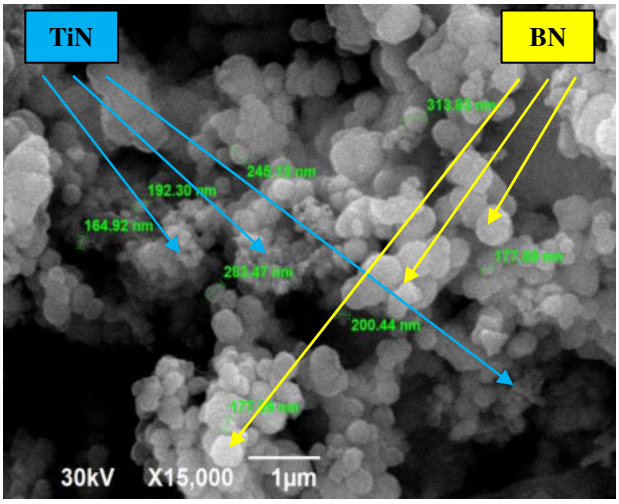
На рисунке 5.6 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» в частицы конечного продукта - композиции BN-TiN.

Исходный состав рациональной системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



KBF_4 $(NH_4)_2TiF_6$ NaN_3

Конечный продукт



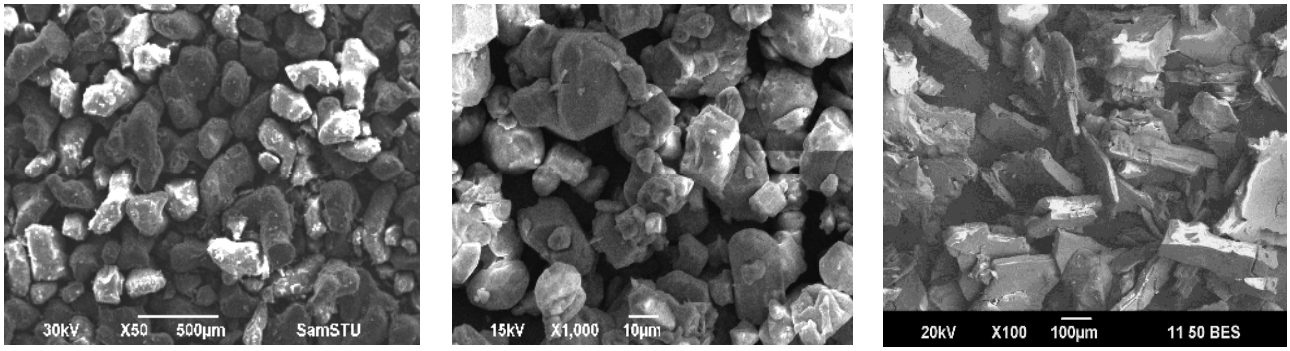
TiN (73 %); BN (27 %)

Рисунок 5.6. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» при получении конечного продукта

Из рисунка 5.6 видно, что исходный продукт, состоящий из тетрафторбората калия KBF_4, гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$ и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидных солей и азида натрия осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: TiN (73 %) и BN (27 %), которую можно квалифицировать как микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из субмикрокристаллических равноосных частиц TiN с размером 150-200 нм и сферических частиц BN с размером 250-300 нм [445].

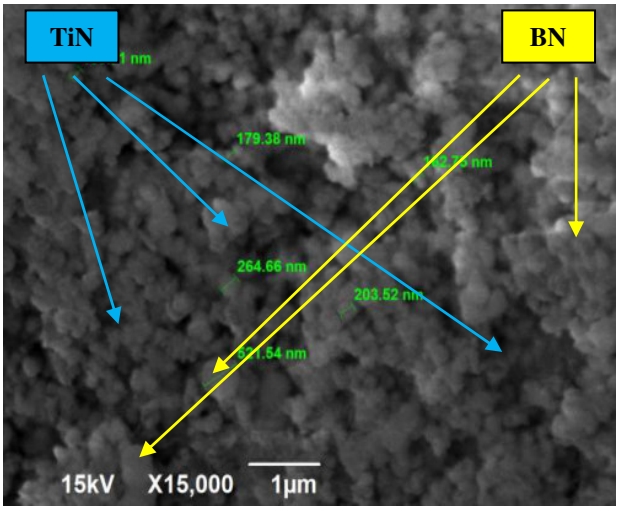
В приложении П.102 на рисунке П.102.6 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3».

Исходный состав рациональной системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»



NH_4BF_4 Na_2TiF_6 NaN_3

Конечный продукт



TiN (88 %); BN (12 %)

Рисунок 5.7. Схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» при получении конечного продукта

На рисунке 5.7 представлена схема изменения морфологии исходных частиц рациональной системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» в частицы конечного продукта - композиции BN-TiN.

Из рисунка 5.7 видно, что исходный продукт, состоящий из тетрафторбората аммония NH_4BF_4, гексафтортитаната натрия Na_2TiF_6 и азида натрия NaN_3, представлял собой смесь крупных агломератных частиц галоидных солей и азида натрия осколочной формы. После сгорания в волне СВС исходной рациональной шихты «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» конечный продукт представлял собой чистую, без побочных примесей, смесь нитридов: TiN (88 %) и BN (12 %), которую можно квалифицировать как наноструктурный композитный порошок BN-TiN, состоящий из субмикрокристаллических равноосных частиц TiN и BN с размером 170-200 нм [445, 475, 476].

В приложении П.102 на рисунке П.102.7 представлена схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3».

Выводы

1. Построена химическая стадийность получения чистых микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN без побочных продуктов из рациональных систем «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3», «KBF_4+9Si+3NaN_3», «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» и NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» и нитридных композиций Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, содержащих в своем составе побочный продукт из рациональных систем «3AlF_3+3Si+9NaN_3», «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3», «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» в режиме СВС-Аз.

2. Для установления химической стадийности была проведена остановка фронта горения с помощью закалки. Закалка образцов позволила установить, что образование конечных продуктов происходит благодаря большому количеству параллельных и последовательных химических реакций взаимодействия исходных и промежуточных компонентов между собой в процессе СВС-реакции. Установлено, что все галоидные соли в волне горения разлагаются на азотируемый элемент и фторид натрия (калия, водорода), водород и азот. Азотируемый элемент Si, Ti, Al, B, образовавшийся в результате разложения галоидной соли в режиме СВС-горения уже при меньших температурах, чем при температурах необходимых для образования нитрида по классическим технологиям, активнее реагирует с газообразным азотом до получения соответствующего нитрида. Установлено, что образование нитридов Si_3N_4, TiN, AlN, BN, может происходить как из элементов Si, Ti, Al, B, содержащихся изначально в реакционной шихте, так и из галоидных солей, в состав которых входят эти азотируемые элементы. Однако, только в системах, состоящих из азида натрия и двух комплексных галоидных солей азотируемых элементов удается синтезировать микро- и наноразмерные порошковые композиты.

3. Исследовано структурообразование микро- и наноразмерных нитридных композиций. Установлено, что конечный порошковый продукт, синтезированный во всех рациональных системам имеет меньший размер и другую морфологию, чем частицы исходных продуктов. До сжигания исходный продукт представлял собой смесь крупных агломератных частиц (азотированные элементы, галоидные соли и азид натрия). После сгорания в волне СВС исходных рациональных систем конечный продукт представлял собой уже наноструктурный композитный порошок, состоящий из субмикрокристаллических равноосных, сферических, пластинчатых и волокнистых частиц среднего размера 150-250 нм с отдельными наночастицами средний размер которых мог составлять 70-100 нм или микрочастицами - 400-500 нм. Это говорит о том, что конечный порошковый продукт, представляющий собой смесь двух нитридов Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридов и побочных продуктов AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, образуется в газовой фазе через субфториды азотируемых элементов SiF_4, TiF_4, AlF_4 и фториды AlF_3, KBF_4, NH_4BF_4, $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6 разлагающиеся в процессе синтеза, с образованием активных элементов Al, B и Ti.

4. Созданы наглядные модели химической стадийности получения микро- и наноразмерных нитридных композиций и схемы структурообразования и изменения морфологии исходных компонентов рациональных систем «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3», «3AlF_3+3Si+9NaN_3», «KBF_4+9Si+3NaN_3», «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3», «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3», «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» и «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» в режиме СВС-Аз.

6. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Для синтеза нитридов с использованием тройной системы «элемент – азид натрия – галогенид» используется технология СВС, с применением NaN_3 и галоидных солей [81, 83, 103, 394]. В данной главе предлагается использовать эту технологию как основу, для получения из систем «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» порошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN.

6.1. Опытно-промышленное производство нитридных композиций из систем «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия»

Для синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN целесообразно использовать установку, предназначенную для получения нитридов в системе «элемент – азид натрия – галогенид», которая подробно описана в работах [81, 83, 103].

Технологическая схема синтеза порошковых композиций из двух нитридов в опытно-промышленных условиях аналогична процессу синтеза в лабораторных условиях в лабораторном реакторе СВС-Аз (рисунок 2.3) и включает операции подготовки компонентов шихты, смешивания исходных компонентов, синтеза шихты в режиме СВС-Аз, промывки и сушки готового продукта. Технологическая схема получения чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом (Na_3AlF_6 и Si) в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si на опытно-промышленной установке СВС-Аз представлена на рисунке 6.1, а сам процесс подробно описан в работах [83, 103, 392].

На опытно-промышленной установке, состоящей из одного реактора, возможно проводить ежедневно два синтеза (при односменной работе) с выходом синтезированного продукта в виде микро- и наноразмерного порошка композиции нитридов до 0,5 кг.

В таблице 6.1. указаны нормы времени технологического процесса получения порошковых нитридных композиций в режиме СВС-Аз в условиях опытно-промышленного производства.

Общая продолжительность цикла, если не учитывать параллельные операции, составляет 2 часа 25 минут. При наличии параллельных операций (смешивание шихты, охлаждение реактора, сушка готового продукта) продолжительность цикла уменьшается [83]. Рациональные технологические условия синтеза чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом (Na_3AlF_6 и Si) в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si приведены в главе 4 [213, 386, 393, 395-458].

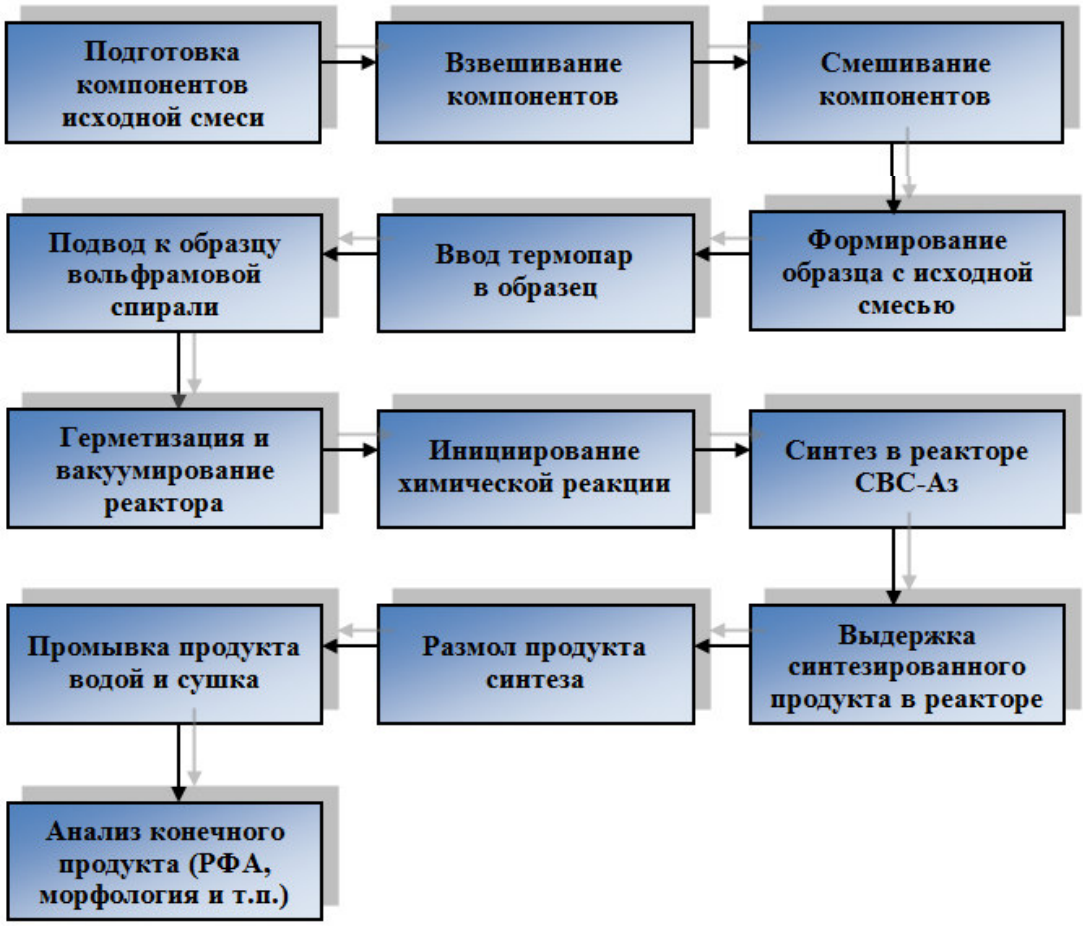


Рисунок 6.1. Технологическая схема получения нитридных композиций на опытно-промышленной установке СВС-Аз

Таблица 6.1 - Нормы времени технологического процесса СВС-Аз нитридных композиций в условиях опытно-промышленного производства

№ п/п	Наименование технологической операции	Продолжительность операции, мин.
1.	Смешивание компонентов исходной шихты	20
2.	Подготовка образца и сборка реактора (размещение вольфрам-рениевых термопар, вольфрамовой спирали)	10
3.	Подготовка реактора к синтезу (вакуумирование, промывка азотом, повторное вакуумирование, заполнение азотом до необходимого значения рабочего давления)	5
4.	Синтез продукта в реакторе	5
5.	Охлаждение реактора и остывание готового продукта в реакторе	20
6.	Разгрузка реактора (извлечение продукта из реактора и механическая очистка от побочных поверхностных продуктов)	10
7.	Промывка синтезируемого продукта от побочных продуктов	15
8.	Сушка готового продукта	60
	Итого:	2 часа 25 минут

6.2. Отходы азидной технологии СВС и их утилизация

В последнее время вопросам обеспечения чистоты окружающей среды во всем мире уделяется повышенное внимание и экология становится важным фактором человеческой деятельности. СВС-процесс принято считать экологически чистым. Это, действительно, так, потому что он образует полностью конденсированные (твердые) продукты. Но есть нюансы [16].

В процессе СВС происходит выделение газообразных примесей из исходных компонентов шихты, которые обусловлены недостаточной их чистотой и содержат летучие примеси, которые при горении испаряются или вступают с другими реагентами в побочные реакции.

В результате синтеза СВС-Аз основным источником загрязнения атмосферы является выброс побочных продуктов химических реакций, которые представляют собой газообразный азот, содержащий пары NaF, разогретый до температуры 1500 °С. Газообразные побочные продукты реакций СВС-Аз (хлориды, фториды, водород, азот, аммиак) способны частично выносить с собой в процессе горения из образца, как компоненты исходной смеси, так и продукты синтеза, находящиеся в газообразном или взвешенном состоянии. Конденсируясь на любой внутренней поверхности реактора (стенки, дно и крышка ректора, предметный столик и т.д.) они образуют смесь побочных продуктов синтеза с частицами конечного продукта и исходной смеси, вылетевшими в процессе синтеза из горящей шихты (рисунок 6.2). Эту смесь и считают отходами технологии СВС-Аз.

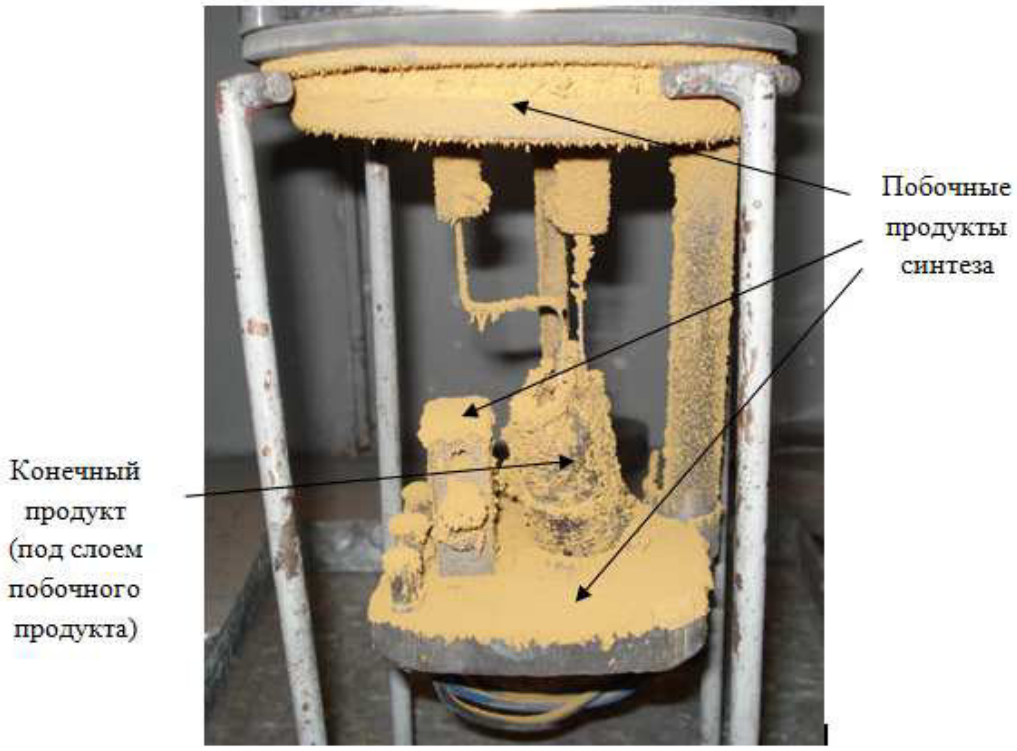


Рисунок 6.2. Расположение отходов синтеза нитридных композиций в лабораторном реакторе СВС-Аз

Отходы азидной технологии СВС, образующиеся в процессе синтеза на всех внутренних частях реактора внешне напоминают очень мелкий порошок – пудру. Цвет отходов технологии СВС-Аз может быть любой. Все зависит от того из каких исходных компонентов состояла реакционная шихта для получения нитридной композиции.

Чтобы установить из чего состоят отходы технологии СВС-Аз, осаждаемые на внутренних частях реактора, были проведены исследования на растровом электронном микроскопе для определения морфологии и размера частиц и дифрактометре для определения фазового состава продукта-отхода. Результаты исследований отходов синтеза системы «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3» представлены на рисунках 6.3 и 6.4.

Отходы, взятые с поверхности стенок реактора и предметного столика, представляют собой равноосные ультрадисперсные частицы фторида натрия NaF со средним размером 80-130 нм [482].

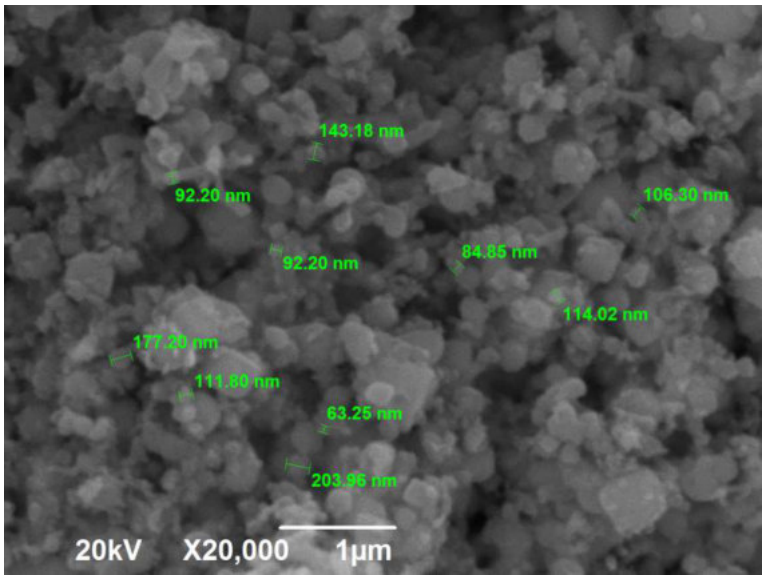


Рисунок 6.3. Морфология частиц отходов синтеза системы «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3»

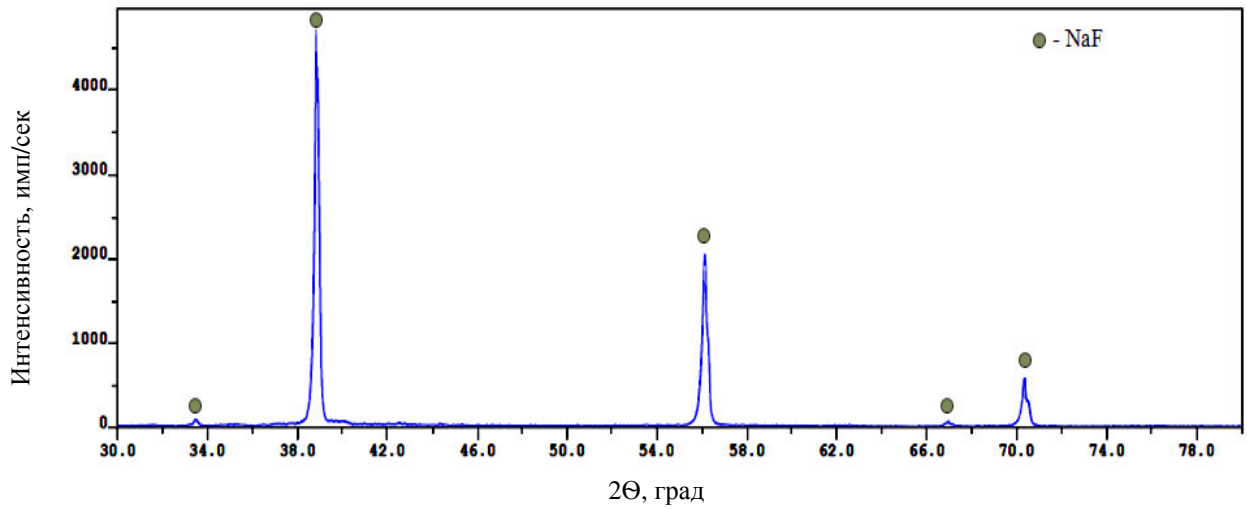


Рисунок 6.4. Дифрактограмма отходов синтеза системы «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3»

После операции водной промывки отходы полностью исчезают, так как фторид натрия растворяется в воде.

Для предотвращения попадания отходов в окружающую атмосферу используют систему фильтров, находящуюся в рабочем пространстве опытно-промышленного реактора. Фильтры также позволяют защитить технологическое оборудование от засорения и преждевременного выхода из строя. Описание фильтров приведено в работах [83, 103, 482].

На рисунке 6.5. показана последовательность расположения фильтров в реакторе опытно-промышленного типа.

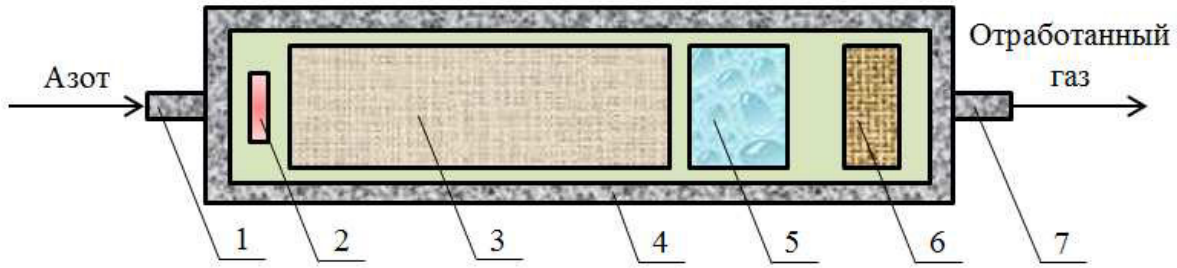


Рисунок 6.5. Схема расположения фильтров в реакторе опытно-промышленного типа:
1 - штуцер ввода газа М14×1; 2 - воспламенительная система;
3 – смесь исходных компонентов (шихта); 4 - корпус реактора;
5 - основной шаровой фильтр; 6 - дополнительный сетчатый фильтр;
7 – вентиль сброса отработанных газов М39×2

На разных фильтрах задерживается различное количество фторидов. На основном шаровом фильтре (5) задерживается 15-20 % фторидов, на дополнительном сетчатом фильтре (6) - 30-40 % фторидов. Шток вентиля сброса газов задерживает 1-2 % фторидов, а трубопроводная система выброса газов задерживает 2-3 % фторидов.

Основной шаровой фильтр предназначен для фильтрации отработанных газов и газообразных побочных продуктов реакций. Схема основного шарового фильтра показана на рисунке 6.6. Шаровой фильтр изготовлен в один размер с диаметром внутренней поверхности стенок реактора (4). Он состоит из двух дисков (фланцев) (1) с отверстиями диаметром 6 мм по всей поверхности, полого цилиндра (5) и шаров (7) из стали 12Х18Н10Т или ШХ15 диаметром 30 мм, заполняющих внутреннюю полость цилиндра. Диаметр отверстий в шаровом фильтре и диаметр шаров подбираются с таким расчетом, чтобы шары, при их свободном засыпании в фильтр, не закупоривали отверстия в цилиндре, верхнем и нижнем диске (фланце).

Дополнительный сетчатый фильтр выполняет функцию по задержке частиц механического характера и фильтрации отработанных газов. Схема дополнительного сетчатого фильтра показана на рисунке 6.7. Сетчатый фильтр улавливает порошковые частицы с помощью сеток (4) из стали 12Х18Н10Т с размером ячейки 2×2 мм, размещенных между стойками (5) и закрепленными сверху и снизу дисками (фланцами) (1) с отверстиями диаметром 6 мм. Фильтр

устанавливается после основного шарового фильтра, непосредственно перед вентилем сброса давления.

После синтеза нитридных композиций во время сброса давления из реактора, прохождения через шаровой и сетчатый фильтры побочные продукты реакции, находящиеся в газообразном состоянии, могут конденсироваться на седле и штоке вентиля сброса. Поэтому эти элементы вентиля должны очищаться не реже чем один раз в полгода [83].

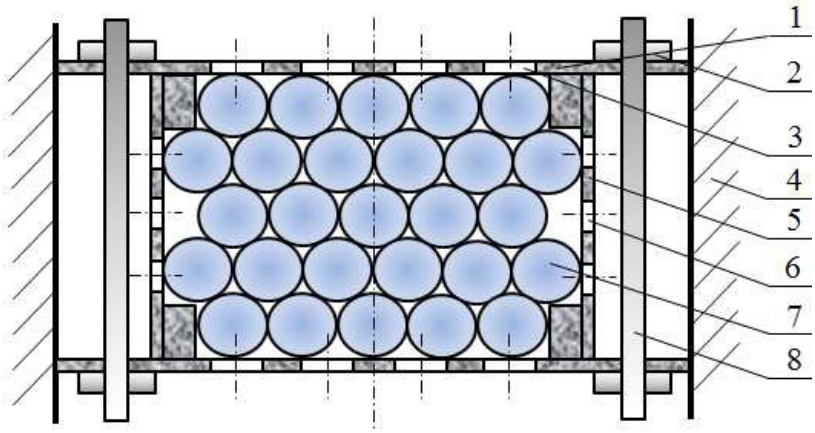


Рисунок 6.6. Схема основного шарового фильтра: 1 – диск (фланец); 2 - гайка; 3 - отверстия диаметром 12 мм; 4 - стенка реактора; 5 - полый цилиндр; 6 - отверстия диаметром 12 мм; 7 - шары ШХ-15 диаметром 15 мм; 8 - стойка

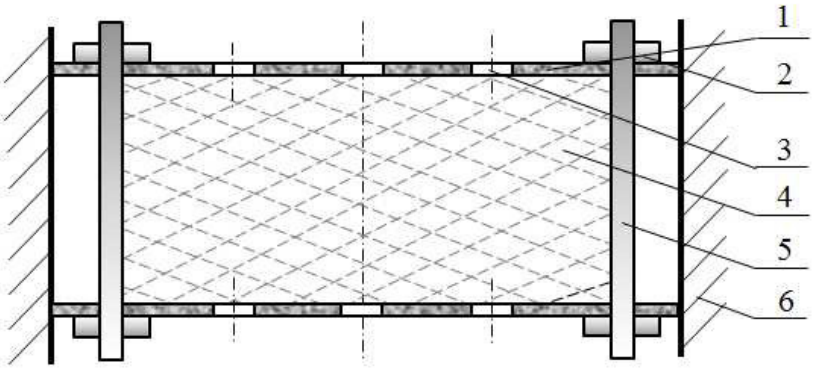


Рисунок 6.7. Схема дополнительного сетчатого фильтра: 1 - основной диск (фланец); 2 - гайка; 3 - отверстия диаметром 6 мм; 4 - набор сеток; 5 - стойка; 6 - стенка реактора

Трубопровод сброса давления имея длину не менее 10-15 метров и естественный теплоотвод, участвует в более глубокой очистке отработанных газов, так как в нем происходит конденсация порошковых частиц.

Выводы

1. Рекомендована технологическая схема процесса получения порошков чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом (Na_3AlF_6 и Si) в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si в условиях опытно-промышленного производства из систем «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) –

галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» по азидной технологии СВС.

2. Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошков чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si. Общая продолжительность цикла составляет 2 часа 25 минут (без учета проведения параллельных операций). Опытно-промышленная установка позволяет получать микро- и наноразмерный порошок нитридной композиции до 0,5 кг ежедневно, с учетом работы только одного реактора. Это позволяет проводить два синтеза при односменной работе.

3. Рассмотрены отходы азидной технологии СВС и их утилизация.

4. Технологический процесс получения микро- и наноразмерного порошка чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si внедрен для наработки опытных партий порошков на учебно-опытной базе «Петра Дубрава» в Самарском государственном техническом университете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен литературный обзор, в котором рассмотрены наиболее перспективные способы получения композиций нитридных порошков и нанопорошков Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN. Установлено, что перечисленные способы получения нитридных композиций не позволяют синтезировать нанопорошки нитридных композиций одновременно с высоким выходом готового продукта, высокой степени чистоты и при сохранении высокой производительности процесса. Поэтому был выбран и описан метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как основной способ получения наноразмерных порошков нитридных композиций, на котором базируются исследования настоящей работы.

2. Показано, что нанопорошковые композиции Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN получают как *ex-siTu* механическим смешиванием готовых нанопорошков Si_3N_4, TiN, AlN, BN, так и *in-siTu* образованием наночастиц Si_3N_4, TiN, AlN, BN за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси, которыми являются галоидные соли, в состав которых входят азотируемые элементы. Для решения задачи получения наноразмерных порошков нитридных композиций по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта, как азидная технология СВС. Этот метод позволяет синтезировать микро- и нанопорошковые композиты Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN с использованием в качестве азотирующего реагента порошка NaN_3 и порошков прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов Si, Ti, B, Al, вместо порошков чистых элементов Si, Ti, B, Al в составе компонентов исходных шихт. По азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза возможно получать композитные порошки, обладающие требуемыми и нужными свойствами, всего в одну стадию, без операции смешивания отдельно полученных порошков нитридов. Использование комплексной галоидной соли азотируемого элемента позволяет получать конечный продукт в виде наноразмерного (менее 100 нм) и ультрадисперсного (100-500 нм) порошка нитрида этого элемента, а если необходимо, то и композиций нитридов.

3. Определены методики проведения синтеза, измерения температур и скоростей горения и методики изучения конечных синтезированных микро- и наноразмерных нитридных композиций. Осуществлен подбор приборов и оборудования для синтеза и исследования конечных порошковых нитридных композиций. Составлены уравнения химических реакций для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций в режиме СВС-Аз из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия». Определена номенклатура исходного сырья и произведен расчет содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN.

4. Проведены термодинамические расчеты выбранных систем СВС-Аз с целью выявления теоретической возможности их горения. Результаты проведенных термодинамических расчетов показали, что все исследованные системы СВС-Аз способны к самостоятельному реагированию и синтезу соединений с азотом - нитридов. Адиабатические температуры горения и энтальпии (экзотермических) реакций достаточны для образования целевых продуктов - нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN. Установлено, что увеличение количества одного из компонентов системы – галоидной соли, по отношению к другим компонентам систем «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» ведет к увеличению энтальпии реакций, а увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» не оказывает влияние на энтальпию реакции. В этом случае энтальпия реакции постоянна и ее значение ниже, чем в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия».

5. При проведении термодинамических расчетов было замечено, что изменение количества галоидной соли в системах «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» мало влияет на адиабатическую температуру горения, изменяясь на 100-200 К. А увеличение количества азотируемого элемента Si, Ti, Al, B в системах «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» приводит к значительному повышению адиабатических температур горения на 400 К и более. Адиабатические температуры синтеза исследуемых систем находятся в пределах 1100-3300 К. Это говорит о том, что при проведении экспериментов в исследованных системах будут происходить реакции разложения, взаимодействия и азотирования исходных и промежуточных компонентов и образования конечного продукта - нитридных композиций. Исключение составляет система «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3», у которой при увеличении галоидной соли $NaBF_4$ в системе по результатам термодинамического расчета адиабатическая температура падает до комнатной - 298 К.

6. Изучены процессы горения азидных систем СВС и синтеза микро- и нанопорошковых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN из систем «азотируемый элемент – галогенид азотируемого элемента – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов – азид натрия». Исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системах на температуру и скорость горения, кислотно-щелочной баланс. Установлено, что практически во всех исследуемых системах после синтеза образуется хотя бы один нитрид и чистые элементы (металлы) или побочный промежуточный продукт (галогенид), не успевший прореагировать в процессе синтеза. Это говорит о том, что температуры горения СВС-шихт, даже если они были ниже температур образования нитридов Si_3N_4, AlN, TiN, BN по классическим технологиям получения, были достаточны для прохождения реакций азотирования и образования в процессе горения СВС-шихт порошковых нитридов. Исключение составляют системы «Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3», «2Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+18NaN_3»,

«Na_3AlF_6+6Na_2SiF_6+27NaN_3», «Na_3AlF_6+ 9Na_2SiF_6+39NaN_3», «Na_3AlF_6+12Na_2SiF_6+51NaN_3», «Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3», «2Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3», «Al+6$(NH_4)_2SiF_6$+36NaN_3», «Al+9$(NH_4)_2SiF_6$+ 54NaN_3», «Al+12$(NH_4)_2SiF_6$+72NaN_3», «Na_3AlF_6+2KBF_4+9NaN_3», «Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3», «Na_3AlF_6+4KBF_4+15NaN_3», «3AlF_3+Ti+9NaN_3», «4AlF_3+Ti+12NaN_3», где конечный продукт состоит из чистых металлических элементных порошков и побочных непрореагированных продуктов – галогенидов, а так же системы «Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3», «Na_3AlF_6+2Ti+3NaN_3», «Na_3AlF_6+3Ti+3NaN_3», «Na_3AlF_6+4Ti+3NaN_3», в которых не удалось инициировать реакцию горения.

7. Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найдены рациональные системы для синтеза чистых микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, без побочных продуктов, в режиме СВС с использованием галоидных солей, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Ti и B. Установлено, что в рациональной системе «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3» был синтезирован наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-TiN, состоящий из равноосных частиц нитрида титана TiN (28 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (11 %) с поперечным размером 100-120 нм и столбчатых кристаллов β-Si_3N_4 (61 %) с поперечным размером 200-300 нм.

В рациональной системе «KBF_4+9Si+3NaN_3» был синтезирован микронный композитный порошок Si_3N_4-BN, состоящий из волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (20 %) с поперечным размером 200-300 нм, волокон нитрида кремния β-Si_3N_4 (76 %) с поперечным размером 400-500 нм и нитрида бора BN (4 %) с размером равноосных частиц 250-300 нм.

Композицию TiN-BN без примесей удалось получить в двух системах «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» и «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3». В рациональной системе «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» был синтезирован микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (73 %) с размером 150-200 нм и сферических частиц BN (27 %) с размером 250-300 нм. В рациональной системе «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» был синтезирован наноструктурный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN (88 %) и BN (12 %) с размером 170-200 нм.

8. Исследован фазовый (качественный) и количественный состав, размеры и морфология синтезированного конечного продукта. Найдены рациональные системы для синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-AlN, AlN-BN, AlN-TiN с небольшим количеством побочных соединений в своем составе – галоидной соли алюминия Na_3AlF_6 и в случае получения композиции Si_3N_4-AlN в конечном продукте присутствует еще и элементный кремний, в режиме СВС с использованием галоидных солей, являющихся прекурсорами азотируемых элементов Ti, Al, B. Установлено, что в рациональной системе «3AlF_3+3Si+9NaN_3» был синтезирован наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (35 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида

кремния α-Si_3N_4 (33 %) с поперечным размером 130-170 нм и побочных продуктов Na_3AlF_6 (14 %) и Si (18 %) с размером равноосных частиц 100-120 нм.

В рациональной системе «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3» был синтезирован наноструктурный композитный порошок AlN-BN-Na_3AlF_6, состоящий из пластинчатых частиц нитрида алюминия AlN (85 %) с поперечным размером 70-100 нм, равноосных частиц нитрида бора BN (6 %) с размером 70-100 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (9 %) с размером равноосных частиц 70-100 нм.

В рациональной системе «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» был синтезирован наноструктурный композитный порошок AlN-TiN-Na_3AlF_6, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (36 %) с размером 100-150 нм, равноосных частиц нитрида титана TiN (45 %) с размером 200-250 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (19 %) с размером равноосных частиц 200-250 нм.

8. Построена химическая стадийность получения чистых микро- и наноразмерных нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN без побочных продуктов из рациональных систем «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3», «KBF_4+9Si+3NaN_3», «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3», «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» и нитридных композиций Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, содержащих в своем составе побочный продукт из рациональных систем «3AlF_3+3Si+9NaN_3», «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3», «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3» в режиме СВС-Аз. Для установления химической стадийности была проведена остановка фронта горения с помощью закалки. Установлено, что образование нитридов Si_3N_4, TiN, AlN, BN, может происходить как из чистых азотируемых элементов Si, Ti, Al, B, содержащихся изначально в реакционной шихте, в качестве одного из компонентов, так и из галоидных солей, в состав которых входят эти азотируемые элементы.

9. Исследовано структурообразование нитридных композиций. Установлено, что после сгорания в волне СВС исходных рациональных систем конечный продукт представлял собой уже наноструктурный композитный порошок, состоящий из субмикрокристаллических равноосных, сферических, пластинчатых и волокнистых частиц среднего размера 150-250 нм с отдельными наночастицами средний размер которых мог составлять 70-100 нм или микрочастицами - 400-500 нм. Это говорит о том, что конечный порошковый продукт, представляющий собой смесь двух нитридов Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридов и побочных продуктов AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, образуется в газовой фазе через субфториды азотируемых элементов SiF_4, TiF_4, AlF_4 и фториды AlF_3, KBF_4, NH_4BF_4, $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6 разлагающиеся в процессе синтеза с образованием активных элементов Si, Al, B и Ti без оксидной пленки.

10. Созданы наглядные модели химической стадийности получения нитридных композиций и схемы структурообразования и изменения морфологии исходных компонентов рациональных систем «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3», «3AlF_3+3Si+9NaN_3», «KBF_4+9Si+3NaN_3», «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3», «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3», «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» и «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» в режиме СВС-Аз.

11. Рекомендована технологическая схема процесса получения микро- и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6 в условиях опытно-промышленного производства из систем «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» по азидной технологии СВС. Технологический процесс получения микро- и наноразмерного порошка чистых нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом в своем составе AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si внедрен для наработки опытных партий порошков на учебно-опытной базе «Петра Дубрава» в Самарском государственном техническом университете.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды.- М.: Атомиздат, 1975.- 375 с.

2. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов.- Киев: Наукова думка, 1974.- 456 с.

3. Косолапова Т.Я. Карбиды.- М.: Металлургия, 1968.- 299 с.

4. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды.- М.: Атомиздат, 1970.- 304 с.

5. Самсонов Г.В. Нитриды.- Киев: Наукова думка, 1969.- 380 с.

6. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды.- М.: Металлургия, 1969.- 264 с.

7. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов.- М.: Мир, 1974.- 294 с.

8. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды.- М.: Металлургия, 1972.- 303 с.

9. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике.- Киев: Изд-во АН СССР, 1959.- 204 с.

10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сборник научных статей под ред. Е.А. Сычева.- Черноголовка: Территория, 2001.- 432 с.

11. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов.- Киев: Наукова думка, 1978.- 320 с.

12. Самсонов Г.В. Роль образования стабильных конфигураций в формировании свойств химических элементов и соединений // Порошковая металлурги.- № 12, 1966.- С. 49-61.

13. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С., Добровольский А.Г. Опыт производства нитрида кремния и изделий из него. Изготовление изделий методом порошково металлургии.- М.: ЦИТЭИН, 1960.- 16 с.

14. Самсонов Г.В., Лютая М.Д., Гончарук А.Б. Химия и физика нитридов.- Киев: Наукова думка, 1968.- 180 с.

15. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: Открытия СССР // Бюл.изобр.- № 32, 1984.- С. 3.

16. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / Сборник статей под ред. А.Г. Мержанова.- Черноголовка: Территория, 2003.- 368 с.

17. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР.- Т.204.- № 2, 1972.- С. 366-369.

18. Merzhanov A.G. A new class of combustion processes / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // Combust. Sci. and Technol.- Vol. 10.- № 5-6, 1975.- pp. 195-200.

19. Мержанов А.Г. Проблемы горения в химической технологии и металлургии // Успехи химии.- Т.45.- № 5, 1976.- С. 827-848.

20. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов.- Черноголовка: ИСМАН, 1998.- 512 с.

21. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие.- М.: Машиностроение-1, 2007.- 568 с.

22. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов.- М.: Металлургия, 1972.- 160 с.

23. Левинский Ю.В., Кипарисов С.С., Строганов Ю.Д. Кинетика азотирования ниобия // Известия АН СССР. Серия Металлы.- № 1, 1973.- С. 70-73.

24. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов.- М.: Металлургия, 1979.- 199 с.

25. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами.- М.: Металлургия, 1975.- 296 с.

26. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского.- М.: Металлургия, 1987.- 368 с.

27. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии.- Т.74.- № 12, 2005.- С. 1163-1175.

28. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе.- М.: Металлургия, 1984. - 136 с.

29. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.- М.: Металлургия, 1991. - 207 с.

30. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии.- Т.63.- № 5, 1994. - С. 431-448.

31. Бартницкая Т.С. Азотирование кремния в потоке аммиака. Исследование кинетики азотирования порошка кремния // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы.- № 9, 1979.- С. 11-24.

32. Бартницкая Т.С. Азотирование порошков в системе SiO_2-Al_2O_3-C // Порошковая металлургия.- № 9-10, Киев, 2001.- С. 1-7.

33. Бартницкая Т.С. и др. Образование нитрида кремния из оксида кремния в потоке аммиака // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. - Т.18.- № 10, 1982.- С. 1729-1732.

34. Бартницкая Т.С. Образование BN в процессе карботермического восстановления-азотирования // Порошковая металлургия.- № 12, 1990.- С. 55-60.

35. Лютая М.Д., Бартницкая Т.С. Получение нитрида лития // Неорганические материалы.- Т.6.- № 10, 1970.- С. 1753-1756.

36. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства.- Екатеринбург: УрО РАН, 1998.- 199 с.

37. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения.- М.: Металлургия, 1985.- 224 с.

38. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. - М.: Металлургия, 1986.- 928 с.

39. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Спекание тугоплавких соединений.- Киев: Наукова думка, 1980.- 167 с.

40. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы.- Киев: Техника, 1987.- 152 с.

41. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М. , Верщагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридсодержащих керамических материалов.- Новосибирск: Наука, 2012.- 260 с.

42. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы.- М: Бином, 2008.- 365 с.

43. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию.- М: Бином, 2008.- 134 с.

44. Алымов М.И. Порошковая технология нанокристаллических материалов.- М: Наука, 2007.- 168 с.

45. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Примеры регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов «Цветная металлургия».- № 5.- 2006.- С.9-22.

46. Amosov, A.P., Borovinskaya, I.P., Merzhanov, A.G., and Sytchev, A.E. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: from monocrystallites to nanoparticles // Int. J. SHS.- Vol. 14.- № 1, 2005.- pp. 165-186.

47. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.- М.: Комкнига, 2006.- 592 с.

48. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология.- М.: Академкнига, 2006.- 325 с.

49. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов.- М.: Академкнига, 2006.- 309 с.

50. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.- М.: Академия, 2005.- 192 с.

51. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие.- М.: КДУ, 2006.- 336 с.

52. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема.- М.: Академкнига, 2004.- 208 с.

53. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.: Физматлит, 2007.- 416 с.

54. Физико-химия ультрадисперсных систем / отв. ред. Тананаев И.В.- М.: Наука, 1987.- 248 с.

55. Хорошавин Л.Б., Бекетов Д.А., Бекетов А.Р. Физико-химические характеристики композиционных материалов на основе нитрида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика.- № 2, 2002.- С. 5-8.

56. Mroz T.J. Aluminum nitride // Am. Ceramic Society Bull. - 1991. - Vol. 70.- № 5.- pp. 849-850.

57. Викулин В.В. Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности // Перспективные материалы.- № 5, 2006.- С. 14-19.

58. Шаталин А.С., Ромашин А.Г. Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей // Перспективные материалы.- № 4, Ч.1, 2001.- С. 5-16.

59. Rudolph S. Boron nitride // Am. Ceramic Society Bull. - 1994. - Vol. 73.- № 6.- pp. 89-90.

60. Peteves Stathis D. Joining Nitride Ceramics // Ceramics International. - 1996.- Vol. 22.- pp. 527-533.

61. Basu B. and Balani K. Advanced structural ceramics, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.- 502 p.

62. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – Noyes, Westwood, NJ: William Andrew. Publication, 1996.- 343 p.

63. Zhang G.-J., Yang J.-F., Ando M. and Ohji T. Nonoxide–boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties // J. Europ. Ceram. Soc.- Vol. 22.- № 14-15, 2002.- pp. 2551-2554.

64. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials.- Vol. 5.- № 2, 2015.- pp. 656-696.

65. Kondratieva L.A., Kerson, I.A., Illarionov A.Yu., Amosov A.P. and Bichurov G.V. Investigation of possibslsty to fabricate Si_3N_4-TiN ceramic nanocomposite powder by azide SHS method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.- Vol. 156 (2016).- pp. 1-6.

66. Shiganova L. (Kondratieva L.), Bichurov G, Kerson I, Novikov V, Amosov A. Study of pobibility of obtaining nanopowder composition of «aluminum nitride- Boron nitride» by azide SHS technology // Key Engineering Materials.- Vol. 684 (2016), 2016.- pp. 379-386.

67. Amosov A, Shiganova L. (Kondratieva L.), Bichurov G, Kerson I. Combustion synthesis of TiN-BN nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron // Modern Applied Sciences.- Vol. 9.- № 3, 2015.- pp. 133-144.

68. Handbook of ceramic hard materials. Edited by R. Riedel. Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

69. Nanomaterials and related products: Catalog & price-list. 1-st edition. (2014). www.plasmachem.com.

70. He W., Zhang B., Zhuang H., Li W. Combustion synthesis of Si_3N_4–TiN composite powders // Ceramics International.- Vol. 30.- Issue 8, 2004.- pp 2211-2214.

71. Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Blugan G., Kuebler J. Combustion synthesis and compaction of Si_3N_4-TiN composite powder // Ceramics International.- Vol. 33.- Issue 3, 2007.- pp. 379-383.

72. Yeh C.L., Chen C.Y. Combustion synthesis of TiN-Ti silicide and TiN-Si_3N_4 composites from Ti–Si_3N_4 powder compacts in Ar and N_2 // Journal of Alloys and Compounds.- Vol. 486.- Issues 12, 2009.- pp. 853-858.

73. Russias J., Cardinal S., Fontaine J., Fantozzi G., Esnouf C., Bienvenu K. Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder: Densification, mechanical characterization and tribological approach // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 23 (4-6), 2005.- pp. 344-349.

74. Russias J., Cardinal S., Esnouf C., Fantozzi G., Bienvenu K. Hot pressed titanium nitride obtained from SHS starting powders: Influence of a pre-sintering heat-treatment of the starting powders on the densification process // Journal of the European Ceramic Society, 27 (1), 2007.- pp. 327-335.

75. Zhang Yu., Wang H., He X., Han J., Du Sh. Fabrication of hexagonal boron nitride based ceramics by combustion synthesis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 11 (1), 2011.- pp. 76-79.

76. Wanbao H., Baolin Z., Hanrui Z., Wenlan L. Combustion synthesis of Si_3N_4-TiN composite powders // Ceramics International, 30 (8), 2004.- pp. 2211-2214.

77. Yeh C.L., Teng G.S. Use of BN as a reactant in combustion synthesis of TiN-TiB_2 composites under nitrogen pressure // Journal of Alloys and Compounds, 417 (1-2), 2006.- pp. 109-115.

78. Zhan L., Shen P., Jin S., Jiang Q. Combustion synthesis of Ti(C, N)-TiB_2 from a Ti-C-BN system // Journal of Alloys and Compounds, 480 (2), 2009.- pp. 315-320.

79. Shen P., Sun W., Zou B., Zhan L., Jiang Q. Al content dependence of reaction behaviors and mechanism in combustion synthesis of TiB_2-AlN-based composites // Chemical Engineering Journal, 150 (1), 2009.- pp. 261-268.

80. Li H., Zheng Y., Han J., Zhou L. Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of h-BN–AlN ceramic composites prepared by combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds, 509 (5), 2011.- pp. 1661-1664.

81. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. М.: Машиностроение, 2012.- 519 с.

82. Бичуров Г.В. Разработка СВС процесса получения порошков Si_3N_4 и Si_3N_4-SiC с применением твердых азотирующих реагентов: автореферат дисс. ... канд. техн. наук.- Минск: БР НПО ПМ, 1990.- 20 с.

83. Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей: дисс. … докт. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2003.- 250 с.

84. Левашев А.Ф. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов переходных металлов IV группы и алюминия с применением неорганических азидов: автореферат дисс. … канд. техн. наук.- Куйбышев, 1983.- 20 с.

85. А.с.№ 658084 (СССР). Способ получения нитридов тугоплавких элементов / Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф., Мержанов А.Г., 1978.

86. А.с.№ 839202 (СССР). Способ получения кубического нитрида тантала / Косолапов В.Т., Ерин В.М., Сушков В.И., Калинов Б.А., 1979.

87. А.с.№ 864818 (СССР). Пиротехнический состав для синтеза карбонитридов тугоплавких элементов / Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Марков Ю.М., Пыжов А.М., Косяков А.С., 1980.

88. А.с.№ 738242 (СССР). Способ получения карбонитридов / Косолапов В.Т. и др., 1978.

89. Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф., Марков Ю.М. Синтез нитридов алюминия, титана, циркония и гафния в режиме горения // Тезисы докладов 2-й всесоюзной конференции по технологии горения.- Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978.- С. 129-130.

90. Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Бичуров Г.В., Марков Ю.М. Синтез тугоплавких нитридов в режиме горения с применением твердых азотирующих реагентов / Тугоплавкие нитриды.- Киев: Наукова думка, 1983.- С. 27-30.

91. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Макаренко А.Г., Марков Ю.М. Порошки керамические СВС-Аз: Справочник «Научно-технические разработки в области СВС».- Черноголовка: ИСМАН, 1999.-С. 85-86.

92. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Макаренко А.Г., Марков Ю.М. Технология СВС-Аз: Справочник «Научно-технические разработки в области СВС».- Черноголовка: ИСМАН, 1999.-С. 140-142.

93. Космачева Н.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций на основе нитридов кремния, алюминия бора с применением азида натрия и галоидных солей: дисс. ... канд. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2004.- 248 с.

94. Gromov A. A., Chukhlomina L. N. Nitride Ceramics.- 2015.- pp. 358.

95. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A. and Kerson, I.A. Nitride Nanopowders byAzide SHS Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis».- Vol. 26.- № 1, 2017, pp. 11-21.

96. А.с. №255221 (СССР). Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.- Заявл. 1967.- № 1170735, опубл. БИ.- № 10.- 1971.

97. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР.- Т.204.- № 2, 1972.- С. 366-369.

98. Процессы горения в химической технологии и металлургии // под ред. А.Г.Мержанова.- Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975.- 290 с.

99. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // ВХО.- Т.XXIV.- № 3, 1979.- С. 223-227.

100. Мержанов А.Г. СВС-процесс: Теория и практика горения // Препринт.- Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.- 32 с.

101. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Состояние и перспективы: Обзор составлен на основе отчетов из фондов ВНТИЦентра и публикаций за 1971-1986 гг. / Мержанов А.Г., Каширенинов О.Е.- Инв. № 02880004530.- М.: ВНТИЦ.- вып.20.- 1987.- 115 с.

102. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение: Монография.- Черноголовка: ИСМАН, 2000.- 240 с.

103. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография.- М.: Машиностроение-1, 2007.- 526 с.

104. Якашева О.Н., Пакшина М.В. Прогнозные оценки отраслевой структуры рынка нанопорошков // Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва.- №3 (24).- Саранск, 2014.- С. 1-13.

105. http://dspace.oneu.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/1381/1/....pdf - Книга «Нанотехнология - физика, перспективы развития рынка

106. http://nanodigest.ru/content/view/574/39 - статья «Рынок нанотехнологий в России»

107. Uyeda R. Studies of ultrafine particles in Japan: Crystallography. Methods of preparation and technological applications // Progr. Mater. Sci. - 35.- № 1, 1991.- pp.1-92.

108. Andrievski R.A. Compaction and sintering of ultrafine powders // Int. J. Powder Metall.- 30.- № 1, 1994.- pp. 59-66.

109. Groza J. R., Curtis J.D., Kramar M. Field-assisted sintering of nanjcrystalline titanium nitride // J. Am. Cer. Soc.- 83.- № 5, 2000.- pp. 1281-283.

110. Андриевкий Р.А. Направления современных исследований в области наночастиц // Порошковая металлургия.- № 11/12, 2003.- С. 96-101.

111. Penilla E., Wang J. Pressure and temperature effects on stoichiometry and microstructure of nitrogen-rich TiN thin films synthesized via reactive magnetron DC-sputtering // J. Nanomaterials.- 2008. - Article ID 267161 (9 h.).

112. Jeyachandran Y.I., Venkatachalam S., Karunagaran B. et al. Bacterial adhesion studies on titanium, titanium nitride and modified hydroxyapatite thin films // Mater. Sci. Eng.- 27.- № 1, 2007.- pp. 35-41.

113. Кайдаш О.Н. Особенности структурных превращений при спекании нанодисперсного монофазного порошка нитрида титана плазмохимического синтеза // Сверхтвердые материалы.- № 4, 2010.- С.17-35.

114. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника.- Томск: Изд-во НТЛ, 2009.- 192 с.

115. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α-Si_3N_4 synthesis in a commercial SHS reactor // Int. J. SHS.- Vol. 9.- № 2, 2000. pp. 171-191.

116. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. SHS of α-Si_3N_4 from fine Si powders in the presence of blowing agents // Int. J. SHS.- Vol. 20.- № 3, 2011. pp. 156-160.

117. Chukhlomina L. N., Ivanov Yu. F., Maksimov Yu. M., Akhunova Z. S., Krivosheeva E.N. Preparation of submicron silicon nitride powders via self-propagating high-temperature synthesis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Vol. 46.- Issue 1, 2007.- pp. 8-11.

118. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining // Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications. Edited by A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.- pp. 229-263.

119. Wang Q., Liu G., Yang J., Chen Y., Li J. Preheating-assisted combustion synthesis of β-Si_3N_4 powders at low N_2 pressure // Mater. Res. Bull.- Vol. 48.- Issue 3, 2013.- pp. 1321-1323.

120. Yang J., Han L., Chen Y., Liu G., Lin Z., Li J. Effects of pelletization of reactants and diluents on the combustion synthesis of Si_3N_4 powder // J. Alloys Compd.- Vol. 511.- Issue 1, 2012.- pp. 81-84.

121. Cui W., Zhu Y., Ge Y., Kang F., Yuan X., Chen K. Effects of nitrogen pressure and diluent content on the morphology of gel-cast-foam-assisted combustion

synthesis of elongated β-Si_3N_4 particles // Ceram. Int.- Vol. 40.- Issue 8. Part A, 2014.- pp. 12553-12560.

122. Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications. Edited by A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

123. Basu B., Kalin M. Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

124. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials.- Vol. 5.- №. 2, 2015.- pp. 656-696.

125. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P., Chevykalova L.A., Kelina I. Ya. Combustion synthesis of α-Si_3N_4-(MgO, Y_2O_3) composites // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Vol. 46.- №1-2, 2007.- pp. 8-12.

126. Zhao Y.S., Yang Y., Li J.T., Borovinskaya I.P., Smirnov K.L. Combustion synthesis and tribological properties of SiAlON-based ceramic composites // Int. J. SHS.- Vol. 19.- № 3, 2010.- pp. 172-177.

127. Smirnov K.L. Combustion synthesis of hetero-modulus SiAlON-BN composites // Int. J. SHS.- Vol. 24.- № 4, 2015.- pp. 220-226.

128. Амелькович Ю.А., Годымчук А.Ю., Ильин А.П. Закономерности взаимодействия нанопорошков меди и алюминия с неорганическими оксидами // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Материалы VII Всероссийской конференции Москва: МИФИ, 2006.- С. 153-156.

129. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // Физика горения и взрыва.- Т.36.- № 2, 2000.- С. 56-59.

130. Амелькович Ю.А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: дисс. ... канд. техн. наук.- Томск, 2008.- 230 с.

131. Назаренко О.Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: дисс. ... докт. техн. наук.- Томск, 2006.- 273 с.

132. Moya J.S., Iglesias J.E., Limpo J. Escrina J.A., Makhonin N.S. and Rodriguez M.A. Single crystal A1N fibers obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Acta mater.- Vol. 45.- № 8, 1997.- pp. 3089-3094.

133. Патент RU 2500653 C1. Способ получения нанодисперсной шихты для изготовления нитридной керамики / Ильин А.П., Титонов Д.В.- 2012.

134. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва.- Т.37.- № 4, 2001.- С. 58-62.

135. Kim K. Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge // J. Crystal Growth.- Vol. 283.- 2005.- pp. 540-546.

136. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Шоломова А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида алюминия из смеси порошков Na_3AlF_6 + NaN_3+ nAl // Неорганическая химия, Т.61.- № 10, 2016.- С. 1282-1291.

137. Amosov A.P., Titova Yu.V., Maidan D.A., Sholomova A.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of an Aluminum Nitride Nanopowder from a Na_3AlF_6 + NaN_3+ nAl Powder Mixture // Russian Journal of Inorganic Chemistry.- Vol. 61.- № 10, 2006.- pp. 1225-1234.

138. Шоломова А.В., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Болоцкая А.В. Получение нанокомпозита Al-AlN на основе нанопорошка нитрида алюминия марки СВС-Аз // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- № 4 (52), 2016.- С.163-169.

139. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. - Noyes, Westwood, NJ: William Andrew. Publ., 1996. - 343 p.

140. Penilla E., Wang J. Pressure and temperature effects on stoichiometry and microstructure of nitrogen-rich TiN thin films synthesized via reactive magnetron DC-sputtering // J. Nanomaterials. - 2008. - Article ID 267161 (9 p.),

141. Jeyachandran Y.L., Venkatachalam S., Karunagaran B. et al. Bacterial adhesion studies on titanium, titanium nitride and modified hydroxyapatite thin films // Mater. Sci. Eng. - 27.- № 1, 2007.- pp. 35-41.

142. Chung K.H., Liu G.T., Duh J.G., Wang J.H. Biocompatibility of a titanium-aluminum nitride film coating on a dental alloy // Surf. Coat. Technol. - 2004.- pp. 745-749.

143. Titanium nitride gives surgeons more options // Medicine & Helth., United Kingdom, November 2004. - http://www.allbusiness.com/3471137-1.html

144. Nakayama T., Wake H., Ozawa K. Kodama H. Use of a titanium nitride for electrochemical inactivation of marine bacteria // Environ. Sci. Technol.- 32.- № 6, 1998.- pp. 798-801.

145. Niyomsoan S., Grant W., Olson D. L., Mishra B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films // Thin Solid Films.- 415.- № 1-2, 2002.- pp. 187-194.

146. Cyster L.A., Grant D.M., Parker K.G., Parker T.L. The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal cells // Biomolecular Engineering. - 19.- № 2-6, 2002.- pp. 171-175.

147. Suni I., Mäenpää M., Nicolet M. A., Luomajärvi M. Thermal stability of hafnium and titanium nitride diffusion barriers in multilayer contacts to silicon // J. Electrochem. Soc.- 130.- № 5, 1983.- pp. 1215-1218.

148. Кайдаш О.Н., Кузенкова М.А., Маринич М.А., Манжелеев И.В. Исследование коррозионной стойкости керметов на основе нитрида титана // Порошковая металлургия.- № 1, 1991.- С. 77-81.

149. Groza J.R., Curtis J.D., Kramär M. Field-assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride // J. Am. Cer. Soc.- 83.- № 5, 2000.- pp. 1281-1283.

150. Yamamoto R., Murakami S., Matuyama K. High-temparature, mechanical properties of hotpressed TiN with fine graine size // J. Mater. Sci.- 33, 1998.- pp. 2047-2052.

151. Згалат-Лозинский О.Б., Буланов В.Н., Тимофеева И.И. и др. Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений. II. Неизотермическое

спекание нанокристаллических порошков нитрида титана // Порошковая металлургия.- № 11/12, 2001.- С. 40-50.

152. Castro D. T., Ying J. Y. Sinthesis and sintering of nanocrystalline titanium nitride // Nanostuct. Mater.- 9.- 1997.- pp. 67-70.

153. Грабис Я.П., Миллер Г.Н., Хейдемане М.Г., Тенас А.В. Образование нитридов переходных металлов в высокотемпературном потоке азота // Доклады II Всесоюзного симпозиума по плазмохимии.- Рига: Зинатне, 1975.- С. 164-167.

154. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочник / под ред. Р.А. Андриевского, И.И. Спивака.- Челябинск: Металлургия, 1989.- 368 с.

155. Маргиев Б.Г., Чедия З.В., Гачечиладзе А.А., Чхартишвили, Купрейшвили И.Л., Микеладзе А.Г., Губуния Д.Л., Цагарейшвили О.А. Получение нанокристаллического нитрида бора химическим синтезом // сборник конференций.- Грузия. 2012.- С. 207.

156. Покропивный В.В., Смоляр А.С., Овсянников Л.И., Покропивный А.В., Куц В.А., Ляшенко В.И., Нестеренко Ю.В. Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора // Физика твердого тела.- Т.55. вып.4, 2013.- С. 806-812.

157. Курдюмов А.В., Бритун В.Ф. Турбостратный нитрид бора: особенности структуры и фазовых превращений // Наноструктурное материаловедение.- № 1, 2010.- С. 3-8.

158. Matveev A.T., Firestein K.L., Steinman A.E., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D. Synthesis of boron nitride nanostructures from borates of alkali and alkaline earth metals // Journal of Materials Chemistry A.- Vol. 3.- Issue 41, 2015.- pp. 20749-20757.

159. Zhao H., Song J., Song X., Yan Z., Zeng H. Ag/white graphene foam for catalytic oxidation of methanol with high efficiency and stability // Journal of Materials Chemistry A.- Vol. 3.- Issue 12, 2015.- pp. 6679-6684.

160. Oku T., Kusunose T., Niihara K., Suganuma K. Chemical synthesis of silver nanoparticles encapsulated in boron nitride nanocages // Journal of Materials Chemistry.- Vol. 10.- Issue 2, 2000.- pp. 255-257.

161. Belonenko M.B., Lebedev N.G. Two-qubit cells made of boron nitride nanotubes for a quantum computer // Technical Physics.- Vol. 54.- Issue 3, 2009.- pp. 338-342.

162. Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Y., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Lebedev O.I., Li X., Gloushankova N.A., Golberg D., Shtansky D.V. Boron Nitride Nanoparticles with a Petal-Like Surface as Anticancer Drug-Delivery Systems // ACS applied materials & interfaces.- Vol. 7.- Issue 31, 2015.- pp. 17217-17225.

163. Golberg D., Bando Y., Tang C.C., Zhi C.Y. Boron nitride nanotubes // Advanced Materials.- Vol. 19.- Issue 18, 2007- pp. 2413-2432.

164. Kim K.S., Kingston C.T., Hrdina A., Jakubinek M.B., Guan J., Plunkett M., Simard B. Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies // ACS nano.- Vol. 8.- Issue 6, 2014.- pp. 6211-6220.

165. Fathalizadeh A., Pham T., Mickelson W., Zettl A. Scaled synthesis of boron nitride nanotubes, nanoribbons, and nanococoons using direct feedstock injection into an extended-pressure, inductively-coupled thermal plasma // Nano letters.- Vol. 14.- Issue 8, 2014.- pp. 4881-4886.

166. Zhi C., Bando Y., Tan C., Golberg D. Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes // Solid state communications.- Vol. 135(1), 2005.- pp. 67-70.

167. Tang C., Bando Y., Sato T., Kurashima K. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes // Chemical Communications.- V.12, 2002.- pp. 1290-1291.

168. Huang Y., Lin J., Tang C., Bando Y., Zhi C., Zhai T., Dierre B., Sekiguchi T., Golberg D. Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm // Nanotechnology.- Vol. 22.- Issue 14, 2011.- pp.145602.

169. Bartnitskaya T.S., Lyashenko V.I., Kurdyumov A.V., Ostrovskaya N.F., Rogovaya I.G. Effect of lithium on structure formation of graphite-like boron nitride with carbothermal synthesis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Vol. 33.- Issue 7-8, 1995.- pp. 335-340.

170. Фаерштейн К.Л. Синтез наноструктур BN и их применение для упрочнения легких металлических матриц на основе Al: дисс. … док. техн. наук.- Москва, 2016.- 137 с.

171. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // Известия вузов Цветная металлургия.- № 1, 2015.- С.68-74.

172. Каталог нанопорошков оксидов, карбидов, нитридов [Электронный ресурс]. http: //plasmotherm.ru/catalog/.

173. Курдюмов А.В., Пикунов М.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов.- 2-е изд., доп. и перераб.- Москва: МИСИС, 1996.- 504 с.

174. Nanomaterials and related products: catalog & price-list, URL: http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General_Catalogue_ Nanomaterials.pdf (accessed: 02.08.2016).

175. Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. Microstructure and electrical properties of Si_3N_4–TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering // Ceramics International.- Vol. 33.- Issue 7, 2007.- pp. 1223-1229.

176. Evdokimov A.A., Sivkov A.A., Gerasimov D. Yu. Obtaining ceramic based on Si_3N_4 and TiN by spark plasma sintering // Glass and Ceramics.- Vol. 72.- Issue 9, 2016. - pp. 381-386.

177. Huang J.L., Nayak P.K. Effect of Nano-TiN on Mechanical Behavior of Si_3N_4 Based Nanocomposites by Spark Plasma Sintering (SPS) // Nanocomposites - New Trends and Developments. Edited by F. Ebrahimi. - Rijeka: InTech, 2012.- pp. 421-436.

178. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized Si_3N_4 // Scripta Materialia. - Vol. 44, 2001.- pp. 1517-1521.

179. Tatami J., Kodama E., Watanabe H., Nakano H., Wakihara T., Komeya K., Meguro T., Azushima A. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si_3N_4 ceramics // Journal of the Ceramic Society of Japan. - Vol. 116.- № 6, 2008.- pp. 749-754.

180. Людвинская Т.А. Влияние исходных компонентов и активизирующих добавок на процесс образования композиционного порошка Si_3N_4-TiN // Материалы Международной конференции «Современное материаловедение: достижения и проблемы».- Киев, 2005. - С. 283.

181. Кубо Ютака, Хара Хисао, Хитати Киндзоку. Электропроводящая керамика: заявкам Япония.- № 1-179761.- 1989.

182. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Synthesis of silicon nitride by a combustion reactor under high nitrogen pressure // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 69.- № 4, 1986.- pp. 60-61.

183. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учеб. пособие.- М.: МИСИС, 2001. - 428 с.

184. Gao L., Li J., Kusunose T., Niihara K. Preparation and properties of TiN–Si_3N_4 composites // Journal of the European Ceramic Society.- Vol. 24.- Issue 2, 2004.- pp. 381-386.

185. Закоржевский В.В., Ковалев И.Д., Баринов Ю.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана // Неорганические материалы.- Т.53.- № 3, 2017.- С.267-275.

186. Урбанович В.С. и др. Рентгенофазовый анализ композитов на основе нитридов кремния и титана, спеченных при высоких давлениях // Перспективные материалы.- № 4, 2006.- С. 44-49.

187. Урбанович В.С. и др. Спекание под высоким давлением керамики на основе нитрида кремния // Тезисы II Всероссийской научной конференции по наноматериалам «НАНО 2007».- Новосибирск, 2007.- С. 248.

188. Урбанович В.С. и др. Структура и свойства нанокомпозитов на основе нитридов кремния и титана, спеченных при высоких давлениях // Тезисы II Всероссийской научной конференции по наноматериалам «НАНО 2007».- Новосибирск, 2007.- С. 249.

189. Шипилло В.Б. и др. Особенности спекания при высоком давлении керамики из нитрида кремния // Неорганические материалы.- Т.33.- № 10, 1997.- С. 1269-1272.

190. Yuan Lu, Jianfeng Yang, Weizhong Lu, Rongzhen Liu, Guanjun Qiao, Chonggao BaoMaterials The mechanical properties of co-continuous Si_3N_4/Al composites manufactured by squeeze casting // Science and Engineering A.- 527 (2010).- pp. 6289–6299.

191. Jingzhong Zhao, Jiqiang Gao, Zhihao Jin Preparation of AlN matrix composites using an infiltration and reaction approach // Materials Chemistry and Physics 97 (2006).- pp. 506-510.

192. Yeh C.L., Liu E.W. Effects of Si_3N_4 addition on formation of aluminum nitride by self-propagating combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds 433 (2007).- pp. 147-153.

193. Xianli Wang, Hongyu Gong, Yujun Zhang, Yurun Feng, Lin Zhang, Yujun Zhao Effect of AlN content on properties of hot-press sintered Sialon ceramics // Ceramics International.- Vol. 41, 2015.- P. 4308-4311

194. Lian Gao, Xihai Jin, Jingguo Li, Yaogang Li, Jing Sun BN/Si_3N_4 nanocomposite with high strength and good machinability // Materials Science and Engineering A. 415 (2006).- pp. 145-148.

195. Чухломина Л.Н. Химически и термически сопряженный синтез композиций на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция // Стекло и керамика.- № 8, 2009.- С. 21-25.

196. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behavior of Si_3N_4-BN ceramic materials for dry sliding applications // Wear.- Vol. 253, 2002.- pp. 1070-1076.

197. Amosov A.P., Shiganova L.A. (Kondratieva L.A.), Bichurov G.V., Kerson I.A. Combustion synthesis of TiN-BN nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron // Modern Applied Science.- Vol. 9.- № 3, 2015.- pp. 133-144.

198. Kuftyrev R.Yu., Belyakov A.V., Kuznetsova I.G. Preparation methods for composite ceramic materials based on AlN–BN (Review), Refractories and Industrial Ceramics, 54 (2) (2013).- pp. 141-148.

199. Kusunose T., Cho M.J., Sekino T., Niihara K. Hot-pressed AlN/BN composite with excellent mechanical and thermal properties, Materials Science Forum, 544-545 (2007).- pp. 761-764.

200. Jin H.-Y., Wang W., Gao J.-Q., Qiao G.-J., Jin Z.-h. Study of machinable AlN/BN ceramic composites, Materials Letters, 60 (2) (2006).- pp. 190-193.

201. Cho W.S., Piao Z.H., Lee K.J., Yoo Y.C., Lee J.H., Cho M.W.,. Hong Y.C, Park K., Hwang W.S. Microstructure and mechanical properties of AlN-hBN based machinable ceramics prepared by pressureless sintering // Journal of the European Ceramic Society, 27 (2–3), 2007.- pp. 1425-1430.

202. Zhang G.-J., Yang J.-F., Ando M., Ohji T. Reaction synthesis of aluminum nitride - boron nitride composites based on the nitridation of aluminum boride // Journal of American Ceramic Society, 85 (12), 2002.- pp. 2938-2944.

203. Куфтырев Р.Ю., Беляков А.В., Кузнецова И.Г. Методы получения композиционных керамических материалов на основе AlN-BN (обзор) // Новые огнеупоры.- №4, 2013.- С. 65-73.

204. Li Y.-L., Zhang J., Zhang J.-X. Fabrication and thermal conductivity of AlN/BN ceramics by spark plasma sintering // Ceramics International, 35 (6), 2009.- pp. 2219-2224.

205. Kusunose T., Sekino T., Ando Y. Contact damage of machinable aluminum nitride / boron nitride nanocomposites // Journal of Ceramic Society of Japan, 116 (6), 2008.- pp. 762-766.

206. Jihong C., Zeng Z., Wu C., Boron nitride - aluminum nitride ceramic composites fabricated by transient plastic phase processing // Journal of American Ceramic Society, 84 (4), 2001.- pp. 887-889.

207. Dou D., Ketchum D.R., Hamilton E.J.M., Florian P.A., Vermillion K.E., Grandinetti P.J., Shore S.G. Reactions of aluminum hydride derivatives with ammonia-borane: a new approach toward AlN/BN materials // Chemistry of Materials, 8, 1996.- pp. 2839-2842.

208. Kusunose T. Fabricaton of boron nitride dispersed nanocomposites by chemical processing and their mechanical properties // Journal of Ceramic Society of Japan, 114 (2) – 2006.- pp. 167-173.

209. Xiao T.D., Gonsalves K.E., Strutt P.R. Synthesis of aluminum nitride / boron nitride composite material // Journal of American Ceramic Society, 76 (4), 1993.- pp. 987-992.

210. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Fedorus V.B., Dubovik T.V., Kotko A.V., Andreeva M.G., Uvarova I.V. Production and properties of AlN-BN composite // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 49 (11-12), 2011.- pp. 670-674.

211. Hobosyan M.A., Khachatryan H.L.,. Kharatyan S.L., Puszynski J.A. Combustion synthesis of ultra fine BN/AlN and BN/B_4C composite powders: role of gasifying compounds // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 15 (2), 2006.- pp. 181-191.

212. Shiganova, L.A. (Kondratieva L.A.), Bichurov G.V., Amosov A.P., Titova Yu.V., Ermoshkin A.A., Bichurova P.G. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium containing salt // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 52 (1), 2011.- pp. 91-95.

213. Kerson I., Shiganova L. (Kondratieva L.) Obtaining powder of nanostructured nitride composition TiN-BN by method of self-propagating high-temperature synthesis from the azide systems «KBF_4-NaN_3-Na_2TiF_6» and «NH_4BF_4-NaN_3-Na_2TiF_6», Applied Mechanics and Materials, 698, 2015.- pp. 507-512.

214. Mashhadi Amini, Manikandan P., Suetsugu R., Tanaka S., Hokamoto K. Synthesis of AlN–TiN nanostructured composite powder by reactive ball milling and subsequent thermal treatment //Journal of Alloys and Compounds. 2010.- pp. 653-660.

215. Shimada Shiro, Yoshimatsu Motoki, Nagai Hideaki, Suzuki Masaaki, Komaki Hisashi. Preparation and properties of TiN and AlN films from alkoxide solution by thermal plasma CVD method // Thin Solid Films, 2000.- pp. 137-145.

216. Lim Ju-Wan, Hoon Lee Seung, Lee Jung-Joong. Preparation and properties of nanoscale multilayered TiN/AlN coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition // Surface & Coatings technology.- 2003.- pp. 460-463.

217. Yao S.H., Kao W.H., Su Y.L., Liu T.H. On the tribology and micro-drilling performance of TiN/AlN nanolayer coatings // Materials Science and Engineering A.- Vol. 386, 2004.- pp. 149-155.

218. Shimada S., Hayashi S. Preparation of monolithic AlN and composite TiN–AlN powders and films from precursors synthesized by electrolysis // Materials Science and Engineering B 122 (2005).- pp. 34-40.

219. Krushinskaya L.A., Makarenko G.N., Uvarova I.V. Producing Nanodispersed Composite Nitride Powders by Nitriding of Precursors // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Vol. 54.- Issue 7, 2015.- pp. 402-409.

220. Kuwahara H., Mazaki N., Takahashi M., Watanabe T., Yang X., Aizawa T. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics // Materials Science and Engineering: A, 319–321, 2001.- pp. 687-691.

221. Xue J.-X., Liu H.-T., Tang Y., Xu C.-M., Zhang G.-J. (2013). Effect of sintering atmosphere on the densification behavior of hot pressed TiN ceramics // Ceramics International.- № 39 (7), 2013.- pp. 8531–8535.

222. Guo-Jun Zhang G.-J., Jian-Feng Yang J.-F., Ando M., Ohji T. Nonoxide–boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties // Journal of the European Ceramic Society.- № 22 (14–15), 2002.- pp. 2551-2554.

223. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behaiour of Si_3N_4-BN ceramic materials for dry sliding applications // Wear.- Vol. 253, 2002.- pp. 1070-1076.

224. Zhang Z., Teng L., Li W. Mechanical properties and microstructures of hot-pressed MgAlON-BN composites // Journal of the European Ceramic Society.- № 27 (1), 2007.- pp. 319-326.

225. Prilliman S.G., Clark S.M., Alivisatos A.P., Karvankova P., Veprek S. Strain and deformation in ultra-hard nanocomposites nc-TiN/a-BN under hydrostatic pressure // Materials Science and Engineering A.- Vol. 437, 2006.- pp. 379-387.

226. Vallaur D., Atias Adrias I.C., Chrysanthou A. TiC-TiB_2 composites: A review of phase relationships, processing and properties // J.Eur.Ceram. Soc.- Vol. 28.- Issue 8, 2008.- pp. 1697-1713.

227. Vallauri D., DeBenedetti B.L., Jaworska, Klimczyk P., Rodrigues M.A. Wear-resistant ceramic and metal-ceramic ultrafine composites fabricated from combustion synthesized metastable powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater.- Vol. 27.- Issue. 6, 2009.- pp. 996-1003.

228. Merzhanov A.G. and Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.- № 17 (4), 2008.- pp. 242-265.

229. Bilyan Ts.S., Manukyan Kh.V., Knarutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Combustion peculiarities in the B-TiN system and synthesis of BN-TiN(TiB_2) composite powders // In First Armenian-Israeli Workshop on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (AIW SHS-2005): Book of Abstracts (26-29 September, 2005). Yerevan, Armenia: Institute of Chemical Physics NAS RA.- 2005.- pp. 9.

230. Bichurov G. The use of halides in SHS azide technology // International journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis.- Vol. 9.- № 2, 2000.- pp. 247-268.

231. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений и материалов: автореферат дисс. ... докт. хим. наук (в форме научного доклада).- Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988.- 63 с.

232. Holt J.B., Munir Z.A. The Fabrication of SiC, Si_3N_4 and AIN by Combustion Synthesis // Ceram. Comp. Engines: Proc. 1st Int. Symp., Hakone, Oct., 17-19, 1983. - L.; N.Y., 1986.- pp. 721-728.

233. Munir Z.A., Holf J.B. Combustion and Plasma Synthesis of High - Temperature Materials // VCH. - N.Y., 1990.- pp. 501.

234. Gatica J., Hlavacek V. Laboratory for ceramic and reaction engineering: A cross - disciplinary approach // Am. Ceram. Soc. Bull.- Vol. 69.- № 8, 1990.- pp. 1311-1318.

235. Dandekar H. et al. Modeling and analysis of filtration combustion for synthesis of transition metal nitrides. // Chem. Engng. Sci.- Vol. 45.- № 8, 1990.- pp. 2499-2504.

236. Agrafiotis C., Puszynski J., Hlavacek V. Experimental study on the synthesis of titanium and tantalum nitrides in self - propagating regime // Combust. Sci. and Tech. - Vol. 76.- № 4-6, 1991.- pp. 187-218.

237. Agrafiotis C., Puszynski J., Hlavacek V. Effect of metal particle morphology on the combustion of refractory metals in nitrogen // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 74.- №11, 1991.- pp. 2912-2917.

238. Rode H., Hlavacek V. An experimental study of titanium powder reactivity in gaseous enviroments // Combust. Sci. and Tech.- Vol. 99.- № 1-3, 1994.- pp. 161-177.

239. Lis J. et al. Densification of combustion - synthesized silicon nitride // Am. Ceram. Soc. Bull.- Vol. 70.- № 2, 1991.- pp. 244-250.

240. Hillinger G., Hlavacek V. High - toughness silicon nitride materials from combustion synthesis // Interceram.- Vol. 43.- №5, 1994.- pp. 333-335.

241. Agrafiotis C. et al. Combustion synthesis of silicon nitride — silicon carbide composites. // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 73.- № 11, 1990.- pp. 3514-3517.

242. Lis J. et al. Dense p-and a/p-SiA10N materials by pressureless sintering of combustion synthesized powders // Am. Ceram. Soc. Bull. -Vol. 70.- № 10, 1991.- pp. 1658-1664.

243. Hilliger G., Hlavacek V. Direct synthesis and sintering of silicon nitride-titanium nitride composite // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 78.- № 2, 1995.- pp. 495-96.

244. Varma A., Lebrat J.-R/ Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Engng. Sci.- № 47, 1992.- pp. 2179-2194.

245. Kudo H., Odawara O. Characteristics of self-propagating reaction in TiN combustion synthesis // Mater. Sci. - № 24, 1989.- pp. 4030.

246. Kume M. et al. New nitriding process using SHS // Int. J. SHS.- Vol. 1.- № 2, 1992.- pp. 265-271.

247. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Combustion synthesis of transition metal nitrides under pressure // Zaityo.- Vol. 37.- № 400, 1987.- pp. 12-16.

248. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Reaction analysis of the combustion synthesis of transition metal nitrides // Sintering 87.- Vol. 1, 1988.- pp. 551-556.

249. Sahara T. et al. Combustion synthesis of NbN powders and their superconducting transition temperatures // J. Soc. Mater. Sci. Jpn.- Vol. 37.- № 412, 1988.- pp. 55-59.

250. Miyamoto Y., Koizumi M., Sakagami H. Manufacture of aluminium nitride powder & sintered aluminium nitride // Jpn. Kokai Tokyo Koho 23 Oct. 1989.- Vol. 8.- № 2, 1999.- pp. 165-176.

251. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение.- М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007.- 336 с.

252. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of sialon powders // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 73.- № 12, 1990.- pp. 3700-3701.

253. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Sintering of Si_3N_4 powders synthesized by a combustion reaction // J. Ceram. Soc. Jpn.- Vol. 95.- № 10, 1987.- pp. 955-960.

254. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of Si_3N_4-SiC composite powders // J. Am. Ceram. Soc. - 1991. - Vol. 74.- № 9. - P.2197-2200.

255. Zeng J., Tanaka I., Miyamoto Y. Microstructures and mechanical properties of Si_3N_4-SiC composites prepared by combustion synthesis and HIP sintering // Funtaioyobi funmatsu Yakin.- Vol. 38, 1991.- pp. 352-356.

256. Pampuch R., Stoberski L., Lis J. Microstructure Development on Sintering of SHS-Derived and Conventional Silicon Carbide and Nitride powders // Int. J. SHS.- Vol. 2.- № 2, 1993.- pp. 159-164.

257. Merzhanov A.G. Combustion process that synthesize materials (The paper presented at AMPT'93 International Conference on Advances in Materials and Processing Technology).- August 24-27, 1993, Dublin, Ireland.- 1993.- pp. 1-23.

258. Merzhanov A.G. Fluid flow phenomena in self-propogating high-temperature synthesis. (The paper presented at 14-th ICDERS International Colloguium on the dynamics of explosion and reactive systems).- August 1-6, 1993.- Coimbra, Portugal.- 1993.- pp. 1-29.

259. Najafi A., Golestani Fard F., Rezaie H.R., Ehsani N. Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol–gel method // Powder Technology, 219 (2012).- pp. 202-210.

260. Левина Д.А., Чернышев Л.И., Дорофеева В.Ю. Порошковая металлургия: выход из кризиса // Порошковая металлургия (Украина).- № 9-10, 2012.- С. 149-154.

261. Борец-Первак И.Ю. Лазерное плавление нитридов алюминия, кремния и бора // Квантовая электроника, Т.24.- № 3, 1997.- С. 265-268.

262. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов: дис. ... канд. хим. наук. - Черноголовка, 1972.- 170 с.

263. Боровинская И.П., Питюлин А.Н. Горение гафния в азоте // Физика горения и взрыва.- № 1, 1978.- С. 137-140.

264. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия.- №11, 1978.- С. 42-45.

265. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана // Порошковая металлургия.- №11, 1978.- С. 42-45.

266. Питюлин А.Н. Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с фильтрационным подводом реагирующего газа (на примере системы тантал - азот): дис. ... канд. физ.-мат. наук.- Черноголовка, 1980.- 151 с.

267. Gano I.G., Rodriguez M.A. Synthesis of (3-silicon nitride by SHS: Fiber growth // Scripta Materialia.- Vol. 50.- №3, 2003.- pp. 383-386.

268. Максимов Ю.М. и др. Взаимодействие ванадия с азотом в режиме горения // Физика горения и взрыва.- № 3, 1979.- С. 161-164.

269. Расколенко Л.Г. и др. Формирование структуры продуктов при горении ванадия в азоте // Порошковая металлургия.- № 12, 1979.- С. 8-13.

270. Расколенко Л.Г. и др. Оксинитридные фазы ванадия // Неорганические материалы.- Т.19.- №12, 1983.- С. 2011-2014.

271. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющиеся процессы образования твердых растворов в системе цирконий - азот // Доклады АН СССР.- Т.231.- №4, 1976.- С. 911-914.

272. Мукасьян А.С. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва.- № 5, 1986. - С. 43-49.

273. Gano G. et al. Self-propagating high temperature-synthesis of Si_3N_4: role of ammonium salt addition// J. of the European ceramic Society.- № 21, 2001.- pp. 291-195.

274. Mukasyan A.S., Borovinskaya I.P. Structure formation in SHS nitrides // Int. J. of SHS. - Vol. 91.- № 1, 1992.- pp. 55-63.

275. Мукасьян А.С. и др. О механизме образования Si_3N_4 при газовом транспорте кремния // Физика горения и взрыва.- № 1, 1990.- С. 104-114.

276. Мукасьян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте: дис. ... канд. физ.-мат. наук.- Черноголовка, 1986.- 201 с.

277. Мукасьян А.С. Структуро- и фазообразование нитридов в процессах СВС: дис. ... докт. физ.-мат. наук.- Черноголовка, 1994.- 350 с.

278. Лагунов Ю.В. и др. Получение нитрида бора обогащением продукта СВС с восстановительной стадией // Проблемы технологического горения: материалы 3-й всесоюзной конференции по технологическому горению.- Черноголовка, 1981.- С. 40-42.

279. Закоржевский В.В. Боровинская И.П., Сачкова Н.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси A1 + A1N // Неорганические материалы. - Т.38.- № 11, 2002.- С. 1340-1350.

280. Громов А.А. и др. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва.- Т.42.- № 2, 2006.- С. 1-12.

281. Громов А.А., Дитц А.А., Верещагин В.И. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия // Огнеупоры и техническая керамика.- № 12, 2004.- С. 19-21.

282. Ильин А.П. и др. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва.- Т.38.- № 6, 2002.- С. 1-6.

283. Громов А.А. Синтез нитридсодержащих соединений для керамических материалов сжиганием порошков металлов в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика.- № 1, 2006.- С. 1-9.

284. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии.- Томск: Издательство Томского университета, 2002.- 154 с.

285. Попов Л.С. Технология СВС-порошков // Межотраслевой научно-технический сборник «Технология»: Оборудование, материалы, процессы.- М.: Организация п/я А-1420.- № 1, 1988.- С. 3-16.

286. Зиатдинов М.Х. Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производств: дисс. … док. техн. наук.- Томск, 2016.- 270 с.

287. Майдан Д.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов группы железа с применением азида натрия и галоидных солей аммония: дисс. ... канд. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2004.- 198 с.

288. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. Some specific features of synthesis of aluminum nitride powder // Polish Ceramic Bull., Ceramics.- Vol. 69, 2002.- pp. 109-115.

289. Chuhlomina L.N., Ziatdinov M.Kh. and Maksimov Yu.M. Synthesis of submicronic powders of silicon nitride with the use of acid enrichment of nitrided SHS ferroalloys // VII Int. Symp. SHS (Cracow, Poland, 6-9 July 2003).- Abstracts.

290. Merzhanov A.G. Seif-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials / Eds.Z.A.Munir and J.B.Holt.- New York: VCH Publishers., 1990.- pp. 1-53.

291. Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Вершиннико В.И. и др. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Материалы Всеросской конференции (24-27 июня 2002 г.).- Москва.- С. 154.

292. Borovinskaya I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials // Pure Appl. Chem.- Vol. 64.- № 7, 1992.- pp. 919-940.

293. Borovinskaya I.P. et al. Chemical dispersion as a method for segregation of nano-sized powders of SHS refractory Compounds // VIII Intern. Symp. SHS (Quartu S.Elena, Italy, 21-24 June 2005).- Abstracts Book.- pp.15-16.

294. Grigoreva T., Korchagin M. and Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA, 2002.- Vol. 20.- pp.144-158.

295. Kata D., Ohyanagi M. and Munir Z.A. Induction-field-activated self-propagating high-temperature synthesis of AlN-SiC solid solutions in the Si_3N_4-Al-C system // J.Mater. Res.- Vol. 15.- №11, 2000.- pp. 2514-2525.

296. Fedoroff B.T. et al. Encyclopedia of explosives and related items. Picatiny Arsenal, Dover, NY. 1960.- pp. 601.

297. Бирюков А.С., Булатов Е.Д., Гридин С.А. Элементарные процессы при термическом разложении азида натрия // Химическая физика.- Т.4.- № 1, 1985.- С. 79-87.

298. Valker R.F. Thermal Decomposition of Sodium Azide // Journal of Physics and Chemistry of Solids.- Vol. 9.- 1968.- pp. 985-1000.

299. Fox P.C. and Hunchinson R.W. Slow Thermal Decomposition (Physics and Chemistry of the Inogranic Azides) // Energetic Materials.- Vol. 1.- 1977.- pp. 251-284.

300. Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азида натрия и галоидных солей аммония // Известия вузов «Цветная металлургия».- № 2.- 2001.- С. 76-80.

301. Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азида натрия и галоидных солей аммония // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- вып.14.- Самара: СамГТУ, 2002.- С. 116-121.

302. Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов V и VIII групп с использованием азида натрия и галоидных солей аммония // Труды V Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении» (ВК-7-62) (19-20 февраля 2002 г.).- Ч.1, Пенза: ПГУ, 2002.- С. 13-15.

303. Майдан Д.А., Космачева Н.В., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кобальта с использованием азида натрия и галоидных солей аммония // Сборник статей «Аспирантский вестник Поволжья».- № 2.- Самара: СамГМУ, 2002.- С. 43-46.

304. А.с. № 805591 (СССР). Способ получения нитридов или карбонитридов элементов // Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф., Марков Ю.М.- 1979.- не публ.

305. Бичуров Г.В., Левашев А.Ф., Косолапов В.Т., Марков Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов и карбонитридов элементов с применением твердых азотирующих реагентов // Тезисы докладов областной научно-технической конференции «Молодые ученые и специалисты на рубеже X пятилетки».- Куйбышев, 19-21.11.1980.- Куйбышев: ОДТ НТО, 1980.- С. 58-59.

306. Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Бичуров Г.В., Марков Ю.М. Синтез тугоплавких нитридов титана, циркония в режиме горения с применением твердых азотирующих реагентов / Тугоплавкие нитриды.- Киев: Наукова думка, 1983.- С. 27-31.

307. А.с. № 999429 (СССР). Способ получения нитрида или карбонитрида тугоплавкого металла или алюминия / Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Косяков А.С., Бичуров Г.В.- 1980.

308. Holt J.B. Exothermic process yields refractory nitride materials.- Industrial Research and Development.- Vol. 25.- № 4.- 1983.- pp. 88-91.

309. Patent № 4-459-363 (USA). Synthesis of refractory materials / Joseph B.Holt.- Aug.16, 1983.- Int.Cl.C04B 35/58.

310. Holt J.B., Kingman D.D. Combustion synthesis of transition metal nitrides.- Mater.Sci.Reports. - Vol. 17.- 1984.- pp.167-175.

311. Patent № 4-944-930 (USA). Synthesis of fine-grained a-silicon nitride by a combustion process / Joseph Birch Holt, Donald D. Kingman, Gregory M. Bianchini.- Sep.19, 1988.- Int.Cl.C04B 21/063.

312. Munir Z.A., Holt J.B. The combustion synthesis of refractory nitrides / Journal of materials science.- 22.- 1987.- pp. 710-714.

313. Алешин В.В., Михайлов Ю.М. Термическое взаимодействие азида натрия с оксидами алюминия и кремния в режиме горения // Физика горения и взрыва.- Т.43.- № 1, 2007.- С. 40-44.

314. Бичуров Г.В., Трусов В.Н., Трусов Д.В. Использование оксидов для получения керамических композиций на основе нитридов тугоплавких соединений по азидной технологии СВС // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения в Поволжском регионе» (17-18 сентября 1997 г.).- Самара: СГАУ, 1997.- С. 31-32.

315. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Трусов Д.В. Использование неорганических оксидов в процессах азидной технологии СВС при получении порошков тугоплавких нитридов // Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции «Генная инженерия в сплавах» (18-22 мая 1998 г.).- Самара: СамГТУ, 1998.- С. 136-138.

316. Трусов В.Н., Бичуров Г.В., Трусов Д.В. Технологические параметры синтеза нитрида циркония из оксида циркония в режиме горения // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. Серия «Проблемы и перспективы развития двигателестроения»).- вып.2.- Ч.2.- Самара: СГАУ, 1998.- С. 140-149.

317. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Ксенофонтов А.Н. Синтез тугоплавких композиций на основе нитридов по азидной технологии СВС для получения перспективных сплавов конструкционного назначения // Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции «Генная инженерия в сплавах» (18-22 мая 1998 г.).- Самара: СамГТУ, 1998.- С. 138-139.

318. Бичуров Г.В., Трусов В.Н., Трусов Д.В. Формирование α-нитрида кремния в режиме горения из оксида кремния // Труды 1-й Международной научно-технической конференции «Металлофизика и деформирование перспективных материалов» (Металлдеформ-99).- (23-26 июня 1999 г.).- Самара: СГАУ, 1999.- С. 22-25.

319. Трусов Д.В., Бичуров Г.В., Трусов В.Н. Термодинамический анализ возможности синтеза нитрида титана в режиме СВС-Аз из оксида титана // Тезисы докладов объединенной международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения в Поволжском регионе» (II).- Проблемы конструкционной прочности двигателей (XIV) (23-25 июня 1999 г.).- Самара: СГАУ, 1999.- С. 182-183.

320. Трусов В.Н., Бичуров Г.В., Трусов Д.В. Исследование технологических параметров синтеза нитрида титана и циркония из оксидов титана и циркония в режиме горения // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. Серия «Проблемы и перспективы развития двигателестроения».- вып.3.- Ч.1.- Самара: СГАУ, 1999.- С. 62-68.

321. Бичуров Г.В., Амосов А.П., Ковалевская А.В., Трусов Д.В. Формирование структуры и свойств перспективных керамических материалов на основе нитридов, получаемых по технологии СВС с использованием

азидов // Труды 1-й Международной научно-технической конференции «Металлофизика и деформирование перспективных материалов» (Металлдеформ-99) (23-26 июня 1999 г).- Самара: СГАУ, 1999.- С. 16-21.

322. Трусов Д.В., Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Исследование технологических параметров синтеза нитрида титана из оксида титана в режиме горения // Известия вузов «Цветная металлургия».- № 4.- 2002.- С. 61-64.

323. А.с. № 1127227 (СССР). Способ получения нитрида и карбонитрида элемента / Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Бичуров Г.В., Марков Ю.М., Кислый П.С., Макаренко А.Г.- 1982.

324. А.с. № 1269428 (СССР). Способ получения нитрида кремния / Левашев А.Ф., Бичуров Г.В.- 1984.

325. А.с. № 1354522 (СССР). Пиротехнический состав для получения композиционного материала «нитрид кремния - карбид кремния» / Левашев А.Ф., Бичуров Г.В., Казаков В.К.- 1982.

326. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Получение нанопорошков и нановолокон азидной технологии СВС // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия Технические науки.- Спец.выпуск «Композиционные и порошковые материалы».- Новочеркасск: СамГМУ, 2005.- С. 62-68.

327. Бичуров Г.В. Классификация систем порошковой технологии СВС нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей // В кн. «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения».- (Материалы Международной научно-технической конференции (16-20 сентября 2002 г.).- Новочеркасск: НПИ, 2002.- С. 40-42.

328. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Классификация галогенидов, применительно к синтезу наноразмерных порошков нитридов, синтезированных по азидной технологии СВС // Доклады Международной конференции «Композит-2007» (3-6 июля 2007 г.).- Саратов: СГТУ, 2007.- С. 356-359.

329. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Родина Т.Ю., Бичуров Г.В. Классификация систем азидной технологии СВС нитридов в зависимости от химической природы галоидной соли // Международная молодежная научная конференция «XXXI Гагаринские чтения» (05-09 апреля 2005 г.).- Москва, МАТИ, 2015.- С. 194.

330. Макаренко А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультрадисперсного порошка нитрида бора с применением неорганических азидов и галоидных солей: дисс. … канд. техн. наук.- Куйбышев, 1990.- 170 с.

331. Марков Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошка карбонитрида титана с применением азида натрия и галоидных солей: автореферат дисс. … канд. техн. наук.- Куйбышев, 1990.- 20 с.

332. Ковалевская А.В. Разработка процесса получения композиционного порошка Si_3N_4-SiC методом СВС-Аз и создание на его основе конструкционной керамики повышенной прочности: автореферат дисс. … канд. техн. наук.- Минск: БР НПО ПМ, 1993.- 22 с.

333. Трусов Д.В., Родина Т.Ю., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Характеристики порошков нитридов титана и циркония, полученных в режиме СВС в системах «Элемент - азид натрия - оксид элемента» // Материалы Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении» (19-21 октября 2005 г.).- Самара: СамГТУ, 2005.- С. 231-234.

334. Трусов Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана и циркония с применением азида натрия и комбинаций элементного и оксидного сырья: дисс. ... канд. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2005.- 174 с.

335. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридов титана, хрома, молибдена и вольфрама с применением азида натрия и галогенидов: дисс. ... канд. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2010.- 240 с.

336. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Азидная технология СВС микро- и нанопорошков CrN, MoN, WN: монография // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015.- 253 с.

337. Титова Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитрида алюминия и карбида кремния с применением азида натрия и галоидных солей: дисс. ... канд. техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2013.- 215 с.

338. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Витушкина О.Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // Физика горения и взрыва.- Т.42.- № 3.- 2006.- С. 71-77.

339. Чухломина Л.Н., Зиатдинов М.Х., Максимов Ю.М., Сидорова Е.В. Получение нитрида ниобия из азотированного СВС-методом ферониобия // Известия вузов «Цветная металлургия».- № 1.- 2002.- С. 57-62.

340. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Методики и приборы, предназначенные для исследований нитридов и нитридных композиций, синтезированных в режиме СВС-Аз // Сборник научных трудов 2-ой Международной научно-технической конференции «Качество в производственных и социально-экономических системах», посвященной 50-летию Юго-Западного государственного университета (22-23 апреля 2014 г.).- Т.2, Курск, 2014.- С.420-423.

341. Bichurov G.V., Makarenko A.G., Markov Y.M., Amosov A.P. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ceramic Powders of Nitrides and Carbonitrides Using Non-Organic Azides / Advanced Composites Newsletter.- Vol. 5.- № 1.- 1996.- pp.1-10.

342. Проектирование опытно-промышленной установки СВС нитридов и карбонитридов элементов: Отчет о НИР (заключительный) / Куйбышевский политехнический институт (КПтИ).- Рук. Левашев А.Ф., исп. Бичуров Г.В.- Тема № Г-84-1/72.- ГР № 01820071901.- Инв.№ 02860038862.- Куйбышев, 1985.- 22 с.

343. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Марков Ю.М., Макаренко А.Г. Получение порошков нитридов и карбонитридов в режиме самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза с использованием неорганических азидов // Международный научно-технический и производственный журнал «Огнеупоры и техническая керамика».- М.: Металлургия.- № 11, 1997.- С.22-26.

344. Разработка и освоение эффективной азидной СВС-технологии получения нанопорошков нитридных композиций для использования их в технологиях получения ФГМ: Отчет о НИР (промежуточный) / Самарский государственный технический университет (СамГТУ).- Рук. Амосов А.П., исп. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.).- Тема № 602/05.- ГР № 01200611002.- Самара, 2005.

345. Разработка и освоение эффективной азидной СВС-технологии получения нанопорошков нитридных композиций для использования их в технологиях получения ФГМ: Отчет о НИР (заключительный) / Самарский государственный технический университет (СамГТУ).- Рук. Амосов А.П., исп. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.).- Тема № 602/05.- ГР № 01200611002.- Самара, 2006.

346. Разработка методов синтеза и исследование порошкообразного высокочистого кремния, используемого для изготовления конструкционной керамики: Отчет о НИР (промежуточный) / Куйбышевский политехнический институт (КПтИ): Рук. Левашев А.Ф., исп. Бичуров Г.В.- Тема № 7773/83.- № ГР 01840046420, инв.№ 02850013980.- Куйбышев, 1984.- 28 с.

347. Разработка методов синтеза и исследования порошкообразного высокочистого нитрида кремния, используемого для изготовления конструкционной керамики: Отчет о НИР (заключит.) / Куйбышевский политехнический институт (КПтИ): Рук. Левашев А.Ф., исп. Бичуров Г.В.- № ГР 01840046420.- Куйбышев, 1985.- 21 с.

348. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Азидные системы СВС для синтеза нитридов при использовании различных классов галоидных солей // Сборник статей «Аспирантский вестник Поволжья».- № 1 (9).- Самара: СамГМУ, 2005.- С. 28-29.

349. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В., Родина Т.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов в системах «Элемент - азид натрия - галогенид» с использованием оптимальной галоидной соли определенного состава // Материалы Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в машиностроении» (19-21 октября 2005 г.).- Самара: СамГТУ, 2005.- С. 168-173.

350. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Родина Т.Ю. Перспективы применения азидных систем для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридов при использовании галоидных солей различных классов // Журнал «Вестник машиностроения».- № 3.- М.: Машиностроение, 2006.- С. 54-55.

351. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Классификация галогенидов, применительно к синтезу наноразмерных порошков нитридов, синтезированных по азидной технологии СВС // IV Международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы.

Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (3-6 июля 2007 г.).- Энгельс, 2007.- С. 356-359.

352. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Тазиев Д.Л., Родина Т.Ю., Бичуров Г.В., Марков Ю.М. Перспективы использования комплексных галоидных солей и азида натрия для синтеза наноразмерных нитридов в режиме СВС // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении» (22-25 октября 2007 г.).- Самара: СамГТУ, 2008.- С. 215-218.

353. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В., Титова Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида титана с применением разных классов галоидных солей // Материалы IV Международной школы-семинара «Высокотемпературный синтез новых перспективных наноматериалов (СВС-2008)» (23-27 сентября 2008 г.).- Барнаул: АлтГТУ, 2008.- С. 23-26.

354. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В., Бичуров Г.В. Получение нанопорошка нитрида титана с применением разных классов галоидных солей методом СВС-Аз // V-я Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии-производству 2008» (25-27 ноября 2008 г.).- Фрязино, 2008 г., 3 стр.

355. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов.- Киев: Наукова думка, 1978.- 320 с.

356. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: Справочник по свойствам и применению.- М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1963.- 399 с.

357. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения.- М.: Металлургия, 1978.- 558 с.

358. Горощенко Я.Г. Химия титана.- Киев: Наукова думка, 1970.- 415 с.

359. Лучинский Г.П. Химия титана.- М: Химия, 1971.- 470 с.

360. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 1976.- 360 с.

361. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений.- М.: Госхимиздат, 1956.- 718 с.

362. Раков Э.Г. Фториды аммония // Неорганическая химия.- ВИНИТИ.- Т.15.- 1988.- 156 с.

363. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ,1990.- 162 с.

364. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / под ред. Н.П. Галкина.- М.: Атомиздат, 1975.- 400 с.

365. Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких нитридов с использованием азида натрия и галоидных солей // Известия вузов «Цветная металлургия».- № 2.- 2001.- С. 55-61.

366. Khan I.A. and Bhat T.R. Fluoride catalysis in nitridation and oxidation of some metals. // J.Less.Common.Mat.- № 9.- 1965.- pp. 388-389.

367. Патент на изобретение № 2163181 «Способ получения порошковых композиций на основе нитридов элементов» / Амосов А.П., Бичуров Г.В., Космачева Н.В., Трусов Д.В. - заявка 98101412/02/ (001457) от 23.01.1998.

368. Бичуров Г.В., Трусов Д.В., Космачева Н.В., Ефимова Е.Н. Выбор оптимальных систем для синтеза композиции из нитридов алюминия и кремния в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азидов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- вып.10.- Ч.1.- Самара: СамГТУ, 2000.- С. 53-62.

369. Бичуров Г.В., Космачева Н.В., Ефимова Е.Н. Синтез керамических тугоплавких композиций на основе нитридов по азидной технологии СВС // Труды международной конференции «Надежность и качество в промышленности, энергетике и на транспорте» (6-8 октября 1999 г.).- Ч.1.- Самара: СамГТУ, 1999.- С. 118-120.

370. Космачева Н.В., Бичуров Г.В. Влияние состава галоидной соли в азидных системах СВС на микроструктуру порошка композиции Si_3N_4-AlN // Тезисы докладов Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (13-18 октября 2002 г.).- Кисловодск: С-К ГТУ, 2002.- С. 63-64.

371. Свойства неорганических соединений: Справочник / под ред. Н.И. Ефимов и др.- Л.: Химия, 1983.- 392 с.

372. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.- Л.: Химия, 1978.- 392 с.

373. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник.- Л.: Химия, 1977.- 392 с.

374. Jana F. Thermochemical Tables.- Second Edition.- US Nat. Bur. Stand.- NSRDS - NBS, 1971.- pp. 1141.

375. Свойства неорганических и органических соединений: Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского.- Т.2.- М-Л.: Химия, 1964.- 1168 с.

376. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Прокудина В.К. Сырье для процессов СВС: Аннотированный справочник.- Черноголовка: ИСМАН, 1991.- 157 с.

377. Франк-Каменский Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.– М.: Наука, 1987.- 502 с.

378. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва.– М.: Наука, 1980.- 478 с.

379. Зельдович Я. Б., Садовников П.Я., Франк-Каменский Д.А. Окисление азота при горении.– М.: Изд-во АН СССР, 1947.- 150 с.

380. Левашов Е. А., Рогачев А.С., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.– М.: Изд. дом МИСиС, 2011.- 377 с.

381. Емельянов Е.В., Зилидинов И.Н., Грачев А.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Термодинамический анализ возможности синтеза нитридных композиций Si_3N_4-BN, TiN-BN, Si_3N_4-AlN, TiN-AlN, Si_3N_4-TiN, AlN-BN // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с

международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (23-25 октября 2013 г.).- Самара: СамГТУ, 2013.- С. 94-95.

383. Керсон И.А., Ойстрах К.И., Емельянов Е.В., Зилидинов И.Н., Грачев А.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Теоретический анализ возможности получения порошковых нитридных композиций Si_3N_4-BN, TiN-BN, Si_3N_4-AlN, TiN-AlN, Si_3N_4-TiN, AlN-BN // Материалы 1-ой Международной научно-технической конференции «Безопасность и проектирование конструкций в машиностроении и строительстве» (14-15 октября 2013 г.).- Курск, 2013.- С. 150-153.

383. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Термодинамический анализ возможности получения композиции Si_3N_4-AlN в режиме горения // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении» (25-28 октября 2016 г.).- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 181-183.

384. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Термодинамический анализ возможности синтеза Si_3N_4-BN // Сборник статей Международной научно - практической конференции «Инновационные технологии в науке нового времени» (20 июня 2016 г.).- Курган, 2016.- С. 8-10.

385. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Интерпретация термодинамических расчетов систем «азид натрия – галогениды кремния и бора» // Журнал «Научный альманах».- № 6-2(19) (по материалам международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки», 30 июня 2016 г.).- Тамбов, 2016.- С. 27-30.

386. Кондратьева Л.А. Теоретические и экспериментальные исследования системы «AlF_3-NaN_3-Na_2TiF_6» // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии» (сентябрь 2016 г.).- Курск, 2016.- С. 32-36.

387. Материалы на основе нитридов: сборник научных трудов.- Киев: ИПМ АН УССР, 1988.- 214 с.

388. Тугоплавкие нитриды: сборник научных трудов.- Киев: Наукова думка, 1983.- 176 с.

389. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов.- Москва, 1957.- 389 с.

390. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твёрдые соединения тугоплавких металлов.- М.: Гостехиздат по чёрн. и цветн. металлургии, 1957.- 389 с.

391. Самсонов Г.В., Портной К.И. Сплавы на основе тугоплавких соединений.- М.: Оборонгиз, 1961.- 305 с.

392. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Технологический процесс получения порошков нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN в режиме СВС-Аз // Материалы X-ой Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» (19-23 марта 2013 г.).- Курск, 2013 г.- С. 114-117.

393. Titova Yu.V., Shiganova L.A. (Kondratieva L.), Maidan D.V., Bichurov G.V. Self Propagating High Temperature Synthesis of Nanostructured Aluminum Nitride Powder with the Use of Aluminum Fluoride and Sodium Azide // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.- Vol. 55.- № 2, 2014.- pp. 177-181.

394. Пат. 2256604 РФ, C01B21/076. Способ получения нитридов металлов / А.П. Амосов, ГВ. Бичуров, Ю.М. Марков, Д.В. Трусов, Н.В. Космачева, Д.А. Майдан; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет. – № 200311200/15; заявл. 02.06.2003; опубл. 20.07.2005.

395. Amosov A, Shiganova L. (Kondratieva L.), Bichurov G, Kerson I. Combustion synthesis of TiN-BN nanostructured composite powder with the use of sodium azide and precursors of titanium and boron // Modern Applied Sciences.- Vol. 9.- № 3, 2015.- pp. 133-144.

396. Shiganova L. (Kondratieva L.), Bichurov G, Kerson I, Novikov V, Amosov A. Study of pobibility of obtaining nanopowder composition of «aluminum nitride- Boron nitride» by azide SHS technology // Key Engineering Materials.- Vol. 684 (2016), 2016.- pp. 379-386.

397. Shiganova L. (Kondratieva L.), Bichurov G, Kerson I, Novikov V, Ermoshkin A. Self-propagating high-temperature synthesis of composite nanopowder AlN-BN from systems «sodium azide – Halides of aluminum and boron // Key Engineering Materials.- Vol. 685, 2016, pp. 578-582.

398. Kondratieva L.A., Kerson, I.A., Illarionov A.Yu., Amosov A.P. and Bichurov G.V. Investigation of possibslsty to fabricate Si_3N_4-TiN ceramic nanocomposite powder by azide SHS method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.- Vol. 156 (2016), 2016.- pp. 1-6.

399. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A. and Kerson, I.A. Nitride Nanopowders byAzide SHS Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis».- Vol. 26.- № 1, 2017.- pp. 11-21.

400. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В., Керсон И.А. Исследование возможности получения микро- и нанопорошка нитридной композиции TiN-BN в системе «галогенид титана-азида натрия-галогенид бора» по азидной технологии СВС // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.- Т.16.- № 6, 2014.- С. 56-65.

401. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В., Керсон И.А. Исследование соотношения компонентов в системе «алюминий - азид натрия - KBF_4» на фазовый состав и морфологию конечного продукта // Естественные и технические науки.- № 9 (87), 2015.- С. 21-27.

402. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Исследование влияния соотношения компонентов в системе «K_2SiF_6-NaN_3-Na_2TiF_6 ($(NH_4)_2TiF_6$ или Ti)» на фазовый состав и морфологию конечного продукта // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки».- Т.3.- № 6, 2016.- С. 74-77.

403. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П. Обзор оптимальных систем для синтеза нитридных композитов на основе TiN, AlN, BN и Si_3N_4 в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования».- Т.3.- № 8, 2016.- С. 6-8.

404. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П. Исследование возможности получения микро- и нанопорошка нитридной композиции Si_3N_4-TiN в системе «галогенид кремния – азид натрия - галогенид

титана» по азидной технологии СВС // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- № 4 (52), 2016.- С.130-138.

405. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Изучение возможности получения по азидной технологии СВС композиции «нитрид алюминия-нитрид бора» // Научно-практический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- № 3(3), Курск, 2015.- С. 132-138.

406. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследования горения систем для синтеза нитридной композиции Si_3N_4-TiN // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- № 3(6), Курск, 2016.- С. 27-31.

407. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Оптимальные системы для синтеза нитридной композиции AlN-BN из систем «элемент - азид натрия - галоидная соль» // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- № 3(6), Курск, 2016.- С. 37-41.

408. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридной композиции TiN-BN с применением азида натрия // Ежемесячное научное издание «Евразийский научный журнал».- № 10, Санкт-Петербург, 2016.- С. 286-289.

409. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Азидная СВС-технология получения нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN // Материалы Международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе» (29-30 марта 2013 г.).- Уфа, 2013 г.- С. 147-150.

410. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование процесса получения нитридной композиции TiN-BN в системе «галогенид 1 – азид натрия – галогенид 2» // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (23-25 октября 2013 г.).- Самара: СамГТУ, 2013.- С. 100-102.

411. Ойстрах К.И., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А) Исследование влияния соотношения компонентов в системе на состав и морфологию синтезированного композиционного порошка на основе Si_3N_4 и TiN // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (23-25 октября 2013 г.).- Самара: СамГТУ, 2013.- С. 114-116.

412. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование процесса получения нитридной композиции AlN-BN в системе «галогенид 1 – азид натрия – галогенид 2» // Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2013) (21-24 ноября 2013 г.).- Ч.4, Новосибирск, 2013.- С. 155-158.

413. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Получение нитридных композиций TiN-BN и AlN-BN по азидной технологии СВС // Материалы 3-ей Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (17-18 октября 2013 г.).- Т.2, Курск, 2013.- С. 127-132.

414. Ойстрах К.И., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN и AlN-TiN // Материалы 3-ей Международной научно-технической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (17-18 октября 2013 г.).- Т.3, Курск, 2013.- С. 16-21.

415. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А) Азидная СВС-технология получения композиций TiN-BN и AlN-BN // Материалы 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (10-12 ноября 2013 г.).- Т.1, Грозный, 2013.- С. 141-147.

416. Ойстрах К.И., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А) Исследование возможности получения Si_3N_4-TiN и AlN-TiN в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Материалы 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (10-12 ноября 2013 г.).- Т.1, Грозный, 2013.- С. 174-179.

417. Степаненко Е.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование возможности синтеза нитридной композиции Si_3N_4-TiN из системы «$3(NH_4)_2SiF_6$-$24NaN_3$-$(NH_4)_2TiF_6$» в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Сборник научных статей Международной молодежной научно-технической конференции посвященной 50-летию механико-технологического факультета ЮЗГУ «Прогрессивные технологии и процессы» (25-26 сентября 2014 г.).- Т.2, Курск, 2014.- С. 194-196.

418. Бочков Е.В., Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование возможности синтеза нитридной композиции Si_3N_4-AlN из азидной системы «AlF_3-$15NaN_3$-$3Na_2SiF_6$» // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении» (21-25 октября 2014 г.).- Самара: СамГТУ, 2014.- С. 100-101.

419. Керсон И.А., Бочков Е.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Возможность синтеза порошковой нитридной композиции AlN-Si_3N_4 по азидной технологии СВС «Al-$18NaN_3$-$3(NH_4)_2SiF_6$» // Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2014) (02-06 декабря 2014 г.).- Ч.4, Новосибирск, 2014.- С. 52-55.

420. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Получение порошковой наноструктурированной нитридной композиции TiN-BN методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из азидных систем «KBF_4-NaN_3-Na_2TiF_6» и «NH_4BF_4-NaN_3-Na_2TiF_6» // I Международная научная конференция молодых учёных «Электротехника, энергетика, машиностроение» (2-6 декабря 2014 г.). - Новосибирск, 2014.- С. 301-303.

421. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Керсон И.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного нанопорошка AlN-BN из систем «азид натрия – галоидные соли алюминия и бора» // Сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ – 2015) (21-24 апреля 2015 г.).- Томск, 2015.- С. 94-98.

422. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного нанопорошка AlN-BN // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая» (21-24 апреля 2015 г.).- Кемерово, 2015, 4 стр.

423. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Керсон И.А. Получение наноструктурированной нитридной композиции на основе AlN-BN, с использованием галоидной соли $NaBF_4$ // Научно-периодическое издание «CETERIS PARIBUS».- № 1(1)/2015.- С. 34-37.

424. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Возможность получения композиции AlN-BN из систем «азид натрия – галоидные соли алюминия и бора» // Сборник статей «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» (20 июля 2015 г.).- № 5 (18), Липецк, 2015.- С. 15-19.

425. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование влияния соотношения исходных компонентов в системе «азид натрия – галогениды алюминия и бора» на структуру конечного продукта // Международная научно-практическая конференция «Достижения и проблемы современной науки» (28 июля 2015 г).- Уфа, 2015, С. 18-21.

426. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Азидная технология СВС композиционного нанопорошка на основе AlN и BN // Сборник статей VII Международной научно-практической конференции «Современные концепции развития науки» (1 августа 2015 г.).- Уфа, 2015. - С. 48-52.

427. Ойстрах К.И., Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Изменение характеристик конечных продуктов от изменения количества исходных компонентов в системе «Na_3AlF_6-NaN_3-$(NH_4)_2TiF_6$» // Сборник статей VII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы технических наук» (10 августа 2015 г.).- Уфа, 2015.- С. 47-48.

428. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Азидная технология получения композиции AlN-BN из трехкомпонентной системы // Сборник научных статей 2-й Международной молодежной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы» (24-25 сентября 2015 г.).- Курск, 2015.- С. 180-185.

429. Богатов М.В., Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование качества композиции на основе AlN и BN, полученной из системы «бор – азид натрия – гексафторалюминат натрия» в режиме СВС-Аз // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении» (22-25 октября 2015 г.).- Самара: СамГТУ, 2015.- С. 152-154.

430. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Возможность получения композиции Si_3N_4-AlN из системы, состоящей из азида натрия и галоидных солей кремния и алюминия // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации» (24 декабря 2015 г.).- Ч.2., Стерлитамак, 2015.- С. 144-146.

431. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Возможность получения композиции «нитрид кремния – нитрид алюминия» в системе «AlF_3-NaN_3-Na_2SiF_6» // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации» (28 декабря 2015 г.).- Ч.3, Челябинск, 2015.- С. 77-79.

432. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Керсон И.А. Азидная технология получения композиции AlN-BN из трехкомпонентной системы // Сборник научных статей 2-й Международной молодежной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы» (24-25 сентября 2015 г.).- Курск, 2015.- С. 180-185.

433. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Исследование влияния изменения количества компонентов в системе «гексафторсиликат аммония – азид натрия – гексафтортитанат натрия» на качество конечного продукта // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации» (28 декабря 2015 г.).- Ч.3, Челябинск, 2015.- С. 83-86.

434. Керсон И.А. Кондратьева Л.А. Возможность синтеза нитридной композиции Si_3N_4-AlN в системах «алюминий – азид натрия – гексафтор-силикат натрия (аммония)» // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (29 декабря 2015 г.).- Ч.3, Стерлитамак, 2015.- С. 88-90.

435. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование процесса получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN, при различном соотношении исходных компонентов // Сборник научных трудов международной научно-практической заочной конференции «Современное научное знание: теория, методология, практика» (30 декабря 2015 г.).- Ч.3, Смоленск, 2015.- С. 45-47.

436. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения нитридов Si_3N_4 и TiN из галоидных солей кремния и титана, с применением азида натрия // Сборник статей международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» (10 января 2016 г.).- Самара, 2016.- С. 82-84.

437. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Технология получения нитридной композиции Si_3N_4-BN в режиме СВС-Аз, с использованием галоидной соли бора // Сборник статей международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» (10 января 2016 г.).- Самара, 2016.- С. 92-97.

438. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование качества нитридной композиции Si_3N_4-TiN, полученной по азидной технологии СВС // Международный научный журнал «Инновационная наука».- №1/2016, Ч.2.- С. 56-59.

439. Кондратьева Л.А., Богатов М.В. Исследование возможности получения нитридной композиции AlN-BN в режиме СВС-Аз // Сборник материалов XXIII Уральской школы металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А.Попова «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (2-6 февраля 2016 г.) и

VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (31 января – 5 февраля 2016 г.).- Тольятти, 2016.- С. 168-170.

440. Буторина Е.В., Кондратьева Л.А. О возможности получения композиции Si_3N_4-BN в системе «$NaBF_4$-NaN_3-$(NH_4)_2SiF_6$» // Международное научное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: современное состояние и пути развития» (9 июня 2016 г.).- Серлитамак, 2016.- С. 135-137.

441. Буторина Е.В., Кондратьева Л.А. Исследование влияния соотношения компонентов в системе «Si-NaN_3-$NaBF_4$» на конечный продукт синтеза // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату» (29 июня 2016).- Сургут, 2016.- С. 100-104.

442. Молодцова К.В., Кондратьева Л.А. Зависимость выходных параметров горения и синтеза от соотношения компонентов в системе «азид натрия - галогениды $NaBF_4$ и Na_2TiF_6» // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату» (29 июня 2016).- Сургут, 2016.- С. 143-145.

443. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Композиция Si_3N_4-TiN, синтезированная в системе «Si-NaN_3-Na_2TiF_6» в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Материалы XVI Международной научной конференции «Тенденции развития науки и образования» (31 июля 2016 г.).- Самара, 2016.- С. 30-32.

444. Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Исследования, направленные на возможность получения нитридной композиции из системы «азид натрия-галогениды кремния и титана» // Материалы III Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего» (10-11 августа 2016 г.).- Кемерово, 2016.- С. 198-201.

445. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения нанопорошка нитридной композиции TiN-BN по технологии СВС // Международная научно-практическая конференция «Наука сегодня: история и современность» (26 октября 2016 г.).- Ч.1, Вологда, 2016.- С. 35-37.

446. Керсон И.А., Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения нитридов TiN и BN по азидной технологии СВС в системе «титан-азид натрия-тетрафторборат натрия» // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Высокие технологии в машиностроении» (25-28 октября 2016 г.).- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 192-194.

447. Кондратьева Л.В., Богатов М.В. Исследование возможности получения нитридной композиции AlN-TiN в ультрадисперсном диапазоне при помощи технологии СВС-Аз // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: актуальные теории и концепции» (2 октября 2016 г.).- Москва, 2016.- С. 359-362.

448. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Влияние количества галоидных солей бора и кремния в системе «$NaBF_4$-NaN_3-Na_2SiF_6» на конечный продукт синтеза // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-

конференции «Высокие технологии в машиностроении» (25-28 октября 2016 г.).- Самара: СамГТУ, 2016.- С. 195-197.

449. Кондратьева Л.А., Богатов М.В. Анализ возможности получения композиции BN-TiN из системы «титан - азид натрия - тетрафторборат аммония» по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Сборник научных статей «Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты» (6 ноября 2016 г.).- вып. 9, Пермь, 2016.- С. 23-27.

450. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Получение композиции AlN-BN в ультрадисперсном диапазоне с помощью азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Тезисы докладов XIV всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г.Мержанова (23-25 ноября 2016 г.).- Черноголовка, 2016.- С. 40-43.

451. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Кондратьева Л.А., Керсон И.А. Азидный СВС композиций нитридных нанопорошков // Тезисы докладов III Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике» (к 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова) (28-30 ноября 2016 г.).- Черноголовка, 2016.- С. 60-61.

452. Кондратьева Л.А. Исследование процесса горения экзотермической шихты при получении нитридной композиции TiN-AlN // Международная научно-практическая конференция «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов» (22-23 декабря 2016 г.).- Курск, 2016.- С. 61-66.

453. Кондратьева Л.А., Богатов М.В. Исследование возможности получения порошковой нитридной композиции AlN-Si_3N_4 с применением азида натрия и галоидных солей элементов // Международная научно-практическая конференция НИЦ «Поволжская научная корпорация» «Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований» (29 декабря 2016 г.).- Самара, 2016.- С. 317-320.

454. Кондратьева Л.А. Использование галоидной соли KBF_4 при получении нитридной композиции Si_3N_4-BN // Научное сетевое издание «A POSTERIORI».- Москва, 2017.- С. 8-11.

455. Кондратьева Л.А. Получение нитридной композиции Si_3N_4-BN с использованием галогенида $NaBF_4$ // Международное научное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации» (12 марта 2017).- Ч.2, Серлитамак, 2017.- С.85-87.

456. Кондратьева Л.А. Получение нитридной композиции Si_3N_4-BN из системы «KBF_4+ $(NH_4)_2SiF_6$ + NaN_3» по технологии СВС-Аз // Сборник статей Международной научно - практической конференции «Материалы и методы инновационных исследований и разработок» (15 марта 2017 г.).- Ч.2, Екатеринбург, 2017.- С.68-70.

457. Кондратьева Л.А. Исследование качества конечного продукта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученного из системы «галогениды NH_4BF_4, $(NH_4)_2SiF_6$ (или Na_2SiF_6) – азид натрия» // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Инновационные механизмы решения проблем научного развития» (18 марта 2017 г.).- Ч.2, Уфа, 2017.- С. 46-47.

458. Кондратьева Л.А. Анализ синтезированного по азидной технологии СВС продукта из систем «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» и «$xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» // Международный научный журнал «Символ науки».- №03/2017.- Ч.2, 2017.- С. 78-79.

459. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанокомпозиции «нитрид титана - нитрид алюминия» // Сборник трудов I Всероссийской научно-практической конференции «Научно-практические аспекты развития современной техники и технологий в условиях курса на инновации» (15-17 ноября 2010 г.).- Санкт-Петербург, 2010.- С. 106-109.

460. Титова Ю.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А), Майдан Д.А. Получение композиции «TiN-AlN» методом СВС-Аз // Материалы всероссийского с международным участием заочного научного форума студентов, магистрантов, аспирантов «Наука в исследованиях молодых» (12 мая 2012 г).- Новосибирск, 2012.- С. 104-108.

461. Титова Ю.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А), Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанокомпозиции нитридов титана и алюминия с использованием азида натрия и галоидных солей азотируемых элементов // Журнал «Заготовительные производства в машиностроении».- № 6, 2012.- С. 42-45.

462. Хусаинова Т.Н., Титова Ю.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Получение композиции нитридов титана и алюминия методом СВС, с применением галоидных солей и неорганических азидов // Материалы Международной молодежной научной конференции «Поколение будущего: Взгляд молодых ученых» (14-20 ноября 2012 г.).- Курск, 2012.- С. 274-277.

463. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III-IV групп.- М.: Наука, 1976.- 283 с.

464. Nitrogen Ceramics / edited by F.L.Riley.- NATO Advanced Study Institutes: Applied Science Series 23.- Noordholf International, Leyden, 1974.- p.694.

465. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования».- Т.3.- № 8, 2016.- С. 76-77.

466. Кондратьева Л.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN и Si_3N_4-AlN в режиме СВС-Аз // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- № 3 (51), 2016.- С. 130-135.

467. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Химическая стадийность получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN по азидной технологии

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Материалы V Международной научно-практической конференции «Наука и образование: векторы развития».- Чебоксары, 2017.- С. 107-110.

468. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония-азид натрия» // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.- Т.2.- № 3.- Самара: Самарский научный центр Российской академии наук, 2009.- С. 111-116.

469. Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В., Бичуров Г.В. Механизм образования порошка микро- и нанокомпозиции нитрида титана и алюминия в режиме СВС-Аз в системе «фторид алюминия - гексафтортитанат аммония - азид натрия» // Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (25-28 октября 2011 г.).- Самара: СамГТУ, 2011.- С. 174-177.

470. https://ru.wikipedia.org/wiki - Экзергонические реакции

471. Кондратьева Л.А. Химическая стадийность и структурообразование нитридной композиции AlN-TiN в режиме СВС-Аз // Международная научно-практическая конференция «Проблемы эффективного использования научного потенциала общества» (18 июня 2017 г.).- Уфа, 2017.- С. 57-60.

472. Зилидинов И.Н., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Зависимость гранулометрического состава конечного продукта от соотношения компонентов в системах «xSi-3NaN_3-yKBF_4» и «xSi-4NaN_3-yNH_4BF_4» // Сборник научных трудов 2-ой Международной научно-технической конференции «Качество в производственных и социально-экономических системах», посвященной 50-летию Юго-Западного государственного университета (22-23 апреля 2014 г.).- Т.2, Курск, 2014.- С. 156-158.

473. Емельянов Е.В., Зилидинов И.Н., Грачев А.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование зависимостей гранулометрического состава конечного продукта от изменения соотношения компонентов в системах «xSi-NaN_3-yKBF_4», «xSi-NaN_3-yNH_4BF_4», «xAlF_3-NaN_3-yNa_2SiF_6» и «xTi-NaN_3-yNa_2SiF_6» // Сборник научных статей IV Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях», посвященной 50-летию Юго-Западного государственного университета (4-5 июня 2014 г.).- Т.1, Курск, 2014.- С. 209-211.

474. Кондратьева Л.А. Структурообразование наноструктурного композитного порошка AlN-TiN-Na_3AlF_6 в режиме СВС-Аз // IX Международная научно-практическая конференция «Технологии XXI века: проблемы и перспективы развития» (13 июня 2017 г.).-Пенза, 2017.-С. 123-125.

475. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Исследование гранулометрического состава нитридной композиции TiN-BN, синтезированной в системах с различным соотношением исходных компонентов // Сборник научных статей IV Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях», посвященной 50-

летию Юго-Западного государственного университета (4-5 июня 2014 г.).- Т.1, Курск, 2014.- С. 272-275.

476. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Бичуров Г.В. Исследование гранулометрического состава нитридной композиции TiN-BN, синтезированной в системах с различным соотношением исходных компонентов // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Наука и современность» (8 сентября 2014 г.).- Уфа, 2014.- С. 4-6.

477. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Амосов А.П., Бичуров Г.В. Анализ возможности синтеза нитридных композиций TiN-BN, AlN-BN и Si_3N_4-BN по азидной технологии СВС // Тезисы 1-го международного конгресса, посвященного 75-летию деятельности СГАУ-Самарского университета «Процессы пластического деформирования аэрокосмических материалов. Наука, технология, производство («Металлдеформ-2017») (4-7 июля 2017 г.).- Самара, 2017.- С. 180-185

478. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Амосов А.П., Бичуров Г.В. Анализ возможности синтеза нитридных композиций TiN-BN, AlN-BN и Si_3N_4-TiN по азидной технологии СВС // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.- Т.19, № 1 (3).- Самара: Самарский научный центр Российской академии наук, 2017.- С. 536-542.

479. Кондратьева Л.А. Химическая стадийность и структурообразование композиции Si_3N_4-TiN, синтезированной в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал.- Ч.3.- №9 (63), 2017.- С. 39-43.

480. Богатов М.В., Кондратьева Л.А. Использование галоидных солей кремния для определения теоретических условий получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN по технологии СВС-Аз // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12).- Курск, 2017.- С. 12-16.

481. Кондратьева Л.А. О химической стадийности и структурообразовании композиций Si_3N_4-BN в режиме азидной технологии СВС // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12).- Курск, 2017.- С. 22-26.

482. Кондратьева Л.А. Отходы азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №4 (12).- Курск, 2017.- С. 27-31.

483. Кондратьева Л.А. Стадийность получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN и структурообразование продукта в режиме СВС-Аз // Научно-технический журнал «Современные материалы, техника и технологии».- №6 (14).- Курск, 2017.- С. 26-30.

484. Кондратьева Л.А. Получение порошковой нитридной композиции AlN-TiN из систем «галогениды алюминия и титана – азид натрия» по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки.- №4 (56), 2017. С. 149-159.

Приложение П.1

МЕТОДИКИ, ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Методика проведения синтеза

Изучение процесса синтеза в режиме СВС проводились в лабораторных реакторах СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра, размещенных в лабораториях кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»: аудитории 23, корпус 3 литер Б «Лаборатория СВС» (рисунок П.1.1) и аудитории 66, корпус 3 литер Б «Лаборатория азидной технологии СВС» (рисунок П.1.2).

Схема лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления представлена на рисунке П.1.3. Высота внутреннего рабочего пространства лабораторного реактора составляла 0,255 с, а диаметр - 0,147 м. Внешний вид лабораторного реактора СВС-Аз, размещенного в аудитории 23 литер Б «Лаборатория СВС» представлен на рисунке 1.4, внешний вид лабораторного реактора СВС-Аз, размещенного в аудитории 66 литер Б «Лаборатория азидной технологии СВС» - на рисунке П.1.5. Схема лабораторной установки СВС-Аз представлена на рисунке П.1.6.

Отличительной особенностью конструкции лабораторного реактора СВС-Аз, используемого для синтеза нитридных композиций из многокомпонентных смесей (химические элементы, галогениды, азид натрия), образующих в процессе горения большое количество газообразных продуктов, является применение сборки, которая размещается посередине предметного столика внутри реактора, не прилегая ни к одной из его стенок и состоит из калькового стакана, который придает форму исходному образцу и не позволяет рассыпаться порошковой шихте до синтеза и сохраняет форму готовому синтезированному в процессе горения продукту, для более удобного его извлечения из реактора [83, 84, 103, 330-332, 341]. Второй отличительной особенностью является использование газопроводов и запорной арматуры большего диаметра, чем в традиционной установке СВС [101, 285].

Трубопроводы и вентили на линии сброса отработанных газов изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 24 мм. В традиционном реакторе СВС внутренний диаметр газопроводов на выходе из реактора равен 6 мм [342].

Технологическая схема азидной СВС-технологии получения порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN представлена на рисунке П.1.7. Каждый исходный компонент систем «галогенид Si (Ti, Al, B) - галогенид Ti (Si, Al, B) – азид натрия» и «элемент Si (Ti, Al, B) – галогенид Si (Ti, Al, B) - азид натрия» взвешивался на электронных весах и ссыпался в фарфорувую ступку, в которой в ручную производилось измельчение и смешивание в течение 5-10 минут до равномерного распределения компонентов (рисунок П.1.8).

Рисунок П.1.1. Лаборатория СВС (ауд. 23, корпус 3 литер Б):
лабораторная установка СВС-Аз, место для взвешивания и смешивания исходных компонентов шихты и установка для промывки синтезируемого продукта в вытяжных шкафах

а)

б)

Рисунок П.1.2. Лаборатория азидной технологии СВС (ауд. 66, корпус 3 литер Б):
а) лабораторная установка СВС-Аз в вытяжном шкафу; б) установка для промывки синтезированного продукта и сушка образцов на воздухе в вытяжных шкафах

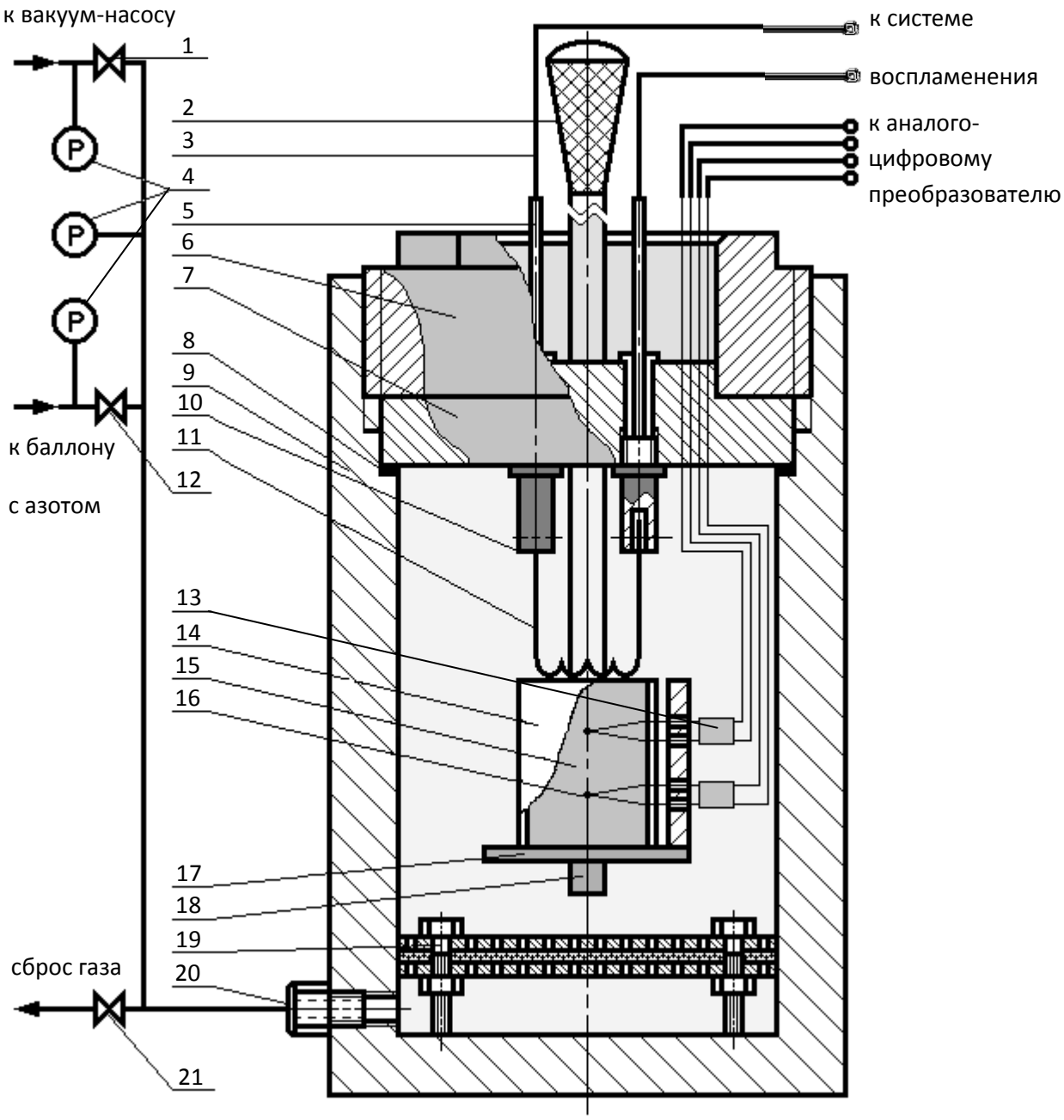


Рисунок П.1.3. Схема лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления:
1 - вентиль М-14 (к вакуум-насосу); 2 – ручка предметного столика с фильтрующей сборкой; 3 - система воспламенения; 4 - приборы контроля (вакуумметр, манометр); 5 - электроконтакт; 6 - опорная гайка; 7 - грибковый затвор; 8 - уплотнительное резиновое кольцо; 9 - корпус; 10 - держатель спирали; 11 - инициирующая вольфрамовая спираль; 12 - вентиль М-14 (для ввода газа); 13 – керамическая «соломка» из оксида алюминия; 14 – кальковый стакан; 15 - исходная смесь; 16 - вольфрам-рениевая термопара; 17 - подвижная предметная полочка; 18 - направляющая стойка; 19 - фильтр; 20 - штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 21 - вентиль М-24 (для сброса газа)

Рисунок П.1.4. Внешний вид лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления, размещенного в ауд. 23 «Лаборатория СВС»

Рисунок П.1.5. Внешний вид лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления, размещенного в ауд. 66 «Лаборатория азидной технологии СВС»

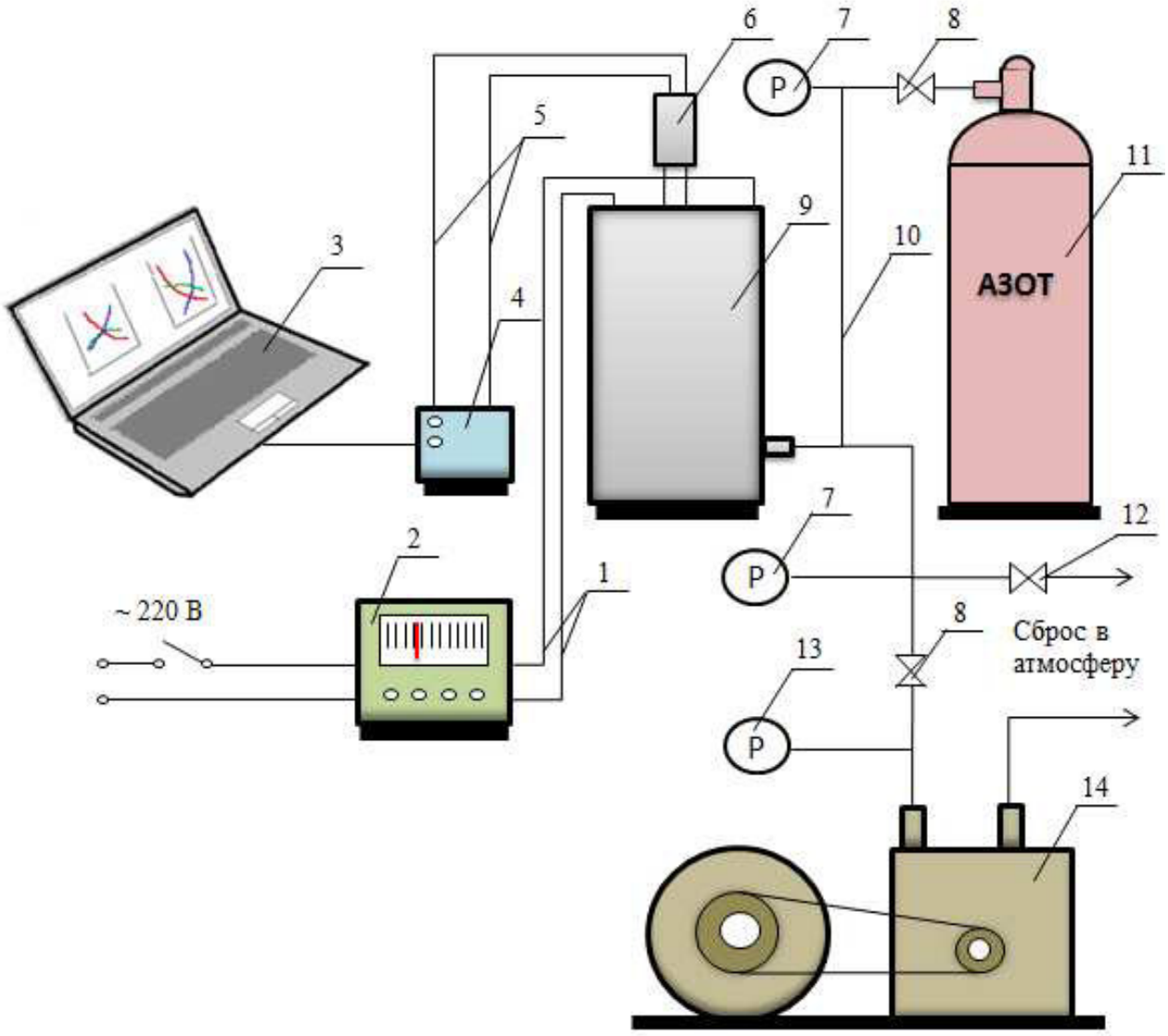


Рисунок П.1.6. Схема лабораторной установки СВС-Аз:
1 – электропроводка; 2 – трансформатор; 3 – ноутбук;
4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – кабель экранированный;
6 – ручка предметного столика с фильтрующей сборкой; 7 – манометр; 8 – вентиль М14;
9 – реактор СВС-Аз лабораторный (объем 4,5 дм^3); 10 – трубопровод газовый;
11 – баллон с газообразным азотом; 12 – вентиль М24; 13 – вакуумметр;
14 – насос вакуумный

Далее подготовленную смесь порошков засыпали в кальковый стакан (14) диаметром 30 мм и высотой 45 мм и помещали на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра (17). Относительная плотность порошковой смеси составляла 0,34.

В исходную смесь (13) вводились две вольфрам-рениевые термопары (16) для измерения максимальной температуры и линейной скорости горения [83, 103]. Термопары свариваются из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20 диаметром от 100 до 200 мкм. Глубина погружения термопары в образец равна радиусу образца, расстояние между горизонтально расположенными спаями

термопар должно быть не меньше 10 мм. Керамической «соломкой» из Al_2O_3 изолируются концы термопары выходящие из образца.

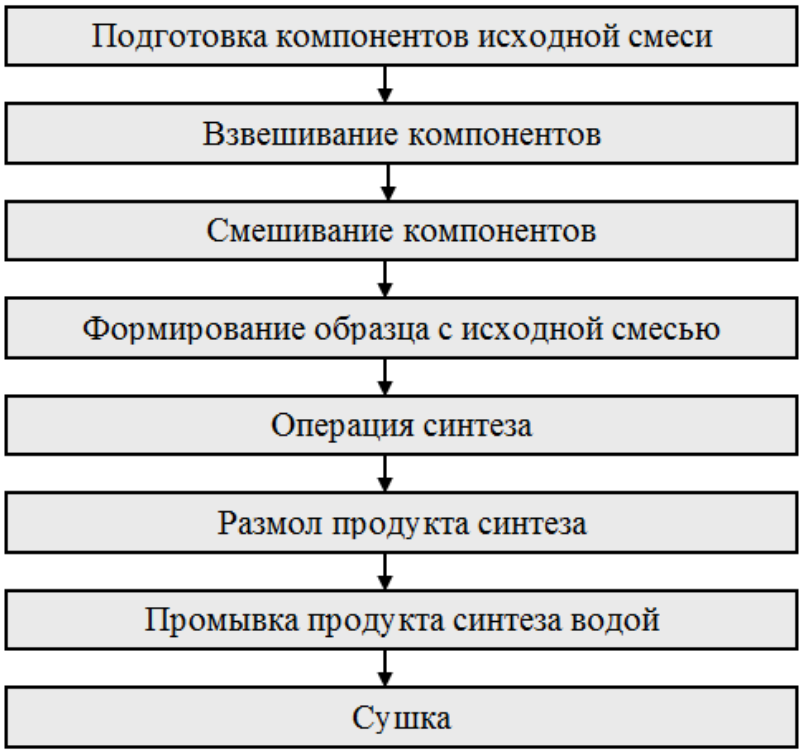


Рисунок П.1.7. Технологическая схема азидной СВС-технологии получения порошков нитридных композиций

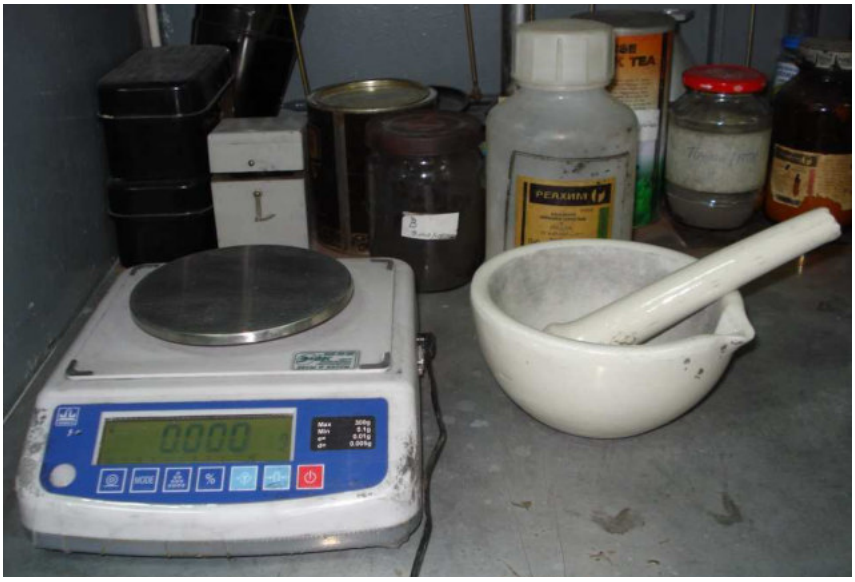


Рисунок П.1.8. Приготовление исходных смесей

К смеси подводилась вольфрамовая спираль (11) для инициирования химической реакции в форме горения, соединенная посредством электроконтактов (5) с системой воспламенения. Внешний вид термопар и вольфрамовой спирали представлен на рисунке П.1.9.

Схема размещения вольфрам-рениевых термопар и вольфрамовой спирали в образце с исходной смесью представлена на рисунке П.1.10, внешний вид образца с погруженными в образец вольфрам-рениевыми термопарами и вольфрамовой спиралью представлены на рисунках П.1.11 и П.1.12.

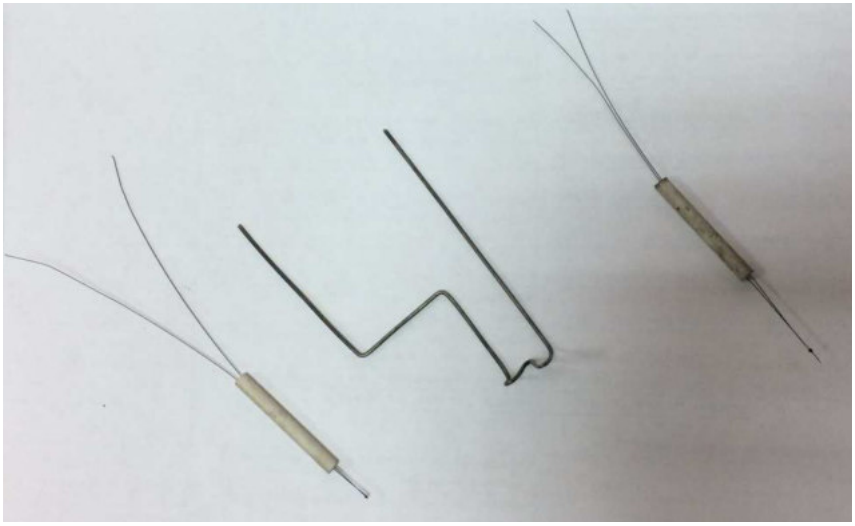


Рисунок П.1.9. Внешний вид термопар и вольфрамовой спирали

Корпус реактора (9) герметизируется с помощью кольца из вакуумной резины (8) и грибкового затвора (7) при закручивании опорной гайкой (4). Затем с помощью вакууного насоса реактор вакуумируется, промывается используемым рабочим газом (азотом), повторно вакуумируется и заполняется газом (азотом) до необходимого значения рабочего давления. Для инициирования химической реакции в форме горения на электроконтакты кратковременно подается напряжение постоянного тока 28-30 В при силе тока 50-80 А. Процесс воспламенения СВС-шихты представлен на рисунке П.1.13.

Электрический сигнал от термопары, позволяющий регистрировать температуры и скорости горения, идет на аналого-цифровой преобразователь, подсоединенный к компьютеру. По реперному веществу производится проверка правильности измерения максимальных температур горения. В качестве реперного вещества используется смесь порошков никеля и алюминия в соотношении моль на моль с относительной плотностью 0,7, которая при горении развивает температуру 1470 °С. Погрешность измерения максимальных температур и средних скоростей горения исследуемых систем не превышает 4-6 % [82, 83, 103].

После окончания процесса горения необходима выдержка в течение 15-20 минут в зависимости от плотности загрузки реактора и химического состава смеси исходных компонентов. Затем охлажденный образец извлекался из реактора и разрушался в фарфоровой ступке до сыпучего порошкообразного состояния (рисунок П.1.14).

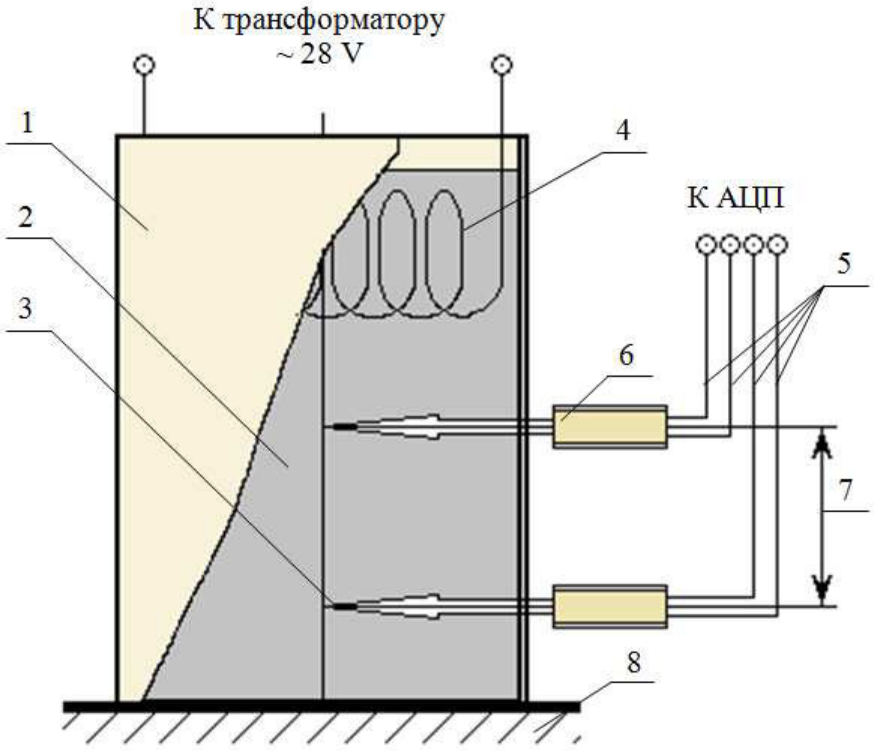
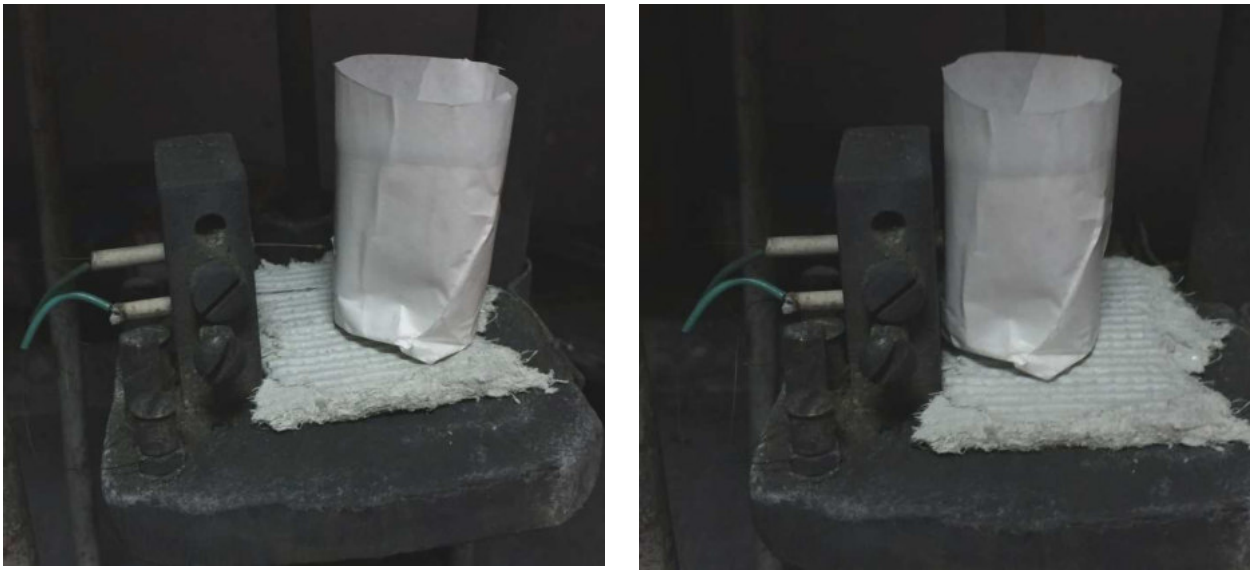


Рисунок П.1.10. Схема размещения вольфрам-рениевых термопар в образце с исходной смесью:1 - кальковый патрон с исходной шихтой; 2 - смесь компонентов исходной шихты; 3 - спай вольфрам-рениевой термопары; 4 - вольфрамовая спираль с толщиной проволоки 0,80-1,00 мм; 5 - вольфрам-рениевая термопара ВР-5/20 с толщиной проволоки 200 мкм; 6 – керамическая «соломка» из оксида алюминия; 7 - база (расстояние между термопарами); 8 - предметный столик



а) б)

Рисунок П.1.11. Внешний вид размещения вольфрам-рениевых термопар: а) до погружения в образец; б) внутри образца

Рисунок П.1.12. Внешний вид размещения вольфрамовой спирали в образце перед инициированием реакции горения

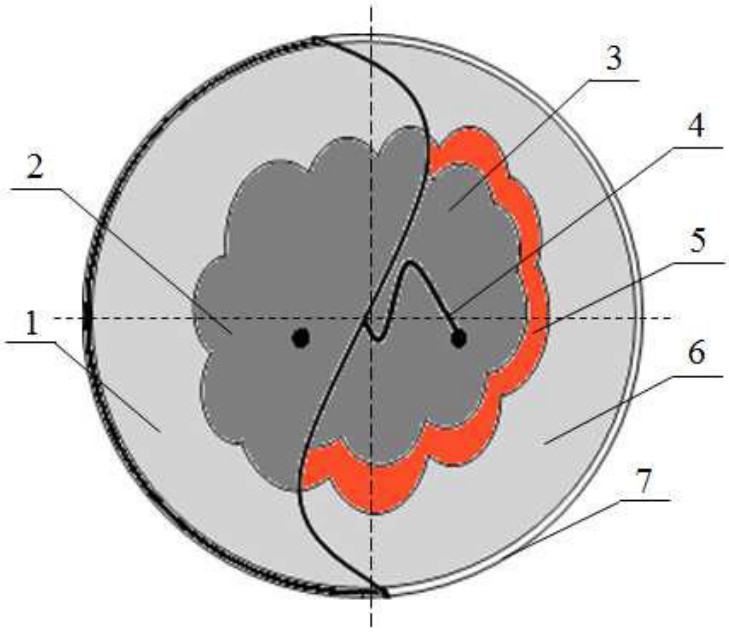
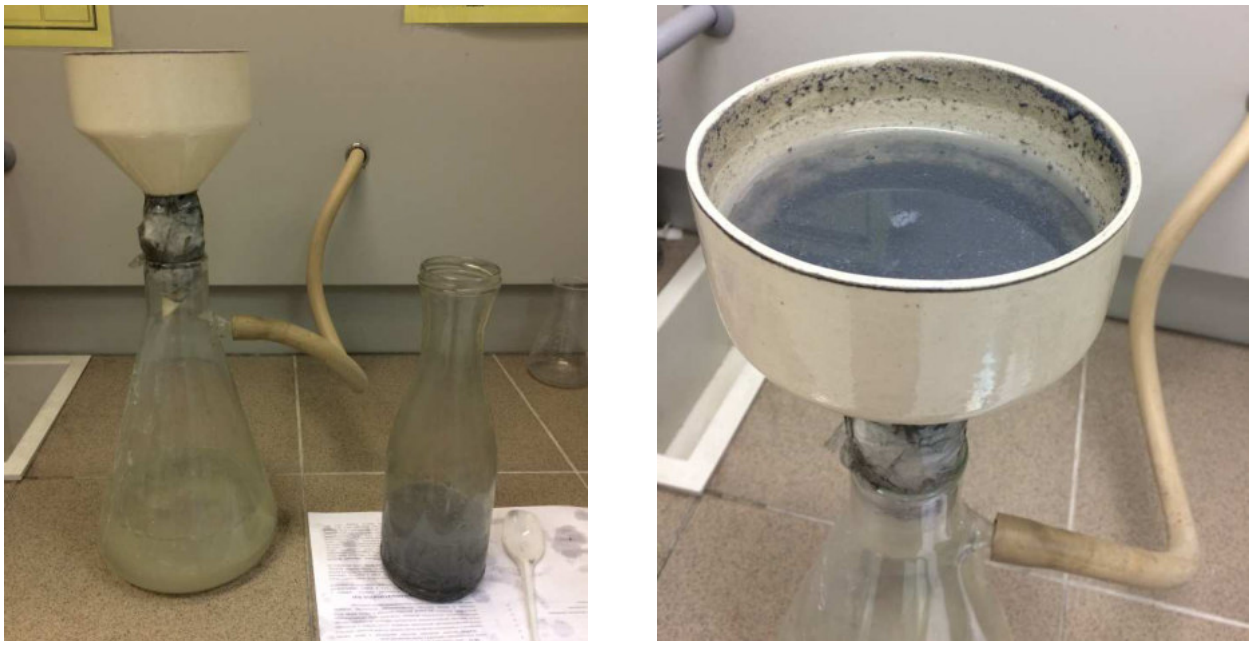


Рисунок П.1.13. Процесс воспламенения СВС-шихты:
1 – верхний слой шихты; 2 – верхний слой синтезированного продукта;
3 – синтезированный продукт внутри образца; 4 – вольфрамовая спираль;
5 – фронт горения; 6 – смесь исходных компонентов внутри образца;7- кальковый стакан

Полученный порошок отмывался от остатка побочного продукта, которым, как правило, являлся галогенид натрия. Промывка заключалась в разбавлении порошка дистиллированной водой в соотношении 1:10, взмучивании полученной суспензии и последующей фильтрации на вакуум-воронке [83, 84, 103, 343-347].

Рисунок П.1.14. Конечный продукт, измельченный в фарфоровой ступке

Установка для промывки конечного продукта синтеза представлена на рисунке П.1.15. Промывка контролировалась замером кислотно-щелочного баланса промывной воды (pH). Установлено [83, 264], что в конечном целевом продукте синтеза остается примерно 7-10 % побочного продукта – галогенида натрия. А в случае получения конечного продукта, когда в процессе синтеза развиваются более высокие температуры горения, галогенид натрия практически полностью отсутствует.



а) б)

Рисунок П.1.15. Установка для промывки конечного продукта синтеза

Сушка синтезированного продукта после промывки и фильтрации на вакуум-воронке проводилась естественным способом на воздухе (рисунок П.1.16).

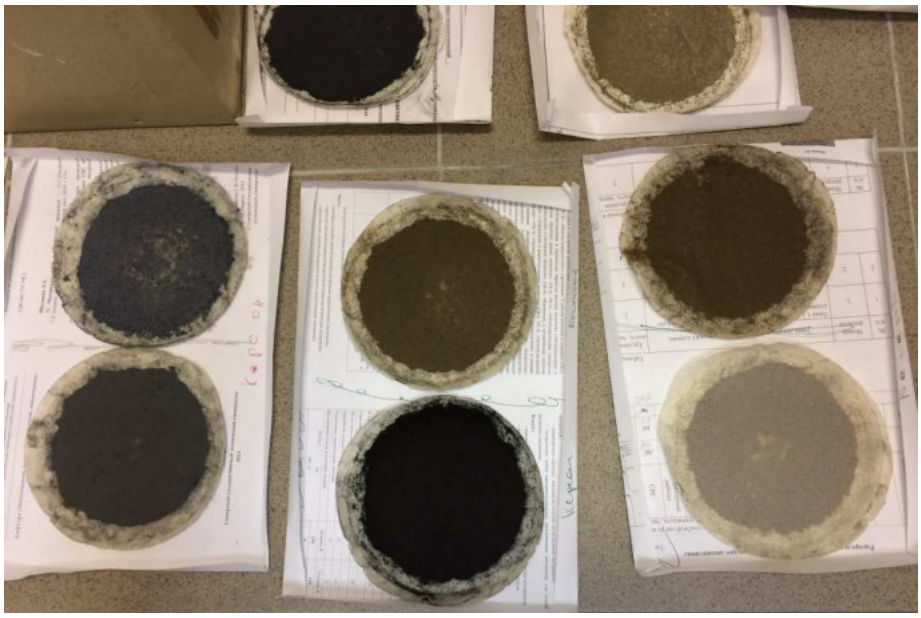


Рисунок П.1.16. Сушка конечного промытого продукта на воздухе

2. Методика определения фазового состава порошков

Рентгенофазовый анализ синтезируемого продукта проводился с помощью дифрактометра ARL X'TrA-138 и дифрактометра ДРОН-7.

Дифрактометры рентгеновские ARL X’TRA-138 и ДРОН-7 предназначены для измерения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте при решении задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов. Дифрактометры рентгеновские представляют собой стационарный автоматизированный напольный лабораторный прибор. Принцип действия приборов основан на регистрации рентгеновского излучения, дифрагированного элементами кристаллической решетки исследуемого образца. Внешний вид рентгеновского дифрактометра ARL X’TRA-138 представлен на рисунке П.1.17.

Съемка рентгеновских спектров на дифрактометре ARL X'TrA-138 проводилась с помощью Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80 градусов со скоростью 2 град./мин.

Внешний вид рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 представлен на рисунке П.1.18. Съемка рентгеновских спектров на дифрактометре ДРОН-7 проводилась с помощью Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 10 до 90 градусов со скоростью 2 град./мин.

Полученные спектры обрабатывались с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний *d*/*n* со штрих-рентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2. Количественную оценку содержания различных фаз осуществляли методом измерения отношения интенсивностей аналитических линий.

Рисунок П.1.17. Рентгеновский дифрактометр ARL X'trA–138

Рисунок П.1.18. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7

3. Методика определения структуры и морфологии порошков

Исследования топографии поверхности и морфологии синтезируемого продукта проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой 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. Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта. 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.

Внешний вид растрового электронного микроскопа JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol JED-2200 представлен на рисунке П.1.19.

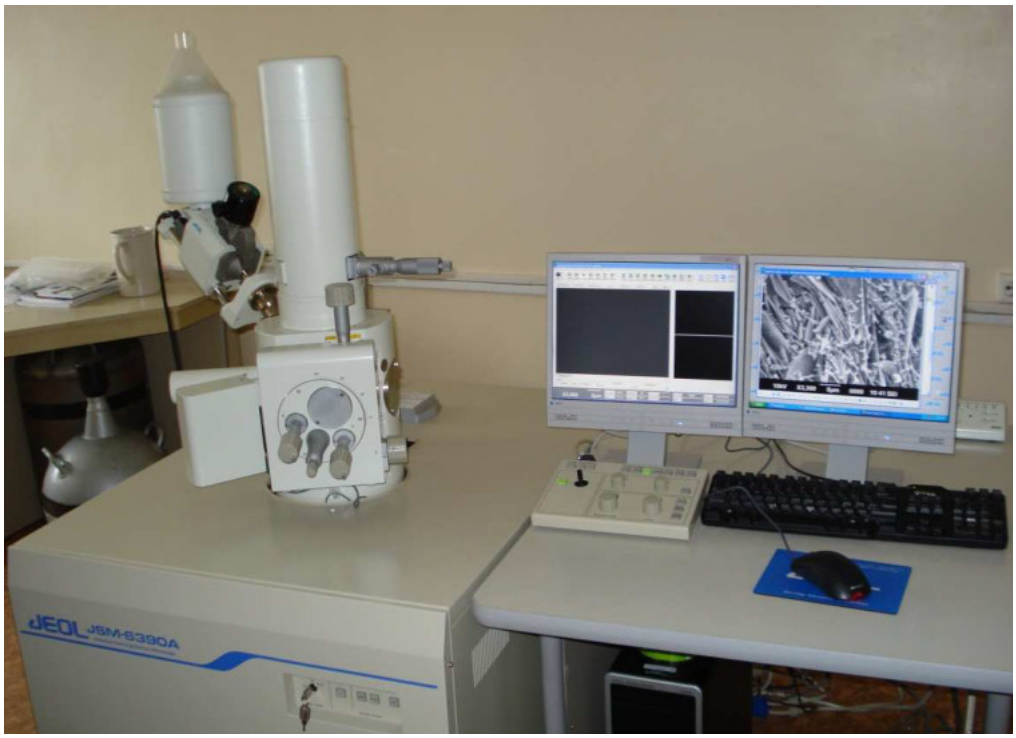


Рисунок П.1.19. Растровый электронный микроскоп «Jeol» JSM-6390A

4. Методика определения элементного состава порошков

Микрорентгеноспектральный анализ проводят на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol». Он позволяет получать по спектру характеристического рентгеновского излучения информацию об элементном составе вещества.

Растровый микроскоп может включать два типа спектров: волновой, в котором микроанализ вещества определяется по длинам волн характеристического рентгеновского излучения и ***энергодисперсионный***, в котором микроанализ осуществляется по значениям энергии характеристического рентгеновского спектра.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия - это аналитическая методика элементного анализа твёрдого вещества, базирующаяся на анализе энергии эмиссии её рентгеновского спектра. В камере микроскопа создают высокий вакуум (10^{-7} мБар) с целью минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Детектор рентгеновского излучения требует охлаждения, которое обычно производится дьюаром с жидким азотом. С помощью пучка электронов в электронных микроскопах атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном элементном составе образца. Количественный метод анализа дает возможность определить концентрации элементов в заданном объеме, качественный метод – получить пространственное распределение элементов по исследуемой части объекта.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-TiN

Таблица П.2.1 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$3Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3$	Na_2SiF_6 = 7,18; Na_2TiF_6 = 2,64; NaN_3 = 13,29	Si_3N_4 = 1,79; TiN = 0,79; (Si_3N_4-TiN = 2,58); NaF = 0,41
$6Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+28NaN_3$	Na_2SiF_6 = 8,14; Na_2TiF_6 = 1,50; NaN_3 = 13,17	Si_3N_4 = 1,01; TiN = 0,45; ($2Si_3N_4$-TiN = 1,46); NaF = 0,23
$9Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$	Na_2SiF_6 = 8,57; Na_2TiF_6 = 1,05; NaN_3 = 13,19	Si_3N_4 = 0,71; TiN = 0,31; ($3Si_3N_4$-TiN = 1,02); NaF = 0,16
$12Na_2SiF_6+Na_2TiF_6+52NaN_3$	Na_2SiF_6 = 8,84; Na_2TiF_6 = 0,82; NaN_3 = 13,28	Si_3N_4 = 0,55; TiN = 0,24; ($4Si_3N_4$-TiN = 0,79); NaF = 0,13
$3Na_2SiF_6+2Na_2TiF_6+20NaN_3$	Na_2SiF_6 = 5,58; Na_2TiF_6 = 4,12; NaN_3 = 12,91	Si_3N_4 = 1,39; TiN = 0,61; (Si_3N_4-2TiN = 2,00) NaF = 0,32
$3Na_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3$	Na_2SiF_6 = 4,57; Na_2TiF_6 = 5,05; NaN_3 = 12,67	Si_3N_4 = 1,14; TiN = 0,50; (Si_3N_4-3TiN = 1,64); NaF = 0,26
$3Na_2SiF_6+4Na_2TiF_6+28NaN_3$	Na_2SiF_6 = 4,45; Na_2TiF_6 = 6,67; NaN_3 = 14,39	Si_3N_4 = 1,11; TiN = 0,49; (Si_3N_4-4TiN = 1,60); NaF = 0,25

Таблица П.2.2 –Количество исходных компонентов в системе «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$3(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 4,93; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,83; NaN_3 = 14,45	Si_3N_4 = 1,30; TiN = 0,57; (Si_3N_4-TiN = 1,87); NaF = 0,30
$6(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 5,57; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,03; NaN_3 = 14,28	Si_3N_4 = 0,73; TiN = 0,32; ($2Si_3N_4$-TiN = 1,05); NaF = 0,17
$9(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+60NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 5,86; $(NH_4)_2TiF_6$ = 0,73; NaN_3 = 14,50	Si_3N_4 = 0,52; TiN = 0,23; ($3Si_3N_4$-TiN =0,75); NaF = 0,11
$12(NH_4)_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+78NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,01; $(NH_4)_2TiF_6$ = 0,55; NaN_3 = 14,41	Si_3N_4 = 0,40; TiN = 0,17; ($4Si_3N_4$-TiN =0,57); NaF = 0,09
$3(NH_4)_2SiF_6+2(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 3,86; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,87; NaN_3 = 14,16	Si_3N_4 = 1,02; TiN = 0,45; (Si_3N_4-2TiN =1,47); NaF = 0,23
$3(NH_4)_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 3,31; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,69; NaN_3 = 14,54	Si_3N_4 = 0,87; TiN = 0,38; (Si_3N_4-3TiN =1,25); NaF = 0,20
$3(NH_4)_2SiF_6+4(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 2,84; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,20; NaN_3 = 14,51	Si_3N_4 = 0,75; TiN = 0,33; (Si_3N_4-4TiN =1,08); NaF = 0,17

Таблица П.2.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$3Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$	Na_2SiF_6 = 6,65; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,33; NaN_3 = 13,83	Si_3N_4 = 1,66; TiN = 0,73; (Si_3N_4-TiN = 2,39); NaF = 0,38
$6Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$	Na_2SiF_6 = 7,84; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,37; NaN_3 = 13,59	Si_3N_4 = 0,98; TiN = 0,43; ($2Si_3N_4$-TiN = 1,41); NaF = 0,22
$9Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+42NaN_3$	Na_2SiF_6 = 8,35; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,01; NaN_3 = 13,49	Si_3N_4 = 0,69; TiN = 0,31; ($3Si_3N_4$-TiN = 1,00); NaF =0,16
$12Na_2SiF_6+(NH_4)_2TiF_6+54NaN_3$	Na_2SiF_6 = 8,74; $(NH_4)_2TiF_6$ = 0,77; NaN_3 = 13,63	Si_3N_4 = 0,54; TiN = 0,24; ($4Si_3N_4$-TiN = 0,78); NaF = 0,12
$3Na_2SiF_6+2(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$	Na_2SiF_6 = 5,99; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,54; NaN_3 = 13,93	Si_3N_4 = 1,31; TiN = 0,58; (Si_3N_4-2TiN = 1,89); NaF = 0,30
$3Na_2SiF_6+3(NH_4)_2TiF_6+30NaN_3$	Na_2SiF_6 = 3,96; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,23; NaN_3 = 13,93	Si_3N_4 = 1,00; TiN = 0,44; (Si_3N_4-3TiN = 1,44); NaF = 0,23
$3Na_2SiF_6+4(NH_4)_2TiF_6+36NaN_3$	Na_2SiF_6 = 3,43; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,82; NaN_3 = 14,26	Si_3N_4 = 0,85; TiN = 0,38; (Si_3N_4-4TiN = 1,23); NaF = 0,19

Таблица П.2.4 – Количество исходных компонентов в системе «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+22NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 5,13; Na_2TiF_6 = 2,00; NaN_3 = 13,76	Si_3N_4 = 1,35; TiN = 0,60; (Si_3N_4-TiN = 1,95); NaF = 0,31
$6(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 5,75; Na_2TiF_6 = 1,20; NaN_3 = 14,02	Si_3N_4 = 0,76; TiN = 0,33; ($2Si_3N_4$-TiN = 1,09); NaF = 0,17
$9(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+58NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 5,90; Na_2TiF_6 = 7,65; NaN_3 = 13,91	Si_3N_4 = 0,52; TiN = 0,23; ($3Si_3N_4$-TiN = 0,75); NaF = 0,16
$12(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+76NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,12; Na_2TiF_6 = 5,94; NaN_3 = 14,17	Si_3N_4 = 0,40; TiN = 0,18; ($4Si_3N_4$-TiN = 0,58); NaF = 0,12
$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+26NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 4,29; Na_2TiF_6 = 3,33; NaN_3 = 13,59	Si_3N_4 = 1,13; TiN = 0,50; (Si_3N_4-2TiN = 1,63); NaF = 0,34
$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+30NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 3,64; Na_2TiF_6 = 4,25; NaN_3 = 13,32	Si_3N_4 = 0,96; TiN = 0,42; (Si_3N_4-3TiN = 1,38); NaF = 0,25
$3(NH_4)_2SiF_6+Na_2TiF_6+34NaN_3$	$(NH_4)_2SiF_6$ = 3,17; Na_2TiF_6 = 4,92; NaN_3 = 13,08	Si_3N_4 = 0,83; TiN = 0,37; (Si_3N_4-4TiN = 1,20); NaF = 0,23

Таблица П.2.5 – Количество исходных компонентов в системе «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3K_2SiF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3	K_2SiF_6 = 7,63; Na_2TiF_6 = 2,39; NaN_3 = 12,04	Si_3N_4 = 1,62; TiN = 0,72; (Si_3N_4-TiN = 2,34); NaF = 0,37
6K_2SiF_6+Na_2TiF_6+28NaN_3	K_2SiF_6 = 8,89; Na_2TiF_6 = 1,36; NaN_3 = 11,91	Si_3N_4 = 0,92; TiN = 0,40; (2Si_3N_4-TiN = 1,32); NaF = 0,21
9K_2SiF_6+Na_2TiF_6+40NaN_3	K_2SiF_6 = 9,15; Na_2TiF_6 = 0,96; NaN_3 = 12,04	Si_3N_4 = 0,65; TiN = 0,29; (3Si_3N_4-TiN = 0,94); NaF = 0,15
12K_2SiF_6+Na_2TiF_6+52NaN_3	K_2SiF_6 = 9,29; Na_2TiF_6 = 0,73; NaN_3 = 12,14	Si_3N_4 = 0,49; TiN = 0,22; (4Si_3N_4-TiN = 0,71); NaF = 0,11
3K_2SiF_6+2Na_2TiF_6+20NaN_3	K_2SiF_6 = 6,11; Na_2TiF_6 = 3,85; NaN_3 = 12,06	Si_3N_4 = 1,30; TiN = 0,57; (Si_3N_4-2TiN = 1,87); NaF = 0,30
3K_2SiF_6+3Na_2TiF_6+24NaN_3	K_2SiF_6 = 5,09; Na_2TiF_6 = 4,81; NaN_3 = 12,06	Si_3N_4 = 1,08; TiN = 0,48; (Si_3N_4-3TiN = 1,56); NaF = 0,25
3K_2SiF_6+4Na_2TiF_6+28NaN_3	K_2SiF_6 = 4,37; Na_2TiF_6 = 5,50; NaN_3 = 12,08	Si_3N_4 = 0,93; TiN = 0,41; (Si_3N_4-4TiN = 1,34); NaF = 0,21

Таблица П.2.6 – Количество исходных компонентов в системе «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3K_2SiF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	K_2SiF_6 = 7,17; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,15; NaN_3 = 12,74	Si_3N_4 = 1,53; TiN = 0,67; (Si_3N_4-TiN = 2,20); NaF = 0,35
6K_2SiF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+30NaN_3	K_2SiF_6 = 8,42; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,26; NaN_3 = 12,47	Si_3N_4 = 0,90; TiN = 0,40; (2Si_3N_4-TiN = 1,30); NaF = 0,20
9K_2SiF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+42NaN_3	K_2SiF_6 = 8,92; $(NH_4)_2TiF_6$ =0,89; NaN_3 = 12,32	Si_3N_4 = 0,63; TiN = 0,28; (3Si_3N_4-TiN = 0,91); NaF = 0,14
12K_2SiF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+54NaN_3	K_2SiF_6 = 9,20; $(NH_4)_2TiF_6$ = 0,69; NaN_3 = 12,26	Si_3N_4 = 0,49; TiN = 0,22; (4Si_3N_4-TiN = 0,71); NaF = 0,11
3K_2SiF_6+2$(NH_4)_2TiF_6$+24NaN_3	K_2SiF_6 = 5,53; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,32; NaN_3 = 13,10	Si_3N_4 = 1,18; TiN = 0,52; (Si_3N_4-2TiN = 1,70); NaF = 0,27
3K_2SiF_6+3$(NH_4)_2TiF_6$+30NaN_3	K_2SiF_6 = 4,50; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,05; NaN_3 = 13,33	Si_3N_4 = 0,96; TiN = 0,42; (Si_3N_4-3TiN = 1,38); NaF = 0,22
3K_2SiF_6+4$(NH_4)_2TiF_6$+36NaN_3	K_2SiF_6 = 3,80; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,55; NaN_3 = 13,50	Si_3N_4 = 0,81; TiN = 0,36; (Si_3N_4-4TiN = 1,17); NaF = 0,18

Таблица П.2.7 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3Na_2SiF_6+Ti+12NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,56; Ti = 0,81; NaN_3 = 13,15	Si_3N_4 = 2,37; TiN = 1,05; (Si_3N_4-TiN = 3,42); NaF = 0,54
6Na_2SiF_6+Ti+24NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,66; Ti = 0,41; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,20; TiN = 0,53; (2Si_3N_4-TiN =1,73); NaF = 0,27
9Na_2SiF_6+Ti+36NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,72; Ti = 0,27; NaN_3 = 13,47	Si_3N_4 = 0,81; TiN = 0,36; (3Si_3N_4-TiN =1,17); NaF = 0,18
12Na_2SiF_6+Ti+48NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,74; Ti = 0,21; NaN_3 = 13,51	Si_3N_4 = 0,61; TiN = 0,27; (4Si_3N_4-TiN =0,88); NaF = 0,14
3Na_2SiF_6+2Ti+12NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,42; Ti = 1,60; NaN_3 = 13,06	Si_3N_4 = 2,35; TiN = 1,04; (Si_3N_4-2TiN = 3,39); NaF = 0,53
3Na_2SiF_6+3Ti+12NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,36; Ti = 2,38; NaN_3 = 12,98	Si_3N_4 = 2,33; TiN = 1,03; (Si_3N_4-3TiN =3,36); NaF = 0,52
3Na_2SiF_6+4Ti+12NaN_3	Na_2SiF_6 = 9,07; Ti = 3,07; NaN_3 = 12,58	Si_3N_4 = 2,26; TiN = 1,00; (Si_3N_4-4TiN =3,26); NaF = 0,51

Таблица П.2.8 – Количество исходных компонентов в системе «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+18NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,40; Ti = 0,57; NaN_3 = 14,07	Si_3N_4 = 1,68; TiN = 0,74; (Si_3N_4-TiN = 2,42); NaF = 0,38
6$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+36NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,44; Ti = 0,29; NaN_3 = 14,15	Si_3N_4 = 1,69; TiN = 0,37; (2Si_3N_4-TiN = 2,06); NaF = 0,19
9$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+54NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,45; Ti = 0,19; NaN_3 = 14,18	Si_3N_4 = 1,70; TiN = 0,25; (3Si_3N_4-TiN = 1,95); NaF = 0,13
12$(NH_4)_2SiF_6$+Ti+72NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,46; Ti = 0,14; NaN_3 = 14,19	Si_3N_4 = 1,70; TiN = 0,19; (4Si_3N_4-TiN = 1,89); NaF = 0,10
3$(NH_4)_2SiF_6$+2Ti+18NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,33; Ti = 1,13; NaN_3 = 13,90	Si_3N_4 = 1,66; TiN = 1,47; (Si_3N_4-2TiN = 3,13); NaF = 0,38
3$(NH_4)_2SiF_6$+3Ti+18NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,26; Ti = 1,68; NaN_3 = 13,74	Si_3N_4 = 1,64; TiN = 2,18; (Si_3N_4-3TiN = 3,82); NaF = 0,38
3$(NH_4)_2SiF_6$+4Ti+18NaN_3	$(NH_4)_2SiF_6$ = 6,19; Ti = 2,21; NaN_3 = 13,59	Si_3N_4 = 1,62; TiN = 2,87; (Si_3N_4-4TiN = 4,49); NaF = 0,37

Таблица П.2.9 – Количество исходных компонентов в системе «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3K_2SiF_6+Ti+12NaN_3	K_2SiF_6 = 9,97; Ti = 0,72; NaN_3 = 11,89	Si_3N_4 = 2,12; TiN = 0,94; (Si_3N_4-TiN = 3,06); NaF = 0,49
6K_2SiF_6+Ti+24NaN_3	K_2SiF_6 = 10,10; Ti = 0,37; NaN_3 = 11,95	Si_3N_4 = 1,07; TiN = 0,47; (2Si_3N_4-TiN = 1,54); NaF = 0,42
9K_2SiF_6+Ti+36NaN_3	K_2SiF_6 = 10,11; Ti = 0,24; NaN_3 = 11,97	Si_3N_4 = 0,72; TiN = 0,32; (3Si_3N_4-TiN = 1,04); NaF = 0,16
12K_2SiF_6+Ti+48NaN_3	K_2SiF_6 = 10,13; Ti = 0,18; NaN_3 = 12,03	Si_3N_4 = 0,54; TiN = 0,23; (4Si_3N_4-TiN = 0,77); NaF = 0,12
3K_2SiF_6+2Ti+12NaN_3	K_2SiF_6 = 9,87; Ti = 1,43; NaN_3 = 11,68	Si_3N_4 = 2,10; TiN = 0,93; (Si_3N_4-2TiN = 3,03); NaF = 0,48
3K_2SiF_6+3Ti+12NaN_3	K_2SiF_6 = 9,73; Ti = 2,11; NaN_3 = 11,51	Si_3N_4 = 2,07; TiN = 0,91; (Si_3N_4-3TiN = 2,98); NaF = 0,47
3K_2SiF_6+4Ti+12NaN_3	K_2SiF_6 = 9,59; Ti = 2,78; NaN_3 = 11,35	Si_3N_4 = 2,04; TiN = 0,90; (Si_3N_4-4TiN = 2,94); NaF = 0,46

Таблица П.2.10 – Количество исходных компонентов в системе «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3Si+Na_2TiF_6+4NaN_3	Si = 3,49; Na_2TiF_6 = 8,60; NaN_3 = 10,79	Si_3N_4 = 5,81; TiN = 2,57; (Si_3N_4-TiN = 8,38); NaF = 1,32
6Si+Na_2TiF_6+4NaN_3	Si = 6,14; Na_2TiF_6 = 7,57; NaN_3 = 9,49	Si_3N_4 = 10,22; TiN = 2,26; (2Si_3N_4-TiN = 12,48); NaF = 1,17
9Si+Na_2TiF_6+4NaN_3+0,5N_2	Si = 8,22; Na_2TiF_6 = 6,75; NaN_3 = 8,47	Si_3N_4 = 13,68; TiN = 2,01; (3Si_3N_4-TiN = 15,69); NaF = 1,04
12Si+Na_2TiF_6+4NaN_3+2,5N_2	Si = 9,89; Na_2TiF_6 = 6,10; NaN_3 = 7,64	Si_3N_4 = 16,47; TiN = 1,82; (4Si_3N_4-TiN = 18,29); NaF = 0,94
3Si+2Na_2TiF_6+8NaN_3	Si = 1,87; Na_2TiF_6 = 9,24; NaN_3 = 11,59	Si_3N_4 = 3,12; TiN = 2,75; (Si_3N_4-2TiN = 5,87); NaF = 0,71
3Si+3Na_2TiF_6+12NaN_3	Si = 1,28; Na_2TiF_6 = 9,47; NaN_3 = 11,88	Si_3N_4 = 2,13; TiN = 2,82; (Si_3N_4-3TiN = 4,95); NaF = 0,49
3Si+4Na_2TiF_6+16NaN_3	Si = 0,97; Na_2TiF_6 = 9,59; NaN_3 = 12,03	Si_3N_4 = 1,62; TiN = 2,86; (Si_3N_4-4TiN = 4,48); NaF = 0,37

Таблица П.2.11 – Количество исходных компонентов в системе «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	Si = 2,76; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,48; NaN_3 = 12,80	Si_3N_4 = 4,60; TiN = 2,03 (Si_3N_4-TiN = 6,63) NaF = 1,05
6Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	Si = 4,98; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,85; NaN_3 = 11,54	Si_3N_4 = 8,30; TiN = 1,83; (2Si_3N_4-TiN = 10,13); NaF = 0,95
9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	Si = 6,80; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,32; NaN_3 = 10,51	Si_3N_4 = 11,33; TiN = 1,67; (3Si_3N_4-TiN = 13,00); NaF = 0,86
12Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3	Si = 8,33; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,89; NaN_3 = 9,65	Si_3N_4 = 13,87; TiN = 1,53; (4Si_3N_4-TiN = 15,40); NaF = 0,79
3Si+2$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3	Si = 1,46; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,85; NaN_3 = 13,53	Si_3N_4 = 2,43; TiN = 2,14; (Si_3N_4-2TiN = 4,57); NaF = 0,55
3Si+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	Si = 0,99; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,99; NaN_3 = 13,79	Si_3N_4 = 1,65; TiN = 2,19; (Si_3N_4-3TiN = 3,84); NaF = 0,38
3Si+4$(NH_4)_2TiF_6$+24NaN_3	Si = 0,75; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,06; NaN_3 = 13,93	Si_3N_4 = 1,25; TiN = 2,21; (Si_3N_4-4TiN = 3,46); NaF = 0,29

Приложение П.3

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-AlN

Таблица П.3.1 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3	AlF_3 = 1,19; Na_2SiF_6 = 8,00; NaN_3 = 13,86	Si_3N_4 = 1,98; AlN = 0,58; (Si_3N_4-AlN = 2,56); NaF = 0,45
2AlF_3+3Na_2SiF_6+18NaN_3	AlF_3 = 2,01; Na_2SiF_6 = 6,75; NaN_3 = 14,04	Si_3N_4 = 1,68; AlN = 0,49; (Si_3N_4-2AlN = 2,17); NaF = 0,38
3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3	AlF_3 = 2,63; Na_2SiF_6 = 5,89; NaN_3 = 14,29	Si_3N_4 = 1,47; AlN = 0,43; (Si_3N_4-3AlN = 1,90); NaF = 0,33
4AlF_3+3Na_2SiF_6+24NaN_3	AlF_3 = 3,15; Na_2SiF_6 = 5,30; NaN_3 = 14,69	Si_3N_4 = 1,32; AlN = 0,39; (Si_3N_4-4AlN = 1,71); NaF = 0,30
AlF_3+6Na_2SiF_6+27NaN_3	AlF_3 = 0,65; Na_2SiF_6 = 8,79; NaN_3 = 13,70	Si_3N_4 = 1,09; AlN = 0,32; (2Si_3N_4-AlN = 1,41); NaF = 0,24
AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3	AlF_3 = 0,45; Na_2SiF_6 = 9,07; NaN_3 = 13,62	Si_3N_4 = 0,75; AlN = 0,22; (3Si_3N_4-AlN = 0,97); NaF = 0,17
AlF_3+12Na_2SiF_6+51NaN_3	AlF_3 = 0,34; Na_2SiF_6 = 9,34; NaN_3 = 13,77	Si_3N_4 = 0,58; AlN = 0,17; (4Si_3N_4-AlN = 0,75); NaF = 0,13

Таблица П.3.2 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3	AlF_3 = 0,88; $(NH_4)_2SiF_6$ = 5,65; NaN_3 = 14,47	Si_3N_4 = 1,48; AlN = 0,43; (Si_3N_4-AlN = 1,91); NaF = 0,34
2AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+24NaN_3	AlF_3 =1,57; $(NH_4)_2SiF_6$ = 5,00; NaN_3 = 14,65	Si_3N_4 = 1,32; AlN = 0,77; (Si_3N_4-2AlN = 2,09); NaF = 0,30
3AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3	AlF_3 =2,11; $(NH_4)_2SiF_6$ = 4,49; NaN_3 = 14,79	Si_3N_4 = 1,18; AlN = 1,04; (Si_3N_4-3AlN = 2,22); NaF = 0,27
4AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3	AlF_3 = 2,56; $(NH_4)_2SiF_6$ = 4,07; NaN_3 = 14,91	Si_3N_4 = 1,07; AlN = 1,25; (Si_3N_4-4AlN = 2,32); NaF = 0,24
AlF_3+6$(NH_4)_2SiF_6$+39NaN_3	AlF_3 = 0,47; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,03; NaN_3 = 14,36	Si_3N_4 = 1,59; AlN = 0,23; (2Si_3N_4-AlN = 1,82); NaF = 0,18
AlF_3+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3	AlF_3 = 0,32; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,18; NaN_3 = 14,32	Si_3N_4 = 1,62; AlN = 0,16; (3Si_3N_4-AlN = 1,78); NaF = 0,12
AlF_3+12$(NH_4)_2SiF_6$+75NaN_3	AlF_3 = 0,24; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,25; NaN_3 = 14,30	Si_3N_4 = 1,64; AlN = 0,12; (4Si_3N_4-AlN = 1,76); NaF = 0,09

Таблица П.3.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,12; Na_2SiF_6 = 7,81; NaN_3 = 13,53	Si_3N_4 = 1,94; AlN = 0,57; (Si_3N_4-AlN = 2,51); NaF = 0,43
2Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+18NaN_3	Na_3AlF_6 = 3,51; Na_2SiF_6 = 6,48; NaN_3 = 13,47	Si_3N_4 = 1,61; AlN = 0,47; (Si_3N_4-2AlN = 2,08); NaF = 0,35
3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3	Na_3AlF_6 = 4,50; Na_2SiF_6 = 5,53; NaN_3 = 13,42	Si_3N_4 = 1,38; AlN = 0,40; (Si_3N_4-3AlN = 1,78); NaF = 0,29
4Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+24NaN_3	Na_3AlF_6 = 5,24; Na_2SiF_6 = 4,83; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,20; AlN = 0,35; (Si_3N_4-4AlN = 1,55); NaF = 0,25
Na_3AlF_6+6Na_2SiF_6+27NaN_3	Na_3AlF_6 = 1,16; Na_2SiF_6 = 8,58; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,07; AlN = 0,31; (2Si_3N_4-AlN = 1,38); NaF = 0,24
Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3	Na_3AlF_6 = 0,81; Na_2SiF_6 = 8,92; NaN_3 = 13,41	Si_3N_4 = 0,74; AlN = 0,22; (3Si_3N_4-AlN = 0,96); NaF = 0,17
Na_3AlF_6+12Na_2SiF_6+51NaN_3	Na_3AlF_6 = 0,62; Na_2SiF_6 = 9,10; NaN_3 = 13,42	Si_3N_4 = 0,57; AlN = 0,17; (4Si_3N_4-AlN = 0,74); NaF = 0,13

Таблица П.3.4 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+ySi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+3Si+3NaN_3	AlF_3 = 5,41; Si = 5,44; NaN_3 = 12,61	Si_3N_4 = 9,06; AlN = 2,65; (Si_3N_4-AlN = 11,71); NaF = 2,07
2AlF_3+3Si+6NaN_3	AlF_3 = 6,05; Si = 3,04; NaN_3 = 14,12	Si_3N_4 = 5,07; AlN = 2,96; (Si_3N_4-2AlN = 8,03); NaF = 1,16
3AlF_3+3Si+9NaN_3	AlF_3 = 6,31; Si = 2,11; NaN_3 = 14,71	Si_3N_4 = 3,52; AlN = 3,09; (Si_3N_4-3AlN = 6,61); NaF = 0,80
4AlF_3+3Si+12NaN_3	AlF_3 = 6,44; Si = 1,62; NaN_3 = 15,02	Si_3N_4 = 2,70; AlN = 3,15; (Si_3N_4-4AlN = 5,85); NaF = 0,61
AlF_3+6Si+3NaN_3	AlF_3 = 4,45; Si = 8,96; NaN_3 =10,39	Si_3N_4 = 14,92; AlN = 2,18; (2Si_3N_4 -AlN =17,10); NaF = 1,70
AlF_3+9Si+3NaN_3+2N_2	AlF_3 = 3,79; Si = 11,43; NaN_3 = 8,83	Si_3N_4 = 19,03; AlN = 1,85; (3Si_3N_4-AlN = 20,88); NaF = 1,45
AlF_3+12Si+3NaN_3+4N_2	AlF_3 = 3,29; Si = 13,25; NaN_3 = 7,68	Si_3N_4 = 22,07; AlN = 1,61; (4Si_3N_4-AlN = 23,68); NaF = 1,27

Таблица П.3.5 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,70; Si = 4,30; NaN_3 = 9,96	Si_3N_4 = 7,15; AlN = 2,09; (Si_3N_4-AlN = 9,24); NaF = 1,71
2Na_3AlF_6+3Si+6NaN_3	Na_3AlF_6 = 11,68; Si = 2,35; NaN_3 = 10,88	Si_3N_4 = 3,91; AlN = 2,98; (Si_3N_4-2AlN = 6,19); NaF = 0,89
3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,05; Si = 1,61; NaN_3 = 11,22	Si_3N_4 = 2,69; AlN = 2,36; (Si_3N_4-3AlN = 5,05); NaF = 0,61
4Na_3AlF_6+3Si+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,25; Si = 1,23; NaN_3 = 11,41	Si_3N_4 = 2,05; AlN = 2,39; (Si_3N_4-4AlN = 4,44); NaF = 0,47
Na_3AlF_6+6Si+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,15; Si = 7,35; NaN_3 = 8,52	Si_3N_4 = 12,24; AlN = 1,79; (2Si_3N_4-AlN = 14,03); NaF = 1,39
Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3+2N_2	Na_3AlF_6 = 8,00; Si = 9,63; NaN_3 = 7,45	Si_3N_4 = 16,04; AlN = 1,56; (3Si_3N_4-AlN = 17,60); NaF = 1,21
Na_3AlF_6+12Si+3NaN_3+4N_2	Na_3AlF_6 = 7,10; Si = 11,40; NaN_3 = 6,61	Si_3N_4 = 18,99; AlN = 1,39; (4Si_3N_4-AlN = 20,38); NaF = 1,08

Таблица П.3.6 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	Al = 0,45; Na_2SiF_6 = 9,504 NaN_3 = 13,17	Si_3N_4 = 2,37; AlN = 0,69; (Si_3N_4-AlN = 3,06); NaF = 0,54
2Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	Al = 0,90; Na_2SiF_6 = 9,45; NaN_3 = 13,10	Si_3N_4 = 2,35; AlN = 0,69; (Si_3N_4-2AlN = 3,04); NaF = 0,54
3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	Al = 1,31; Na_2SiF_6 = 9,14; NaN_3 = 12,68	Si_3N_4 = 2,28; AlN = 0,66; (Si_3N_4-3AlN = 2,94); NaF = 0,52
4Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3	Al = 1,72; Na_2SiF_6 = 9,10; NaN_3 = 12,62	Si_3N_4 = 2,26; AlN = 0,66; (Si_3N_4-4AlN = 2,92); NaF = 0,52
Al+6Na_2SiF_6+24NaN_3	Al = 0,23; Na_2SiF_6 = 9,60; NaN_3 = 13,31	Si_3N_4 = 1,20; AlN = 0,35; (2Si_3N_4-AlN = 1,55); NaF = 0,27
Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3	Al = 0,15; Na_2SiF_6 = 9,63; NaN_3 = 13,34	Si_3N_4 = 0,80; AlN = 0,23; (3Si_3N_4-AlN = 1,03); NaF = 0,18
Al+12Na_2SiF_6+48NaN_3	Al = 0,11; Na_2SiF_6 = 9,65; NaN_3 = 13,38	Si_3N_4 = 0,60; AlN = 0,18; (4Si_3N_4-AlN = 0,78); NaF = 0,14

Таблица П.3.7 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	Al = 0,32; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,41; NaN_3 = 14,07	Si_3N_4 = 1,68; AlN = 0,49; (Si_3N_4-AlN = 2,17); NaF = 0,38
$2Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	Al = 0,64; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,34; NaN_3 = 13,92	Si_3N_4 = 1,67; AlN = 0,97; (Si_3N_4-$2AlN$ = 2,64); NaF = 0,38
$3Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	Al = 0,95; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,27; NaN_3 = 13,77	Si_3N_4 = 1,65; AlN = 1,45; (Si_3N_4-$3AlN$ = 3,10); NaF = 0,38
$4Al+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	Al = 1,25; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,20; NaN_3 = 13,63	Si_3N_4 = 1,63; AlN = 1,91; (Si_3N_4-$4AlN$ = 3,54); NaF = 0,37
$Al+6(NH_4)_2SiF_6+36NaN_3$	Al = 0,16; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,44; NaN_3 = 14,15	Si_3N_4 = 1,69; AlN = 0,24; ($2Si_3N_4$-AlN = 1,93); NaF = 0,19
$Al+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3$	Al = 0,11; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,46; NaN_3 = 14,18	Si_3N_4 = 1,70; AlN = 0,16; ($3Si_3N_4$-AlN = 1,86); NaF = 0,13
$Al+12(NH_4)_2SiF_6+72NaN_3$	Al = 0,08; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,46; NaN_3 = 14,19	Si_3N_4 = 1,70; AlN = 0,12; ($4Si_3N_4$-AlN = 1,82); NaF = 0,10

Приложение П.4

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-BN

Таблица П.4.1 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3	KBF_4 = 1,31; $(NH_4)_2SiF_6$ =5,59; NaN_3 = 14,31	Si_3N_4 = 1,47; BN = 0,26; (Si_3N_4-BN = 1,73); NaF = 0,33
2KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+24NaN_3	KBF_4 = 2,27; $(NH_4)_2SiF_6$ =4,83; NaN_3 = 14,12	Si_3N_4 = 1,27; BN = 0,22; (Si_3N_4-2BN = 1,49); NaF = 0,29
3KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3	KBF_4 = 3,00; $(NH_4)_2SiF_6$ =4,24; NaN_3 = 13,97	Si_3N_4 = 1,12; BN = 0,20; (Si_3N_4-3BN = 1,32); NaF = 0,25
4KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3	KBF_4 = 3,62; $(NH_4)_2SiF_6$ =3,84; NaN_3 = 14,06	Si_3N_4 = 1,01; BN = 0,18; (Si_3N_4-4BN = 1,19); NaF = 0,23
KBF_4+6$(NH_4)_2SiF_6$+39NaN_3	KBF_4 = 0,71; $(NH_4)_2SiF_6$ =5,97; NaN_3 = 14,21	Si_3N_4 = 0,79; BN = 0,14; (2Si_3N_4-BN = 0,93); NaF = 0,18
KBF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3	KBF_4 = 0,48; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,15; NaN_3 = 14,26	Si_3N_4 = 0,54; BN = 0,10; (3Si_3N_4-BN = 0,64); NaF = 0,12
KBF_4+12$(NH_4)_2SiF_6$+75NaN_3	KBF_4 = 0,37; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,25; NaN_3 = 14,28	Si_3N_4 = 0,41; BN = 0,07; (4Si_3N_4-BN = 0,48); NaF = 0,10

Таблица П.4.2 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3	KBF_4 = 1,73; Na_2SiF_6 = 7,72; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,92; BN = 0,34; (Si_3N_4-BN = 2,26); NaF = 0,44
2KBF_4+3Na_2SiF_6+18NaN_3	KBF_4 = 2,91; Na_2SiF_6 = 6,50; NaN_3 = 13,53	Si_3N_4 = 1,57; BN = 0,28; (Si_3N_4-2BN = 1,85); NaF = 0,37
3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3	KBF_4 = 3,78; Na_2SiF_6 = 5,65; NaN_3 = 13,72	Si_3N_4 = 1,41; BN = 0,25; (Si_3N_4-3BN = 1,66); NaF = 0,32
4KBF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3	KBF_4 = 4,42; Na_2SiF_6 = 4,95; NaN_3 = 13,72	Si_3N_4 = 1,23; BN = 0,22; (Si_3N_4-4BN = 1,45); NaF = 0,28
KBF_4+6Na_2SiF_6+27NaN_3	KBF_4 = 0,98; Na_2SiF_6 = 8,78; NaN_3 = 13,69	Si_3N_4 = 1,09; BN = 0,19; (2Si_3N_4-BN = 1,28); NaF = 0,25
KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3	KBF_4 = 0,67; Na_2SiF_6 = 9,00; NaN_3 = 13,52	Si_3N_4 = 0,75; BN = 0,13; (3Si_3N_4-BN = 0,88); NaF = 0,17
KBF_4++12Na_2SiF_6+51NaN_3	KBF_4 = 0,51; Na_2SiF_6 = 9,17; NaN_3 = 13,51	Si_3N_4 = 0,57; BN = 0,10; (4Si_3N_4-BN = 0,67); NaF = 0,13

Таблица П.4.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3	NH_4BF_4 = 1,04; $(NH_4)_2SiF_6$ =5,31; NaN_3 = 14,26	Si_3N_4 = 1,40; BN = 0,25; (Si_3N_4-BN = 1,65); NaF = 0,32
2NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+26NaN_3	NH_4BF_4 = 1,77; $(NH_4)_2SiF_6$ =4,50; NaN_3 = 14,28	Si_3N_4 = 1,18; BN = 0,42; (Si_3N_4-2BN = 1,60); NaF = 0,27
3NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3	NH_4BF_4 = 2,30; $(NH_4)_2SiF_6$ =3,91; NaN_3 = 14,30	Si_3N_4 = 1,03; BN = 0,55; (Si_3N_4-3BN = 1,58); NaF = 0,23
4NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+34NaN_3	NH_4BF_4 = 2,71; $(NH_4)_2SiF_6$ =3,45; NaN_3 = 14,31	Si_3N_4 = 0,91; BN = 0,65; (Si_3N_4-4BN = 1,56); NaF = 0,21
NH_4BF_4+6$(NH_4)_2SiF_6$+40NaN_3	NH_4BF_4 = 0,57; $(NH_4)_2SiF_6$ =5,84; NaN_3 = 14,25	Si_3N_4 = 1,53; BN = 0,14; (2Si_3N_4-BN = 1,67); NaF = 0,18
NH_4BF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+58NaN_3	NH_4BF_4 = 0,40; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,03; NaN_3 = 14,24	Si_3N_4 = 1,59; BN = 0,09; (3Si_3N_4-BN = 1,68); NaF = 0,12
NH_4BF_4+12$(NH_4)_2SiF_6$+76NaN_3	NH_4BF_4 = 0,30; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,14; NaN_3 = 14,24	Si_3N_4 = 1,61; BN = 0,07; (4Si_3N_4-BN = 1,68); NaF = 0,10

Таблица П.4.4 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3	NH_4BF_4 = 1,38; Na_2SiF_6 = 7,42; NaN_3 = 13,72	Si_3N_4 = 1,85; BN = 0,33; (Si_3N_4-BN = 2,18); NaF = 0,42
2NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+20NaN_3	NH_4BF_4 = 2,23; Na_2SiF_6 = 5,99; NaN_3 = 13,84	Si_3N_4 = 1,49; BN = 0,26; (Si_3N_4-2BN = 1,75); NaF = 0,34
3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3	NH_4BF_4 = 2,82; Na_2SiF_6 = 5,05; NaN_3 = 13,99	Si_3N_4 = 1,26; BN = 0,22; (Si_3N_4-3BN = 1,48); NaF = 0,29
4NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+28NaN_3	NH_4BF_4 = 3,20; Na_2SiF_6 = 4,33; NaN_3 = 14,01	Si_3N_4 = 1,08; BN = 0,19; (Si_3N_4-4BN = 1,27); NaF = 0,25
NH_4BF_4+6Na_2SiF_6+28NaN_3	NH_4BF_4 = 0,78; Na_2SiF_6 = 8,34; NaN_3 = 13,43	Si_3N_4 = 1,04; BN = 0,18; (2Si_3N_4-BN = 1,22); NaF = 0,244
NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3	NH_4BF_4 = 0,55; Na_2SiF_6 = 8,89; NaN_3 = 13,69	Si_3N_4 = 0,74; BN = 0,13; (3Si_3N_4-BN = 0,87); NaF = 0,17
NH_4BF_4+12Na_2SiF_6+52NaN_3	NH_4BF_4 = 0,42; Na_2SiF_6 = 9,02; NaN_3 = 13,55	Si_3N_4 = 0,56; BN = 0,10; (4Si_3N_4-BN = 0,66); NaF = 0,13

Таблица П.4.5 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3	$NaBF_4$ = 1,14; $(NH_4)_2SiF_6$ =5,54; NaN_3 = 14,21	Si_3N_4 = 1,46; BN = 0,26; (Si_3N_4-BN = 1,72); NaF = 0,33
2$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+24NaN_3	$NaBF_4$ = 1,93; $(NH_4)_2SiF_6$ =4,91; NaN_3 = 14,39	Si_3N_4 = 1,29; BN = 0,23; (Si_3N_4-2BN = 1,52); NaF = 0,29
3$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3	$NaBF_4$ = 2,67; $(NH_4)_2SiF_6$ =4,32; NaN_3 = 14,23	Si_3N_4 = 1,14; BN = 0,20; (Si_3N_4-3BN = 1,34); NaF = 0,26
4$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3	$NaBF_4$ = 3,11; $(NH_4)_2SiF_6$ =3,96; NaN_3 = 14,47	Si_3N_4 = 1,04; BN = 0,18; (Si_3N_4-4BN = 1,22); NaF = 0,24
$NaBF_4$+6$(NH_4)_2SiF_6$+39NaN_3	$NaBF_4$ = 0,59; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,01; NaN_3 = 14,29	Si_3N_4 = 0,79; BN = 0,14; (2Si_3N_4-BN = 0,93); NaF = 0,18
$NaBF_4$+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3	$NaBF_4$ = 0,40; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,18; NaN_3 = 14,31	Si_3N_4 = 0,54; BN = 0,10; (3Si_3N_4-BN = 0,64); NaF = 0,12
$NaBF_4$+12$(NH_4)_2SiF_6$+75NaN_3	$NaBF_4$ = 0,30; $(NH_4)_2SiF_6$ =6,26; NaN_3 = 14,32	Si_3N_4 = 0,41; BN = 0,07; (4Si_3N_4-BN = 0,48); NaF = 0,10

Таблица П.4.6 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3	$NaBF_4$ = 1,54; Na_2SiF_6 = 7,90; NaN_3 = 13,69	Si_3N_4 = 1,97; BN = 0,35; (Si_3N_4-BN = 2,31); NaF = 0,45
2$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+18NaN_3	$NaBF_4$ = 2,57; Na_2SiF_6 = 6,58; NaN_3 = 13,67	Si_3N_4 = 1,64; BN = 0,29; (Si_3N_4-2BN = 1,93); NaF = 0,37
3$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+21NaN_3	$NaBF_4$ = 3,33; Na_2SiF_6 = 5,69; NaN_3 = 13,80	Si_3N_4 = 1,42; BN = 0,25; (Si_3N_4-3BN = 1,67); NaF = 0,32
4$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+24NaN_3	$NaBF_4$ = 3,91; Na_2SiF_6 = 5,02; NaN_3 = 13,90	Si_3N_4 = 1,25; BN = 0,22; (Si_3N_4-4BN = 1,47); NaF = 0,28
$NaBF_4$+6Na_2SiF_6+27NaN_3	$NaBF_4$ = 0,84; Na_2SiF_6 = 8,59; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,07; BN = 0,19; (2Si_3N_4-BN = 1,26); NaF = 0,25
$NaBF_4$+9Na_2SiF_6+39NaN_3	$NaBF_4$ = 0,59; Na_2SiF_6 = 9,01; NaN_3 = 13,54	Si_3N_4 = 0,75; BN = 0,13; (3Si_3N_4-BN = 0,88); NaF = 0,17
$NaBF_4$+12Na_2SiF_6+51NaN_3	$NaBF_4$ = 0,45; Na_2SiF_6 = 9,17; NaN_3 = 13,51	Si_3N_4 = 0,57; BN = 0,10; (4Si_3N_4-BN = 0,67); NaF = 0,13

Таблица П.4.7 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+3Si+3NaN_3	$NaBF_4$ = 6,44; Si = 4,94; NaN_3 = 11,45	Si_3N_4 = 1,47; BN = 8,23; (Si_3N_4-BN = 9,70); NaF = 1,87
2$NaBF_4$+3Si+6NaN_3	$NaBF_4$ = 7,13; Si = 2,73; NaN_3 = 12,68	Si_3N_4 = 1,62; BN = 4,56; (Si_3N_4-2BN = 6,18); NaF = 1,04
3$NaBF_4$+3Si+9NaN_3	$NaBF_4$ = 7,40; Si = 1,89; NaN_3 = 13,15	Si_3N_4 = 1,68; BN = 3,15; (Si_3N_4-3BN = 4,83); NaF = 0,72
4$NaBF_4$+3Si+12NaN_3	$NaBF_4$ = 7,54; Si = 1,44; NaN_3 = 13,40	Si_3N_4 = 1,72; BN = 2,41; (Si_3N_4-4BN = 4,13); NaF = 0,55
$NaBF_4$+6Si+3NaN_3	$NaBF_4$ = 5,39; Si = 8,27; NaN_3 = 9,59	Si_3N_4 = 1,23; BN = 13,77; (2Si_3N_4-BN = 15,00); NaF = 1,57
$NaBF_4$+9Si+3NaN_3 +2N_2	$NaBF_4$ = 4,64; Si = 10,67; NaN_3 = 8,25	Si_3N_4 = 1,06; BN = 17,77; (3Si_3N_4-BN = 18,83); NaF = 1,35
$NaBF_4$+12Si+3NaN_3 +4N_2	$NaBF_4$ = 4,07; Si = 12,48; NaN_3 = 7,24	Si_3N_4 = 0,93; BN = 20,79; (4Si_3N_4-BN = 21,72); NaF = 1,19

Таблица П.4.8 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+ySi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+3Si+3NaN_3	KBF_4 = 7,16; Si = 4,79; NaN_3 = 11,09	Si_3N_4 = 1,42; BN = 7,97; (Si_3N_4-BN = 9,40); NaF = 1,82
2KBF_4+3Si+6NaN_3	KBF_4 = 7,90; Si = 2,64; NaN_3 = 12,25	Si_3N_4 = 1,57; BN = 4,40; (Si_3N_4-2BN = 5,97); NaF = 1,00
3KBF_4+3Si+9NaN_3	KBF_4 = 8,18; Si = 1,82; NaN_3 = 12,69	Si_3N_4 = 1,62; BN = 3,04; (Si_3N_4-3BN = 4,66); NaF = 0,69
4KBF_4+3Si+12NaN_3	KBF_4 = 8,33; Si = 1,39; NaN_3 = 12,92	Si_3N_4 = 1,65; BN = 2,32; (Si_3N_4-4BN = 3,97); NaF = 0,53
KBF_4+6Si+3NaN_3	KBF_4 = 6,02; Si = 8,06; NaN_3 = 9,34	Si_3N_4 = 1,20; BN = 13,42; (2Si_3N_4-BN = 14,62); NaF = 1,53
KBF_4+9Si+3NaN_3	KBF_4 = 5,20; Si = 10,43; NaN_3 = 8,06	Si_3N_4 = 1,03; BN = 17,37; (3Si_3N_4-BN = 18,40); NaF = 1,32
KBF_4+12Si+3NaN_3	KBF_4 = 4,57; Si = 12,24; NaN_3 = 7,09	Si_3N_4 = 0,91; BN = 20,38; (4Si_3N_4-BN = 21,29); NaF = 1,16

Таблица П.4.9 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+3Si+4NaN_3	NH_4BF_4 = 4,9;1 Si = 3,94; NaN_3 = 12,17	Si_3N_4 = 1,17; BN = 6,56; (Si_3N_4-BN = 7,73); NaF = 1,50
2NH_4BF_4+3Si+8NaN_3	NH_4BF_4 = 5,32; Si = 2,13; NaN_3 = 13,19	Si_3N_4 = 1,27; BN = 3,55; (Si_3N_4-2BN = 4,82); NaF = 0,81
3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3	NH_4BF_4 = 5,47; Si = 1,46; NaN_3 = 13,57	Si_3N_4 = 1,30; BN = 2,44; (Si_3N_4-3BN = 3,74); NaF = 0,56
4NH_4BF_4+3Si+16NaN_3	NH_4BF_4 = 5,55; Si = 1,11; NaN_3 = 13,77	Si_3N_4 = 1,32; BN = 1,85; (Si_3N_4-4BN = 3,17); NaF = 0,42
NH_4BF_4+6Si+4NaN_3	NH_4BF_4 = 4,25; Si = 6,81; NaN_3 = 10,54	Si_3N_4 = 1,01; BN = 11,36; (2Si_3N_4-BN = 12,37); NaF = 1,30
NH_4BF_4+9Si+4NaN_3	NH_4BF_4 = 3,75; Si = 9,02; NaN_3 = 9,29	Si_3N_4 = 0,89; BN = 15,02; (3Si_3N_4-BN = 15,91); NaF = 1,14
NH_4BF_4+12Si+4NaN_3	NH_4BF_4 = 3,35; Si = 10,75; NaN_3 = 8,31	Si_3N_4 = 10,80; BN = 17,91; (4Si_3N_4-BN = 18,71); NaF = 1,02

Таблица П.4.10 – Количество исходных компонентов в системе «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	B = 0,18; Na_2SiF_6 = 9,62; NaN_3 = 13,34	Si_3N_4 = 2,40; BN = 0,42; (Si_3N_4-BN = 2,82); NaF = 0,76
2B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	B = 0,36; Na_2SiF_6 = 9,54; NaN_3 = 13,22	Si_3N_4 = 2,37; BN = 0,42; (Si_3N_4-2BN = 2,79); NaF = 0,54
3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	B = 0,53; Na_2SiF_6 = 9,47; NaN_3 = 13,12	Si_3N_4 = 2,36; BN = 0,42; (Si_3N_4-3BN = 2,78); NaF = 0,54
4B+3Na_2SiF_6+12NaN_3	B = 0,72; Na_2SiF_6 = 9,39; NaN_3 = 13,02	Si_3N_4 = 2,34; BN = 0,41; (Si_3N_4-4BN = 2,77); NaF = 0,53
B+6Na_2SiF_6+24NaN_3	B = 0,09; Na_2SiF_6 = 9,66; NaN_3 = 13,39	Si_3N_4 = 1,20; BN = 0,21; (2Si_3N_4-BN = 1,41); NaF = 0,27
B+9Na_2SiF_6+36NaN_3	B = 0,06; Na_2SiF_6 = 9,68; NaN_3 = 13,42	Si_3N_4 = 0,80; BN = 0,13; (3Si_3N_4-BN = 0,93); NaF = 0,18
B+12Na_2SiF_6+48NaN_3	B = 0,05; Na_2SiF_6 = 9,68; NaN_3 = 13,43	Si_3N_4 = 0,60; BN = 0,11; (4Si_3N_4-BN = 0,71); NaF = 0,14

Таблица П.4.11 – Количество исходных компонентов в системе «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	B = 0,13; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,50; NaN_3 = 14,26	Si_3N_4 = 1,71; BN = 0,30; (Si_3N_4-BN = 2,01); NaF = 0,39
$2B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	B = 0,26; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,42; NaN_3 = 14,08	Si_3N_4 = 1,69; BN = 0,30; (Si_3N_4-2BN = 1,99); NaF = 0,38
$3B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	B = 0,38; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,39; NaN_3 = 14,01	Si_3N_4 = 1,68; BN = 0,30; (Si_3N_4-3BN = 1,98); NaF = 0,38
$4B+3(NH_4)_2SiF_6+18NaN_3$	B = 0,51; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,35; NaN_3 = 13,92	Si_3N_4 = 1,67; BN = 0,30; (Si_3N_4-4BN = 1,97); NaF = 0,38
$B+6(NH_4)_2SiF_6+36NaN_3$	B = 0,07; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,52; NaN_3 = 14,31	Si_3N_4 = 0,86; BN = 0,15; ($2Si_3N_4$-BN = 1,01); NaF = 0,20
$B+9(NH_4)_2SiF_6+54NaN_3$	B = 0,04; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,45; NaN_3 = 14,17	Si_3N_4 = 0,57; BN = 0,10; ($3Si_3N_4$-BN = 0,67); NaF = 0,13
$B+12(NH_4)_2SiF_6+72NaN_3$	B = 0,03; $(NH_4)_2SiF_6$ = 6,45; NaN_3 = 14,18	Si_3N_4 = 0,42; BN = 0,08; ($4Si_3N_4$-BN = 0,50); NaF = 0,10

Приложение П.5

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА
КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-BN

Таблица П.5.1 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+KBF_4+6NaN_3	AlF_3 = 3,16; KBF_4 = 4,76; NaN_3 = 14,76	AlN = 1,55; BN = 0,95; (AlN-BN = 2,50); NaF = 1,21
2AlF_3+KBF_4+9NaN_3	AlF_3 = 4,34; KBF_4 = 3,26; NaN_3 = 15,17	AlN = 2,12; BN = 0,65; (2AlN-BN = 2,77); NaF = 0,83
3AlF_3+KBF_4+12NaN_3	AlF_3 = 4,94; KBF_4 = 2,48; NaN_3 = 15,38	AlN = 2,42; BN = 0,49; (3AlN-BN = 2,91); NaF = 0,63
4AlF_3+KBF_4+15NaN_3	AlF_3 = 5,32; KBF_4 = 2,00; NaN_3 = 15,51	AlN = 2,60; BN = 0,40; (4AlN-BN = 3,00); NaF = 0,51
AlF_3+2KBF_4+9NaN_3	AlF_3 = 2,06; KBF_4 = 6,18; NaN_3 = 14,38	AlN = 1,01; BN = 1,23; (AlN-2BN = 2,24); NaF = 0,79
AlF_3+3KBF_4+12NaN_3	AlF_3 = 1,52; KBF_4 = 6,87; NaN_3 = 14,20	AlN = 0,75; BN = 1,36; (AlN-3BN = 2,11); NaF = 0,58
AlF_3+4KBF_4+15NaN_3	AlF_3 = 1,21; KBF_4 = 7,27; NaN_3 = 14,09	AlN = 0,59; BN = 1,44; (AlN-4BN = 2,03); NaF = 0,46

Таблица П.5.2 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3	AlF_3 = 2,77; NH_4BF_4 = 3,47; NaN_3 = 15,06	AlN = 1,36; BN = 0,83; (AlN-BN = 2,19); NaF = 1,06
2AlF_3+NH_4BF_4+10NaN_3	AlF_3 = 3,95; NH_4BF_4 = 2,47; NaN_3 = 15,34	AlN = 1,93; BN = 0,59; (2AlN-BN = 2,52); NaF = 0,75
3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3	AlF_3 = 4,60; NH_4BF_4 = 1,92; NaN_3 = 15,50	AlN = 2,25; BN = 0,46; (3AlN-BN = 2,71); NaF = 0,59
4AlF_3+NH_4BF_4+16NaN_3	AlF_3 = 5,02; NH_4BF_4 = 1,57; NaN_3 = 15,60	AlN = 2,46; BN = 0,37; (4AlN-BN = 2,83); NaF = 0,48
AlF_3+2NH_4BF_4+11NaN_3	AlF_3 = 1,73; NH_4BF_4 = 4,34; NaN_3 = 14,81	AlN = 0,85; BN = 1,04; (AlN-2BN = 1,89); NaF = 0,66
AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3	AlF_3 = 1,26; NH_4BF_4 = 4,74; NaN_3 = 14,70	AlN = 0,62; BN = 1,13; (AlN-3BN = 1,75); NaF = 0,48
AlF_3+4NH_4BF_4+19NaN_3	AlF_3 = 0,99; NH_4BF_4 = 4,97; NaN_3 = 14,64	AlN = 0,49; BN = 1,18; (AlN-4BN = 1,67); NaF = 0,38

Таблица П.5.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3	Na_3AlF_6 = 6,86; KBF_4 = 4,12; NaN_3 = 12,77	AlN = 1,34; BN = 0,82; (AlN-BN = 2,16); NaF = 1,05
2Na_3AlF_6+KBF_4+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 8,95; KBF_4 = 2,69; NaN_3 = 12,50	AlN = 1,75; BN = 0,53; (2AlN-BN = 2,28); NaF = 0,68
3Na_3AlF_6+KBF_4+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,96; KBF_4 = 1,99; NaN_3 = 12,37	AlN = 1,95; BN = 0,40; (3AlN-BN = 2,35); NaF = 0,51
4Na_3AlF_6+KBF_4+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,56; KBF_4 = 1,58; NaN_3 = 12,29	AlN = 2,06; BN = 0,31; (4AlN-BN = 2,37); NaF = 0,40
Na_3AlF_6+2KBF_4+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 4,68; KBF_4 = 5,61; NaN_3 = 13,00	AlN = 0,91; BN = 1,11; (AlN-2BN = 2,02); NaF = 0,71
Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 3,55; KBF_4 = 6,39; NaN_3 = 13,21	AlN = 0,69; BN = 1,27; (AlN-3BN = 1,96); NaF = 0,54
Na_3AlF_6+4KBF_4+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,86; KBF_4 = 6,86; NaN_3 = 13,30	AlN = 0,56; BN = 1,36; (AlN-4BN = 1,92); NaF = 0,44

Таблица П.5.4 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3	Na_3AlF_6 = 6,10; NH_4BF_4 = 3,05; NaN_3 = 13,26	AlN = 1,19; BN = 0,73; (AlN-BN = 1,92); NaF = 0,93
2Na_3AlF_6+NH_4BF_4+10NaN_3	Na_3AlF_6 = 8,28; NH_4BF_4 = 2,07; NaN_3 = 12,85	AlN = 1,62; BN = 0,49; (2AlN-BN = 2,11); NaF = 0,54
3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+13NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,40; NH_4BF_4 = 1,57; NaN_3 = 12,64	AlN = 1,84; BN = 0,37; (3AlN-BN = 2,21); NaF = 0,48
4Na_3AlF_6+NH_4BF_4+16NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,08; NH_4BF_4 = 1,26; NaN_3 = 12,51	AlN = 1,97; BN = 0,30; (4AlN-BN = 2,27); NaF = 0,38
Na_3AlF_6+2NH_4BF_4+11NaN_3	Na_3AlF_6 = 4,00; NH_4BF_4 = 4,00; NaN_3 = 13,65	AlN = 0,78; BN = 0,95; (AlN-2BN = 1,73); NaF = 0,61
Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,97; NH_4BF_4 = 4,46; NaN_3 = 13,84	AlN = 0,58; BN = 1,06; (AlN-3BN = 1,64); NaF = 0,45
Na_3AlF_6+4NH_4BF_4+19NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,37; NH_4BF_4 = 4,74; NaN_3 = 13,96	AlN = 0,46; BN = 1,13; (AlN-4BN = 1,59); NaF = 0,36

Таблица П.5.5 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+$NaBF_4$+6NaN_3	AlF_3 = 3,23; $NaBF_4$ = 4,24; NaN_3 = 15,07	AlN = 1,58; BN = 0,96; (AlN-BN = 2,54); NaF = 1,23
2AlF_3+$NaBF_4$+9NaN_3	AlF_3 = 4,40; $NaBF_4$ =2,88; NaN_3 = 15,38	AlN = 2,15; BN = 0,66; (2AlN-BN = 2,81); NaF = 0,84
3AlF_3+$NaBF_4$+12NaN_3	AlF_3 = 5,00; $NaBF_4$ = 2,19; NaN_3 = 15,54	AlN = 2,45; BN = 0,50; (3AlN-BN = 2,95); NaF = 0,64
4AlF_3+$NaBF_4$+15NaN_3	AlF_3 = 5,36; $NaBF_4$ = 1,76; NaN_3 = 15,64	AlN = 2,63; BN = 0,40; (4AlN-BN = 3,03); NaF = 0,59
AlF_3+2$NaBF_4$+9NaN_3	AlF_3 = 2,11; $NaBF_4$ = 5,54; NaN_3 = 14,77	AlN = 1,03; BN = 1,26; (AlN-2BN = 2,29); NaF = 0,81
AlF_3+3$NaBF_4$+12NaN_3	AlF_3 = 1,57; $NaBF_4$ = 6,17; NaN_3 = 14,63	AlN = 0,77; BN = 1,41; (AlN-3BN = 2,18); NaF = 0,60
AlF_3+4$NaBF_4$+15NaN_3	AlF_3 = 1,25; $NaBF_4$ = 6,54; NaN_3 = 14,54	AlN = 0,61; BN = 1,49; (AlN-4BN = 2,10); NaF = 0,48

Таблица П.5.6 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+$NaBF_4$+6NaN_3	Na_3AlF_6 = 6,98; $NaBF_4$ = 3,66; NaN_3 = 13,00	AlN = 1,37; BN = 0,83; (AlN-BN = 2,20); NaF = 1,07
2Na_3AlF_6+$NaBF_4$+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,05; $NaBF_4$ = 2,37; NaN_3 = 12,64	AlN = 1,77; BN = 0,54; (2AlN-BN = 2,31); NaF = 0,69
3Na_3AlF_6+$NaBF_4$+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,05; $NaBF_4$ = 1,75; NaN_3 = 12,47	AlN = 1,96; BN = 0,40; (3AlN-BN = 2,36); NaF = 0,51
4Na_3AlF_6+$NaBF_4$+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,63; $NaBF_4$ = 1,39; NaN_3 = 12,37	AlN = 2,08; BN = 0,32; (4AlN-BN = 2,40); NaF = 0,41
Na_3AlF_6+2$NaBF_4$+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 4,79; $NaBF_4$ = 5,02; NaN_3 = 13,38	AlN = 0,94; BN = 1,14; (AlN-2BN = 2,08); NaF = 0,73
Na_3AlF_6+3$NaBF_4$+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 3,65; $NaBF_4$ = 5,73; NaN_3 = 13,58	AlN = 0,71; BN = 1,30; (AlN-3BN = 2,01); NaF = 0,56
Na_3AlF_6+4$NaBF_4$+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,94; $NaBF_4$ = 6,17; NaN_3 = 13,70	AlN = 0,58; BN = 1,40; (AlN-4BN = 1,98); NaF = 0,45

Таблица П.5.7 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+yKBF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+KBF_4+3NaN_3$	Al = 1,77; KBF_4 = 8,28; NaN_3 = 12,85	AlN = 2,70; BN = 1,64; (AlN-BN = 4,34); NaF = 2,27
$2Al+KBF_4+3NaN_3$	Al = 3,33; KBF_4 = 7,81; NaN_3 = 12,12	AlN = 5,09; BN = 1,55; (2AlN-BN = 6,64); NaF = 1,98
$3Al+KBF_4+3NaN_3$	Al = 4,73; KBF_4 = 7,39; NaN_3 = 11,47	AlN = 7,21; BN = 1,47; (3AlN-BN = 8,67); NaF = 1,88
$4Al+KBF_4+3NaN_3$	Al = 5,99; KBF_4 = 7,01; NaN_3 = 10,88	AlN = 9,13; BN = 1,34; (4AlN-BN = 10,52); NaF =1,78
$Al+2KBF_4+6NaN_3$	Al = 0,91; KBF_4 = 8,54; NaN_3 = 13,25	AlN = 1,39; BN = 1,70; (AlN-2BN = 3,09); NaF = 1,09
$Al+3KBF_4+9NaN_3$	Al = 0,61; KBF_4 = 8,63; NaN_3 = 13,38	AlN = 0,94; BN = 1,71; (AlN-3BN = 2,65); NaF = 0,73
$Al+4KBF_4+12NaN_3$	Al = 0,46; KBF_4 = 8,68; NaN_3 = 13,46	AlN = 0,71; BN = 1,72; (AlN-4BN = 2,43; NaF = 0,55

Таблица П.5.8 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+NH_4BF_4+4NaN_3$	Al = 1,41; NH_4BF_4 = 5,53; NaN_3 = 13,71	AlN = 2,16; BN = 1,32; (AlN-BN = 3,48); NaF = 1,69
$2Al+NH_4BF_4+4NaN_3$	Al = 2,70; NH_4BF_4 = 5,27; NaN_3 = 13,08	AlN = 4,12; BN = 1,26; (2AlN-BN = 5,38); NaF = 1,61
$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$	Al = 3,87; NH_4BF_4 = 5,04; NaN_3 = 12,50	AlN = 5,90; BN = 1,20; (3AlN-BN = 7,10); NaF = 1,54
$4Al+NH_4BF_4+4NaN_3$	Al = 4,94; NH_4BF_4 = 4,83; NaN_3 = 11,98	AlN = 7,54; BN = 1,15; (4AlN-BN = 8,69); NaF = 1,47
$Al+2NH_4BF_4+8NaN_3$	Al = 0,72; NH_4BF_4 = 5,66; NaN_3 = 14,05	AlN = 1,11; BN = 1,35; (AlN-2BN = 2,46); NaF = 0,86
$Al+3NH_4BF_4+12NaN_3$	Al = 0,49; NH_4BF_4 = 5,71; NaN_3 = 14,16	AlN = 0,74; BN = 1,36; (AlN-3BN = 2,10); NaF = 0,58
$Al+4NH_4BF_4+16NaN_3$	Al = 0,37; NH_4BF_4 = 5,73; NaN_3 = 14,22	AlN = 0,56; BN = 1,37; (AlN-4BN = 1,93); NaF = 0,44

Таблица П.5.9 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+NaBF_4+3NaN_3$	Al = 1,83; $NaBF_4$ = 7,49; NaN_3 = 13,32	AlN = 2,80; BN = 1,71; (AlN-BN = 4,51); NaF = 2,18
$2Al+NaBF_4+3NaN_3$	Al = 3,45; $NaBF_4$ = 7,05; NaN_3 = 12,54	AlN = 5,26; BN = 1,60; (2AlN-BN = 6,86); NaF = 2,05
$3Al+NaBF_4+3NaN_3$	Al = 4,89; $NaBF_4$ = 6,66; NaN_3 = 11,84	AlN = 7,45; BN = 1,52; (3AlN-BN = 8,97); NaF = 1,94
$4Al+NaBF_4+3NaN_3$	Al = 6,17; $NaBF_4$ = 6,31; NaN_3 = 11,22	AlN = 9,41; BN = 1,44; (4AlN-BN = 10,85); NaF = 1,84
$Al+2NaBF_4+6NaN_3$	Al = 0,95; $NaBF_4$ = 7,74; NaN_3 = 13,75	AlN = 1,44; BN = 1,76; (AlN-2BN =3,20); NaF = 1,13
$Al+3NaBF_4+9NaN_3$	Al = 0,64; $NaBF_4$ = 7,82; NaN_3 = 13,90	AlN = 0,97; BN = 1,78; (AlN-3BN = 2,73); NaF = 0,76
$Al+4NaBF_4+12NaN_3$	Al = 0,48; $NaBF_4$ = 7,86; NaN_3 = 13,98	AlN = 0,73; BN = 1,79; (AlN-4BN = 2,52); NaF = 0,57

Таблица П.5.10 – Количество исходных компонентов в системе « xAlF_3+yB+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$AlF_3+B+3NaN_3$	AlF_3 = 6,64; B = 0,87; NaN_3 = 15,49	AlN = 3,25; BN = 1,98; (AlN-BN = 5,23); NaF = 2,54
$2AlF_3+B+6NaN_3$	AlF_3 = 6,76; B = 0,44; NaN_3 = 15,77	AlN = 3,31; BN = 1,01; (2AlN-BN = 4,32); NaF = 1,29
$3AlF_3+B+9NaN_3$	AlF_3 = 6,79; B = 0,29; NaN_3 = 15,86	AlN = 3,33;BN = 0,68; (3AlN-BN = 4,01); NaF = 0,86
$4AlF_3+B+12NaN_3$	AlF_3 = 6,82; B = 0,22; NaN_3 = 15,90	AlN = 3,34; BN = 0,51; (4AlN-BN = 3,85); NaF = 0,65
$AlF_3+2B+3NaN_3$	AlF_3 = 6,42; B = 1,67; NaN_3 = 14,99	AlN = 3,14; BN = 3,83; (AlN-2BN = 6,97); NaF = 2,46
$AlF_3+3B+3NaN_3$	AlF_3 = 6,21; B = 2,43; NaN_3 = 14,51	AlN = 3,04; BN = 5,57; (AlN-3BN = 8,61); NaF = 2,38
$AlF_3+4B+3NaN_3$	AlF_3 = 6,03; B = 3,14; NaN_3 = 14,06	AlN = 2,95; BN = 7,19; (AlN-4BN =10,14); NaF = 2,31

Таблица П.5.11 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+B+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,54; B = 0,65; NaN_3 = 11,68	AlN = 2,45; BN = 1,49; (AlN-BN = 3,94); NaF = 1,91
2Na_3AlF_6+B+6NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,70; B = 0,33; NaN_3 = 11,83	AlN = 2,48; BN = 0,76; (2AlN-BN = 3,24); NaF = 0,97
3Na_3AlF_6+B+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,76; B = 0,22; NaN_3 = 11,89	AlN = 2,49; BN = 0,51; (3AlN-BN = 3,00); NaF = 0,65
4Na_3AlF_6+B+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,79; B = 0,17; NaN_3 = 11,91	AlN = 2,49; BN = 0,38; (4AlN-BN = 2,87); NaF = 0,49
Na_3AlF_6+2B+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,22; B = 1,27; NaN_3 = 11,38	AlN = 2,39; BN = 2,91; (AlN-2BN = 5,30); NaF = 1,86
Na_3AlF_6+3B+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 11,93; B = 1,86; NaN_3 = 11,11	AlN = 2,33; BN = 4,26; (AlN-3BN = 6,59); NaF = 1,82
Na_3AlF_6+4B+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 11,64; B = 2,42; NaN_3 = 10,84	AlN = 2,27; BN = 5,55; (AlN-4BN = 7,82); NaF = 1,78

Приложение П.6

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА
КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-TiN

Таблица П.6.1 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3	AlF_3 = 2,54; Na_2TiF_6 = 6,29; NaN_3 = 13,81	AlN = 1,24; TiN = 1,88; (AlN-TiN =3,12); NaF = 0,97
2AlF_3+Na_2TiF_6+10NaN_3	AlF_3 = 3,71; Na_2TiF_6 = 4,60; NaN_3 = 14,41	AlN = 1,81; TiN = 1,37; (2AlN-TiN = 3,18); NaF = 0,71
3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3	AlF_3 = 4,38; Na_2TiF_6 = 3,62; NaN_3 = 14,76	AlN = 2,14; TiN = 1,08; (3AlN-TiN = 3,22); NaF = 0,56
4AlF_3+Na_2TiF_6+16NaN_3	AlF_3 = 4,82; Na_2TiF_6 = 2,99; NaN_3 = 14,99	AlN = 2,36; TiN = 0,89; (4AlN-TiN = 3,25); NaF = 0,46
AlF_3+2Na_2TiF_6+11NaN_3	AlF_3 = 1,55; Na_2TiF_6 = 7,72; NaN_3 = 13,31	AlN = 0,76; TiN = 2,30; (AlN-2TiN = 3,06); NaF = 0,59
AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3	AlF_3 = 1,12; Na_2TiF_6 = 8,35; NaN_3 = 13,08	AlN = 0,55; TiN = 2,49; (AlN-3TiN = 3,04); NaF = 0,43
AlF_3+4Na_2TiF_6+19NaN_3	AlF_3 = 0,88; Na_2TiF_6 = 8,70; NaN_3 = 12,96	AlN = 0,43; TiN = 2,59; (AlN-4TiN = 3,02); NaF = 0,34

Таблица П.6.2 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	AlF_3 = 2,13; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,02; NaN_3 = 14,88	AlN = 1,04; TiN = 1,57; (AlN-TiN = 2,61); NaF = 0,81
2AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3	AlF_3 = 3,25; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,84; NaN_3 = 15,15	AlN = 1,59; TiN = 1,20; (2AlN-TiN =2,79); NaF = 0,62
3AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	AlF_3 = 3,94; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,10; NaN_3 = 15,32	AlN = 1,93; TiN = 0,97; (3AlN-TiN = 2,90); NaF = 0,50
4AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	AlF_3 = 4,41; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,61; NaN_3 = 15,44	AlN = 2,16; TiN = 0,82; (4AlN-TiN = 2,98); NaF = 0,42
AlF_3+2$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	AlF_3 = 1,26; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,94; NaN_3 = 14,66	AlN = 0,62; TiN = 1,86; (AlN-2TiN = 2,48); NaF = 0,48
AlF_3+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	AlF_3 = 0,89; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,33; NaN_3 = 14,57	AlN = 0,44; TiN = 1,98; (AlN-3TiN = 2,42); NaF = 0,34
AlF_3+4$(NH_4)_2TiF_6$+27NaN_3	AlF_3 = 0,69; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,54; NaN_3 = 14,52	AlN = 0,34; TiN = 2,05; (AlN-4TiN = 2,39); NaF = 0,26

Таблица П.6.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3	Na_3AlF_6 = 5,64; Na_2TiF_6 = 5,59; NaN_3 = 12,28	AlN = 1,10; TiN = 1,67; (AlN-TiN = 2,77); NaF = 0,86
2Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+10NaN_3	Na_3AlF_6 = 7,85; Na_2TiF_6 = 3,89; NaN_3 = 12,19	AlN = 1,54; TiN = 1,16; (2AlN-TiN = 2,70); NaF = 0,59
3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,03; Na_2TiF_6 = 2,98; NaN_3 = 12,14	AlN = 1,76; TiN = 0,89; (3AlN-TiN = 2,65); NaF = 0,46
4Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+16NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,76; Na_2TiF_6 = 2,41; NaN_3 = 12,11	AlN = 1,91; TiN = 0,72; (4AlN-TiN = 2,63); NaF = 0,37
Na_3AlF_6+2Na_2TiF_6+11NaN_3	Na_3AlF_6 = 3,62; Na_2TiF_6 = 7,17; NaN_3 = 12,36	AlN = 0,71; TiN = 2,13; (AlN-2TiN = 2,84); NaF = 0,55
Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,66; Na_2TiF_6 = 7,91; NaN_3 = 12,40	AlN = 0,52; TiN = 2,36; (AlN-3TiN = 2,88); NaF = 0,41
Na_3AlF_6+4Na_2TiF_6+19NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,11; Na_2TiF_6 = 8,34; NaN_3 = 12,42	AlN = 0,41; TiN = 2,49; (AlN-4TiN = 2,90); NaF = 0,32

Таблица П.6.4 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 4,82; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,55; NaN_3 = 13,47	AlN = 0,94; TiN = 1,42; (AlN-TiN = 2,36); NaF = 0,74
2Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 7,15; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,31; NaN_3 = 13,06	AlN = 1,37; TiN = 1,04; (2AlN-TiN = 2,41); NaF = 0,54
3Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 8,27; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,60; NaN_3 = 12,83	AlN = 1,62; TiN = 0,81; (3AlN-TiN = 2,43); NaF = 0,42
4Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	Na_3AlF_6 = 9,08; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,14; NaN_3 = 12,68	AlN = 1,77; TiN = 0,67; (4AlN-TiN = 2,44); NaF = 0,35
Na_3AlF_6+2$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,97; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,59; NaN_3 = 13,81	AlN = 0,58; TiN = 1,75; (AlN-2TiN = 2,33); NaF = 0,45
Na_3AlF_6+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	Na_3AlF_6 = 2,14; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,06; NaN_3 = 13,96	AlN = 0,42; TiN = 1,90; (AlN-3TiN = 2,32); NaF = 0,33
Na_3AlF_6+4$(NH_4)_2TiF_6$+27NaN_3	Na_3AlF_6 = 1,68; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,32; NaN_3 = 14,05	AlN = 0,33; TiN = 1,98; (AlN-4TiN = 2,31); NaF = 0,26

Таблица П.6.5 – Количество исходных компонентов в системе «xAlF_3+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
AlF_3+Ti+3NaN_3	AlF_3 = 7,12; Ti = 4,06; NaN_3 = 16,60	AlN = 3,48; TiN = 5,26; (AlN-TiN = 8,74); NaF = 2,72
2AlF_3+Ti+6NaN_3	AlF_3=7,39; Ti = 2,11; NaN_3 = 17,24	AlN = 3,62; TiN = 2,73; (2AlN-TiN = 6,35); NaF = 1,41
3AlF_3+Ti+9NaN_3	AlF_3 = 7,49; Ti = 1,42; NaN_3 = 17,47	AlN = 3,67; TiN = 1,84; (3AlN-TiN = 5,51); NaF = 0,95
4AlF_3+Ti+12NaN_3	AlF_3 = 7,54; Ti = 1,07; NaN_3 = 17,58	AlN = 3,69; TiN = 1,39; (4AlN-TiN = 5,08); NaF = 0,72
AlF_3+2Ti+3NaN_3	AlF_3 = 6,80; Ti = 7,75; NaN_3 = 15,87	AlN = 3,33; TiN = 10,05; (AlN-2TiN = 13,38); NaF = 2,59
AlF_3+3Ti+3NaN_3	AlF_3 = 6,53; Ti = 11,16; NaN_3 = 15,22	AlN = 3,19; TiN = 14,45; (AlN-3TiN = 17,64); NaF = 2,49
AlF_3+4Ti+3NaN_3	AlF_3 = 6,28; Ti = 14,33; NaN_3 = 14,66	AlN = 3,07; TiN = 18,55; (AlN-4TiN = 21,62); NaF = 2,40

Таблица П.6.6 – Количество исходных компонентов в системе «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3 »

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
Na_3AlF_6+Ti+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,15; Ti = 2,76; NaN_3 = 11,31	AlN = 2,37; TiN = 3,58; (AlN-TiN = 5,95); NaF = 1,85
2Na_3AlF_6+Ti+6NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,50; Ti = 1,42; NaN_3 = 11,64	AlN = 2,44; TiN = 1,84; (2AlN-TiN = 4,28); NaF = 0,95
3Na_3AlF_6+Ti+9NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,62; Ti = 0,96; NaN_3 = 11,75	AlN = 2,47; TiN = 1,24; (3AlN-TiN = 3,71); NaF = 0,64
4Na_3AlF_6+Ti+12NaN_3	Na_3AlF_6 = 12,68; Ti = 0,72; NaN_3 = 11,81	AlN = 2,48; TiN = 0,94; (4AlN-TiN = 3,42); NaF = 0,48
Na_3AlF_6+2Ti+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 11,50; Ti = 5,23; NaN_3 = 10,71	AlN = 2,25; TiN = 6,78; (AlN-2TiN = 9,03); NaF = 1,56
Na_3AlF_6+3Ti+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,91; Ti = 7,45; NaN_3 = 10,16	AlN = 2,13; TiN = 9,65; (AlN-3TiN = 11,78); NaF = 1,66
Na_3AlF_6+4Ti+3NaN_3	Na_3AlF_6 = 10,39; Ti = 9,46; NaN_3 = 9,67	AlN = 2,03; TiN = 12,25; (AlN-4TiN = 14,28); NaF = 1,58

Таблица П.6.7 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$	Al = 1,24; Na_2TiF_6 = 9,55; NaN_3 = 11,98	AlN = 1,89; TiN = 2,85; (AlN-TiN = 4,74); NaF = 1,47
$2Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$	Al = 2,37; Na_2TiF_6 = 9,17; NaN_3 = 11,50	AlN = 3,62; TiN = 2,73; (2AlN-TiN = 6,35); NaF = 1,41
$3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$	Al = 3,42; Na_2TiF_6 = 8,81; NaN_3 = 11,05	AlN = 5,22; TiN = 2,62; (3AlN-TiN = 7,84); NaF = 1,36
$4Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$	Al = 4,39; Na_2TiF_6 = 8,48; NaN_3 = 10,64	AlN = 6,69; TiN = 2,53; (4AlN-TiN = 9,22); NaF = 1,31
$Al+2Na_2TiF_6+8NaN_3$	Al = 0,63; Na_2TiF_6 = 9,76; NaN_3 = 12,24	AlN = 0,96; TiN = 2,91; (AlN-2TiN = 3,87); NaF = 0,75
$Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3$	Al = 0,42; Na_2TiF_6 = 9,83; NaN_3 = 12,33	AlN = 0,65; TiN = 2,93; (AlN-3TiN = 3,58); NaF = 0,50
$Al+4Na_2TiF_6+16NaN_3$	Al = 0,32; Na_2TiF_6 = 9,87; NaN_3 = 12,37	AlN = 0,49; TiN = 2,94; (AlN-4TiN = 3,43); NaF = 0,38

Таблица П.6.8 – Количество исходных компонентов в системе «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	Al = 0,95; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,03; NaN_3 = 13,89	AlN = 1,46; TiN = 2,20; (AlN-TiN = 3,66); NaF = 1,14
$2Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	Al = 1,85; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,81; NaN_3 = 13,45	AlN = 2,82; TiN = 2,13; (2AlN-TiN = 4,95); NaF = 1,10
$3Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	Al = 2,69; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,60; NaN_3 = 13,04	AlN = 4,11; TiN = 2,07; (3AlN-TiN = 6,18); NaF = 1,07
$4Al+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	Al = 3,48; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,41; NaN_3 = 12,65	AlN = 5,31; TiN = 2,00; (4AlN-TiN = 7,31); NaF = 1,04
$Al+2(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3$	Al = 0,48; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,15; NaN_3 = 14,12	AlN = 1,48; TiN = 1,12; (AlN-2TiN = 2,60); NaF = 0,58
$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$	Al = 0,32; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,19; NaN_3 = 14,20	AlN = 1,49; TiN = 0,75; (AlN-3TiN = 2,24); NaF = 0,39
$Al+4(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$	Al = 0,24; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,21; NaN_3 = 14,23	AlN = 1,49; TiN = 0,56; (AlN-4TiN = 2,05); NaF = 0,29

Приложение П.7

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА
КОЛИЧЕСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ BN-TiN

Таблица П.7.1 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	KBF_4 = 3,03; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,76; NaN_3 = 14,12	TiN = 1,49; BN = 0,60; (TiN-BN = 2,09); NaF = 0,77
2KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3	KBF_4 = 4,51; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,54; NaN_3 = 14,00	TiN = 0,90; BN = 1,11; (TiN-2BN = 2,01); NaF = 0,57
3KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	KBF_4 = 5,39; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,82; NaN_3 = 13,94	TiN = 1,07; BN = 0,88; (TiN-3BN = 1,95); NaF = 0,46
4KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	KBF_4 = 5,97; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,35; NaN_3 = 13,89	TiN = 1,19; BN = 0,73; (TiN-4BN = 1,92); NaF = 0,38
KBF_4+2$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	KBF_4 = 1,83; NaN_3 = 14,21; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,76	TiN = 0,36; BN = 1,80; (2TiN-BN = 2,16); NaF = 0,47
KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	KBF_4 = 1,31; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,19; NaN_3 = 14,25	TiN = 0,26; BN = 1,94; (3TiN-BN = 2,20); NaF = 0,33
KBF_4+4$(NH_4)_2TiF_6$+27NaN_3	KBF_4 = 1,02; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,43; NaN_3 = 14,28	TiN = 0,20; BN = 2,01; (4TiN-BN =2,21); NaF = 0,26

Таблица П.7.2 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3	KBF_4 = 3,59; Na_2TiF_6 = 5,92; NaN_3 = 12,98	TiN = 1,76; BN = 0,71; (TiN-BN = 2,47); NaF = 0,91
2KBF_4+Na_2TiF_6+10NaN_3	KBF_4 = 5,10; Na_2TiF_6 = 4,20; NaN_3 = 13,18	TiN = 1,25; BN = 1,01; (TiN-2BN = 2,26); NaF = 0,65
3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3	KBF_4 = 5,93; Na_2TiF_6 = 3,26; NaN_3 = 13,29	TiN = 0,97; BN = 1,18; (TiN-3BN = 2,15); NaF = 0,50
4KBF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3	KBF_4 = 6,46; Na_2TiF_6 = 2,66; NaN_3 = 13,36	TiN = 0,79; BN = 1,28; (TiN-4BN = 2,07); NaF = 0,41
KBF_4+2Na_2TiF_6+11NaN_3	KBF_4 = 2,25; Na_2TiF_6 = 7,43; NaN_3 = 12,81	TiN = 2,21; BN = 0,45; (2TiN-BN = 2,66); NaF = 0,57
KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3	KBF_4 = 1,64; Na_2TiF_6 = 8,12; NaN_3 = 12,73	TiN = 2,42; BN = 0,33; (3TiN-BN = 2,75); NaF = 0,42
KBF_4+4Na_2TiF_6+19NaN_3	KBF_4 = 1,29; Na_2TiF_6 = 8,51; NaN_3 = 12,68	TiN = 2,54; BN = 0,26; (4TiN-BN = 2,80); NaF = 0,33

Таблица П.7.3 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3	NH_4BF_4 = 2,31; $(NH_4)_2TiF_6$ = 4,36; NaN_3 = 14,37	TiN = 1,37; BN = 0,55; (TiN-BN = 1,92); NaF = 0,71
2NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+14NaN_3	NH_4BF_4 = 3,30; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,12; NaN_3 = 14,38	TiN = 0,98; BN = 0,79; (TiN-2BN = 1,77); NaF = 0,50
3NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	NH_4BF_4 = 3,85; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,43; NaN_3 = 14,39	TiN = 0,76; BN = 0,92; (TiN-3BN = 1,68); NaF = 0,39
4NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3	NH_4BF_4 = 4,20; $(NH_4)_2TiF_6$ = 1,99; NaN_3 = 14,39	TiN = 0,62; BN = 1,00; (TiN-4BN = 1,62); NaF = 0,32
NH_4BF_4+2$(NH_4)_2TiF_6$+16NaN_3	NH_4BF_4 = 1,45; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,46; NaN_3 = 14,37	TiN = 1,71; BN = 0,35; (2TiN-BN = 2,06); NaF = 0,44
NH_4BF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3	NH_4BF_4 = 1,05; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,95; NaN_3 = 14,36	TiN = 1,86; BN = 0,25; (3TiN-BN = 2,11); NaF = 0,32
NH_4BF_4+4$(NH_4)_2TiF_6$+28NaN_3	NH_4BF_4 = 0,83; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,23; NaN_3 = 14,36	TiN = 1,95; BN = 0,19; (4TiN-BN = 2,14); NaF = 0,25

Таблица П.7.4 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3	NH_4BF_4 = 2,70; Na_2TiF_6 = 5,34; NaN_3 = 13,39	TiN = 1,59; BN = 0,64; (TiN-BN = 2,23); NaF = 0,83
2NH_4BF_4+Na_2TiF_6+12NaN_3	NH_4BF_4 = 3,68; Na_2TiF_6 = 3,64; NaN_3 = 13,71	TiN = 1,09; BN = 0,88; (TiN-2BN = 1,97); NaF = 0,56
3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3	NH_4BF_4 = 4,20; Na_2TiF_6 = 2,77; NaN_3 = 13,88	TiN = 0,83; BN = 1,00; (TiN-3BN = 1,83); NaF = 0,43
4NH_4BF_4+Na_2TiF_6+20NaN_3	NH_4BF_4 = 4,51; Na_2TiF_6 =2,23; NaN_3 = 13,98	TiN = 0,66; BN = 1,07; (TiN-4BN = 1,73); NaF = 0,34
NH_4BF_4+2Na_2TiF_6+12NaN_3	NH_4BF_4 = 1,76; Na_2TiF_6 = 6,95; NaN_3 = 13,08	TiN = 2,07; BN = 0,42; (2TiN-BN = 2,49); NaF = 0,54
NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3	NH_4BF_4 = 1,30; Na_2TiF_6 = 7,73; NaN_3 = 12,93	TiN = 2,31; BN = 0,31; (3TiN-BN = 2,62); NaF = 0,40
NH_4BF_4+4Na_2TiF_6+24NaN_3	NH_4BF_4 = 0,92; Na_2TiF_6 = 7,27; NaN_3 = 13,68	TiN = 2,17; BN = 0,22; (4TiN-BN = 2,39); NaF = 0,28

Таблица П.7.5 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3	$NaBF_4$ = 2,68; $(NH_4)_2TiF_6$ =4,83; NaN_3 = 14,31	TiN = 1,51; BN = 0,61; (TiN-BN = 2,12); NaF = 0,78
2$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3	$NaBF_4$ = 4,02; $(NH_4)_2TiF_6$ = 3,62; NaN_3 = 14,28	TiN = 1,13; BN = 0,91; (TiN-2BN = 2,04); NaF = 0,59
3$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	$NaBF_4$ = 4,82; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,89; NaN_3 = 14,27	TiN = 0,90; BN = 1,10; (TiN-3BN = 2,00); NaF = 0,47
4$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3	$NaBF_4$ = 5,35; $(NH_4)_2TiF_6$ = 2,41; NaN_3 = 14,26	TiN = 0,75; BN = 1,22; (TiN-4BN = 1,97); NaF = 0,39
$NaBF_4$+2$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3	$NaBF_4$ = 1,61; $(NH_4)_2TiF_6$ = 5,80; NaN_3 = 14,33	TiN = 1,82; BN = 0,37; (2TiN-BN = 2,19); NaF = 0,47
$NaBF_4$+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3	$NaBF_4$ = 1,15; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,22; NaN_3 = 14,33	TiN = 1,95; BN = 0,26; (3TiN-BN = 2,21); NaF = 0,34
$NaBF_4$+4$(NH_4)_2TiF_6$+27NaN_3	$NaBF_4$ = 0,90; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,46; NaN_3 = 14,34	TiN = 2,02; BN = 0,20; (4TiN-BN = 2,22); NaF = 0,26

Таблица П.7.6 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3	$NaBF_4$ = 3,18; Na_2TiF_6 = 6,01; NaN_3 = 13,18	TiN = 1,79; BN = 0,72; (TiN-BN = 2,51); NaF = 0,93
2$NaBF_4$+Na_2TiF_6+10NaN_3	$NaBF_4$ = 4,55; Na_2TiF_6 = 4,30; NaN_3 = 13,48	TiN = 1,28; BN = 1,04; (TiN-2BN = 2,32); NaF = 0,66
3$NaBF_4$+Na_2TiF_6+13NaN_3	$NaBF_4$ = 5,31; Na_2TiF_6 = 3,35; NaN_3 = 13,64	TiN = 1,00; BN = 1,21; (TiN-3BN = 2,21); NaF = 0,52
4$NaBF_4$+Na_2TiF_6+16NaN_3	$NaBF_4$ = 5,80; Na_2TiF_6 = 2,74; NaN_3 = 13,74	TiN = 0,82; BN = 1,32; (TiN-4BN = 2,14); NaF = 0,45
$NaBF_4$+2Na_2TiF_6+11NaN_3	$NaBF_4$ = 1,98; Na_2TiF_6 = 7,50; NaN_3 = 12,93	TiN = 2,24; BN = 0,45; (2TiN-BN = 2,57); NaF = 0,58
$NaBF_4$+3Na_2TiF_6+15NaN_3	$NaBF_4$ = 1,44; Na_2TiF_6 = 8,17; NaN_3 = 12,82	TiN = 2,44; BN = 0,33; (3TiN-BN = 2,77); NaF = 0,42
$NaBF_4$+4Na_2TiF_6+19NaN_3	$NaBF_4$ = 1,13; Na_2TiF_6 = 8,56; NaN_3 = 12,75	TiN = 2,55; BN = 0,26; (4TiN-BN = 2,81); NaF = 0,33

Таблица П.7.7 – Количество исходных компонентов в системе «xKBF_4+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
KBF_4+Ti+3NaN_3	KBF_4 = 8,25; Ti = 3,13; NaN_3 = 12,80	TiN = 4,06; BN = 1,64; (TiN-BN = 5,70); NaF = 2,10
2KBF_4+Ti+4NaN_3	KBF_4 = 10,91; Ti = 2,07; NaN_3 = 11,27	TiN = 2,68; BN = 2,16; (TiN-2BN = 4,84); NaF = 1,39
3KBF_4+Ti+9NaN_3	KBF_4 = 8,62; Ti = 1,09; NaN_3 = 13,37	TiN = 1,41; BN = 1,71; (TiN-3BN = 3,12); NaF = 0,73
4KBF_4+Ti+12NaN_3	KBF_4 = 8,67; Ti = 0,82; NaN_3 = 13,44	TiN = 1,07; BN = 1,72; (TiN-3BN = 2,79); NaF = 0,55
KBF_4+2Ti+3NaN_3	KBF_4 = 7,76; Ti = 5,88; NaN_3 = 12,03	TiN = 7,62; BN = 1,54; (2TiN-BN = 9,16); NaF = 1,97
KBF_4+3Ti+3NaN_3	KBF_4 = 7,32; Ti = 8,32; NaN_3 = 11,35	TiN = 10,78; BN = 1,45; (3TiN-BN = 12,23); NaF = 1,86
KBF_4+4Ti+3NaN_3	KBF_4 = 6,93; Ti = 10,50; NaN_3 = 10,74	TiN = 13,60; BN = 1,37; (4TiN-BN = 14,97); NaF = 1,76

Таблица П.7.8 – Количество исходных компонентов в системе «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
NH_4BF_4+Ti+4NaN_3	NH_4BF_4 = 5,51; Ti = 2,50; NaN_3 = 13,66	TiN = 3,25; BN = 1,31; (TiN-BN = 4,56); NaF = 1,68
2NH_4BF_4+Ti+8NaN_3	NH_4BF_4 = 5,65; Ti = 1,29; NaN_3 = 14,02	TiN = 1,67; BN = 1,35; (TiN-2BN = 3,02); NaF = 0,86
3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3	NH_4BF_4 = 5,70; Ti = 0,86; NaN_3 = 14,15	TiN = 1,12; BN = 1,36; (TiN-3BN = 2,48); NaF = 0,58
4NH_4BF_4+Ti+16NaN_3	NH_4BF_4 = 5,73; Ti = 0,65; NaN_3 = 14,21	TiN = 0,84; BN = 1,37; (TiN-4BN = 2,21); NaF = 0,44
NH_4BF_4+2Ti+4NaN_3	NH_4BF_4 = 5,24; Ti = 4,77; NaN_3 = 13,00	TiN = 6,18; BN = 1,25; (2TiN-BN = 7,43); NaF = 1,60
NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3	NH_4BF_4 = 5,00; Ti = 6,82; NaN_3 = 12,40	TiN = 8,84; BN = 1,19; (3TiN-BN = 10,03); NaF = 1,52
NH_4BF_4+4Ti+4NaN_3	NH_4BF_4 = 4,78; Ti = 8,69; NaN_3 = 11,85	TiN = 11,26; BN = 1,14; (4TiN-BN = 12,40); NaF = 1,46

Таблица П.7.9 – Количество исходных компонентов в системе «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$NaBF_4$+Ti+3NaN_3	$NaBF_4$ = 7,47; Ti = 3,24; NaN_3 = 13,27	TiN = 4,20; BN = 1,70; (TiN-BN = 5,90); NaF = 2,17
2$NaBF_4$+Ti+6NaN_3	$NaBF_4$ = 7,72; Ti = 1,68; NaN_3 = 13,72	TiN = 2,17; BN = 1,76; (TiN-2BN = 3,93); NaF = 1,12
3$NaBF_4$+Ti+9NaN_3	$NaBF_4$ = 7,81; Ti = 1,13; NaN_3 = 13,88	TiN = 1,47; BN = 1,78; (TiN-3BN = 3,25); NaF = 0,76
4$NaBF_4$+Ti+12NaN_3	$NaBF_4$ = 7,85; Ti = 0,85; NaN_3 = 13,96	TiN = 1,11; BN = 1,79; (TiN-4BN = 2,90); NaF = 0,57
$NaBF_4$+2Ti+3NaN_3	$NaBF_4$ = 7,00; Ti = 6,08; NaN_3 = 12,45	TiN = 7,88; BN = 1,59; (2TiN-BN = 9,47); NaF = 2,04
$NaBF_4$+3Ti+3NaN_3	$NaBF_4$ = 6,59; Ti = 8,59; NaN_3 = 11,72	TiN = 11,13; BN = 1,50; (3TiN-BN = 12,80); NaF = 1,92
$NaBF_4$+4Ti+3NaN_3	$NaBF_4$ = 6,23; Ti = 10,82; NaN_3 = 11,07	TiN = 14,02; BN = 1,42; (4TiN-BN = 15,44); NaF = 1,81

Таблица П.7.10 – Количество исходных компонентов в системе «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
B+Na_2TiF_6+4NaN_3	B = 0,51; Na_2TiF_6 = 9,77; NaN_3 = 12,26	TiN = 2,91; BN = 1,18; (TiN-BN = 4,09); NaF = 1,51
2B+Na_2TiF_6+4NaN_3	B = 1,01; Na_2TiF_6 = 9,58; NaN_3 = 12,01	TiN = 2,85; BN = 2,31; (TiN-2BN = 5,16); NaF = 1,48
3B+Na_2TiF_6+4NaN_3	B = 1,48; Na_2TiF_6 = 9,39; NaN_3 = 11,78	TiN = 2,80; BN = 3,39; (TiN-3BN = 6,19); NaF = 1,45
4B+Na_2TiF_6+4NaN_3	B = 1,94; Na_2TiF_6 = 9,21; NaN_3 = 11,55	TiN = 2,74; BN = 4,43; (TiN-4BN = 7,17); NaF = 1,42
B+2Na_2TiF_6+8NaN_3	B = 0,26; Na_2TiF_6 = 9,87; NaN_3 = 12,38	TiN = 2,94; BN = 0,59; (2TiN-BN = 3,53); NaF = 0,76
B+3Na_2TiF_6+12NaN_3	B = 0,17; Na_2TiF_6 = 9,91; NaN_3 = 12,42	TiN = 2,95; BN = 0,40; (3TiN-BN = 3,35); NaF = 0,51
B+4Na_2TiF_6+16NaN_3	B = 0,13; Na_2TiF_6 = 9,92; NaN_3 = 12,44	TiN = 2,96; BN = 0,30; (4TiN-BN = 3,26); NaF = 0,38

Таблица П.7.11 – Количество исходных компонентов в системе «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система	Масса компонентов, г	Выход по теории, г
$B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	B = 0,39; $(NH_4)_2TiF_6$ =7,16; NaN_3 = 14,13	TiN = 2,24; BN = 0,91; (TiN-BN = 3,15); NaF = 1,16
$2B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	B = 0,78; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,05; NaN_3 = 13,91	TiN = 2,21; BN = 1,78; (TiN-2BN = 3,99); NaF = 1,15
$3B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	B = 1,15; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,94; NaN_3 = 13,70	TiN = 2,17; BN = 2,63; (TiN-3BN = 4,80); NaF = 1,12
$4B+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$	B = 1,51; $(NH_4)_2TiF_6$ = 6,84; NaN_3 = 13,50	TiN = 2,14; BN = 3,46; (TiN-4BN = 5,60); NaF = 1,11
$B+2(NH_4)_2TiF_6+12NaN_3$	B = 0,20; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,21; NaN_3 = 14,24	TiN = 2,26; BN = 0,46; (2TiN-BN = 2,72); NaF = 0,58
$B+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$	B = 0,13; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,23; NaN_3 = 14,28	TiN = 2,26; BN = 0,30; (3TiN-BN = 2,56); NaF = 0,39
$B+4(NH_4)_2TiF_6+24NaN_3$	B = 0,10; $(NH_4)_2TiF_6$ = 7,24; NaN_3 = 14,30	TiN = 2,27; BN = 0,23; (4TiN-BN = 2,50); NaF = 0,29

Приложение П.8

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-TiN

Таблица П.8.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $x_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1713	21,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	21,50	-	-	-	-	-10767
6	1708	37,56	0,06	41,94	-	2,00	1,00	37,50	-	-	-	-	-18816
9	1706	53,59	0,09	59,91	-	3,00	1,00	53,50	-	-	-	-	-26865
12	1705	69,61	0,12	77,89	-	4,00	1,00	69,50	-	-	-	-	-34915

Таблица П.8.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1713	21,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	21,50	-	-	-	-	-10767
2	1720	27,05	0,05	29,95	-	1,00	2,00	27,00	-	-	-	-	-13484
3	1725	32,56	0,06	35,93	-	1,00	3,00	32,50	-	-	-	-	-16201
4	1728	38,08	0,08	41,92	-	1,00	4,00	38,00	-	-	-	-	-18918

Таблица П.8.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $x_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Эетальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1611	53,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	37,50	16,00	-	-	-	-9725
6	1608	93,56	0,06	41,94	-	2,00	1,00	65,50	28,00	-	-	-	-16992
9	1606	133,59	0,09	59,91	-	3,00	1,00	93,50	40,00	-	-	-	-24259
12	1606	173,61	0,11	77,89	-	4,00	1,00	121,50	52,00	-	-	-	-31527

Таблица П.8.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1611	53,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	37,50	16,00	-	-	-	-9725
2	1616	67,05	0,05	29,95	-	1,00	2,00	47,00	20,00	-	-	-	-12182
3	1619	80,56	0,06	35,94	-	1,00	3,00	56,50	24,00	-	-	-	-14639
4	1622	94,07	0,07	41,93	-	1,00	4,00	66,00	28,00	-	-	-	-17096

Таблица П.8.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $x_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1680	29,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	25,50	4,00	-	-	-	-10507
6	1689	45,57	0,07	41,94	-	2,00	1,00	41,50	4,00	-	-	-	-18556
9	1693	61,59	0,09	59,91	-	3,00	1,00	57,50	4,00	-	-	-	-26606
12	1695	77,61	0,12	77,88	-	4,00	1,00	73,50	4,00	-	-	-	-34655

Таблица П.8.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1680	29,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	25,50	4,00	-	-	-	-10507
2	1669	43,05	0,05	29,95	-	1,00	2,00	35,00	8,00	-	-	-	-12964
3	1663	56,56	0,06	35,94	-	1,00	3,00	44,50	12,00	-	-	-	-15422
4	1658	70,08	0,08	41,92	-	1,00	4,00	54,00	16,00	-	-	-	-17879

Таблица П.8.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $x_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1631	45,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	33,50	12,00	-	-	-	-9986
6	1618	85,56	0,06	41,94	-	2,00	1,00	61,50	24,00	-	-	-	-17253
9	1614	125,59	0,09	59,91	-	3,00	1,00	89,50	36,00	-	-	-	-24521
12	1611	165,61	0,11	77,89	-	4,00	1,00	117,50	48,00	-	-	-	-31788

Таблица П.8.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1631	45,54	0,04	23,96	-	1,00	1,00	33,50	12,00	-	-	-	-9986
2	1649	51,05	0,05	29,95	-	1,00	2,00	39,00	12,00	-	-	-	-12704
3	1663	56,56	0,06	35,94	-	1,00	3,00	44,50	12,00	-	-	-	-15422
4	1673	62,08	0,08	41,92	-	1,00	4,00	50,00	12,00	-	-	-	-18139

Таблица П.8.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества K_2SiF_6

Количество K_2SiF_6 в шихте, x_{K2SiF6}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	1499	40,00	-	18,00	-	0,04	5,96	1,00	1,00	-	-	21,50	-	-11331
6	1465	116,58	-	30,00	-	0,05	12,00	2,00	1,00	-	-	37,50	-	-19942
9	1450	164,69	-	42,00	-	0,06	17,94	3,00	1,00	-	-	53,50	-	-28555
12	1443	212,79	-	54,00	-	0,07	23,93	4,00	1,00	-	-	69,50	-	-37168

Таблица П.8.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	1499	40,00	-	18,00	-	0,04	5,96	1,00	1,00	-	-	21,50	-	-11331
2	1547	88,83	0,01	23,99	-	0,08	5,92	1,00	2,00	-	-	27,00	-	-14049
3	1579	109,26	0,02	29,98	-	0,12	5,88	1,00	3,00	-	-	32,50	-	-16765
4	1601	130,00	0,02	35,98	-	0,18	5,82	1,00	4,00	-	-	38,00	-	-19484

Таблица П.8.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества K_2SiF_6

Количество K_2SiF_6 в шихте, x_{K2SiF6}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	1486	93,06	-	18,00	-	0,05	5,95	1,00	1,00	-	-	25,50	4,00	-11071
6	1459	140,85	-	30,00	-	0,05	11,95	2,00	1,00	-	-	41,50	4,00	-19682
9	1447	188,81	-	42,00	-	0,06	17,94	3,00	1,00	-	-	57,50	4,00	-28295
12	1440	236,83	-	54,00	-	0,08	23,92	4,00	1,00	-	-	73,50	4,00	-36908

Таблица П.8.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	1486	93,06	0,01	17,99	-	0,05	5,95	1,00	1,00	-	-	25,50	4,00	-11071
2	1520	138,85	0,01	23,99	-	0,09	5,91	1,00	2,00	-	-	35,00	8,00	-13530
3	1540	185,01	0,02	28,98	-	0,15	5,85	1,00	3,00	-	-	44,50	12,00	-15987
4	1554	231,37	0,03	35,97	-	0,21	5,79	1,00	4,00	-	-	54,00	16,00	-18444

Таблица П.8.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $x_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1836	15,57	0,08	17,92	-	1,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-8051
6	1770	31,59	0,09	35,91	-	2,00	1,00	31,50	-	-	-	-	-16100
9	1748	47,61	0,11	53,89	-	3,00	1,00	47,50	-	-	-	-	-24148
12	1737	63,64	0,14	71,86	-	4,00	1,00	63,50	-	-	-	-	-32195

Таблица П.8.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1836	15,57	0,08	17,92	-	1,00	1,00	15,50	-		-	-	-8051
2	1962	15,17	0,17	17,83	-	1,00	2,00	15,00	-	-	-	-	-8049
3	2075	14,83	0,33	17,67	-	1,00	3,00	14,50	-	-	-	-	-8050
4	2178	14,57	0,57	17,43	-	1,00	4,00	14,00	-	-	-	-	-8049

Таблица П.8.15 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $x_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1702	39,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7268
6	1653	79,58	0,08	35,92	-	2,00	1,00	55,50	24,00	-	-	-	-14538
9	1636	119,60	0,10	53,90	-	3,00	1,00	83,50	36,00	-	-	-	-21805
12	1628	159,63	0,13	71,87	-	4,00	1,00	111,50	48,00	-	-	-	-29073

Таблица П.8.16 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1702	39,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7268
2	1794	39,14	0,14	17,86	-	1,00	2,00	27,00	12,00	-	-	-	-7272
3	1882	38,76	0,26	17,74	-	1,00	3,00	26,50	12,00	-	-	-	-7268
4	1963	38,44	0,44	17,56	-	1,00	4,00	26,00	12,00	-	-	-	-7267

Таблица П.8.17 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества K_2SiF_6

Количество K_2SiF_6 в шихте, x_{K2SiF6}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	1560	51,45	-	12,00	-	0,05	5,95	1,00	1,00	-	-	15,50	-	-8614
6	1490	99,68	-	24,00	-	0,05	11,95	2,00	1,00	-	-	31,50	-	-17227
9	1466	147,86	-	36,00	-	0,06	17,94	3,00	1,00	-	-	47,50	-	-25838
12	1454	196,00	-	48,00	-	0,07	24,00	4,00	1,00	-	-	63,50	-	-34450

Таблица П.8.18 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, x_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	1560	51,45	0,01	11,99	-	0,05	5,95	1,00	1,00	-	-	15,50	-	-8614
2	1691	54,35	0,02	11,98	-	0,14	5,86	1,00	2,00	-	-	15,00	-	-8617
3	1809	57,06	0,06	11,94	-	0,32	5,68	1,00	3,00	-	-	14,50	-	-8613
4	1912	60,00	0,12	11,88	-	0,59	5,41	1,00	4,00	-	-	14,00	-	-8613

Таблица П.8.19 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x Si+y Na_2TiF_6+z NaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, x_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2454	4,03	0,52	5,47	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-	-	-2717
2	2847	3,03	1,38	4,61	-	1,97	1,00	1,56	-	0,01	0,09	0,01	-2718
3	2921	1,98	1,08	4,91	-	2,72	1,00	0,05	-	0,01	0,83	0,01	-2718
4	1765	3,76	0,01	5,99	-	2,75	1,00	-	-	-	3,75	-	-2718

Таблица П.8.20 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x Si+y Na_2TiF_6+z NaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	2454	4,03	0,52	5,47	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-	-	-2717
6	2156	9,33	0,32	11,67	-	1,00	2,00	9,00	-	-	-	-	-5435
9	2035	14,76	0,26	17,74	-	1,00	3,00	14,50	-	-	-	-	-8152
12	1968	20,24	0,24	23,76	-	1,00	4,00	20,00	-	-	-	-	-10869

Таблица П.8.21 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x Si+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, x_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	F (г)	
			(г)	(ж)									
3	2180	11,97	0,47	5,52	1,00	1,00	7,50	4,00	-	-	-	-	-2457
6	2491	11,20	1,68	4,32	2,00	1,00	5,50	3,99	-	0,01	0,03	-	-2457
9	2687	10,77	3,11	2,88	2,97	1,00	3,55	3,97	0,01	0,07	0,06	0,01	-2457
12	2799	10,30	4,11	1,88	3,88	1,00	1,75	3,96	0,01	0,37	0,08	0,02	-2456

Таблица П.8.22 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x Si+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4 (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	Si (г)	H (г)	F (г)	
			(г)	(ж)									
1	2180	11,97	0,47	5,52	1,00	1,00	7,50	4,00	-	-	-	-	-2457
2	1946	25,26	0,26	11,74	1,00	2,00	17,00	8,00	-	-	-	-	-4913
3	1850	38,71	0,20	17,79	1,00	3,00	26,50	12,00	-	-	-	-	-7374
4	1799	52,19	0,19	23,81	1,00	4,00	36,00	16,00	-	-	-	-	-9833

Приложение П.9

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-AlN

Таблица П.9.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Al (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1698	20,03	0,03	20,97	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-9496
2	1696	24,03	0,04	23,96	-	1,00	2,00	24,00	-	-	-	-	-10943
3	1694	28,04	0,04	26,96	-	1,00	3,00	28,00	-	-	-	-	-12390
4	1693	32,04	0,05	29,95	-	1,00	4,00	32,00	-	-	-	-	-13837

Таблица П.9.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Al (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1698	20,03	0,03	20,97	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-9496
6	1699	36,06	0,06	38,94	-	2,00	1,00	36,00	-	-	-	-	-17546
9	1700	52,08	0,08	56,92	-	3,00	1,00	52,00	-	-	-	-	-25596
12	1701	68,11	0,11	74,89	-	4,00	1,00	68,00	-	-	-	-	-33646

Таблица П.9.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1613	44,03	0,03	20,97	-	1,00	1,00	32,00	12,00	-	-	-	-8714
2	1621	48,04	0,03	23,97	-	1,00	2,00	36,00	12,00	-	-	-	-10161
3	1627	52,04	0,04	26,96	-	1,00	3,00	40,00	12,00	-	-	-	-11607
4	1632	56,05	0,05	29,95	-	1,00	4,00	44,00	12,00	-	-	-	-13053

Таблица П.9.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1613	44,03	0,03	20,97	-	1,00	1,00	32,00	12,00	-	-	-	-8714
6	1608	84,08	0,06	38,94	-	2,00	1,00	60,00	24,00	-	-	-	-15982
9	1606	124,69	0,08	56,92	-	3,00	1,00	88,00	36,00	-	-	-	-23250
12	1605	164,10	0,10	74,90	-	4,00	1,00	116,00	48,00	-	-	-	-30518

Таблица П.9.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Al (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1562	20,00	0,01	23,99	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-11225
2	1474	24,00	-	30,00	-	1,00	2,00	24,00	-	-	-	-	-14401
3	1414	28,00	-	36,00	-	1,00	3,00	28,00	-	-	-	-	-17578
4	1371	32,00	-	42,00	-	1,00	4,00	32,00	-	-	-	-	-20754

Таблица П.9.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Al (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1562	20,00	0,01	23,99	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-11225
6	1623	36,03	0,03	41,97	-	2,00	1,00	36,00	-	-	-	-	-19274
9	1647	52,05	0,05	59,95	-	3,00	1,00	52,00	-	-	-	-	-27322
12	1660	68,07	0,07	77,93	-	4,00	1,00	68,00	-	-	-	-	-35372

Таблица П.9.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4	AlN	AlN	N_2	N	Na	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(ж)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	2669	2,78	0,76	2,24	1,00	1,00	-	2,01	-	-	0,01	-	-	-1446
2	2307	6,46	0,46	5,54	1,00	2,00	-	6,00	-	-	-	-	-	-2893
3	2138	10,33	0,33	8,67	1,00	3,00	-	10,00	-	-	-	-	-	-4340
4	2040	14,26	0,26	11,74	1,00	4,00	-	14,00	-	-	-	-	-	-5786

Таблица П.9.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, y_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4	AlN	AlN	N_2	N	Na	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(ж)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
3	2669	2,78	0,76	2,24	0,99	1,00	-	2,01	-	-	0,01	-	-	-1446
6	2966	1,64	1,00	1,99	1,89	-	0,95	0,25	-	0,01	0,33	0,05	0,01	-1446
9	3236	3,04	2,97	-	3,00	-	1,00	-	-	0,03	-	-	0,03	-1447
12	3476	3,09	2,94	-	4,00	-	1,00	-	0,02	-	0,01	-	0,06	-1446

Таблица П.9.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	AlN (ж)	N_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2095	2,05	0,05	5,95	-	1,00	1,00	-	2,00	-	-	-	-3177
2	1648	6,00	0,01	11,99	-	1,00	2,00	-	6,00	-	-	-	-6353
3	1475	10,00	-	18,00	-	1,00	3,00	-	10,00	-	-	-	-9529
4	1385	14,00	-	24,00	-	1,00	4,00	-	14,00	-	-	-	-12705

Таблица П.9.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, y_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	AlN (т)	AlN (ж)	N_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	2095	2,05	0,05	5,95	-	1,00	1,00	-	2,00	-	-	-	-3177
6	2746	-	-	6,00	-	2,00	-	1,00	-	-	-	-	-3176
9	3088	-	-	6,00	-	3,00	-	1,00	-	-	-	-	-3176
12	3181	1,06	1,05	4,94	-	4,00	-	1,00	-	-	0,01	0,01	-3176

Таблица П.9.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4	AlN	N_2	H_2	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	1833	15,57	0,07	17,93	-	1,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-8049
2	1954	15,16	0,16	17,83	-	1,00	2,00	15,00	-	-	-	-	-8049
3	2065	14,81	0,31	17,68	-	1,00	3,00	14,50	-	-	-	-	-8050
4	2167	14,54	0,54	17,46	-	1,00	4,00	14,00	-	-	-	-	-8049

Таблица П.9.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4	AlN	N_2	H_2	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
3	1833	15,57	0,07	17,93	-	1,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-8049
6	1768	31,59	0,09	35,91	-	2,00	1,00	31,50	-	-	-	-	-16099
9	1746	47,61	0,11	53,89	-	3,00	1,00	47,50	-	-	-	-	-24150
12	1735	63,63	0,14	71,86	-	4,00	1,00	63,50	-	-	-	-	-32200

Таблица П.9.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4	AlN	N_2	H_2	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	1698	39,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7269
2	1789	39,13	0,13	17,87	-	1,00	2,00	27,00	12,00	-	-	-	-7268
3	1874	38,74	0,24	17,76	-	1,00	3,00	26,50	12,00	-	-	-	-7267
4	1952	38,41	0,41	17,59	-	1,00	4,00	26,00	12,00	-	-	-	-7267

Таблица П.9.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4	AlN	N_2	H_2	Si	Al	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
3	1698	39,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7269
6	1650	79,57	0,08	35,92	-	2,00	1,00	55,50	24,00	-	-	-	-14544
9	1635	119,60	0,10	53,90	-	3,00	1,00	83,50	36,00	-	-	-	-21802
12	1627	159,63	0,13	71,87	-	4,00	1,00	111,5	48,00	-	-	-	-29070

Приложение П.10

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-TiN

Таблица П.10.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	1608	44,24	0,03	20,97	-	0,22	0,78	1,00	1,00	-	-	32,00	12,00	-9091
2	1620	48,30	0,04	23,96	-	0,26	1,74	1,00	2,00	-	-	36,00	12,00	-10914
3	1631	52,35	0,04	26,96	-	0,31	2,69	1,00	3,00	-	-	40,00	12,00	-12727
4	1639	56,40	0,05	29,95	-	0,35	3,65	1,00	4,00	-	-	44,00	12,00	-14547

Таблица П.10.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	1608	44,24	0,03	20,97	-	0,22	0,78	1,00	1,00	-	-	32,00	12,00	-9091
6	1601	84,44	0,05	38,95	-	0,39	0,61	2,00	1,00	-	-	60,00	24,00	-16357
9	1599	124,64	0,07	56,93	-	0,56	0,44	3,00	1,00	-	-	88,00	36,00	-23619
12	1597	164,83	0,10	74,90	-	0,73	0,27	4,00	1,00	-	-	116,00	48,00	-30883

Таблица П.10.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	1691	20,22	0,03	20,97	-	0,19	0,81	1,00	1,00	-	-	20,00	-	-9873
2	1694	24,27	0,04	23,96	-	0,23	1,77	1,00	2,00	-	-	24,00	-	-11694
3	1696	28,32	0,04	26,96	-	0,28	2,72	1,00	3,00	-	-	28,00	-	-13514
4	1697	32,37	0,05	29,95	-	0,32	3,68	1,00	4,00	-	-	32,00	-	-15335

Таблица П.10.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	1691	20,22	0,03	20,97	-	0,19	0,81	1,00	1,00	-	-	20,00	-	-9873
6	1690	36,39	0,05	38,95	-	0,34	0,66	2,00	1,00	-	-	36,00	-	-17925
9	1689	52,56	0,08	56,93	-	0,49	0,51	3,00	1,00	-	-	52,00	-	-25977
12	1689	68,74	0,10	74,90	-	0,64	0,36	4,00	1,00	-	-	68,00	-	-34029

Таблица П.10.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4} моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1659	48,05	0,05	21,95	-	1,00	1,00	34,00	14,00	-	-	-	-8789
2	1697	56,09	0,09	25,91	-	1,00	2,00	40,00	16,00	-	-	-	-10308
3	1726	64,13	0,13	29,87	-	1,00	3,00	46,00	18,00	-	-	-	-11826
4	1747	72,17	0,17	33,83	-	1,00	4,00	52,00	20,00	-	-	-	-13347

Таблица П.10.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1659	48,05	0,05	21,95	-	1,00	1,00	34,00	14,00	-	-	-	-8789
6	1634	88,08	0,07	39,93	-	2,00	1,00	62,00	26,00	-	-	-	-16057
9	1624	128,10	0,10	57,09	-	3,00	1,00	90,00	38,00	-	-	-	-23324
12	1619	168,12	0,12	75,88	-	4,00	1,00	118,00	50,00	-	-	-	-30592

Таблица П.10.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4} моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1752	24,06	0,06	21,94	-	1,00	1,00	22,00	2,00	-	-	-	-9569
2	1781	32,10	0,10	25,90	-	1,00	2,00	28,00	4,00	-	-	-	-11091
3	1802	40,15	0,15	29,85	-	1,00	3,00	34,00	6,00	-	-	-	-12612
4	1816	48,20	0,20	33,80	-	1,00	4,00	40,00	8,00	-	-	-	-14133

Таблица П.10.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1752	24,06	0,06	21,94	-	1,00	1,00	22,00	2,00	-	-	-	-9569
6	1730	40,08	0,08	39,92	-	2,00	1,00	38,00	2,00	-	-	-	-17617
9	1722	56,11	0,11	57,89	-	3,00	1,00	54,00	2,00	-	-	-	-25667
12	1717	72,13	0,13	75,87	-	4,00	1,00	70,00	2,00	-	-	-	-33716

Таблица П.10.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF4} моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN, (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1632	44,04	0,04	21,96	-	1,00	1,00	32,00	12,00	-	-	-	-9050
2	1654	48,05	0,05	25,95	-	1,00	2,00	36,00	12,00	-	-	-	-10831
3	1671	52,06	0,06	29,94	-	1,00	3,00	40,00	12,00	-	-	-	-12613
4	1685	56,08	0,08	33,92	-	1,00	4,00	44,00	12,00	-	-	-	-14394

Таблица П.10.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1632	44,04	0,04	21,96	-	1,00	1,00	32,00	12,00	-	-	-	-9050
6	1619	84,06	0,06	39,94	-	2,00	1,00	60,00	24,00	-	-	-	-16317
9	1614	124,09	0,09	57,91	-	3,00	1,00	88,00	36,00	-	-	-	-23585
12	1611	164,11	0,11	75,89	-	4,00	1,00	116,00	48,00	-	-	-	-30852

Таблица П.10.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF4} моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1722	20,04	0,04	21,96	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-9830
2	1736	24,05	0,06	25,95	-	1,00	2,00	24,00	-	-	-	-	-11611
3	1746	28,07	0,07	29,93	-	1,00	3,00	28,00	-	-	-	-	-13393
4	1753	32,08	0,08	33,92	-	1,00	4,00	32,00	-	-	-	-	-15175

Таблица П.10.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1722	20,04	0,04	21,96	-	1,00	1,00	20,00	-	-	-	-	-9830
6	1713	36,06	0,06	39,94	-	2,00	1,00	36,00	-	-	-	-	-17880
9	1710	52,09	0,09	57,91	-	3,00	1,00	52,00	-	-	-	-	-25929
12	1708	68,11	0,11	75,89	-	4,00	1,00	68,00	-	-	-	-	-33978

Таблица П.10.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2668	2,77	0,75	3,24	-	1,00	1,00	2,01	-	0,01	-	-	-1781
2	2332	6,52	0,52	7,48	-	1,00	2,00	6,00	-	-	-	-	-3563
3	2185	10,42	0,42	11,58	-	1,00	3,00	10,00	-	-	-	-	-5343
4	2102	14,38	0,38	15,62	-	1,00	4,00	14,00	-	-	-	-	-7125

Таблица П.10.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, y_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	2668	2,77	0,75	3,24	-	1,00	1,00	2,01	-	0,01	-	-	-1781
6	3182	1,85	1,82	2,16	-	2,00	1,00	-	-	-	0,02	0,02	-1781
9	3182	3,53	3,46	0,51	-	3,00	1,00	-	-	-	0,03	0,03	-1781
12	3284	4,06	3,95	-	-	4,00	1,00	-	-	-	0,05	0,05	-1781

Таблица П.10.15 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
1	2446	3,44	0,44	2,56	-	1,00	-	1,00	1,00	-	-	2,00	-	-1819
2	2156	7,21	0,25	5,75	-	0,96	1,04	1,00	2,00	-	-	6,00	-	-3642
3	2039	11,07	0,20	8,80	-	0,87	2,13	1,00	3,00	-	-	10,00	-	-5460
4	1970	15,01	0,18	11,82	-	0,83	3,17	1,00	4,00	-	-	14,00	-	-7281

Таблица П.10.16 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, y_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	Si (г)	Na (г)	N_2 (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)							
3	2446	3,44	0,44	2,56	-	1,00	-	1,00	1,00	-	-	2,00	-	-1819
6	2970	2,67	1,65	1,34	-	1,00	-	2,00	1,00	-	0,01	-	0,01	-1820
9	3077	4,03	2,98	-	-	1,00	-	3,00	1,00	-	0,02	-	0,02	-1820
12	3280	4,05	2,96	-	-	1,00	-	4,00	1,00	-	0,04	-	0,04	-1820

Таблица П.10.17 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	H (г)	
			(г)	(ж)									
1	2503	7,13	1,11	2,88	1,00	1,00	4,00	2,00	-	-	-	0,01	-1519
2	2269	14,91	0,90	7,10	1,00	2,00	10,00	4,00	-	-	-	0,01	-3040
3	2167	22,85	0,84	11,16	1,00	3,00	16,00	6,00	-	-	-	0,01	-4559
4	2110	30,85	0,84	15,16	1,00	4,00	22,00	8,00	-	-	-	0,01	-6078

Таблица П.10.18 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si

Количество Si в шихте, y_{Si}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF		Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	H (г)	
			(г)	(ж)									
3	2503	7,13	1,11	2,88	1,00	1,00	4,00	2,00	-	-	-	0,01	-1519
6	2773	6,75	2,51	1,48	1,96	1,00	2,08	1,98	0,12	0,01	0,01	0,04	-1520
9	3129	6,10	3,96	-	3,00	1,00	-	1,94	-	0,04	0,04	0,12	-1520
12	3292	6,17	3,94	-	4,00	1,00	-	1,90	0,01	0,06	0,06	0,19	-1519

Таблица П.10.19 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+yNa2SiF6+zNaN3» от количества B

Количество B в шихте, x_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1803	15,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-8051
2	1900	15,11	0,11	17,89	-	1,00	2,00	15,00	-	-	-	-	-8049
3	1991	14,70	0,20	17,80	-	1,00	3,00	14,50	-	-	-	-	-8049
4	2075	14,32	0,32	17,68	-	1,00	4,00	14,00	-	-	-	-	-8050

Таблица П.10.20 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

Количество Na_2SiF_6 в шихте, $y_{Na2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1803	15,56	0,06	17,94	-	1,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-8051
6	1753	31,58	0,08	35,92	-	2,00	1,00	31,50	-	-	-	-	-16099
9	1737	47,60	0,10	53,90	-	3,00	1,00	47,50	-	-	-	-	-24146
12	1728	63,63	0,13	71,87	-	4,00	1,00	63,50	-	-	-	-	-32195

Таблица П.10.21 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества B

Количество B в шихте, x_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1677	39,55	0,05	17,95	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7269
2	1749	39,09	0,09	17,91	-	1,00	2,00	27,00	12,00	-	-	-	-7268
3	1816	38,66	0,16	17,84	-	1,00	3,00	26,50	12,00	-	-	-	-7272
4	1881	38,25	0,25	17,75	-	1,00	4,00	26,00	12,00	-	-	-	-7268

Таблица П.10.22 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

Количество $(NH_4)_2SiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2SiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			Si_3N_4 (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Si (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
3	1677	39,55	0,05	17,95	-	1,00	1,00	27,50	12,00	-	-	-	-7269
6	1640	79,57	0,07	35,93	-	2,00	1,00	55,50	24,00	-	-	-	-14537
9	1628	119,60	0,10	53,90	-	3,00	1,00	83,50	36,00	-	-	-	-21805
12	1622	159,62	0,12	71,88	-	4,00	1,00	111,50	48,00	-	-	-	-29072

Приложение П.11

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-BN

Таблица П.11.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1852	8,28	0,04	5,95	-	0,23	0,77	-	1,00	1,00	8,00	-	-3090
2	1798	12,29	0,04	8,96	-	0,25	0,75	-	2,00	1,00	12,00	-	-4536
3	1768	16,31	0,05	11,95	-	0,27	0,73	-	3,00	1,00	16,00	-	-5983
4	1750	20,34	0,05	14,95	-	0,29	0,71	-	4,00	1,00	20,00	-	-7429

Таблица П.11.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, y_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1852	8,28	0,04	5,95	-	0,23	0,77	-	1,00	1,00	8,00	-	-3090
2	1901	12,57	0,09	8,90	-	0,47	1,53	-	1,00	2,00	12,00	-	-4734
3	1924	16,87	0,15	11,85	-	0,72	2,28	-	1,00	3,00	16,00	-	-6378
4	1937	21,18	0,20	14,79	-	0,98	3,02	-	1,00	4,00	20,00	-	-8021

Таблица П.11.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль							Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)					
1	1819	12,05	0,05	6,95	-	1,00	1,00	10,00	2,00	-2968
2	1782	16,05	0,05	9,95	-	2,00	1,00	14,00	2,00	-4413
3	1759	20,05	0,05	12,95	-	3,00	1,00	18,00	2,00	-5860
4	1745	24,06	0,06	15,94	-	4,00	1,00	22,00	2,00	-7303

Таблица П.11.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, y_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль							Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)					
1	1819	12,05	0,05	6,95	-	1,00	1,00	10,00	2,00	-2968
2	1853	20,11	0,11	10,89	-	1,00	2,00	16,00	4,00	-4485
3	1868	28,17	0,17	14,83	-	1,00	3,00	22,00	6,00	-6005
4	1876	36,23	0,23	18,77	-	1,00	4,00	28,00	8,00	-7524

Таблица П.11.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1749	8,02	0,02	6,98	-	-	-	1,00	1,00	-	8,00	-	-3228
2	1728	12,02	0,02	9,98	-	-	-	2,00	1,00	-	12,00	-	-4675
3	1717	16,03	0,03	12,97	-	-	-	3,00	1,00	-	16,00	-	-6122
4	1710	20,03	0,03	15,97	-	-	-	4,00	1,00	-	20,00	-	-7569

Таблица П.11.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, y_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1749	8,02	0,02	6,98	-	-	-	1,00	1,00	-	8,00	-	-3228
2	1769	12,03	0,03	10,97	-	-	-	1,00	2,00	-	12,00	-	-5009
3	1779	16,05	0,05	14,95	-	-	-	1,00	3,00	-	16,00	-	-6790
4	1785	20,06	0,06	18,94	-	-	-	1,00	4,00	-	20,00	-	-8571

Таблица П.11.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	Na (г)	K (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)						
1	1532	8,02	-	9,00	-	0,02	0,98	-	1,00	1,00	8,00	-	-	-4820
2	1269	19,50	-	8,59	7,39	-	-	-	2,00	1,00	16,50	2,00	1,00	-7932
3	1246	31,00	-	-	22,00	-	-	-	3,00	1,00	25,00	5,00	1,00	-11044
4	1147	42,50	-	-	28,00	-	-	-	4,00	1,00	33,50	8,00	1,00	-14157

Таблица П.11.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, y_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль											Энтальпия, кДж
			NaF			KF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	Na (г)	K (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)						
1	1532	8,02	-	9,00	-	0,02	0,98	-	1,00	1,00	8,00	-	-	-4820
2	1693	12,13	0,02	11,98	-	0,12	1,88	-	1,00	2,00	12,00	-	-	-6462
3	1771	16,32	0,05	14,95	-	0,27	2,72	-	1,00	3,00	16,00	-	-	-8105
4	1817	20,55	0,08	17,91	-	0,47	3,53	-	1,00	4,00	20,00	-	-	-9749

Таблица П.11.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1512	12,00	-	1,00	-	1,00	1,00	10,00	2,00	-	-4696
2	1269	23,50	-	7,79	8,20	2,00	1,00	18,50	2,00	3,00	-7808
3	1242	35,00	-	-	22,00	3,00	1,00	27,00	2,00	6,00	-10921
4	1148	46,50	-	-	28,00	4,00	1,00	35,50	2,00	9,00	-14034

Таблица П.11.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, y_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1512	12,00	-	10,00	-	1,00	1,00	10,00	2,00	-	-4696
2	1650	20,02	0,02	13,98	-	1,00	2,00	16,00	4,00	-	-6213
3	1715	28,05	0,05	17,95	-	1,00	3,00	22,00	6,00	-	-7736
4	1754	36,09	0,09	21,91	-	1,00	4,00	28,00	8,00	-	-9256

Таблица П.11.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1409	8,00	-	10,00	-	-	-	1,00	1,00	-	8,00	-	-4957
2	1296	12,00	-	16,00	-	-	-	2,00	1,00	-	12,00	-	-8134
3	1269	16,00	-	20,27	1,73	-	-	3,00	1,00	-	16,00	-	-11310
4	1269	20,00	-	23,22	4,78	-	-	4,00	1,00	-	20,00	-	-14486

Таблица П.11.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, y_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1409	8,00	-	10,00	-	-	-	1,00	1,00	-	8,00	-	-4957
2	1532	12,00	-	14,00	-	-	-	1,00	2,00	-	12,00	-	-6739
3	1597	16,01	0,01	18,00	-	-	-	1,00	3,00	-	16,00	-	-8520
4	1637	20,02	0,02	21,98	-	-	-	1,00	4,00	-	20,00	-	-10301

Таблица П.11.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yKBF_4+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2242	4,62	0,25	2,75	-	0,88	0,12	1,00	-	1,00	-	3,50	-1642
2	2511	4,77	0,77	2,23	-	1,00	-	2,00	-	1,00	-	3,00	-1643
3	2700	5,03	1,50	1,49	-	1,00	-	2,93	0,06	1,00	0,01	2,50	-1643
4	2707	4,35	1,33	1,66	-	1,00	-	-	4,00	1,00	0,01	2,00	-1643

Таблица П.11.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, y_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2242	4,62	0,25	2,75	-	0,88	0,12	1,00	-	1,00	-	3,50	-1643
2	2132	8,84	0,27	5,73	-	1,07	0,93	1,00	-	2,00	-	7,50	-3288
3	2089	13,12	0,32	8,68	-	1,30	1,70	1,00	-	3,00	-	11,50	-4930
4	2065	17,42	0,37	11,63	-	1,55	2,45	1,00	-	4,00	-	15,50	-6571

Таблица П.11.15 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN	BN	Al	B	N_2	H_2	H	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	2223	7,89	0,38	3,62	-	1,00	1,00	-	-	5,50	2,00	-	-1519
2	2434	7,97	0,96	3,03	-	2,00	1,00	-	-	5,00	2,00	0,01	-1520
3	2584	8,23	1,70	2,29	-	3,00	1,00	-	-	4,50	1,99	0,02	-1520
4	2695	8,59	2,53	1,46	-	3,98	1,00	0,02	-	4,01	1,98	0,03	-1520

Таблица П.11.16 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, y_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN	BN	Al	B	N_2	H_2	H	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	2223	7,88	0,38	3,62	-	1,00	1,00	-	-	5,50	2,00	-	-1519
2	2079	15,87	0,37	7,63	-	1,00	2,00	-	-	11,50	4,00	-	-3041
3	2026	23,91	0,41	11,59	-	1,00	3,00	-	-	17,50	6,00	-	-4558
4	1998	31,96	0,46	15,54	-	1,00	4,00	-	-	23,50	8,00	-	-6078

Таблица П.11.17 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2264	3,72	0,22	3,78	-	-	-	1,00	-	1,00	-	3,50	-1781
2	2562	3,72	0,72	3,28	-	-	-	2,00	-	1,00	-	3,00	-1781
3	2700	3,59	1,07	2,92	-	-	-	1,56	1,43	1,00	0,01	2,50	-1781
4	2769	3,19	1,17	2,82	-	-	-	-	3,99	1,00	0,01	2,00	-1782

Таблица П.11.18 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, y_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2264	3,72	0,22	3,78	-	-	-	1,00	-	1,00	-	3,50	-1781
2	298	6,00	-	-	5,00	-	-	1,00	-	2,00	-	3,00	-3465
3	298	8,50	-	-	6,00	-	-	1,00	-	3,00	-	2,50	-4053
4	298	11,00	-	-	7,00	-	-	1,00	-	4,00	-	2,00	-4642

Таблица П.11.19 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al, (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2128	3,61	0,11	2,89	-	-	-	1,00	-	1,00	-	3,50	-1446
2	1925	7,57	0,07	5,93	-	-	-	2,00	-	1,00	-	7,50	-2893
3	1848	11,56	0,06	8,94	-	-	-	3,00	-	1,00	-	11,50	-4339
4	1808	15,56	0,06	11,94	-	-	-	4,00	-	1,00	-	15,50	-5787

Таблица П.11.20 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества B

Количество B в шихте, y_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	AlN (ж)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	2128	3,61	0,11	2,89	-	-	-	1,00	-	1,00	-	3,50	-1446
2	2432	3,41	0,41	2,59	-	-	-	1,00	-	2,00	-	3,00	-1447
3	2646	3,36	0,86	2,14	-	-	-	1,00	-	3,00	-	2,50	-1446
4	2763	3,16	1,14	1,86	-	-	-	-	0,99	4,00	0,01	2,00	-1447

Таблица П.11.21 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1462	3,50	-	6,00	-	-	-	1,00	1,00	-	3,50	-	-3176
2	1284	7,50	-	12,00	-	-	-	2,00	1,00	-	7,50	-	-6353
3	1269	11,50	-	15,49	2,51	-	-	3,00	1,00	-	11,50	-	-9529
4	1269	15,50	-	18,43	5,57	-	-	4,00	1,00	-	15,00	-	-12705

Таблица П.11.22 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества B

Количество B в шихте, y_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF		AlN (т)	BN (т)	Al (г)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)						
1	1462	3,50	-	6,00	-	-	-	1,00	1,00	-	3,50	-	-3176
2	1789	3,01	0,01	5,99	-	-	-	1,00	2,00	-	3,00	-	-3176
3	2074	2,56	0,06	5,94	-	-	-	1,00	3,00	-	2,50	-	-3176
4	2318	2,16	0,16	5,84	-	-	-	1,00	4,00	-	2,00	-	-3176

Приложение П.12

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-TiN

Таблица П.12.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1722	9,52	0,02	8,98	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-	-4164
2	1711	13,52	0,02	11,98	-	2,00	1,00	13,50	-	-	-	-5611
3	1705	17,53	0,03	14,97	-	3,00	1,00	17,50	-	-	-	-7058
4	1701	21,53	0,03	17,96	-	4,00	1,00	21,50	-	-	-	-8505

Таблица П.12.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1722	9,52	0,02	8,98	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-	-4164
2	1731	15,03	0,03	14,97	-	1,00	2,00	15,00	-	-	-	-6882
3	1736	20,54	0,04	20,95	-	1,00	3,00	20,50	-	-	-	-9600
4	1738	26,06	0,06	26,94	-	1,00	4,00	26,00	-	-	-	-12318

Таблица П.12.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1650	17,52	0,02	8,98	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-	-3903
2	1657	21,52	0,02	11,98	-	2,00	1,00	17,50	4,00	-	-	-5350
3	1662	25,53	0,03	14,97	-	3,00	1,00	21,50	4,00	-	-	-6797
4	1665	29,53	0,03	17,96	-	4,00	1,00	25,50	4,00	-	-	-8243

Таблица П.12.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1650	17,52	0,02	8,98	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-	-3903
2	1644	31,03	0,03	14,97	-	1,00	2,00	23,00	8,00	-	-	-6360
3	1642	44,54	0,04	20,96	-	1,00	3,00	32,50	12,00	-	-	-8817
4	1640	58,05	0,05	26,95	-	1,00	4,00	42,00	16,00	-	-	-11273

Таблица П.12.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1440	9,50	-	12,00	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-	-5894
2	1329	13,50	-	18,00	-	2,00	1,00	13,50	-	-	-	-9070
3	1272	17,50	-	24,00	-	3,00	1,00	17,50	-	-	-	-12246
4	1269	21,50	-	27,16	2,84	4,00	1,00	21,50	-	-	-	-15422

Таблица П.12.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1440	9,50	-	12,00	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-	-5894
2	1546	15,00	-	18,00	-	1,00	2,00	15,00	-	-	-	-8611
3	1598	20,51	0,01	23,99	-	1,00	3,00	20,50	-	-	-	-11329
4	1629	26,02	0,02	29,98	-	1,00	4,00	26,00	-	-	-	-14046

Таблица П.12.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1425	17,50	-	12,00	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-	-5633
2	1332	21,50	-	18,00	-	2,00	1,00	17,50	4,00	-	-	-8809
3	1280	25,50	-	24,00	-	3,00	1,00	21,50	4,00	-	-	-11985
4	1269	29,50	-	27,84	2,16	4,00	1,00	25,50	4,00	-	-	-15162

Таблица П.12.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)							
1	1425	17,50	-	12,00	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-	-5633
2	1506	31,01	0,01	17,99	-	1,00	2,00	23,00	8,00	-	-	-8090
3	1542	44,51	0,01	23,99	-	1,00	3,00	32,50	12,00	-	-	-10547
4	1562	58,02	0,02	29,98	-	1,00	4,00	42,00	16,00	-	-	-13004

Таблица П.12.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества AlF_3

Количество AlF_3 в шихте, x_{AlF3}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	AlN (ж)	TiN (т)	N_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2241	3,70	0,20	2,80	-	1,00	-	1,00	3,50	-	-	-	-1446
2	1998	7,61	0,11	5,89	-	2,00	-	1,00	7,50	-	-	-	-2893
3	1901	11,59	0,09	8,91	-	3,00	-	1,00	11,50	-	-	-	-4340
4	1849	15,58	0,08	11,92	-	4,00	-	1,00	15,50	-	-	-	-5786

Таблица П.12.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	AlN (ж)	TiN (т)	N_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2241	3,70	0,20	2,80	-	1,00	-	1,00	3,50	-	-	-	-1446
2	2568	3,74	0,73	2,26	-	1,00	-	2,00	3,00	-	-	-	-1446
3	2730	3,75	1,23	1,77	-	-	0,99	3,00	2,50	0,01	-	-	-1446
4	2878	4,07	2,00	0,99	-	-	0,97	4,00	2,01	0,03	0,01	0,01	-1446

Таблица П.12.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

Количество Na_3AlF_6 в шихте, $x_{Na3AlF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1577	3,50	-	6,00	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-	-	-3176
2	1345	7,50	-	12,00	-	2,00	1,00	7,50	-	-	-	-	-6353
3	1269	11,50	-	17,68	0,32	3,00	1,00	11,50	-	-	-	-	-9529
4	1269	15,50	-	20,62	3,38	4,00	1,00	15,50	-	-	-	-	-12705

Таблица П.12.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	TiN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	1577	3,50	-	6,00	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-	-	-3176
2	1987	3,04	0,04	5,96	-	1,00	2,00	3,00	-	-	-	-	-3176
3	2313	2,70	0,20	5,80	-	1,00	3,00	2,50	-	-	-	-	-3176
4	2569	2,49	0,49	5,51		1,00	4,00	2,00	-	-	-	-	-3176

Таблица П.12.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	AlN (ж)	TiN (т)	N_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2099	5,13	0,13	5,87	-	1,00	-	1,00	5,00	-	-	-	-2717
2	2366	4,96	0,45	5,54	-	2,00	-	1,00	4,50	-	-	-	-2717
3	2564	4,97	0,96	5,03	-	3,00	-	1,00	4,00	-	-	-	-2717
4	2699	5,02	1,50	4,49	-	3,54	0,45	1,00	3,50	0,01	-	-	-2717

Таблица П.12.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN (т)	AlN (ж)	TiN (т)	N_2 (г)	Al (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2099	5,13	0,13	5,87	-	1,00	-	1,00	5,00	-	-	-	-2717
2	1934	10,60	0,10	11,90	-	1,00	-	2,00	10,50	-	-	-	-5435
3	1874	16,10	0,10	17,90	-	1,00	-	3,00	16,00	-	-	-	-8152
4	1843	21,61	0,11	23,89	-	1,00	-	4,00	21,50	-	-	-	-10869

Таблица П.12.15 -Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Al

Количество Al в шихте, x_{Al}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			AlN	TiN	N_2	H_2	H	Na	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	1900	13,10	0,10	5,90	-	1,00	1,00	9,00	4,00	-	-	-	-2457
2	2112	12,86	0,36	5,64	-	2,00	1,00	8,50	4,00	-	-	-	-2457
3	2276	12,80	0,80	5,20	-	3,00	1,00	8,00	4,00	0,01	-	-	-2457
4	2404	12,90	1,39	4,61	-	4,00	1,00	7,50	4,00	0,02	-	-	-2458

Таблица П.12.16 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль									Энтальпия, кДж
			NaF			AlN	TiN	N_2	H_2	Al	Na	F	
			(г)	(ж)	(т)	(т)	(т)	(г)	(г)	(г)	(г)	(г)	
1	1900	13,10	0,10	5,90	-	1,00	1,00	9,00	4,00	-	-	-	-2457
2	1774	26,58	0,09	11,92	-	1,00	2,00	18,50	8,00	-	-	-	-4915
3	1729	40,08	0,08	17,92	-	1,00	3,00	28,00	12,00	-	-	-	-7373
4	1706	53,59	0,09	23,91	-	1,00	4,00	37,50	16,00	-	-	-	-9830

Приложение П.13

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СОДЕРЖАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ BN-TiN

Таблица П.13.1 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «KBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1753	17,81	0,04	8,95	-	0,26	0,73	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-4099
2	1815	22,08	0,09	11,91	-	0,49	1,51	-	1,00	2,00	17,50	4,00	-5743
3	1850	26,38	0,14	14,86	-	0,74	2,26	-	1,00	3,00	21,50	4,00	-7386
4	1873	30,68	0,19	17,81	-	0,98	3,01	-	1,00	4,00	25,50	4,00	-9029

Таблица П.13.2 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «KBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1753	17,81	0,04	8,95	-	0,26	0,73	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-4099
2	1702	31,37	0,05	14,95	-	0,32	0,68	-	2,00	1,00	23,00	8,00	-6556
3	1680	44,95	0,06	20,94	-	0,39	0,61	-	3,00	1,00	32,50	12,00	-9013
4	1667	58,53	0,07	26,93	-	0,46	0,54	-	4,00	1,00	42,00	16,00	-11470

Таблица П.13.3 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1846	9,82	0,05	8,95	-	0,27	0,73	-	1,00	1,00	9,50	-	-4360
2	1890	14,10	0,10	11,90	-	0,50	1,50	-	1,00	2,00	13,50	-	-6004
3	1913	18,39	0,15	14,85	-	0,74	2,26	-	1,00	3,00	17,50	-	-7647
4	1927	22,70	0,20	17,79	-	0,99	3,00	-	1,00	4,00	21,50	-	-9290

Таблица П.13.4 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	1846	9,82	0,05	8,95	-	0,27	0,73	-	1,00	1,00	9,50	-	-4360
2	1805	15,38	0,06	14,94	-	0,32	0,68	-	2,00	1,00	15,00	-	-7078
3	1785	20,95	0,07	20,93	-	0,38	0,61	-	3,00	1,00	20,50	-	-9795
4	1773	26,52	0,08	26,92	-	0,45	0,55	-	4,00	1,00	26,00	-	-12512

Таблица П.13.5 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1745	21,55	0,05	9,95	-	1,00	1,00	15,50	6,00	-	-3977
2	1790	29,60	0,10	13,90	-	1,00	2,00	21,50	8,00	-	-5499
3	1815	37,65	0,15	17,85	-	1,00	3,00	27,50	10,00	-	-7020
4	1832	45,71	0,21	21,79	-	1,00	4,00	33,50	12,00	-	-8540

Таблица П.13.6 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1745	21,55	0,05	9,95	-	1,00	1,00	15,50	6,00	-	-3977
2	1704	35,06	0,06	15,94	-	2,00	1,00	25,00	10,00	-	-6434
3	1685	48,57	0,07	21,93	-	3,00	1,00	34,50	14,00	-	-8892
4	1674	62,08	0,08	27,92	-	4,00	1,00	44,00	18,00	-	-11349

Таблица П.13.7 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1824	13,56	0,06	9,94	-	1,00	1,00	11,50	2,00	-	-4239
2	1851	21,61	0,12	13,88	-	1,00	2,00	17,50	4,00	-	-5758
3	1864	29,67	0,17	17,83	-	1,00	3,00	23,50	6,00	-	-7278
4	1873	37,74	0,23	21,76	-	1,00	4,00	29,50	8,00	-	-8797

Таблица П.13.8 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2, (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1824	13,56	0,06	9,94	-	1,00	1,00	11,50	2,00	-	-4239
2	1798	19,07	0,07	15,93	-	2,00	1,00	17,00	2,00	-	-6956
3	1785	24,58	0,08	21,92	-	3,00	1,00	22,50	2,00	-	-9674
4	1571	40,02	0,02	27,98	-	4,00	1,00	34,00	2,00	4,00	-12304

Таблица П.13.9 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2, (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1693	17,53	0,03	9,97	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-4239
2	1721	21,54	0,04	13,96	-	1,00	2,00	17,50	4,00	-	-6019
3	1739	25,57	0,06	17,94	-	1,00	3,00	21,50	4,00	-	-7800
4	1750	29,57	0,07	21,93	-	1,00	4,00	25,50	4,00	-	-9582

Таблица П.13.10 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1693	17,53	0,03	9,97	-	1,00	1,00	13,50	4,00	-	-4239
2	1670	31,04	0,04	15,96	-	2,00	1,00	23,00	8,00	-	-6696
3	1660	44,55	0,05	21,95	-	3,00	1,00	32,50	12,00	-	-9153
4	1654	58,06	0,06	27,94	-	4,00	1,00	42,00	16,00	-	-11611

Таблица П.13.11 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1771	9,53	0,03	9,97	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-4499
2	1781	13,54	0,04	13,96	-	1,00	2,00	13,50	-	-	-6281
3	1787	17,56	0,06	17,94	-	1,00	3,00	17,50	-	-	-8063
4	1790	21,57	0,07	21,93	-	1,00	4,00	21,50	-	-	-9844

Таблица П.13.12 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1771	9,53	0,03	9,97	-	1,00	1,00	9,50	-	-	-4499
2	1762	15,04	0,04	15,96	-	2,00	1,00	15,00	-	-	-7217
3	1758	20,55	0,05	21,95	-	3,00	1,00	20,50	-	-	-9934
4	1756	26,07	0,07	27,93	-	4,00	1,00	26,00	-	-	-12652

Таблица П.13.13 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества KBF_4

Количество KBF_4 в шихте, x_{KBF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	2104	4,04	0,11	2,89	-	0,43	0,57	-	1,00	1,00	3,50	-	-1821
2	1938	7,95	0,08	5,92	-	0,37	1,63	-	1,00	2,00	7,50	-	-3641
3	1870	11,95	0,07	8,93	-	0,38	2,62	-	1,00	3,00	11,50	-	-5460
4	1833	15,97	0,07	11,93	-	0,40	3,60	-	1,00	4,00	15,50	-	-7281

Таблица П.13.14 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			KF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	
			(г)	(ж)	(т)	(г)	(ж)	(т)					
1	2104	4,04	0,11	2,89	-	0,43	0,57	-	1,00	1,00	3,50	-	-1821
2	2342	4,36	0,36	2,64	-	1,00	-	-	2,00	1,00	3,00	-	-1820
3	2597	4,47	0,97	2,03	-	1,00	-	-	3,00	1,00	2,50	-	-1820
4	2769	4,75	1,74	1,26	-	1,00	-	-	4,00	1,00	2,00	-	-1820

Таблица П.13.15 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

Количество NH_4BF_4 в шихте, x_{NH4BF4}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2230	7,90	0,40	3,60	-	1,00	1,00	5,50	2,00	-	-	-	-1519
2	2086	15,88	0,38	7,62	-	1,00	2,00	11,50	4,00	-	-	-	-3039
3	2030	23,92	0,42	11,58	-	1,00	3,00	17,50	6,00	-	-	-	-4558
4	2001	31,97	0,46	15,54	-	1,00	4,00	23,50	8,00	-	-	-	-6078

Таблица П.13.16 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль										Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	Na (г)	F (г)	
			(г)	(ж)	(т)								
1	2230	7,90	0,40	3,60	-	1,00	1,00	5,50	2,00	-	-	-	-1519
2	2442	8,01	1,00	3,00	-	2,00	1,00	5,00	2,00	-	-	-	-1520
3	2591	8,28	1,76	2,24	-	3,00	1,00	4,50	1,99	-	-	-	-1520
4	2703	8,66	2,62	1,38	-	4,00	1,00	4,00	1,98	-	0,01	0,01	-1520

Таблица П.13.17 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

Количество $NaBF_4$ в шихте, x_{NaBF6}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	2273	3,73	0,23	3,77	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-1782
2	2066	7,66	0,16	7,84	-	1,00	2,00	7,50	-	-	-3562
3	1986	11,65	0,15	11,85	-	1,00	3,00	11,50	-	-	-5343
4	1944	15,66	0,16	15,84	-	1,00	4,00	15,50	-	-	-7124

Таблица П.13.18 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

Количество Ti в шихте, y_{Ti}, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	F (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	2273	3,73	0,23	3,77	-	1,00	1,00	3,50	-	-	-1782
2	2571	3,75	0,74	3,26	-	2,00	1,00	3,00	-	-	-1781
3	2769	3,96	1,45	2,54	-	3,00	1,00	2,50	0,01	0,01	-1782
4	2908	4,31	2,29	1,70	-	4,00	1,00	2,00	0,01	0,01	-1782

Таблица П.13.19 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества B

Количество B в шихте, x_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2, (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1844	13,07	0,07	5,93	-	1,00	1,00	9,00	4,00	-	-2458
2	2023	12,71	0,21	5,79	-	1,00	2,00	8,50	4,00	-	-2457
3	2169	12,47	0,46	5,54	-	1,00	3,00	8,00	4,00	0,01	-2457
4	2289	12,32	0,81	5,19	-	1,00	4,00	7,50	4,00	0,01	-2457

Таблица П.13.20 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

Количество $(NH_4)_2TiF_6$ в шихте, $y_{(NH4)2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	Na (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	1844	13,07	0,07	5,93	-	1,00	1,00	9,00	4,00	-	-2458
2	1744	26,56	0,06	11,94	-	2,00	1,00	18,50	8,00	-	-4914
3	1709	40,07	0,07	17,93	-	3,00	1,00	28,00	12,00	-	-7371
4	1691	53,58	0,08	23,92	-	4,00	1,00	37,50	16,00	-	-9828

Таблица П.13.21 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества B

Количество B в шихте, x_B, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	2027	5,09	0,09	5,91	-	1,00	1,00	5,00	-	-	-2717
2	2253	4,77	0,27	5,73	-	1,00	2,00	4,50	-	-	-2718
3	2438	4,56	0,56	5,44	-	1,00	3,00	4,00	-	-	-2717
4	2588	4,44	0,93	5,07	-	1,00	4,00	3,50	-	-	-2719

Таблица П.13.22 - Результаты термодинамических расчетов содержания равновесных продуктов реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Количество Na_2TiF_6 в шихте, $y_{Na2TiF6}$, моль	Температура, $T_{ад}$, К	Кол-во газ. продуктов, моль	Состав продуктов синтеза, моль								Энтальпия, кДж
			NaF			TiN (т)	BN (т)	N_2 (г)	H_2 (г)	H (г)	
			(г)	(ж)	(т)						
1	2027	5,09	0,09	5,91	-	1,00	1,00	5,00	-	-	-2717
2	1894	10,58	0,08	11,92	-	2,00	1,00	10,50	-	-	-5435
3	1846	16,08	0,08	17,92	-	3,00	1,00	16,00	-	-	-8154
4	1821	21,59	0,09	23,91	-	4,00	1,00	21,50	-	-	-10872

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

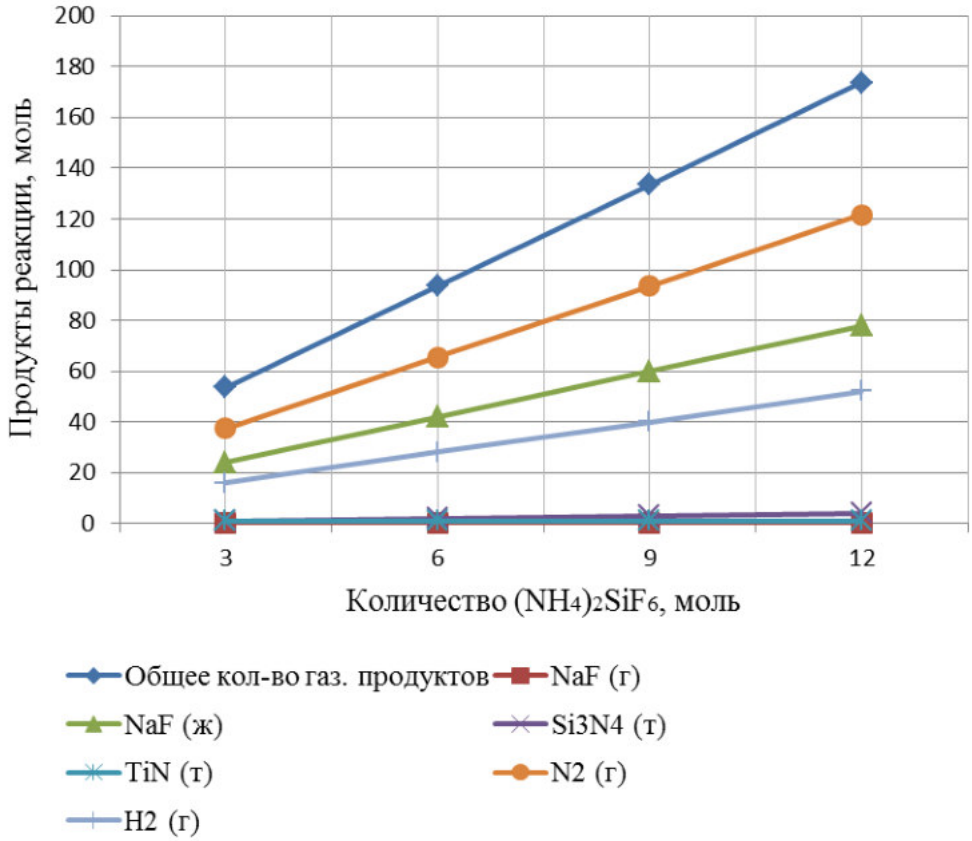


Рисунок П.14.1. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

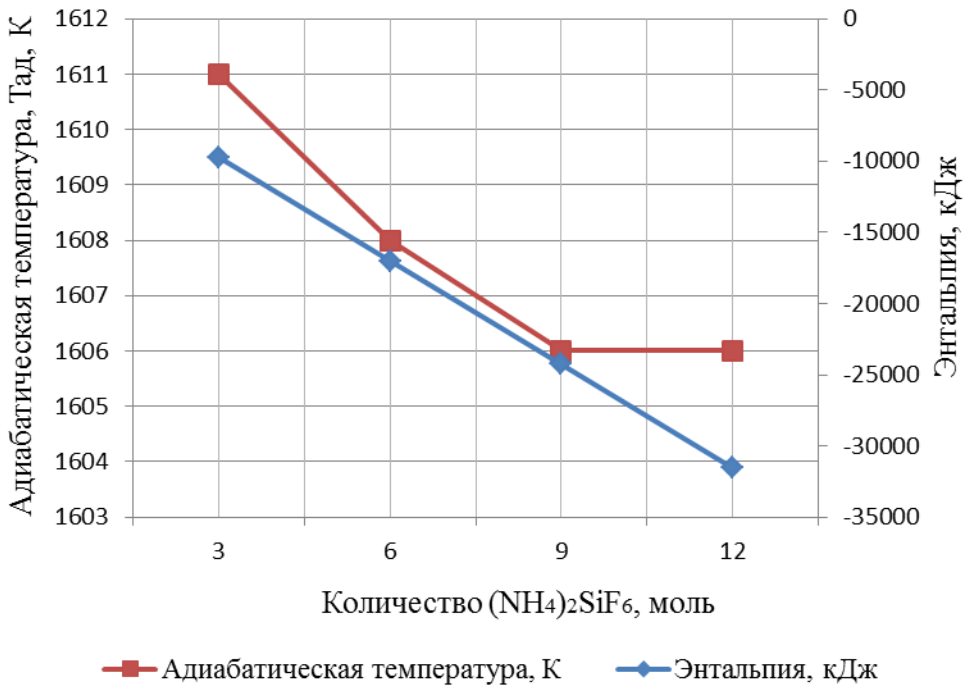


Рисунок П.14.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

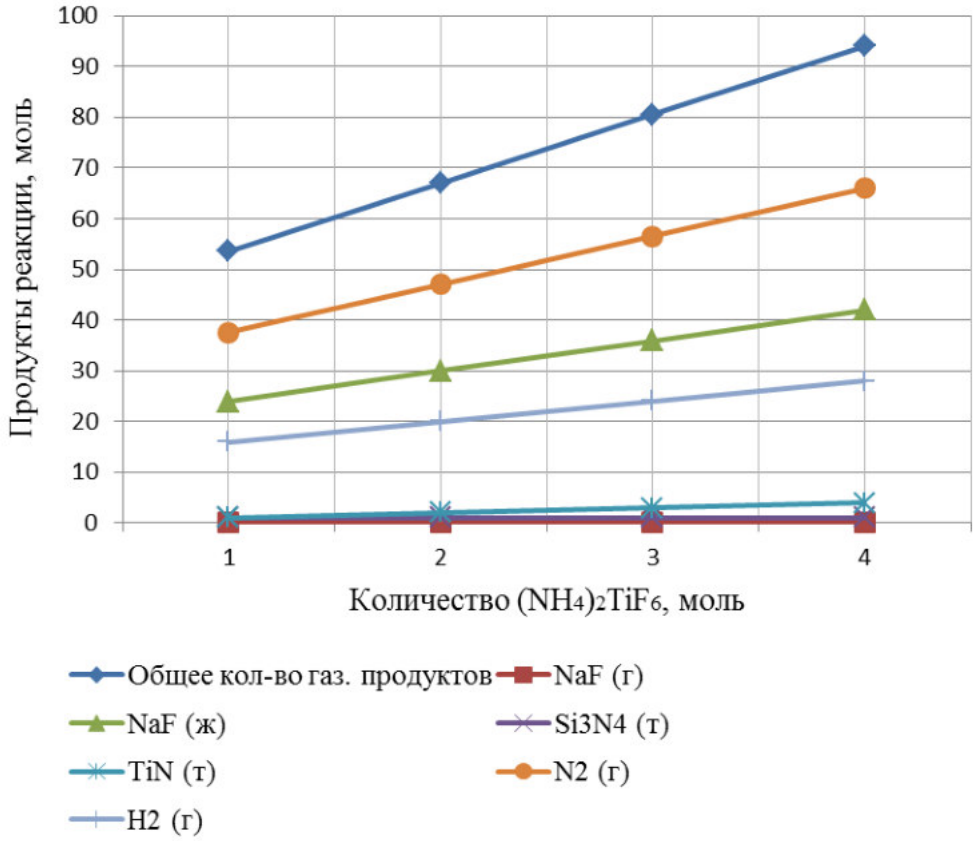


Рисунок П.14.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

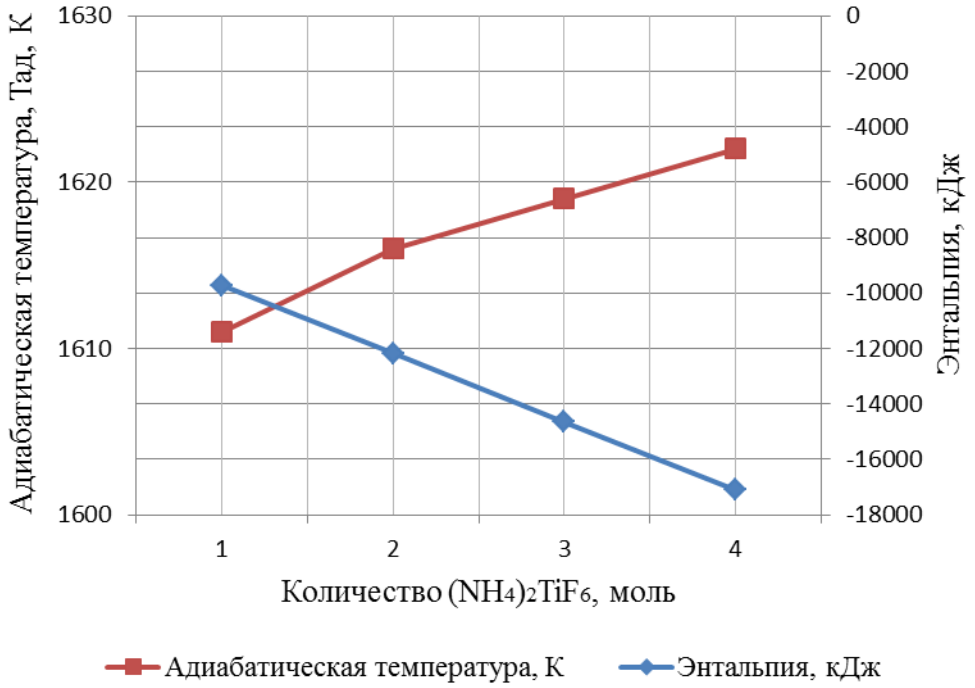


Рисунок П.14.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

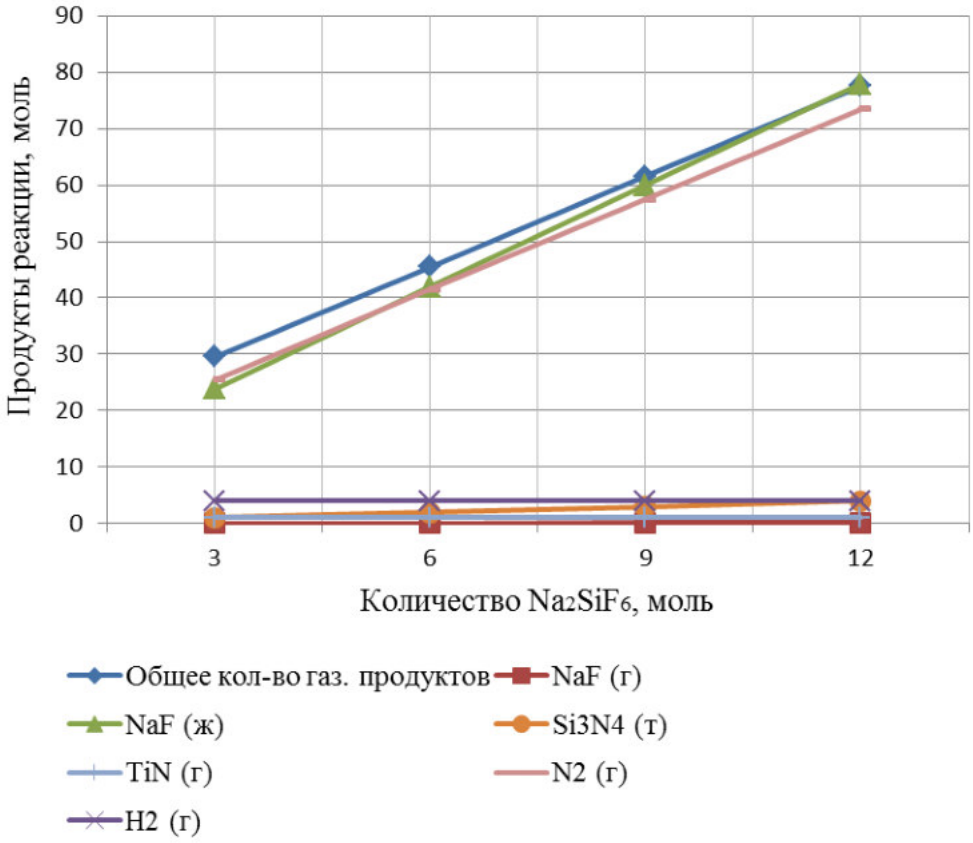


Рисунок П.15.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

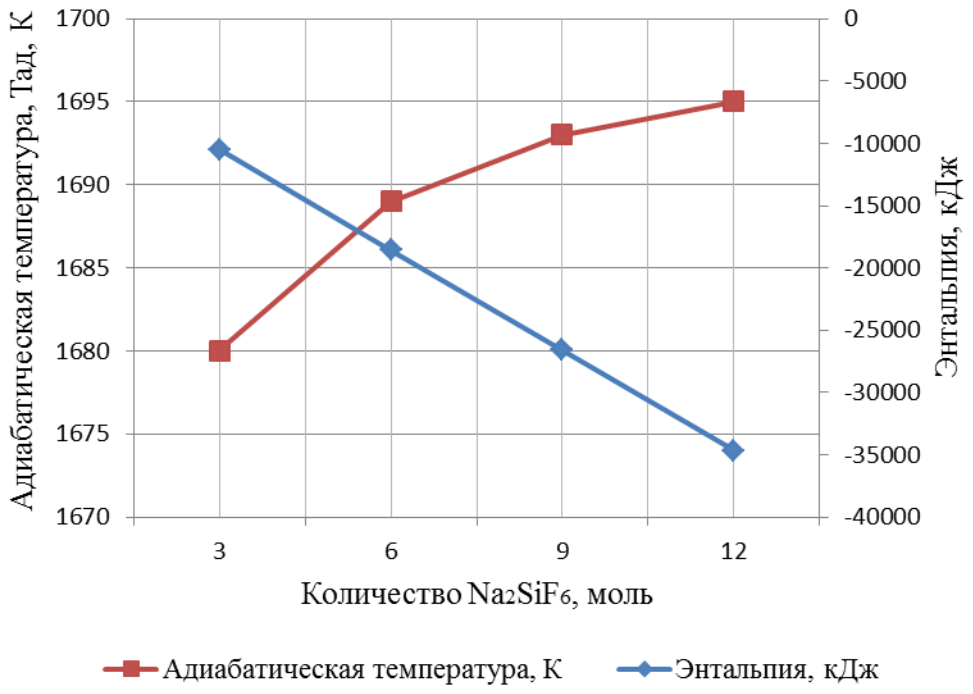


Рисунок П.5.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

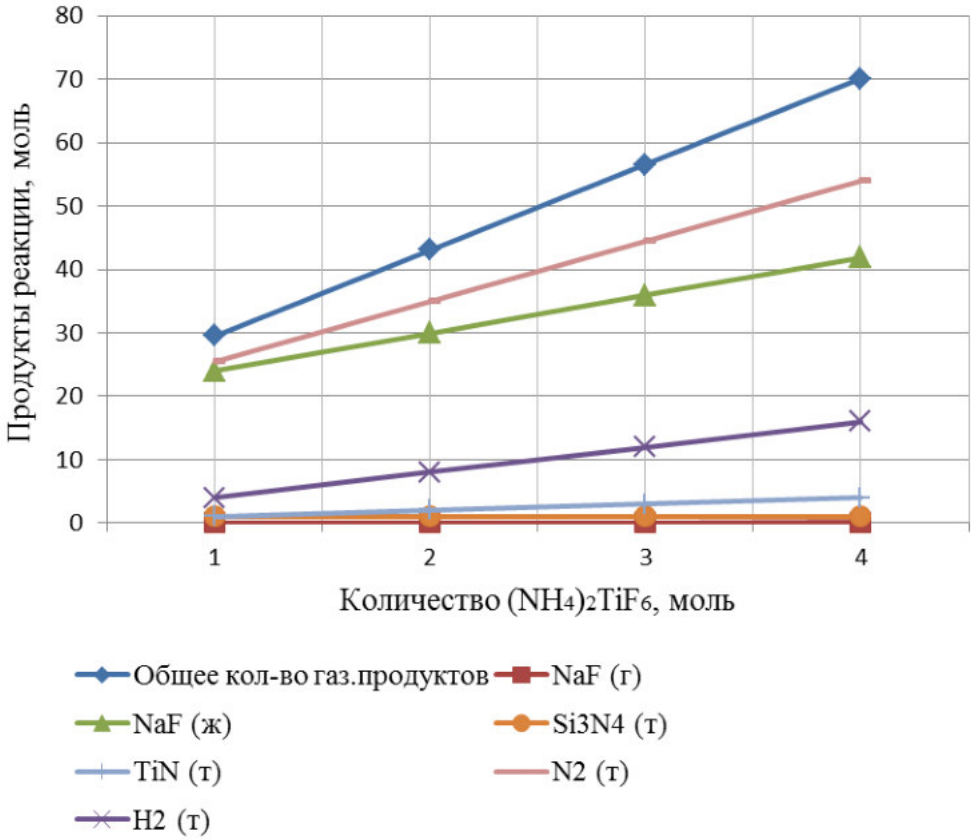


Рисунок П.15.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

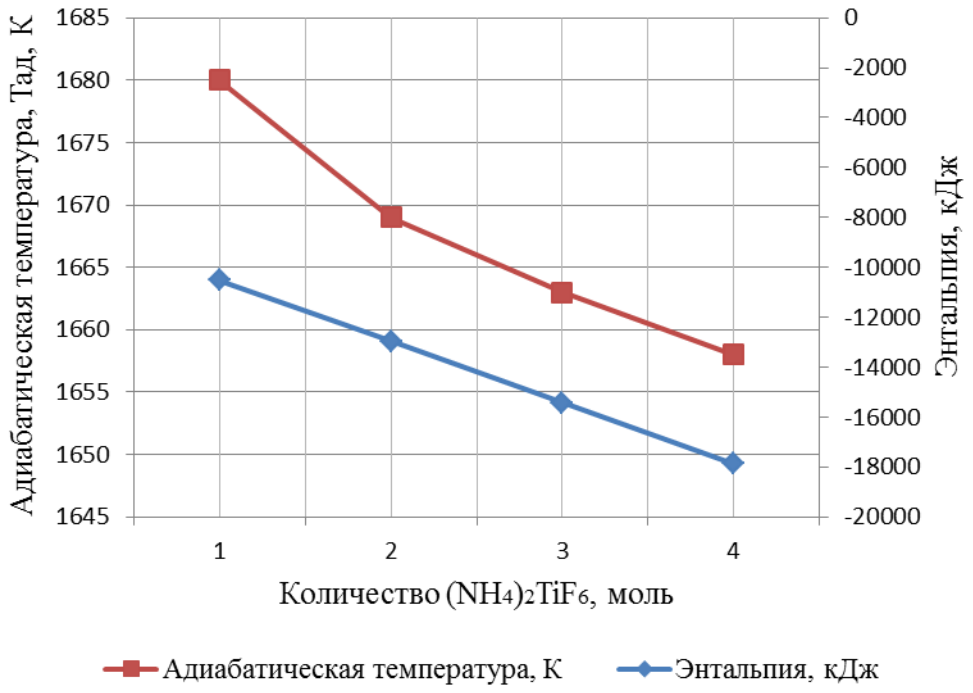


Рисунок П.15.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

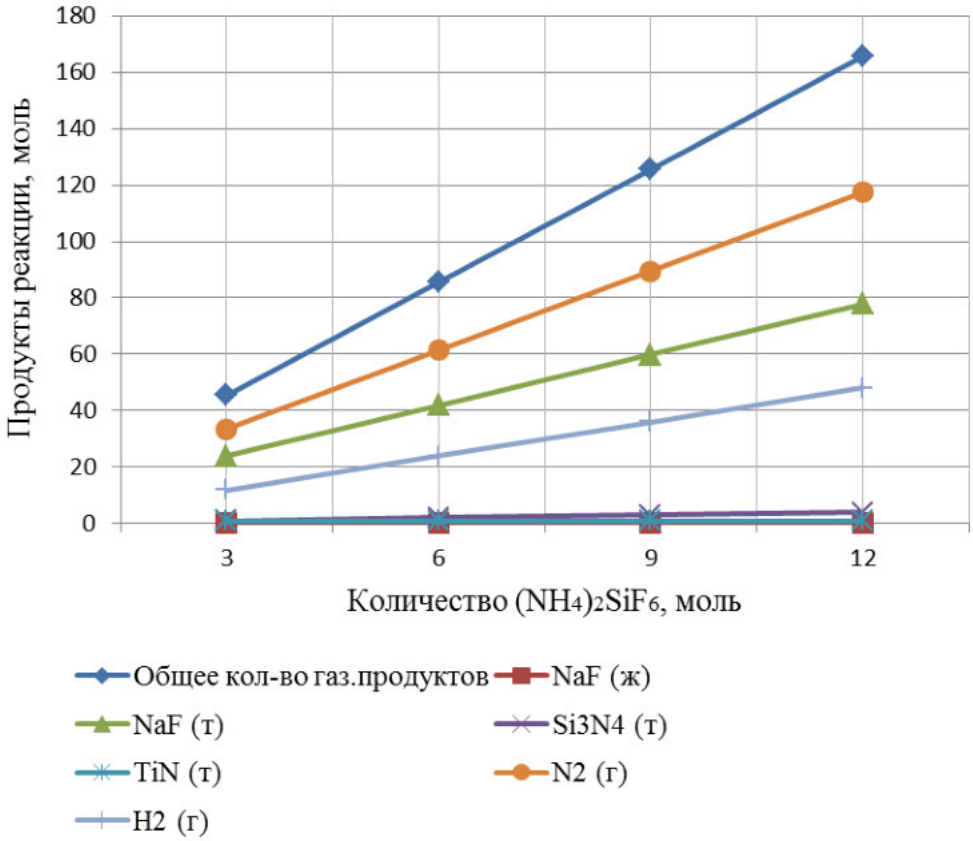


Рисунок П.16.1. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

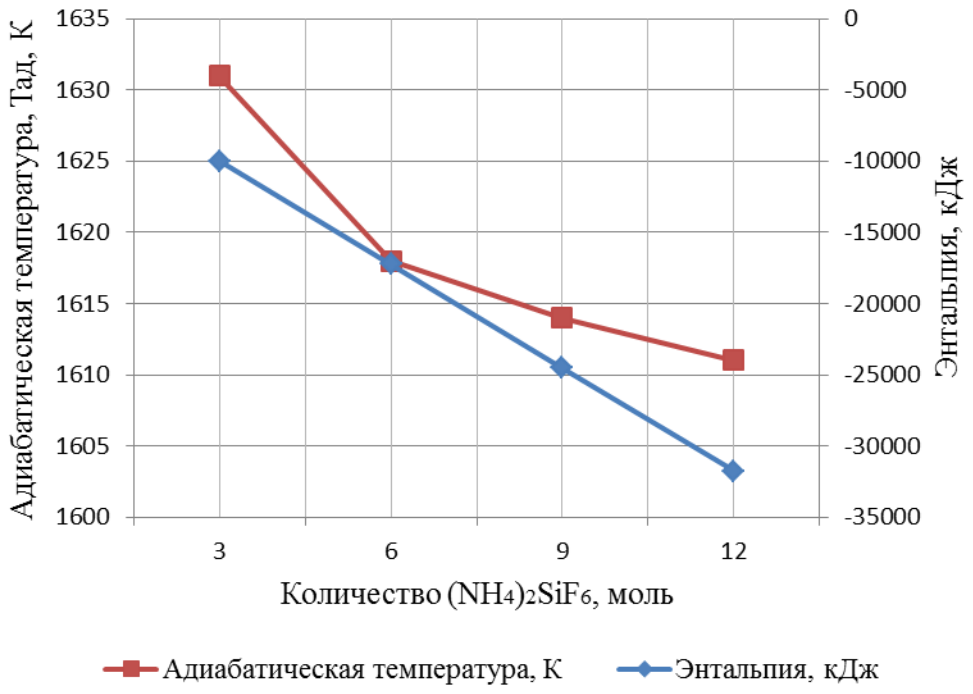


Рисунок П.16.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

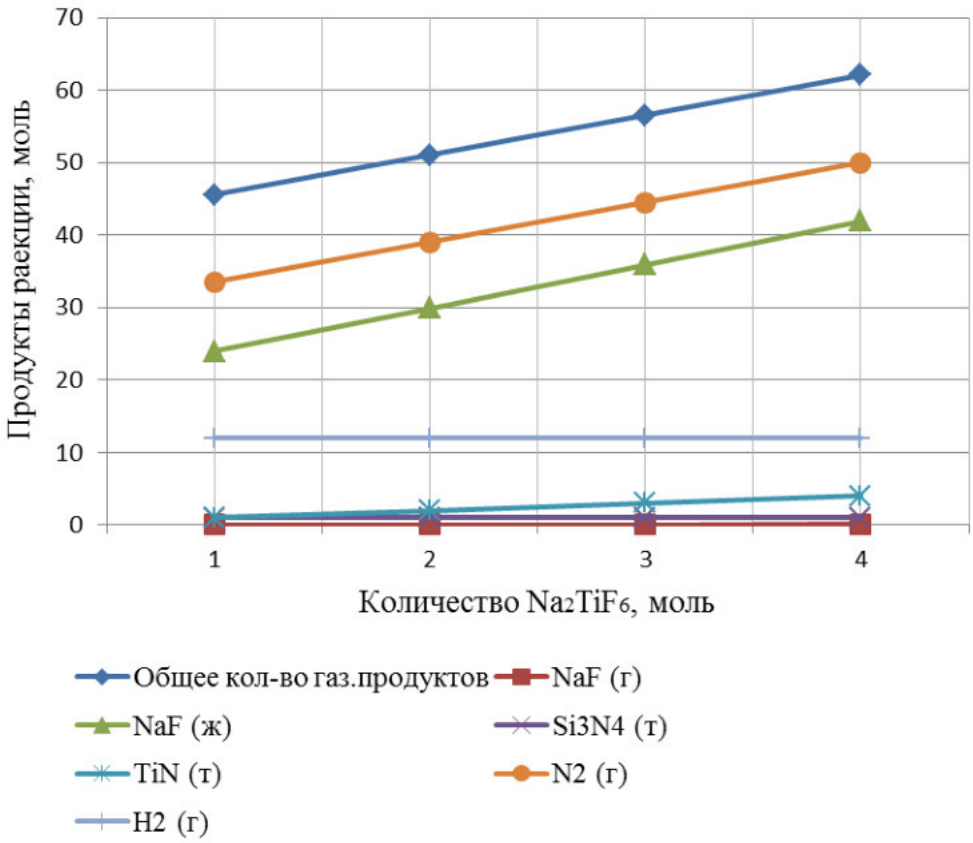


Рисунок П.16.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

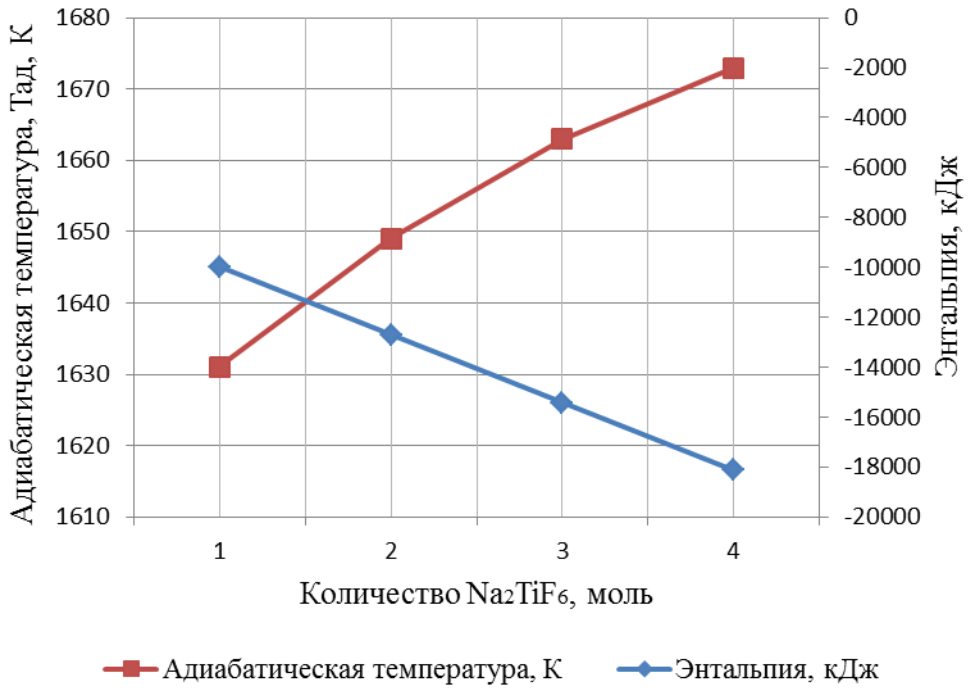


Рисунок П.16.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

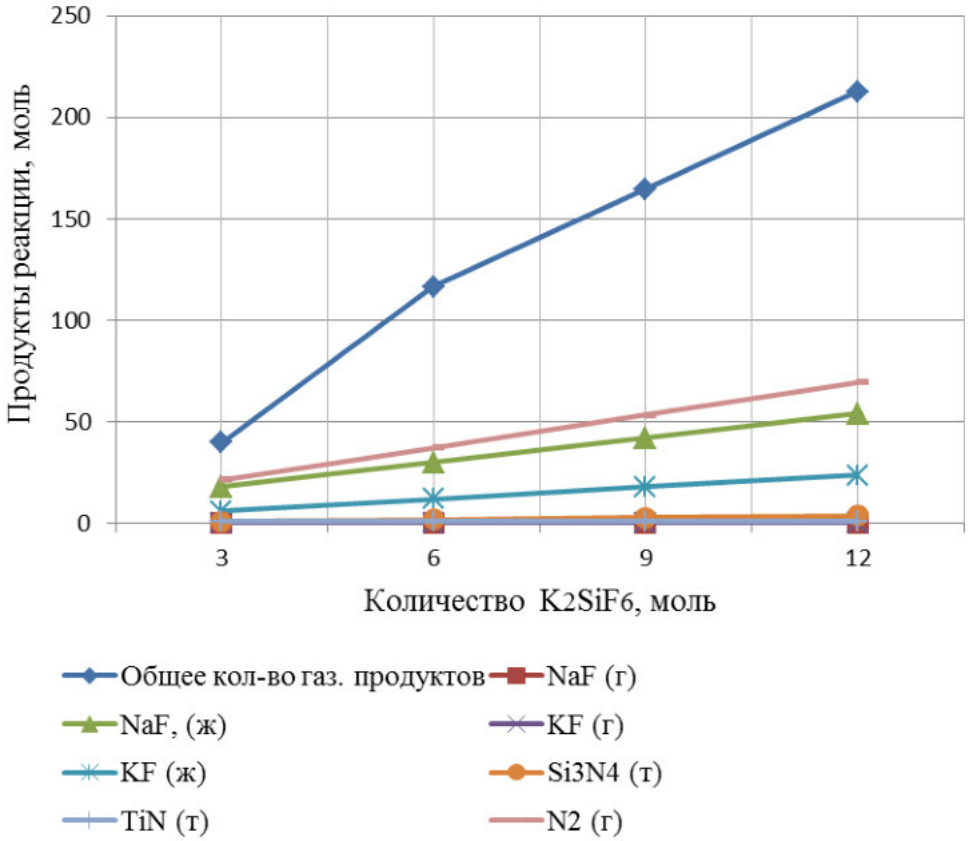


Рисунок П.17.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

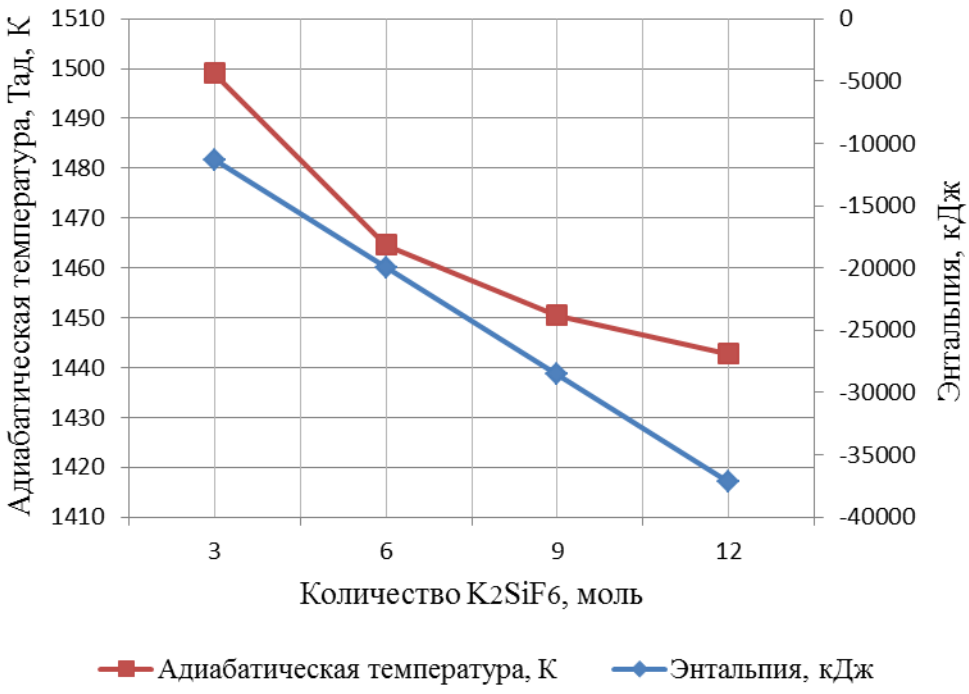


Рисунок П.17.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

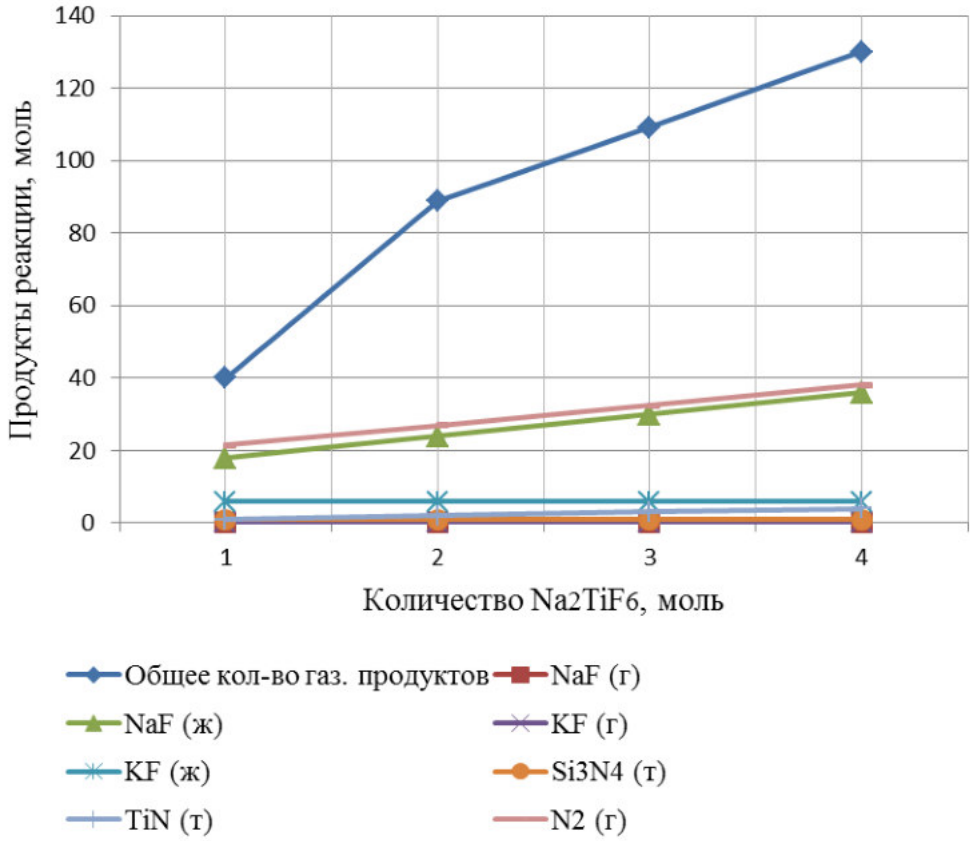


Рисунок П.17.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

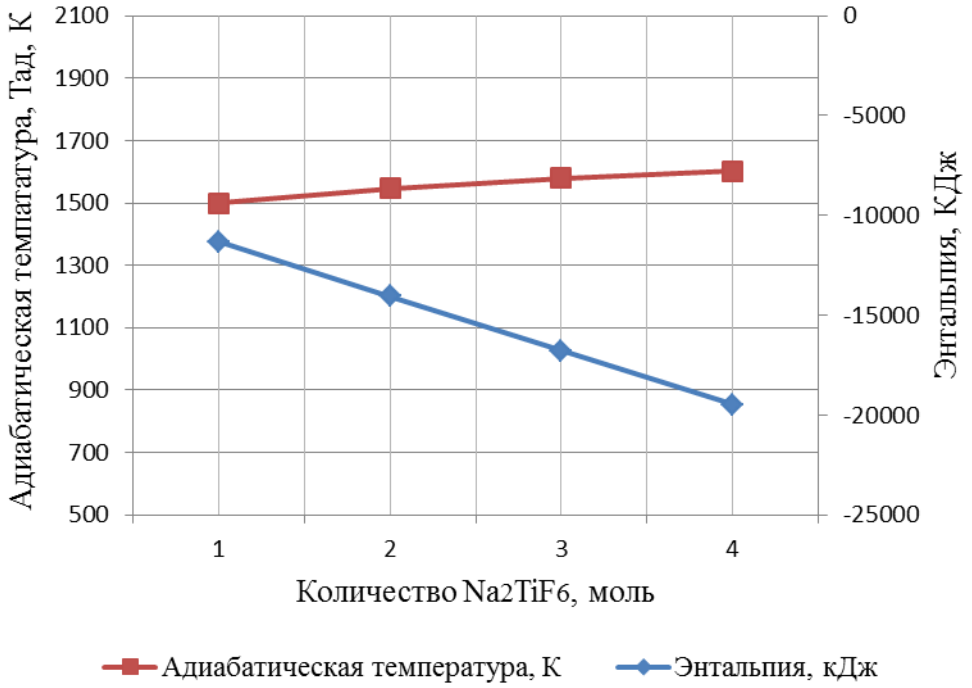


Рисунок П.17.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

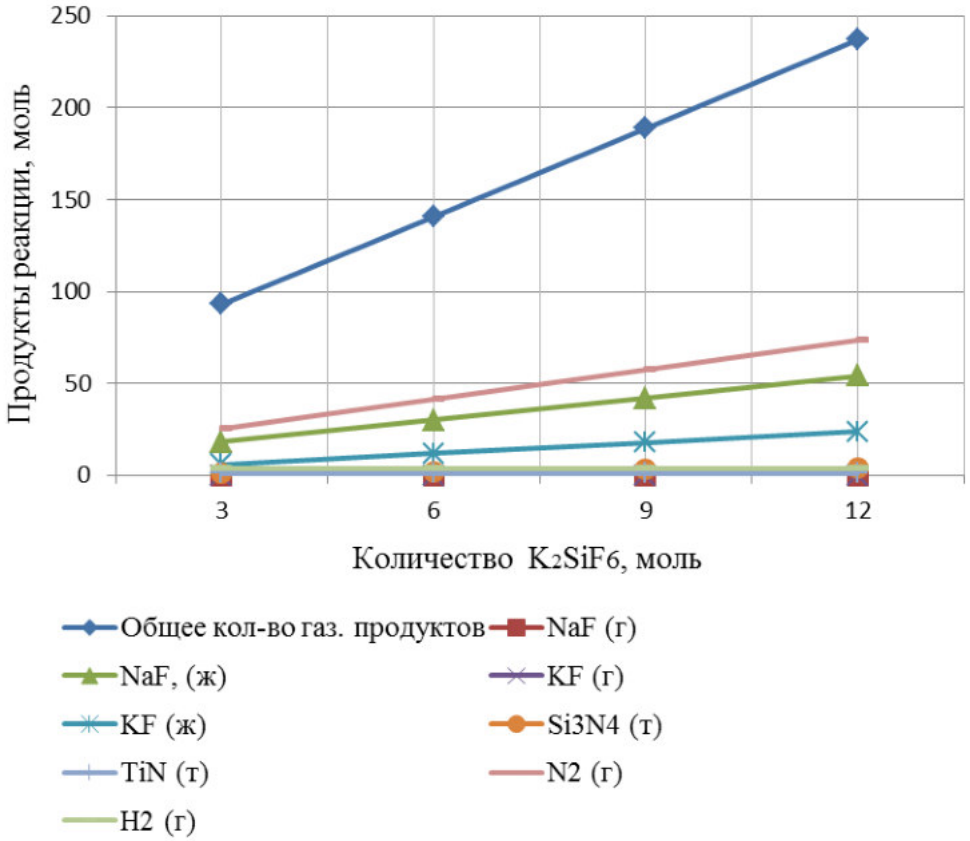


Рисунок П.18.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

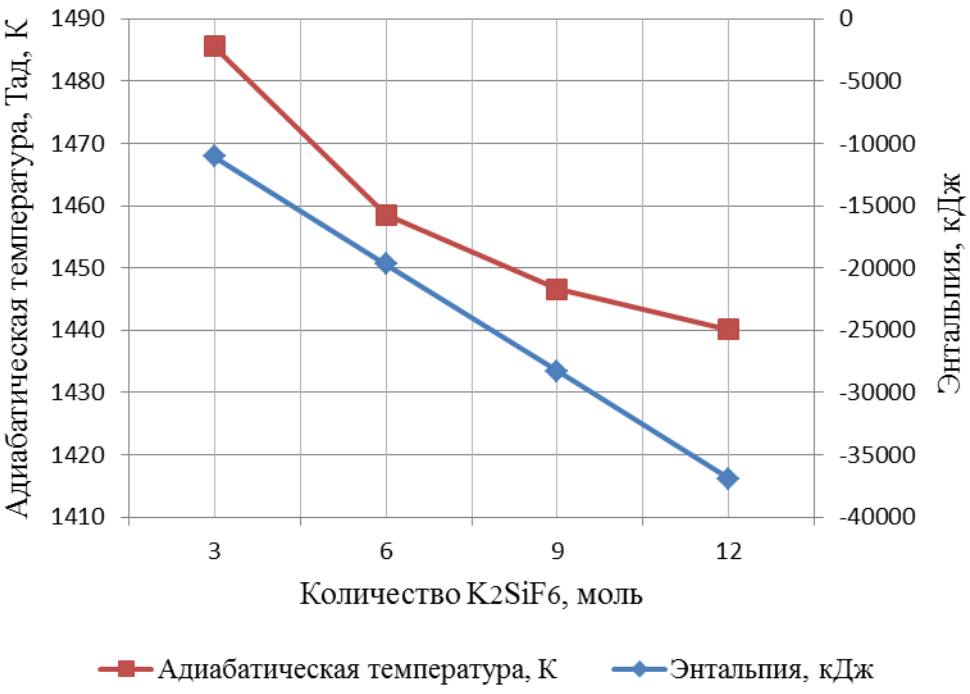


Рисунок П.18.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

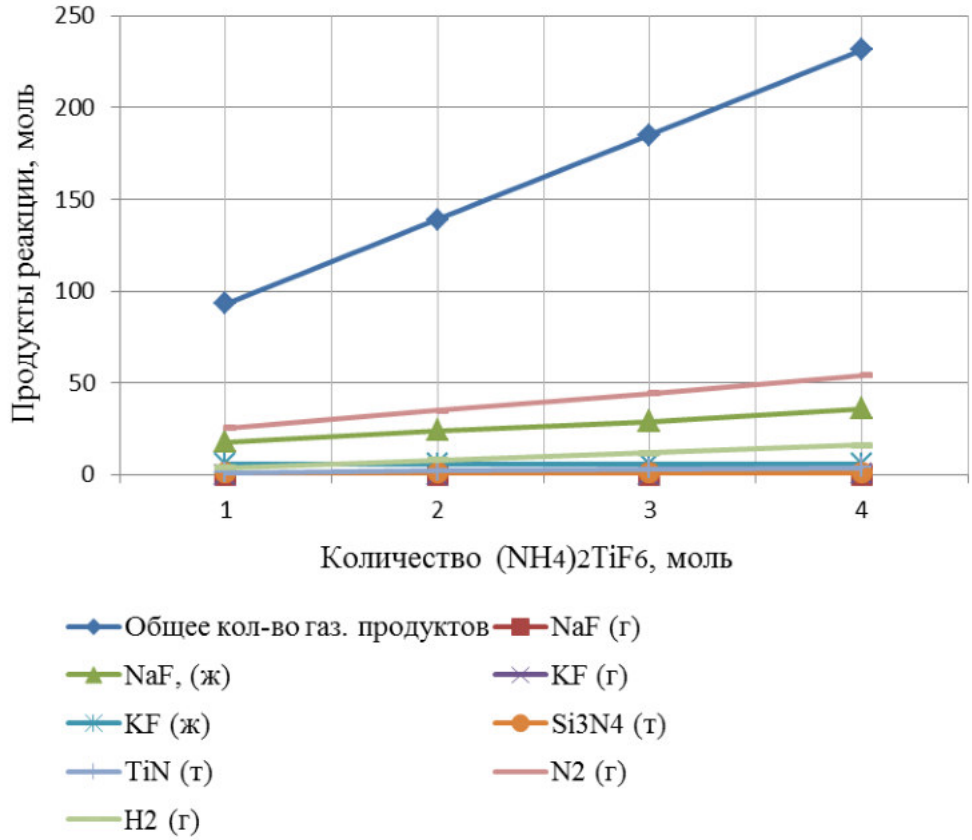


Рисунок П.18.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

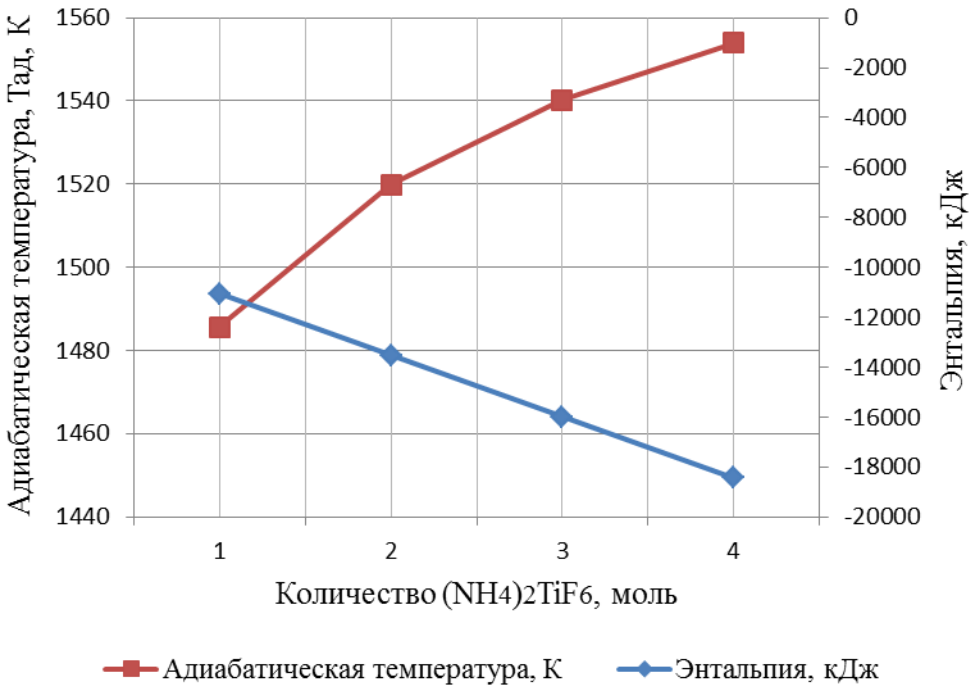


Рисунок П.18.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»

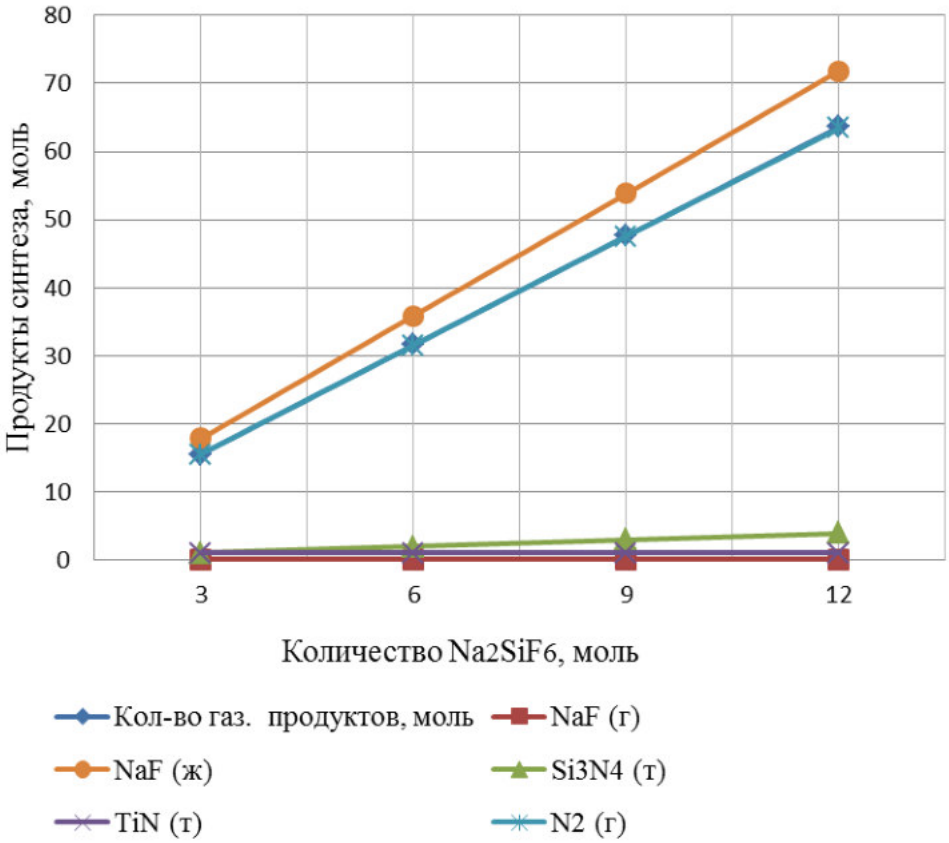


Рисунок П.19.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

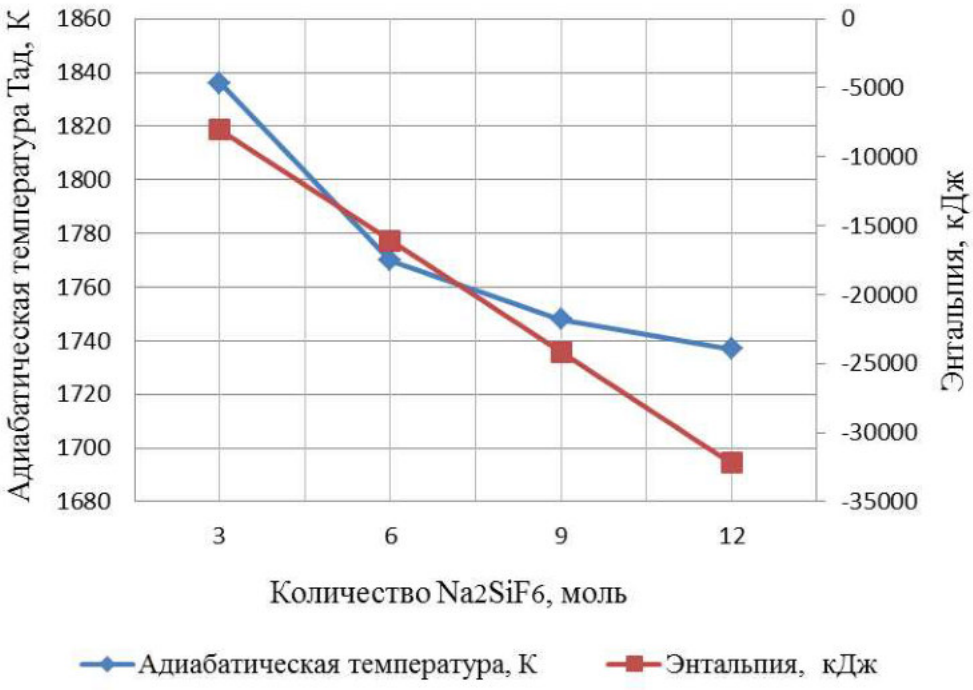


Рисунок П.19.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

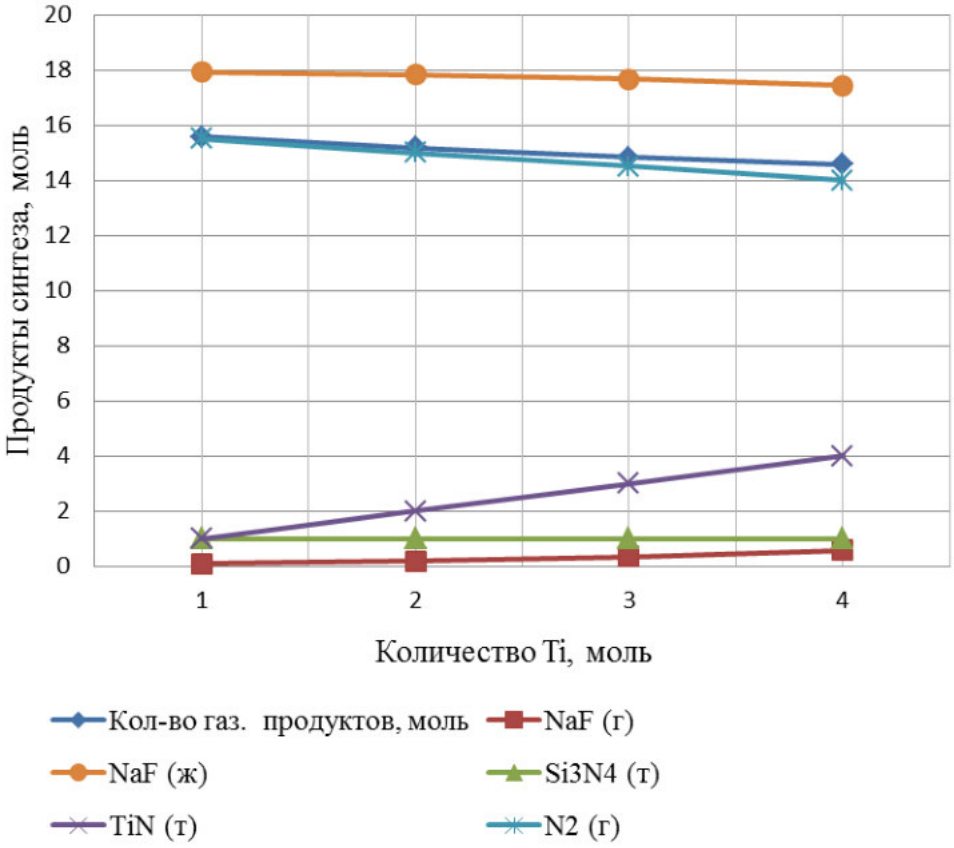


Рисунок П.19.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

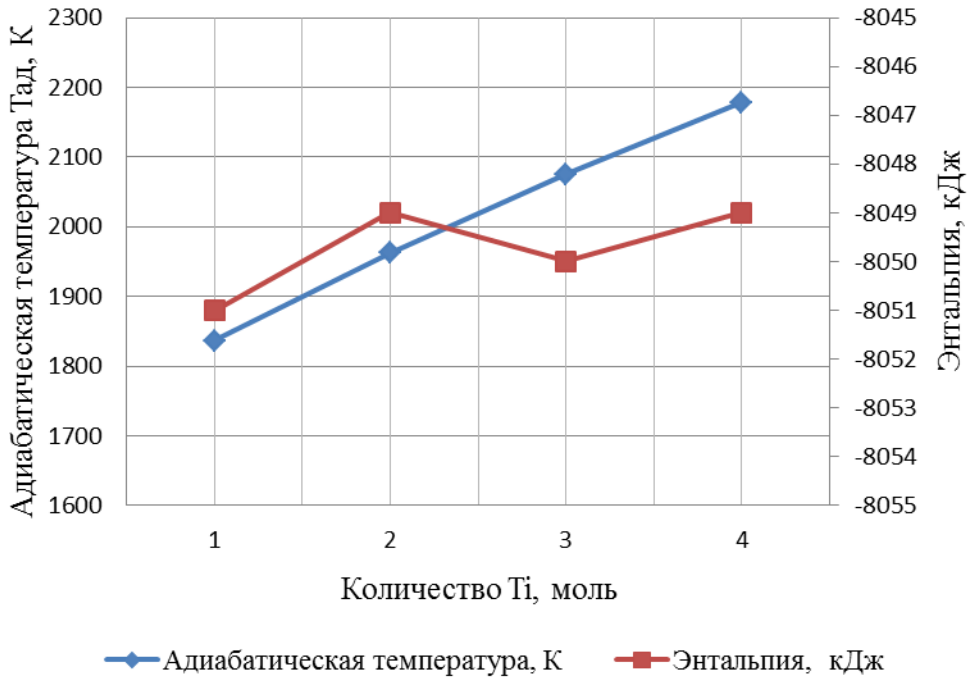


Рисунок П.19.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»

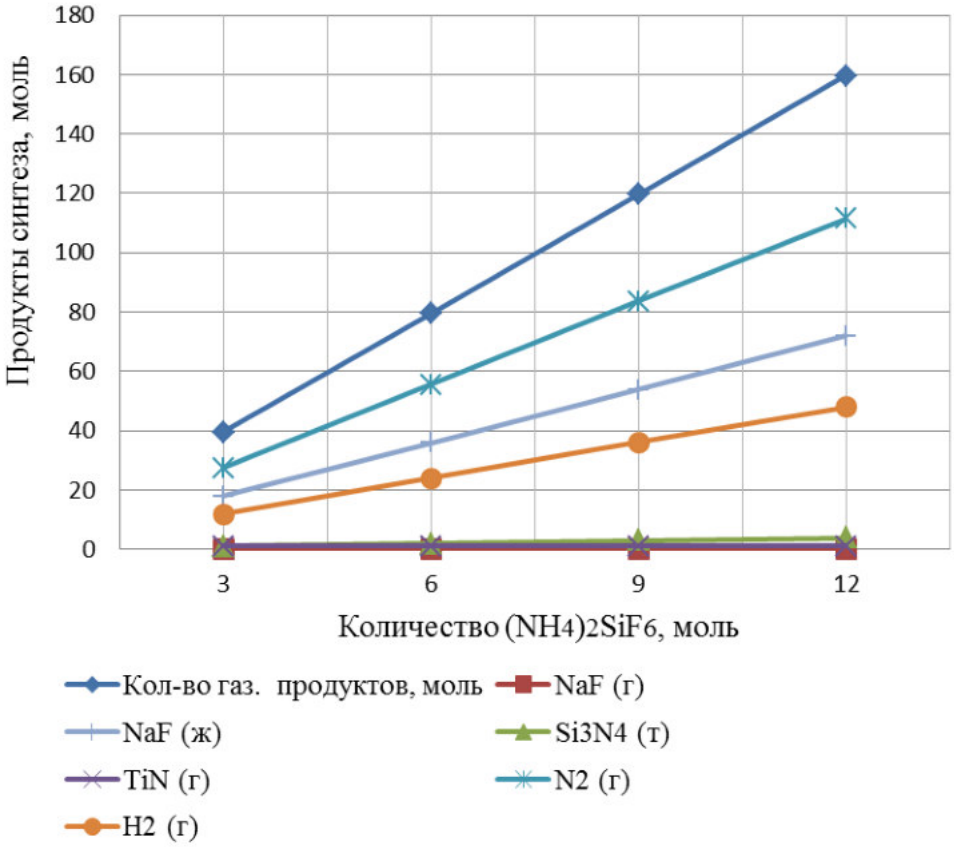


Рисунок 21.1. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

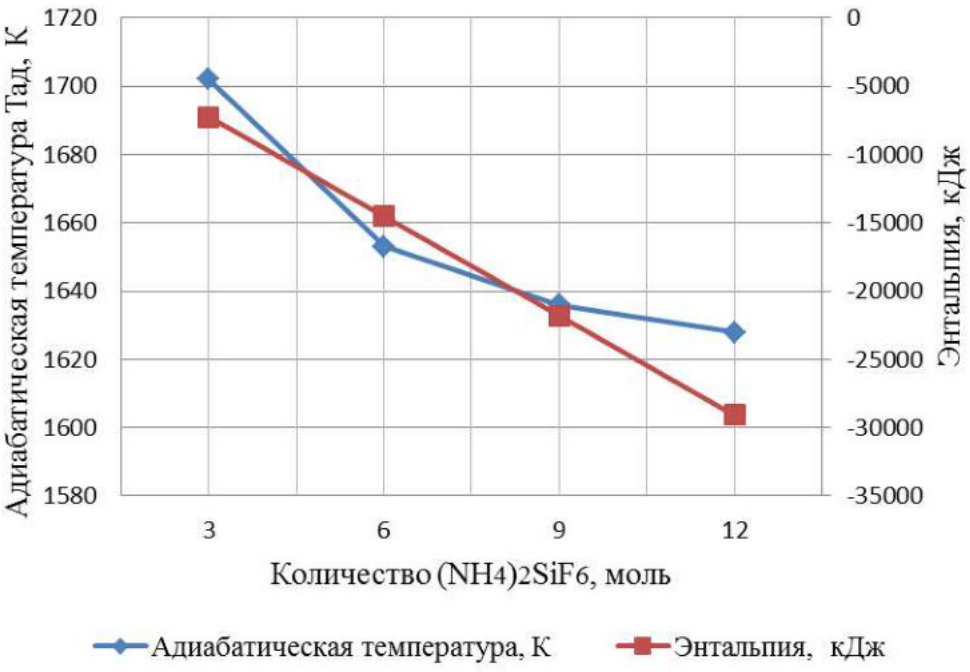


Рисунок П.20.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

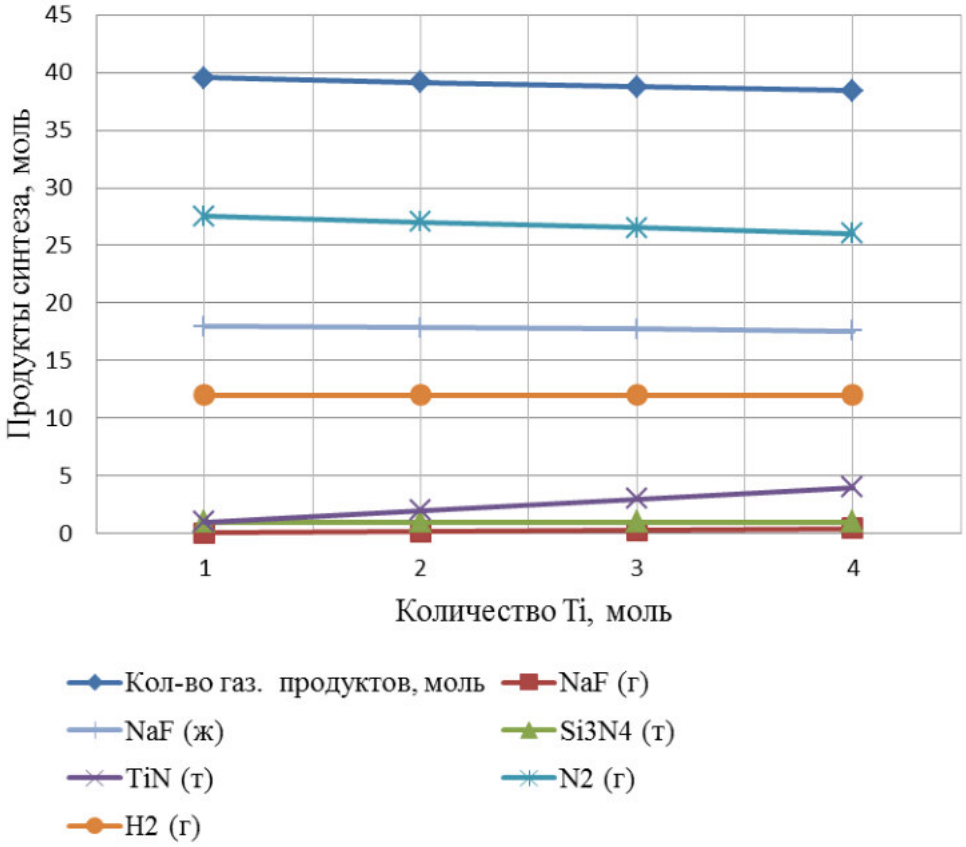


Рисунок П.20.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

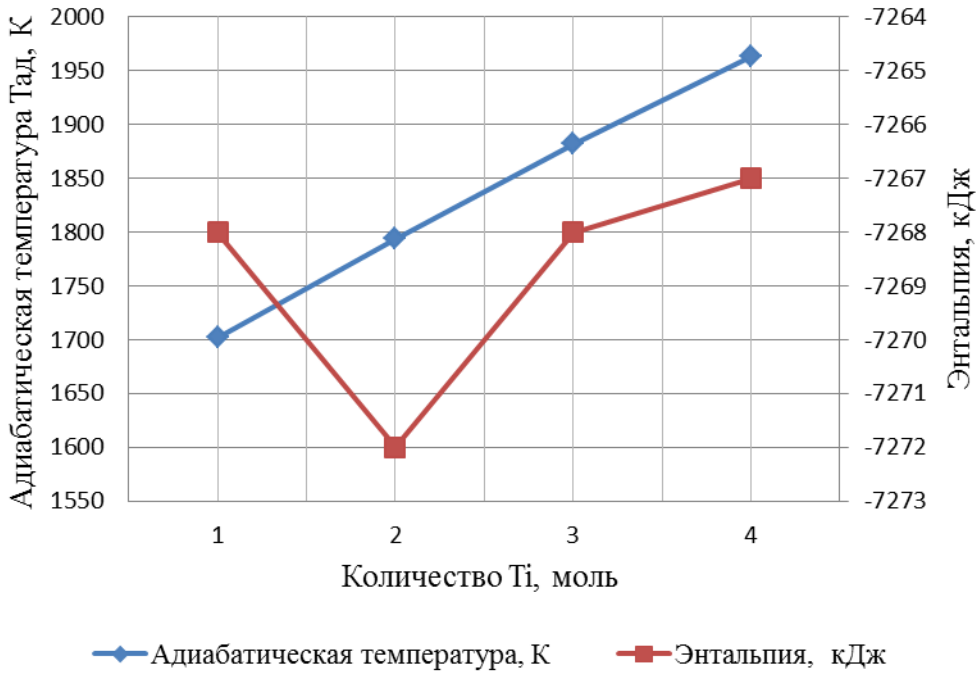


Рисунок П.20.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$»

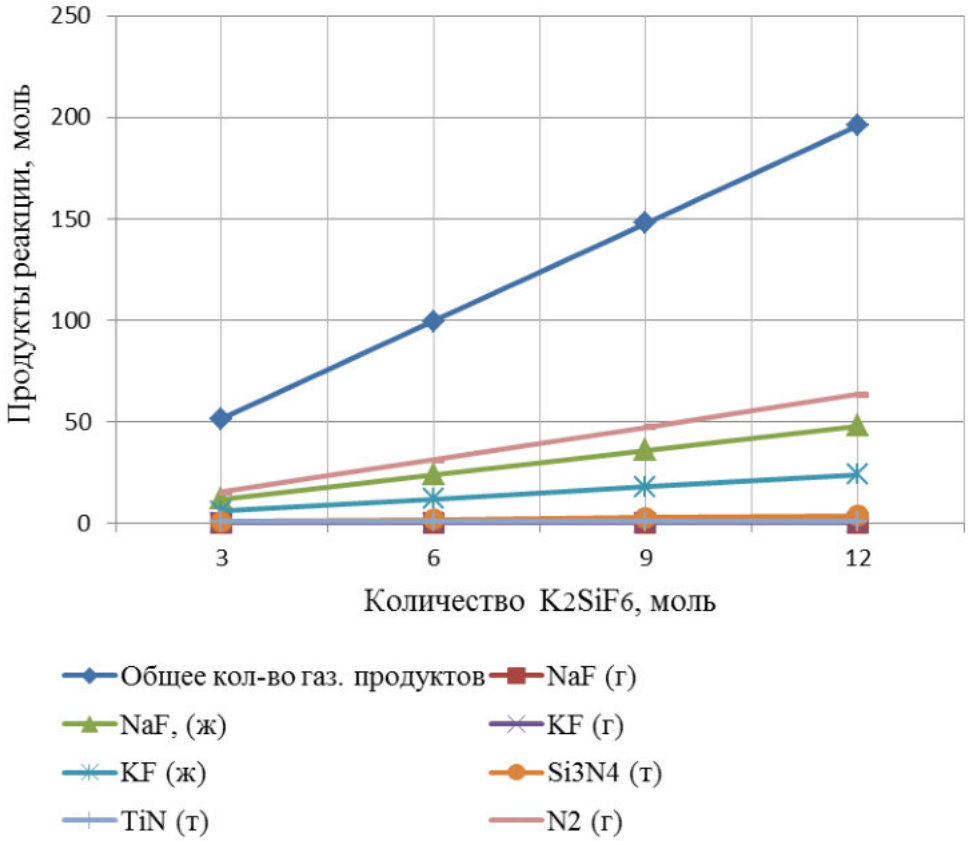


Рисунок П.21.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

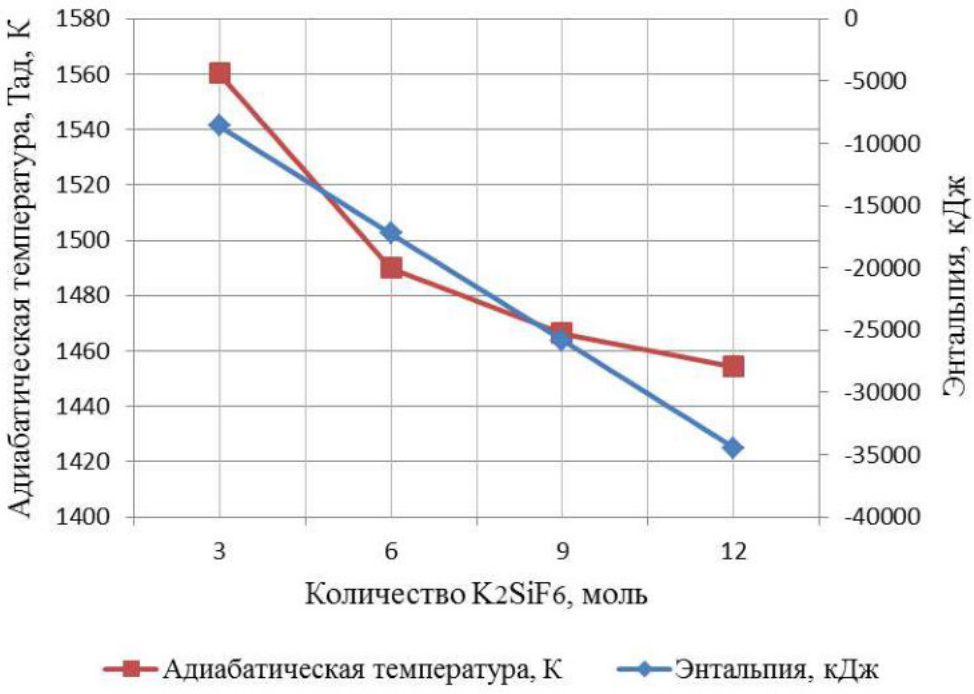


Рисунок П.21.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$» от количества K_2SiF_6

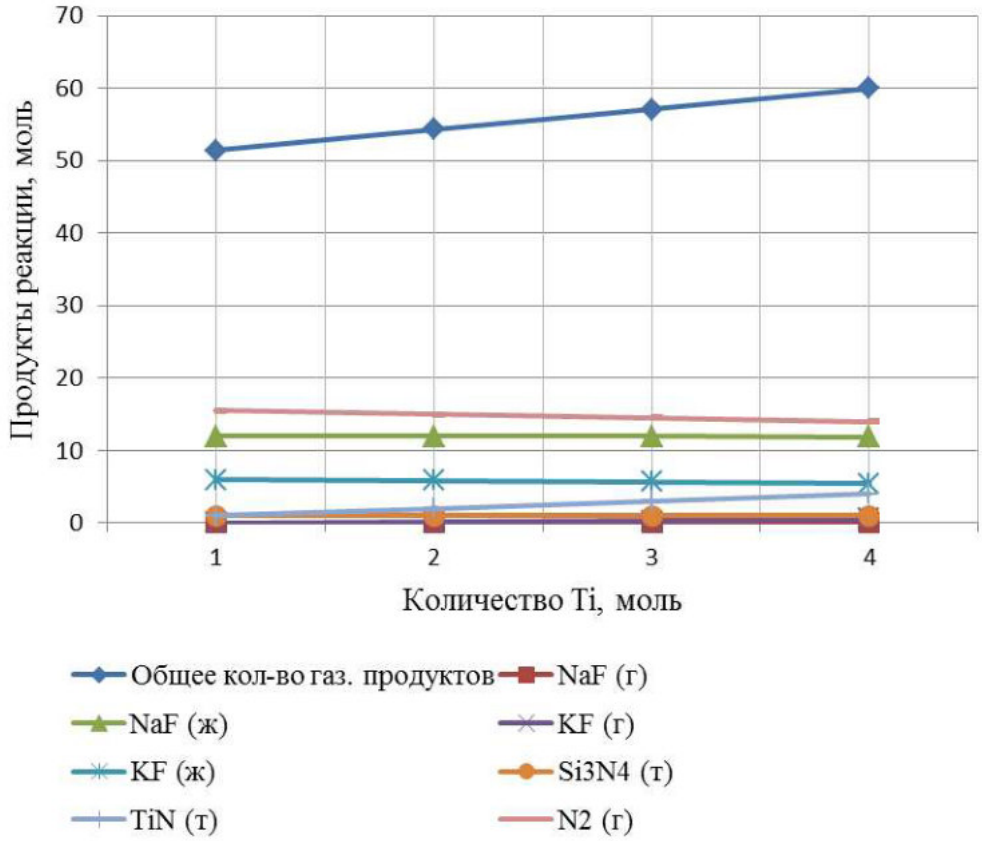


Рисунок П.21.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$» от количества Ti

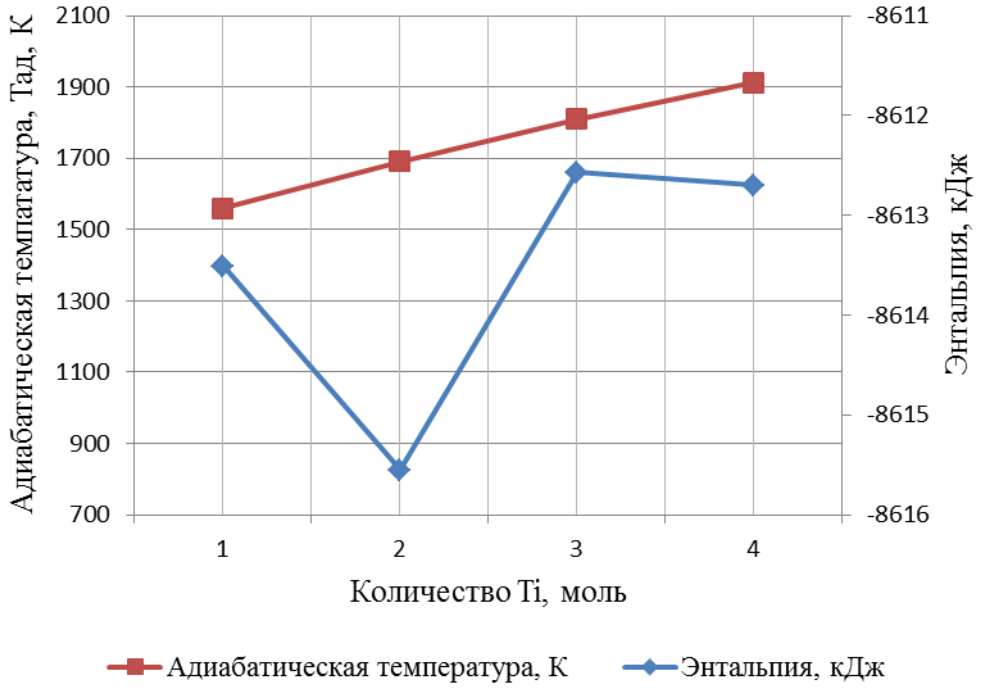


Рисунок П.21.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

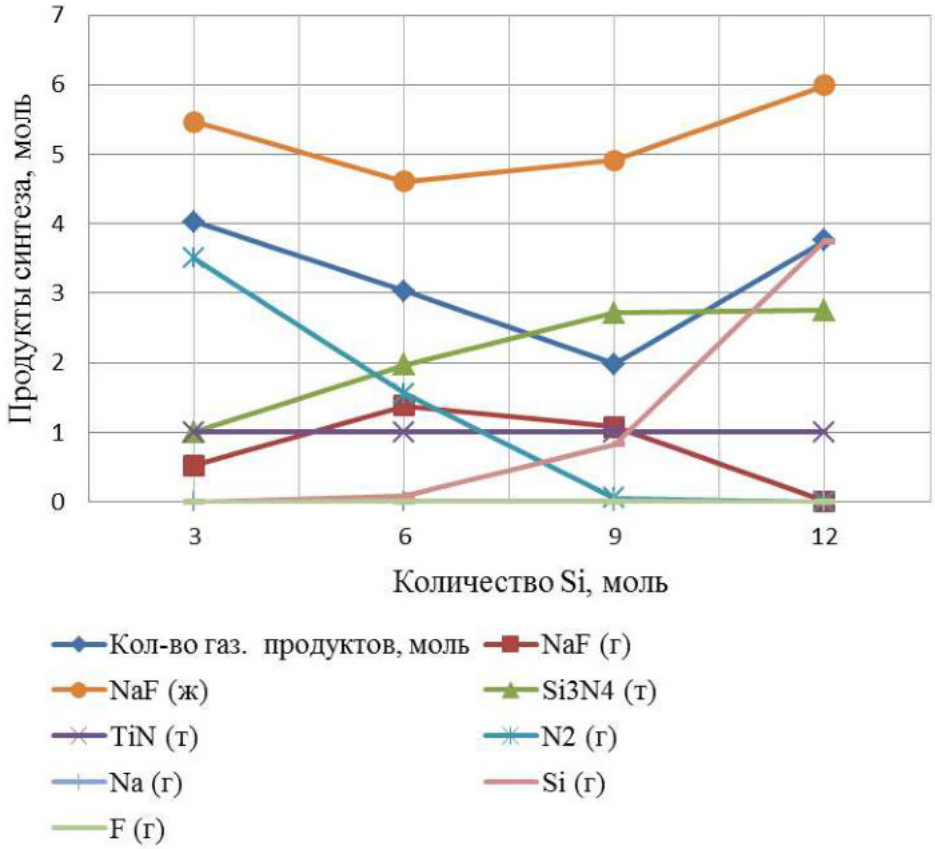


Рисунок П.22.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Si

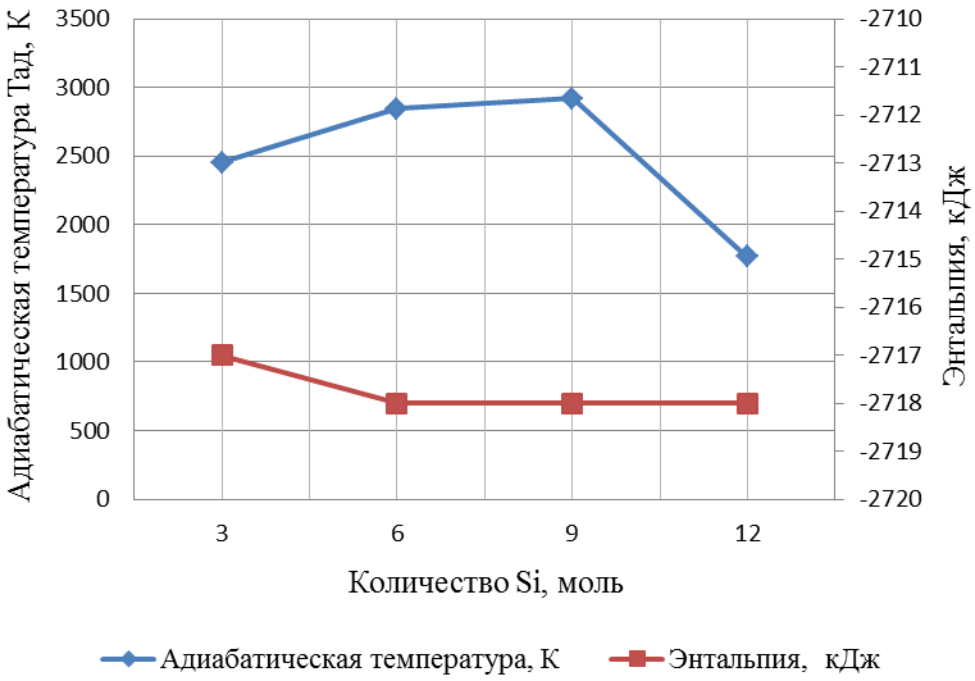


Рисунок П.22.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Si

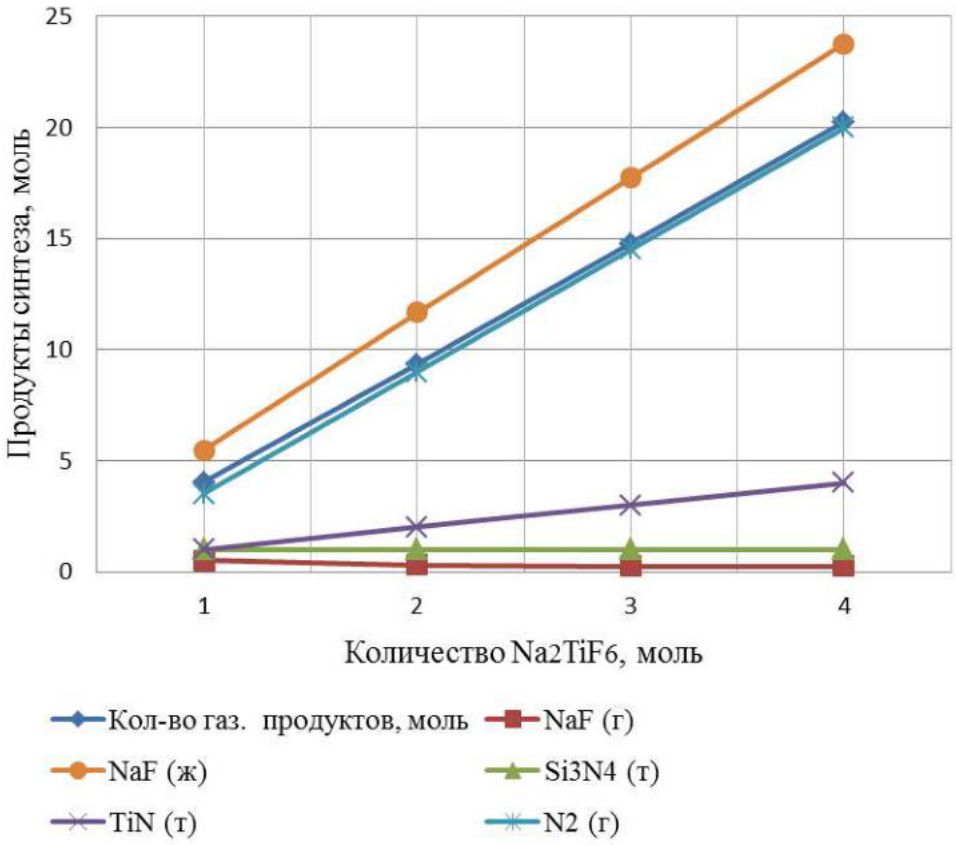


Рисунок П.22.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6

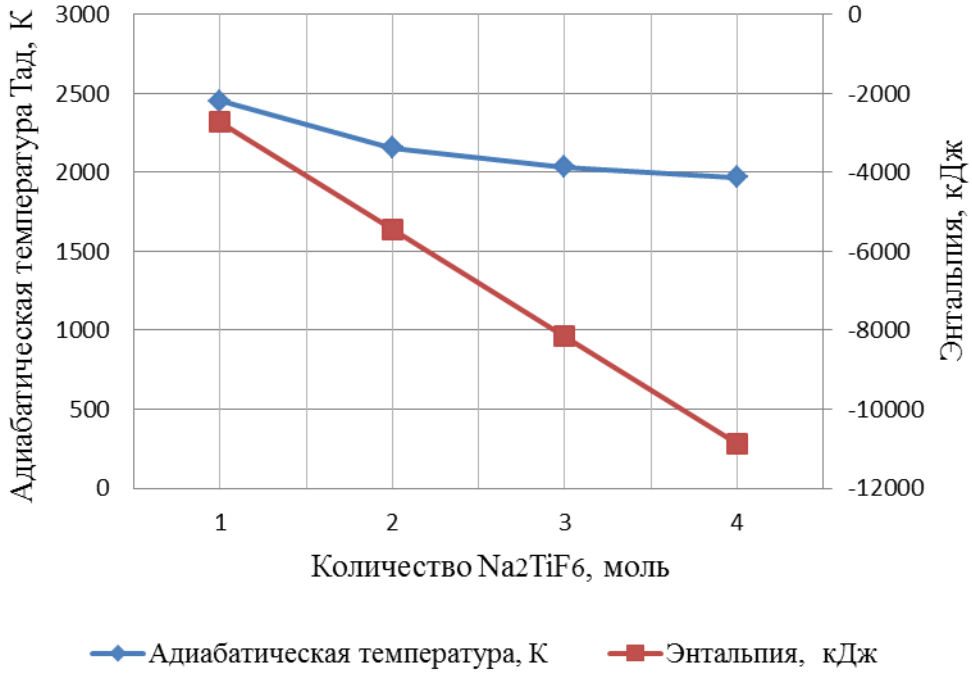


Рисунок П.22.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

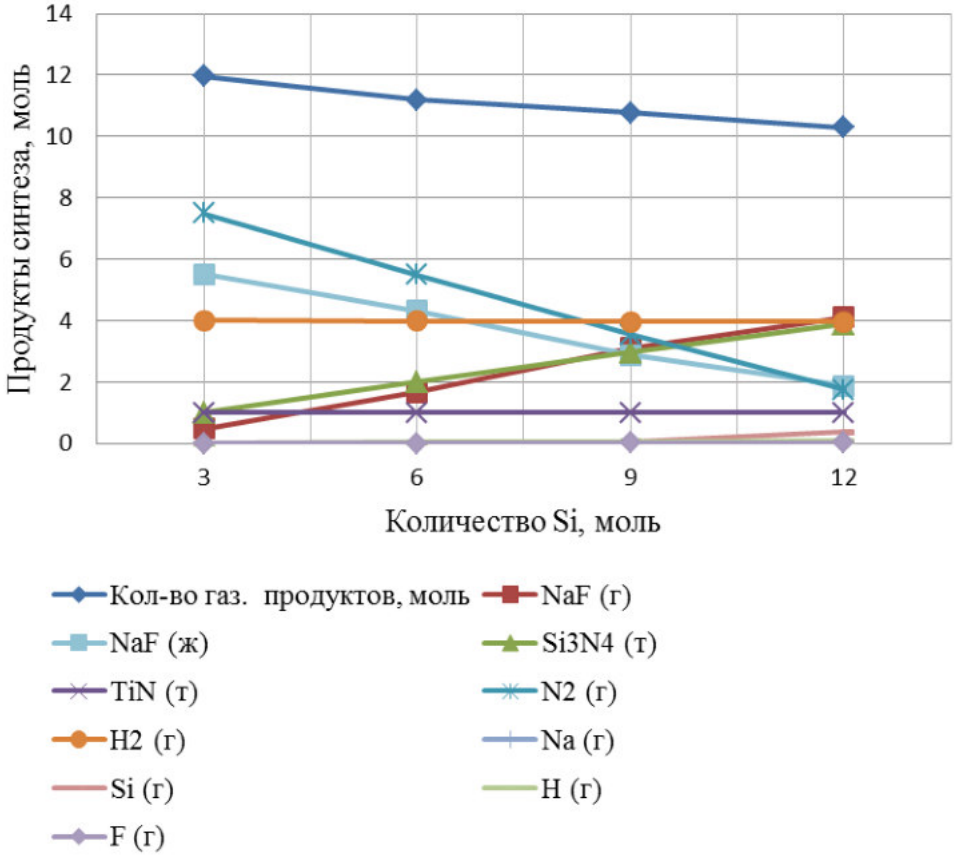


Рисунок П.23.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Si

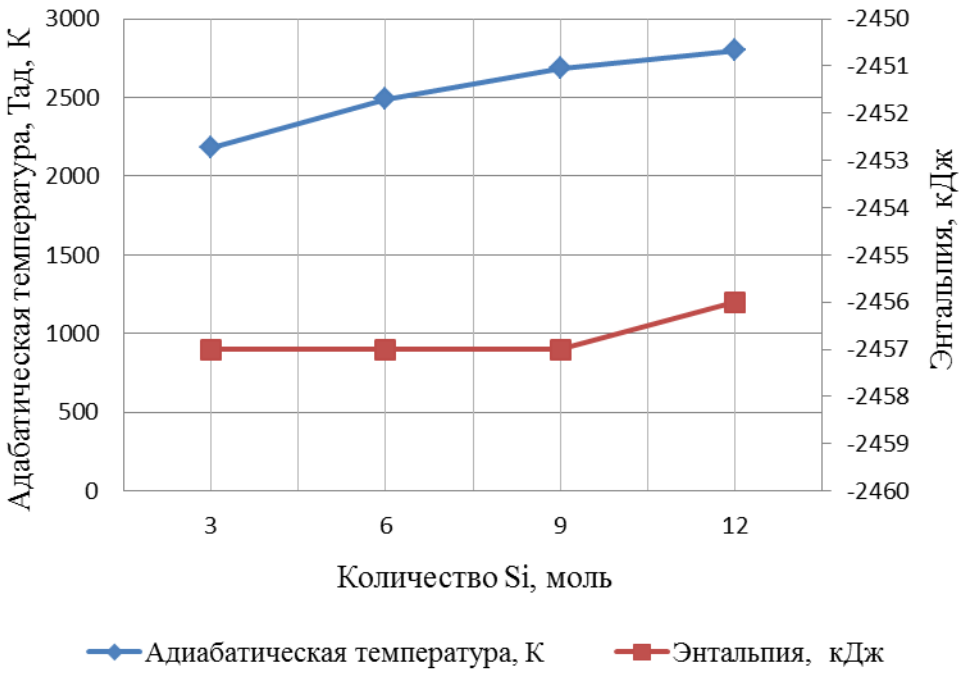


Рисунок П.23.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Si

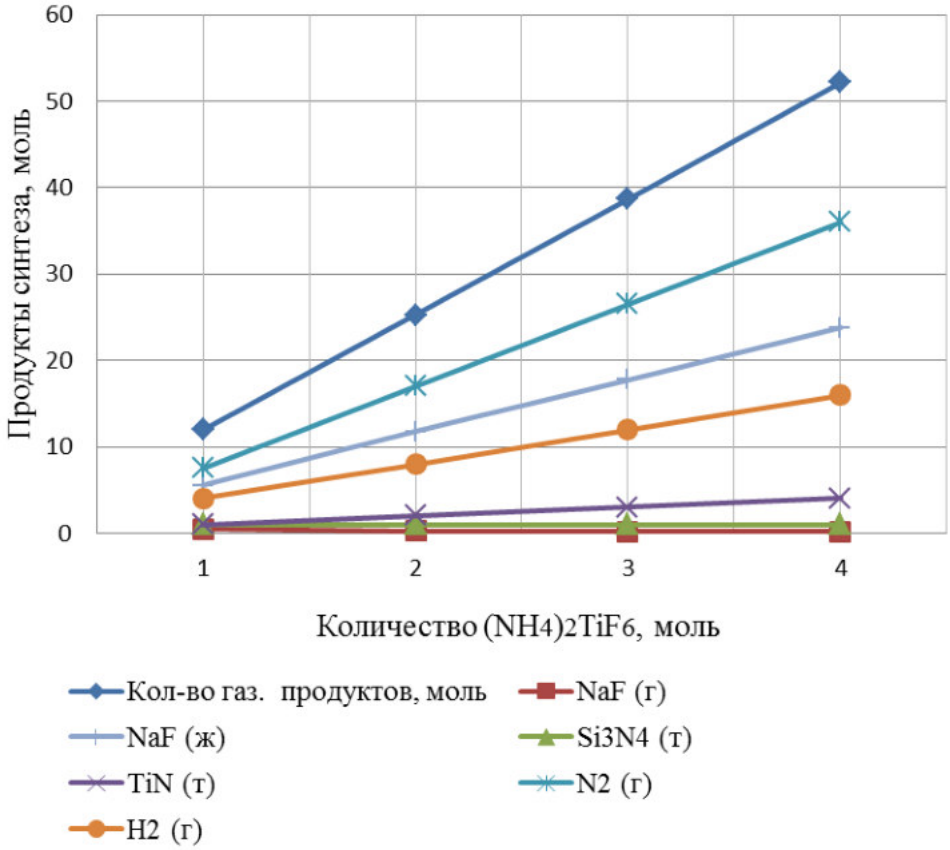


Рисунок П.23.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

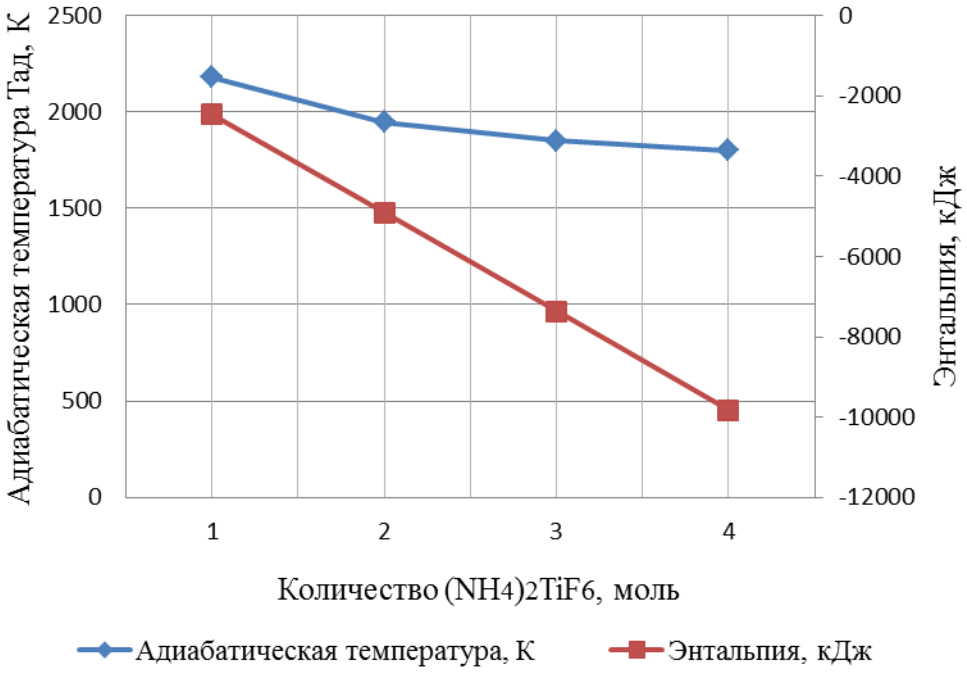


Рисунок П.23.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»

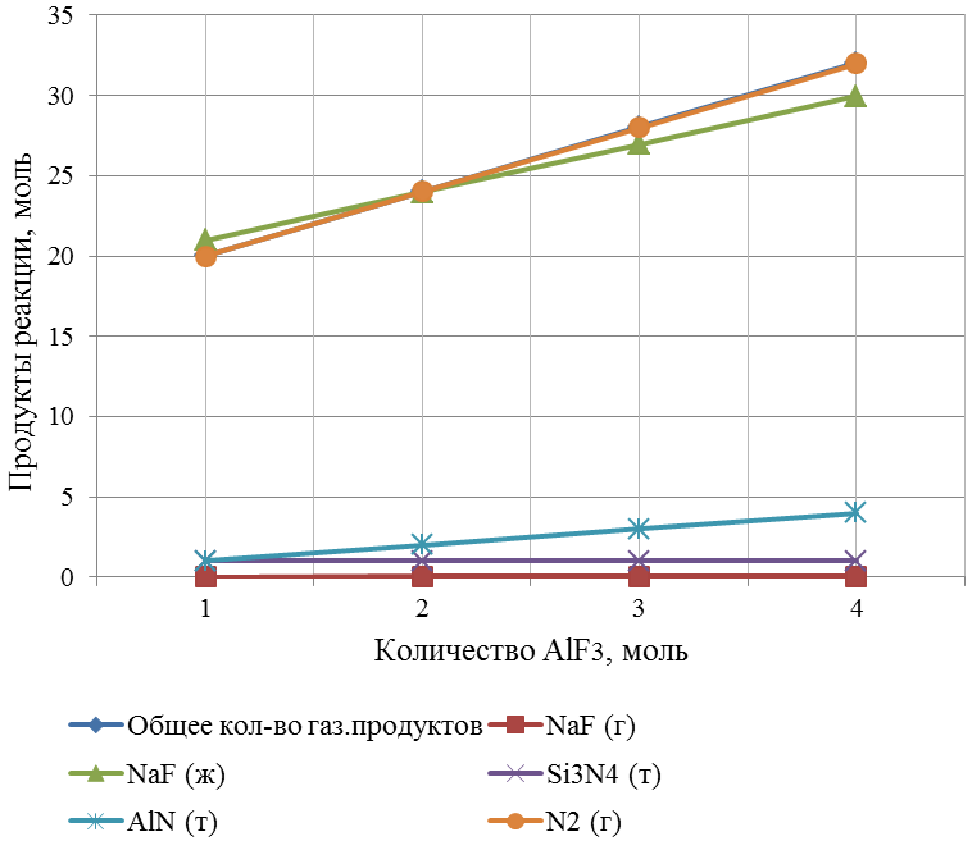


Рисунок П.24.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

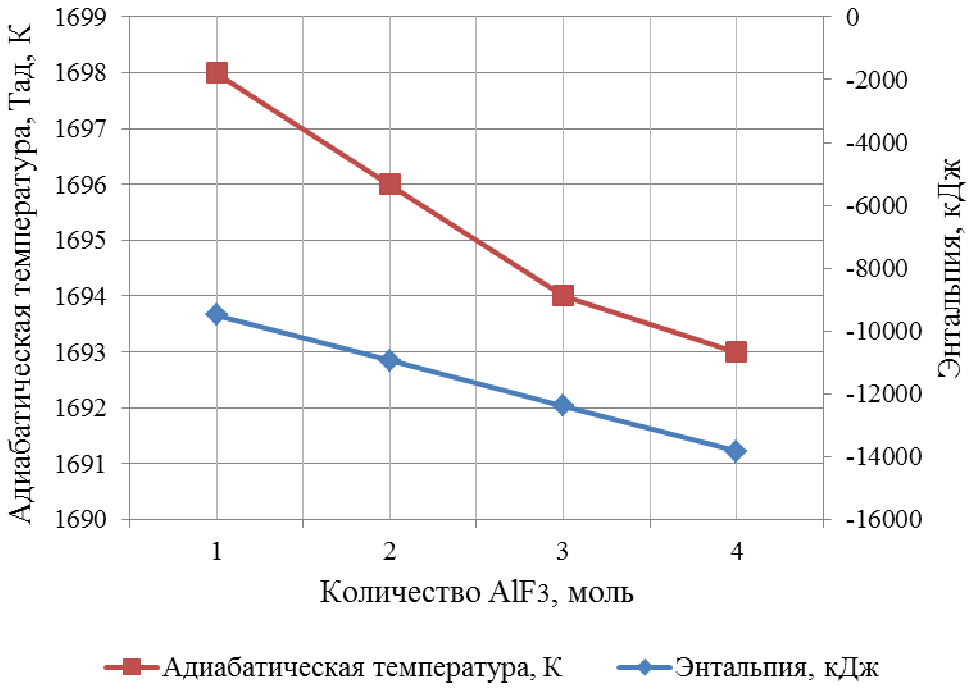


Рисунок П.24.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

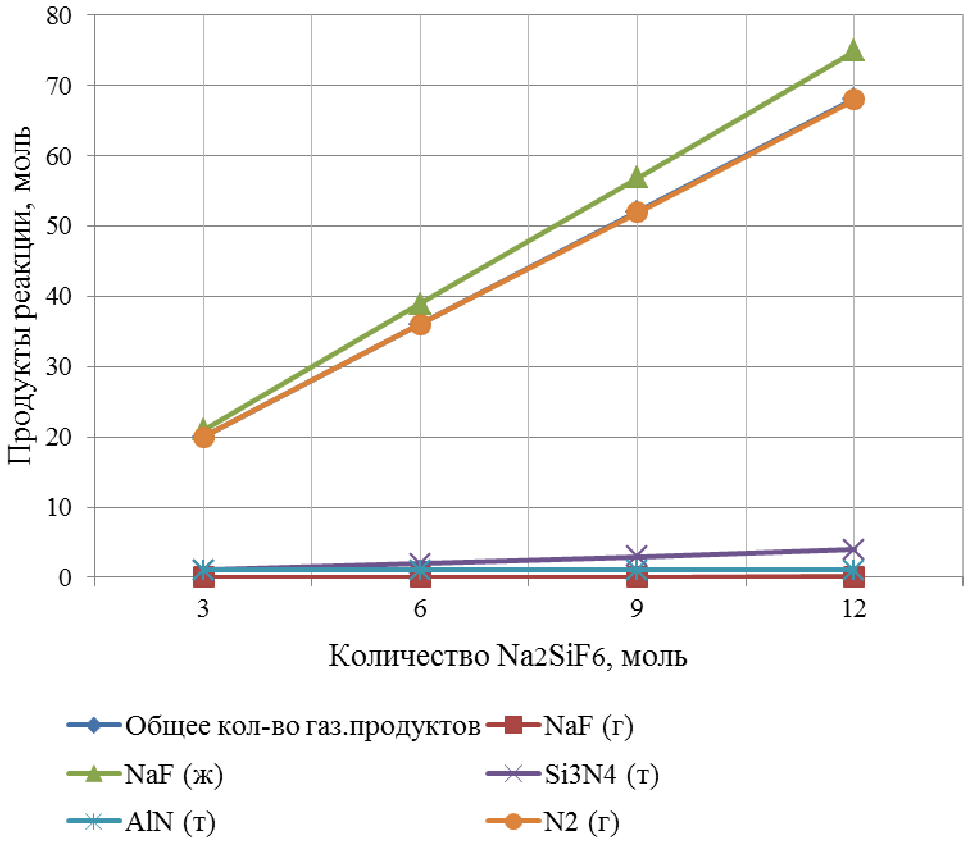


Рисунок П.24.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

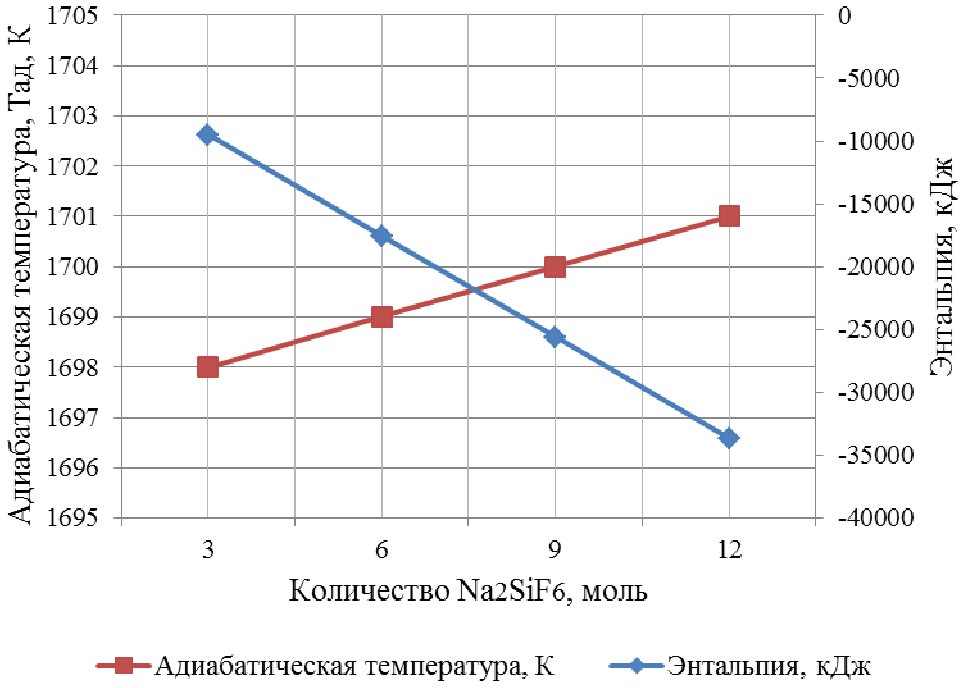


Рисунок П.24.5. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»

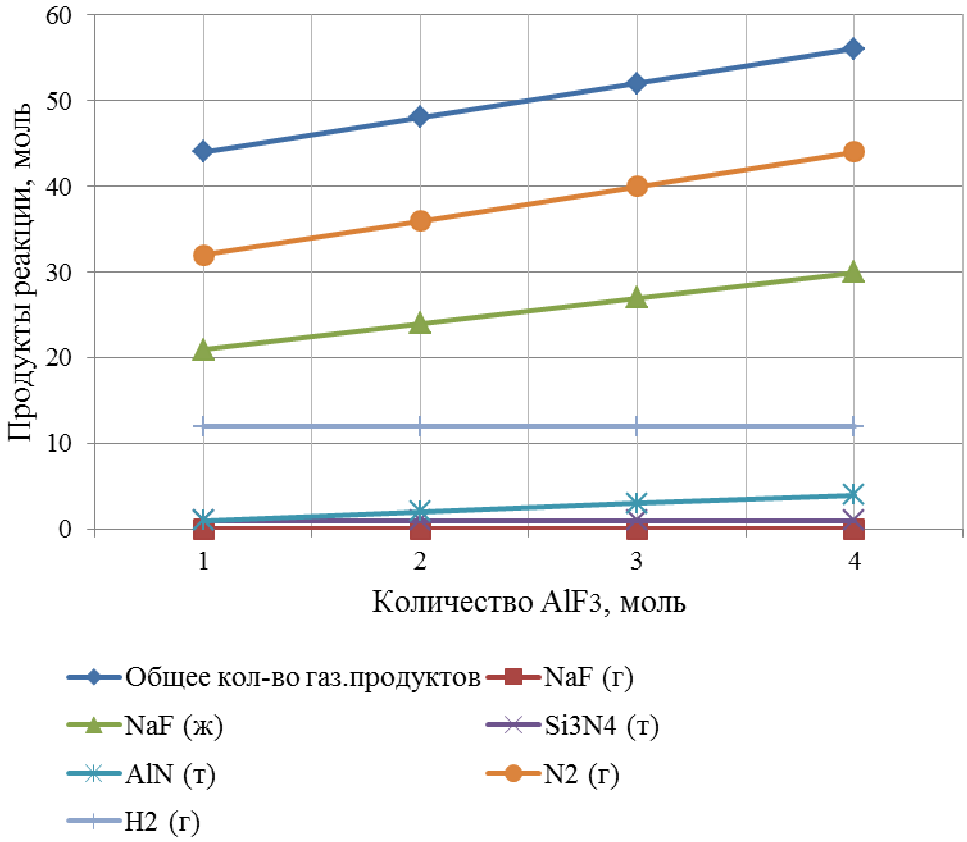


Рисунок П.25.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

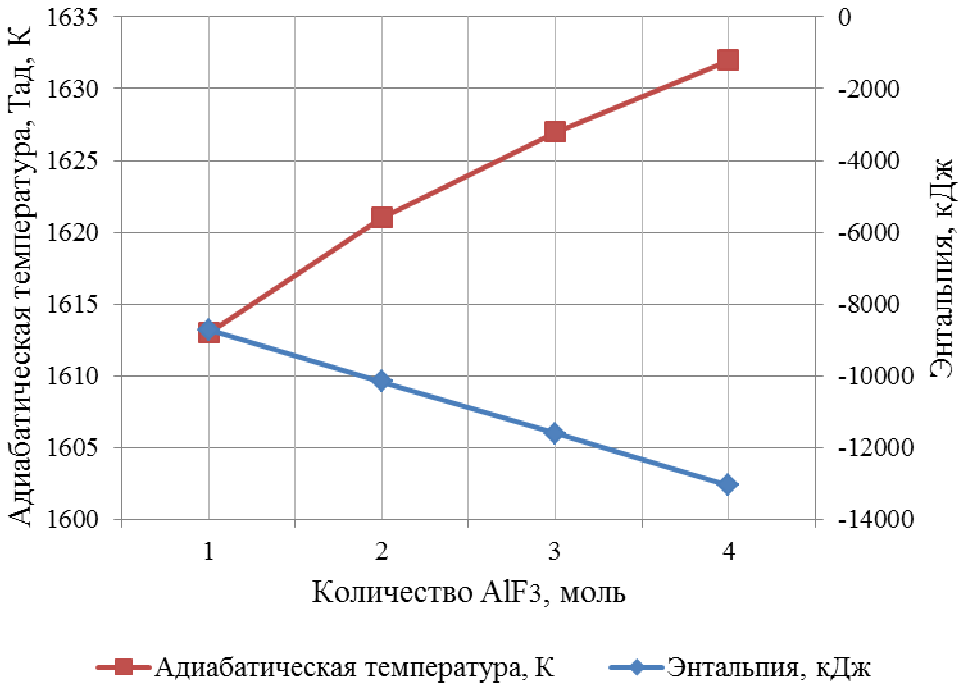


Рисунок П.25.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

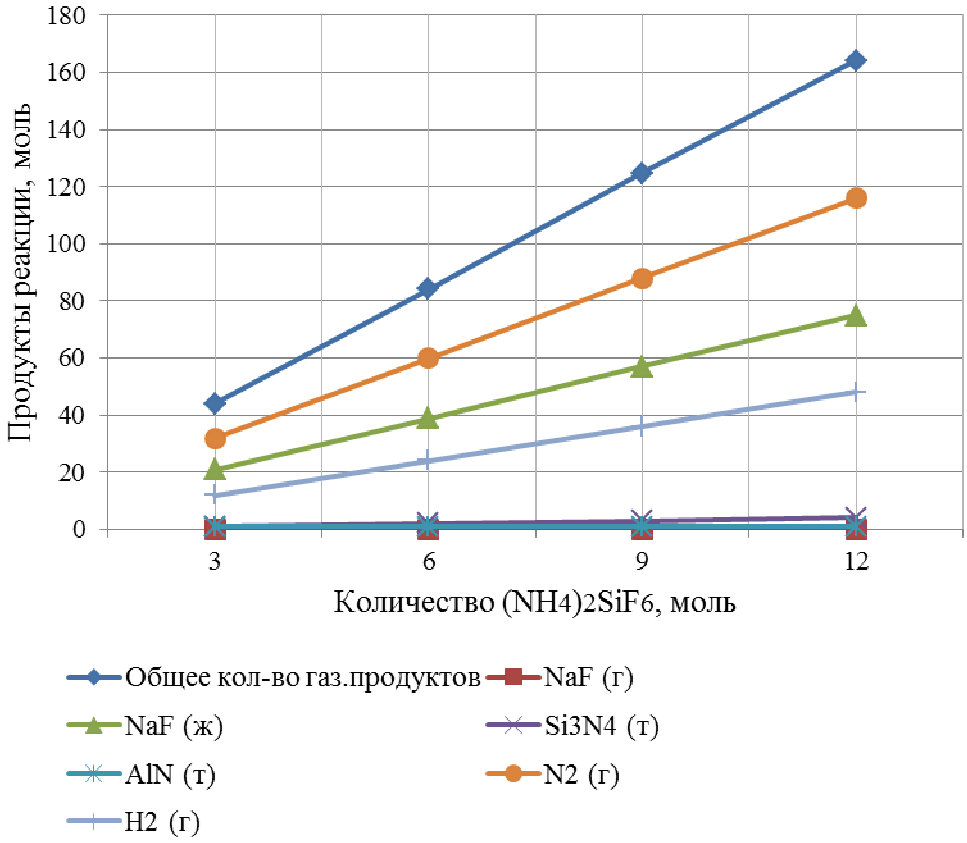


Рисунок П.25.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

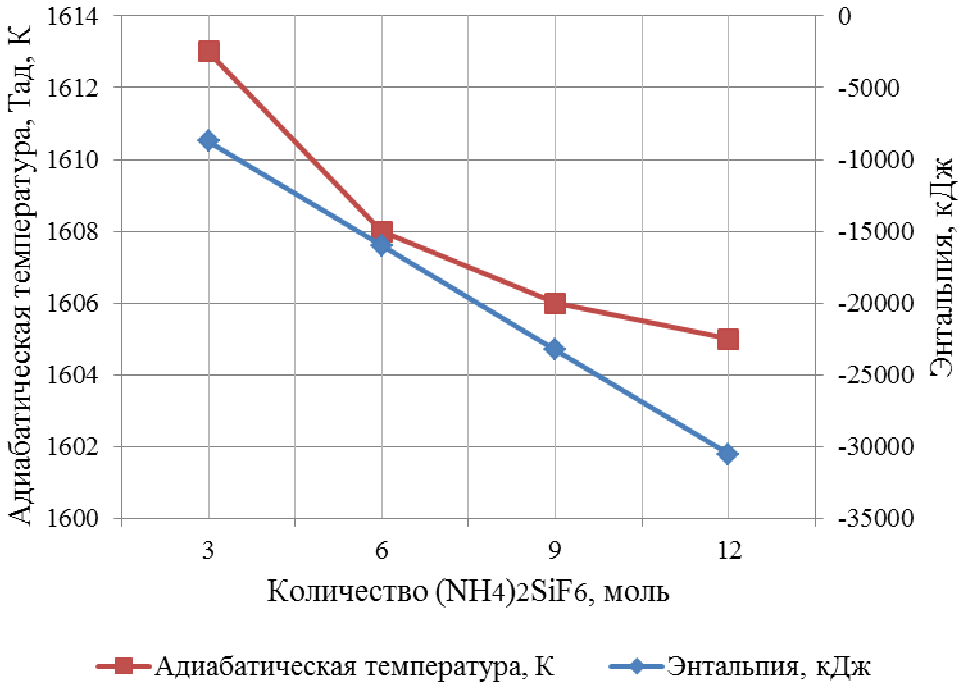


Рисунок П.25.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

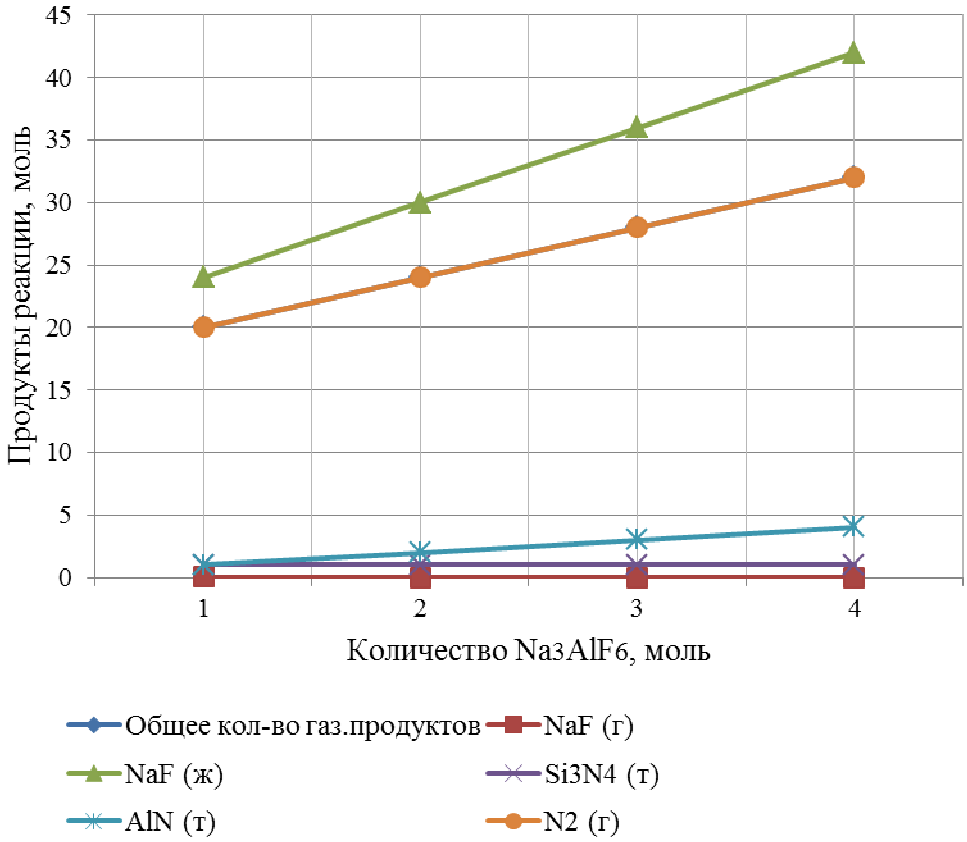


Рисунок П.26.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

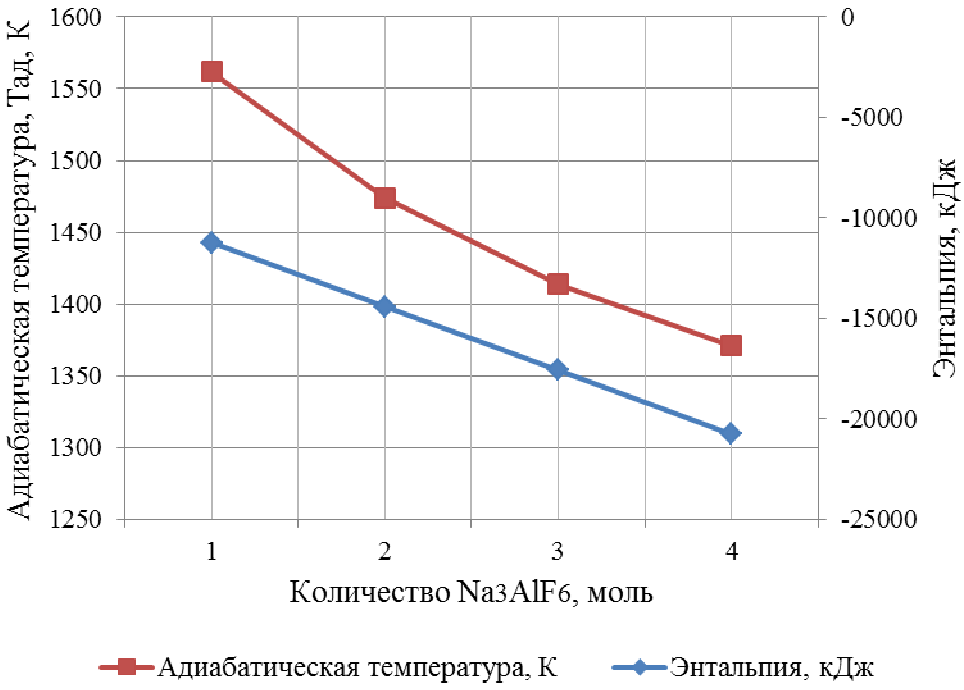


Рисунок П.26.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

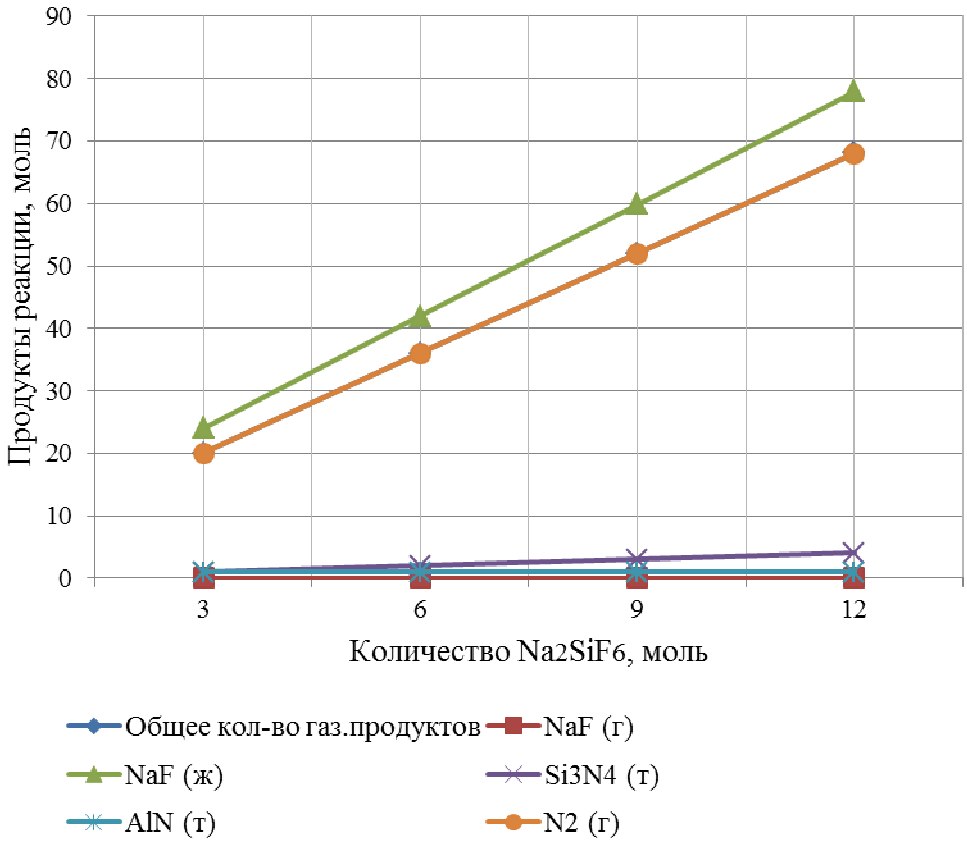


Рисунок П.26.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

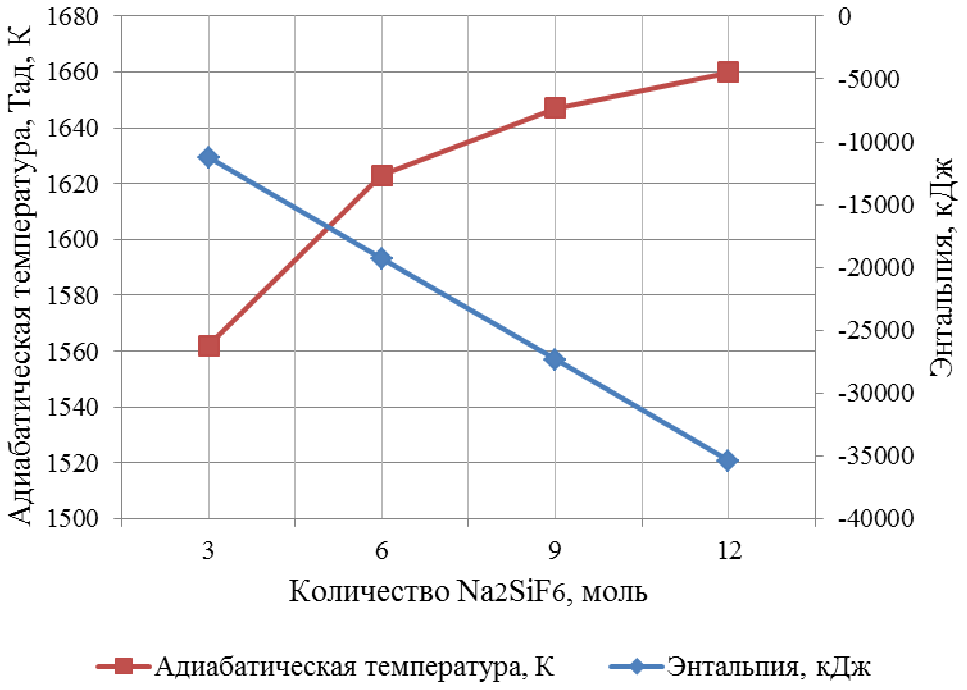


Рисунок П.26.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции от «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+ySi+zNaN_3$»

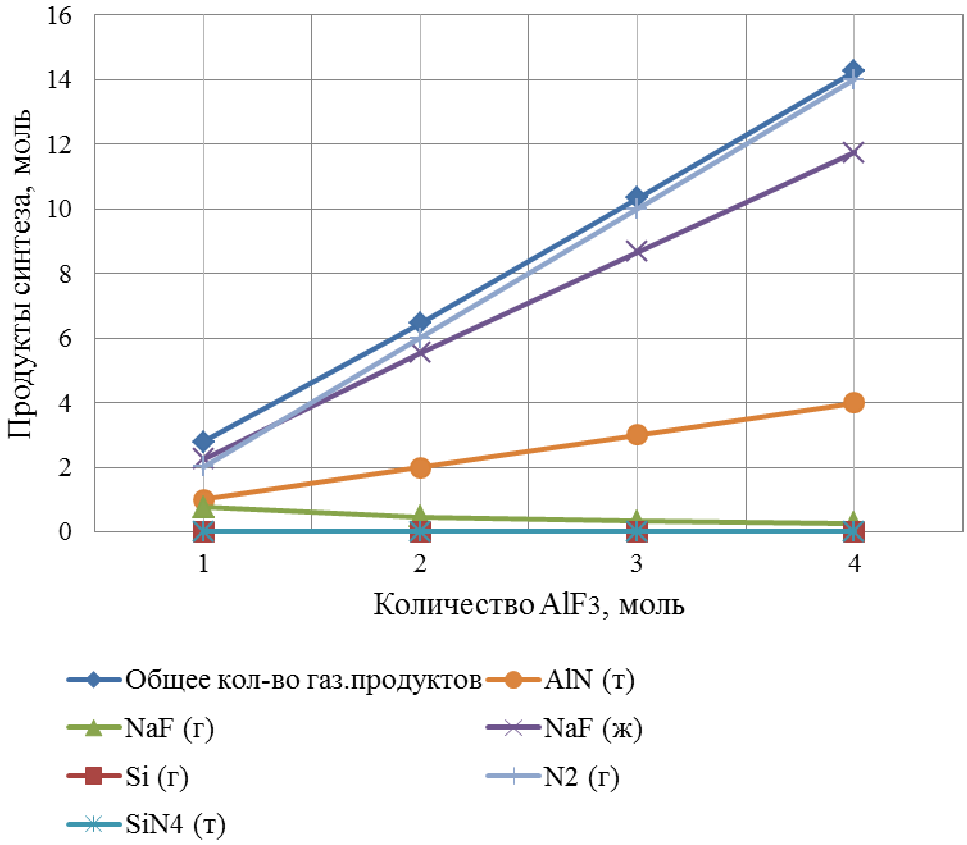


Рисунок П.27.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+ySi+zNaN_3$» от количества AlF_3

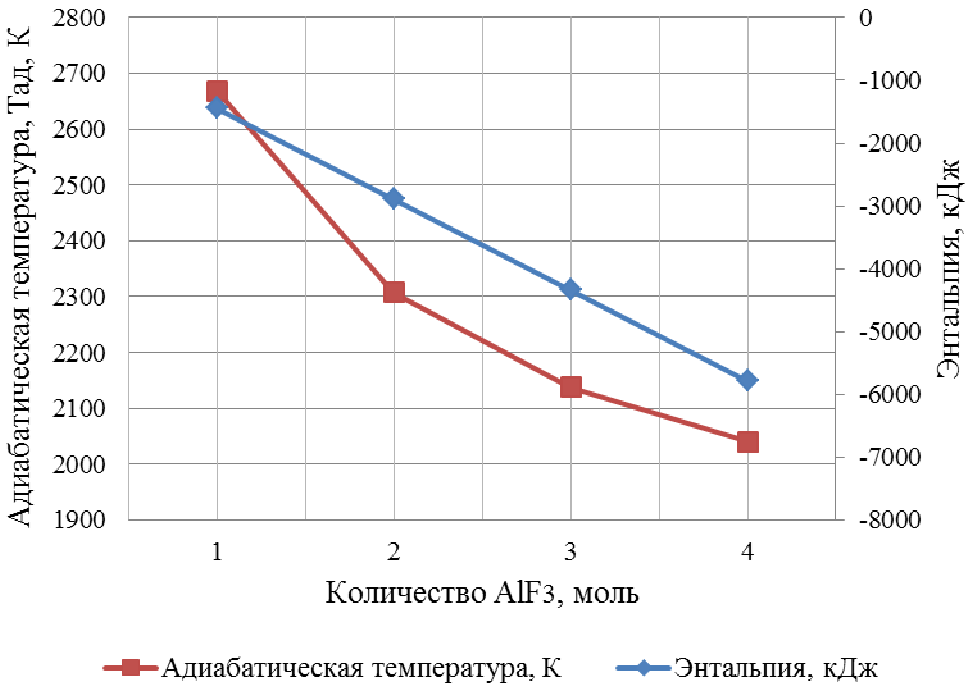


Рисунок П.27.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+ySi+zNaN_3$» от количества AlF_3

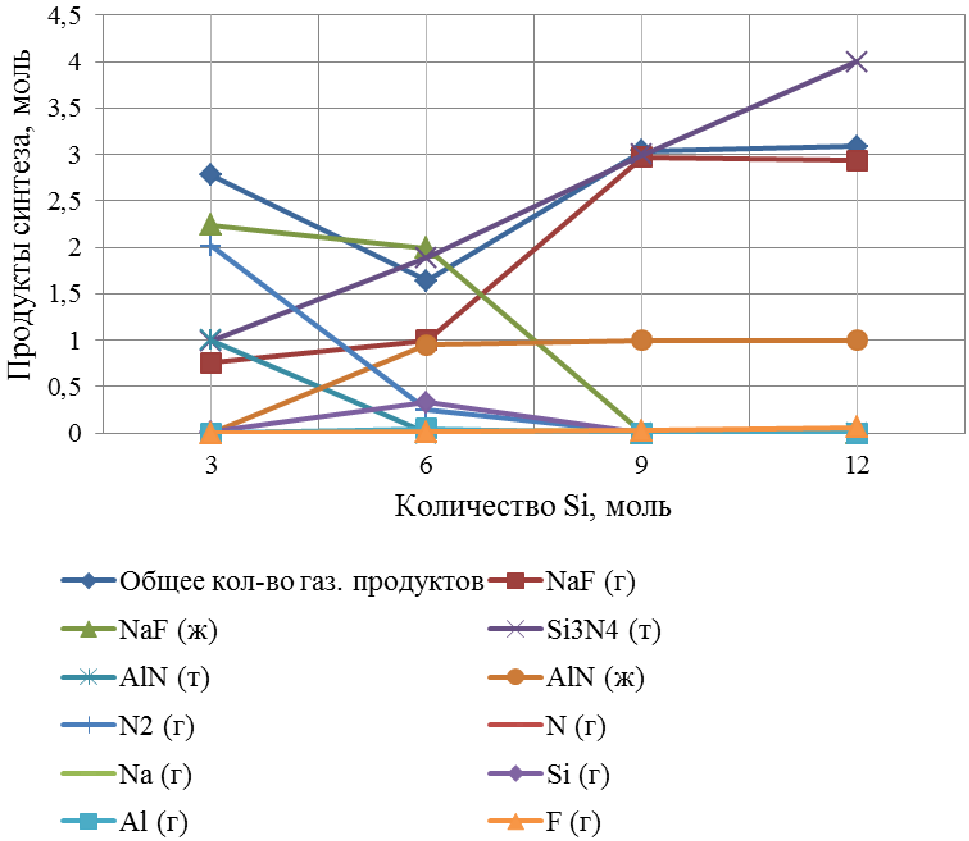


Рисунок П.27.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества Si

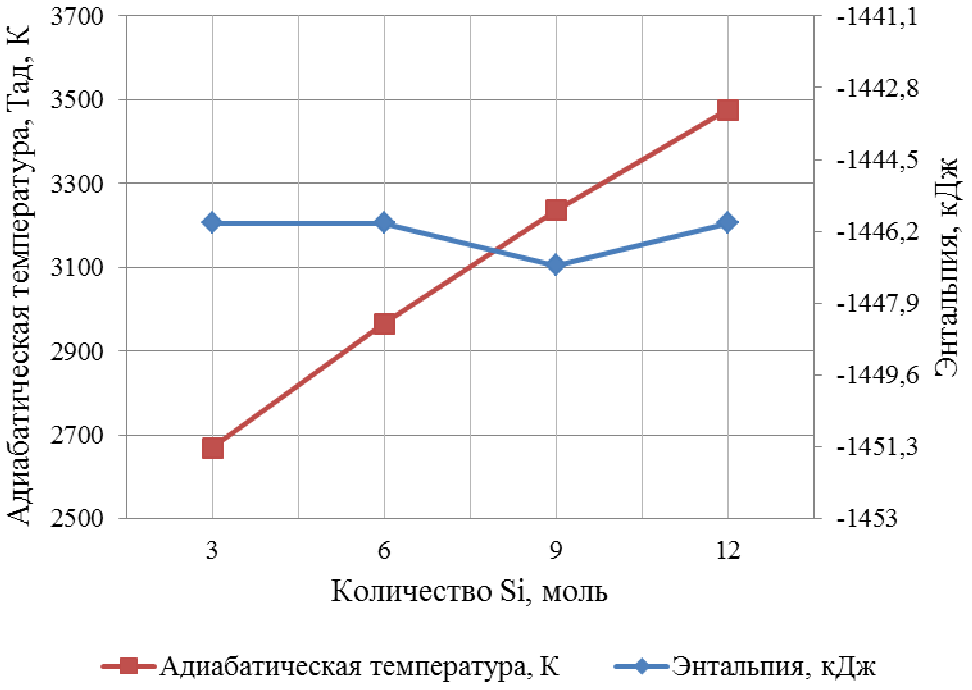


Рисунок П.27.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества Si

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$»

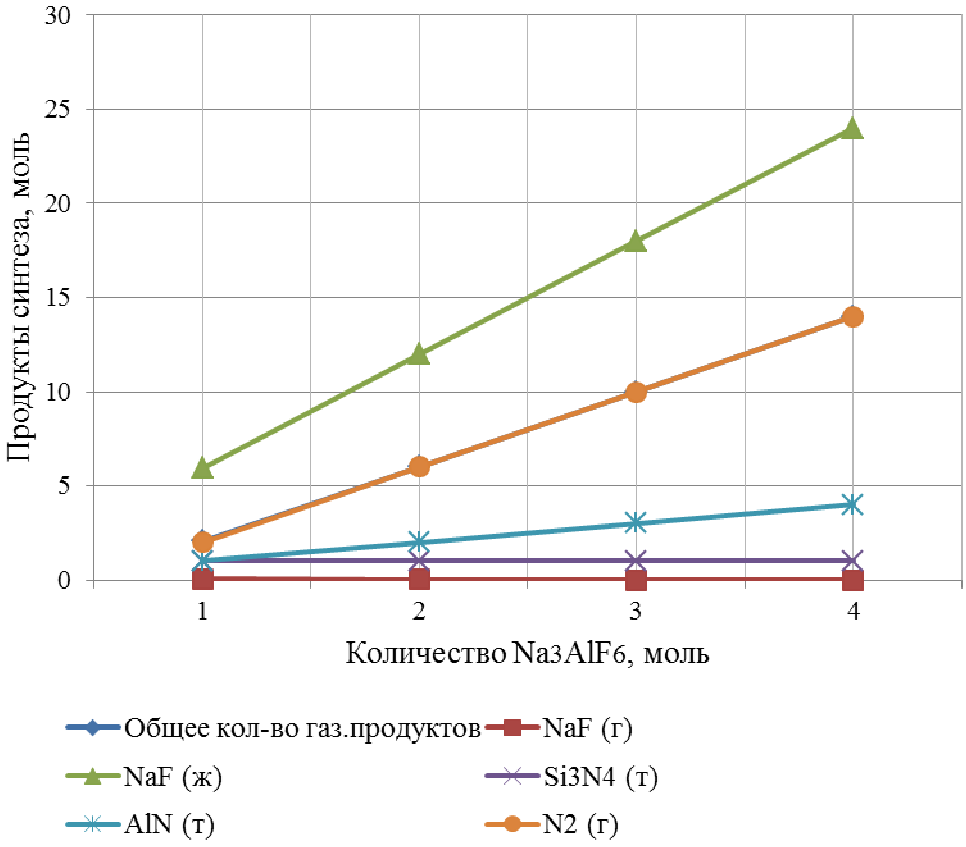


Рисунок П.28.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

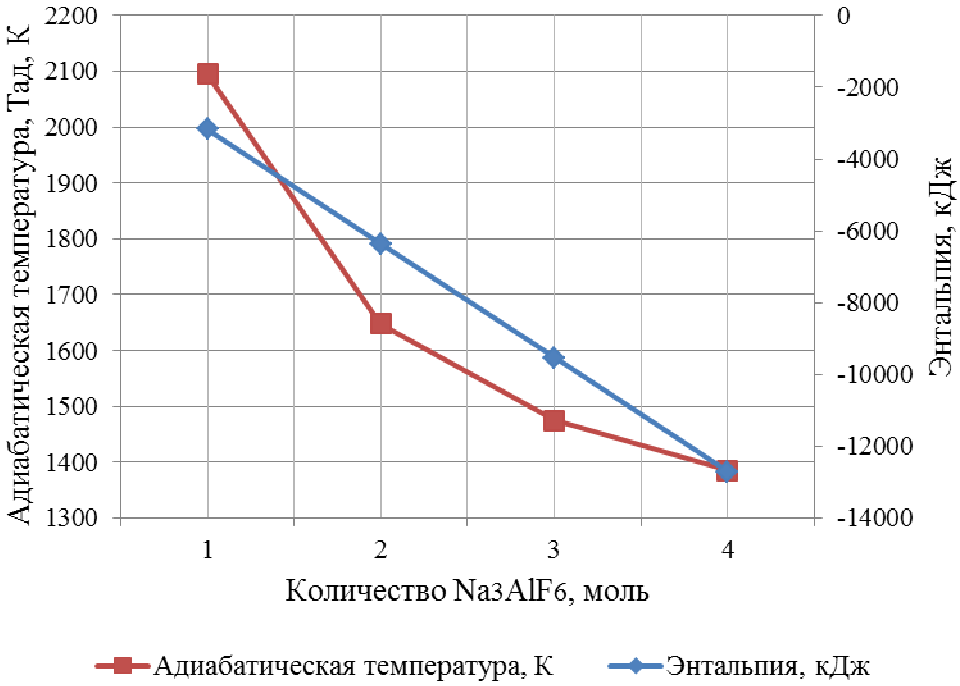


Рисунок П.28.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

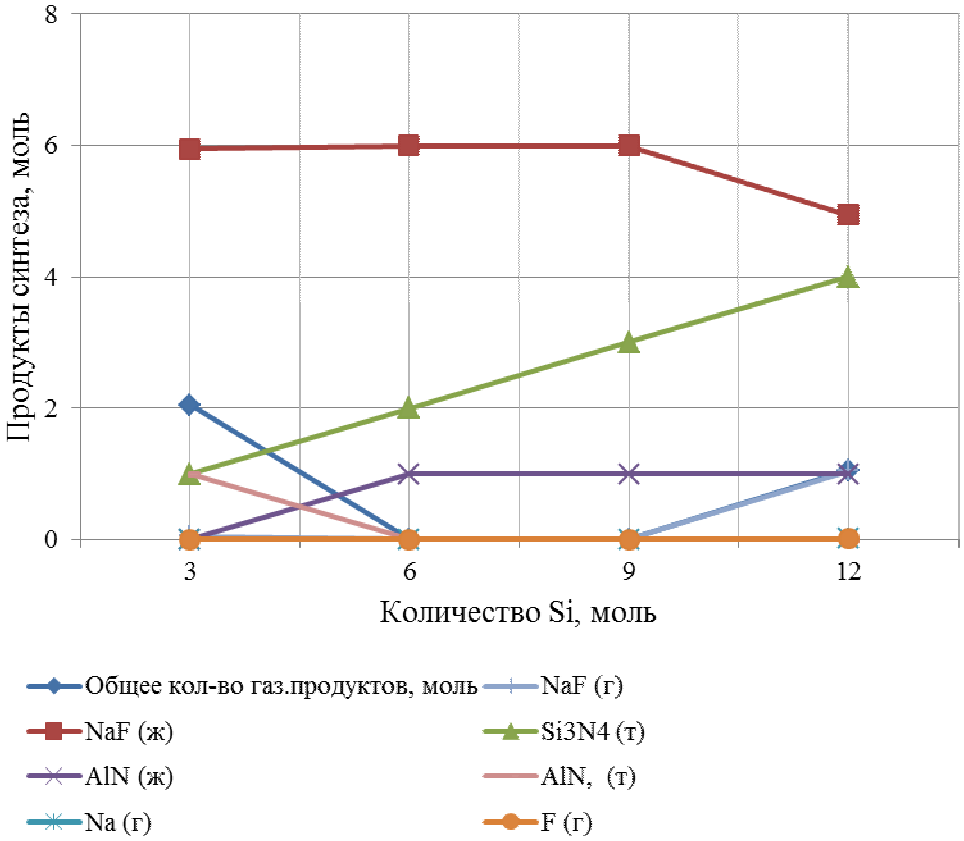


Рисунок П.28.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Si

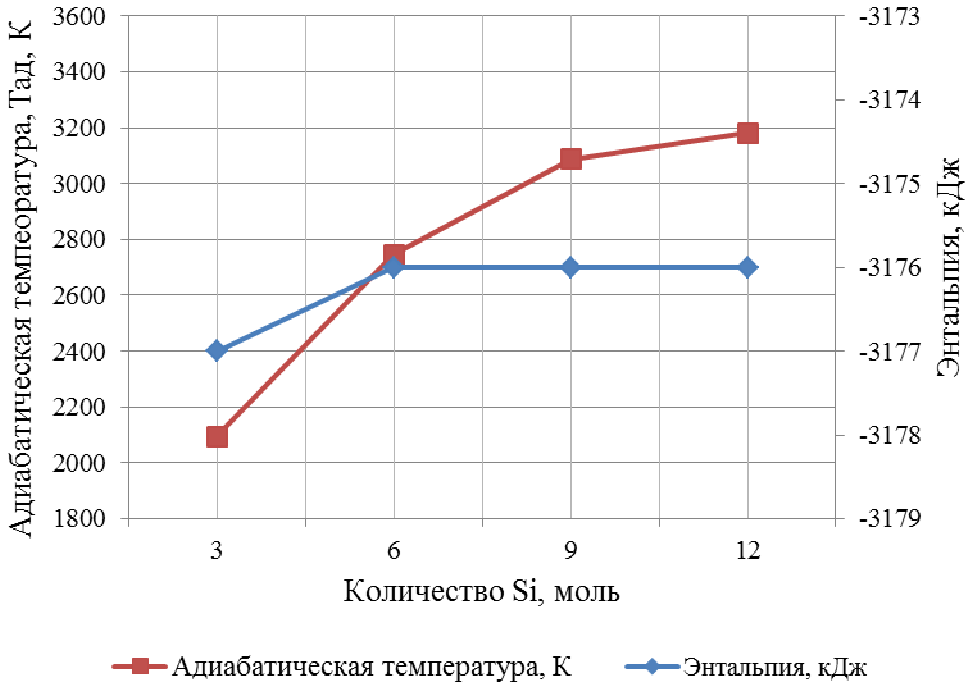


Рисунок П.28.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Si

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

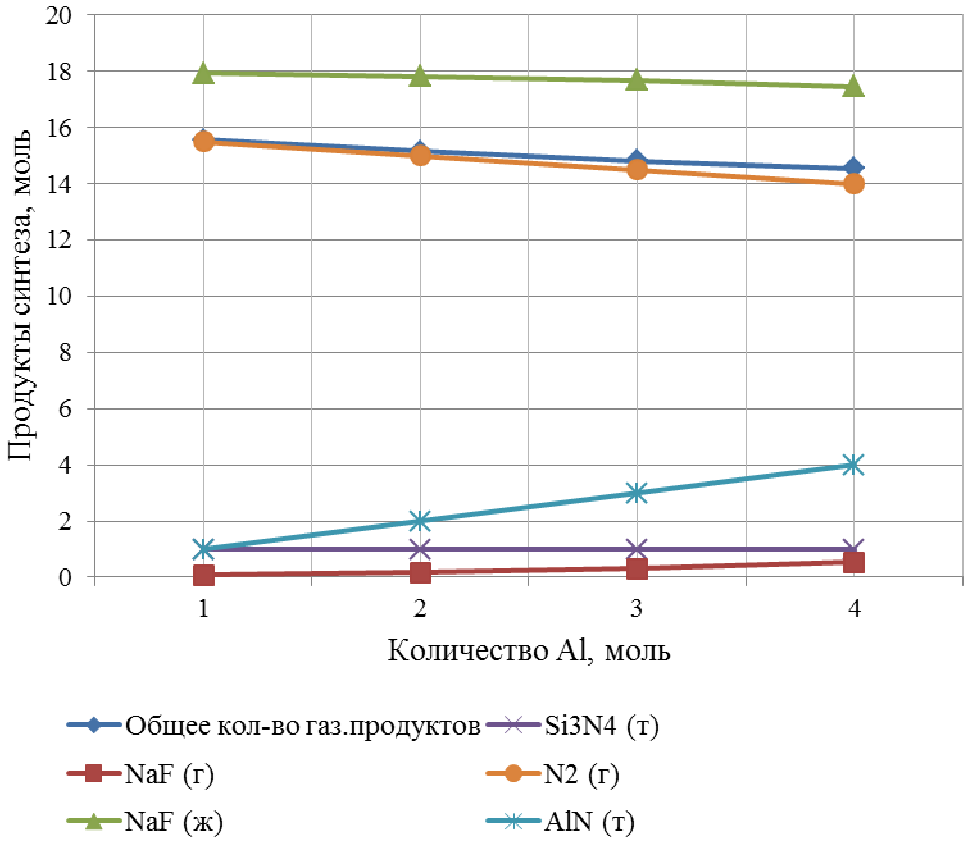


Рисунок П.29.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Al

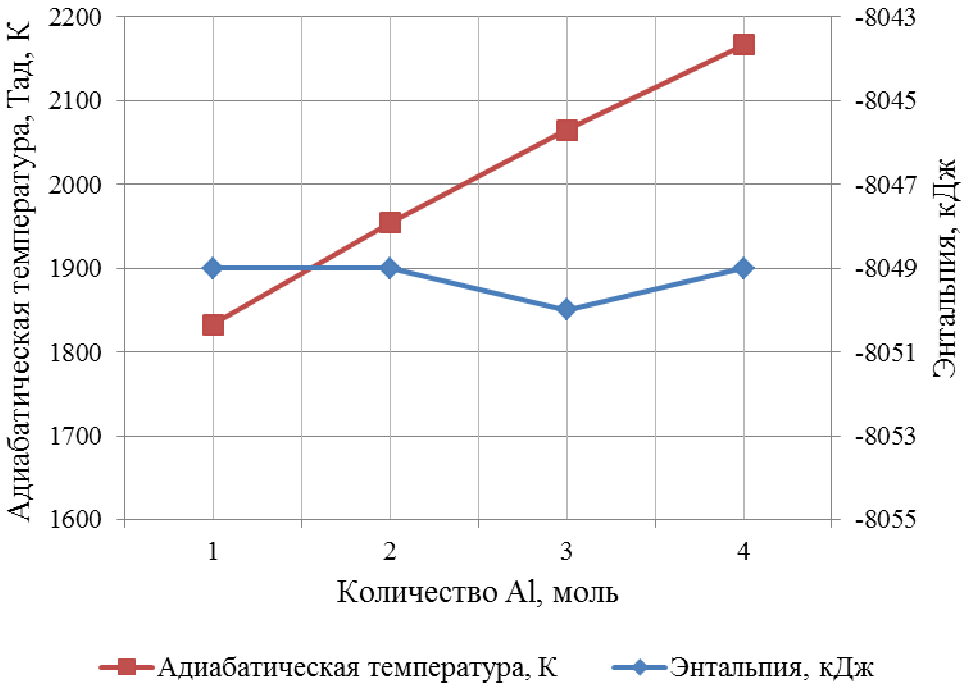


Рисунок П.29.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Al

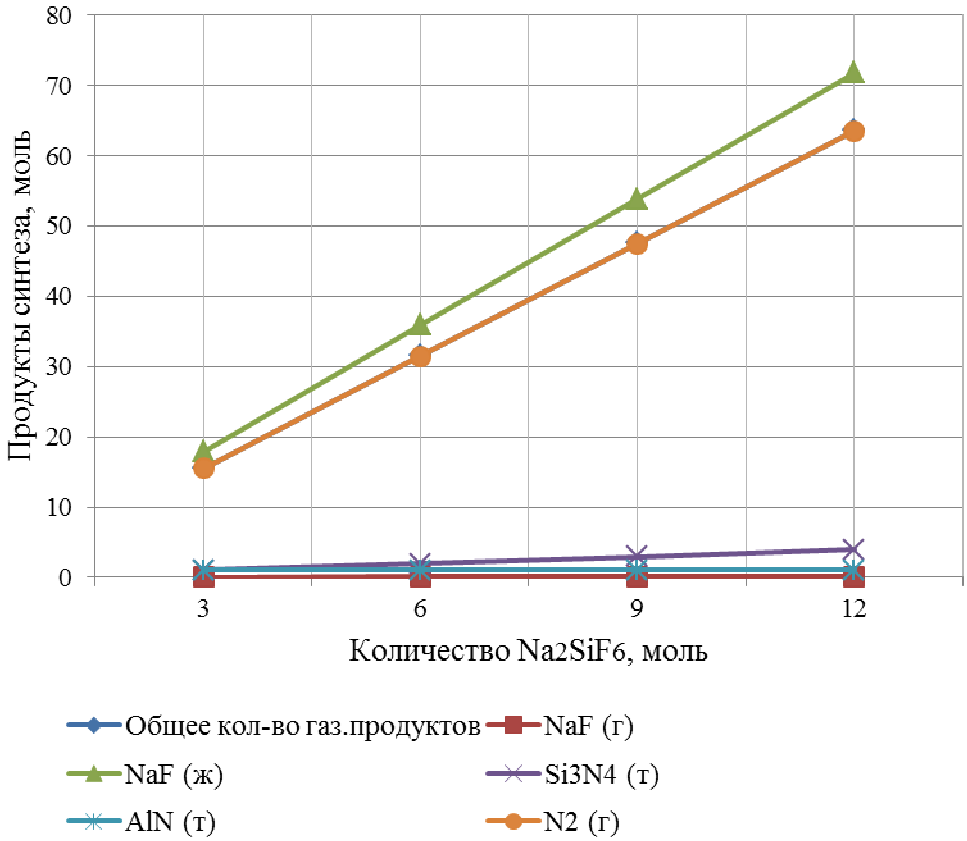


Рисунок П.29.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

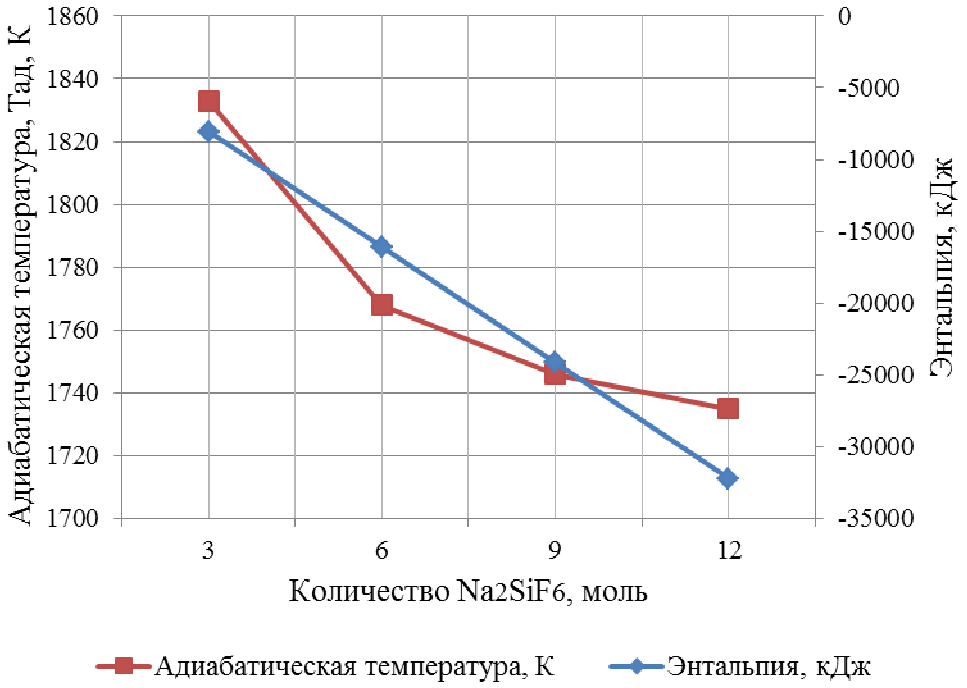


Рисунок П.29.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

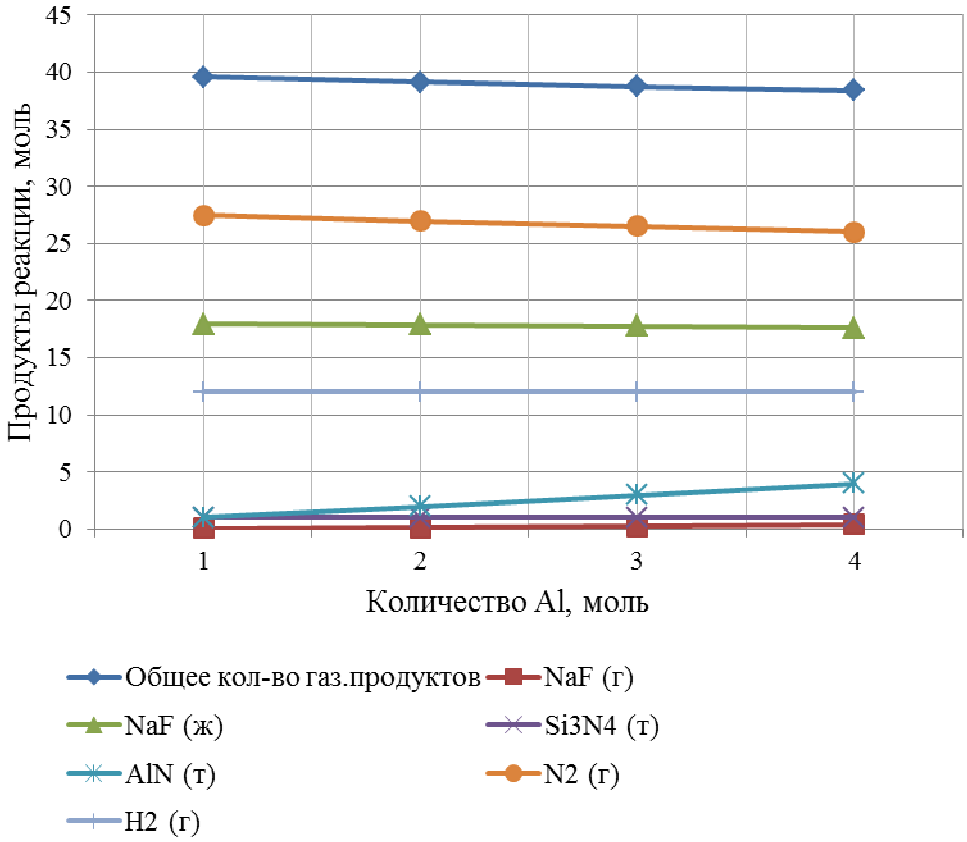


Рисунок П.30.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества Al

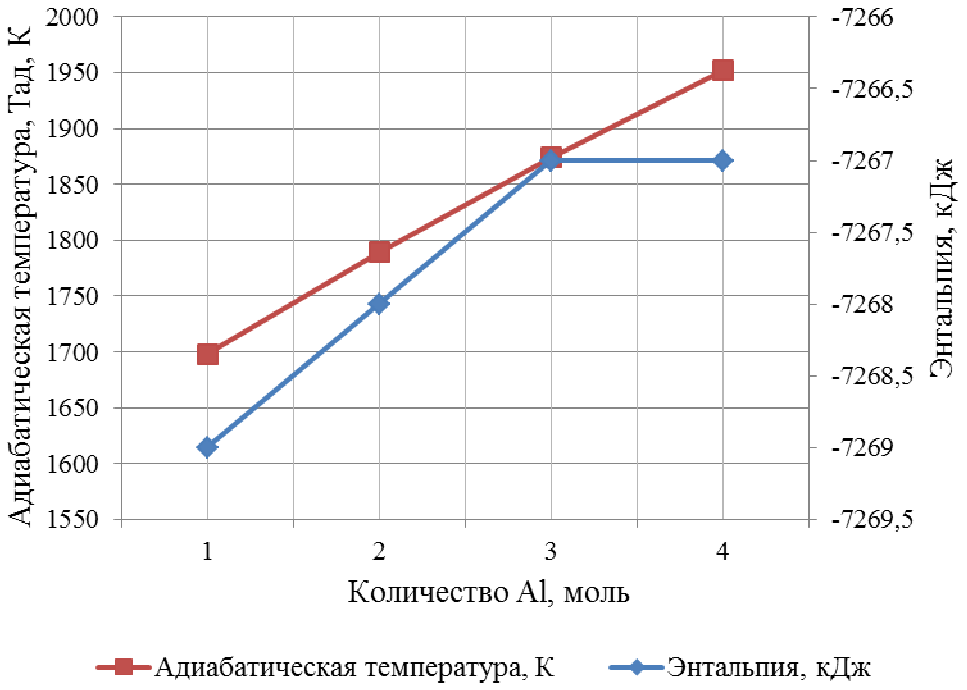


Рисунок П.30.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества Al

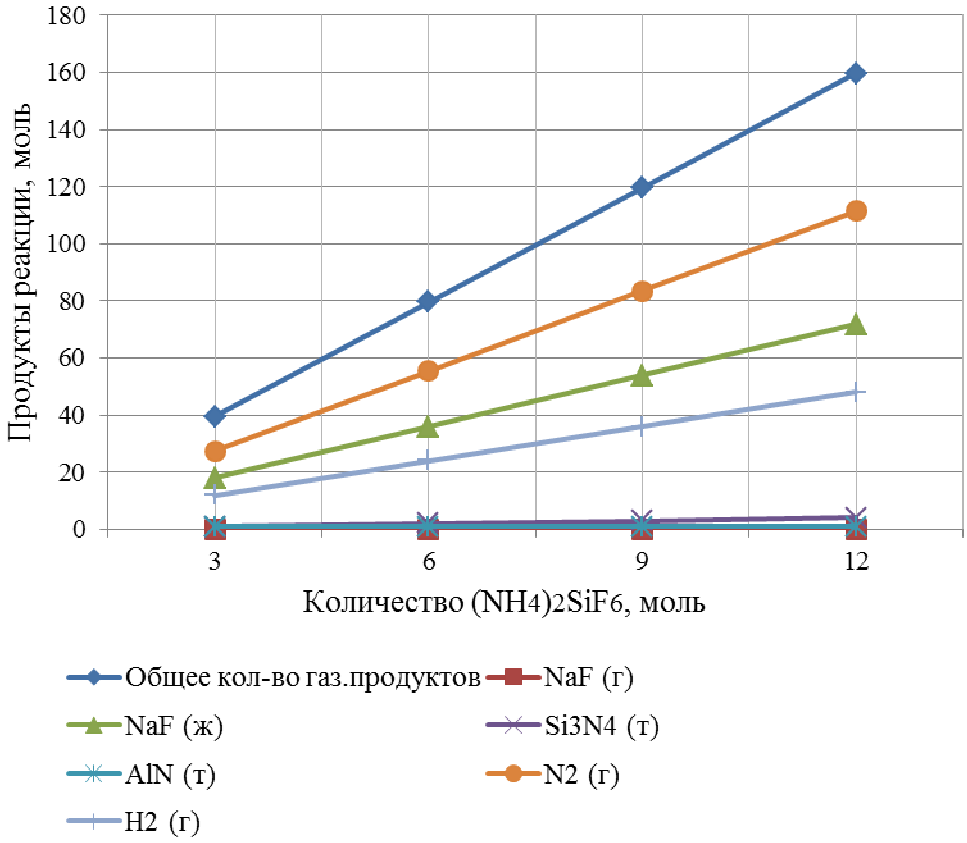


Рисунок П.30.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

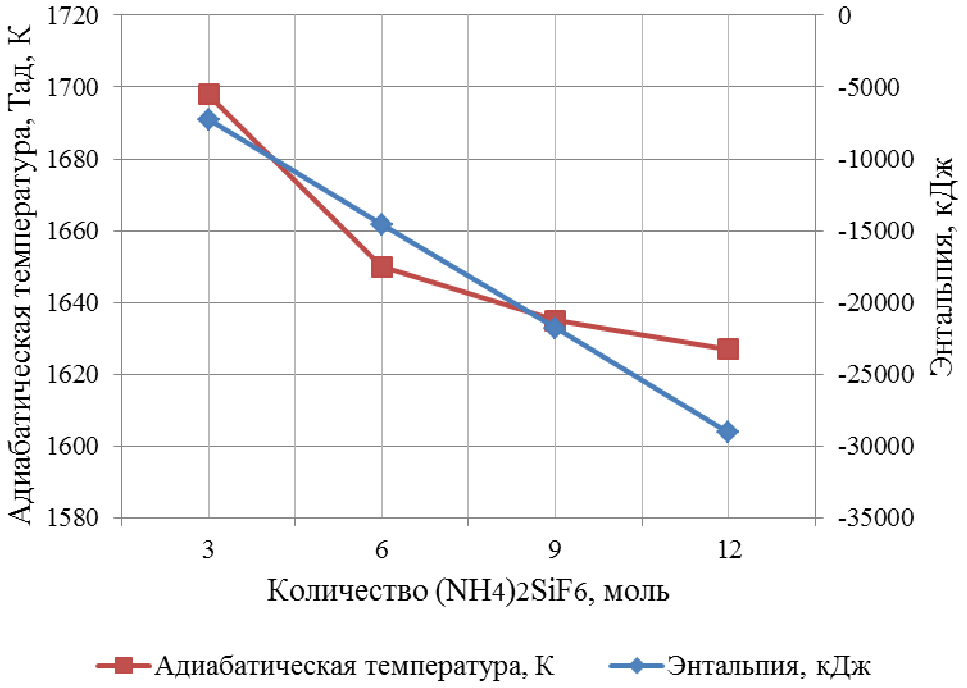


Рисунок П.30.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»

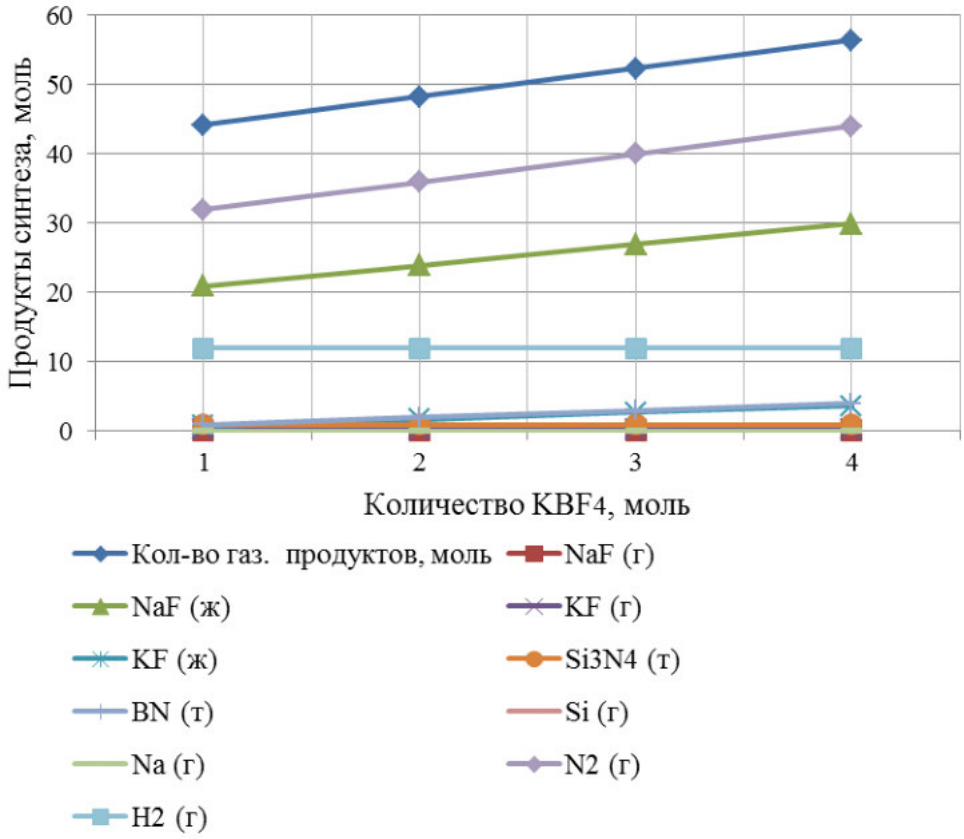


Рисунок П.31.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

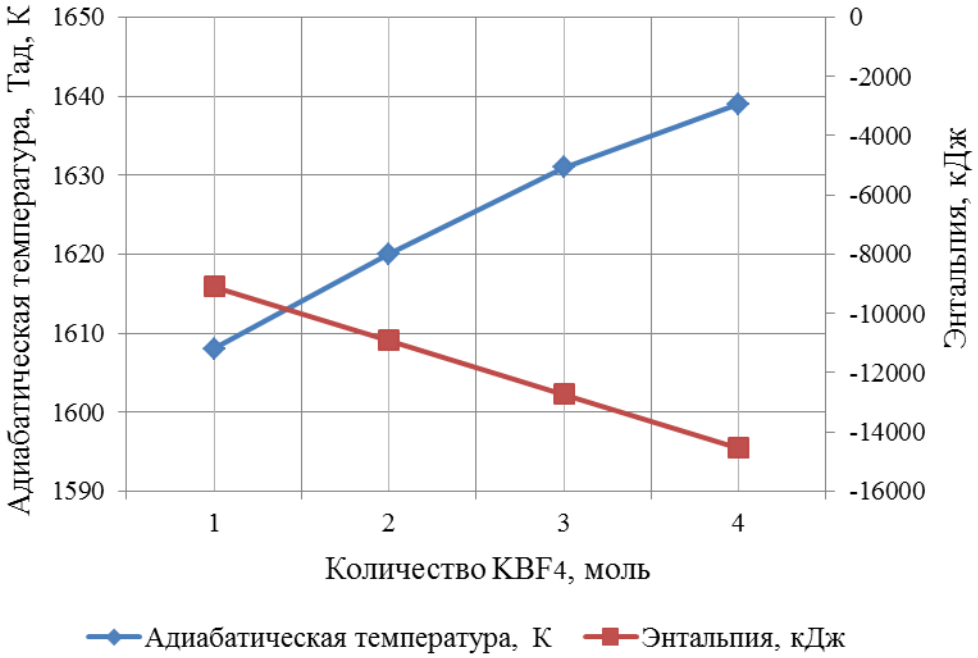


Рисунок П.31.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

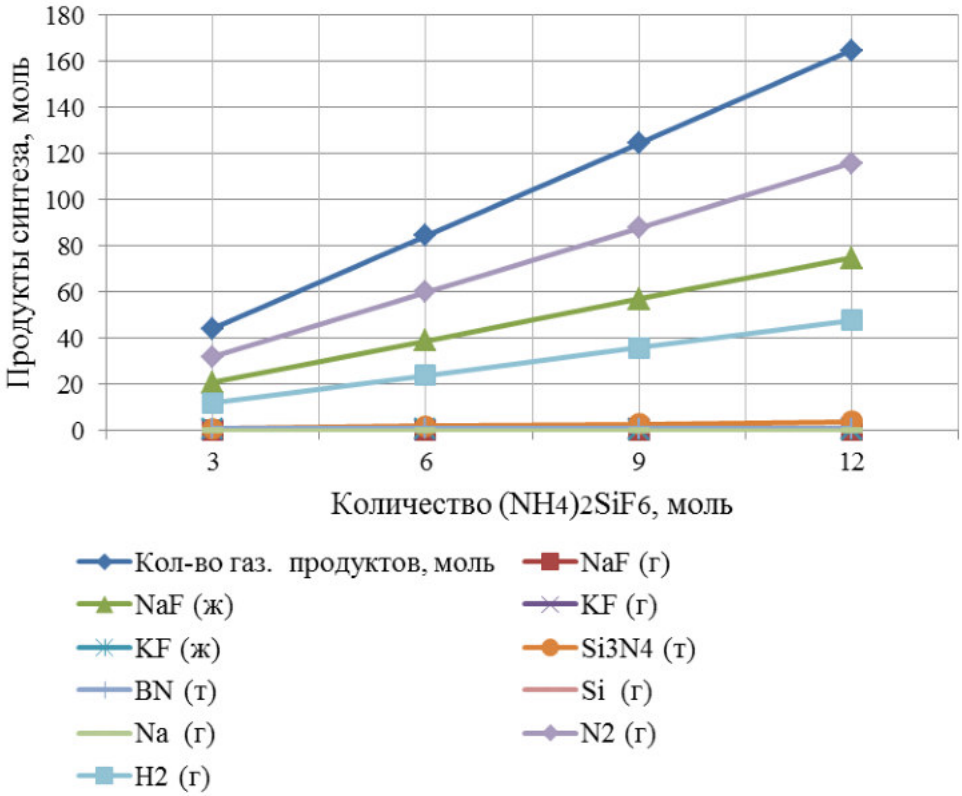


Рисунок П.31.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

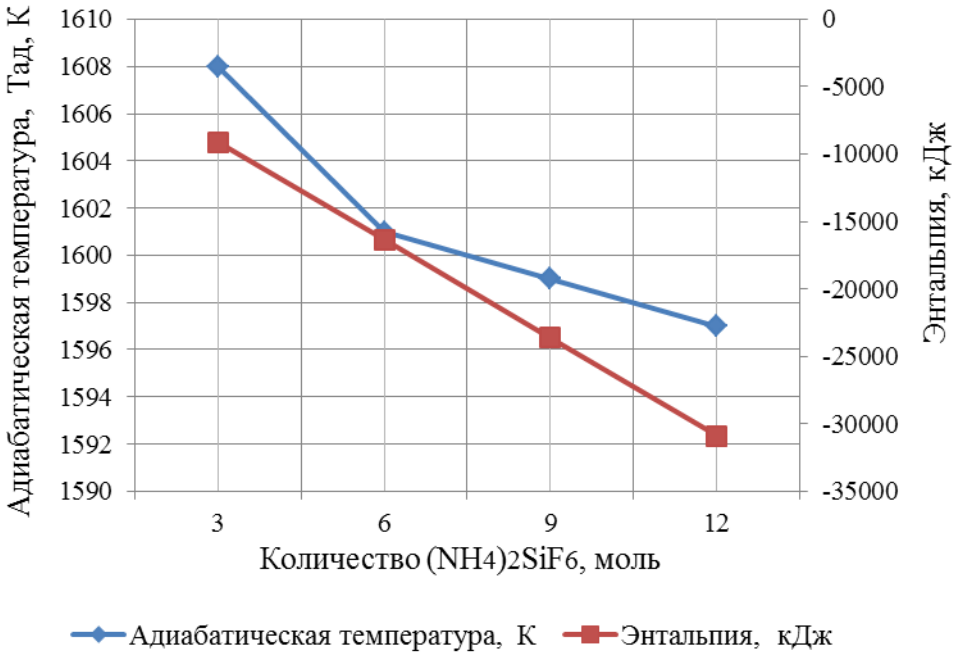


Рисунок П.31.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»

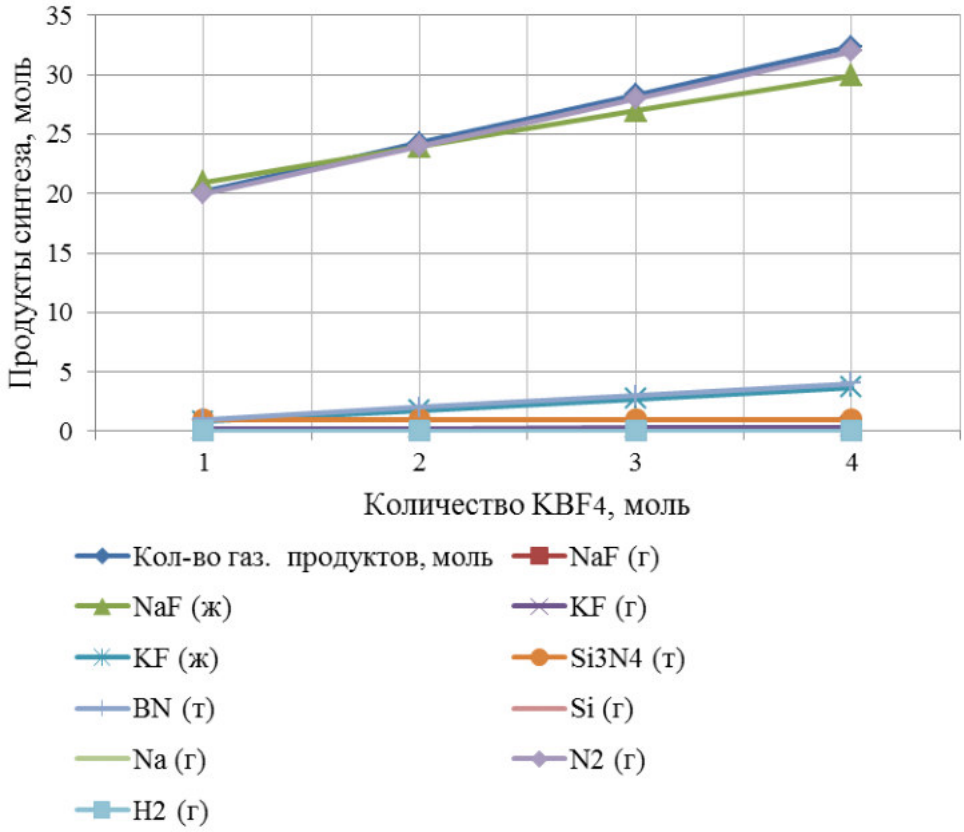


Рисунок П.32.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

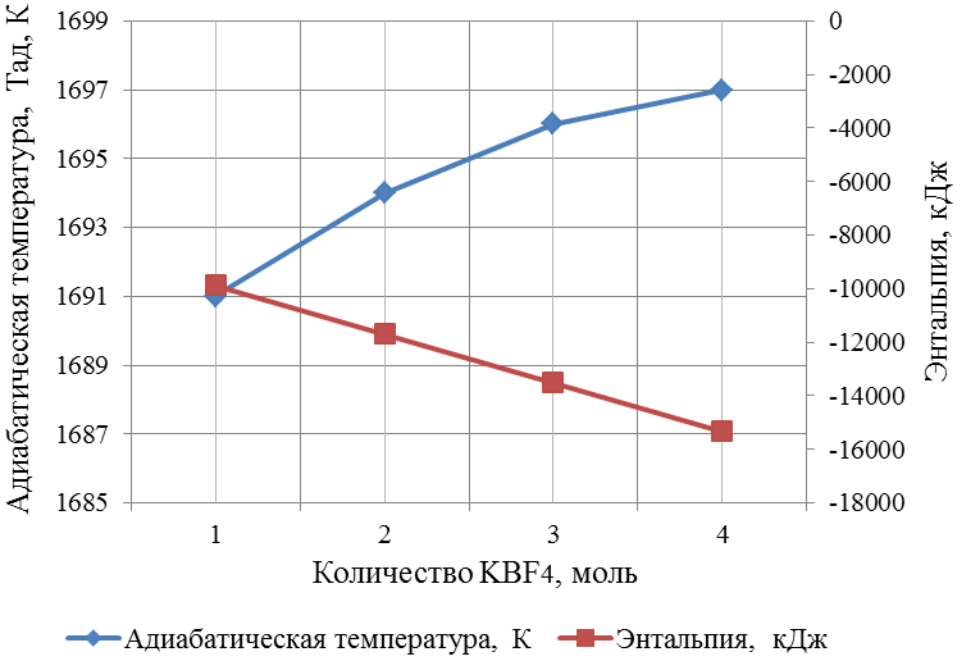


Рисунок П.32.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

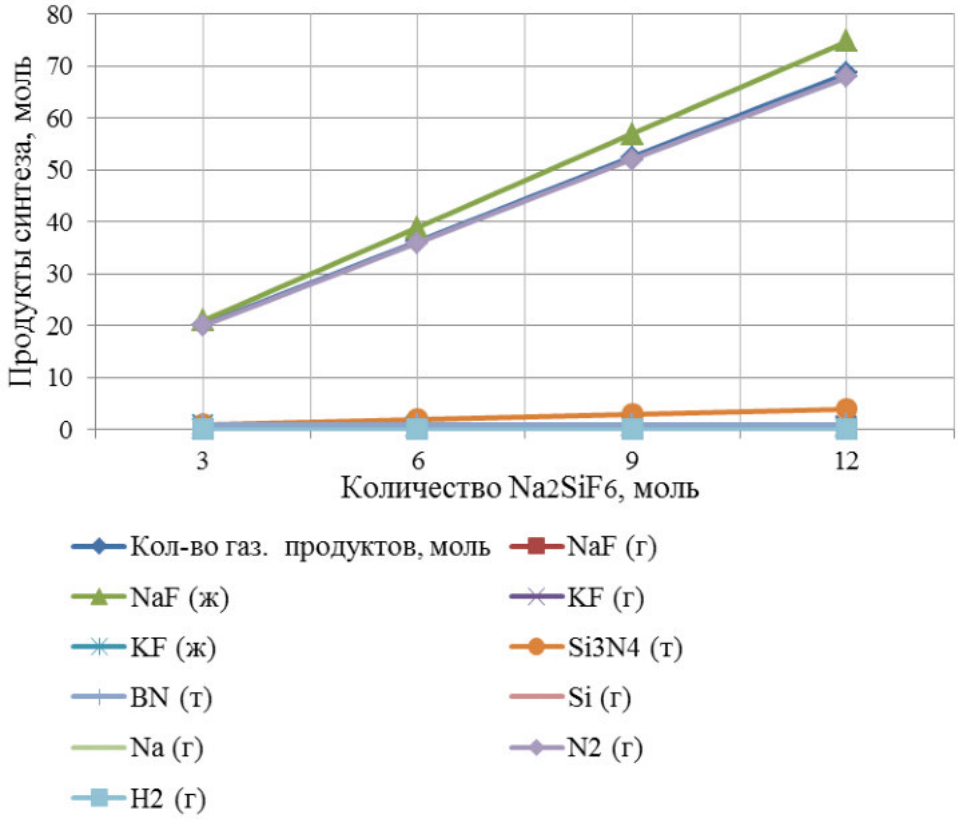


Рисунок П.32.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

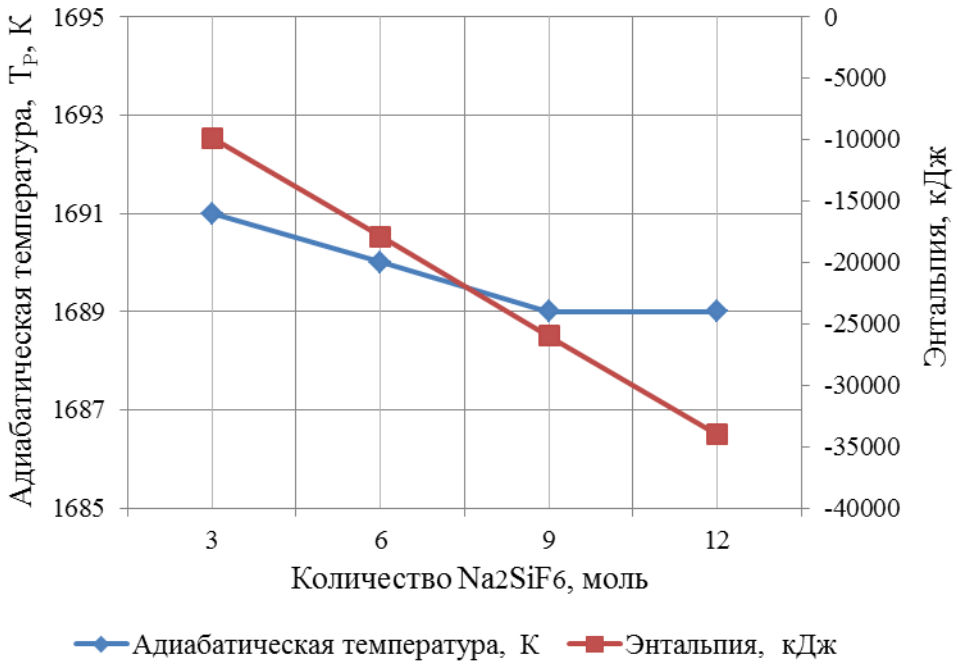


Рисунок П.32.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»

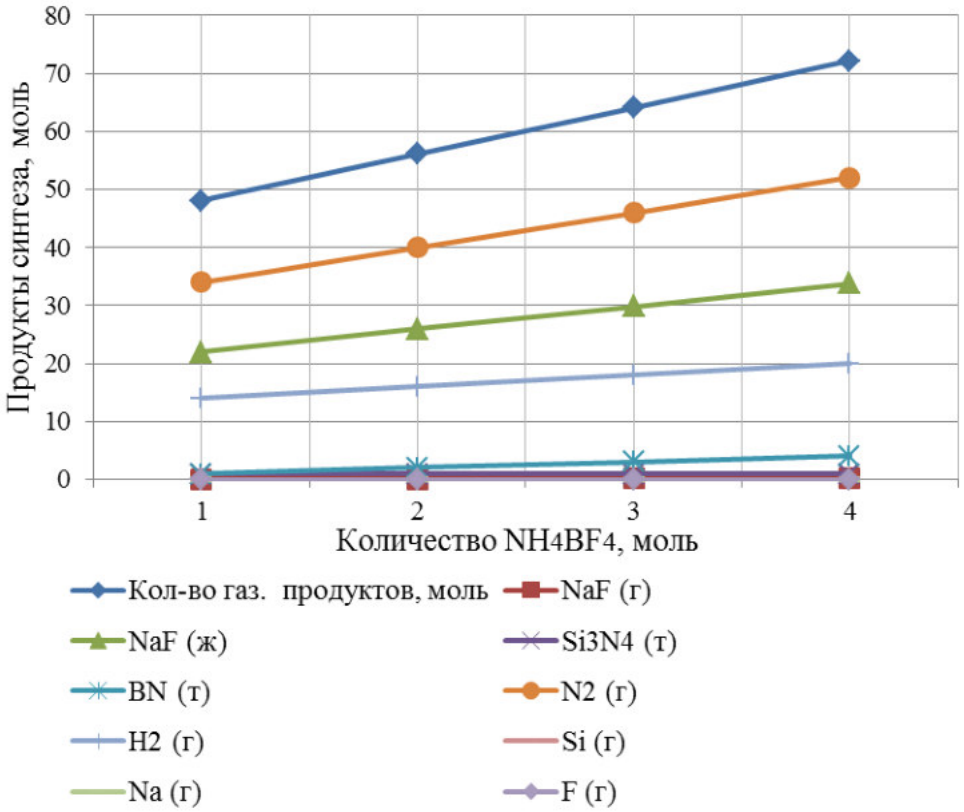


Рисунок П.33.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

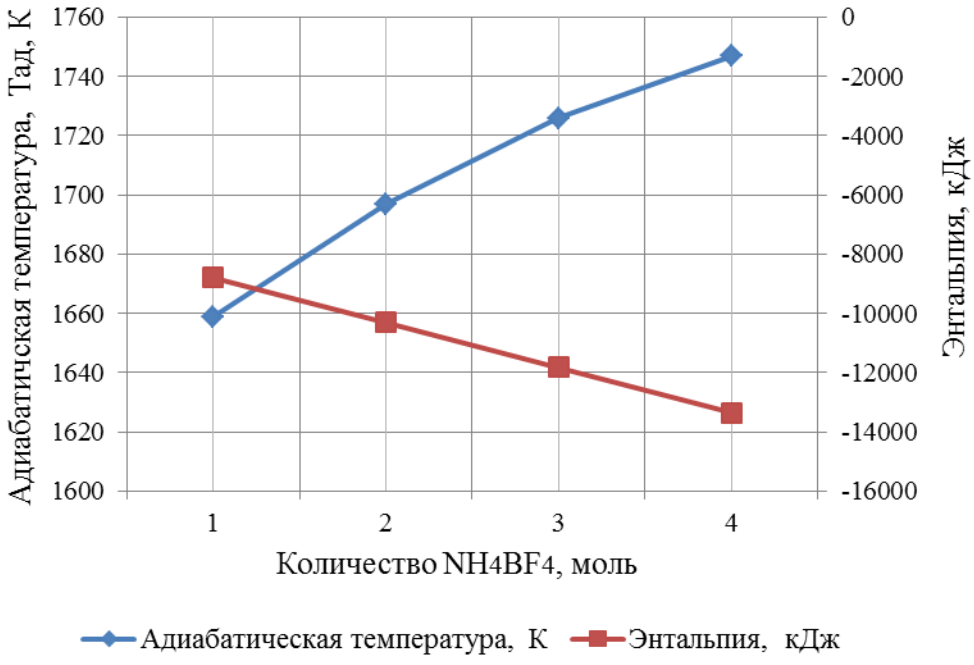


Рисунок П.33.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

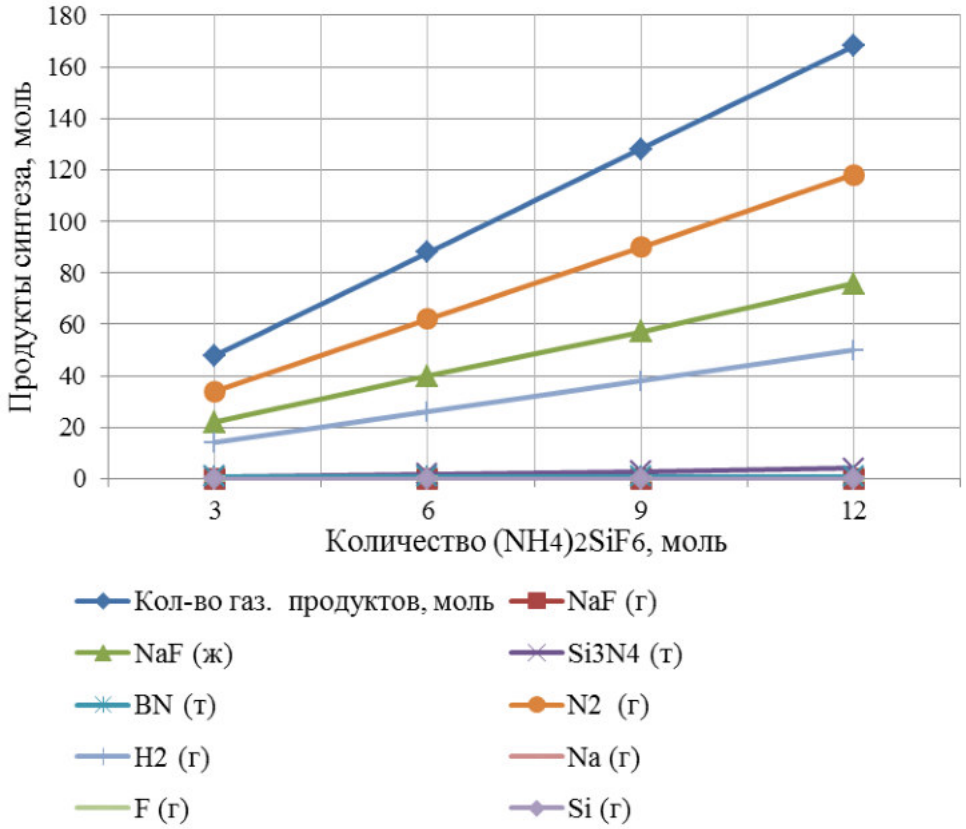


Рисунок П.33.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

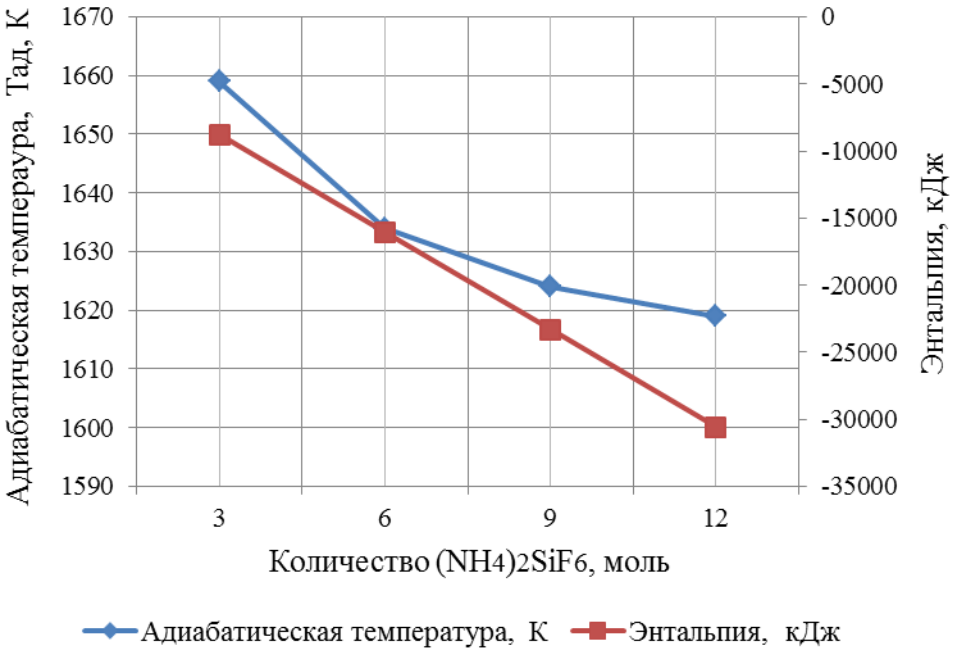


Рисунок П.33.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

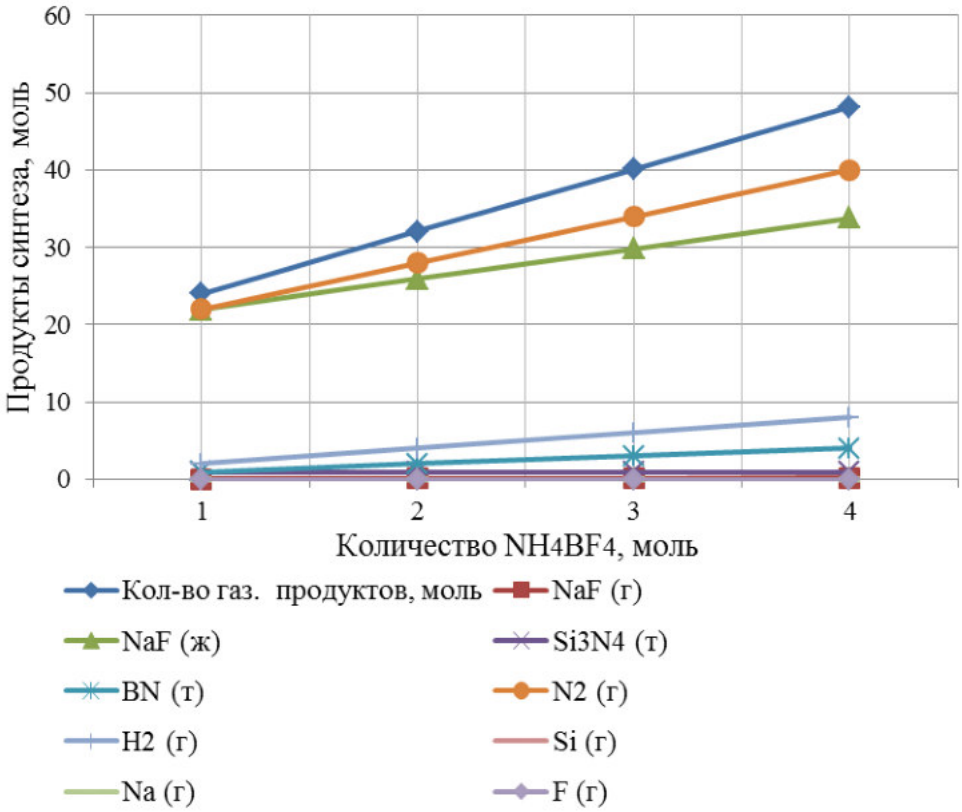


Рисунок П.34.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

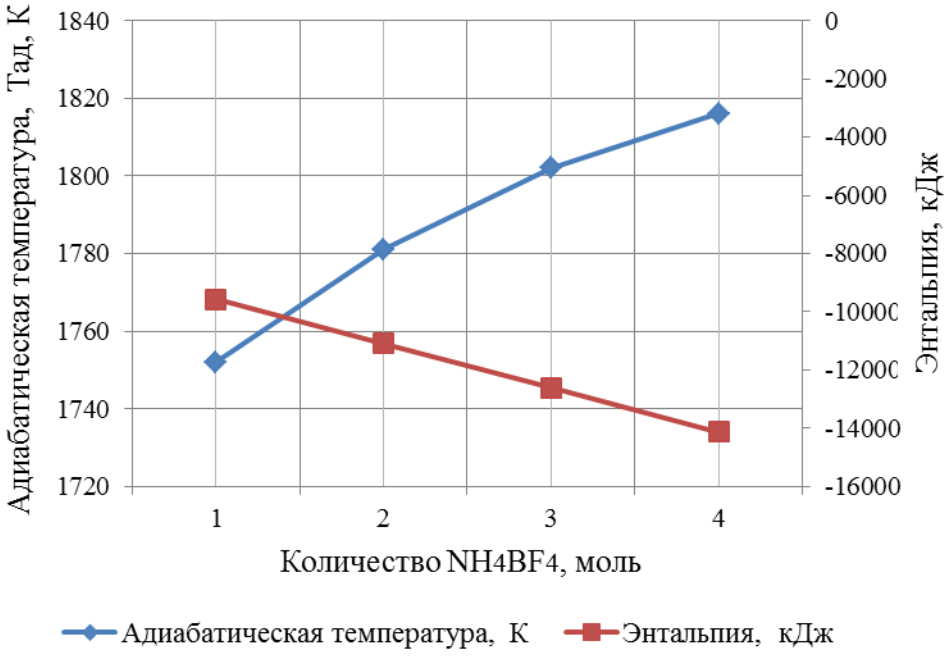


Рисунок П.34.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

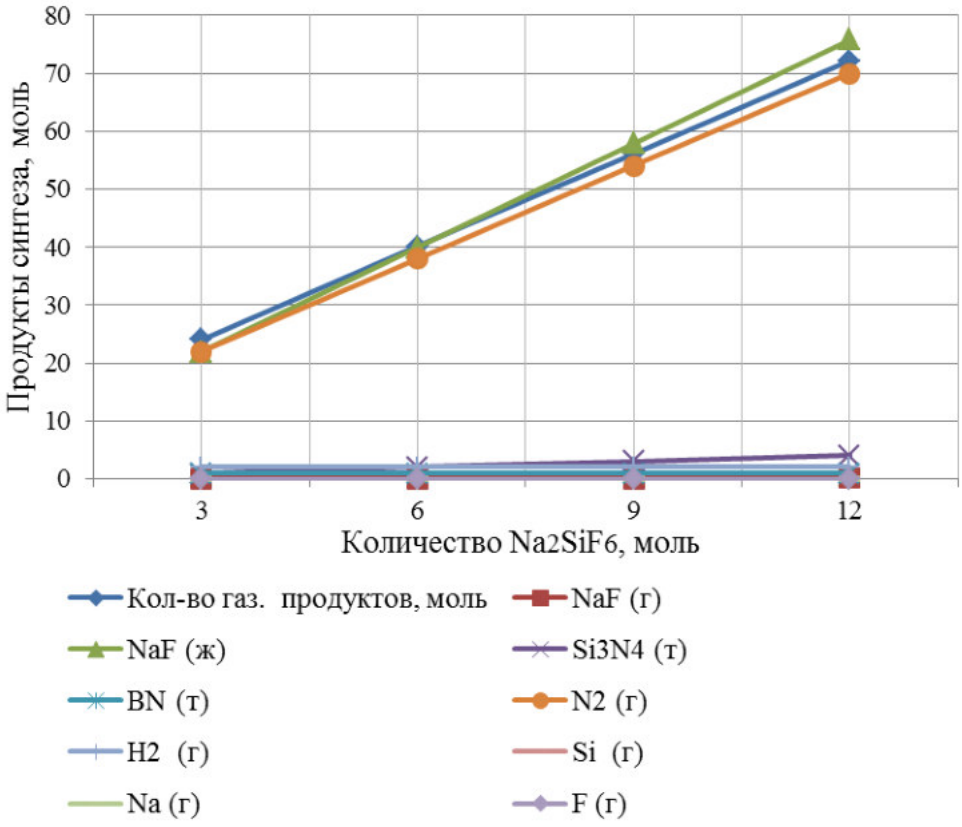


Рисунок П.34.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

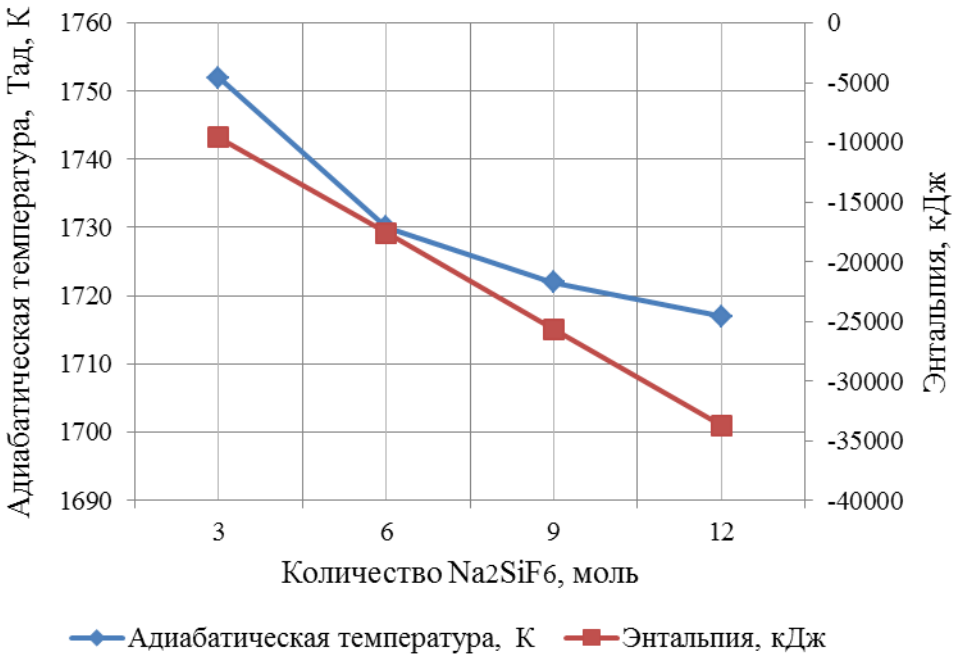


Рисунок П.34.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»

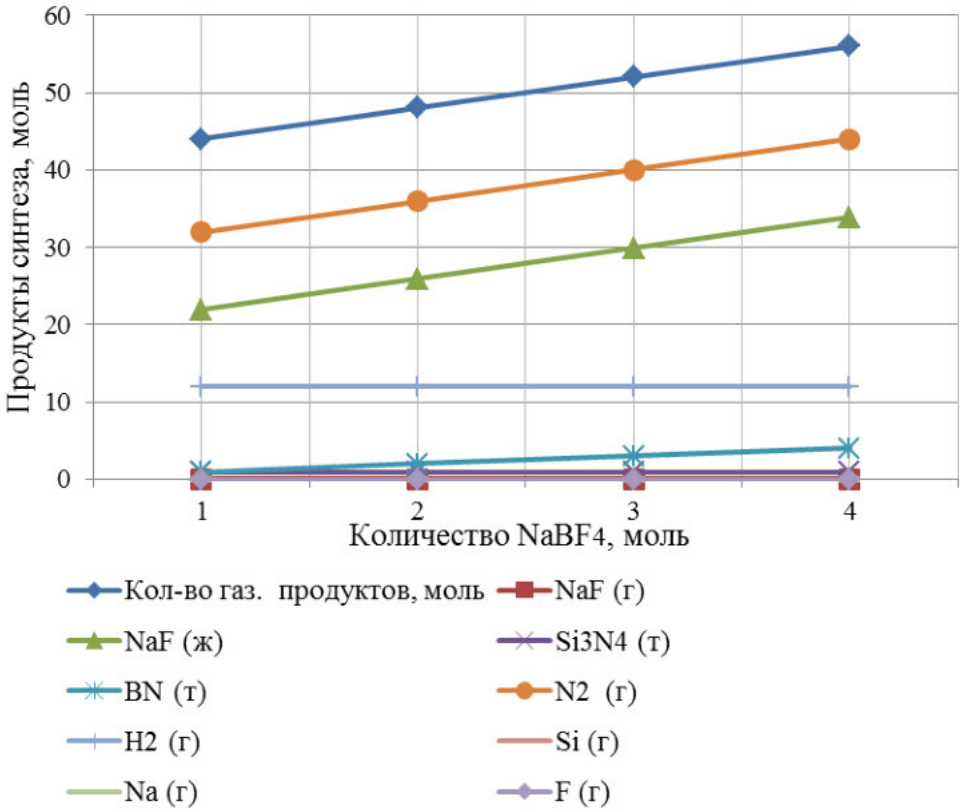


Рисунок П.35.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

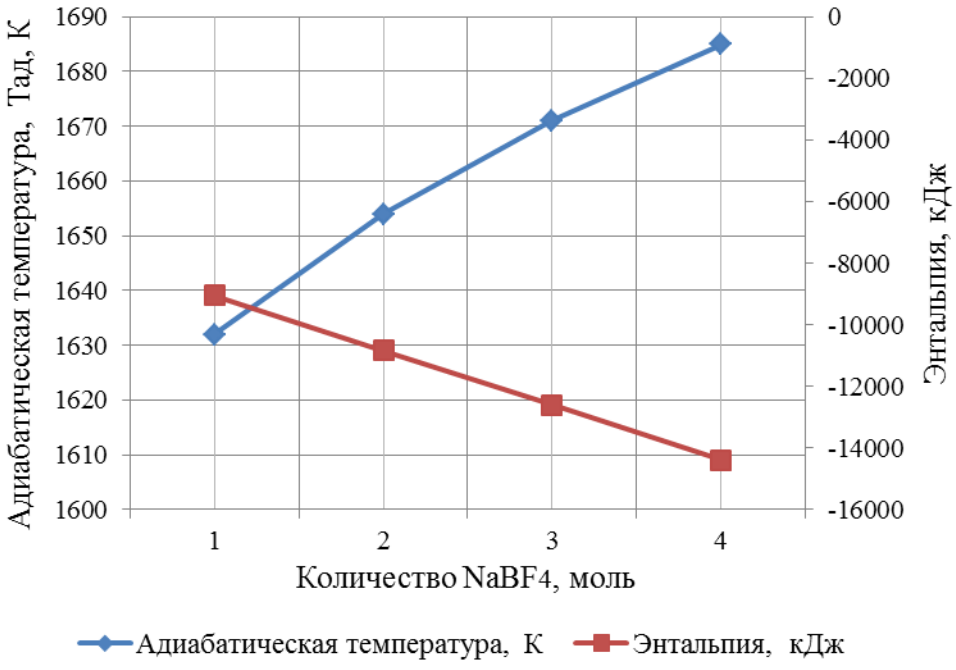


Рисунок П.35.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

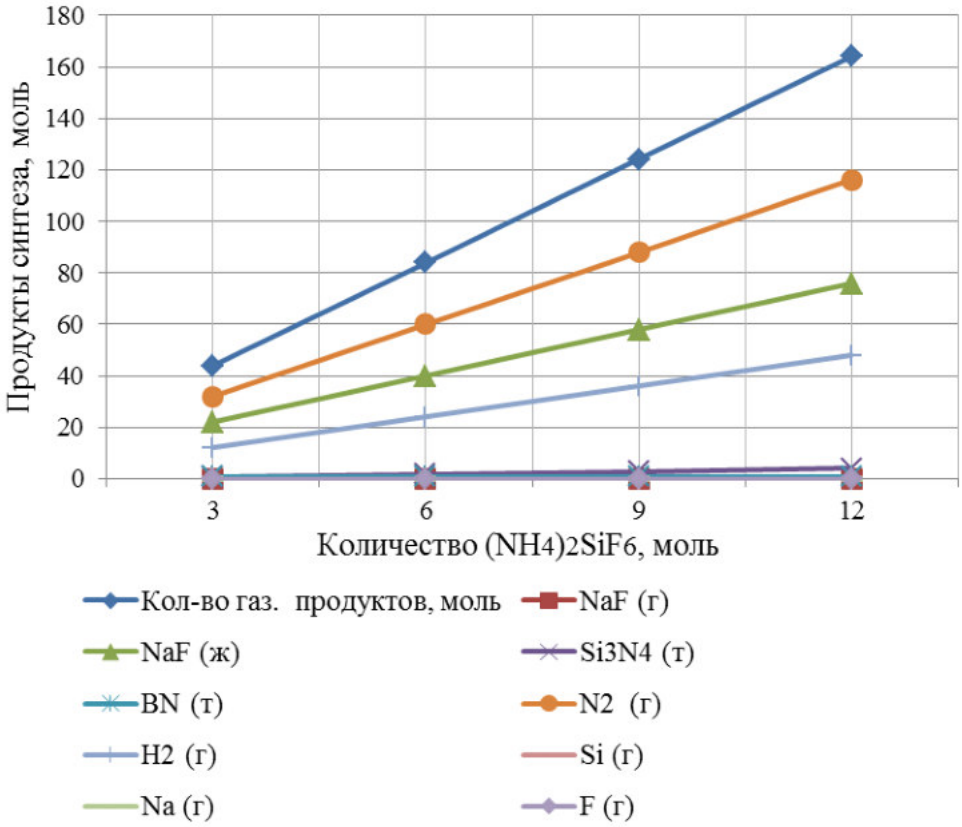


Рисунок П.35.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

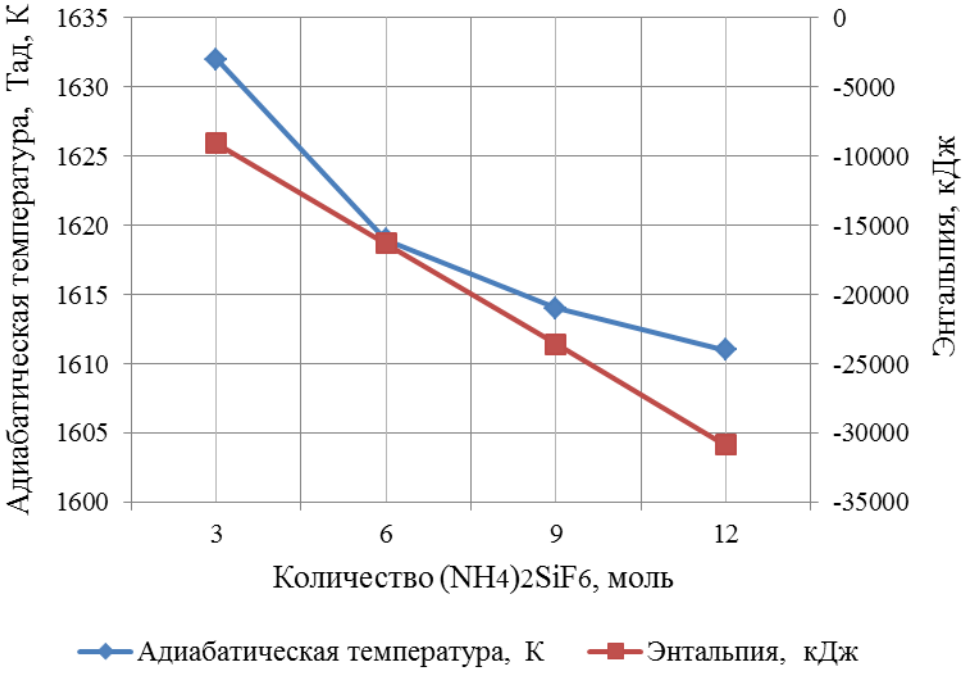


Рисунок П.35.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»

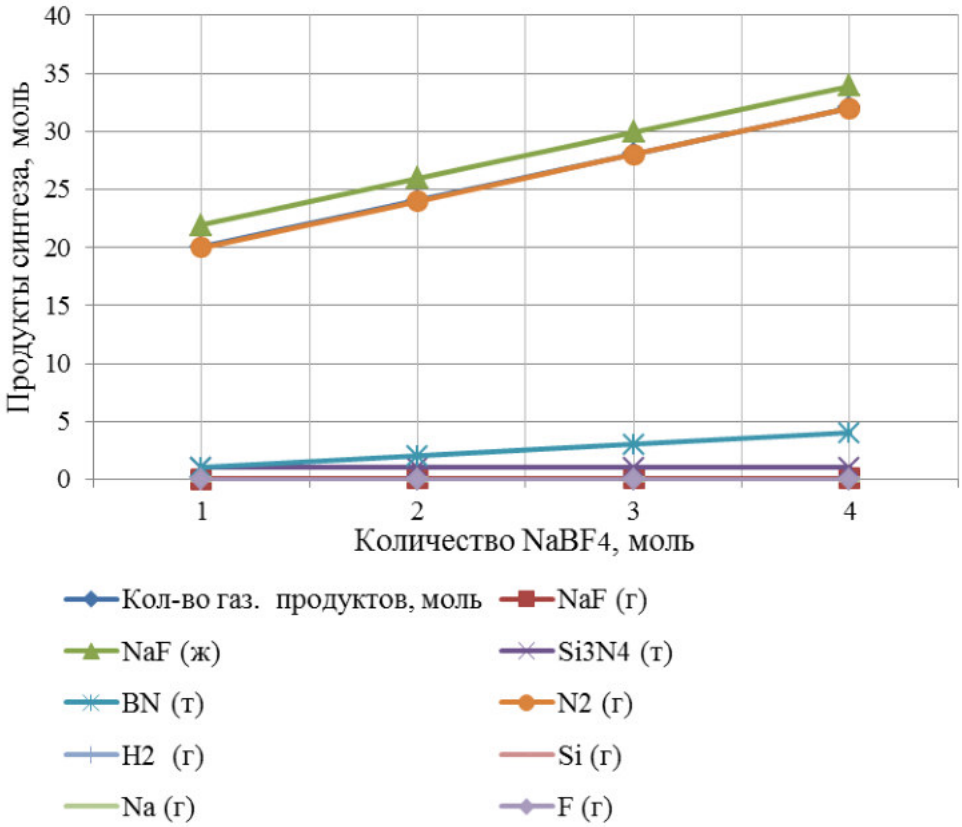


Рисунок П.36.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

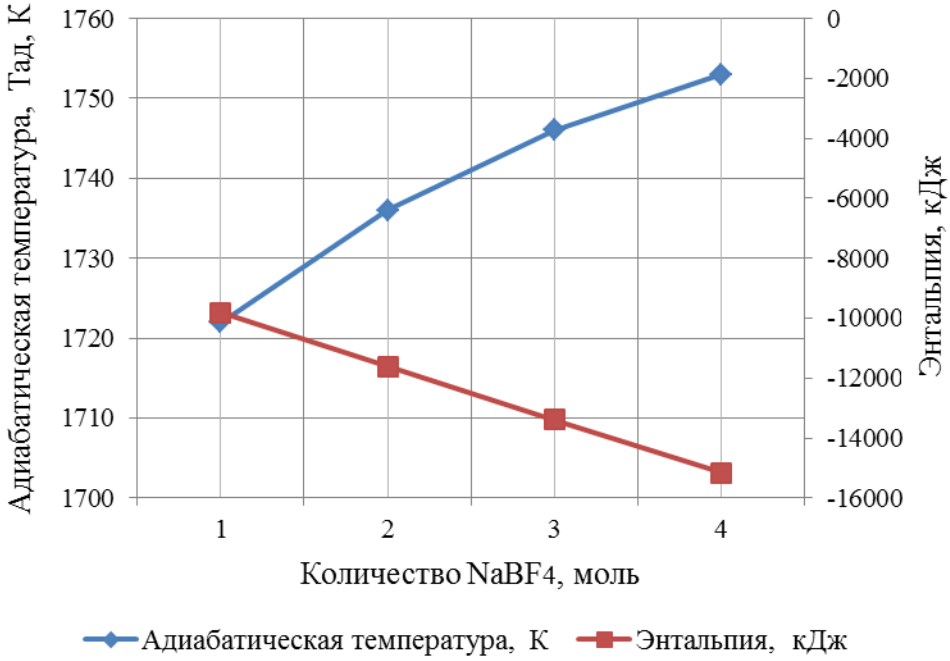


Рисунок П.36.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

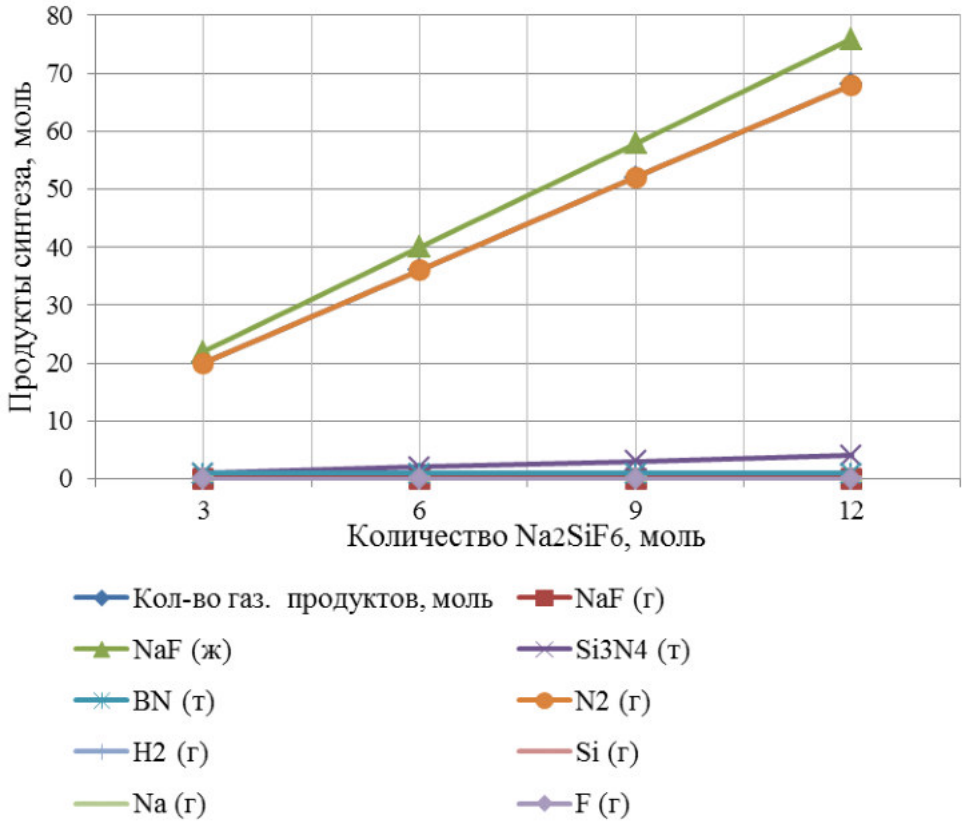


Рисунок П.36.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

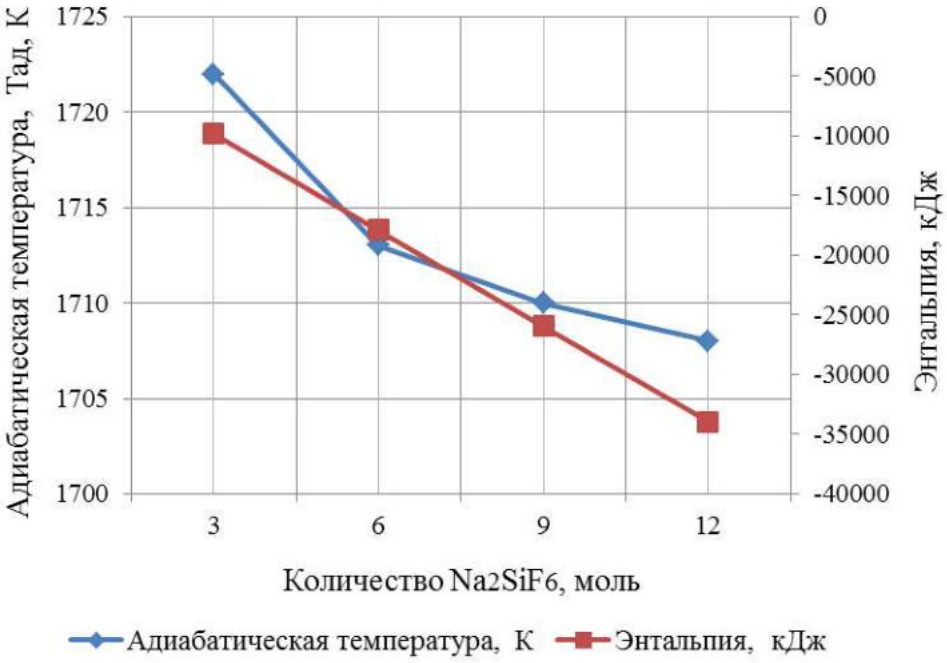


Рисунок П.36.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$»

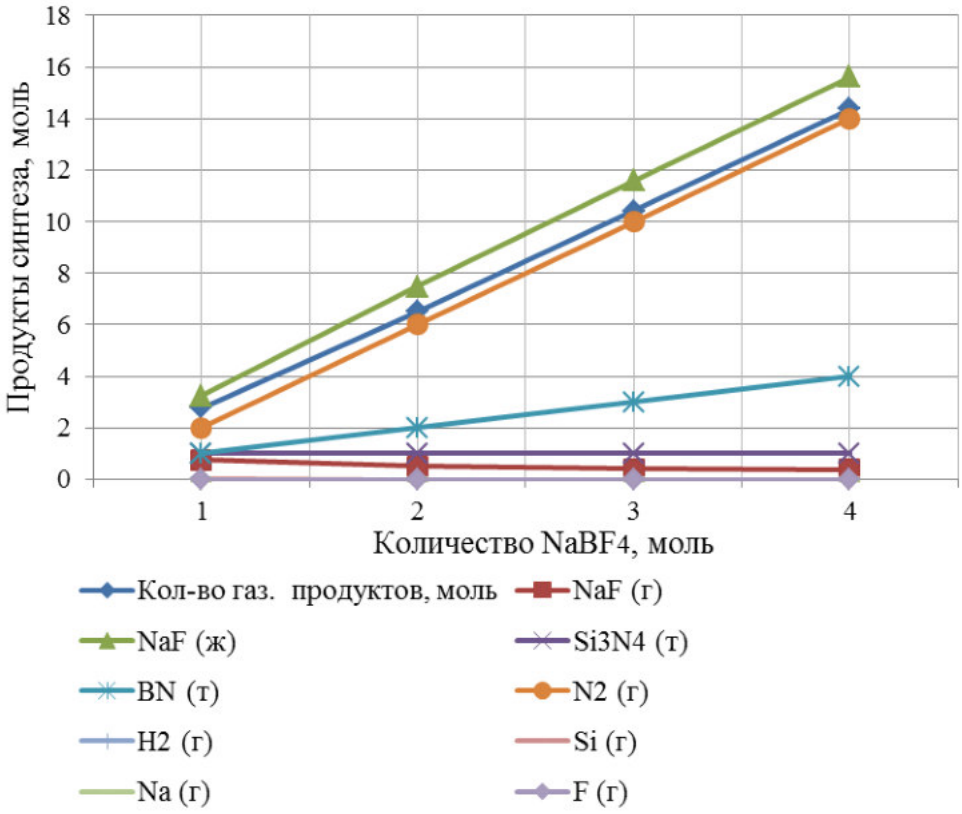


Рисунок П.37.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

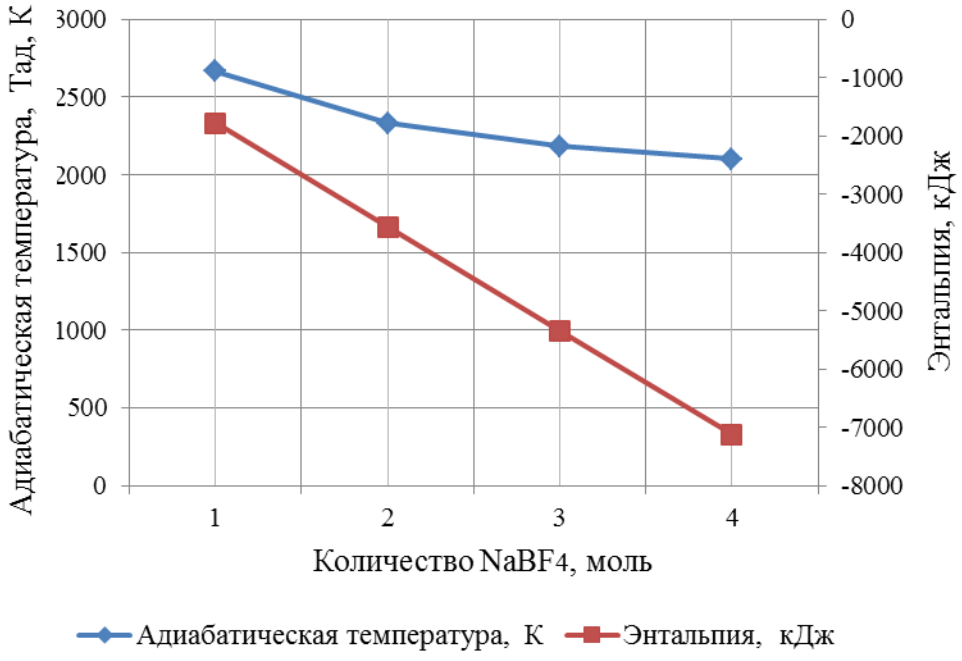


Рисунок П.37.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

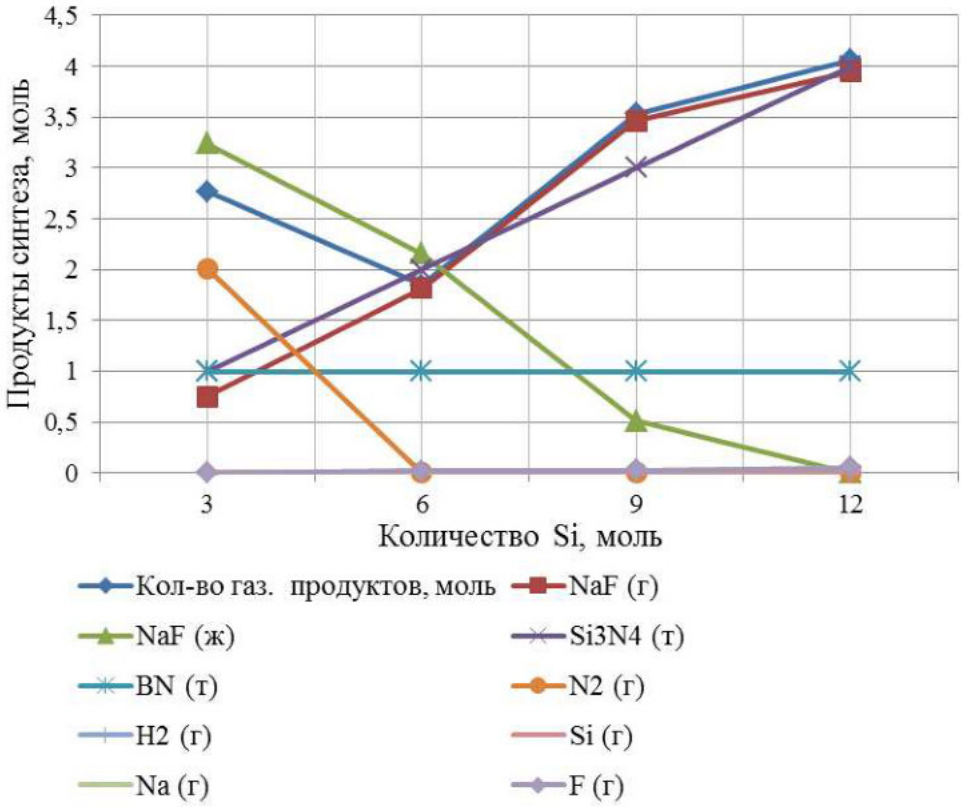


Рисунок П.37.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества Si

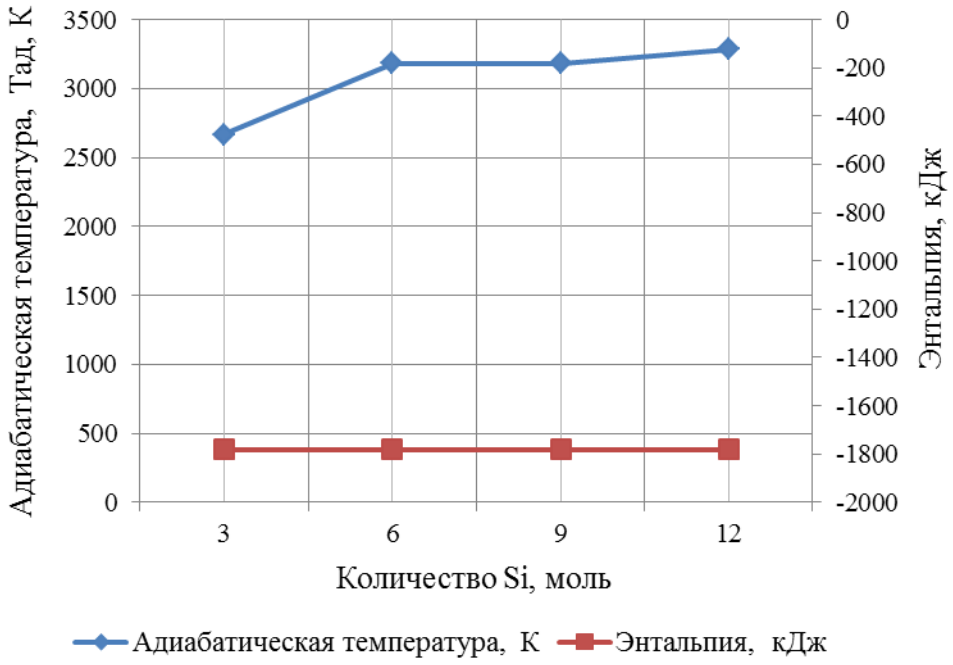


Рисунок П.37.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества Si

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xKBF_4+ySi+zNaN_3»

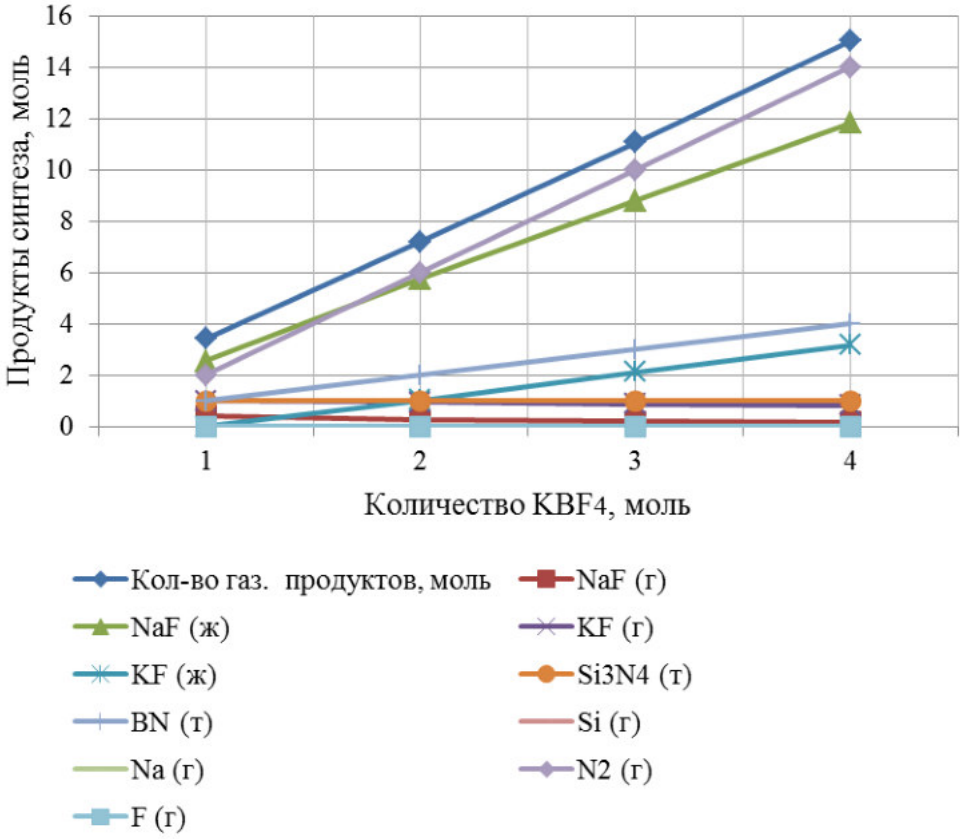


Рисунок П.38.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества KBF_4

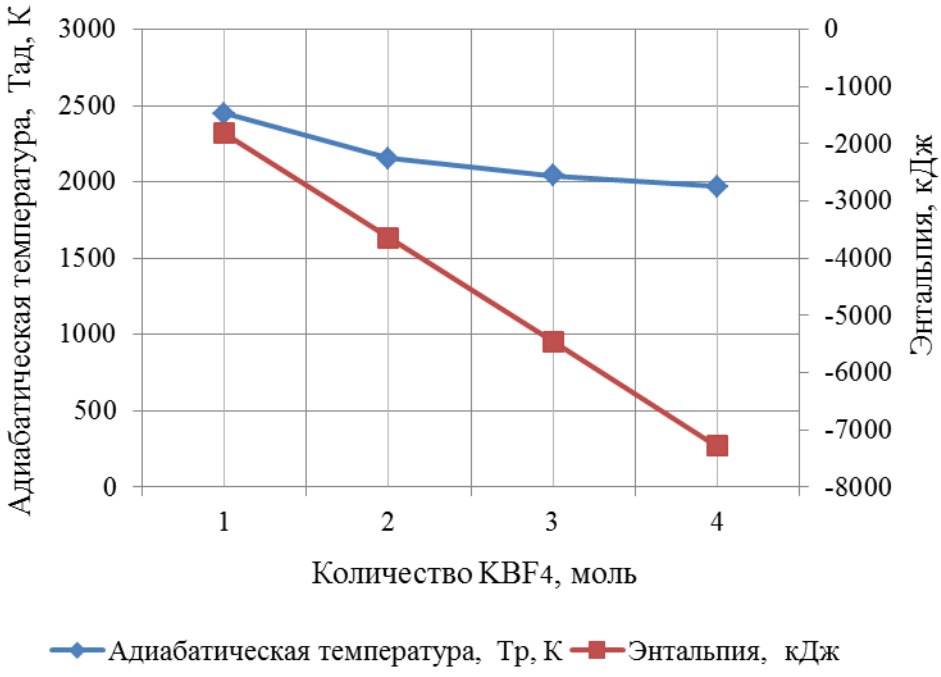


Рисунок П.38.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества KBF_4

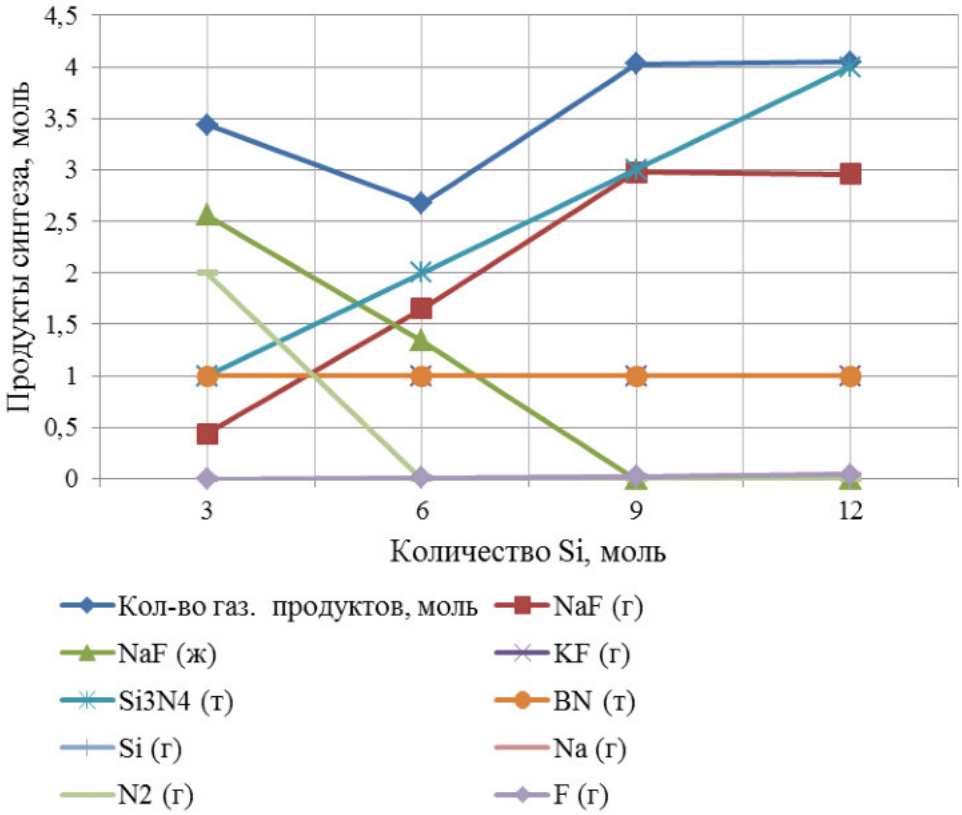


Рисунок П.38.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si

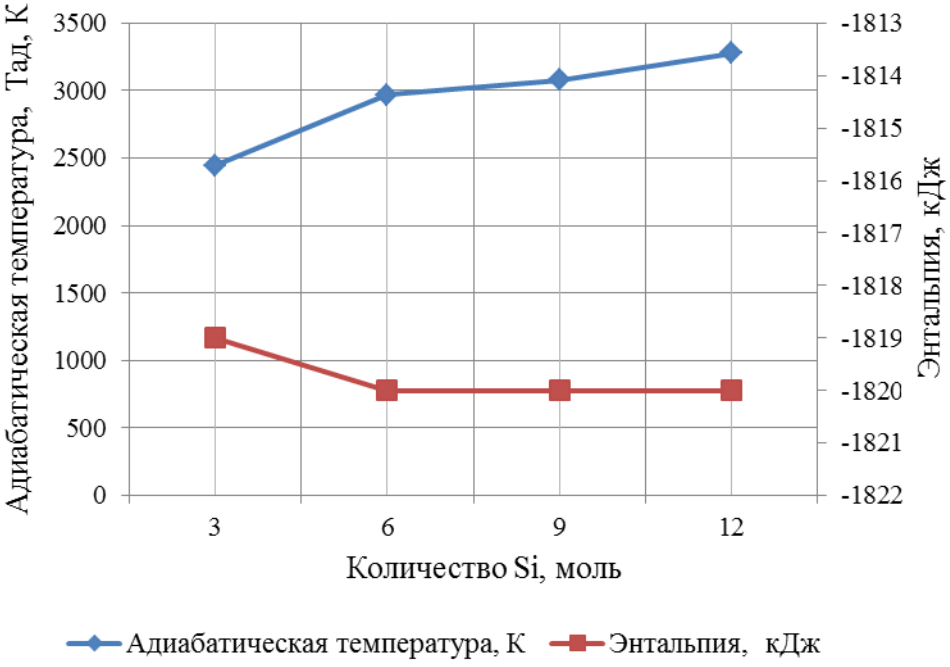


Рисунок П.38.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3$»

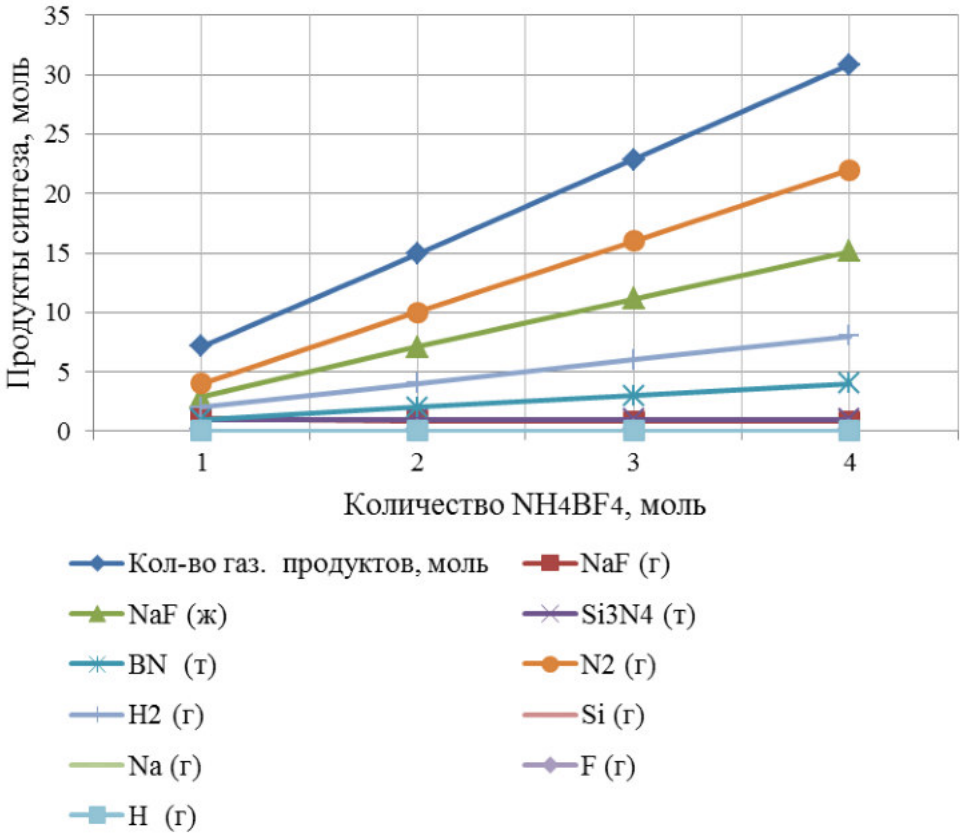


Рисунок П.39.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

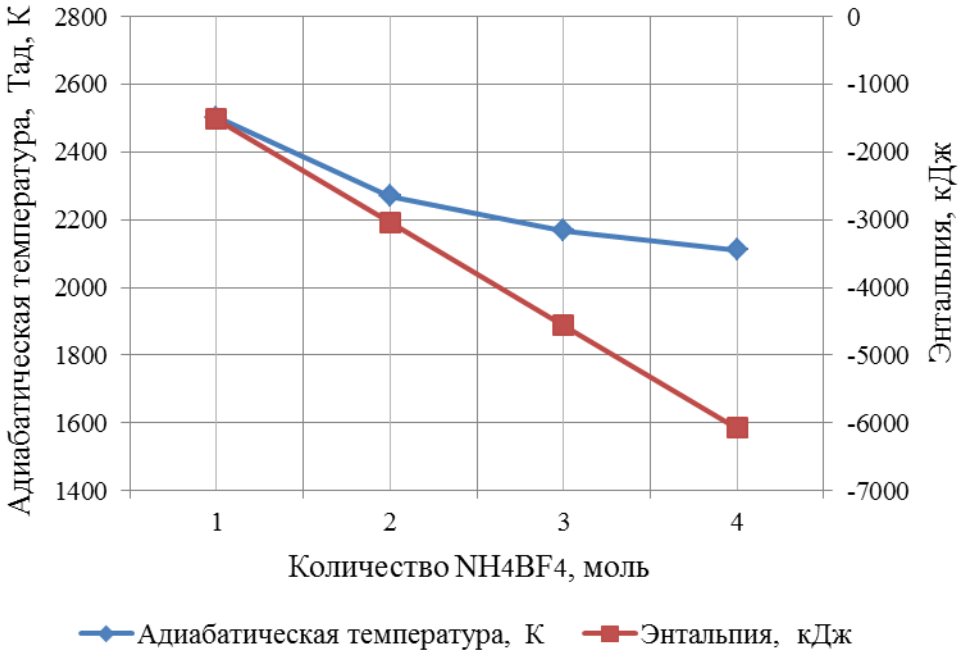


Рисунок П.39.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

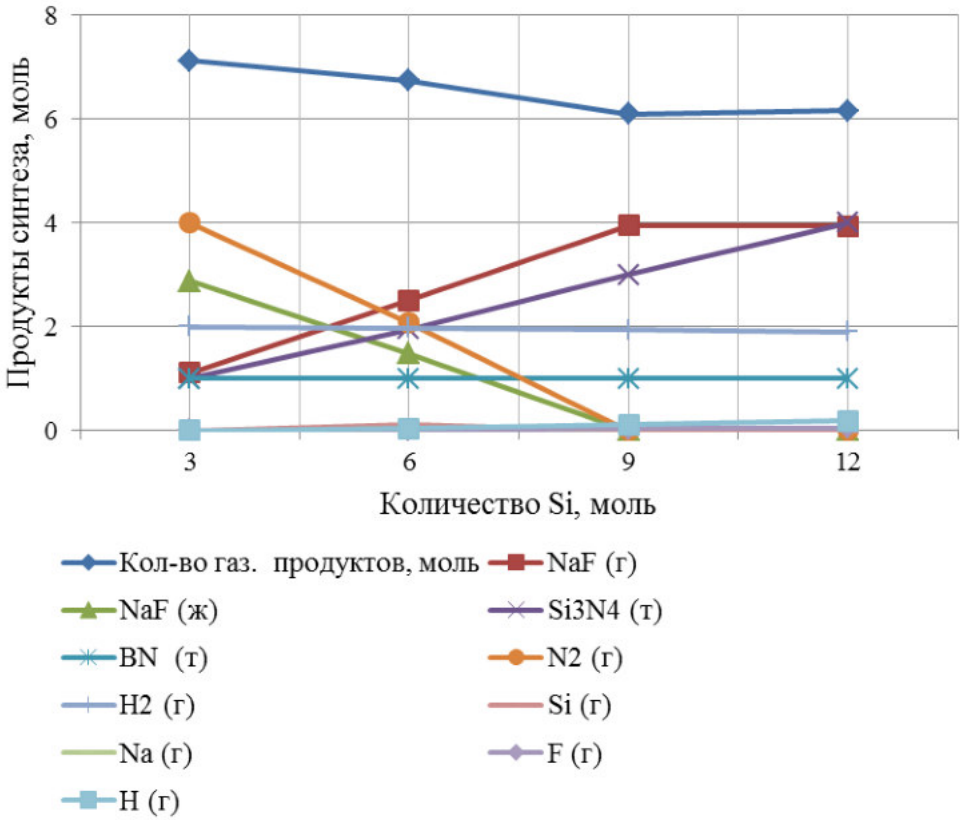


Рисунок П.39.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3$» от количества Si

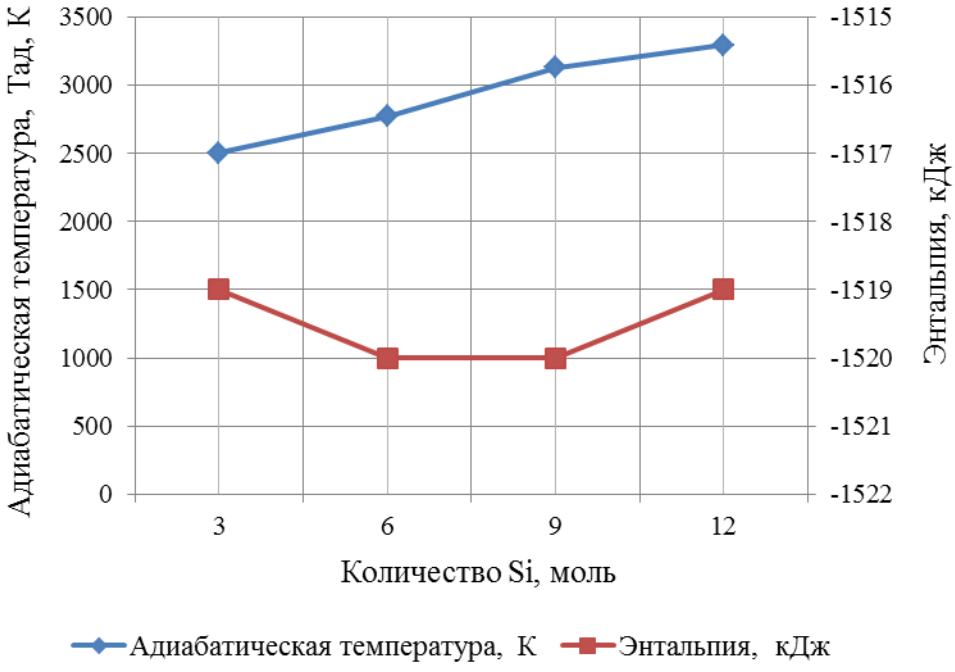


Рисунок П.39.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3$» от количества Si

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

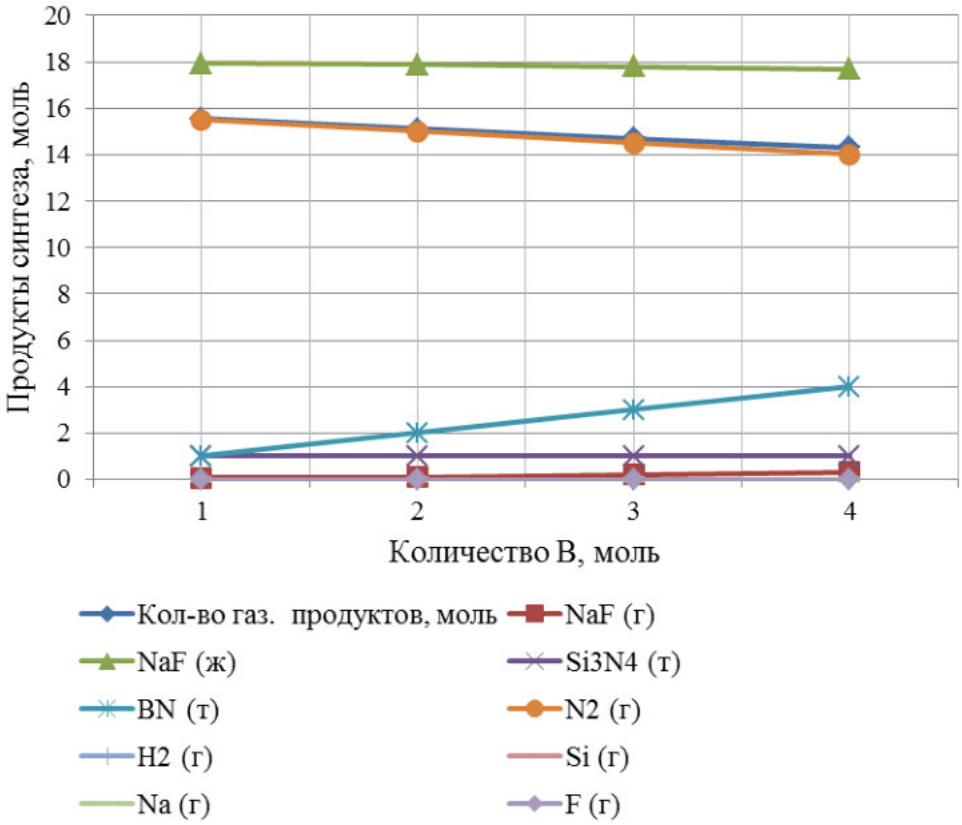


Рисунок П.40.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества B

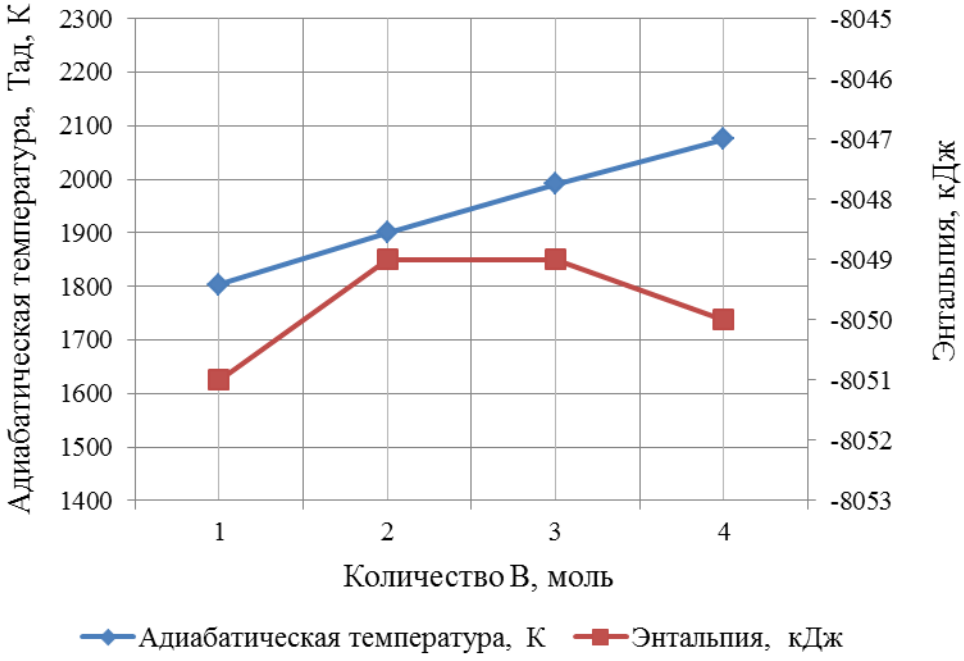


Рисунок П.40.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества B

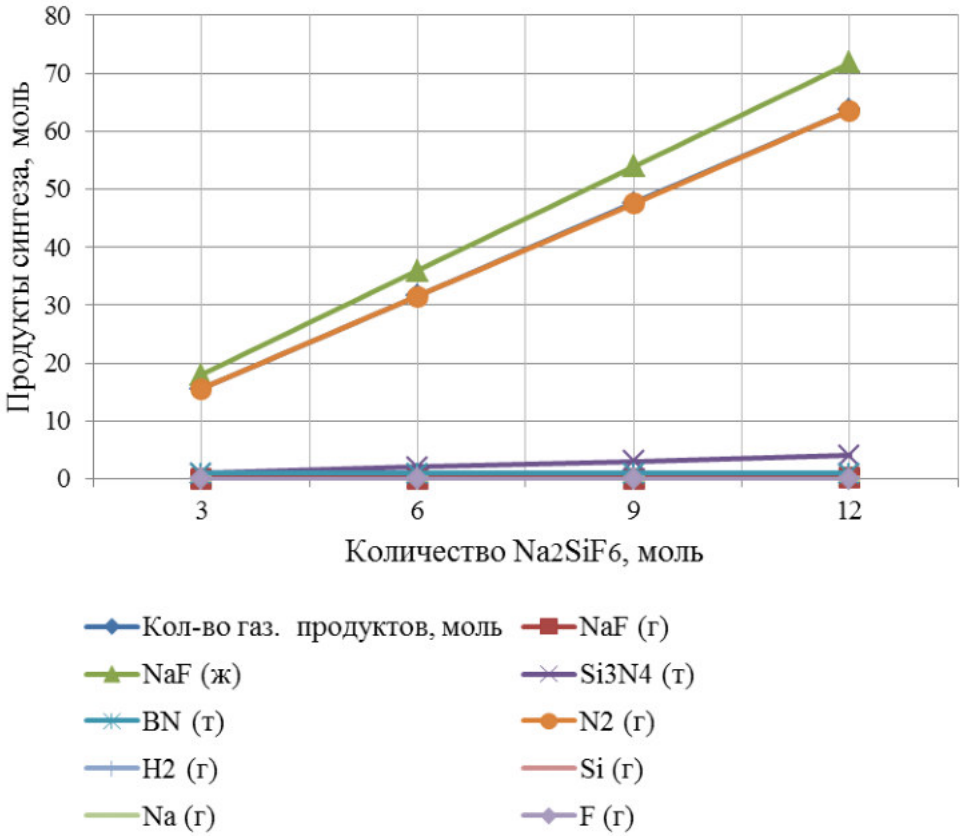


Рисунок П.40.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

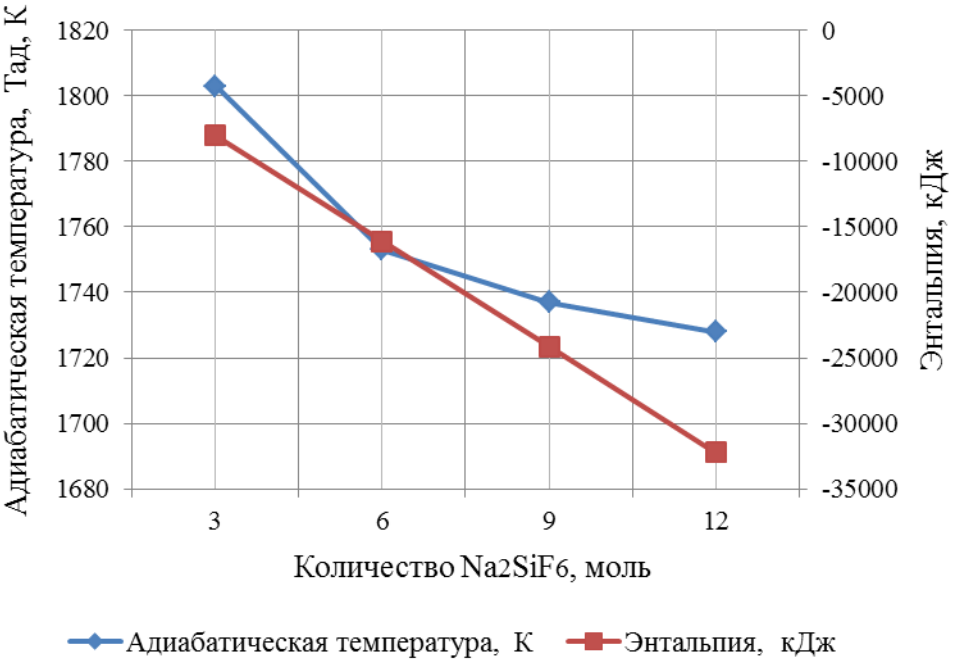


Рисунок П.40.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

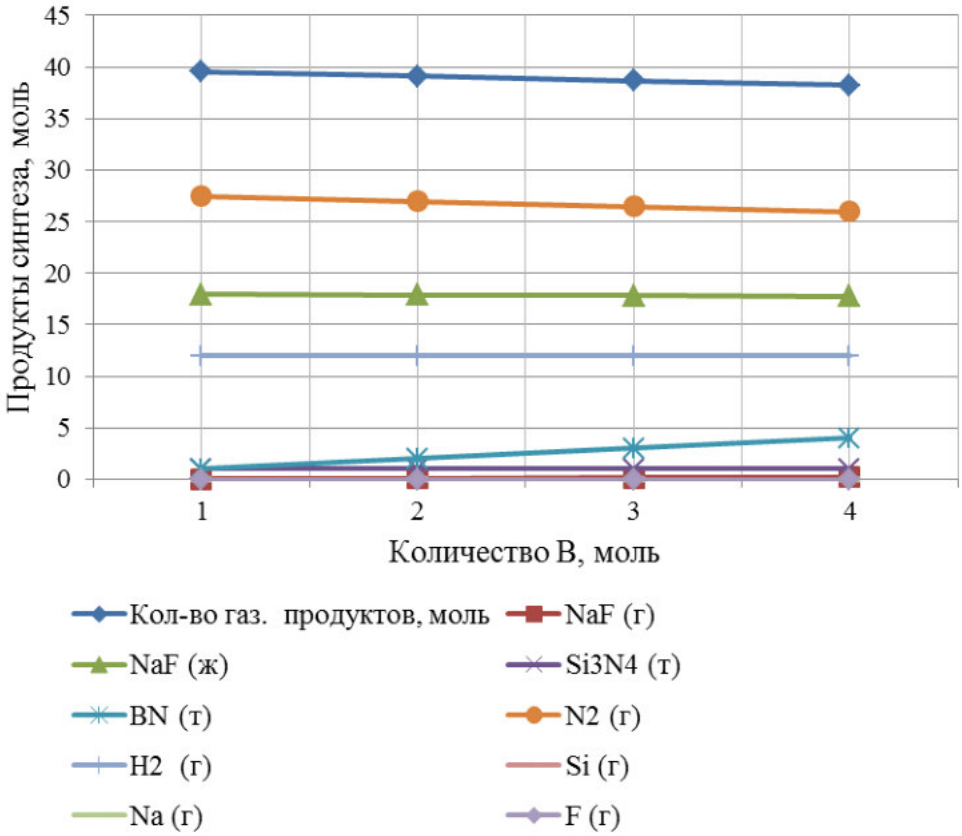


Рисунок П.41.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества B

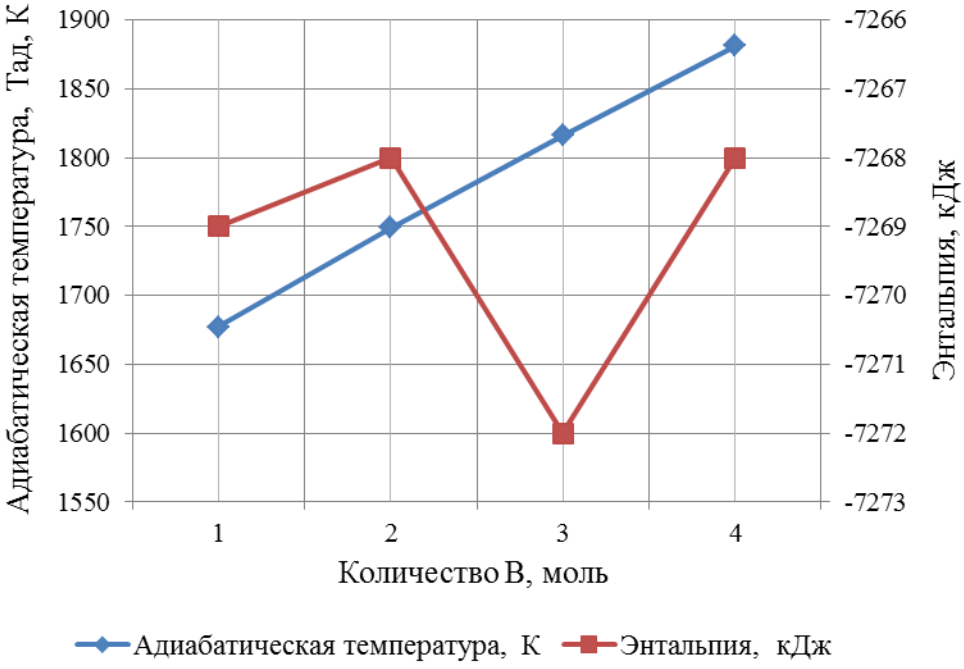


Рисунок П.41.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества B

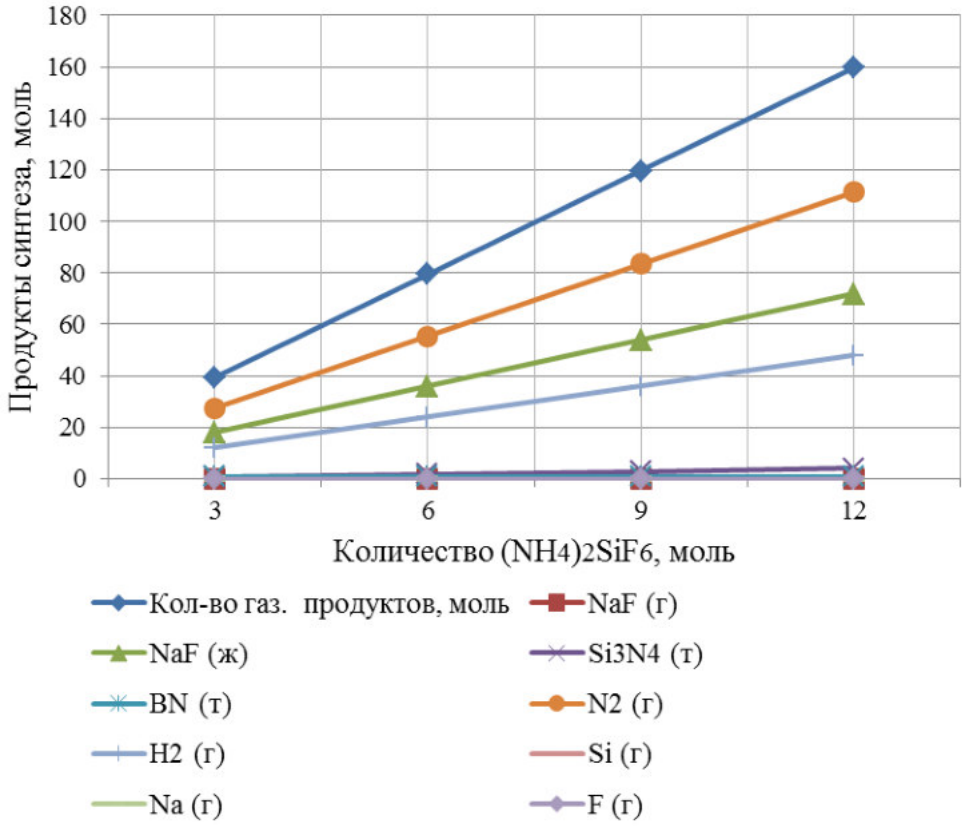


Рисунок П.41.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

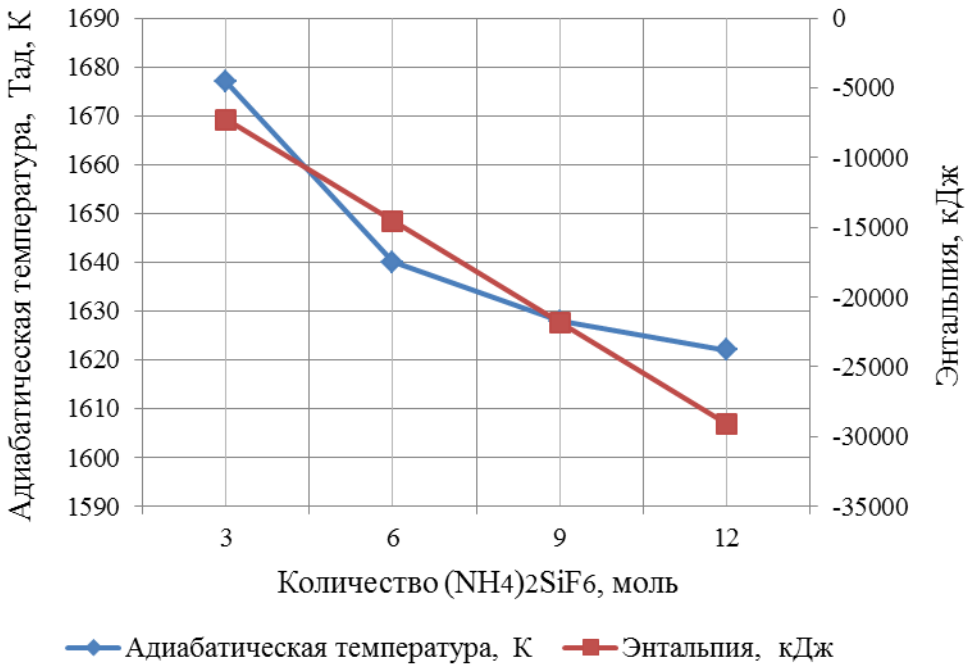


Рисунок П.41.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3$»

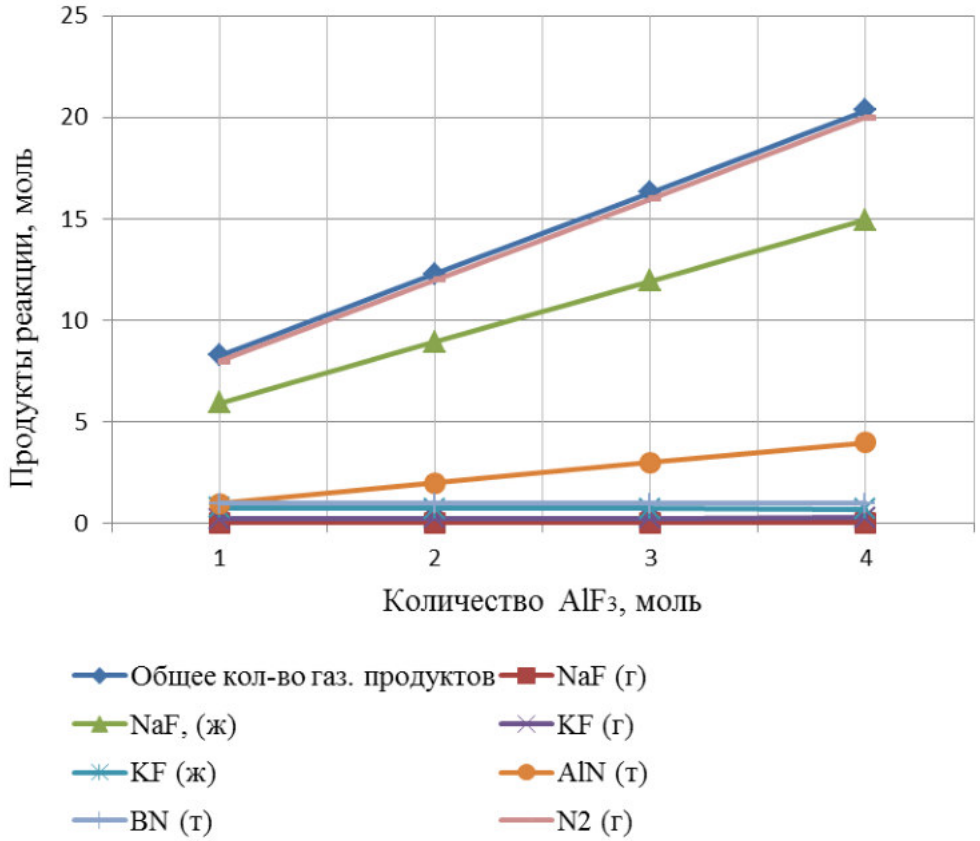


Рисунок П.42.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

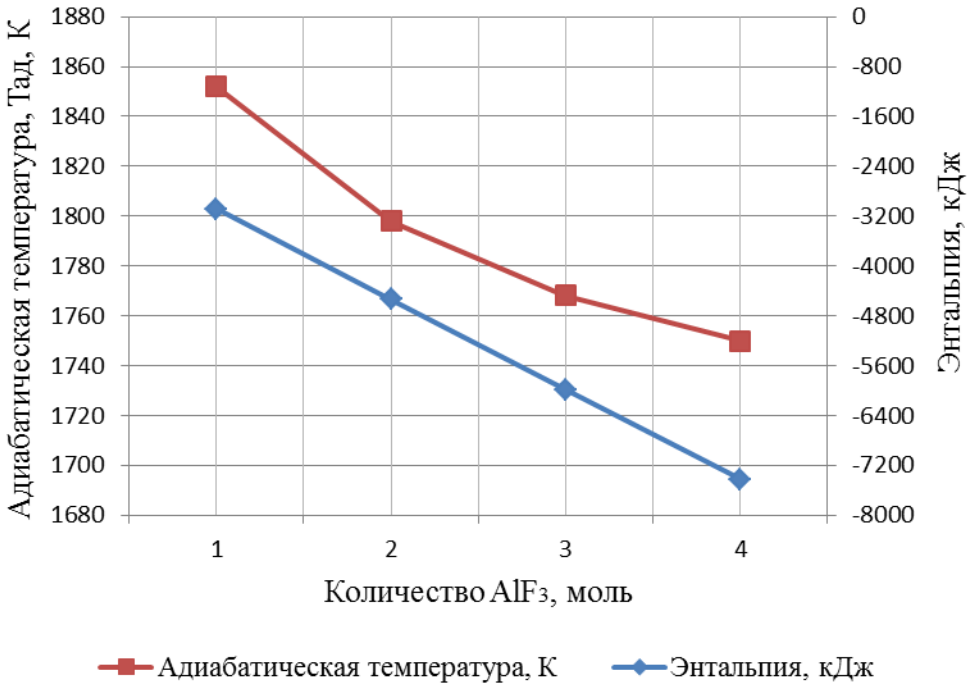


Рисунок П.42.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

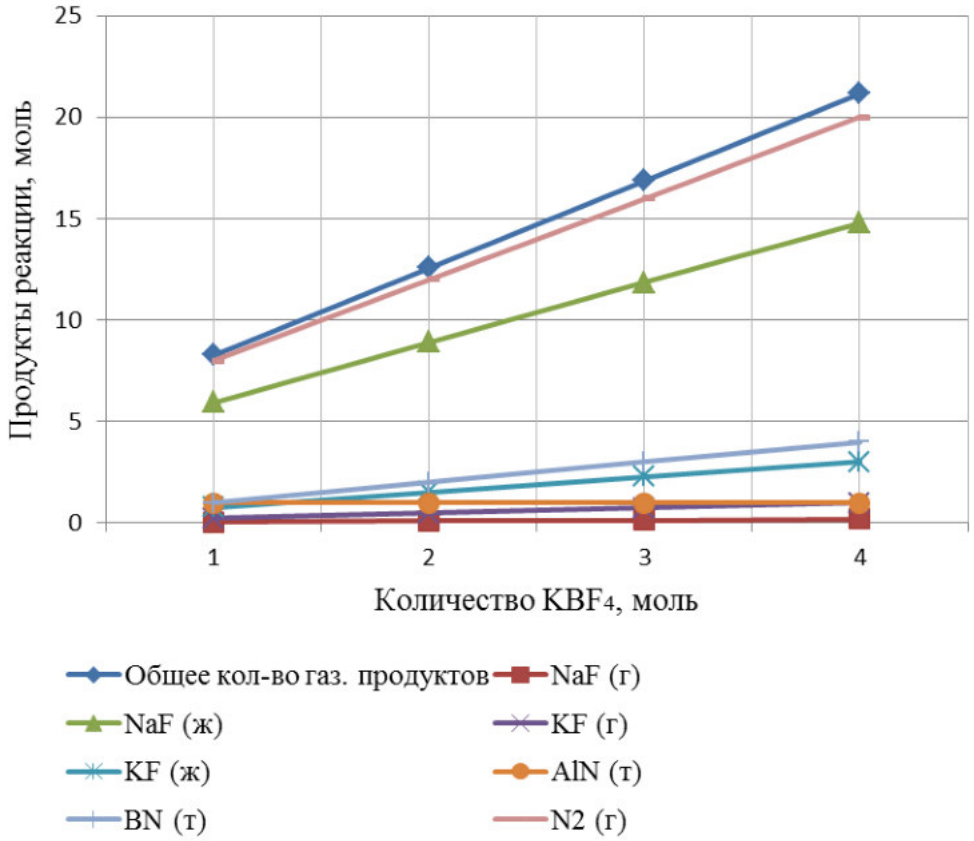


Рисунок П.42.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

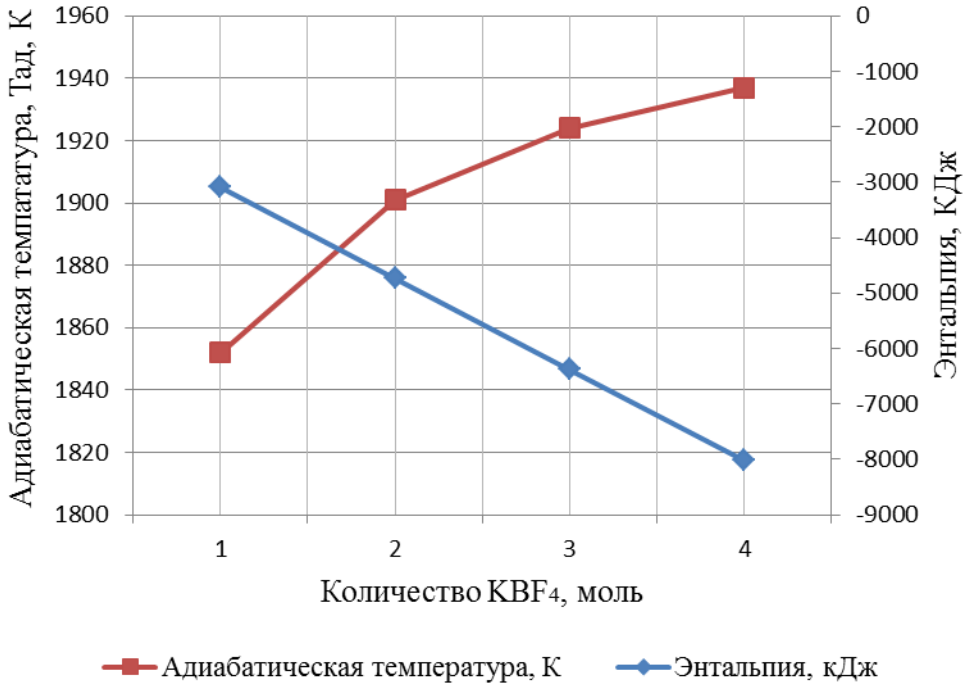


Рисунок П.42.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3$»

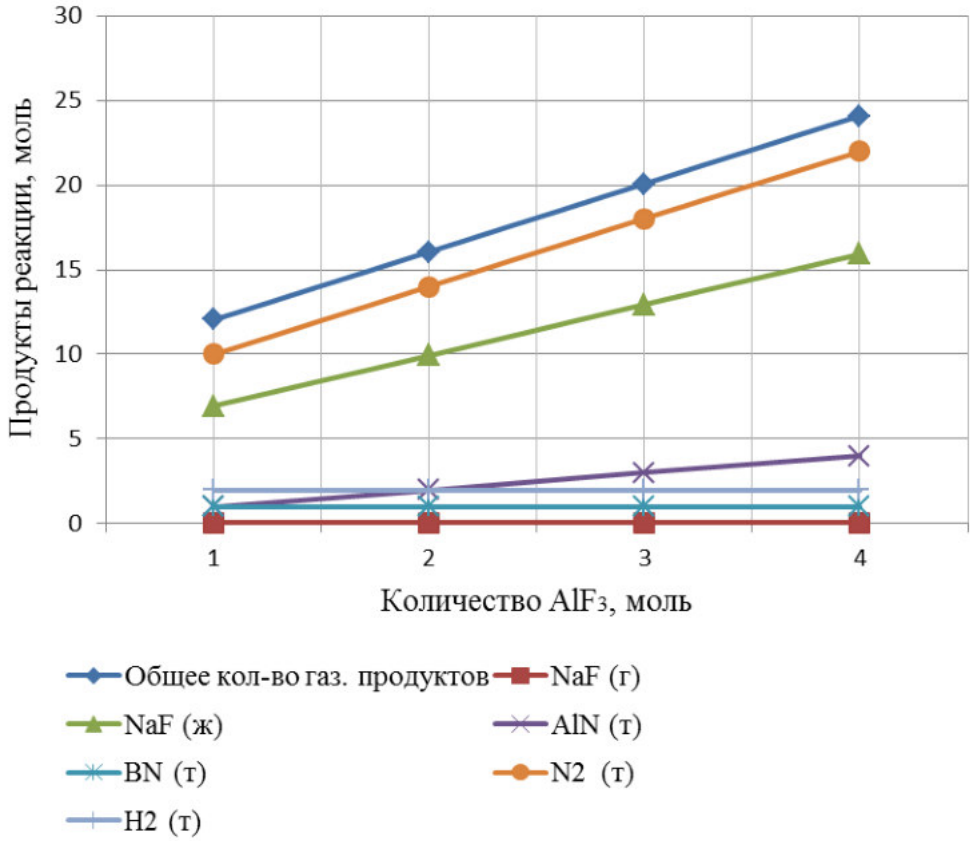


Рисунок П.43.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

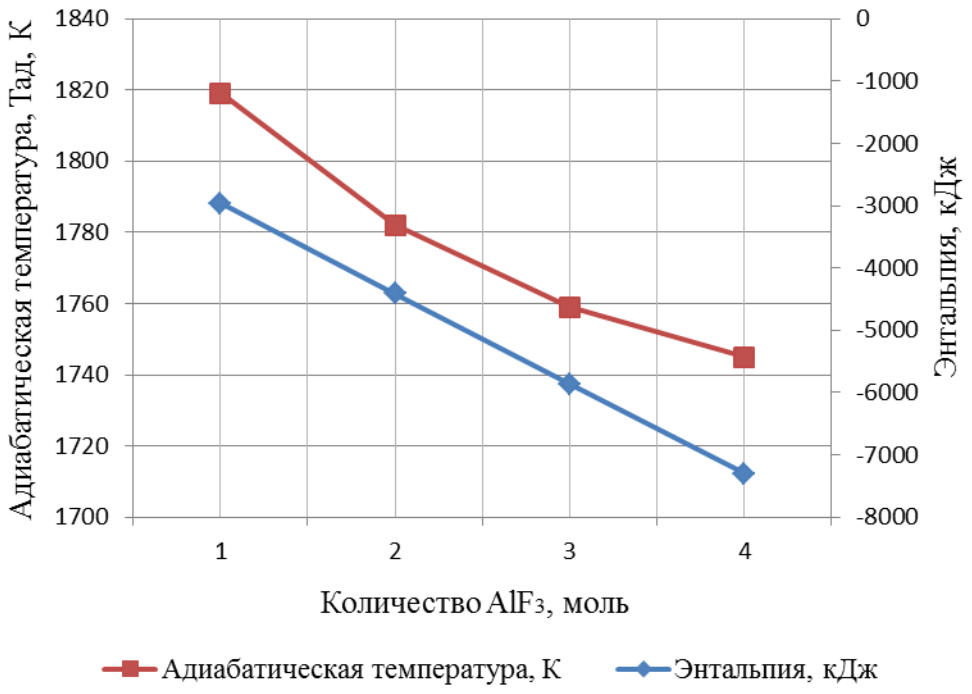


Рисунок П.43.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

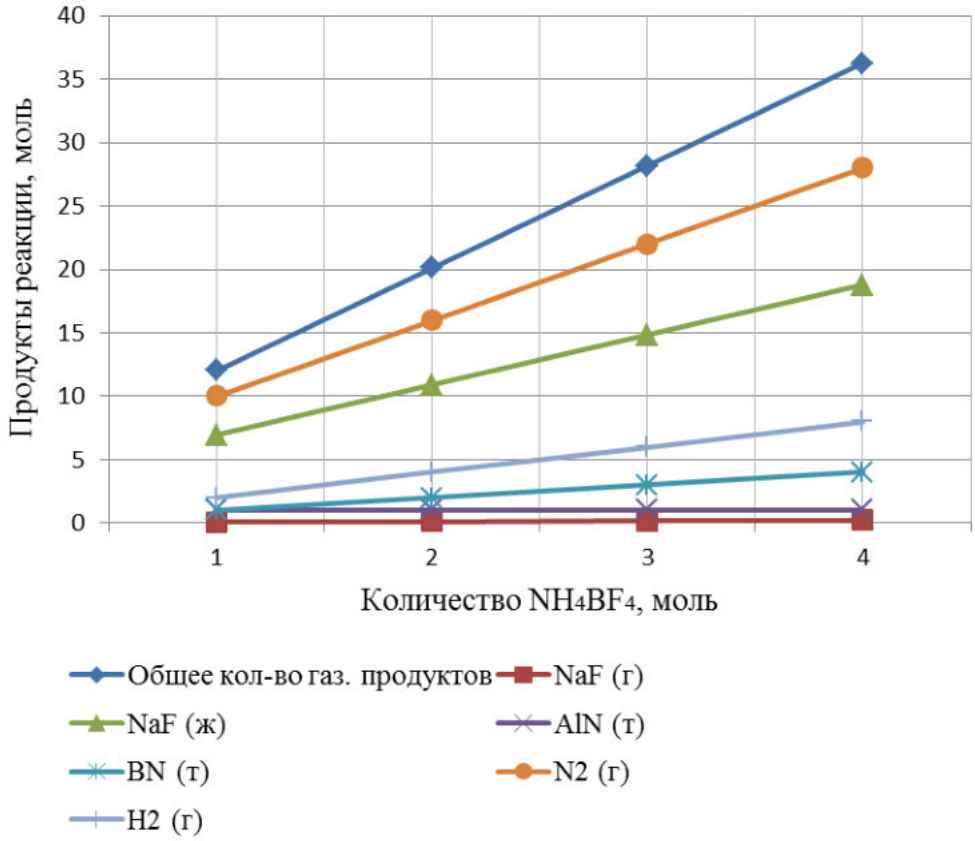


Рисунок П.43.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

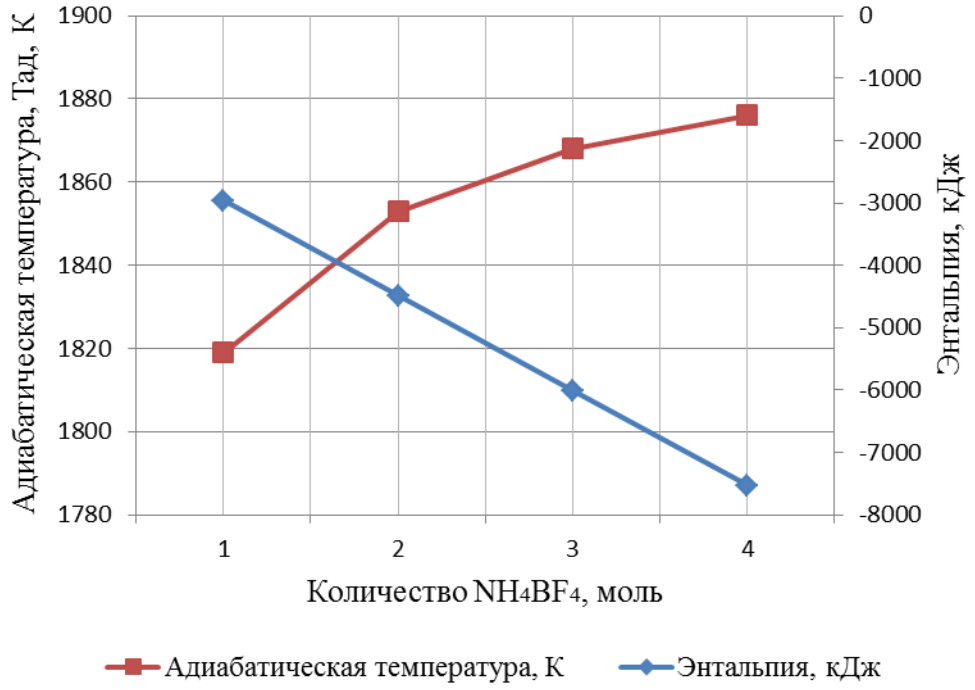


Рисунок П.43.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$»

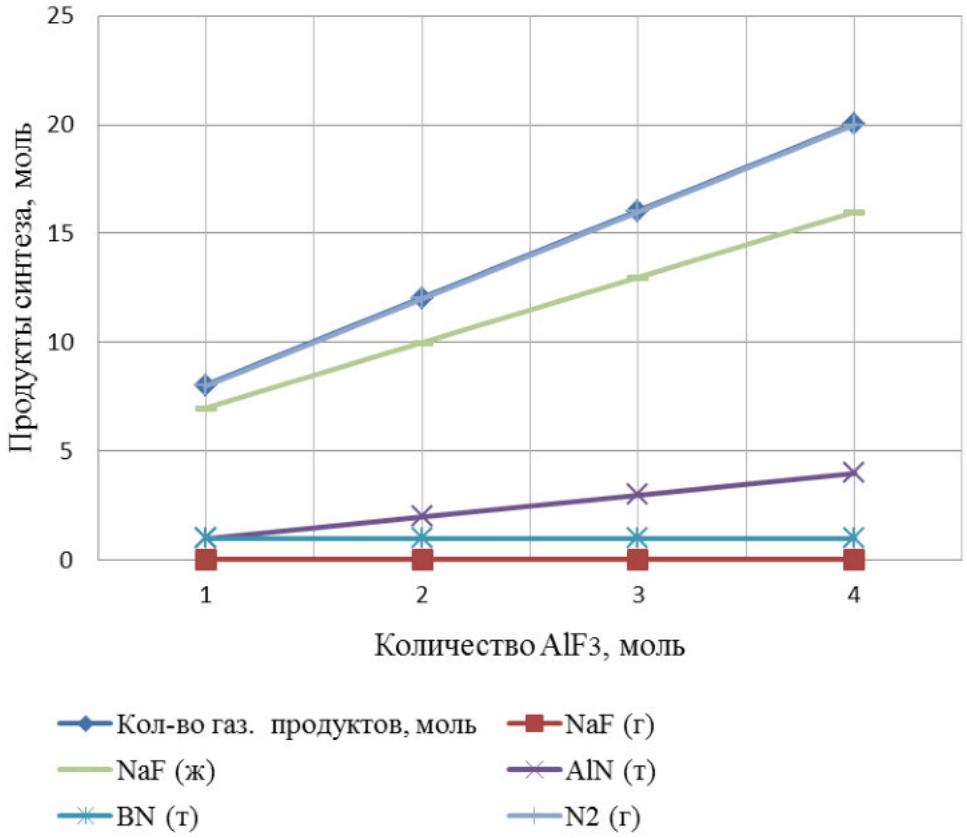


Рисунок П.44.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

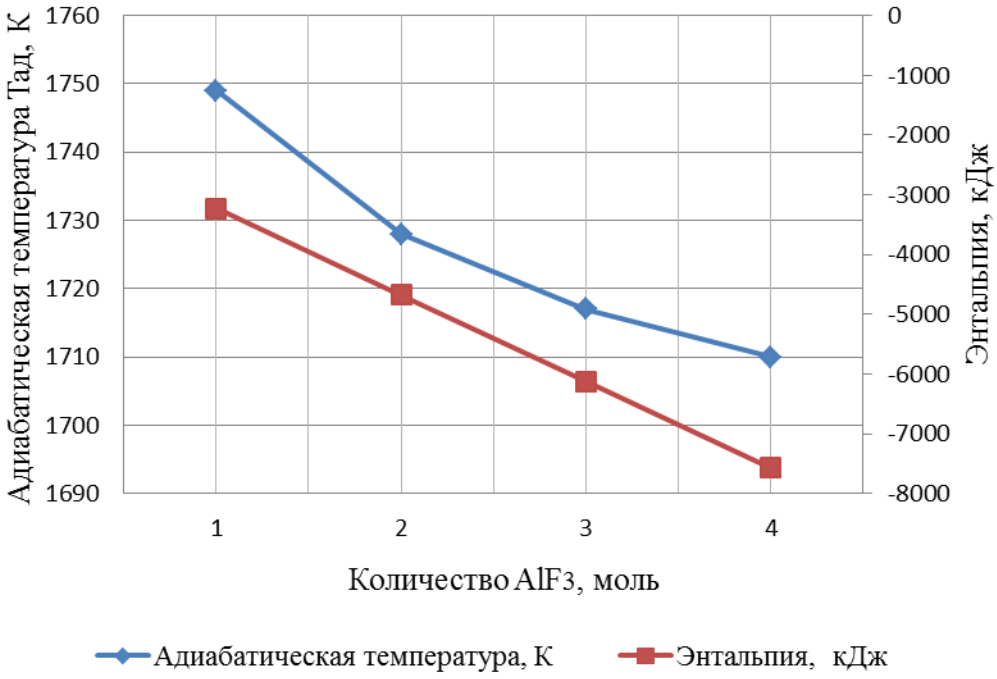


Рисунок П.44.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» от количества AlF_3

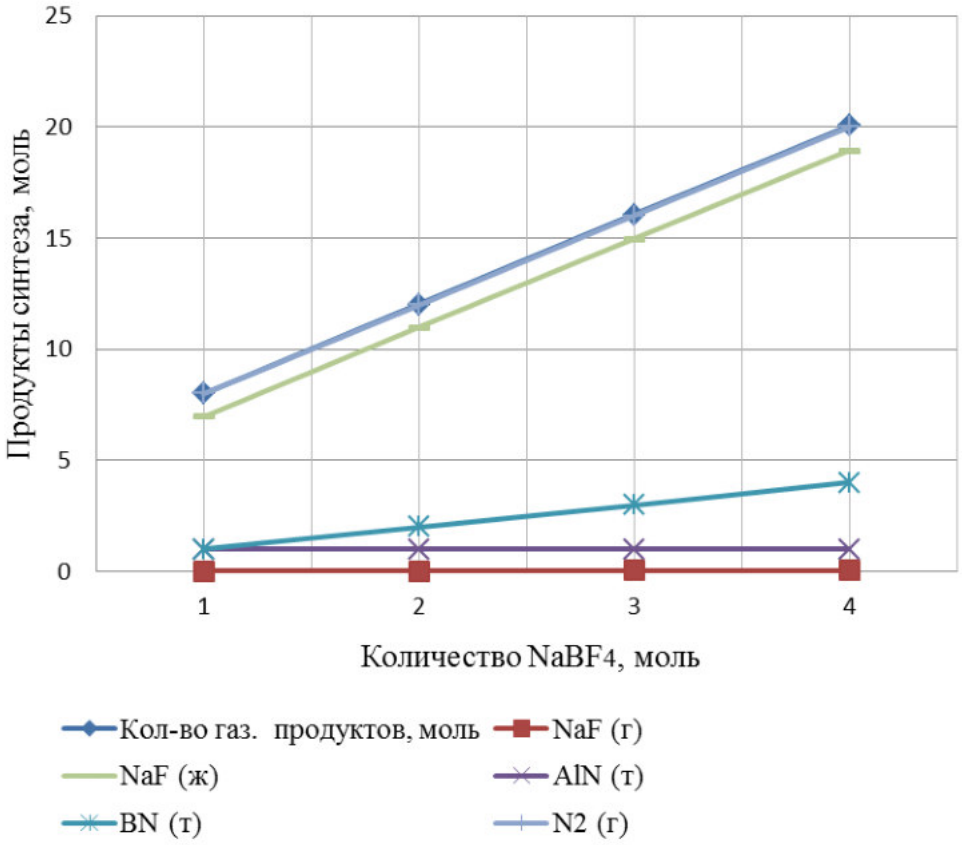


Рисунок П.44.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

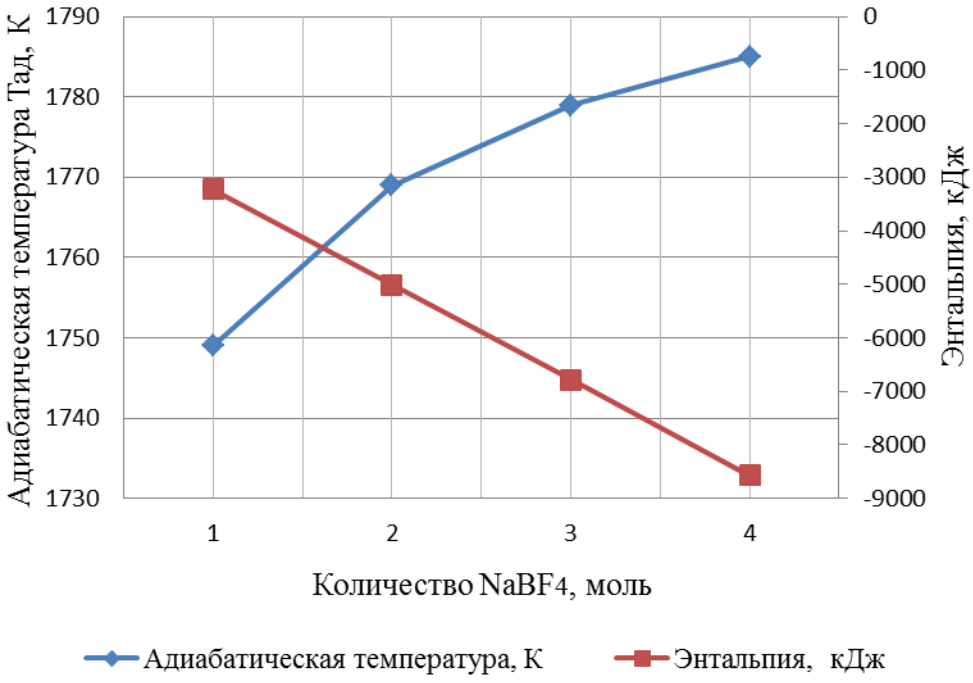


Рисунок П.44.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3»

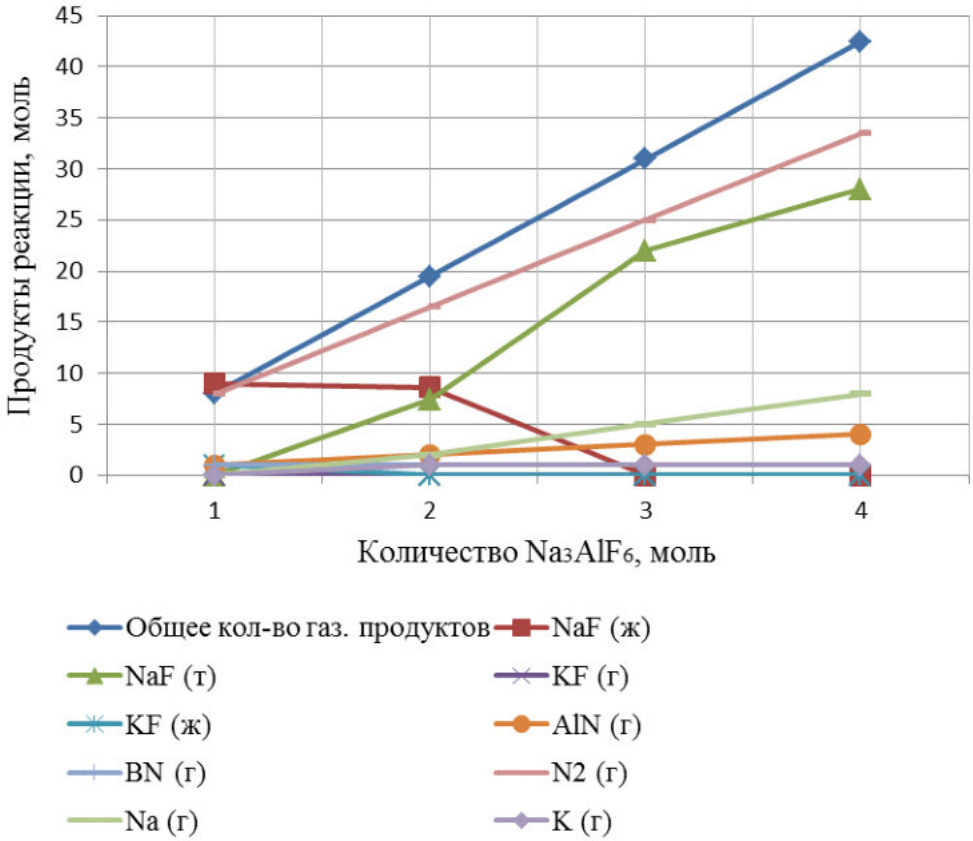


Рисунок П.45.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

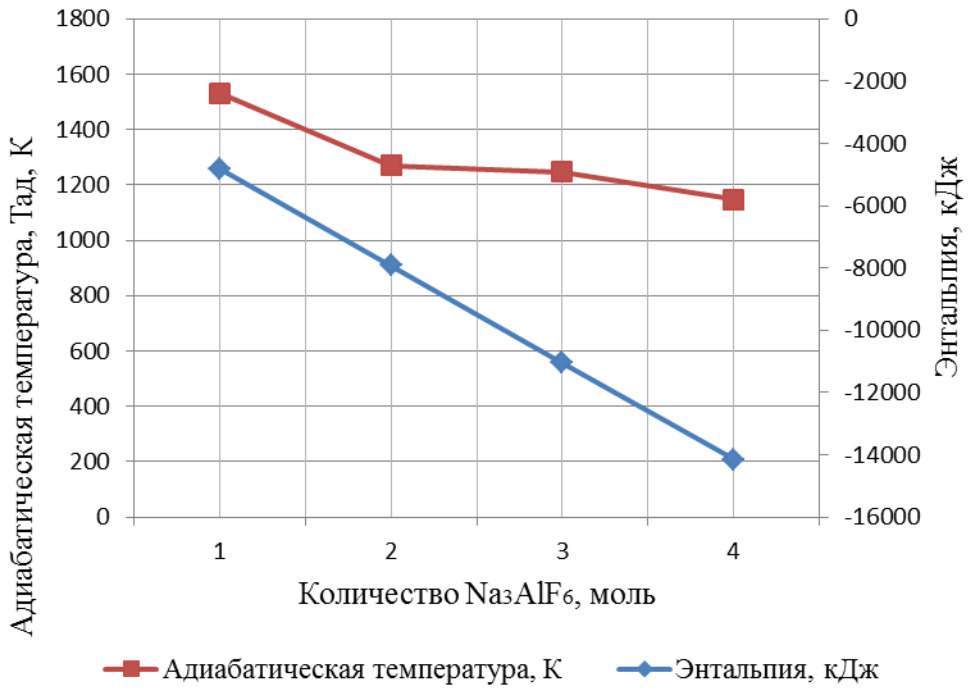


Рисунок П.45.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

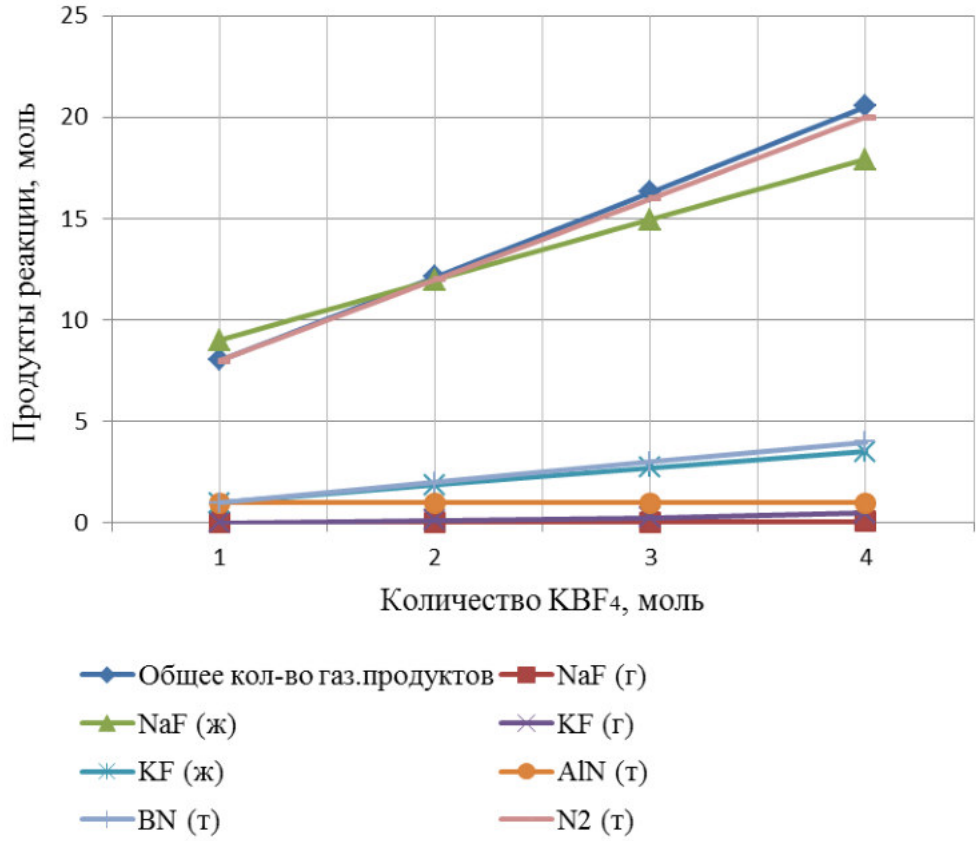


Рисунок П.45.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

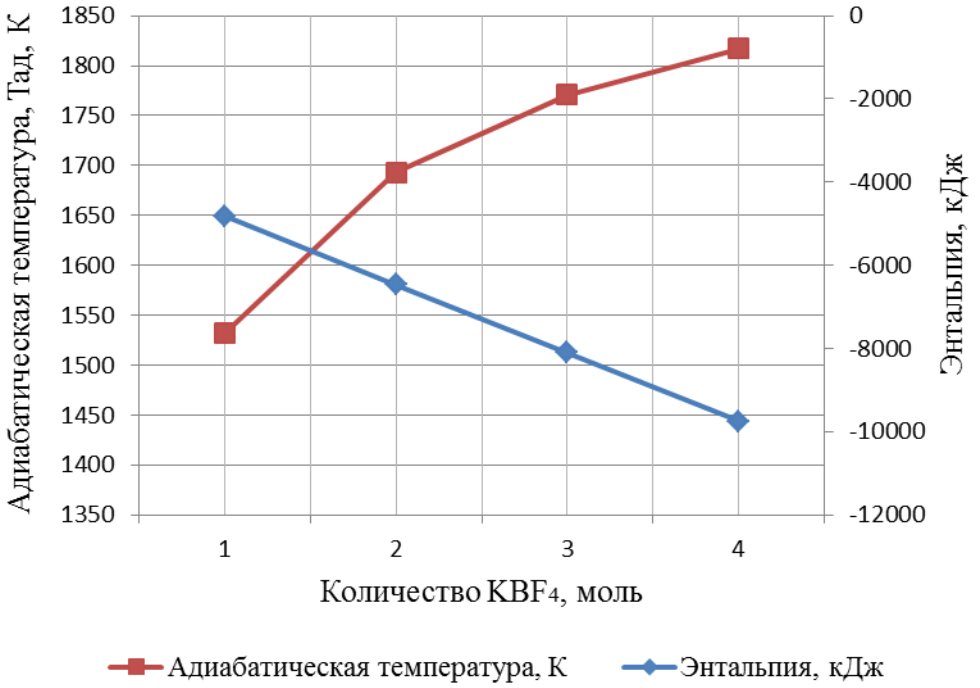


Рисунок П.45.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$»

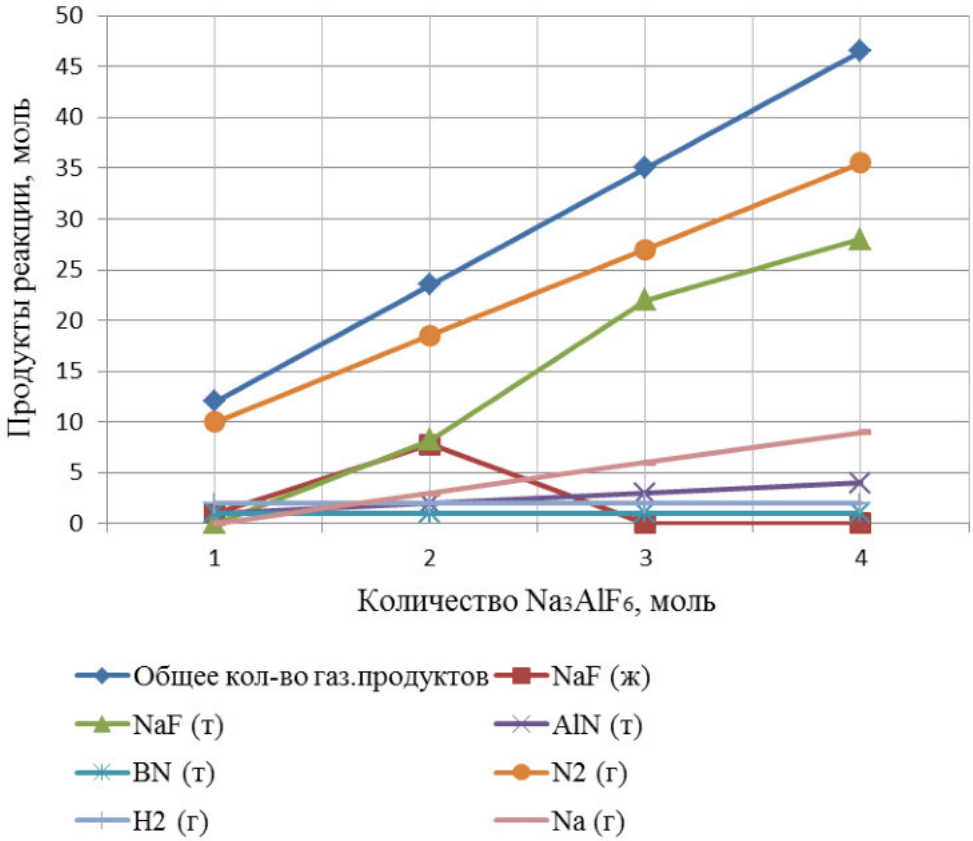


Рисунок П.46.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

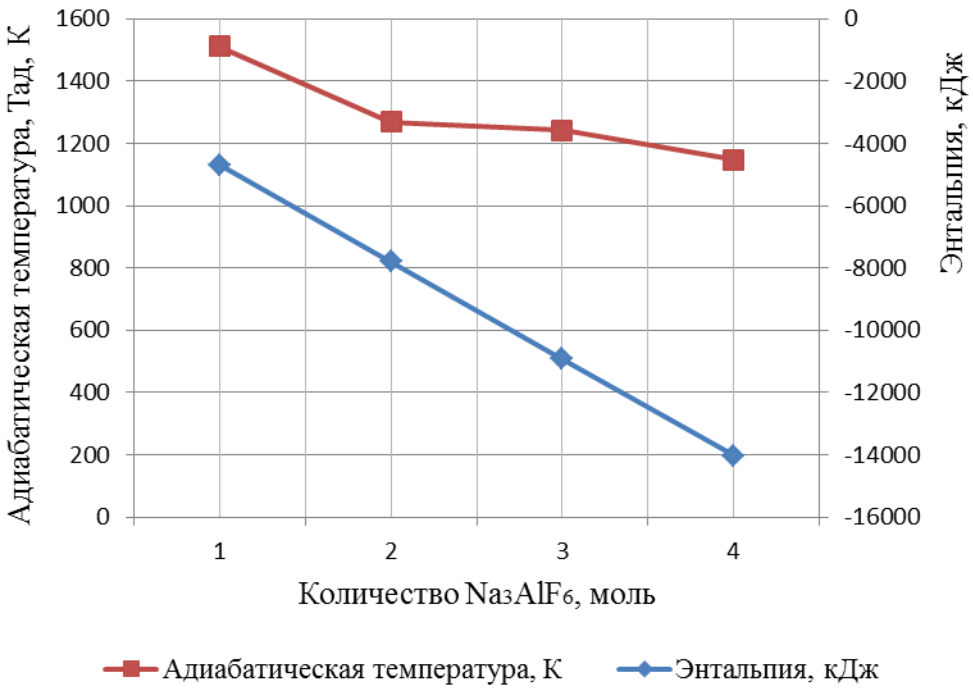


Рисунок П.46.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

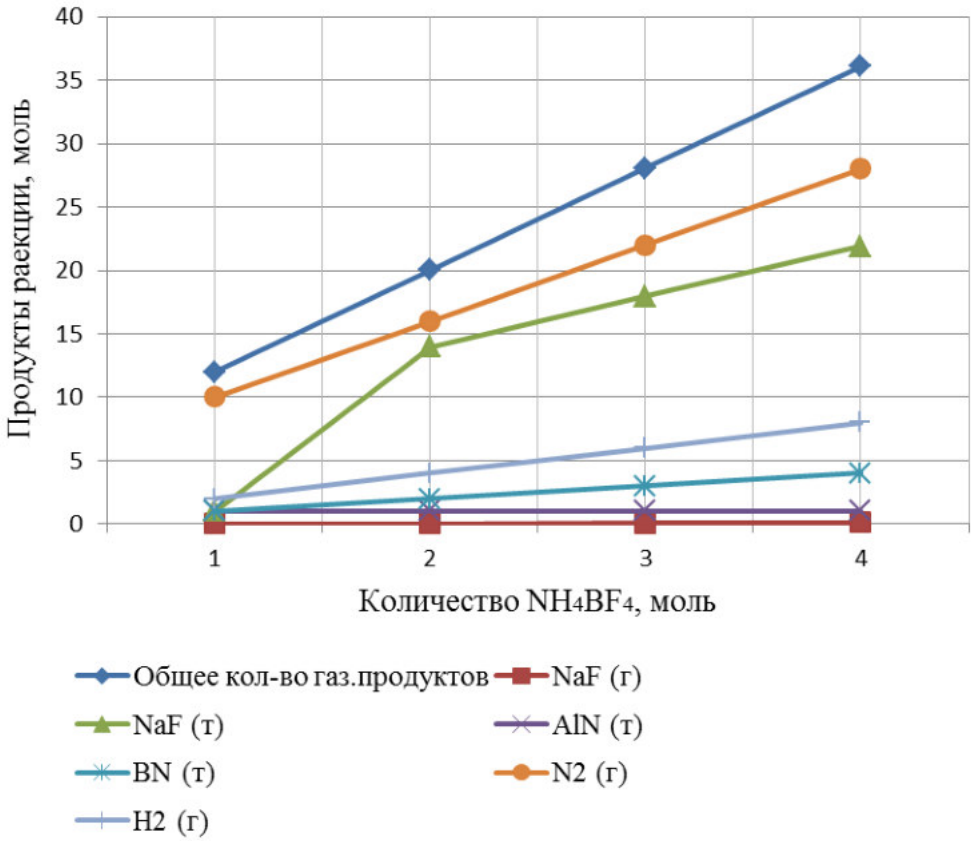


Рисунок П.46.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

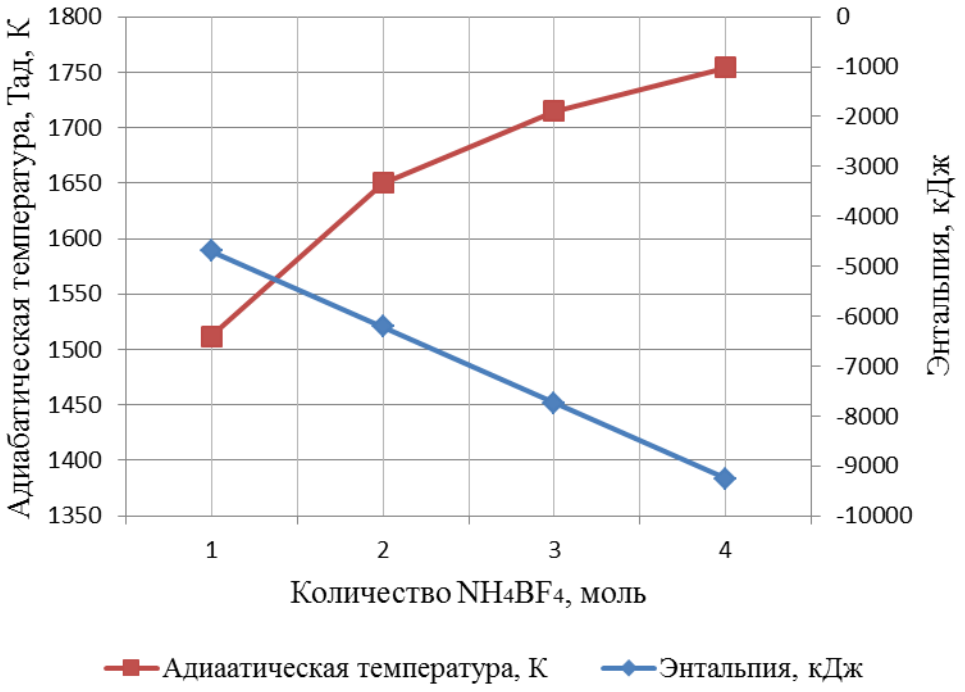


Рисунок П.46.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3»

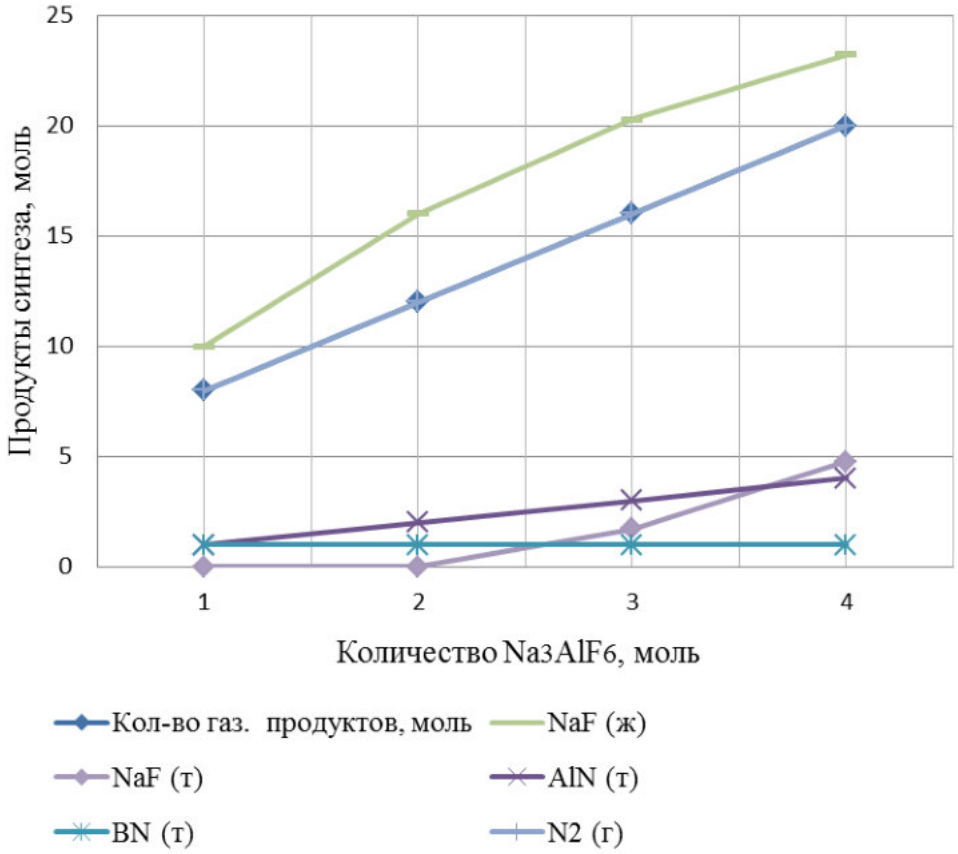


Рисунок П.47.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

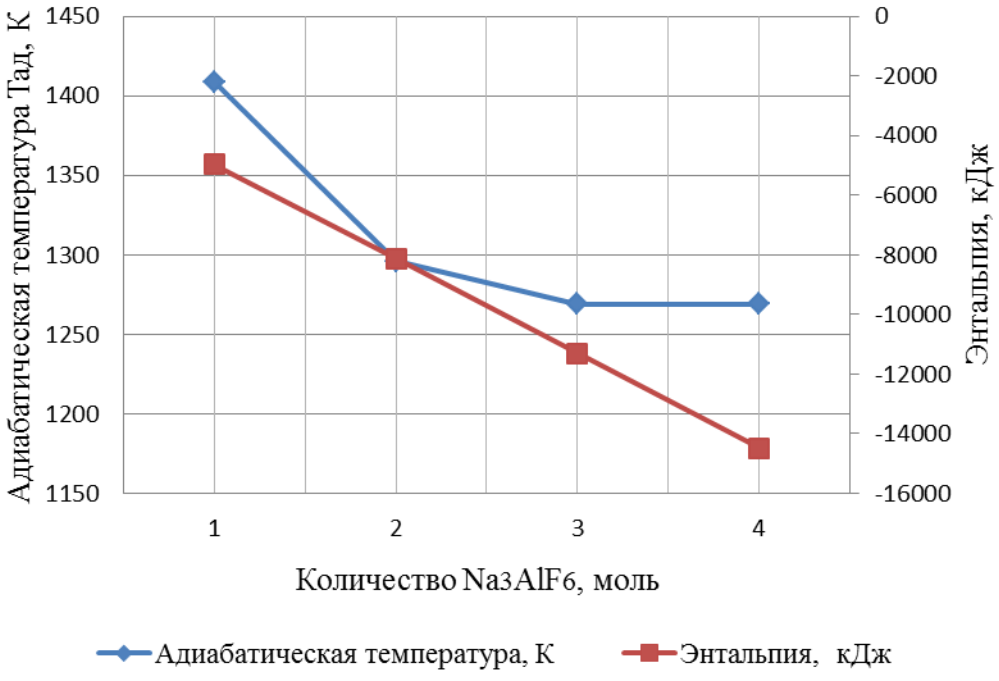


Рисунок П.47.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

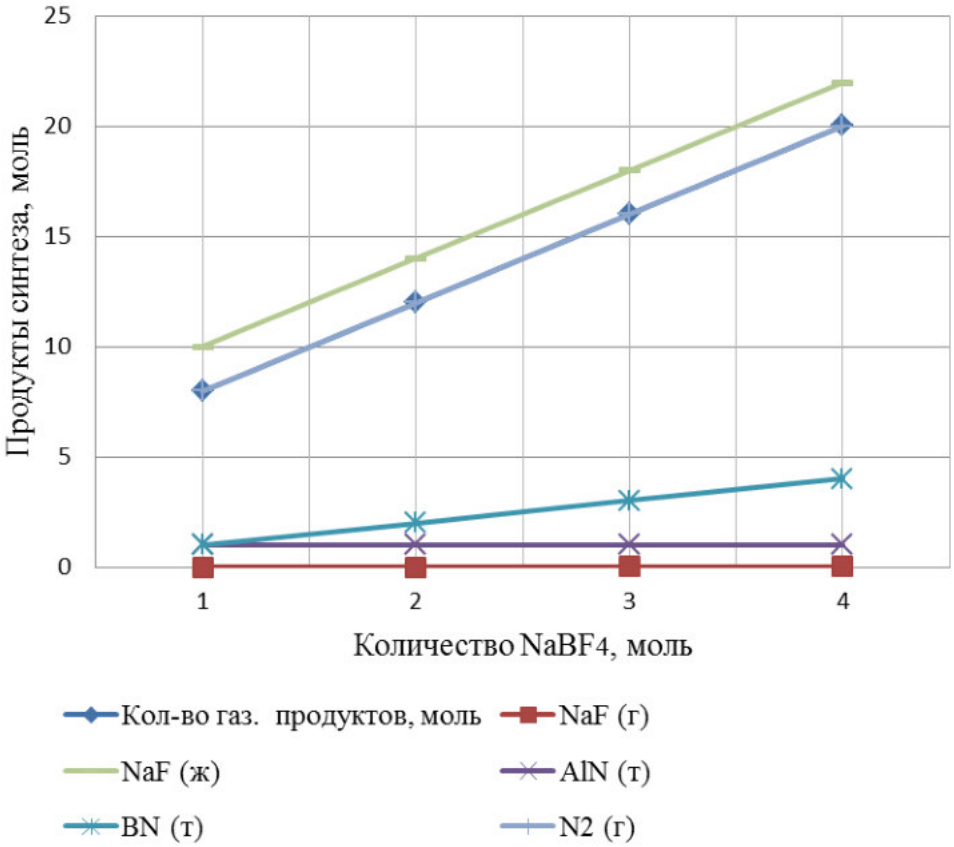


Рисунок П.47.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

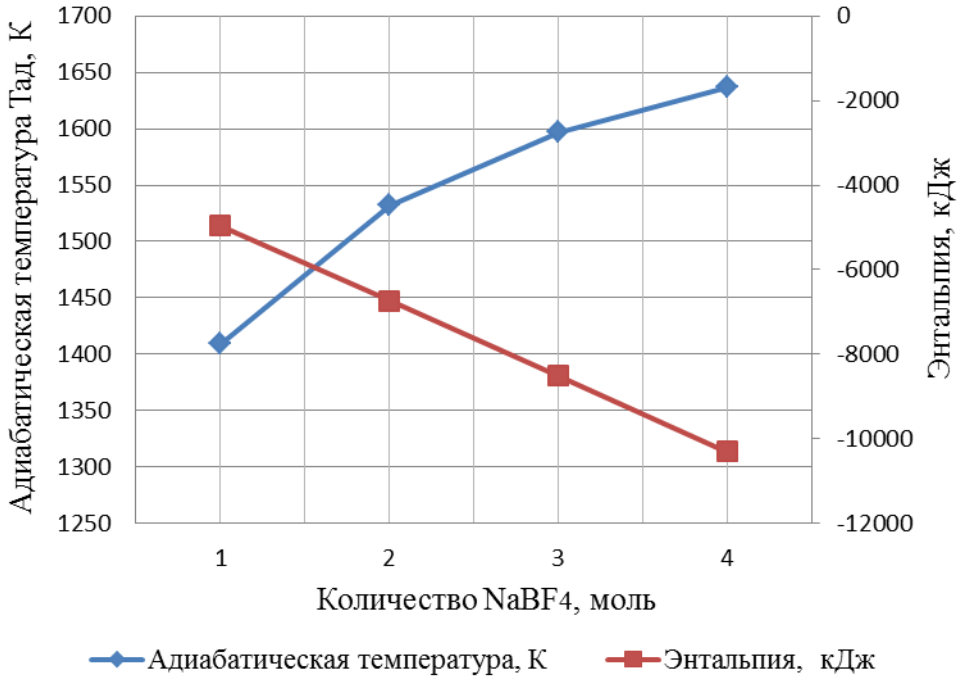


Рисунок П.47.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$»

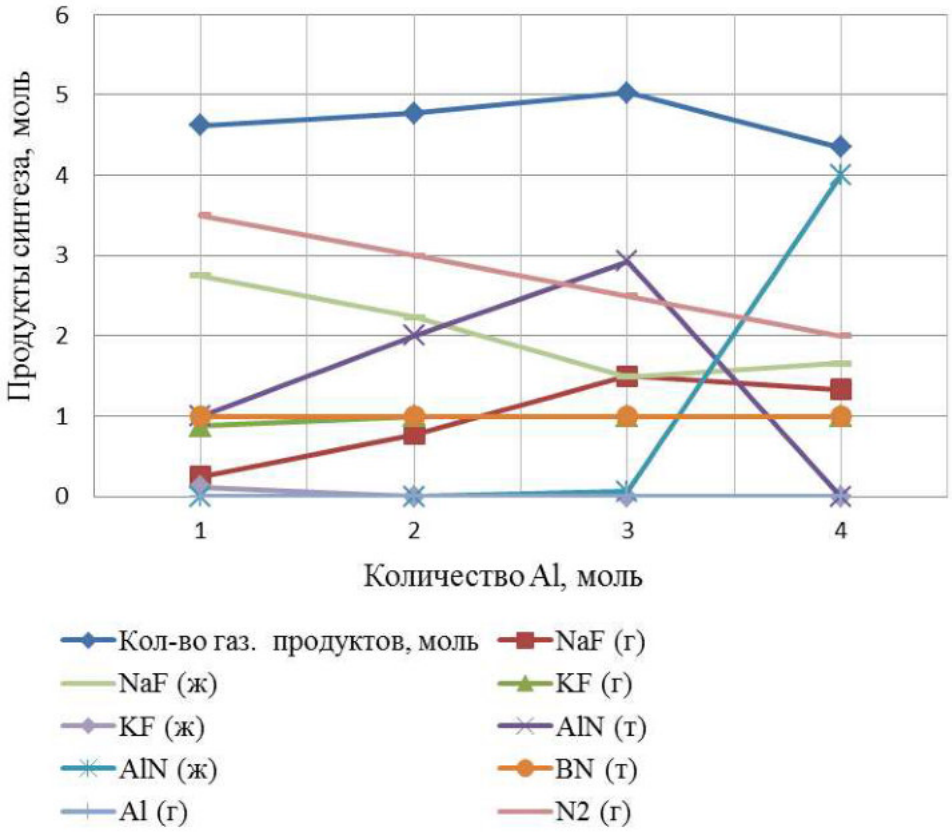


Рисунок П.48.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» от количества Al

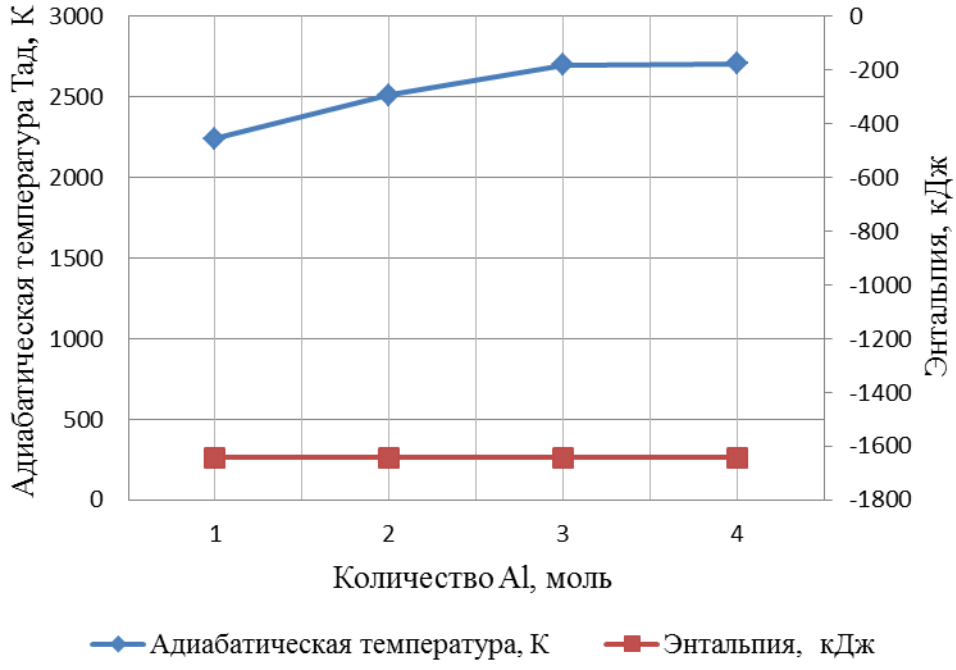


Рисунок П.48.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» от количества Al

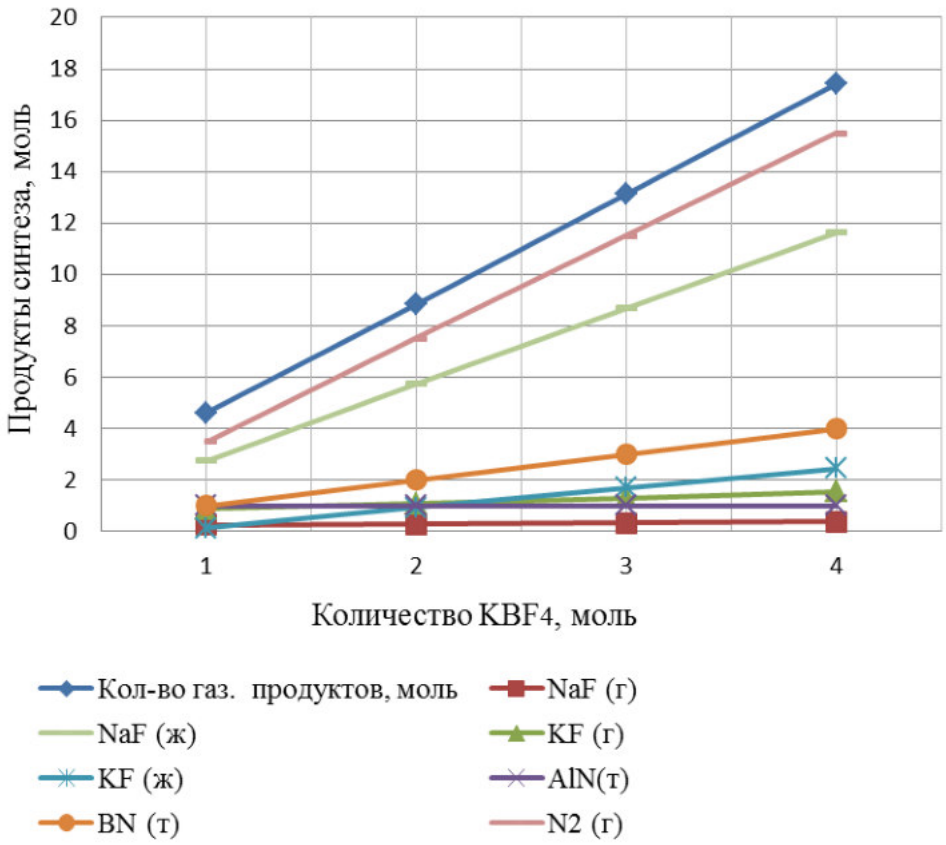


Рисунок П.48.3. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAl+yKBF_4+zNaN_3$» от количества KBF_4

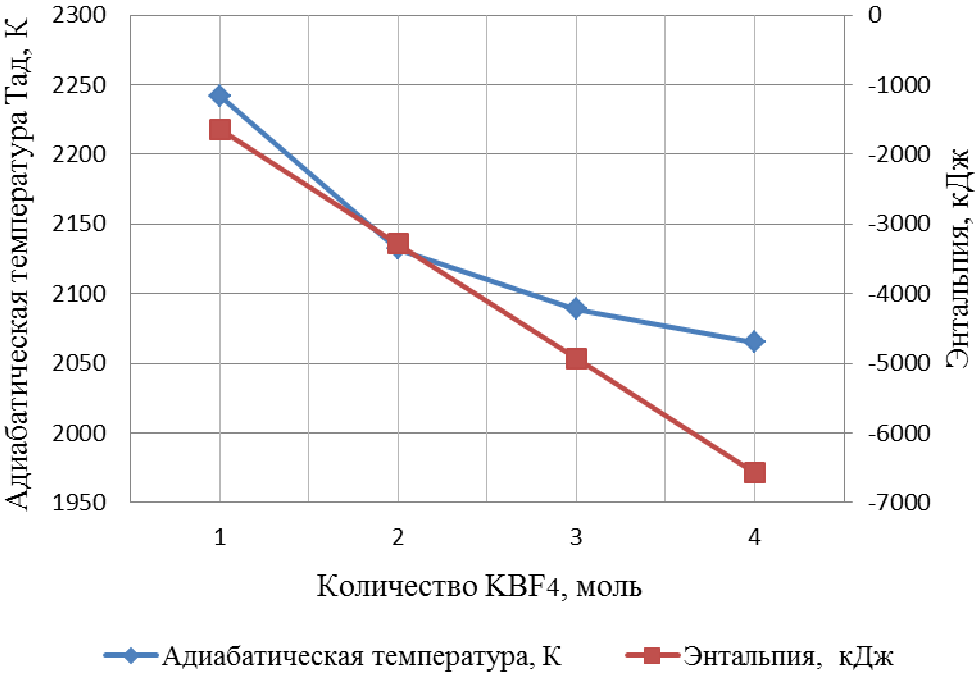


Рисунок П.48.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAl+yKBF_4+zNaN_3$» от количества KBF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3$»

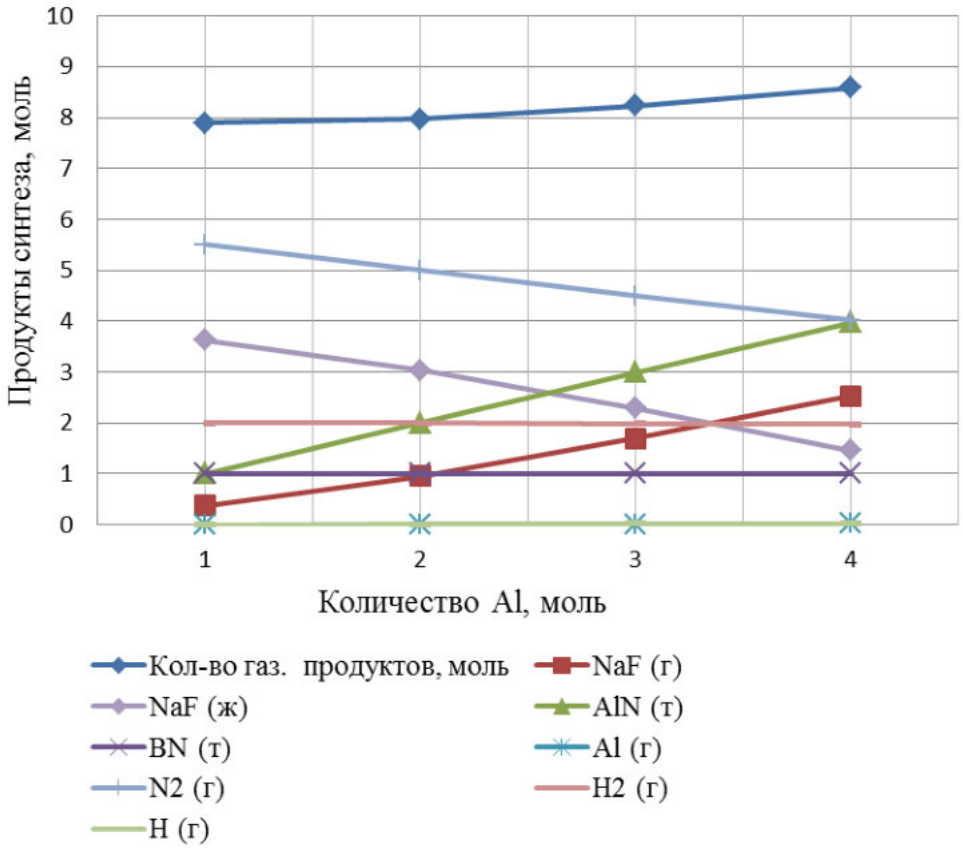


Рисунок П.49.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества Al

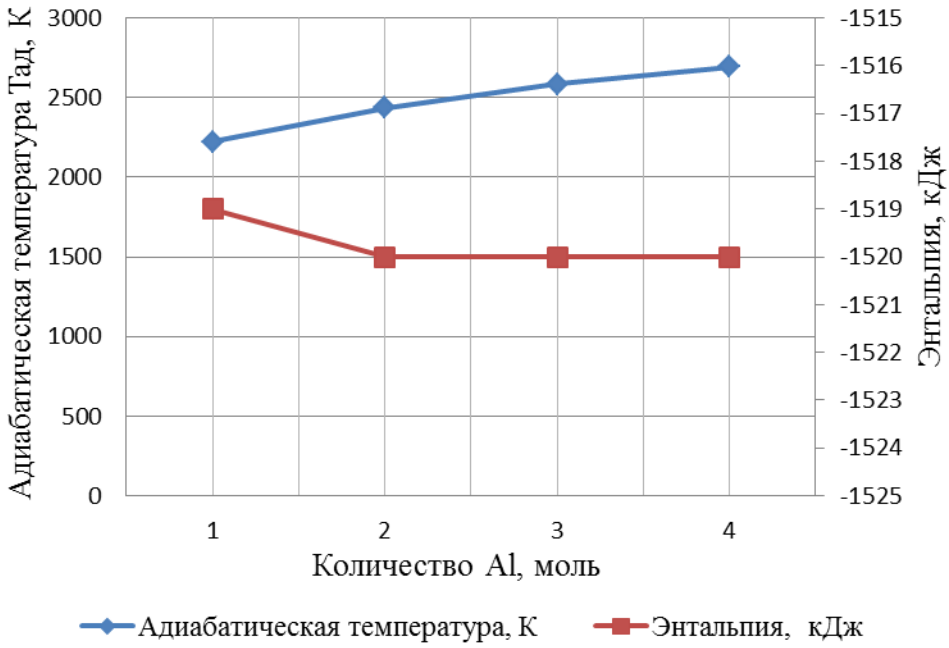


Рисунок П.49.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3$» от количества Al

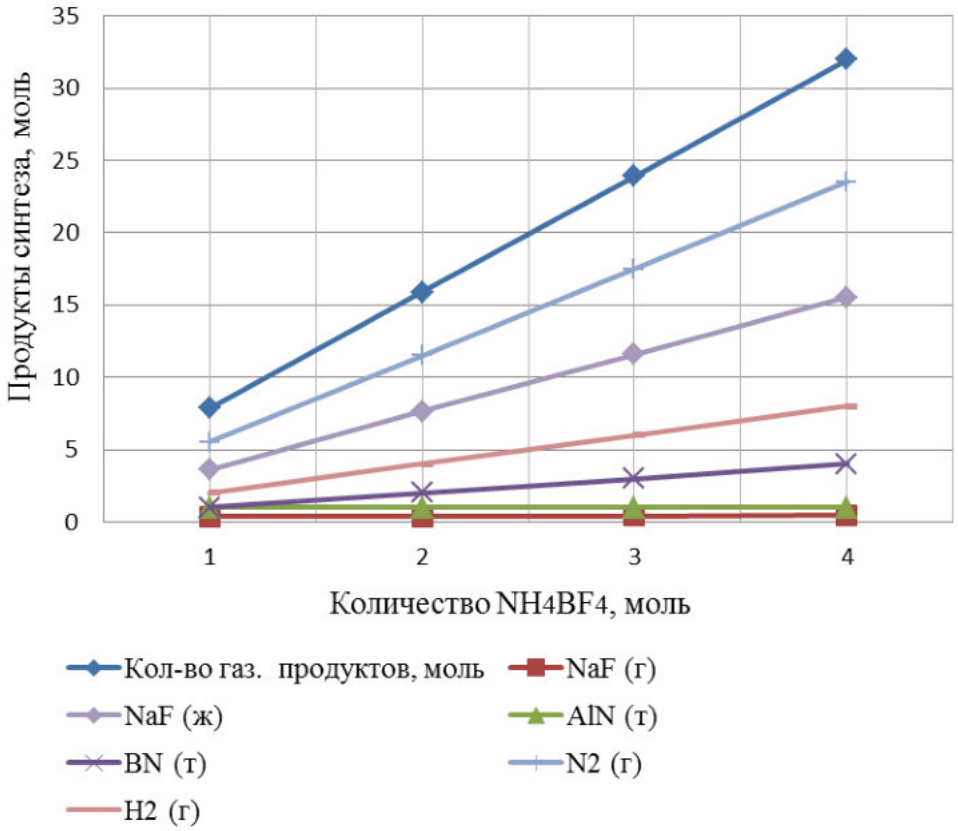


Рисунок П.49.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

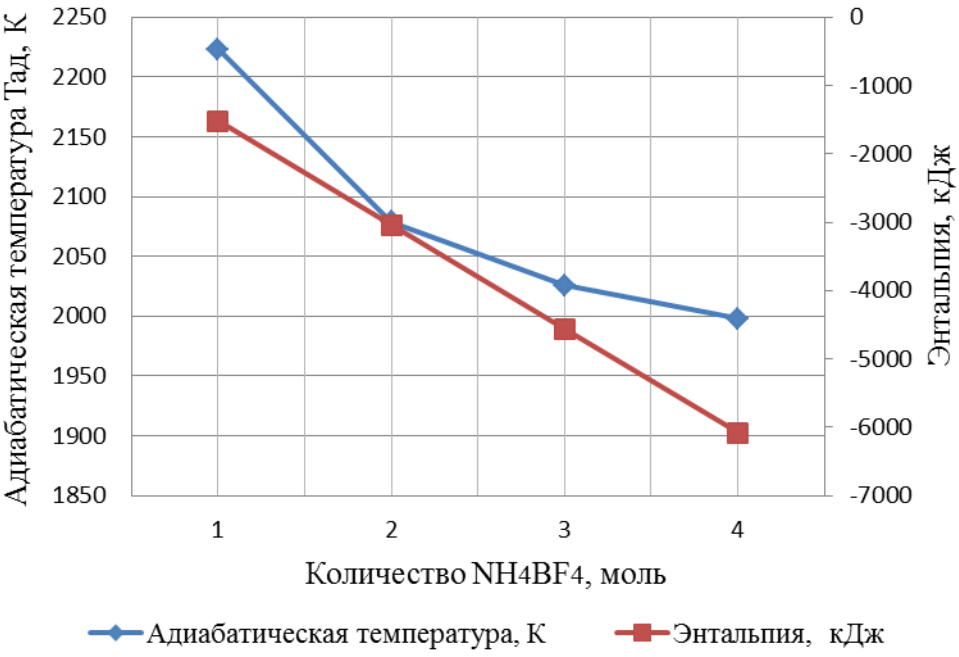


Рисунок П.49.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$»

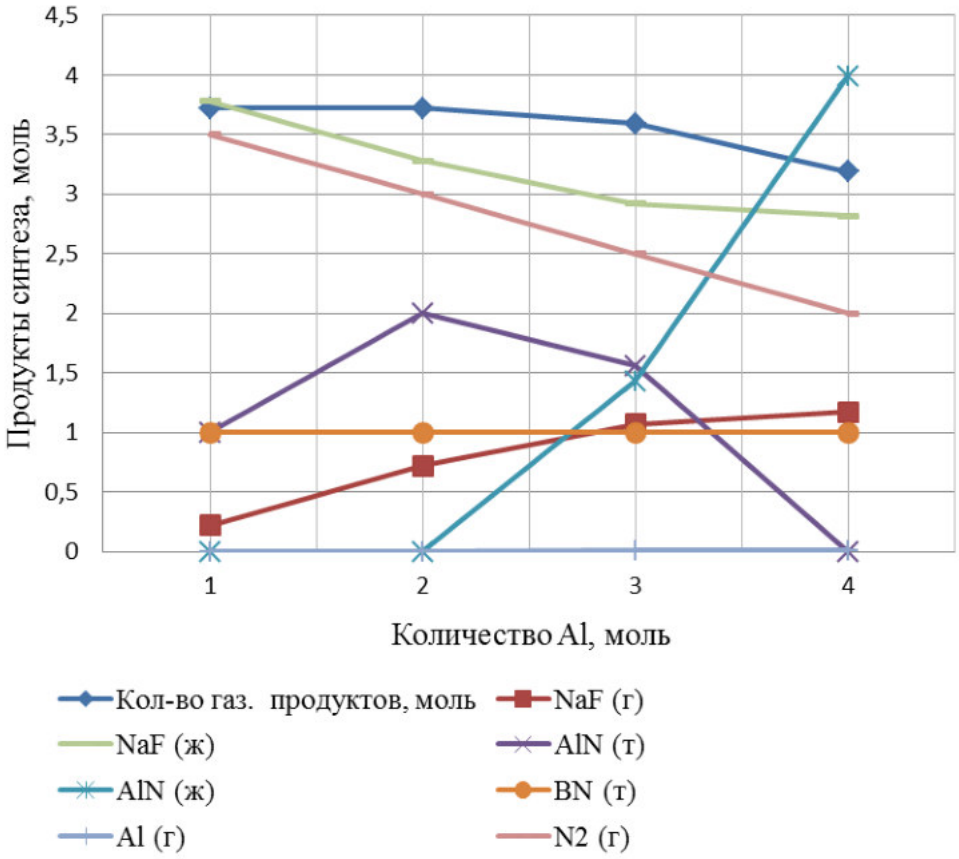


Рисунок П.50.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» от количества Al

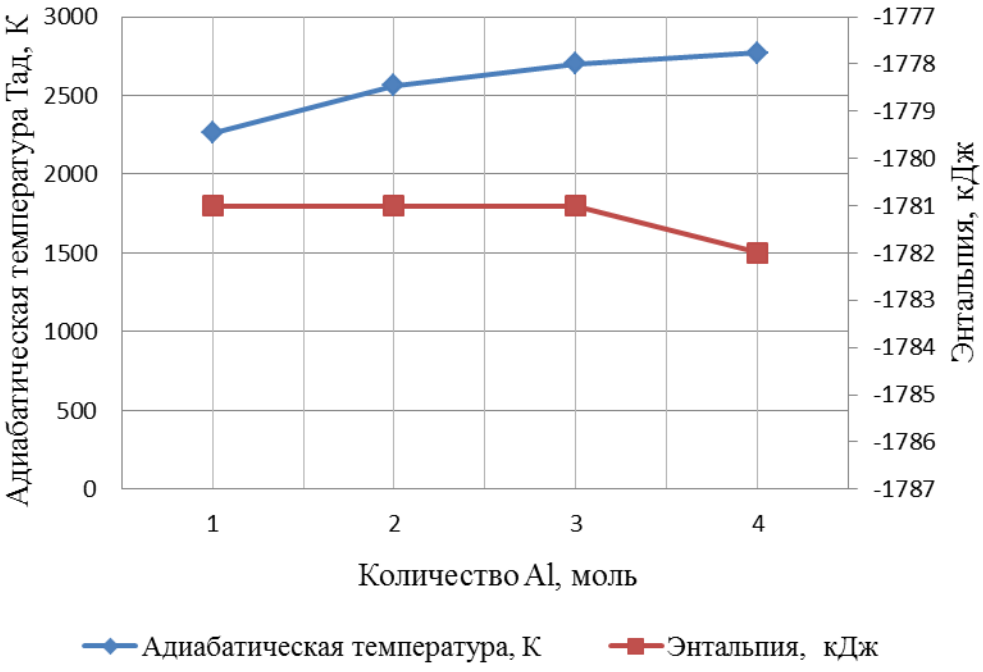


Рисунок П.50.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» от количества Al

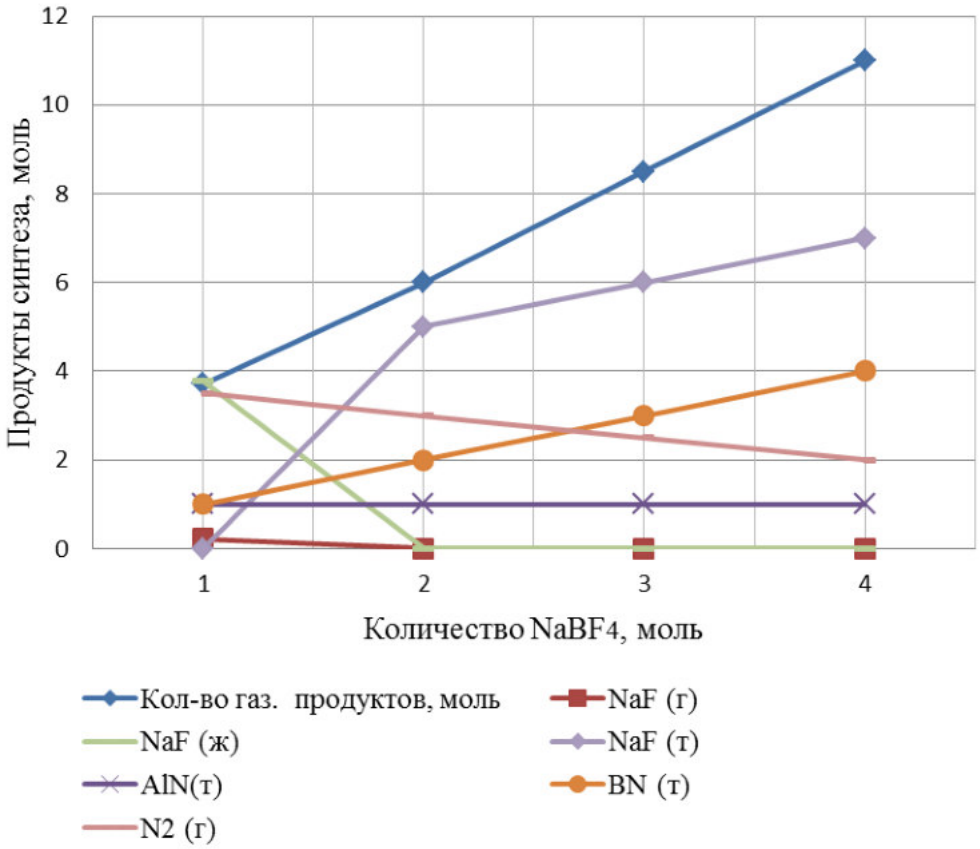


Рисунок П.50.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» от количества NaBF$_4$

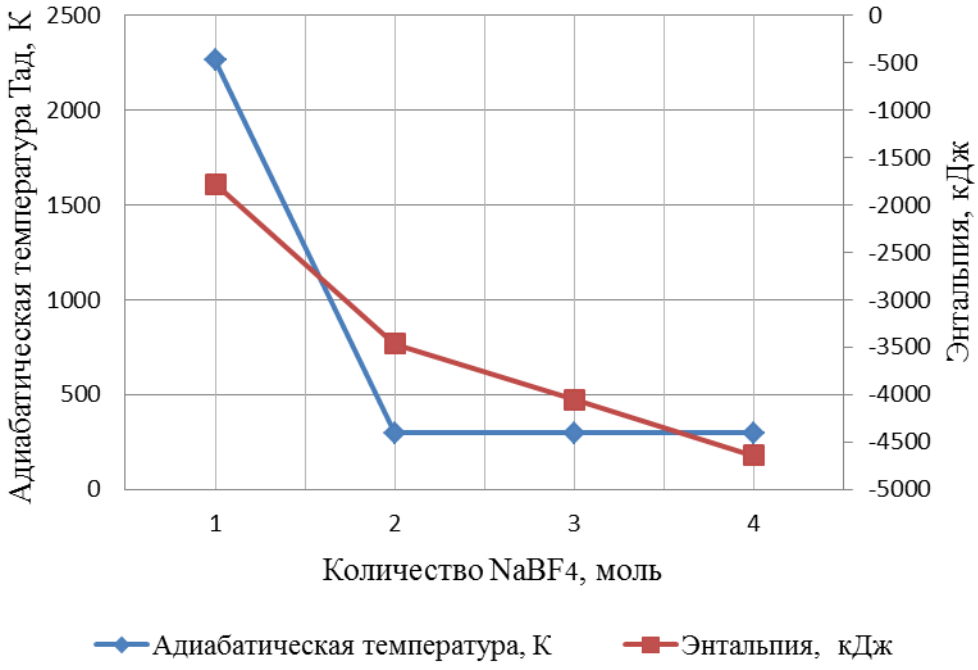


Рисунок П.50.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$» от количества NaBF$_4$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yB+zNaN_3$»

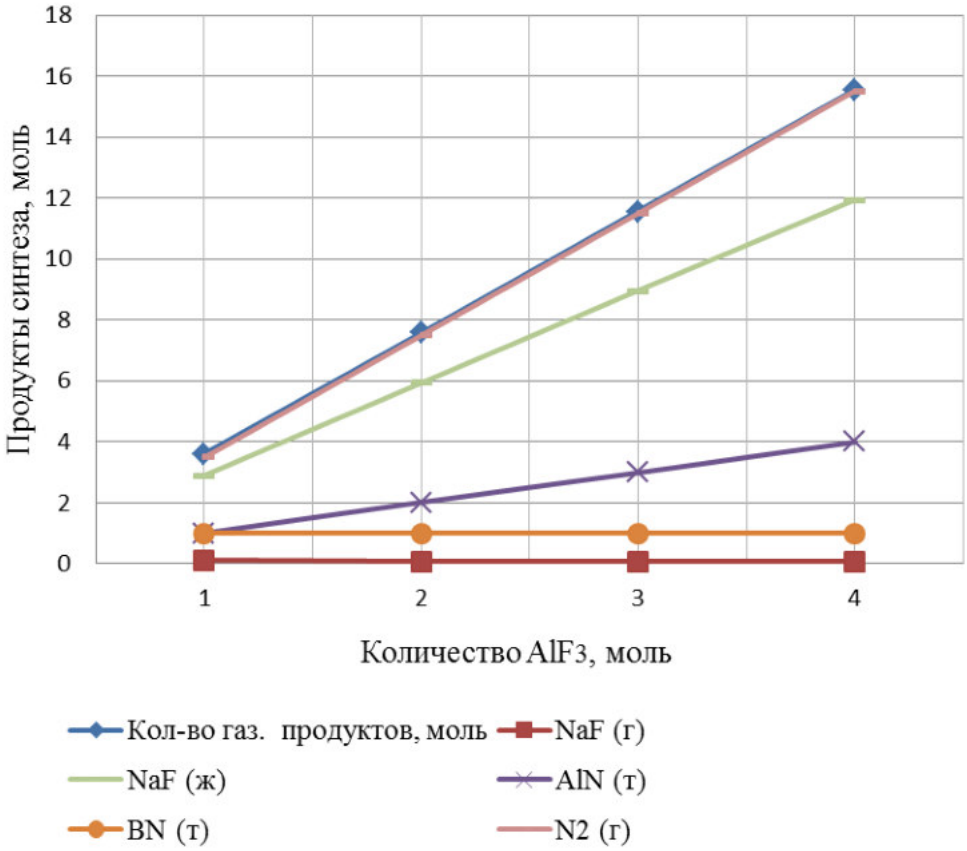


Рисунок П.51.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yB+zNaN_3$» от количества AlF_3

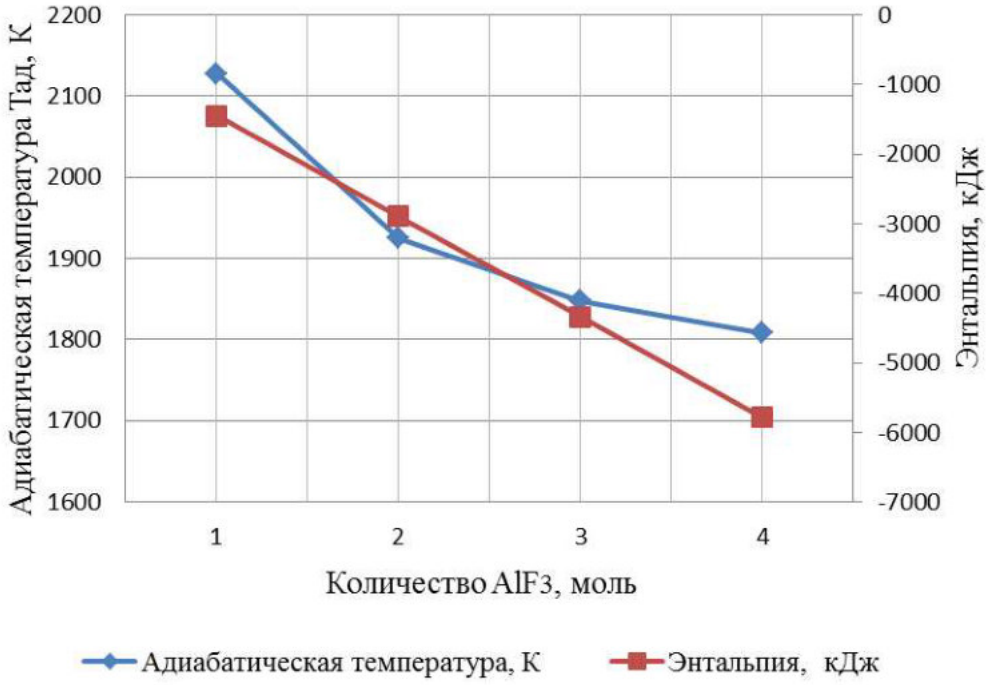


Рисунок П.51.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yB+zNaN_3$» от количества AlF_3

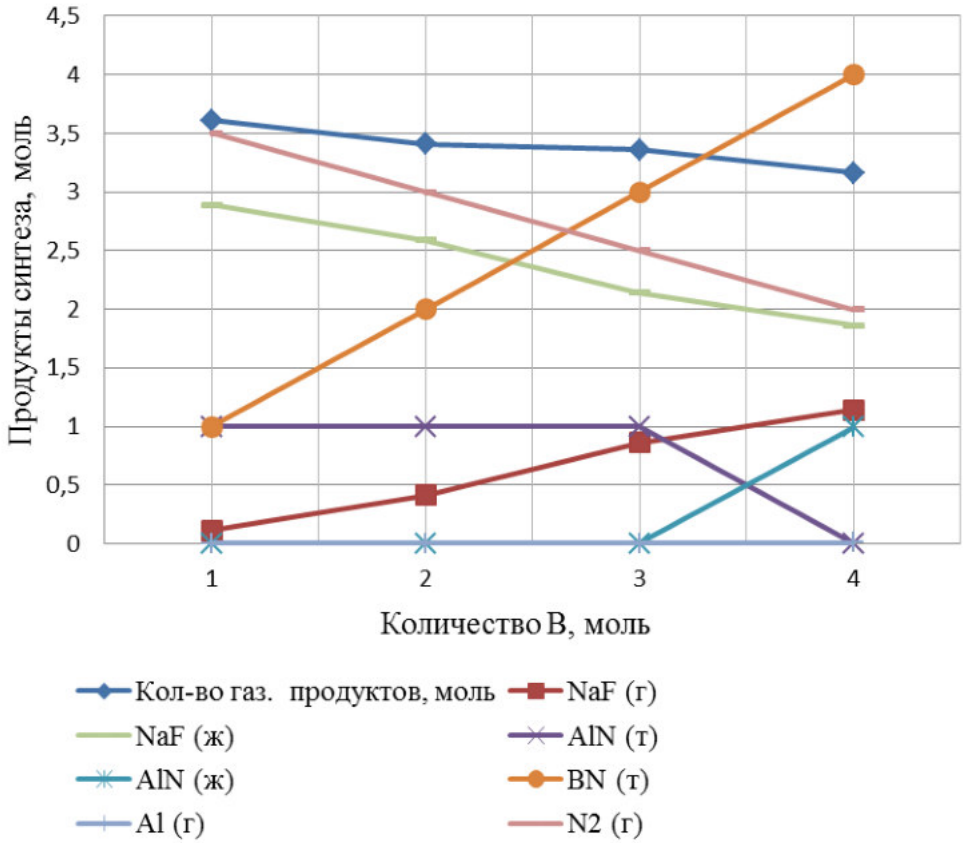


Рисунок П.51.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества B

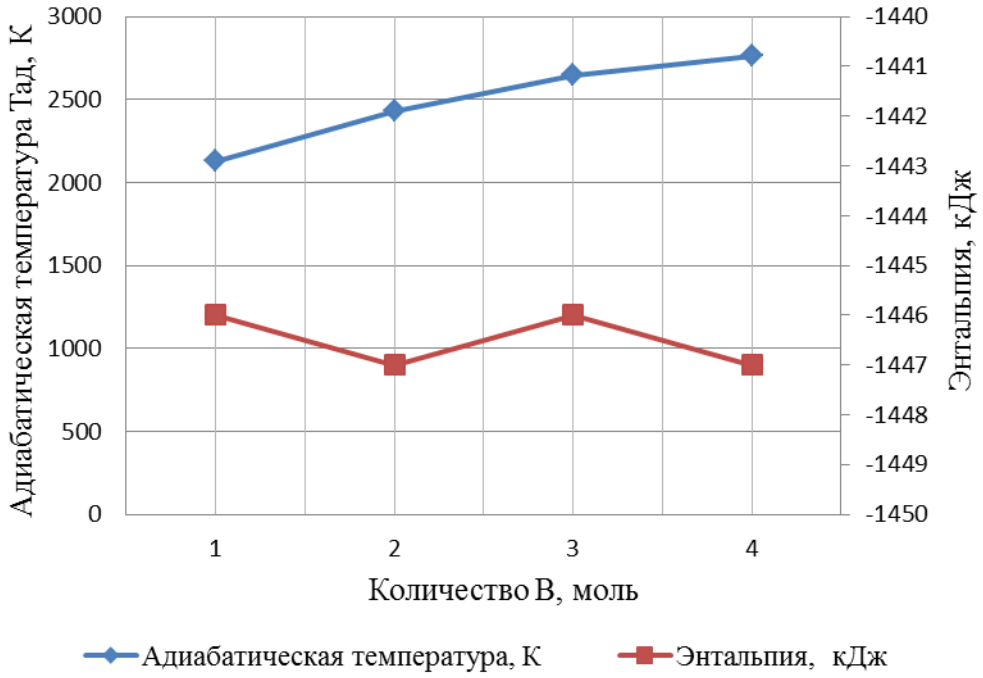


Рисунок П.51.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества B

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3$»

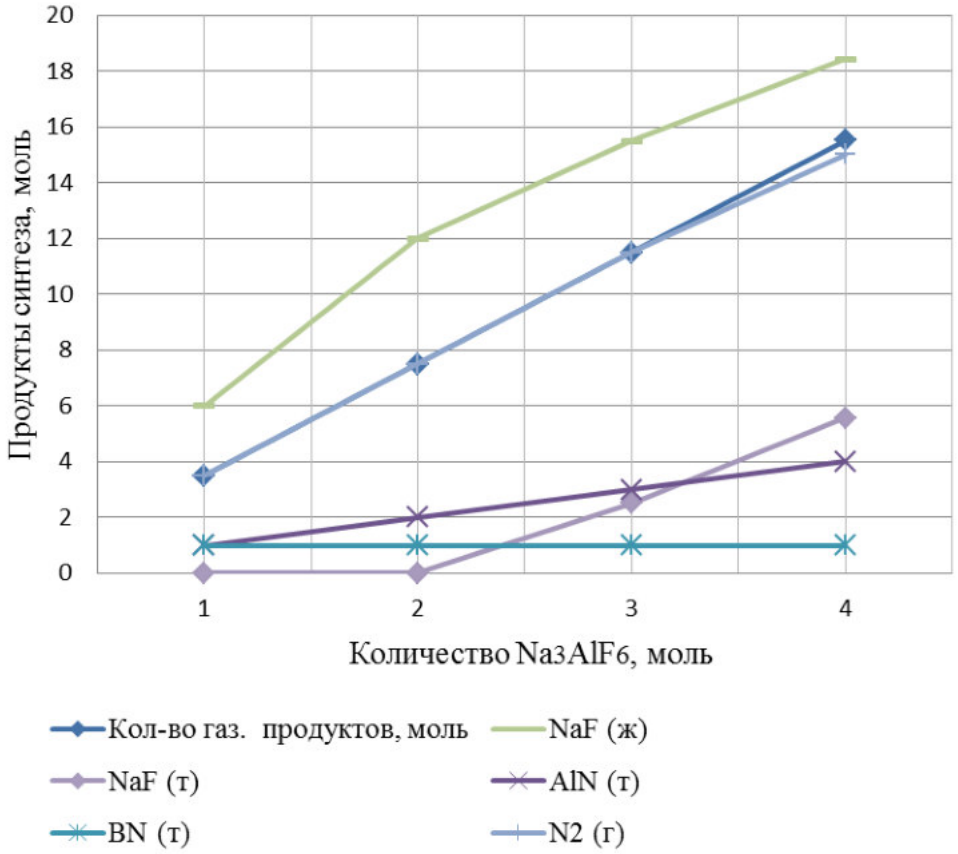


Рисунок П.52.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

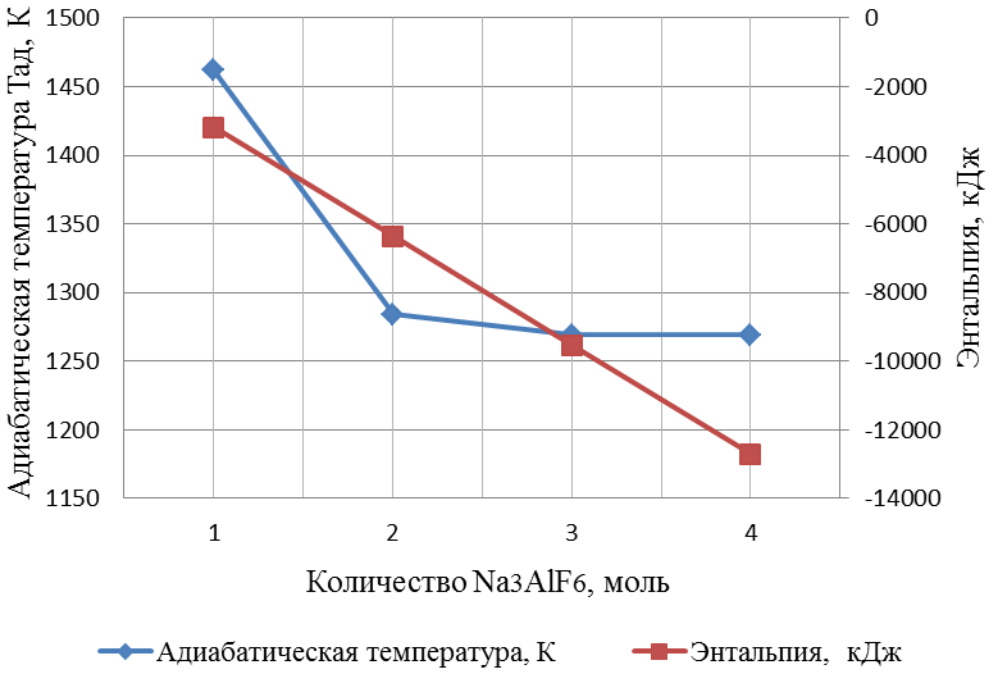


Рисунок П.52.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

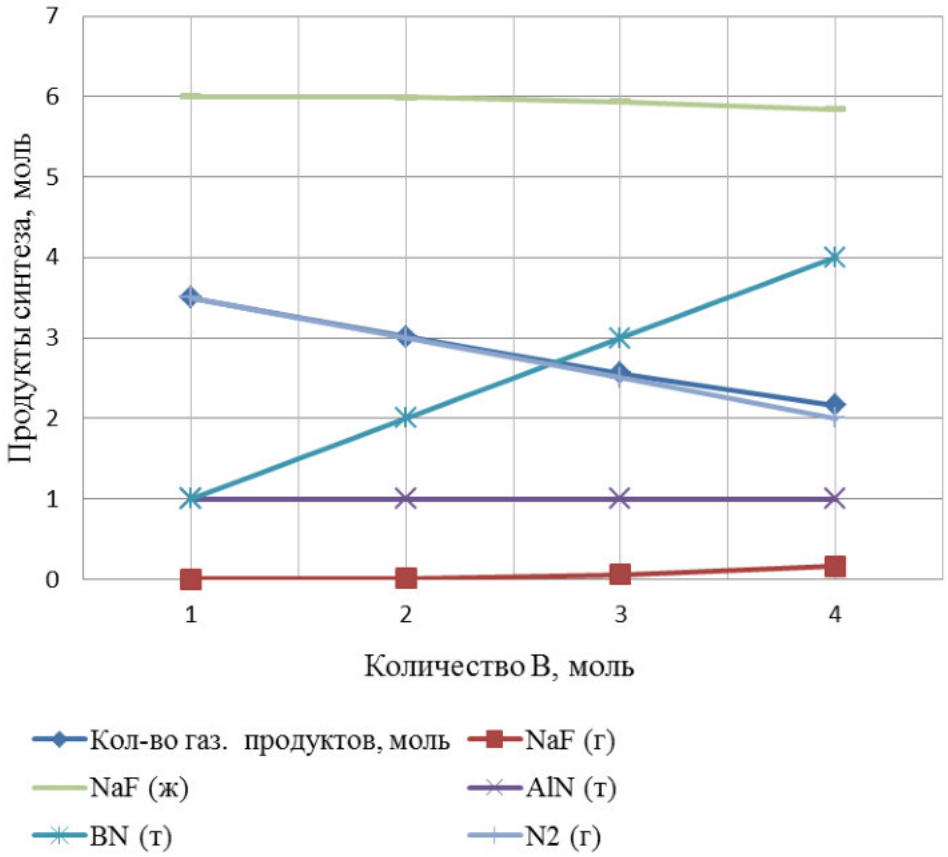


Рисунок П.52.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества B

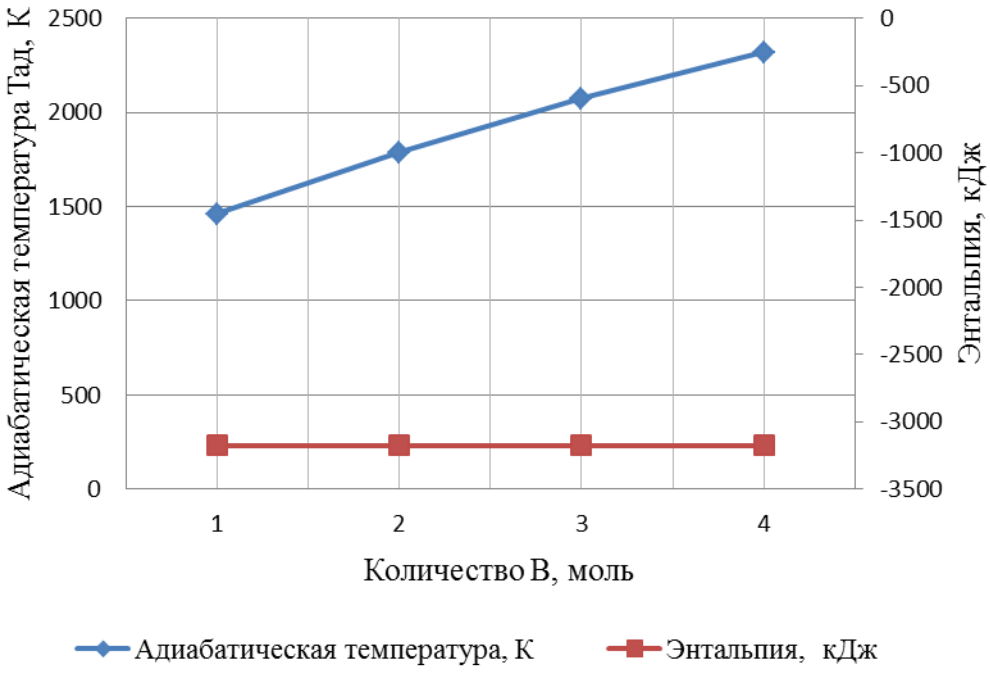


Рисунок П.52.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества B

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

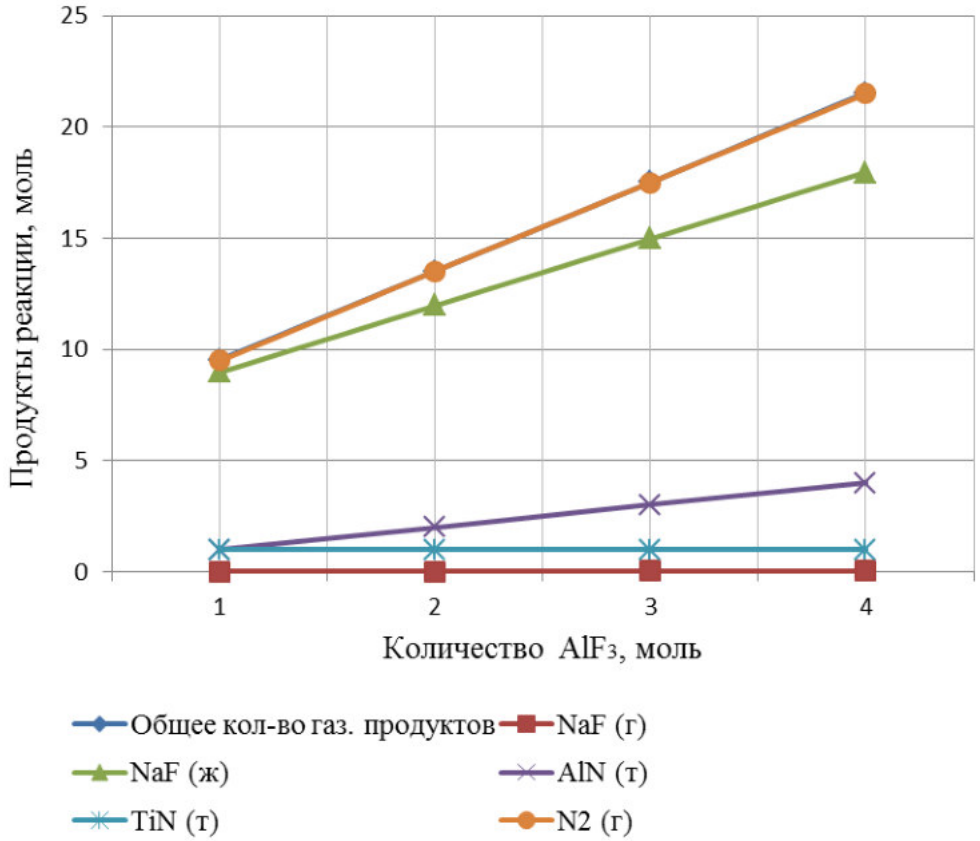


Рисунок П.53.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества AlF_3

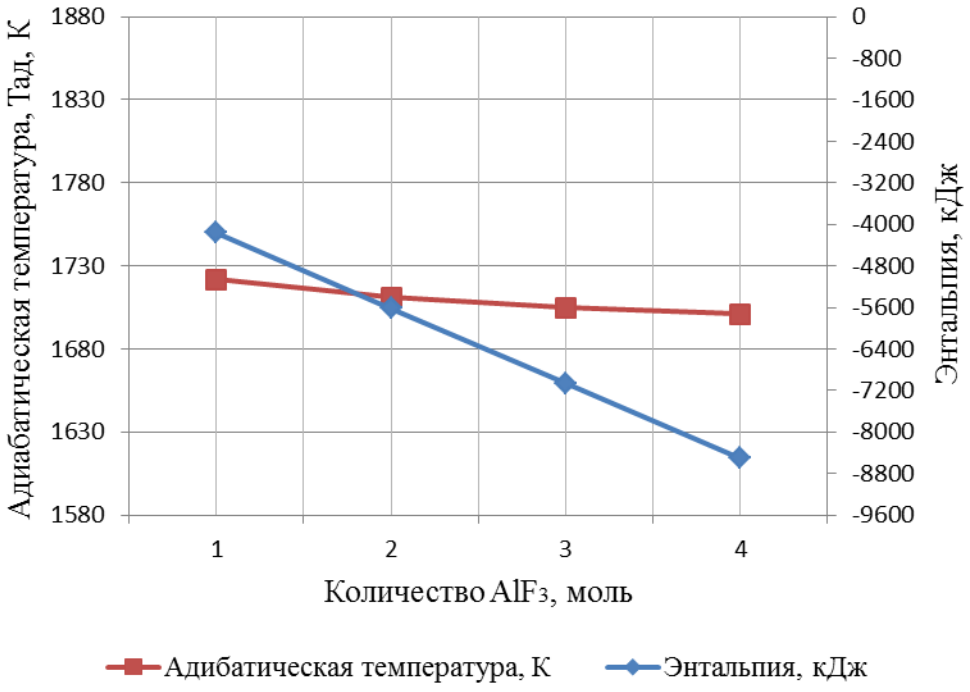


Рисунок П.53.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества AlF_3

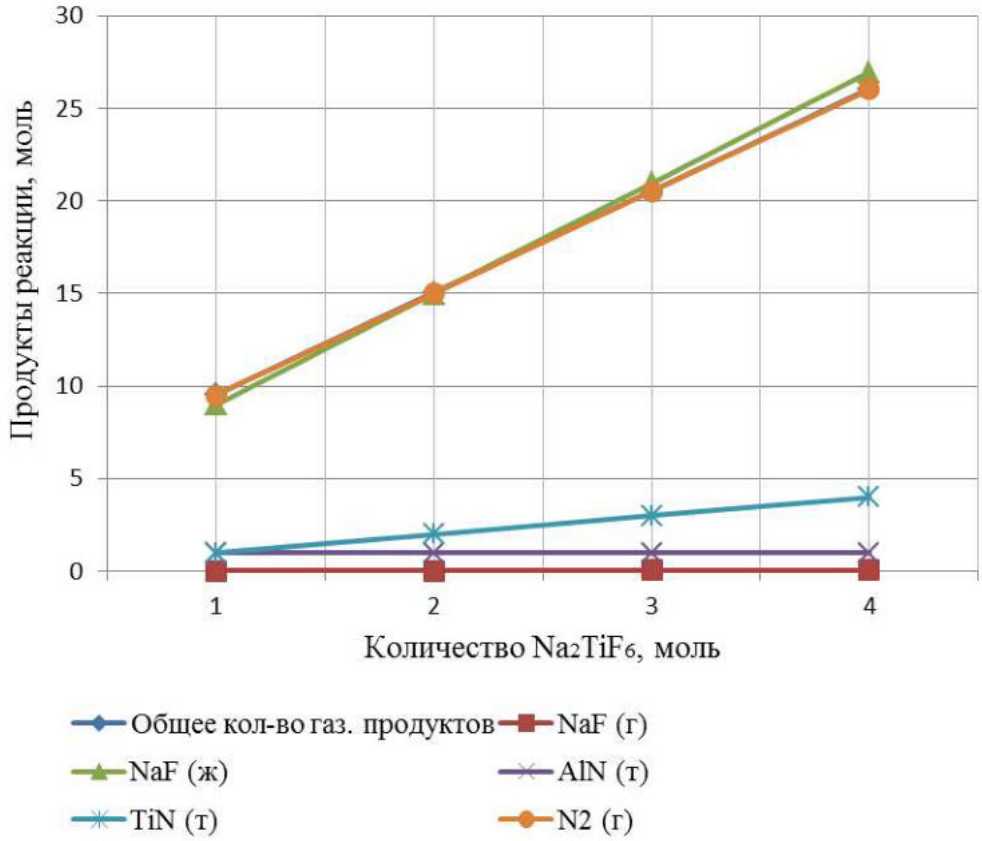


Рисунок П.53.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

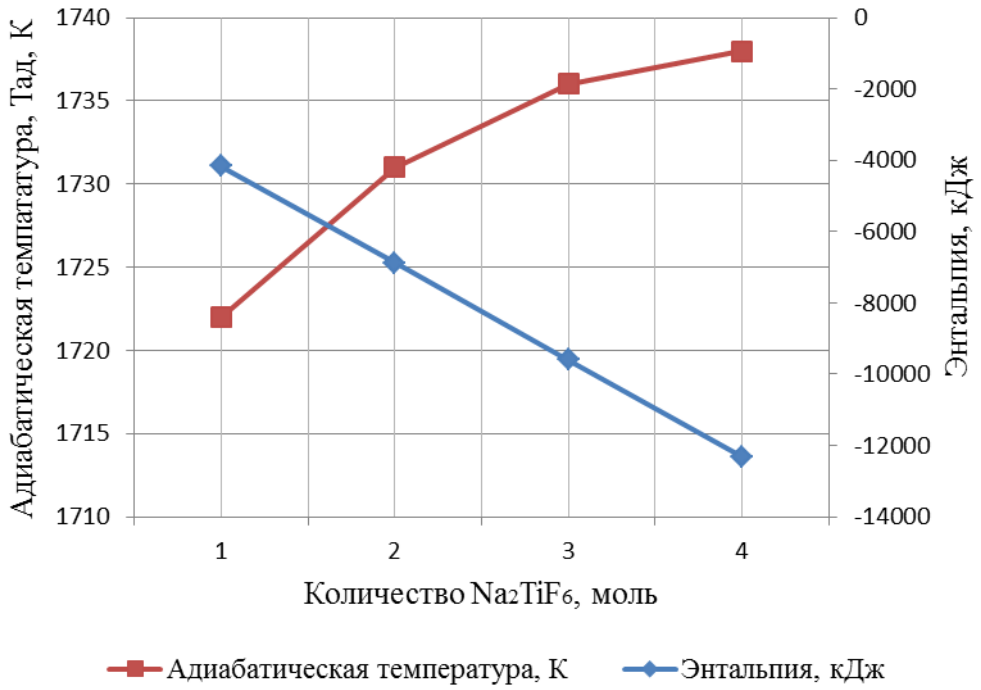


Рисунок П.53.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

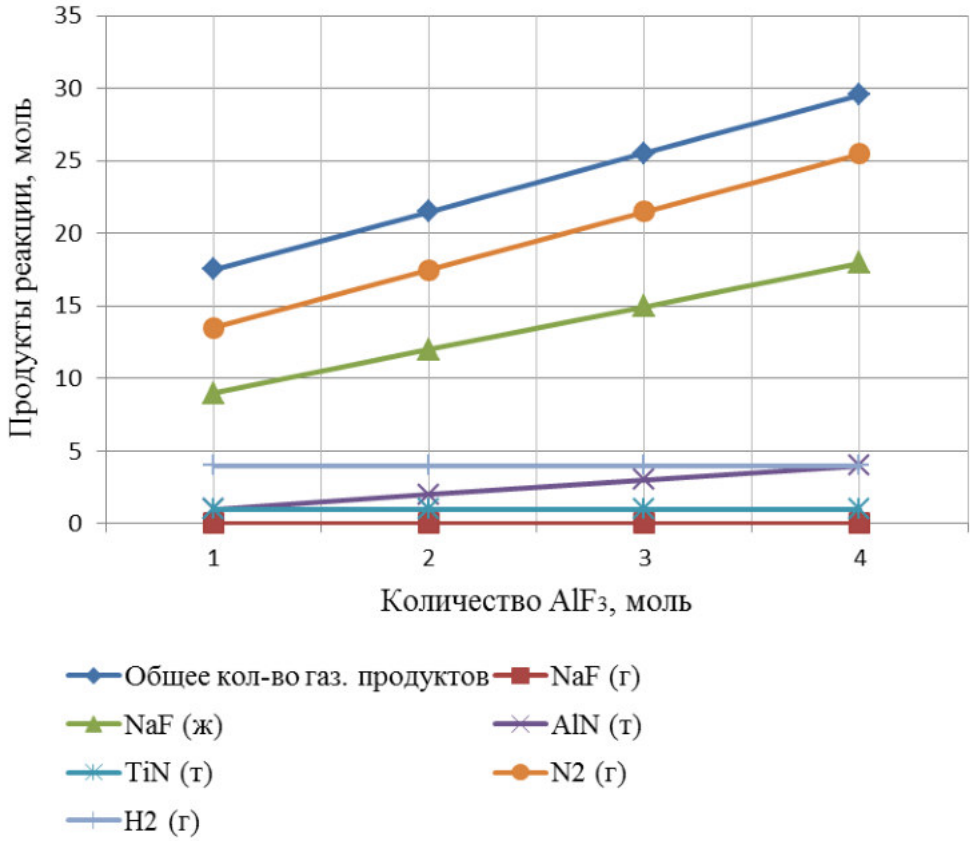


Рисунок П.54.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

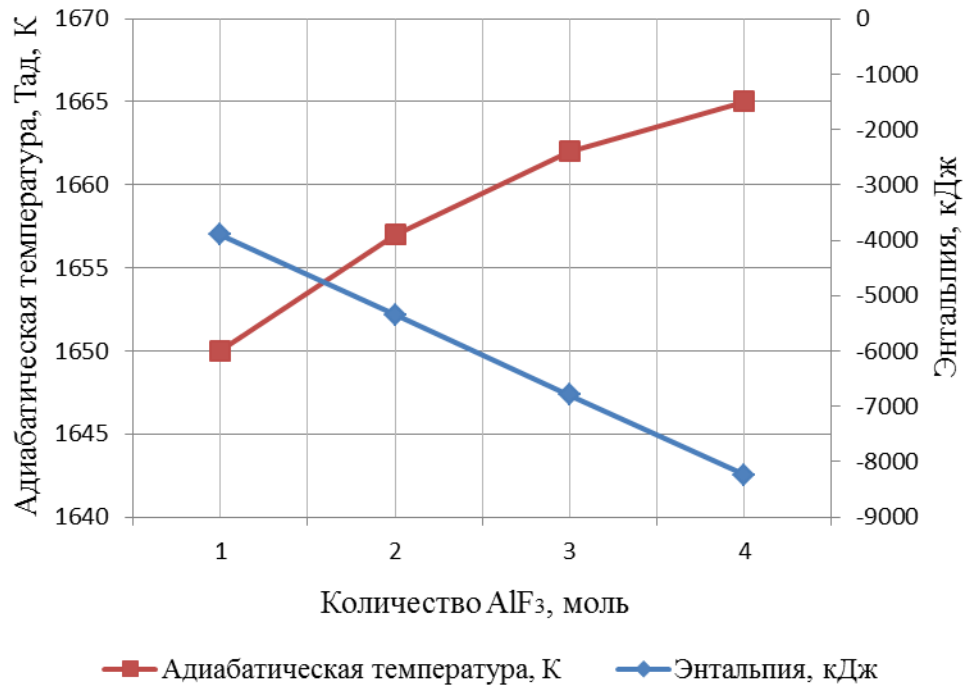


Рисунок П.54.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3

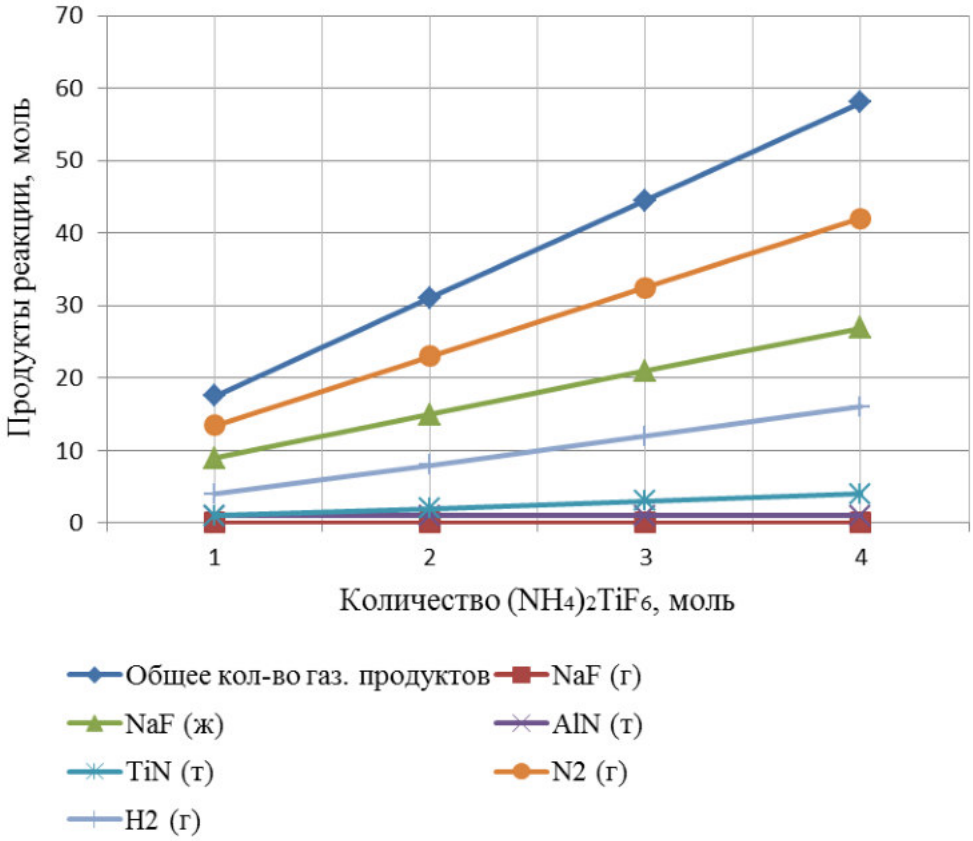


Рисунок П.54.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

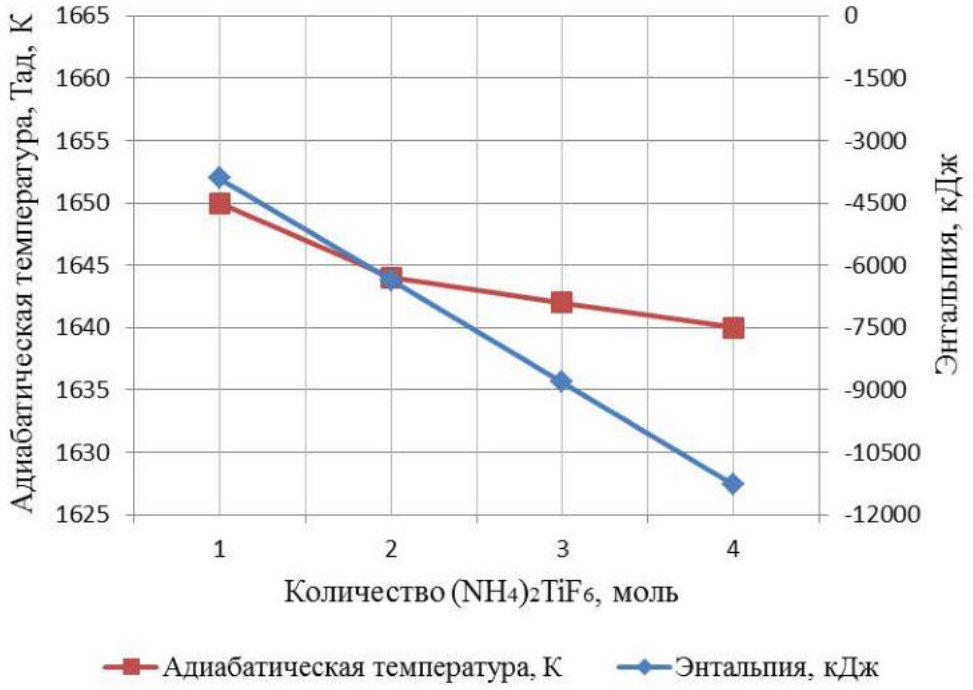


Рисунок П.54.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

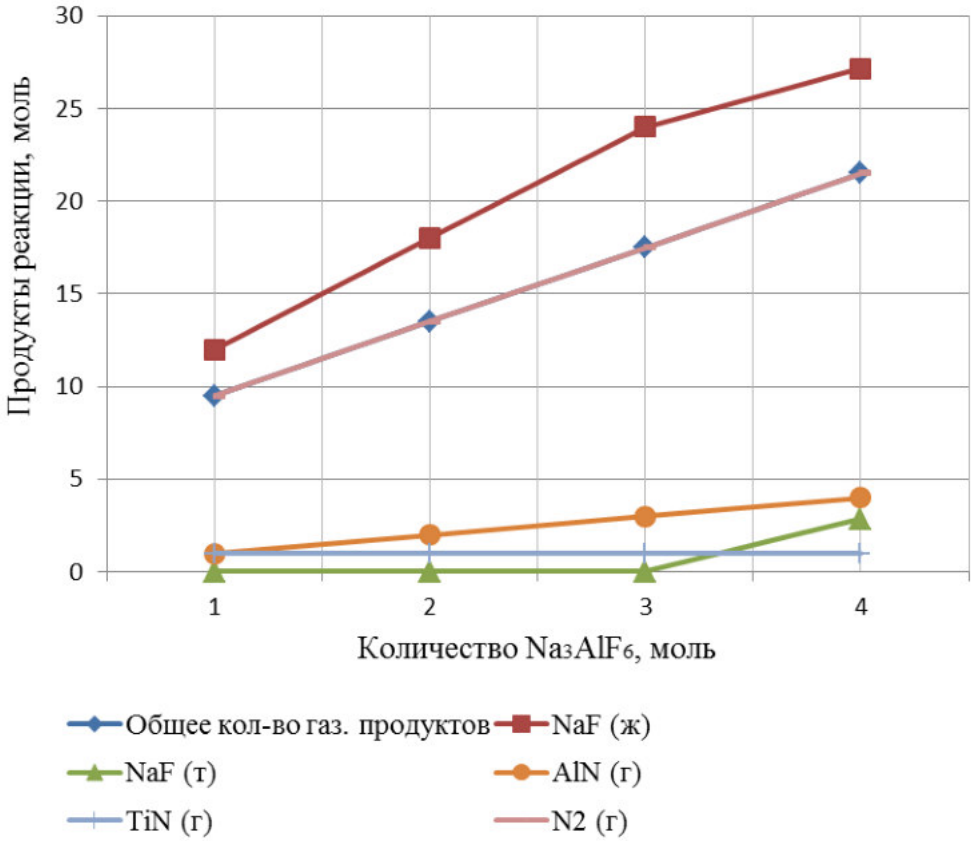


Рисунок П.55.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

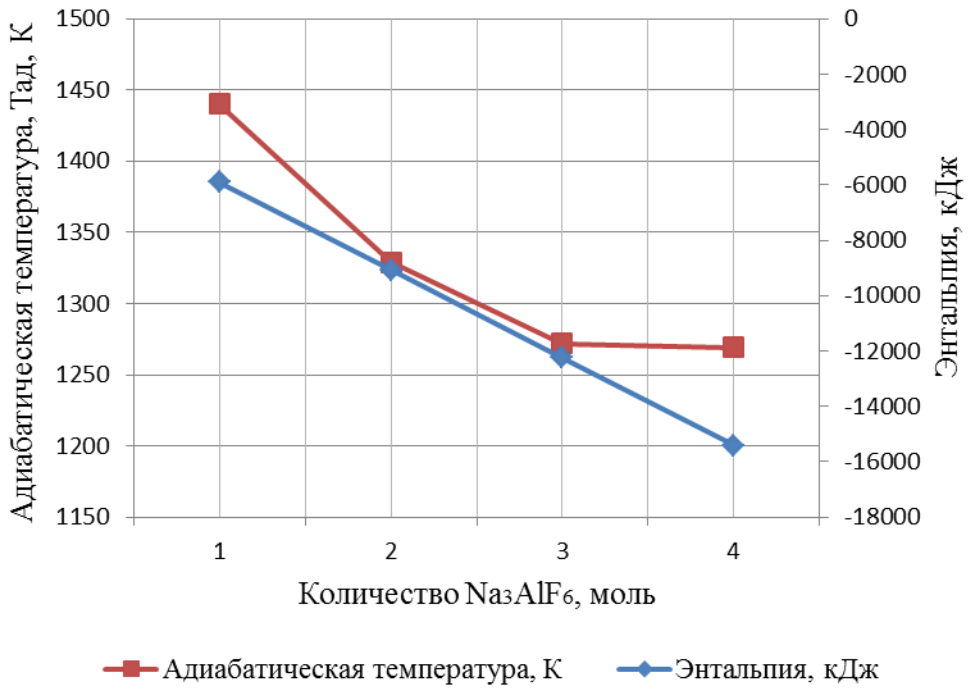


Рисунок П.55.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

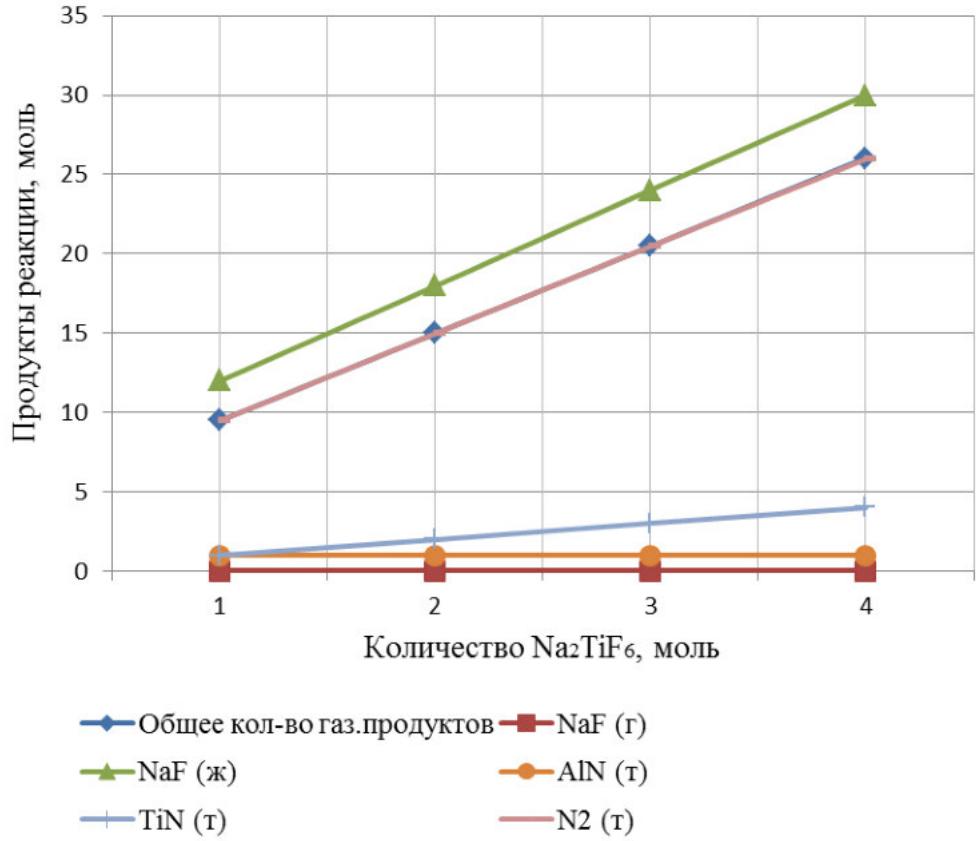


Рисунок П.55.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

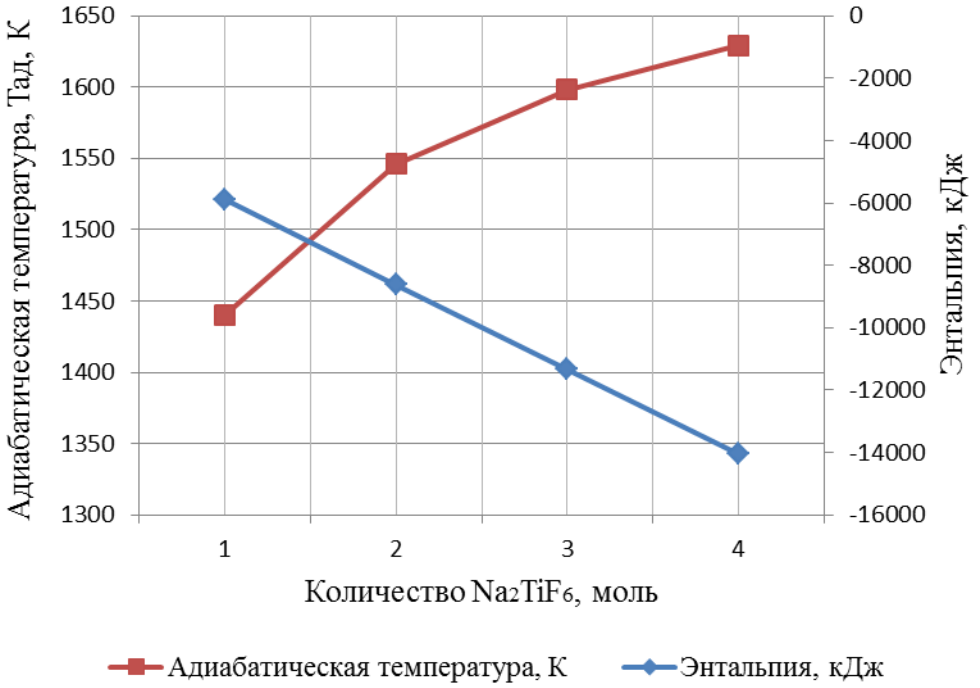


Рисунок П.55.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

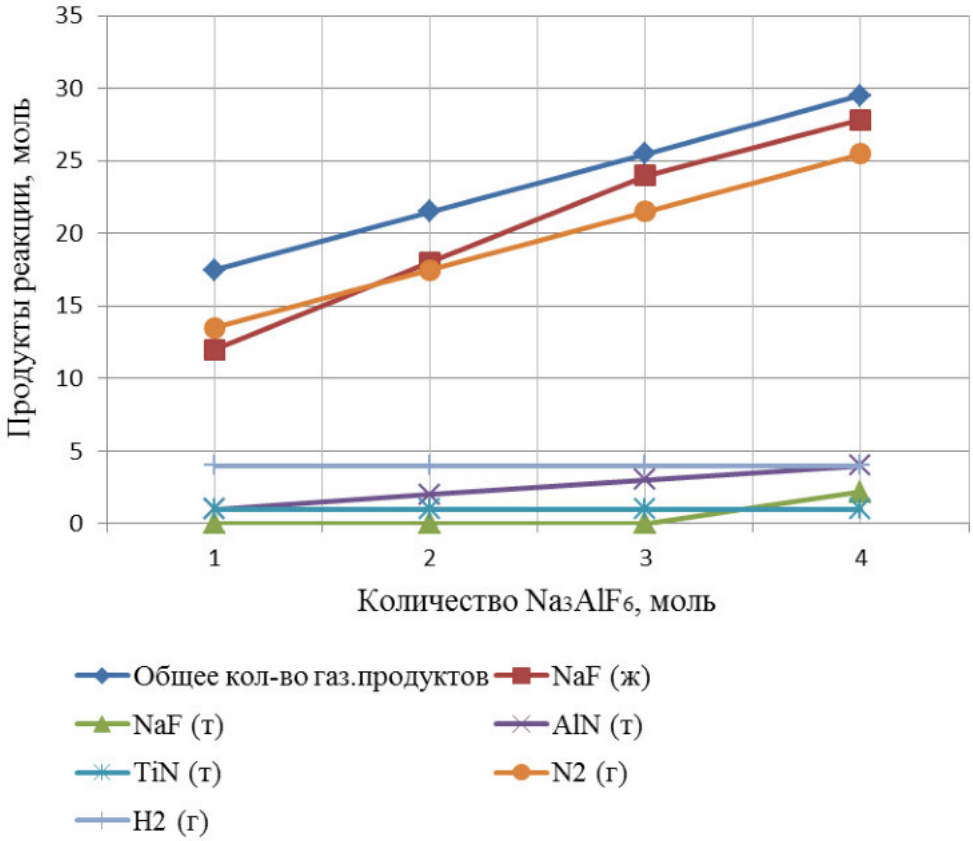


Рисунок П.56.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

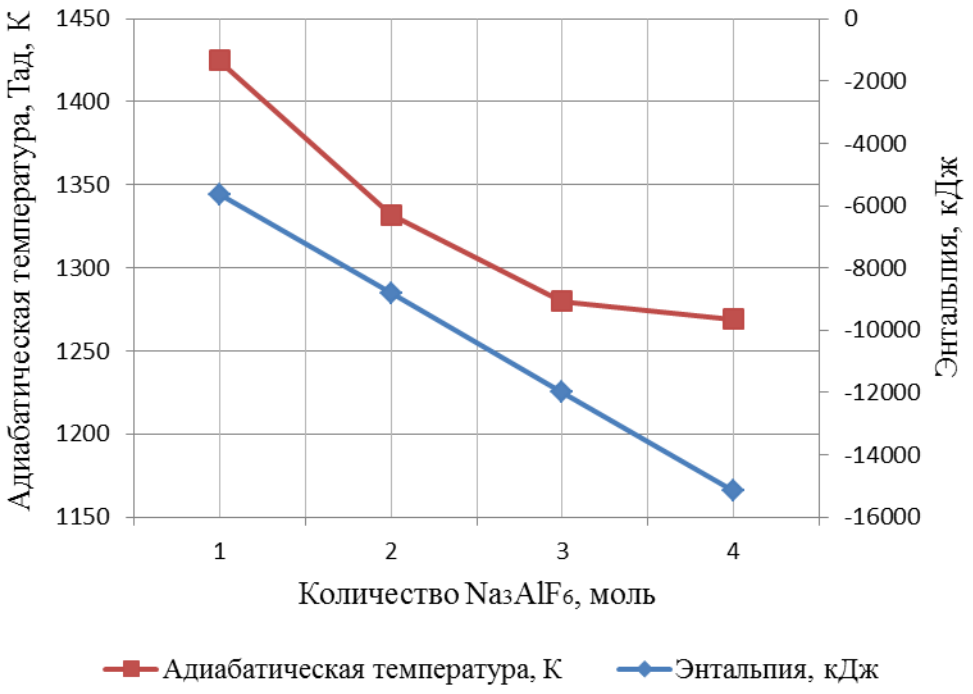


Рисунок П.56.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

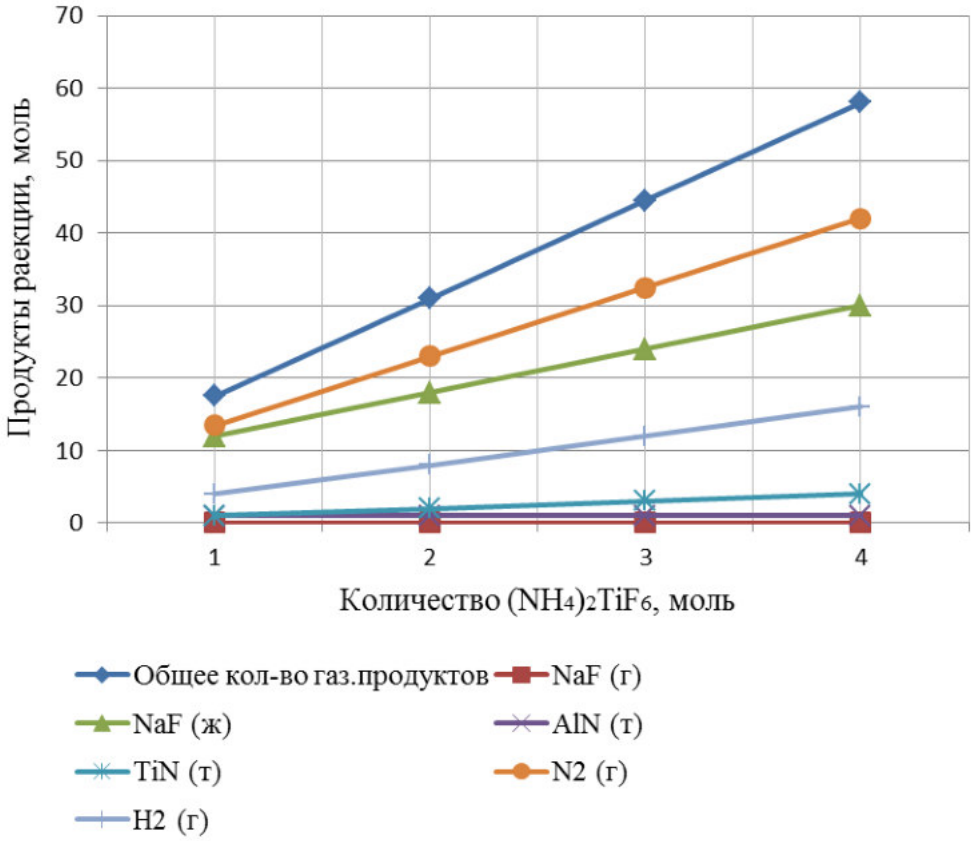


Рисунок П.56.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

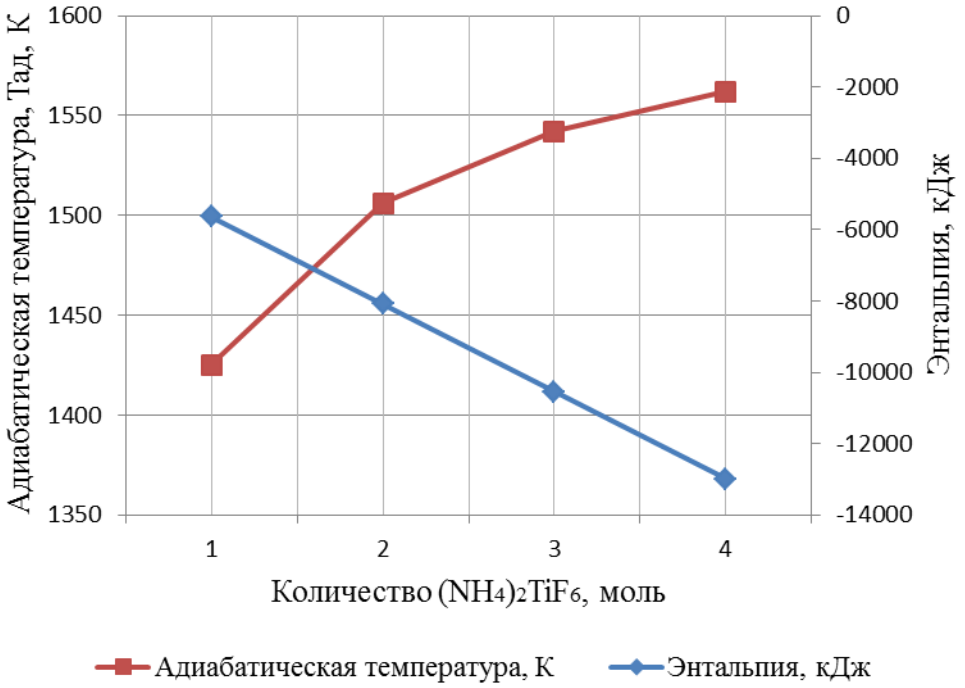


Рисунок П.56.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xAlF_3+yTi+zNaN_3$»

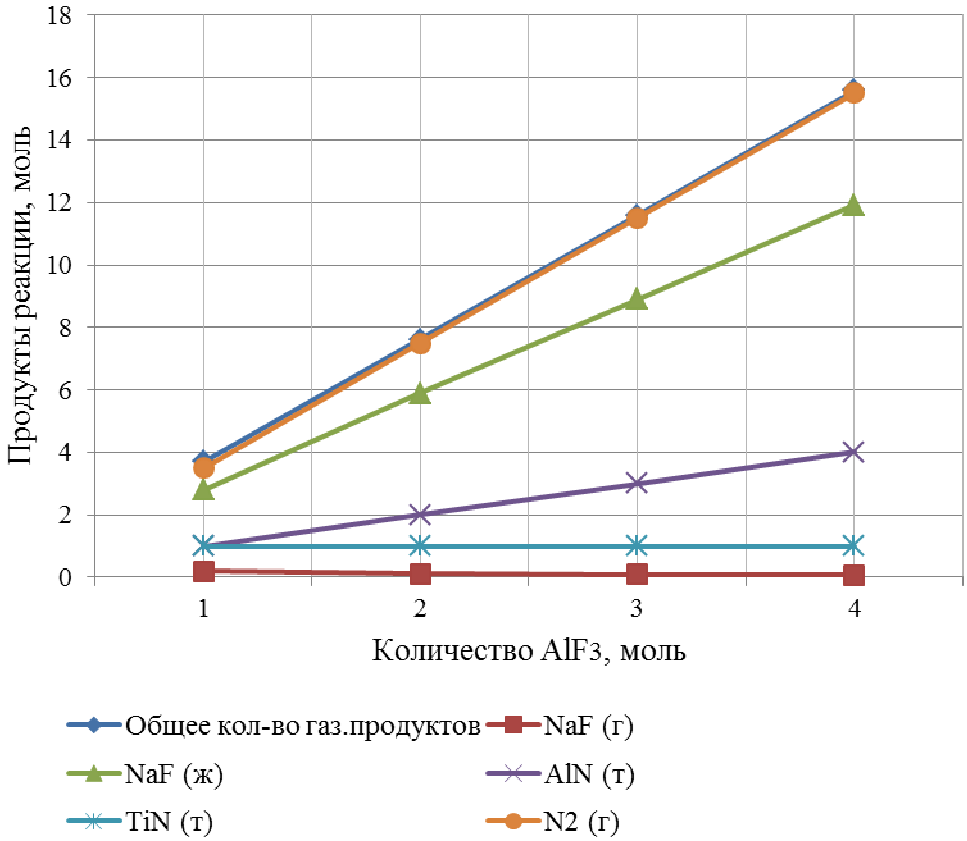


Рисунок П.57.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xAlF_3+yTi+zNaN_3$» от количества AlF_3

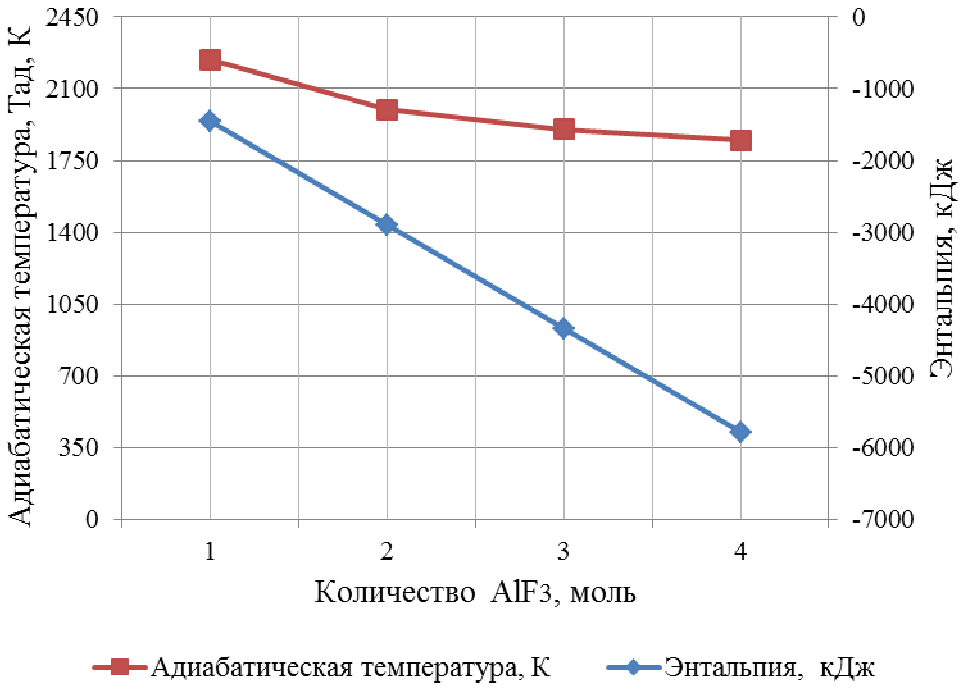


Рисунок П.57.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xAlF_3+yTi+zNaN_3$» от количества AlF_3

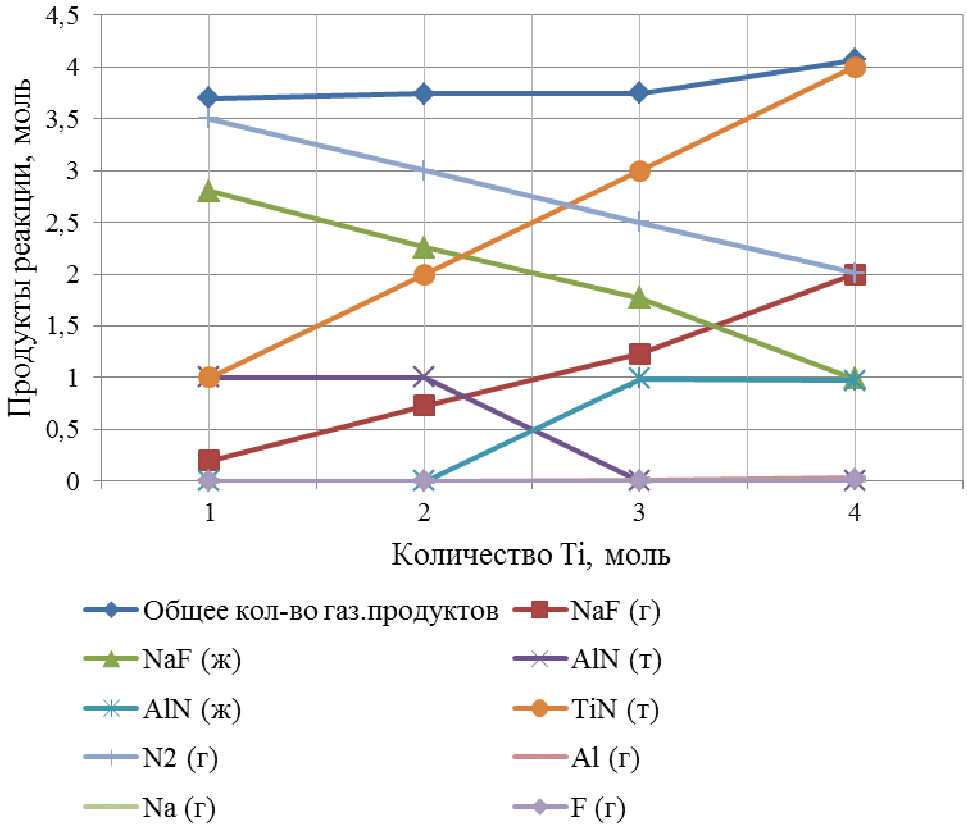


Рисунок П.57.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества Ti

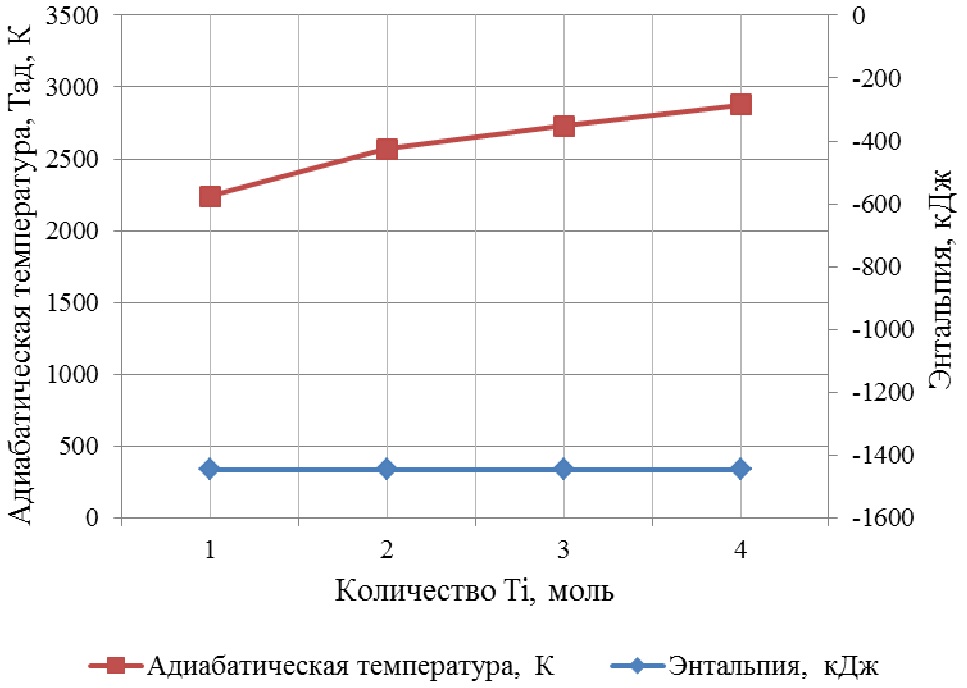


Рисунок П.57.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3$»

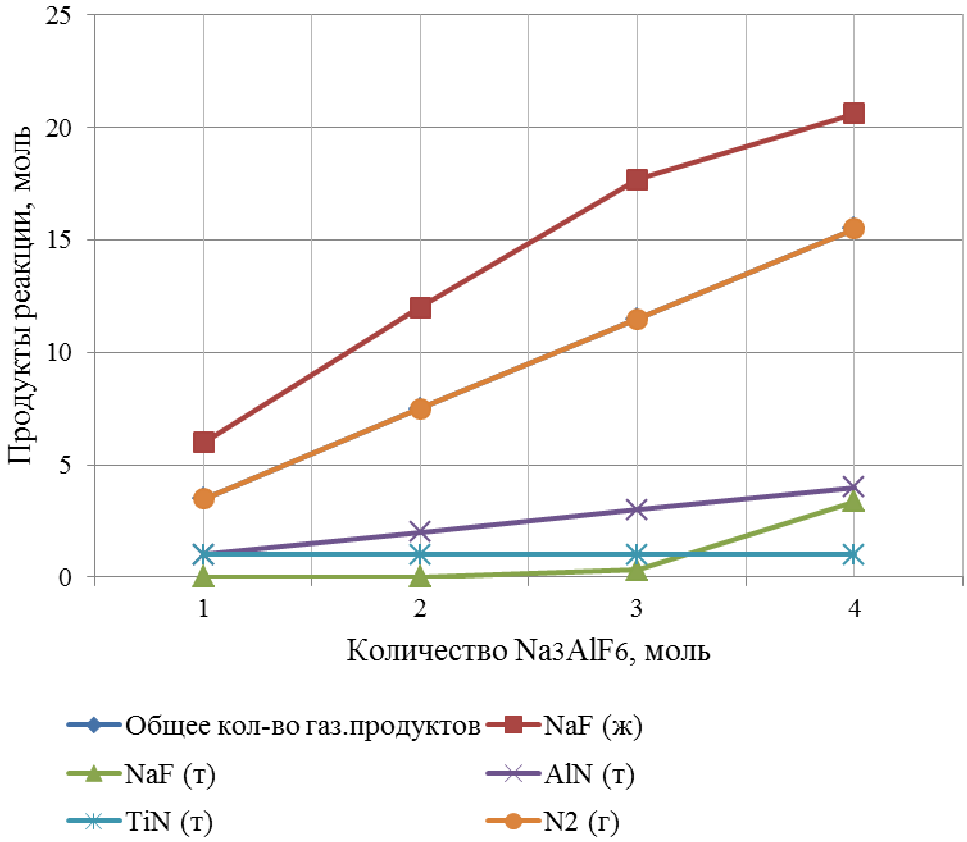


Рисунок П.58.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6

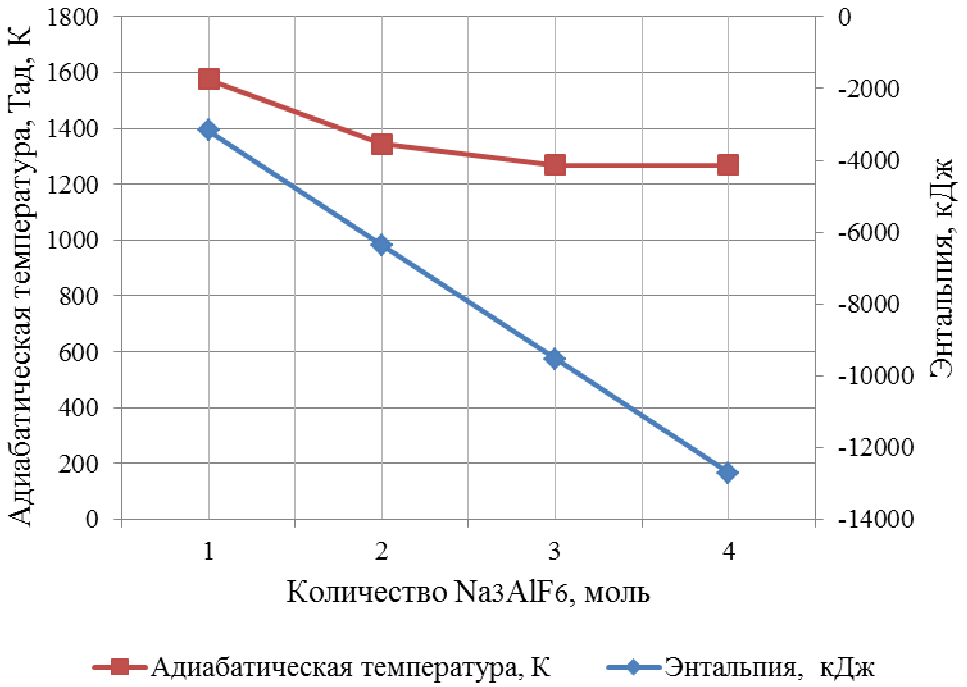


Рисунок П.58.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции

«xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

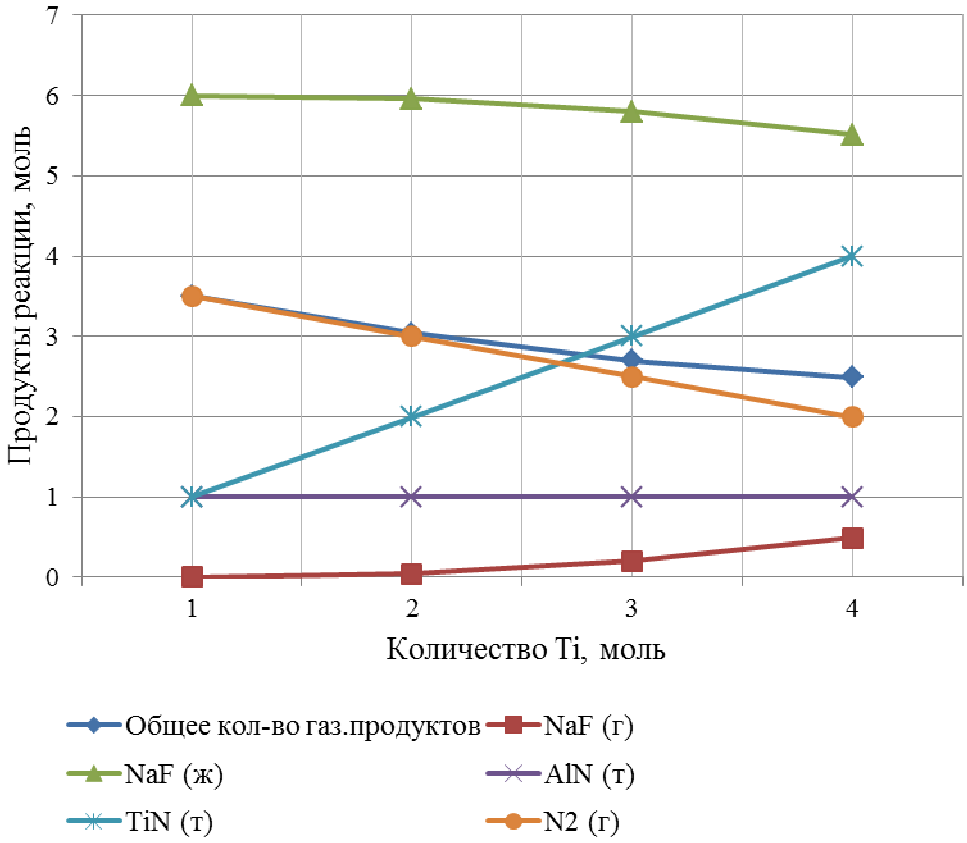


Рисунок П.58.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

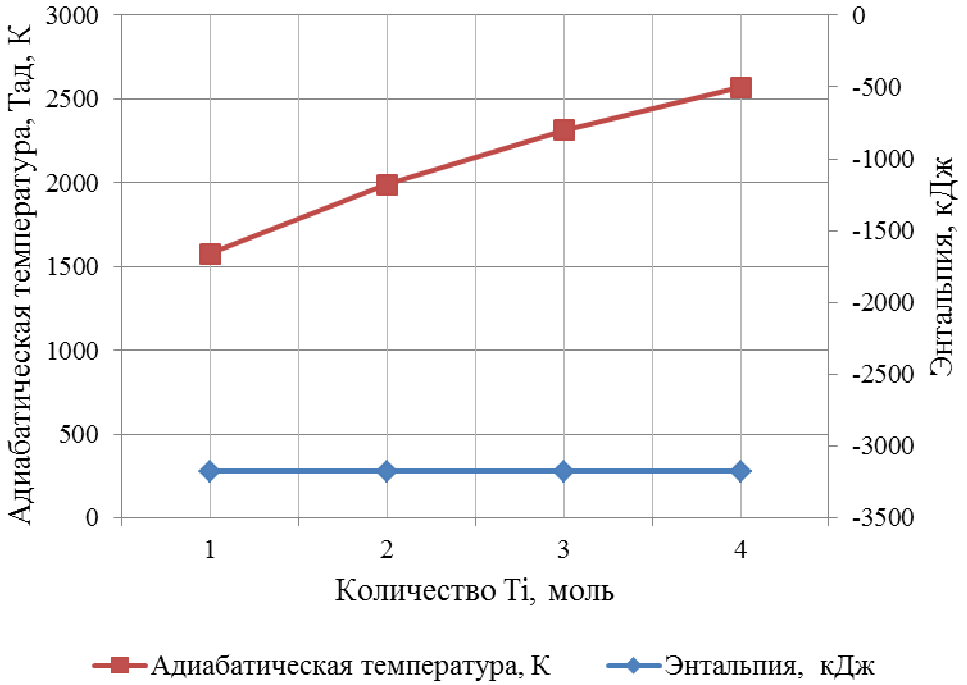


Рисунок П.58.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

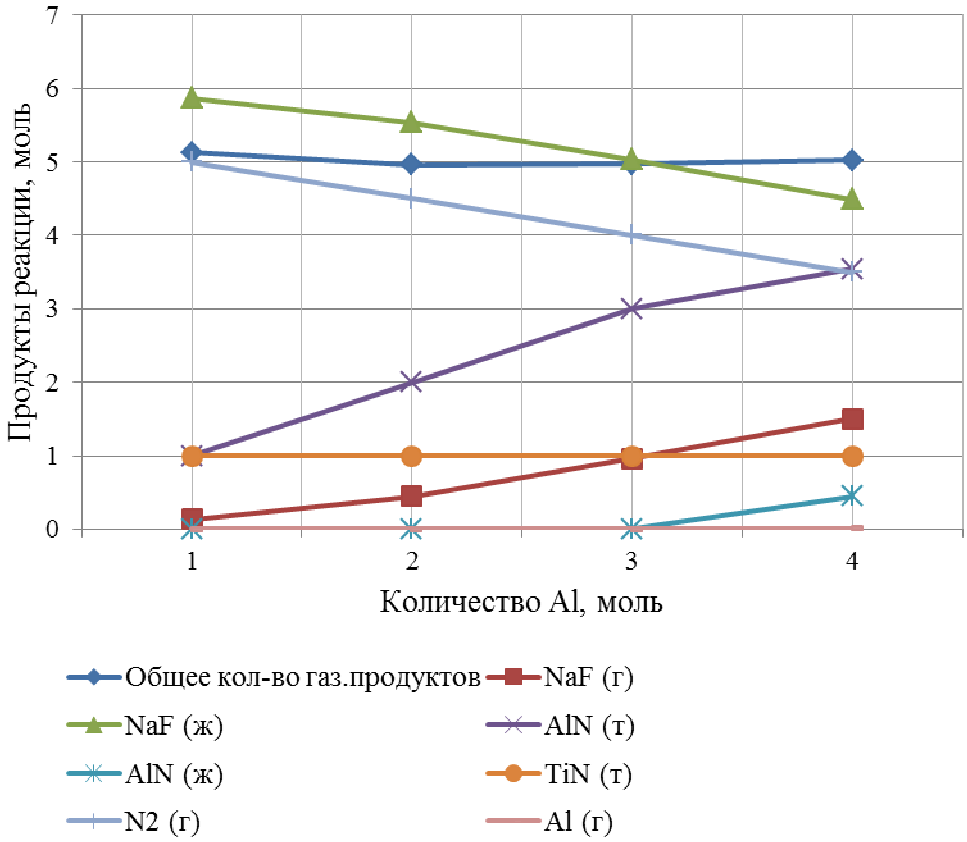


Рисунок П.59.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Al

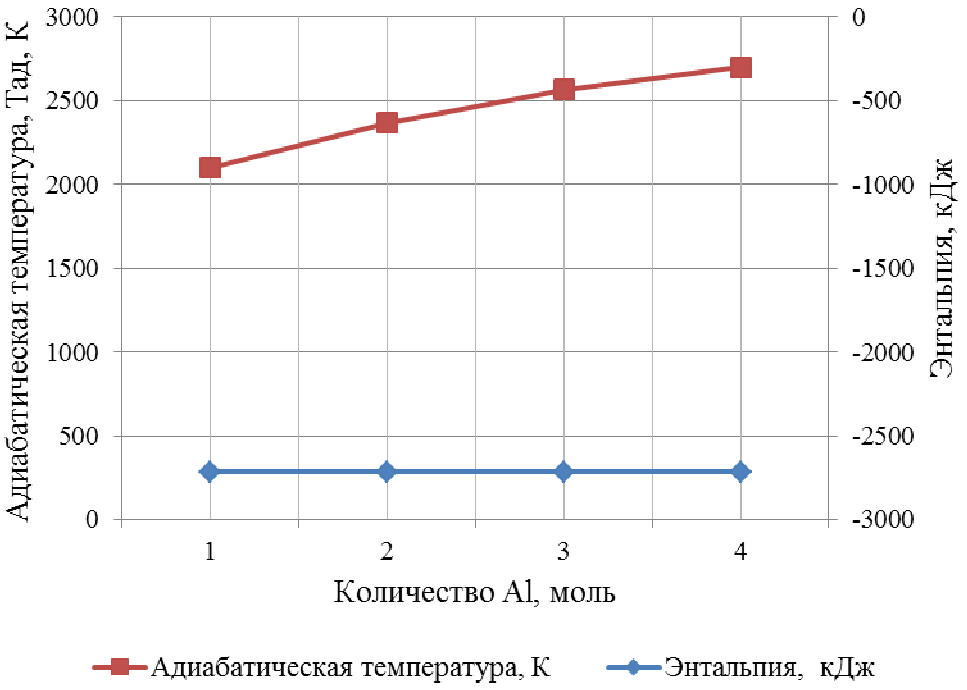


Рисунок П.59.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Al

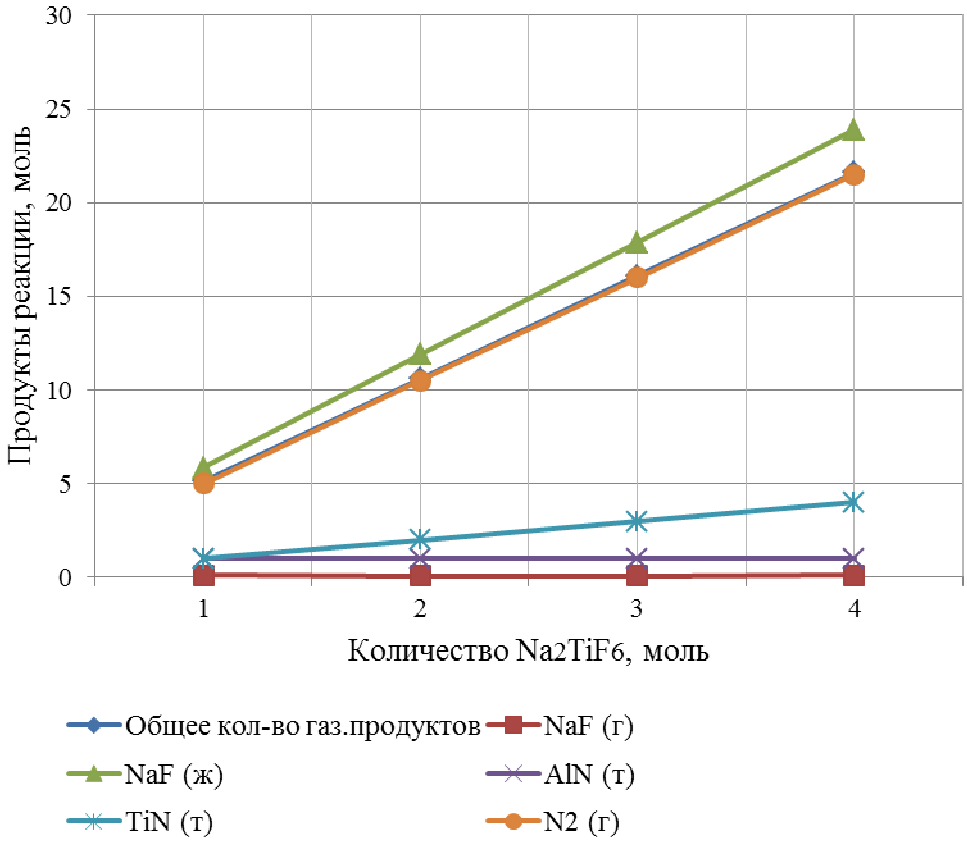


Рисунок П.59.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

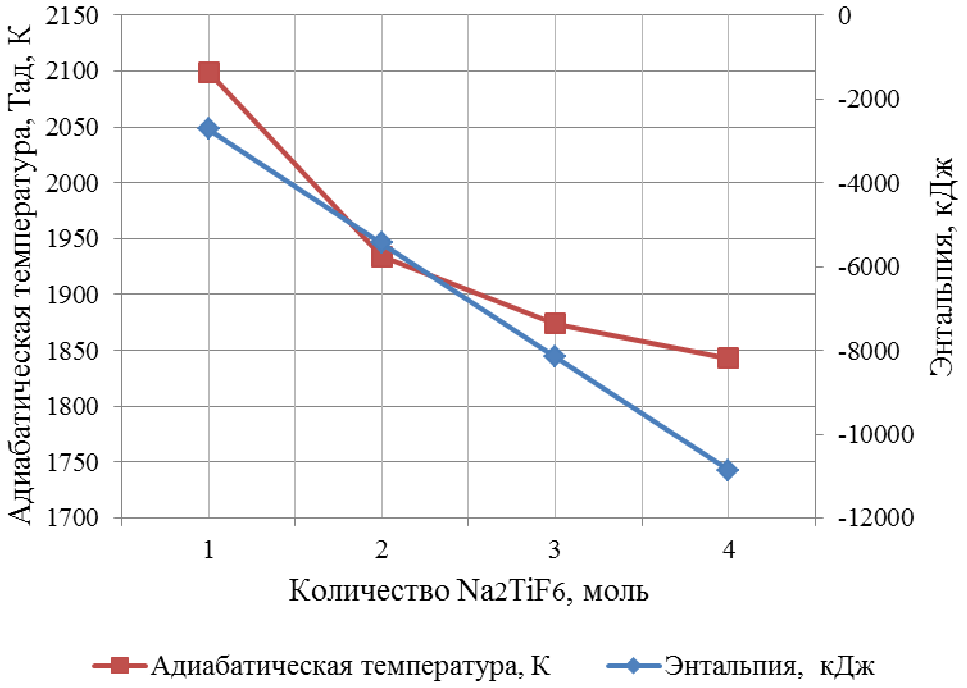


Рисунок П.59.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

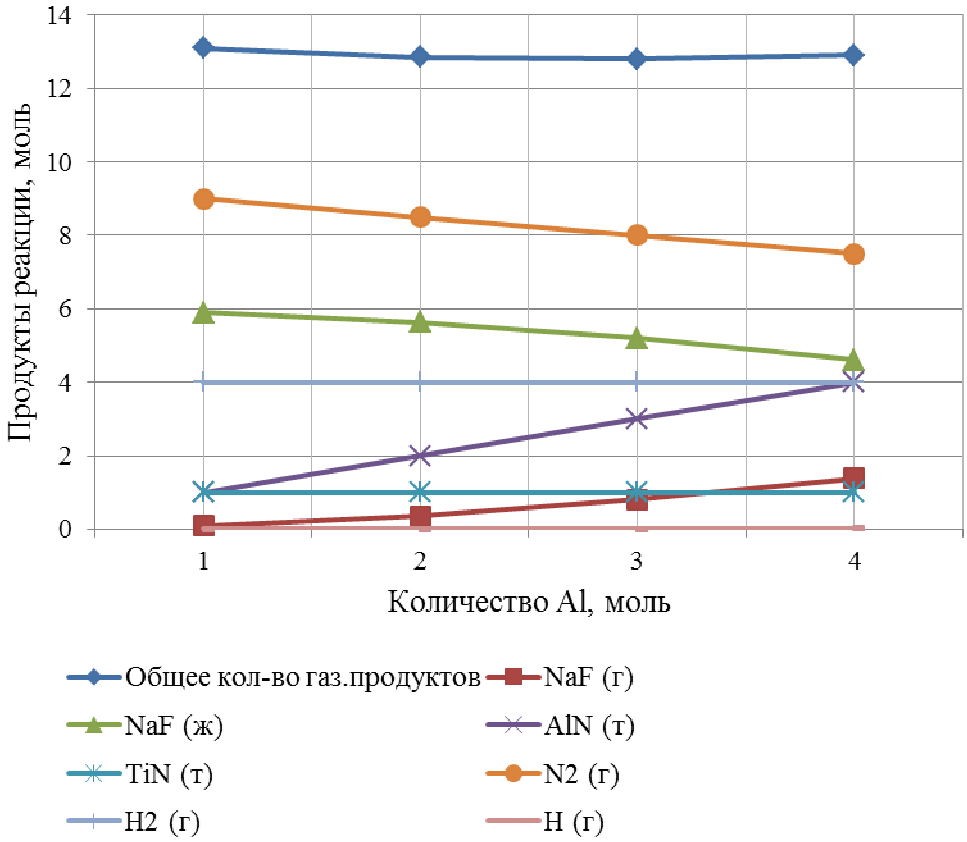


Рисунок П.60.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Al

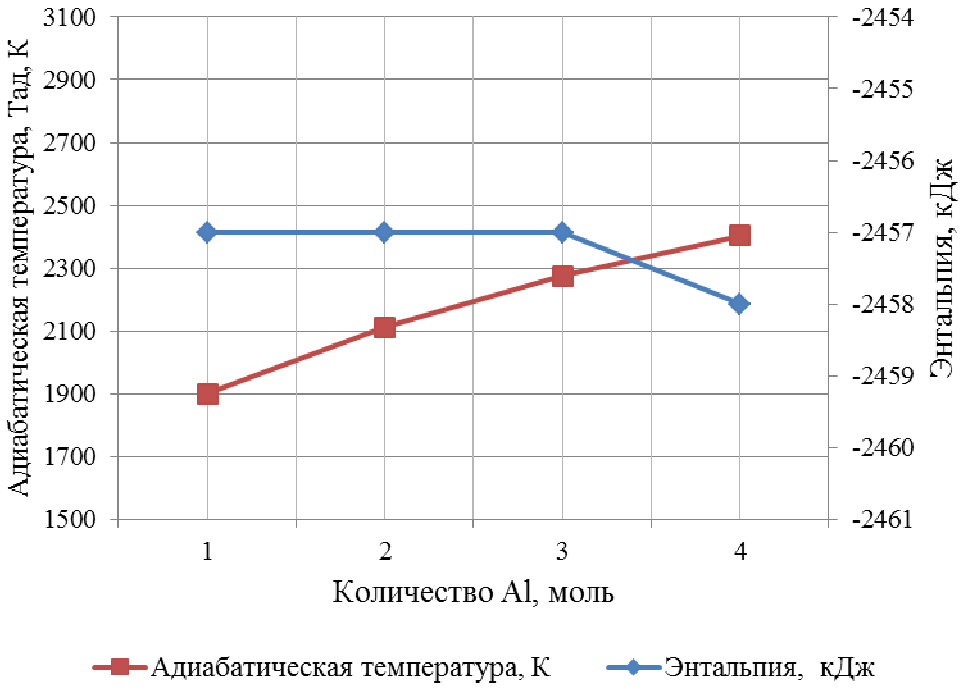


Рисунок П.60.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Al

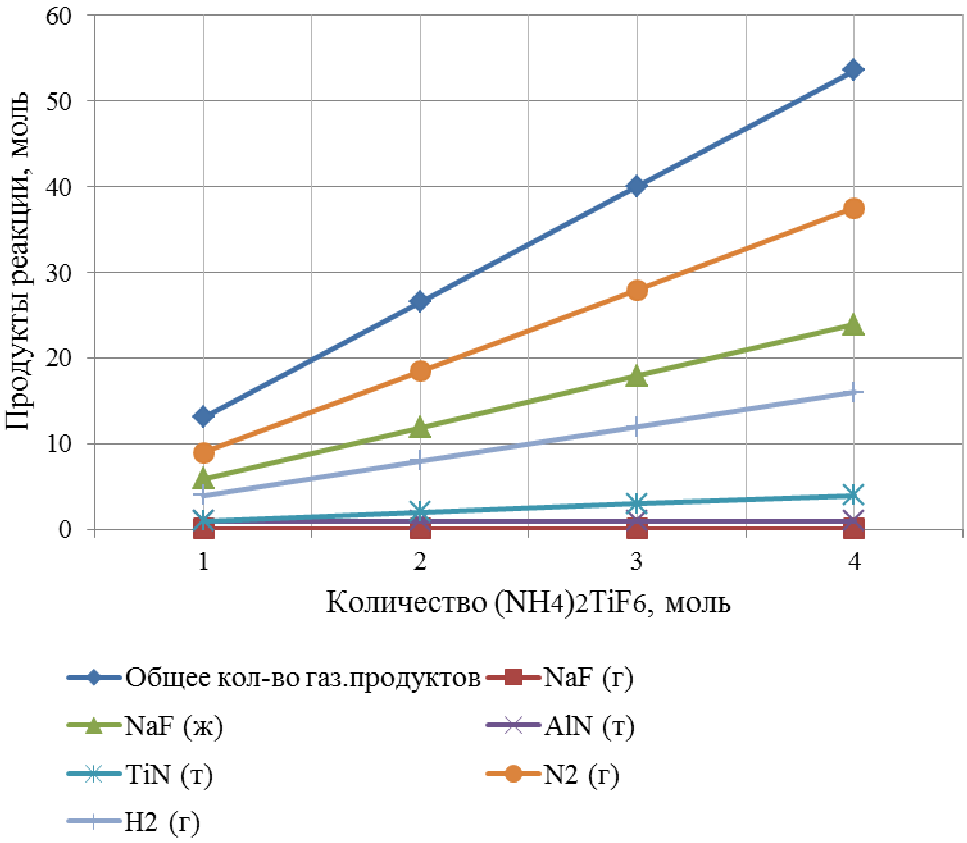


Рисунок П.60.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

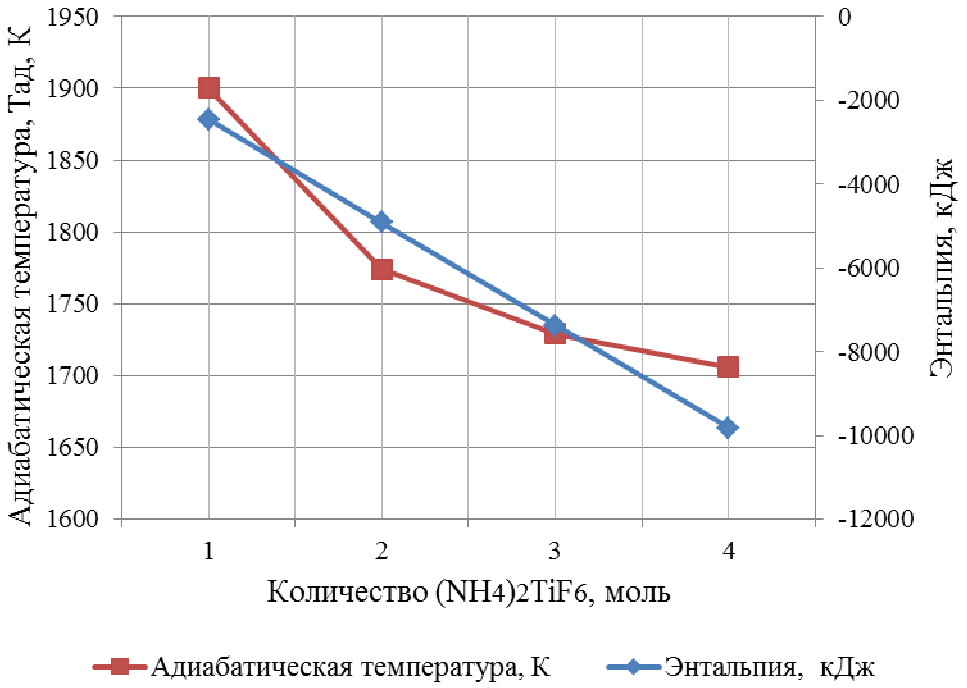


Рисунок П.60.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

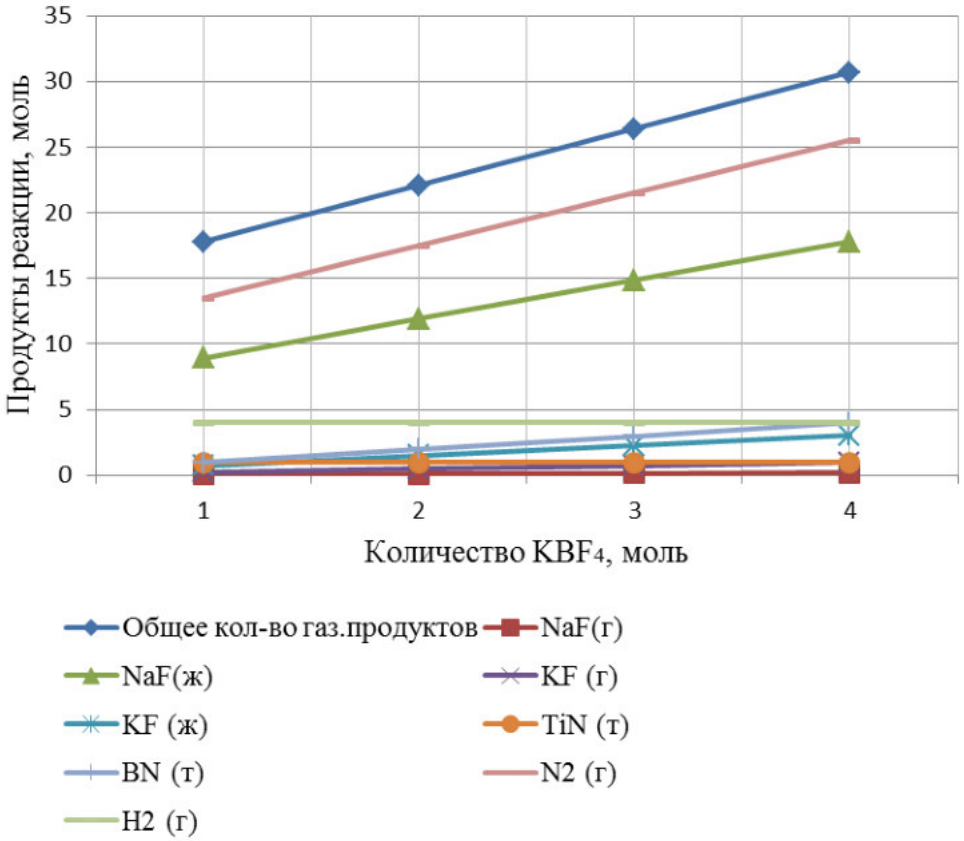


Рисунок П.61.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4

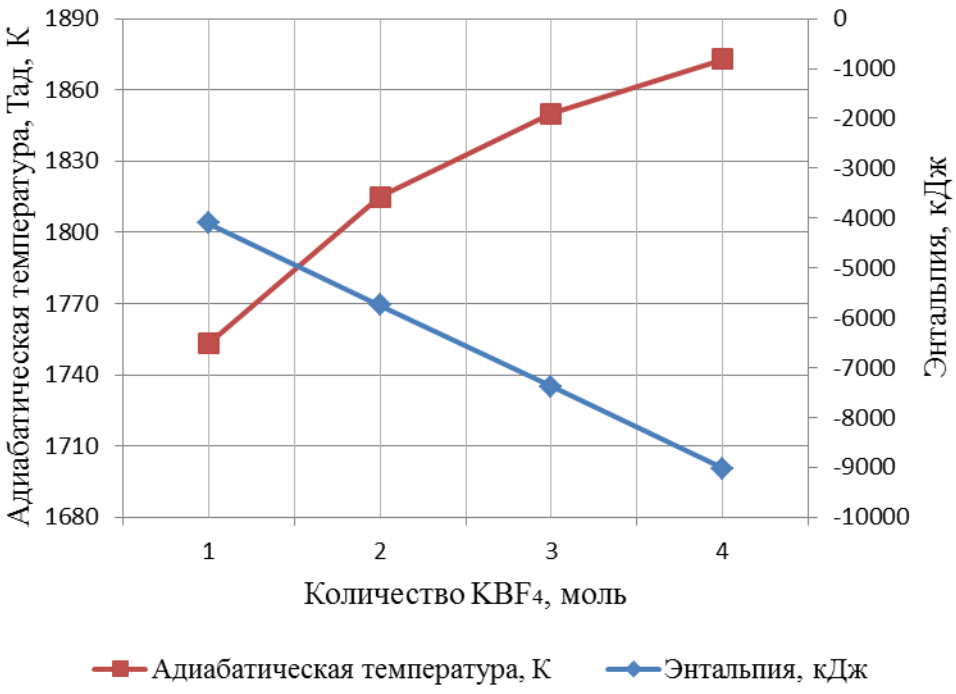


Рисунок П.61.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4

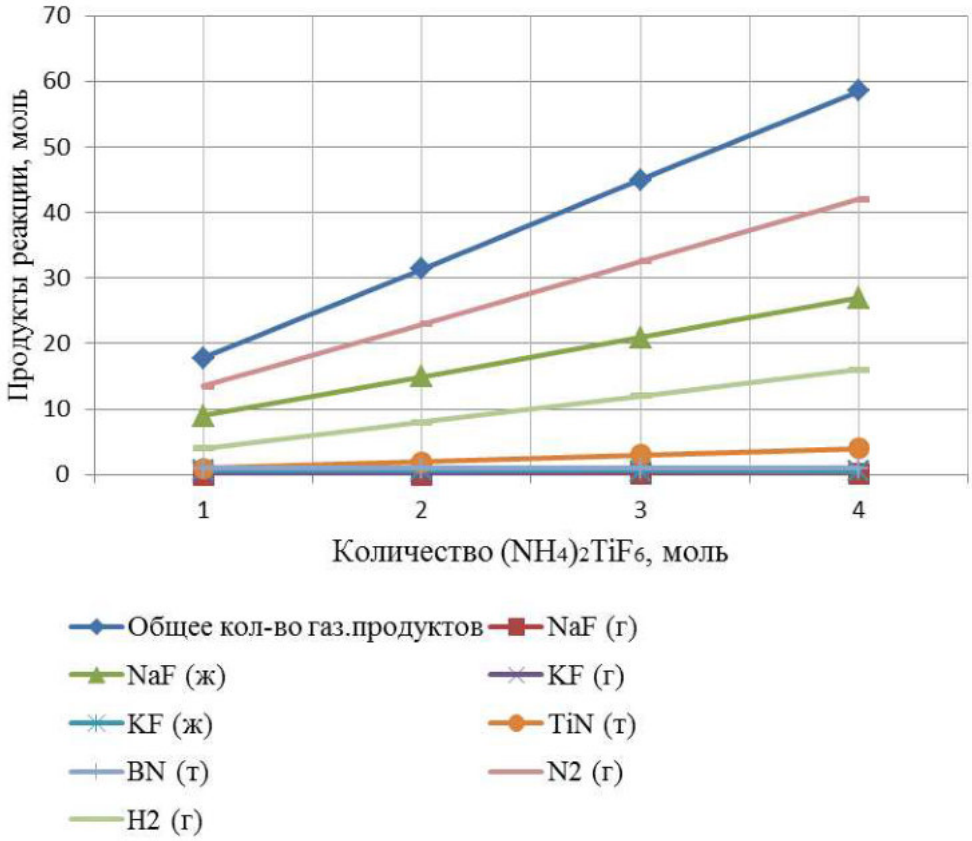


Рисунок П.61.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

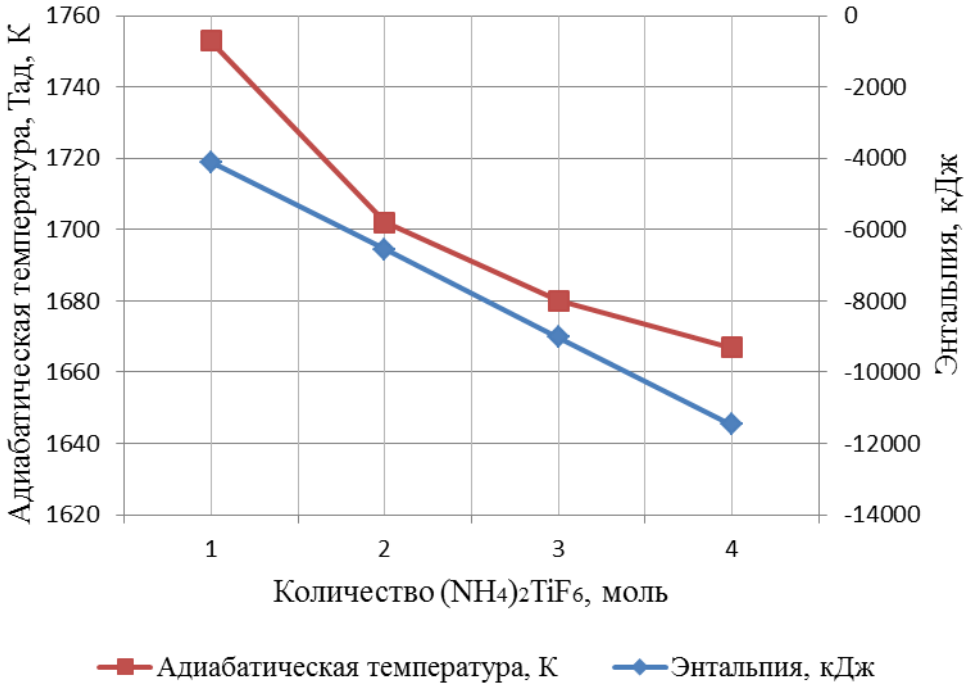


Рисунок П.61.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

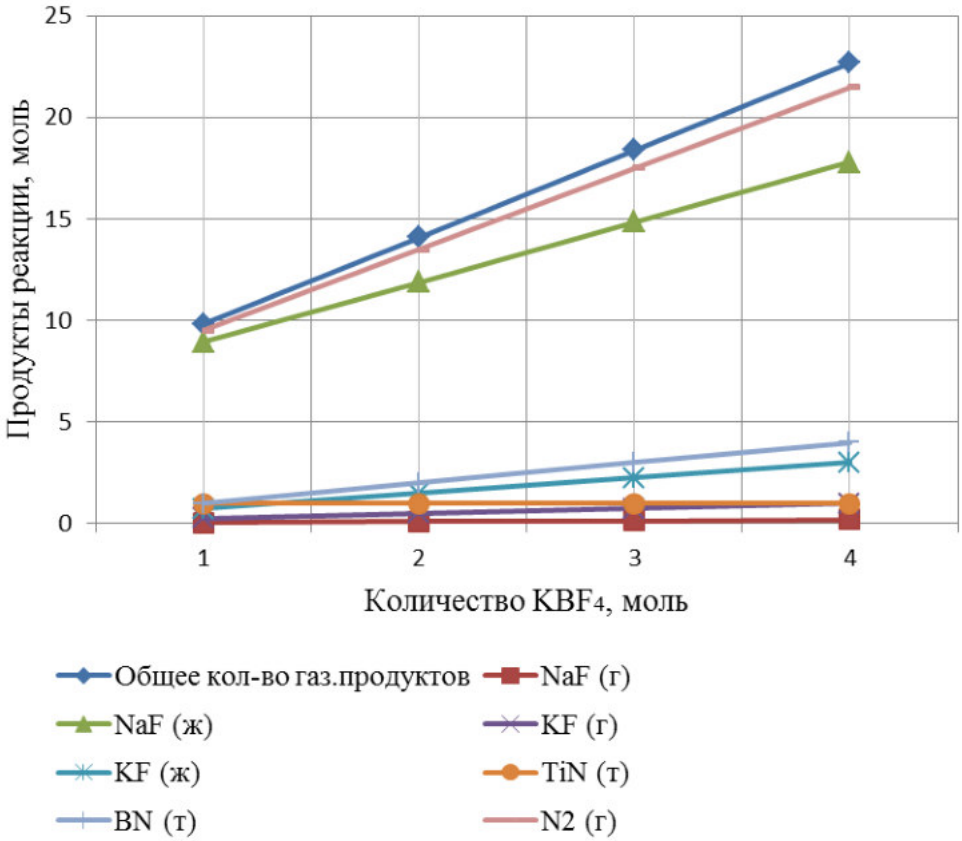


Рисунок П.62.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

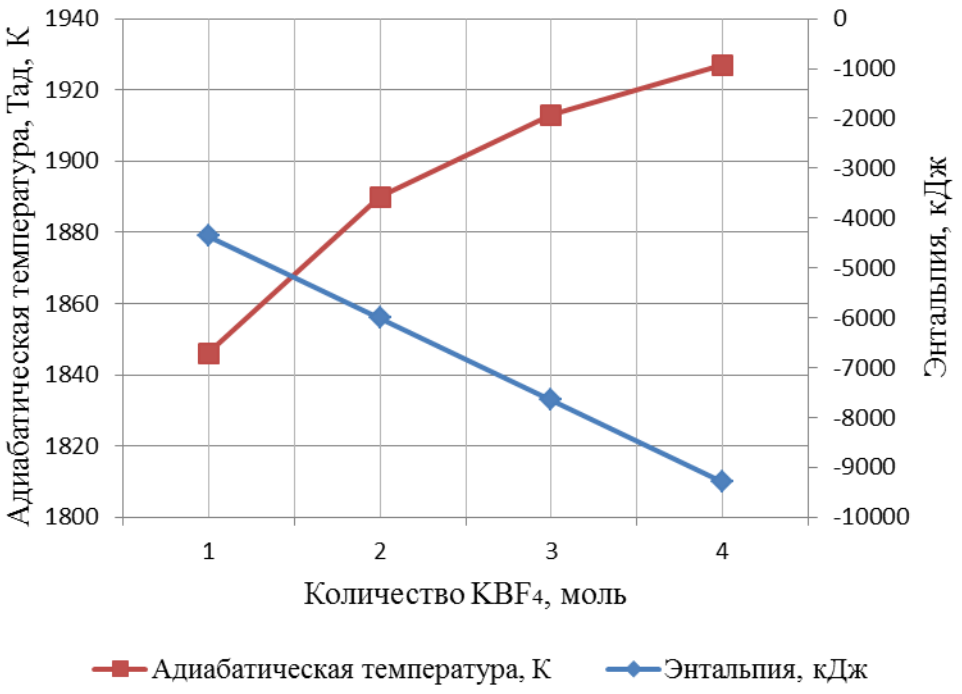


Рисунок П.62.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества KBF_4

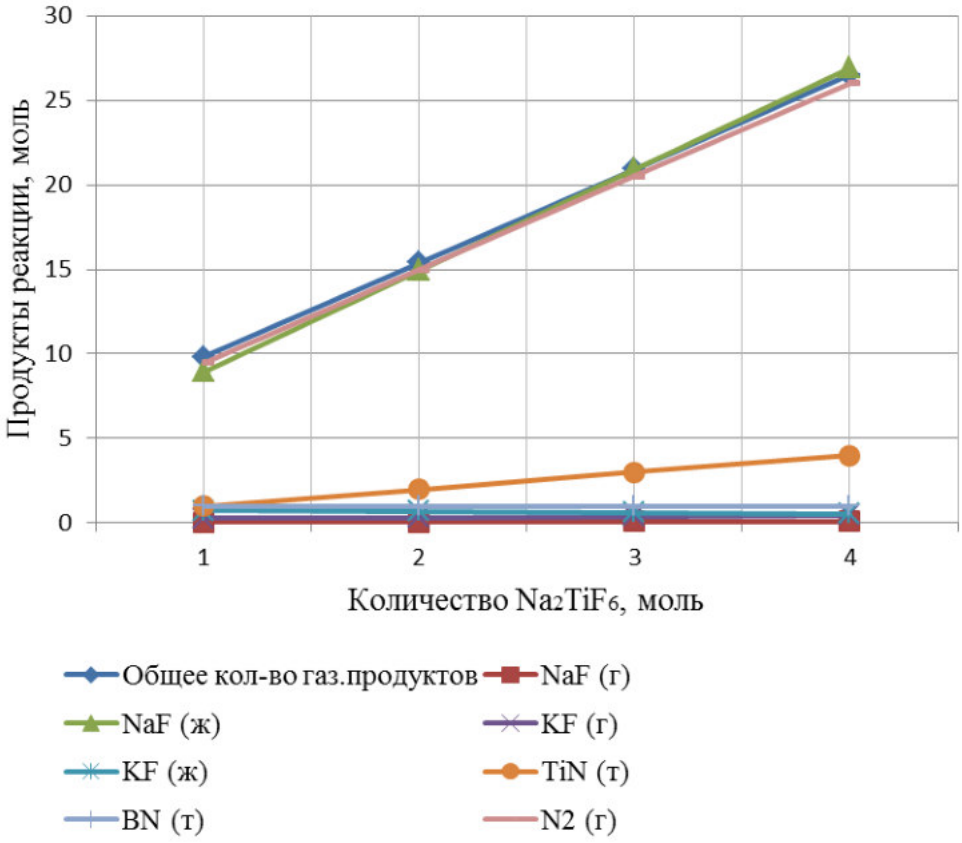


Рисунок П.62.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

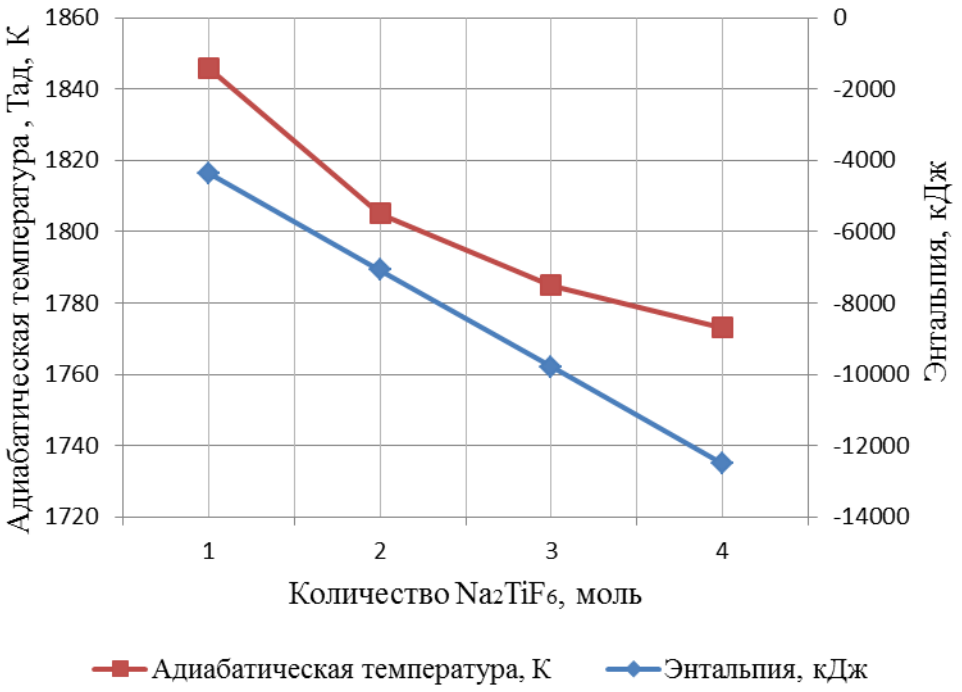


Рисунок П.62.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

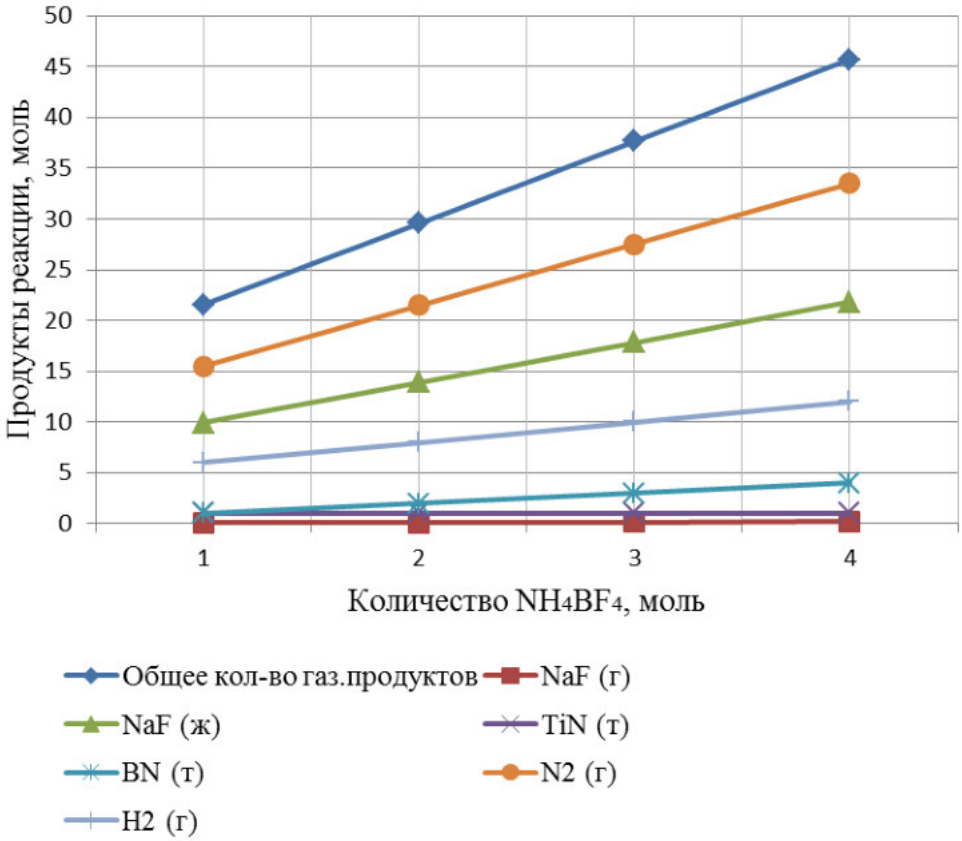


Рисунок П.63.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

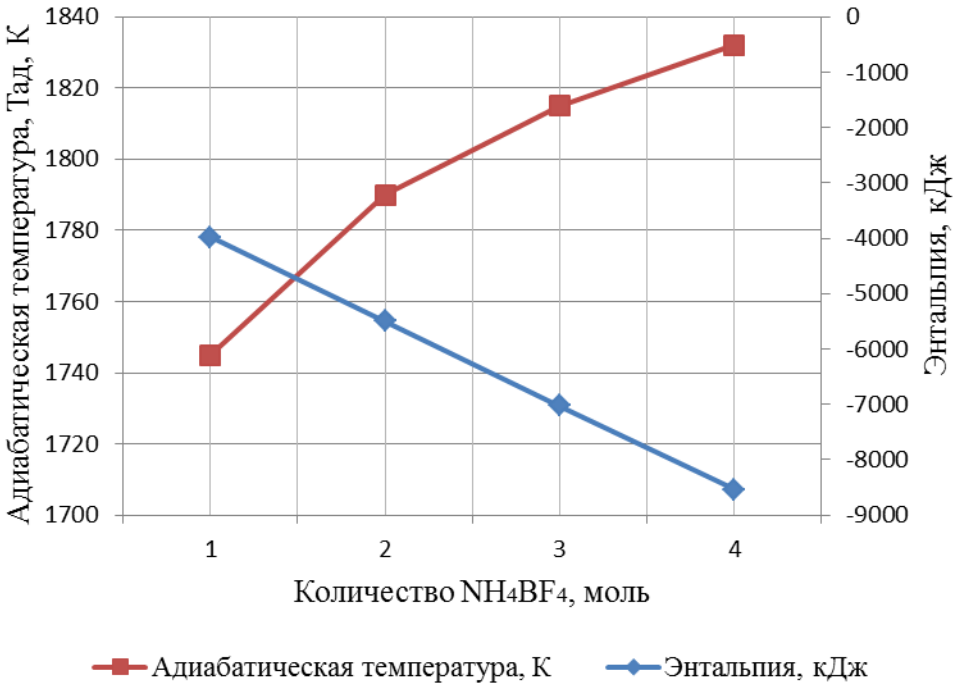


Рисунок П.63.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

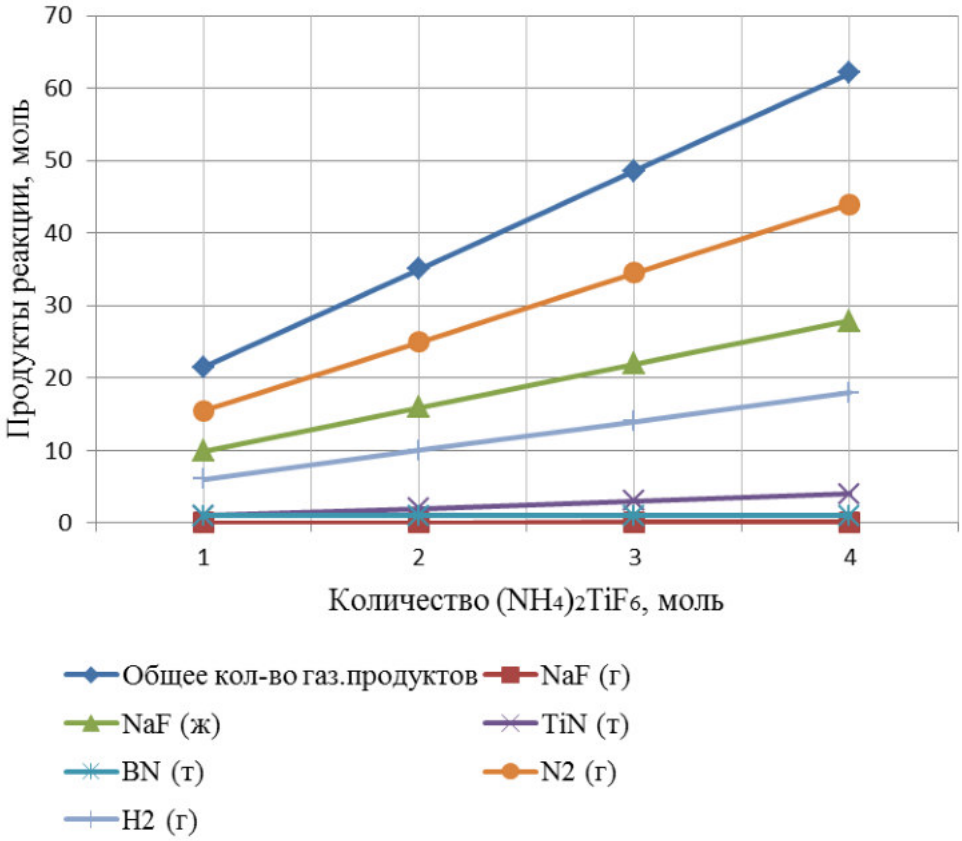


Рисунок П.63.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

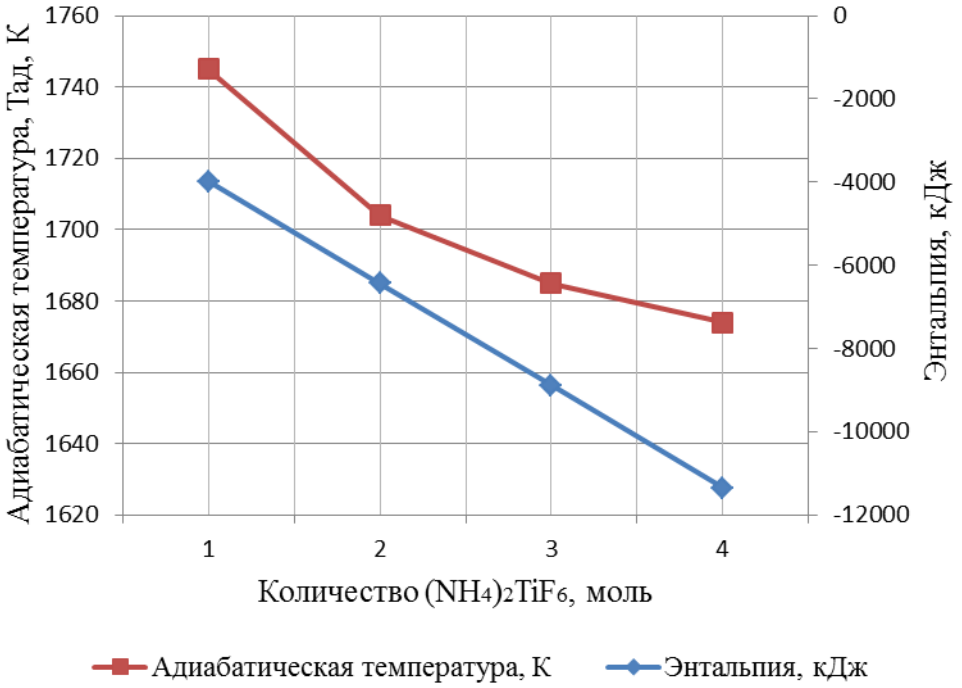


Рисунок П.63.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

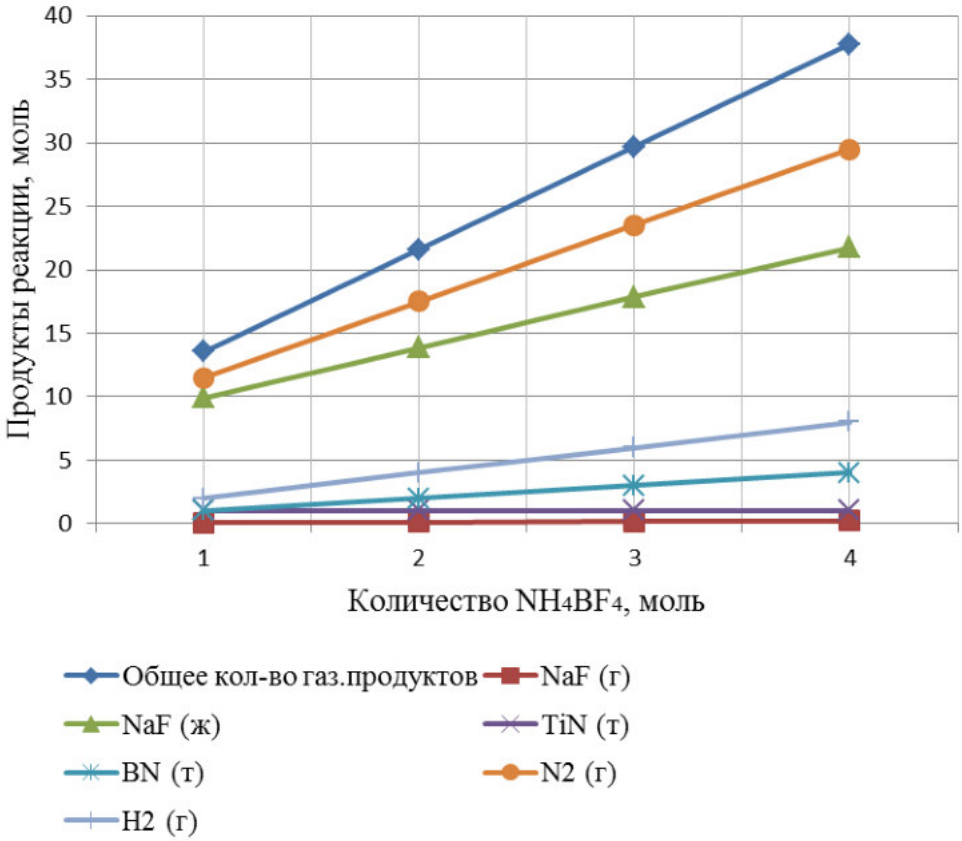


Рисунок П.64.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

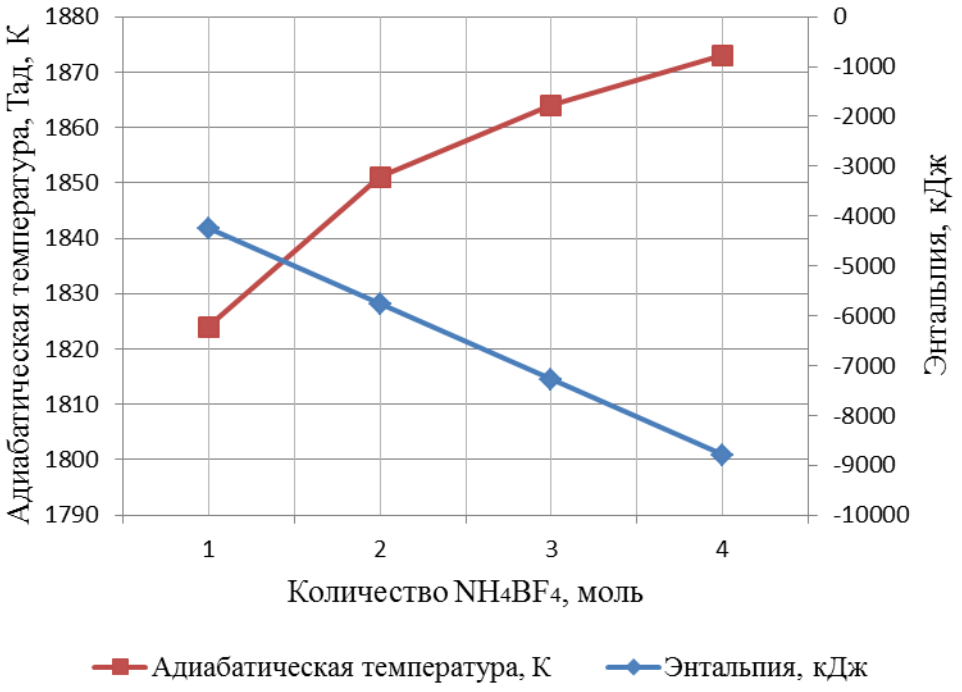


Рисунок П.64.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

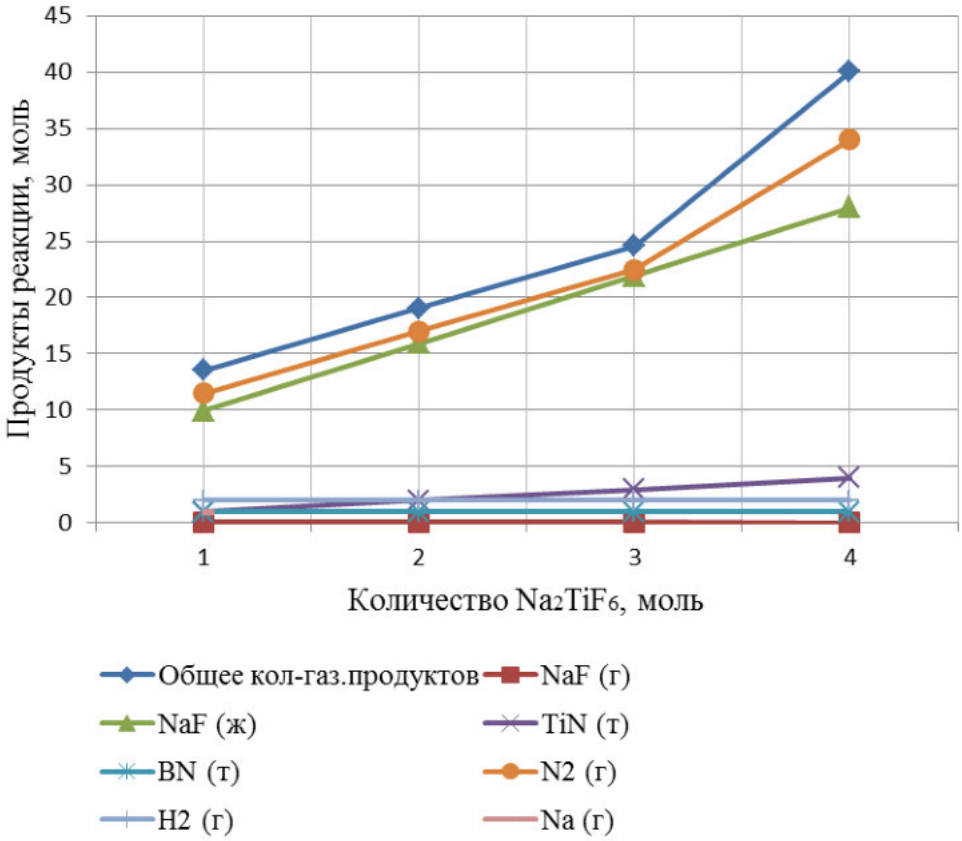


Рисунок П.64.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

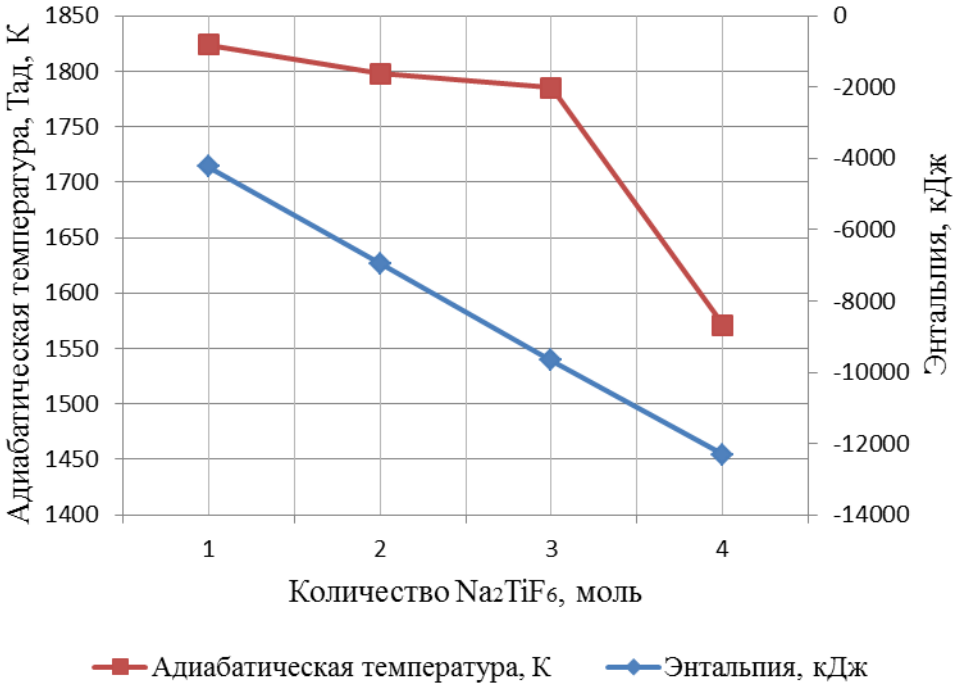


Рисунок П.64.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

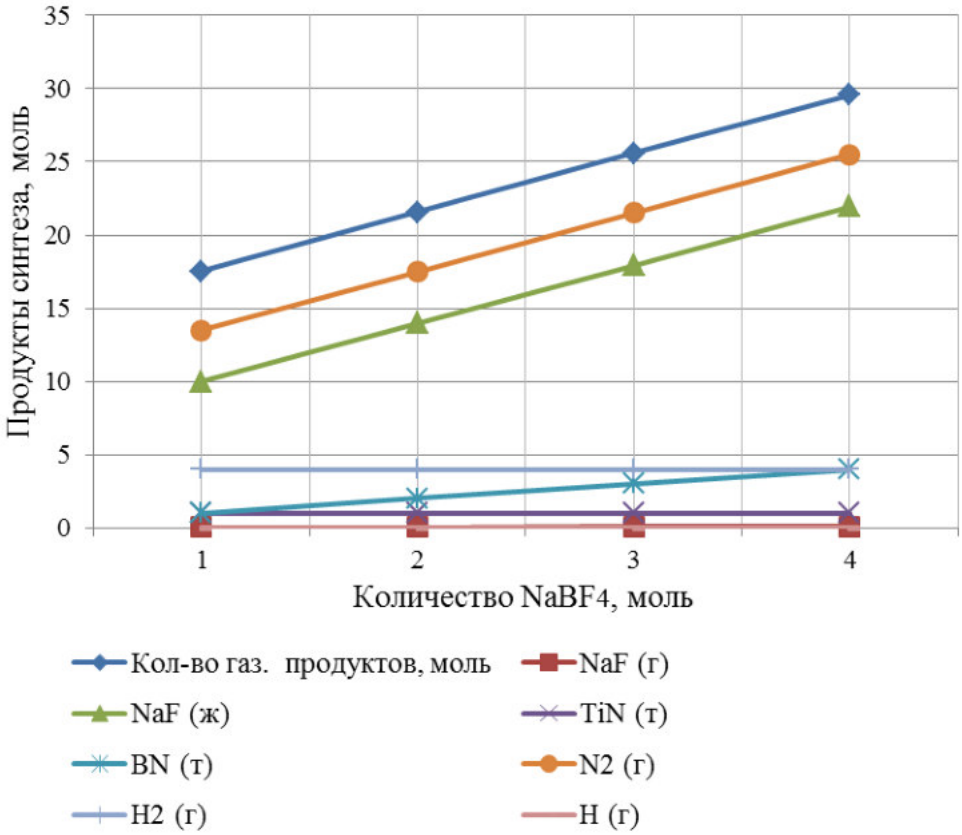


Рисунок П.65.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

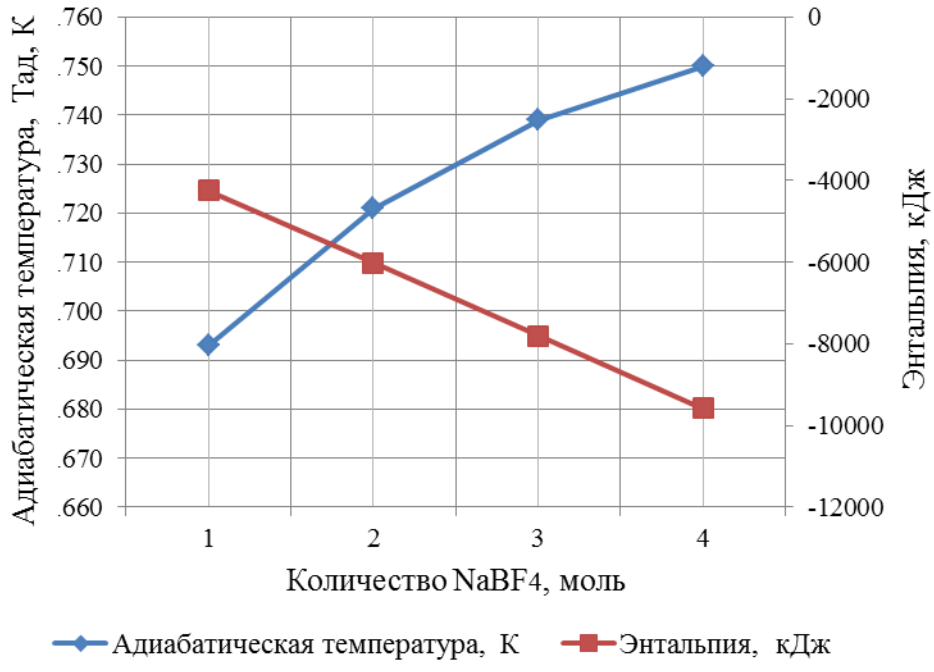


Рисунок П.65.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

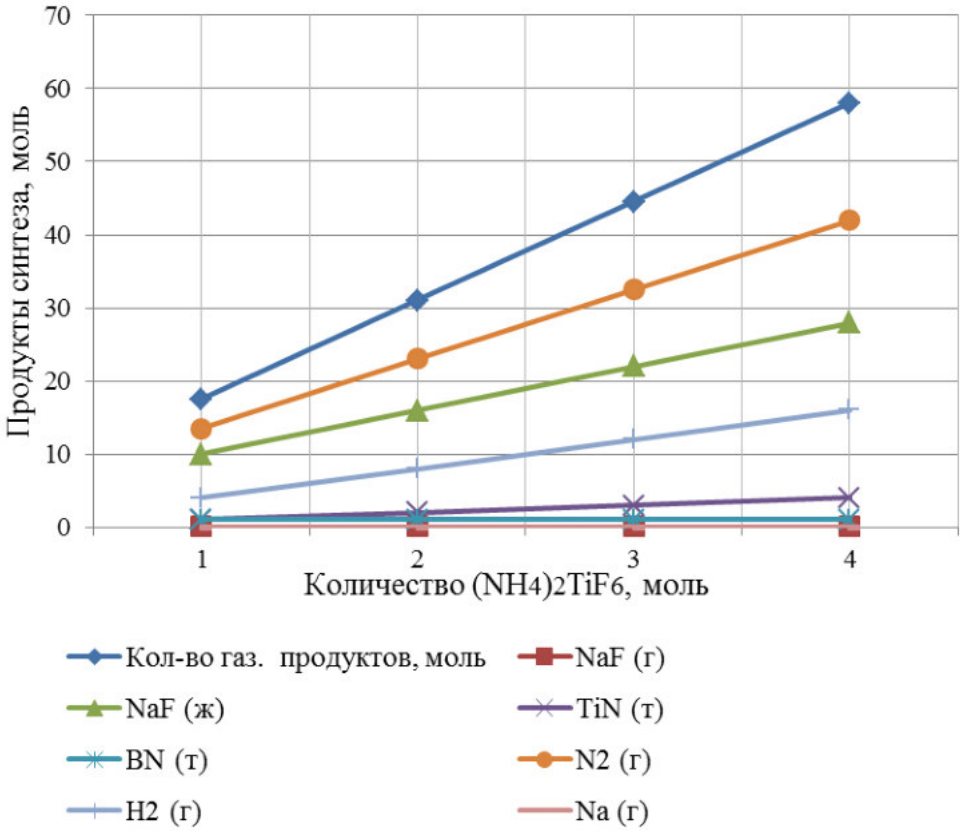


Рисунок П.65.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

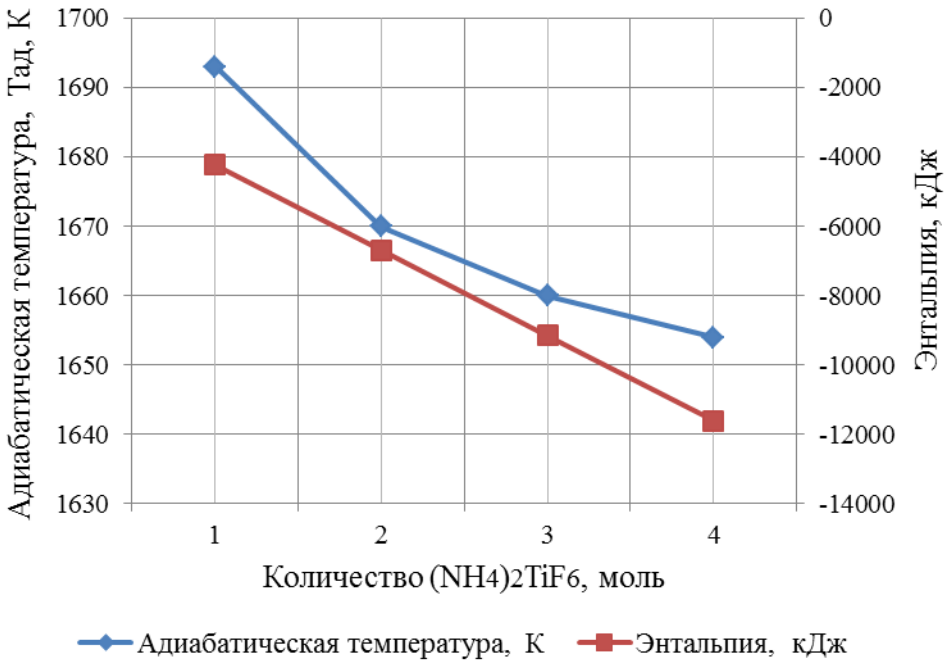


Рисунок П.65.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

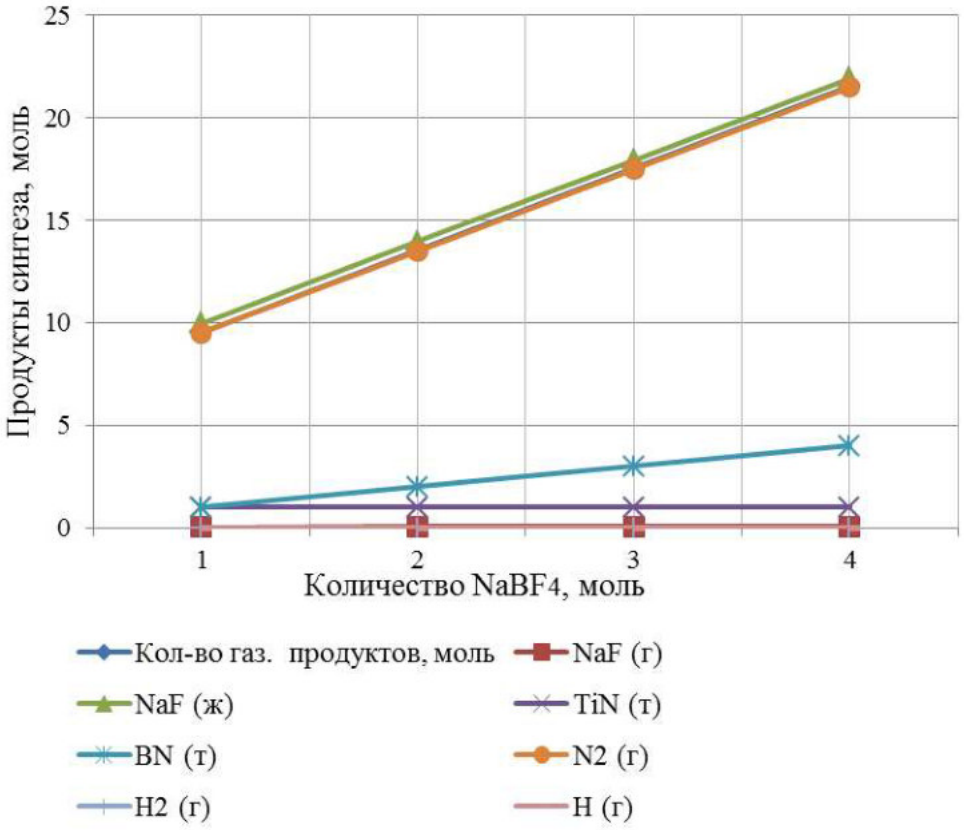


Рисунок П.66.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

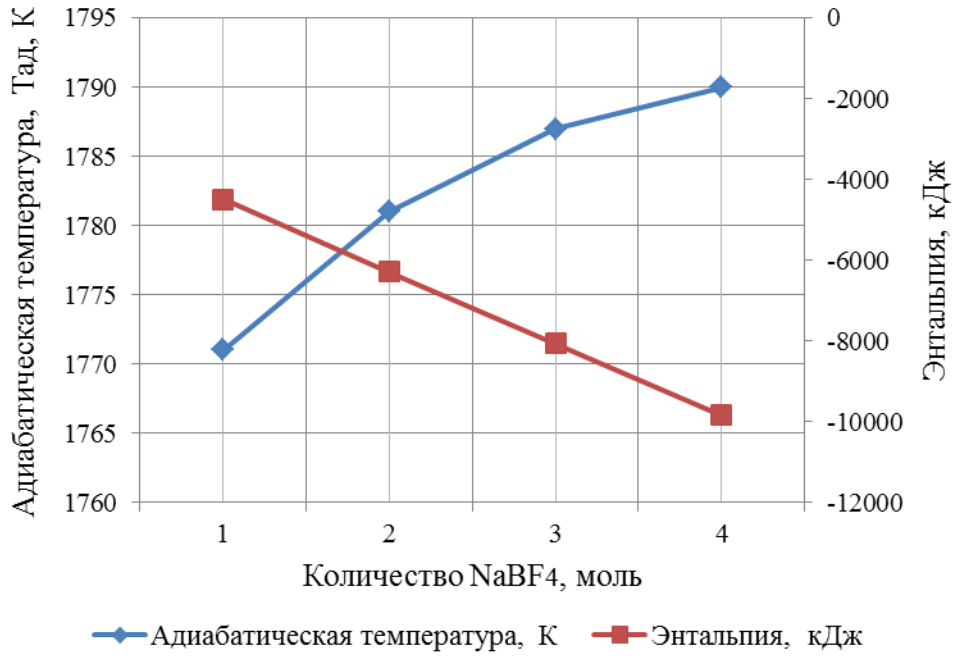


Рисунок П.66.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

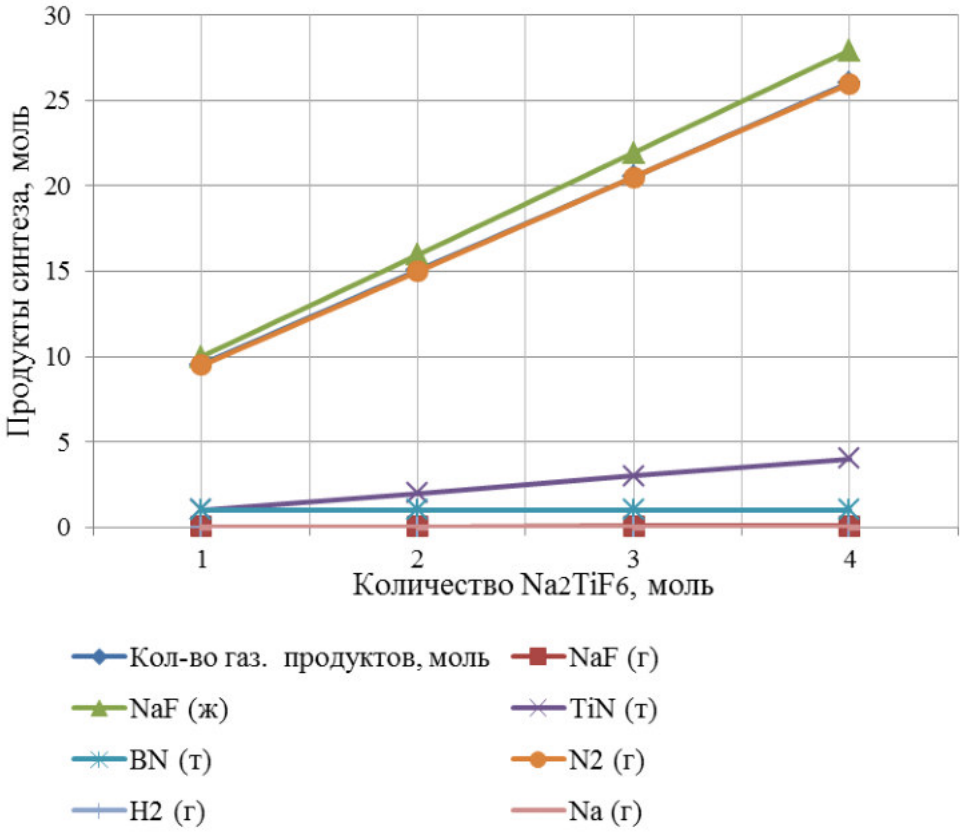


Рисунок П.66.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

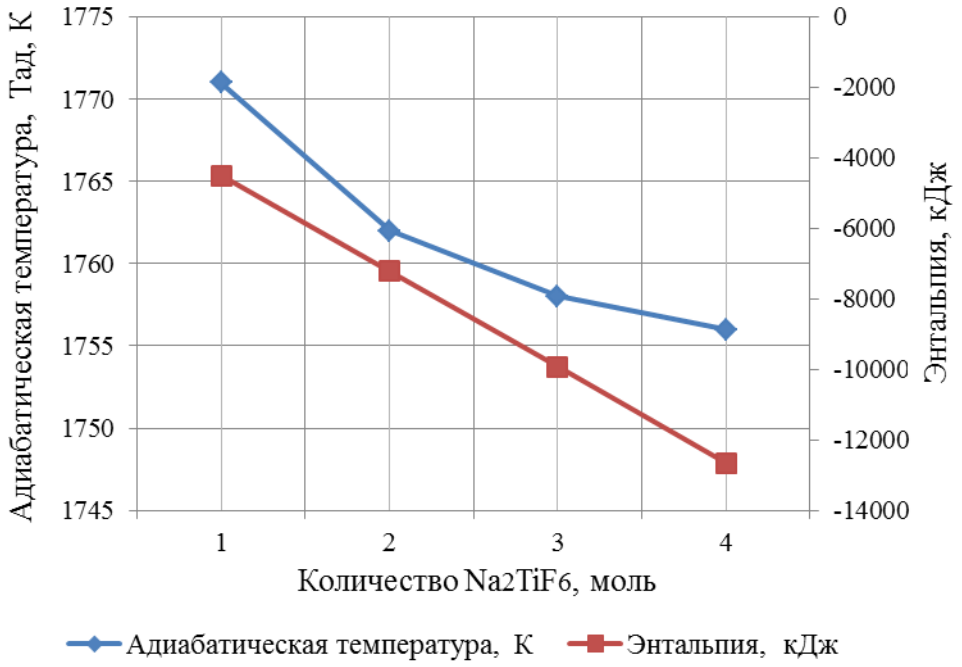


Рисунок П.66.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$»

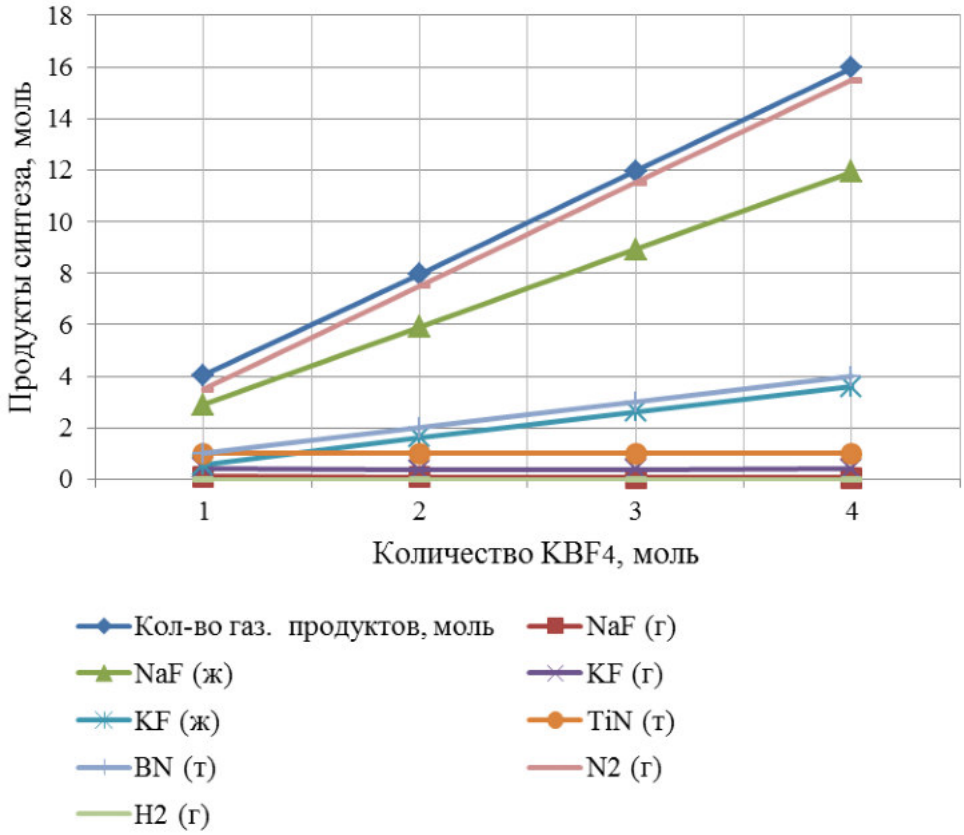


Рисунок П.67.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» от количества KBF_4

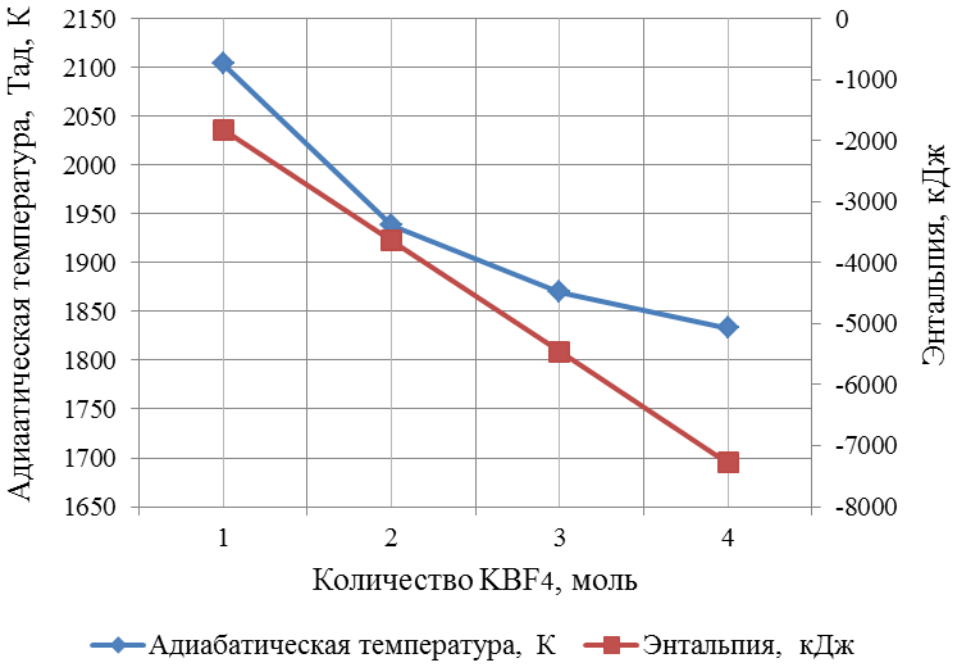


Рисунок П.67.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xKBF_4+yTi+zNaN_3$» от количества KBF_4

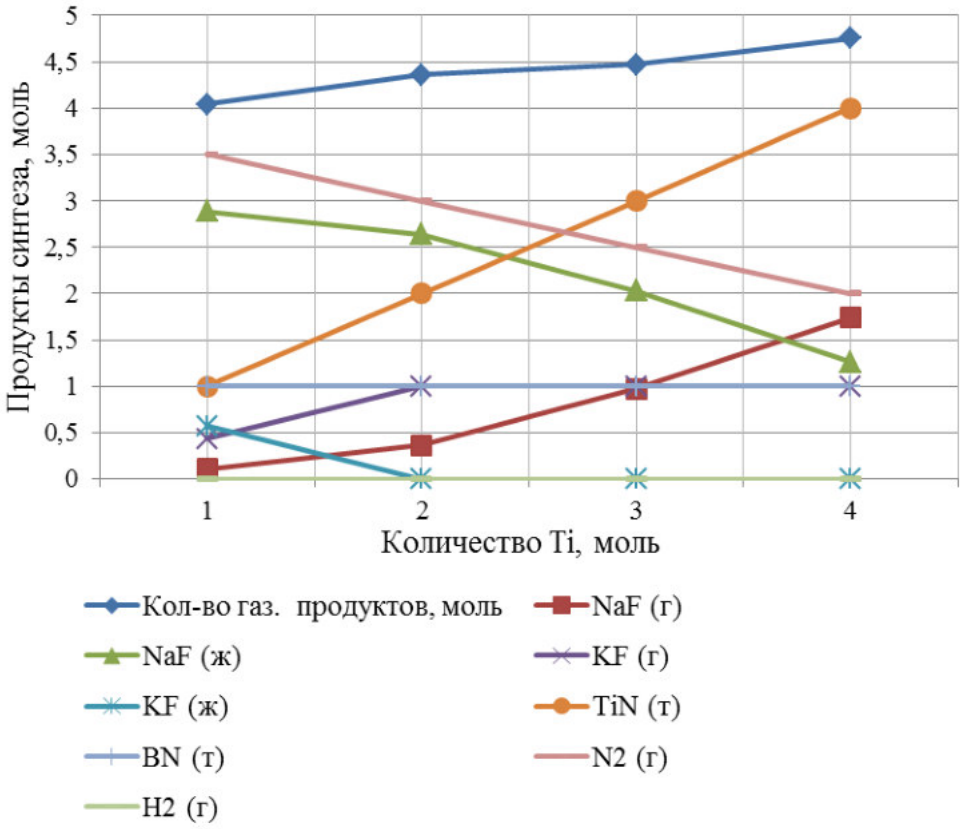


Рисунок П.67.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

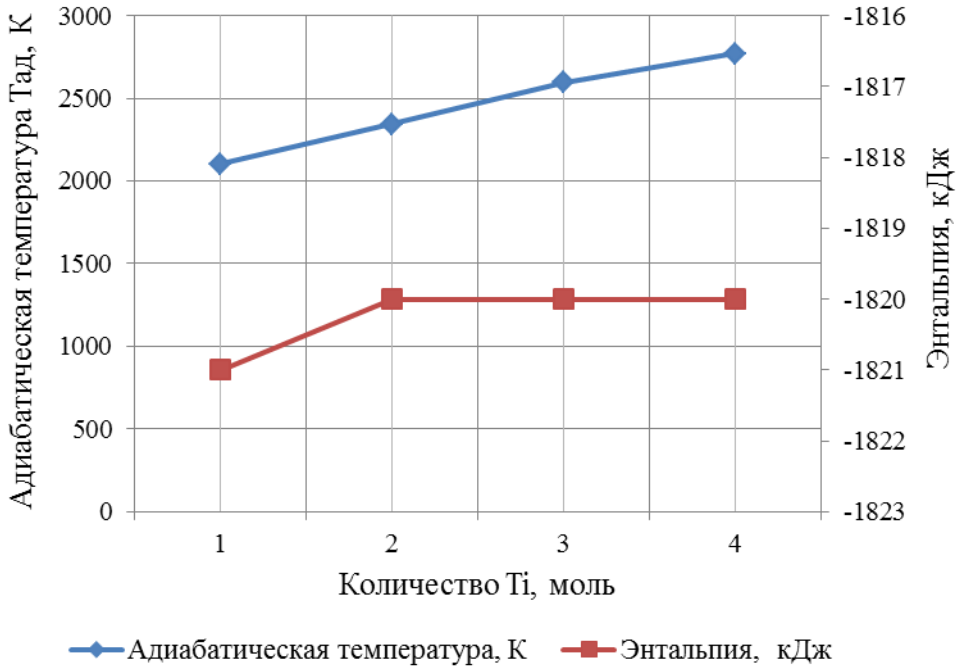


Рисунок П.67.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3$»

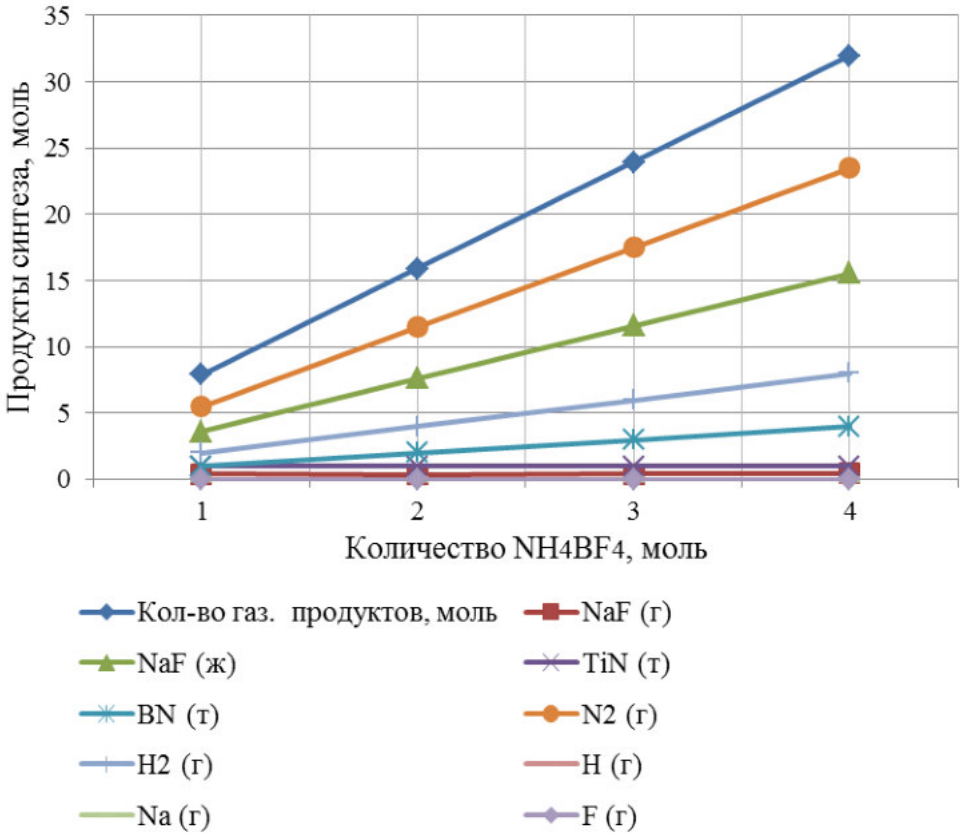


Рисунок П.68.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

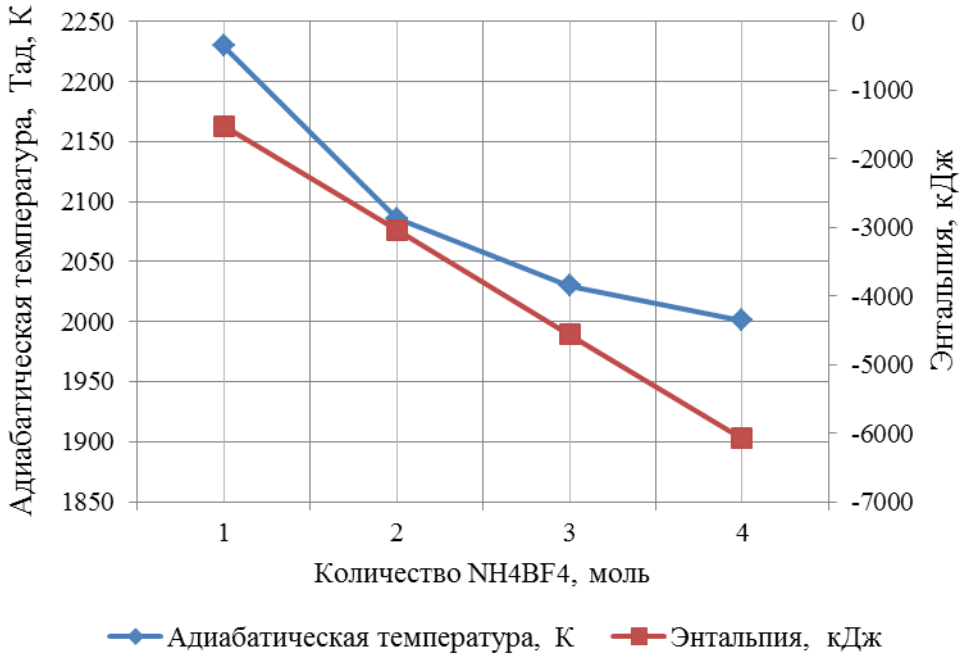


Рисунок П.68.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3$» от количества NH_4BF_4

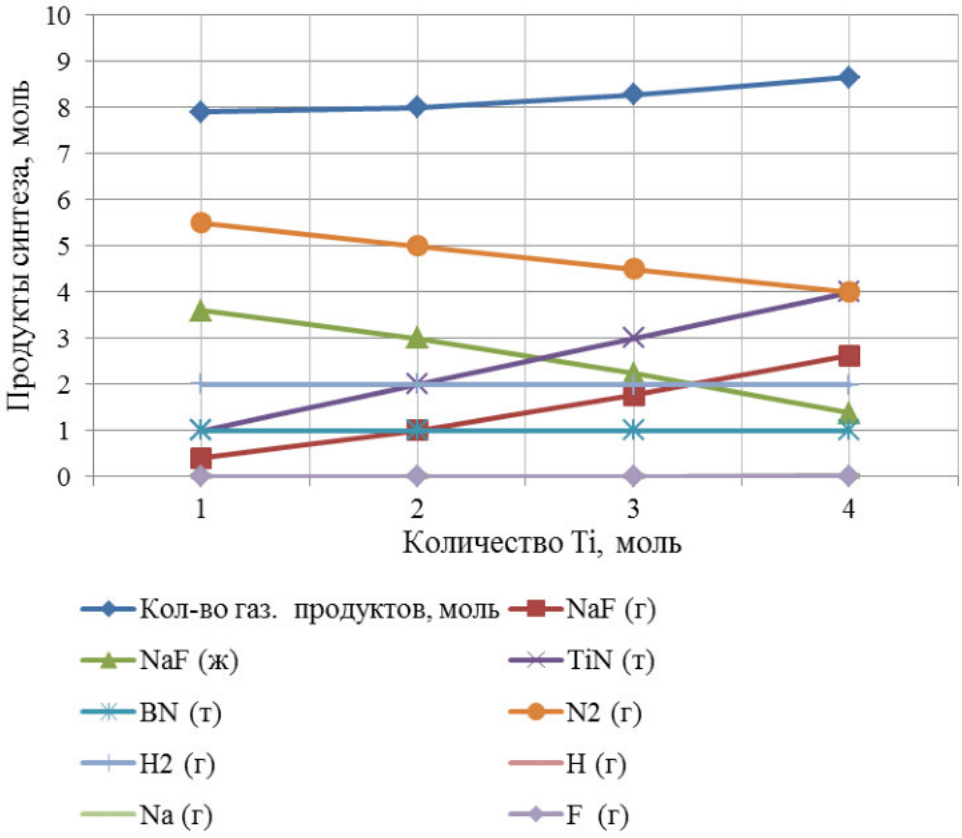


Рисунок П.68.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

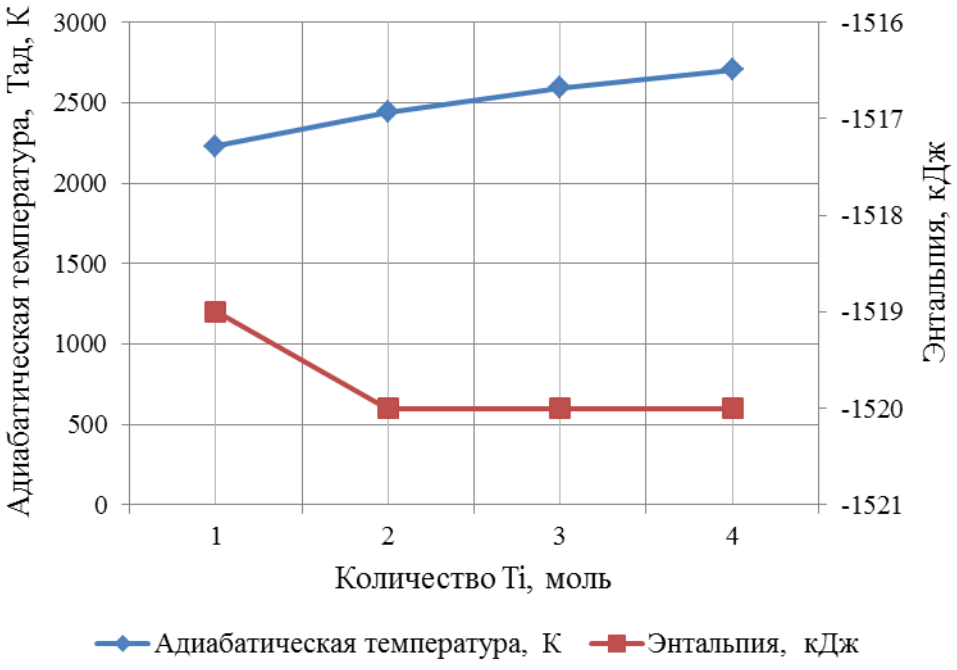


Рисунок П.68.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$»

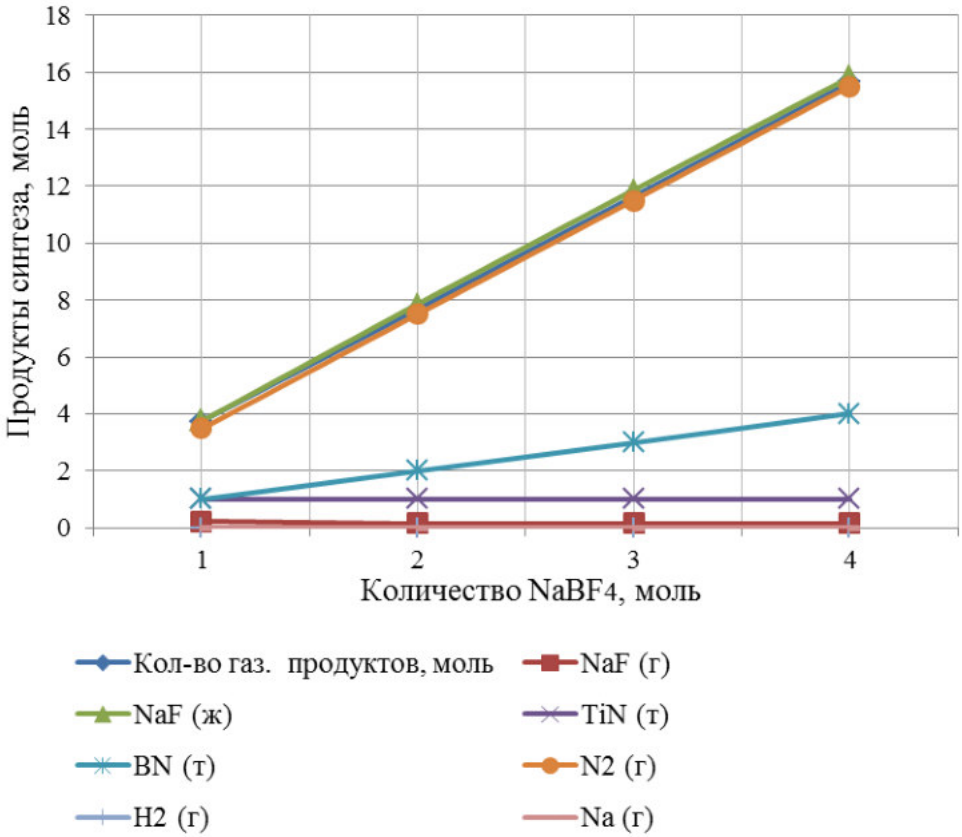


Рисунок П.69.1. Зависимость содержания продуктов реакции «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

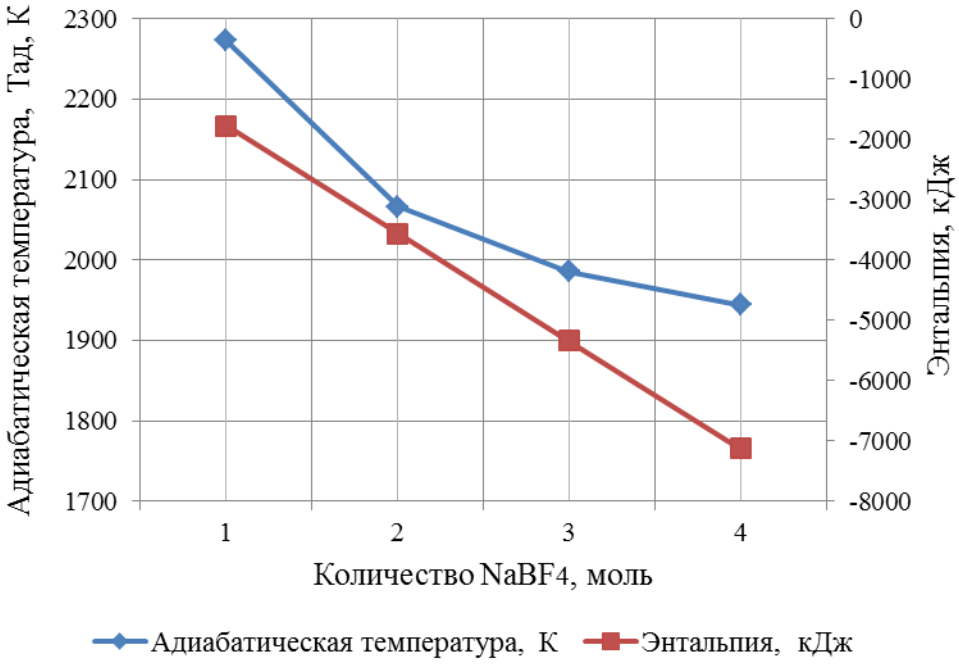


Рисунок П.69.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$» от количества $NaBF_4$

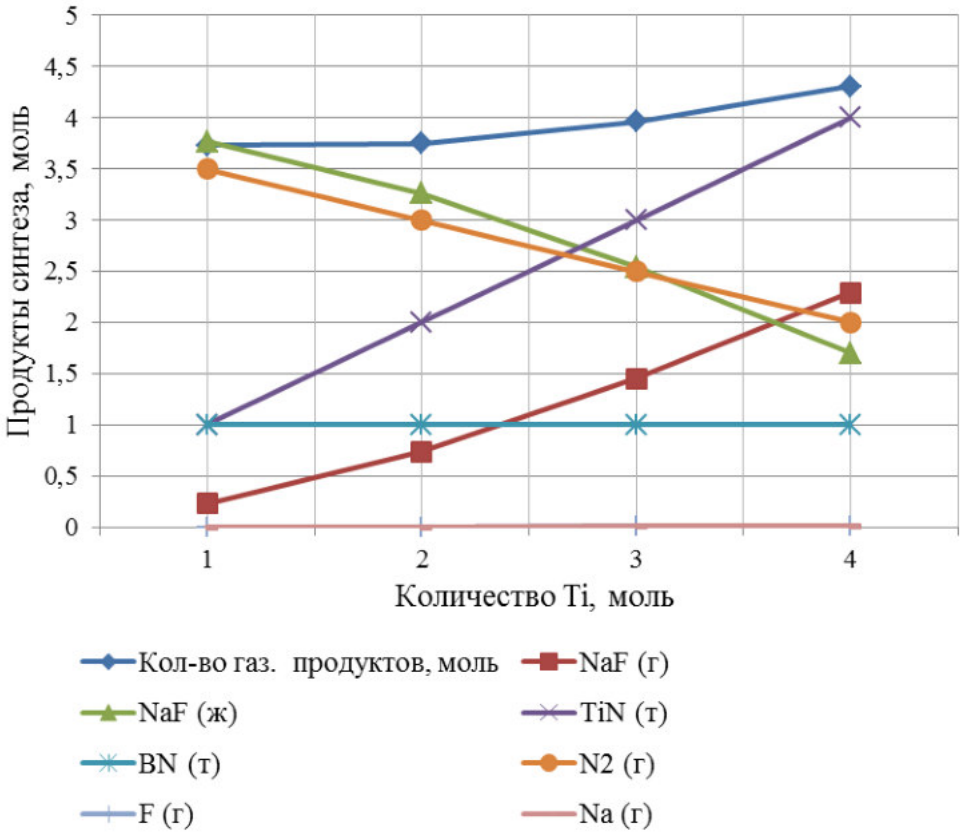


Рисунок П.69.3. Зависимость содержания продуктов реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

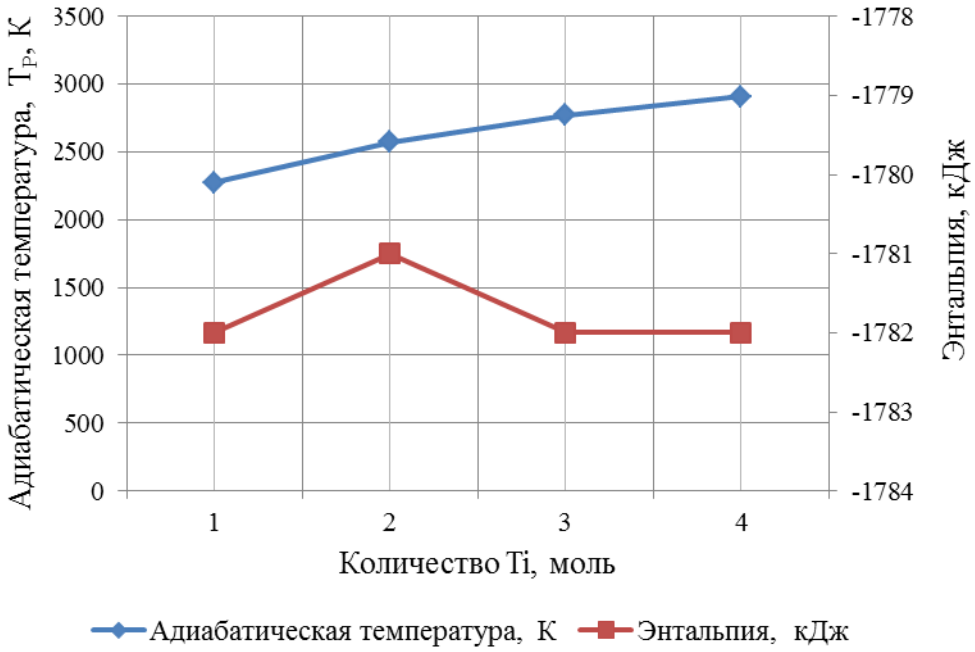


Рисунок П.69.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества Ti

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

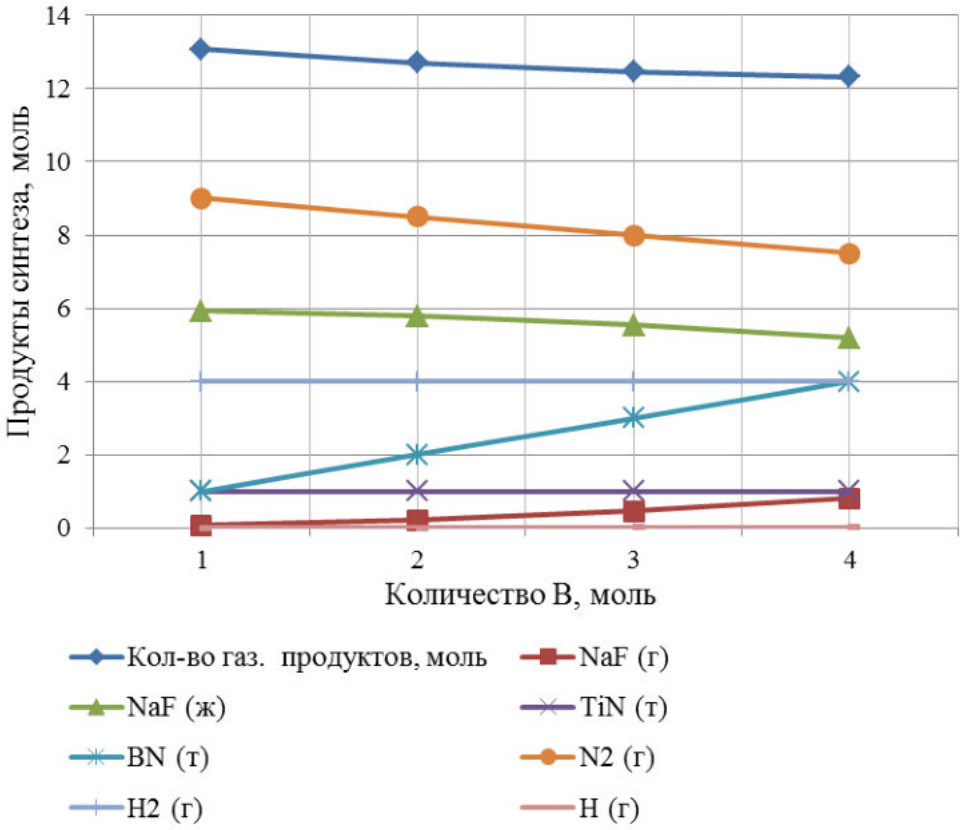


Рисунок П.70.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества B

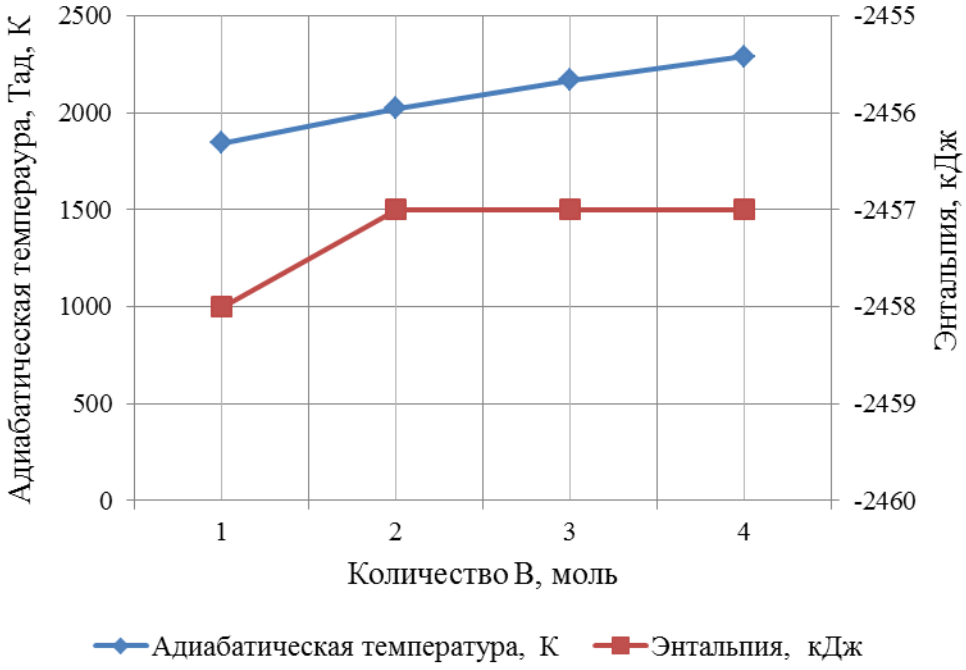


Рисунок П.70.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества B

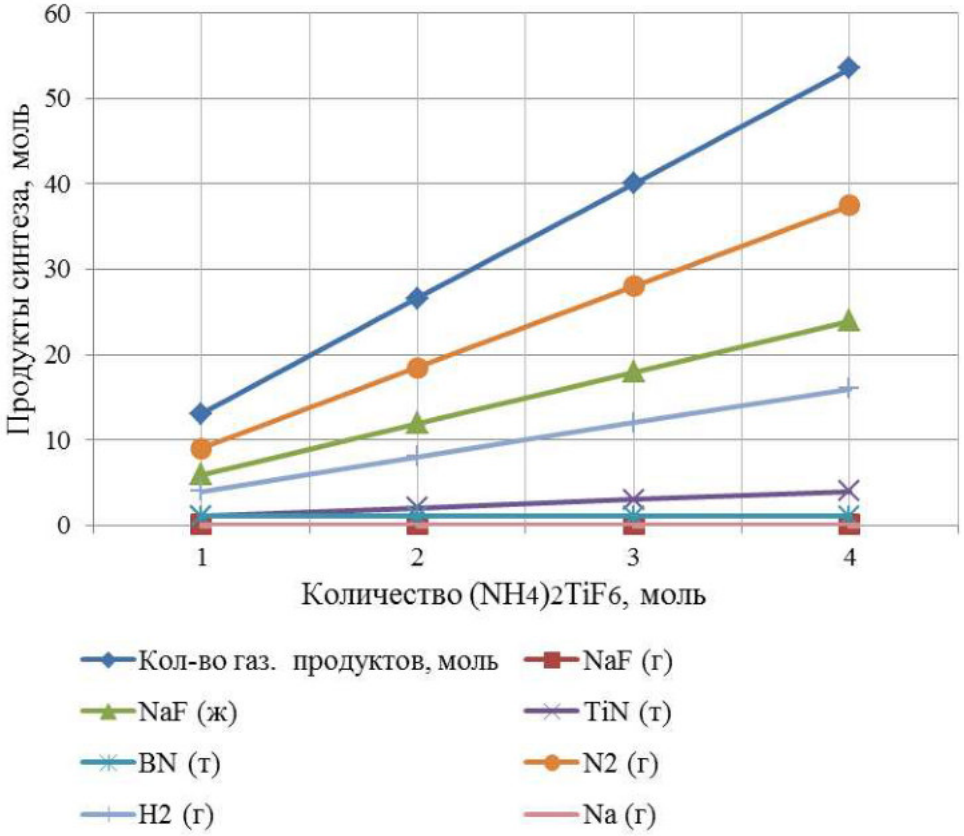


Рисунок П.70.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

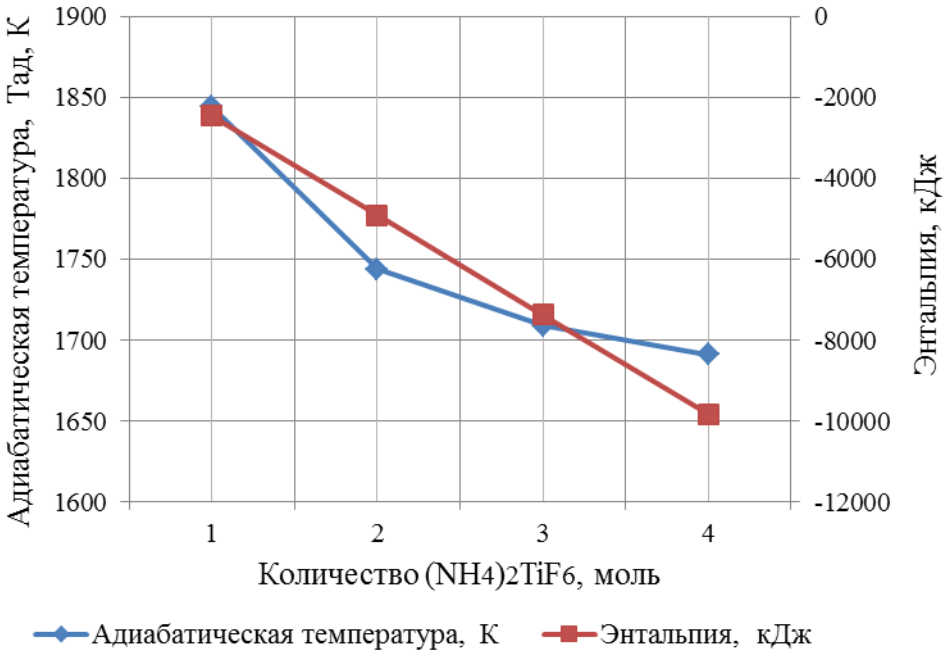


Рисунок П.70.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ В РЕАКЦИИ «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

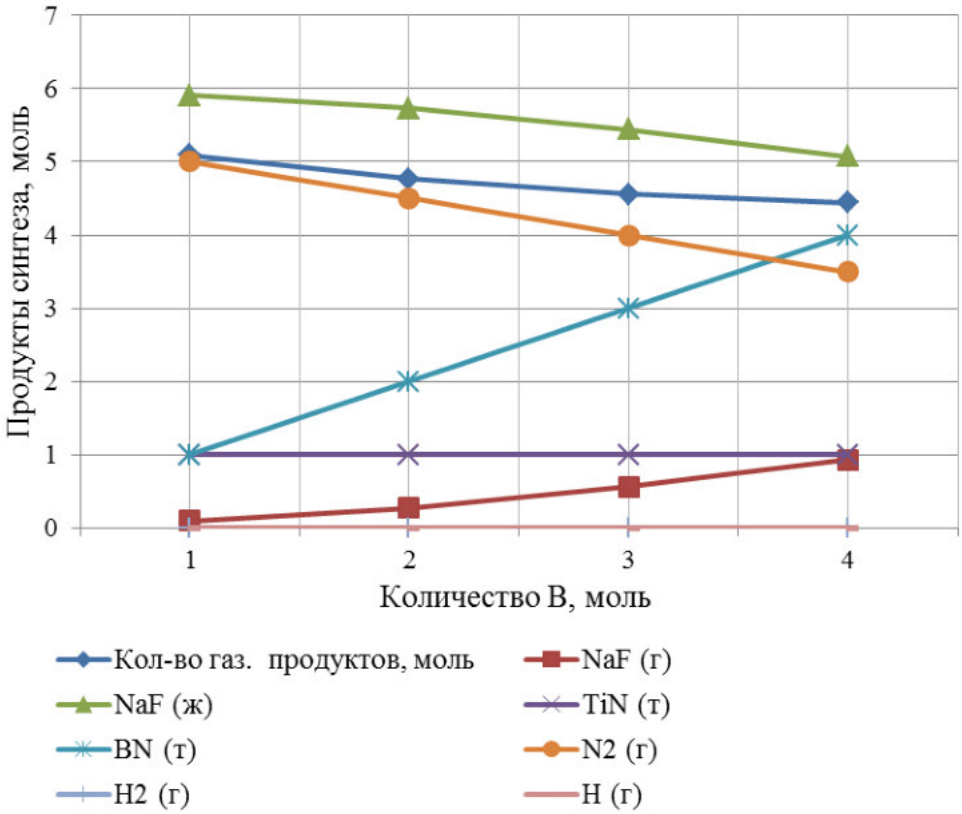


Рисунок П.71.1. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества B

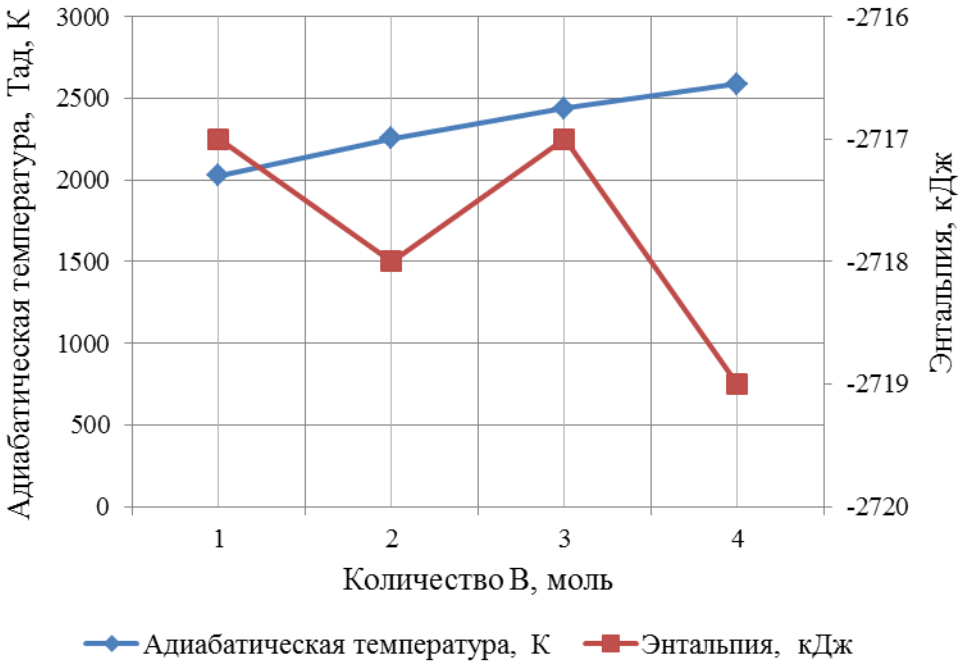


Рисунок П.71.2. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества B

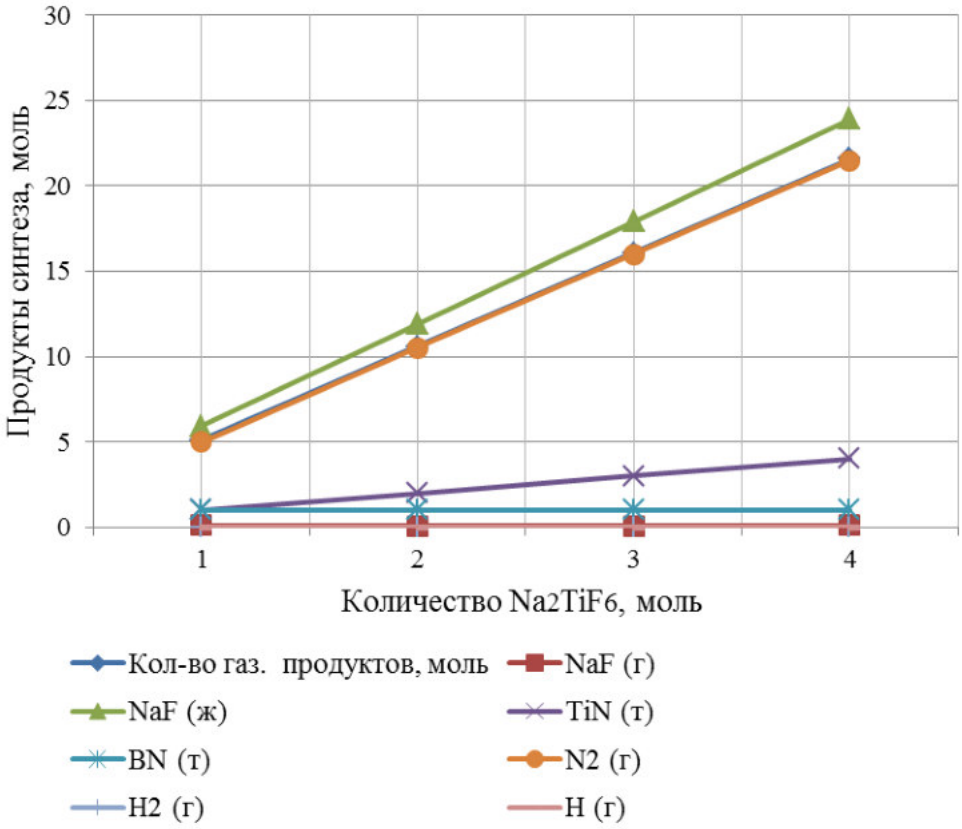


Рисунок П.71.3. Зависимость содержания продуктов реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

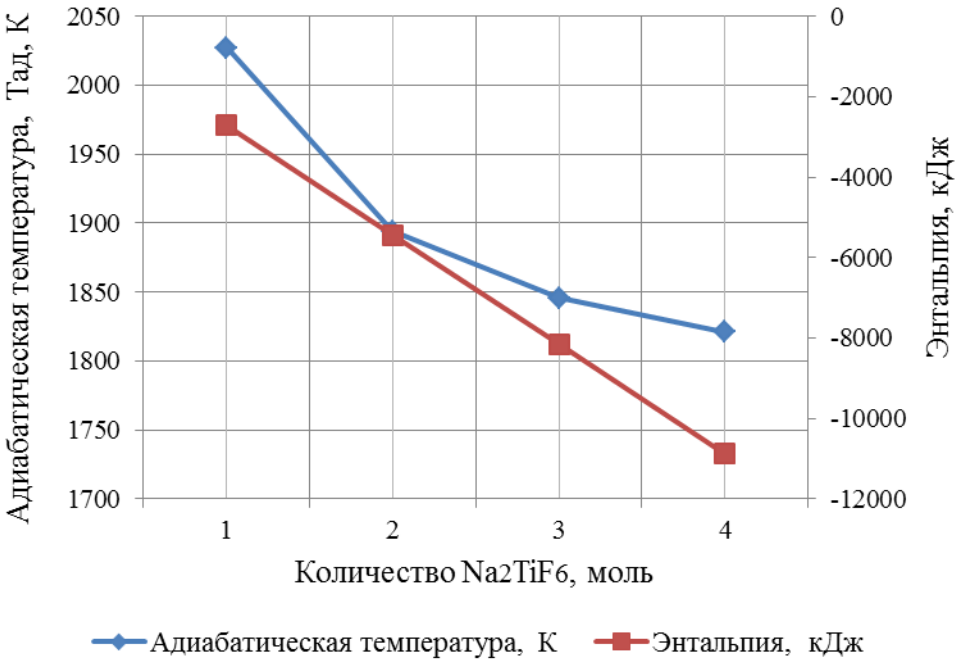


Рисунок П.71.4. Зависимость адиабатической температуры и изменения энтальпии в реакции «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

Приложение П.72

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СИНТЕЗА СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Таблица П.72.1 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «$xNa_2SiF_6 + yNa_2TiF_6 + zNaN_3$»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 16 моль $3Na_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 16NaN_3$	650	1,00	TiN = 33 %, $TiSi_2$ = 30 %, Si = 37 %	сферическая, равноосная	200-300; 80-100	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 40 моль $9Na_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 40NaN_3$	1300	1,00	TiN = 23 %, $TiSi_2$ = 11 %, Si = 66 %	сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 24 моль $3Na_2SiF_6 + 3Na_2TiF_6 + 24NaN_3$	1150	1,00	TiN = 30 %, Ti_2N = 12 %, $TiSi_2$ = 20 %, Si = 15 %, Ti = 23 %	сферическая	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №2 «$x(NH_4)_2SiF_6 + y(NH_4)_2TiF_6 + zNaN_3$»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 14 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 24NaN_3$	1200	0,30	TiN = 71 %, Si = 29 %	игольчатая, осколочная	180-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 60 моль $9(NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 60NaN_3$	1150	0,30	TiN = 47 %, Si = 53 %	осколочная	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 36 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 36NaN_3$	1300	1,70	TiN = 80 %, Si = 20 %	пластинчатая	200-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.1

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №3 «xNa_2SiF_6 + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 18 моль $3Na_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3$	1200	0,50	TiN = 48 %, Si = 32 %, Ti_2N = 20 %	равноосная, осколочная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 42 моль $9Na_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 42NaN_3$	950	0,20	TiN = 26 %, Si = 43 %, Ti_2N = 26 %	равноосная, осколочная	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 30 моль $3Na_2SiF_6 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 30NaN_3$	1000	0,20	TiN = 77 %, Si = 23 %	равноосная, сферическая	80-130; 300-500	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №4 «x$(NH_4)_2SiF_6$ + yNa_2TiF_6 + zNaN_3 »						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 22 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 22NaN_3$	600	1,00	TiN = 44 %, Si = 42 %, Ti = 14 %	равноосная	190-230	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 58 моль $9(NH_4)_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 58NaN_3$	1000	1,00	TiN = 25 %, α-Si_3N_4 = 7 %, Si = 7 %, Ti = 39 %, Na_2TiF_6 = 22 %	равноосная	200-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 30 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + 3Na_2TiF_6 + 30NaN_3$	700	1,00	TiN = 80 %, Si = 10 %, Ti = 10 %	равноосная, осколочная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.1

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №5 «$xK_2SiF_6 + yNa_2TiF_6 + zNaN_3$»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 16 моль	500	0,20	TiN = 48 %, Si = 33 %, $TiSi_2$ = 18 %	равноосная, волокнистая	50-100; 50-80	ультрадисперсный (нанокристаллический)
$3K_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 16NaN_3$						
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 40 моль	750	0,80	TiN = 32 %, Si = 52 %, $TiSi_2$ = 16 %	сферическая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$9K_2SiF_6 + Na_2TiF_6 + 40NaN_3$						
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 24 моль	100	0,30	TiN = 60 %, Si = 20 %, $TiSi_2$ = 20 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3K_2SiF_6 + 3Na_2TiF_6 + 24NaN_3$						
Система №6 «$xK_2SiF_6 + y(NH_4)_2TiF_6 + zNaN_3$»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 18 моль	600	0,20	TiN = 65 %, Si = 35 %	сферическая, агломераты	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3K_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3$						
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 42 моль	700	0,40	TiN = 33 %, $TiSi_2$ = 19 %, Si = 48 %	сферическая	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$9K_2SiF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 42NaN_3$						
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 30 моль	1100	0,30	TiN = 82 %, Si = 18 %	сферическая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3K_2SiF_6 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 30NaN_3$						

Продолжение таблицы П.72.1

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №7 «xNa_2SiF_6 + yTi + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3Na_2SiF_6 + Ti + 12NaN_3$	1000	0,33	TiN = 21 %, α-Si_3N_4 = 9 %, β-Si_3N_4 = 10 %, Si = 36 %, $TiN_{0,30}$ = 15 %, Ti_5Si_3 = 9 %	сферическая	150-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 36 моль $9Na_2SiF_6 + Ti + 36NaN_3$	1100	1,00	TiN = 15 %, Si = 72 %, $TiN_{0,30}$ = 13 %	сферическая	300-400	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $3Na_2SiF_6 + 3Ti + 12NaN_3$	1050	0,35	TiN = 69 %, α-Si_3N_4 = 11 %, β-Si_3N_4 = 7 %, Si = 13 %	сферическая	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №8 «x$(NH_4)_2SiF_6$ + yTi + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 18 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + Ti + 18NaN_3$	900	0,15	TiN = 20 %, $TiN_{0,30}$ = 53 %, α-Si_3N_4 = 18 %, Na_2SiF_6 = 10 %	пластинчатая, осколочная, равноосная	100-150; 250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 54 моль $9(NH_4)_2SiF_6 + Ti + 54NaN_3$	1300	0,12	TiN = 21 %, $TiN_{0,30}$ = 38 %, α-Si_3N_4 = 18 %, Si = 23 %	пластинчатая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 18 моль $3(NH_4)_2SiF_6 + 3Ti + 18NaN_3$	1300	0,20	TiN = 16 %, $TiN_{0,30}$ = 65 %, α-Si_3N_4 = 13 %, Na_2SiF_6 = 6 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.1

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №9 «xK_2SiF_6 + yTi + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль	800	0,25	TiN = 22 %, α-Si_3N_4 = 16 %, Si = 31 %, $TiN_{0,30}$ = 31 %	сферическая, равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3K_2SiF_6 + Ti + 12NaN_3$						
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 36 моль	1200	0,15	TiN = 21 %, α-Si_3N_4 = 24 %, Si = 55 %	сферическая, равноосная	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$9K_2SiF_6 + Ti + 36NaN_3$						
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 12 моль	1400	0,40	TiN = 81 %, α-Si_3N_4 = 7 %, Si = 5 %, $TiN_{0,30}$ = 7 %	равноосная	90-120	ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический)
$3K_2SiF_6 + 3Ti + 12NaN_3$						
Система №10 «xSi + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 4 моль	900	0,80	TiN = 42 %, α-Si_3N_4 = 24 %, β-Si_3N_4 = 17 %, Si = 17 %	столбчатая, волокнистая, равноосная	400-500; 80-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3Si + Na_2TiF_6 + 4NaN_3$						
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 4 моль	1000	1,00	TiN = 24 %, α-Si_3N_4 = 14 %, β-Si_3N_4 = 56 %, Si = 6 %	столбчатая, волокнистая, равноосная	200-300; 130-160	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$9Si + Na_2TiF_6 + 4NaN_3 + 0,5N_2$						
x =3 моль, y = 3 моль, z = 12 моль	1000	1,00	TiN = 45 %, Si = 8 %, Ti = 18 %, Ti_5Si_3 = 8 %, $TiSi_2$ = 21 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$3Si + 3Na_2TiF_6 + 12NaN_3$						

Продолжение таблицы П.72.1

Исходный состав	Температура горения,℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №11 «xSi + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 6 моль	900	0,50	TiN = 57 %, α-Si_3N_4 = 10 %, β-Si_3N_4 = 23 %, Si = 10 %	равноосная, игольчатая	70-100	ультрадисперсный (нанокристалический)
$3Si + (NH_4)_2TiF_6 + 6NaN_3$						
x = 9 моль, y = 1 моль, z = 6 моль	1800	0.60	TiN = 28 %, α-Si_3N_4 = 11 %, β-Si_3N_4 = 61 %	столбчатая, волокнистая, равноосная	200-300; 100-120	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
$9Si + (NH_4)_2TiF_6 + 6NaN_3$						
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 18 моль	700	0,50	TiN = 81 %, α-Si_3N_4 = 7 %, β-Si_3N_4 = 7 %, Si = 5 %	равноосная	80-130	ультра- и тонкодисперсный (нано- и субмикрокристаллический)
$3Si + 3(NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3$						

Таблица П.72.2 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-AlN

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «$xAlF_3 + yNa_2SiF_6 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $AlF_3 + 3Na_2SiF_6 + 15NaN_3$	1400	1,00	AlN = 12 %, Na_3AlF_6 = 23 %, Si = 65 %	сферическая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y =3 моль, z = 21 моль $3AlF_3 + 3Na_2SiF_6 + 21NaN_3$	1000	0,80	AlN = 20 %, Na_3AlF_6 = 26 %, Si = 54 %	сферическая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 39 моль $AlF_3 + 9Na_2SiF_6 + 39NaN_3$	900	0,50	AlN = 8 %, Na_3AlF_6 = 17 %, Si = 75 %	сферическая, равноосная	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №2 «$xAlF_3 + y(NH_4)_2SiF_6 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $AlF_3 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 21NaN_3$	1000	1,00	AlN = 29 %, α-Si_3N_4 = 23 %, Na_3AlF_6 = 29 %, Si = 29 %	равноосная	180-230	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 27 моль $3AlF_3 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 27NaN_3$	900	0,90	AlN = 30 %, α-Si_3N_4 = 18 %, Na_3AlF_6 = 35 %, Si = 17 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 57 моль $AlF_3 + 9(NH_4)_2SiF_6 + 57NaN_3$	1300	0,70	AlN = 25 %, α-Si_3N_4 = 17 %, Na_3AlF_6 = 31 %, Si = 27 %	равноосная	80-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.2

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №3 «xNa_3AlF_6 + yNa_2SiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $Na_3AlF_6 + 3Na_2SiF_6 + 15NaN_3$	1100	1,00	Na_3AlF_6 = 42 %, Si = 58 %	равноосная, сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $3Na_3AlF_6 + 3Na_2SiF_6 + 21NaN_3$	1400	1,00	AlN = 26 %, α-Si_3N_4 = 24 %, Na_3AlF_6 = 26 %, Si = 24 %	равноосная	90-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 39 моль $Na_3AlF_6 + 9Na_2SiF_6 + 39NaN_3$	1200	1,00	Na_3AlF_6 = 23 %, Si = 77 %	равноосная	100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №4 «xAlF_3 + ySi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $AlF_3 + 3Si + 3NaN_3$	1400	1,00	AlN = 9 %, α-Si_3N_4 = 71 %, Na_3AlF_6 = 20 %	равноосную	150-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z =9 моль $3AlF_3 + 3Si + 9NaN_3$	1200	1,00	AlN = 35 %, α-Si_3N_4 = 33 %, Na_3AlF_6 = 14 %, Si = 18 %	волокнистая, равноосная	130-170; 100-120	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 3 моль $AlF_3 + 9Si + 3NaN_3 + 2N_2$	1500	1,00	α-Si_3N_4 = 52 %, β-Si_3N_4 = 32 %, Na_3AlF_6 = 16 %	столбчатая равноосная	100-150 нм; 0,8-1,0 мкм	тонко- и среднедисперсный (субмикро- и крупнокристаллический)

Продолжение таблицы П.27.2

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №5 «xNa_3AlF_6 + ySi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $Na_3AlF_6 + 3Si + 3NaN_3$	1700	1,00	AlN = 17 %, α-Si_3N_4 = 45 %, Na_3AlF_6 = 14 %, Si = 24 %	сферическая, равноосная	100-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 9 моль $3Na_3AlF_6 + 3Si + 9NaN_3$	1200	1,00	AlN = 22 %, α-Si_3N_4 = 41 %, Na_3AlF_6 = 15 %, Si = 22 %	сферическая, равноосная	100-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 3 моль $Na_3AlF_6 + 9Si + 3NaN_3 + 2N_2$	1900	1,00	α-Si_3N_4 = 50 %, β-Si_3N_4 = 36 %, Na_3AlF_6 = 14 %	сферическая, равноосная	250-300; 150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №6 «xAl + yNa_2SiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z =12 моль $Al + 3Na_2SiF_6 + 12NaN_3$	1600	1,00	AlN = 11 %, Na_3AlF_6 = 22 %, Si = 67 %	равноосная	1,0-1,5 мкм 100-150 нм	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $3Al + 3Na_2SiF_6 + 12NaN_3$	1200	0,50	AlN = 22 %, Al = 23 %, Na_3AlF_6 = 29 %, Si = 26 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 36 моль $Al + 9Na_2SiF_6 + 36NaN_3$	1400	0,60	AlN = 10 %, Na_3AlF_6 = 19 %, Si = 71 %	сферическая	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.2

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №7 «xAl + y$(NH_4)_2SiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 18 моль $Al + 3(NH_4)_2SiF_6 + 18NaN_3$	1100	1,00	Na_3AlF_6 = 27 %, Si = 73 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 18 моль $3Al + 3(NH_4)_2SiF_6 + 18NaN_3$	1200	1,00	AlN = 22 %, Na_3AlF_6 = 21 %, Al = 35 %, Si = 22 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 54 моль $Al + 9(NH_4)_2SiF_6 + 54NaN_3$	1000	1,00	Na_3AlF_6 = 25 %, Si = 75 %	сферическая, равноосная	250-300; 150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Таблица П.72.3 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции Si_3N_4-BN

Исходный состав	Температура горения,℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «xKBF_4 + y$(NH_4)_2SiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $KBF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 21NaN_3$	1300	0,20	BN = 30 %, Si = 70 %	сферическая, равноосная	200-300; 80-100	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 27 моль $3KBF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 27NaN_3$	900	0,20	BN = 22 %, Si = 78 %	сферическая, равноосная	200-300; 80-100	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 57 моль $KBF_4 + 9(NH_4)_2SiF_6 + 57NaN_3$	1000	0,50	BN = 18 %, Si = 82 %	равноосная	90-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №2 «xKBF_4 + yNa_2SiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $KBF_4 + 3Na_2SiF_6 + 15NaN_3$	1100	0,30	BN = 12 %, Si = 88 %	сферическая, равноосная	200-300; 100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $3KBF_4 + 3Na_2SiF_6 + 21NaN_3$	800	0,50	BN = 14 %, Si = 86 %	сферическая, равноосная	200-300; 80-110	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 39 моль $KBF_4 + 9Na_2SiF_6 + 39NaN_3$	1000	0,20	BN = 9 %, Si = 91 %	сферическая, равноосная	200-300; 100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №3 «xNH_4BF_4 + y$(NH_4)_2SiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 22 моль $NH_4BF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 22NaN_3$	1300	0,70	BN = 9 %, Si = 91 %	равноосная	90-150	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 30 моль $3NH_4BF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 30NaN_3$	1100	0,60	BN = 12 %, Si = 88 %	равноосная	90-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 58 моль $NH_4BF_4 + 9(NH_4)_2SiF_6 + 58NaN_3$	500	0,50	BN = 7 %, Si = 93 %	равноосная	130-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.3

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №4 «xNH_4BF_4 + yNa_2SiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 16 моль $NH_4BF_4 + 3Na_2SiF_6 + 16NaN_3$	1200	0,30	BN = 7 %, Si = 93 %	равноосная	130-170	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 24 моль $3NH_4BF_4 + 3Na_2SiF_6 + 24NaN_3$	1200	0,30	BN = 21 %, α-Si_3N_4 = 25 %, Si = 54 %	равноосная	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 40 моль $NH_4BF_4 + 9Na_2SiF_6 + 40NaN_3$	1400	0,30	BN = 15 %, α-Si_3N_4 = 17 %, Si = 68 %	равноосная, сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №5 «x$NaBF_4$ + y$(NH_4)_2SiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $NaBF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 21NaN_3$	1200	0,50	BN = 27 %, Si = 73 %	равноосная	90-110	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 27 моль $3NaBF_4 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 27NaN_3$	1200	0,30	BN = 26 %, Si = 74 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 57 моль $NaBF_4 + 9(NH_4)_2SiF_6 + 57NaN_3$	1000	0,50	BN = 23 %, Si = 77 %	равноосная	90-120	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №6 «x$NaBF_4$ + yNa_2SiF_6 + zNaN_3 »						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $NaBF_4 + 3Na_2SiF_6 + 15NaN_3$	1000	0,20	BN = 9 %, Si = 91 %	равноосная	90-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $3NaBF_4 + 3Na_2SiF_6 + 21NaN_3$	1100	0,20	BN = 14 %, Si = 86 %	равноосная	90-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 39 моль $NaBF_4 + 9Na_2SiF_6 + 39NaN_3$	900	0,20	BN = 10 %, Si = 90 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.3

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №7 «x$NaBF_4$ +ySi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $NaBF_4 + 3Si + 3NaN_3$	900	0,50	BN = 11 %, α-Si_3N_4 = 27 %, β-Si_3N_4 = 9 %, Si = 53 %	волокнистая; сферическая	120-150; 250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 9 моль $3NaBF_4 + 3Si + 9NaN_3$	1000	0,60	BN = 4 %, α-Si_3N_4 = 16 %, β-Si_3N_4 = 75 %, Si = 5 %	сферическая, равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 3 моль $NaBF_4 + 9Si + 3NaN_3 + 2N_2$	1000	0,80	BN = 2 %, α-Si_3N_4 = 13 %, β-Si_3N_4 = 50 %, Si = 35 %	волокнистая, равноосная	120-160	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №8 «xKBF_4 + ySi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $KBF_4 + 3Si + 3NaN_3$	900	0,50	BN = 4 %, α-Si_3N_4 = 20 %, β-Si_3N_4 = 76 %	волокнистая, равноосная	150-200; 200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 9 моль $3KBF_4 + 3Si + 9NaN_3$	1000	0,60	BN = 8 %, α-Si_3N_4 = 31 %, β-Si_3N_4 = 39 %, Si = 22 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 39моль, z = 3 моль $KBF_4 + 9Si + 3NaN_3$	1200	0,70	BN = 4 %, α-Si_3N_4 = 20 %, β-Si_3N_4 = 76 %	волокнистая, равноосная	300-400; 250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.3

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №9 «xNH_4BF_4 + ySi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 4 моль $NH_4BF_4 + 3Si + 4NaN_3$	1200	1,00	BN = 4 %, α-Si_3N_4 = 35 %, β-Si_3N_4 = 48 %, Si = 13 %	волокнистая, равноосная	150-250; 100-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 12 моль $3NH_4BF_4 + 3Si + 12NaN_3$	1000	0,50	BN = 8 %, α-Si_3N_4 = 44 %, β-Si_3N_4 = 16 %, Si = 32 %	сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 4 моль $NH_4BF_4 + 9Si + 4NaN_3$	1600	1,00	BN = 1 %, α-Si_3N_4 = 11 %, β-Si_3N_4 = 88 %	волокнистая, равноосная	150-200; 1,0-1,5 мкм	тонко- и среднедисперсный (субмикро- и крупнокристаллический)
Система №10 «xB + yNa_2SiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $B + 3Na_2SiF_6 + 12NaN_3$	900	0,70	BN = 11 %, Si = 89 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $3B + 3Na_2SiF_6 + 12NaN_3$	1100	1,00	BN = 10 %, Si = 90 %	равноосная, сферическая	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 36 моль $B + 9Na_2SiF_6 + 36NaN_3$	1200	1,00	BN = 11 %, Si = 89 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.3

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №11 «xB + y$(NH_4)_2SiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 18 моль	700	0,50	BN = 20 %, α-Si_3N_4 = 20 %, β-Si_3N_4 = 20 %, Si = 40 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
B + 3$(NH_4)_2SiF_6$ + 18NaN_3						
x = 3 моль, y = 3 моль, z = 18 моль	900	0,80	BN = 20 %, α-Si_3N_4 = 21 %, β-Si_3N_4 = 19 %, Si = 40 %	равноосная	60-80	ультрадисперсный (субмикрокристаллический)
3B + 3$(NH_4)_2SiF_6$ + 18NaN_3						
x = 1 моль, y = 9 моль, z = 54 моль	1100	0,80	BN = 20 %, α-Si_3N_4 = 20 %, β-Si_3N_4 = 20 %, Si = 40 %	равноосная	90-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
B + 9$(NH_4)_2SiF_6$ + 54NaN_3						

Таблица П.72.4 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-BN

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «$xAlF_3 + yKBF_4 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $AlF_3 + KBF_4 + 6NaN_3$	1150	1,00	AlN = 30 %, BN = 20 %, K_2NaAlF_6 = 50 %	игольчатая, волокнистая	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3AlF_3 + KBF_4 + 12NaN_3$	1400	2,30	AlN = 58 %, BN = 14 %, K_2NaAlF_6 = 28 %	игольчатая, волокнистая	100-120	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $AlF_3 + 3KBF_4 + 12NaN_3$	1000	0,40	AlN = 14 %, BN = 9 %, K_2NaAlF_6 = 77 %	равноосная	400-600	грубодисперсный (крупнокристаллический)
Система №2 «$xAlF_3 + yNH_4BF_4 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $AlF_3 + NH_4BF_4 + 7NaN_3$	1400	0,40	AlN = 27 %, BN = 18 %, Na_3AlF_6 = 55 %	равноосная, пластинчатая	50-70	ультрадисперсный (нано- и субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3AlF_3 + NH_4BF_4 + 13NaN_3$	1600	0,70	AlN = 30 %, BN = 16 %, Na_3AlF_6 = 54 %	равноосная	160-180	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $AlF_3 + 3NH_4BF_4 + 15NaN_3$	1700	1,00	AlN = 25 %, BN = 23 %, Na_3AlF_6 = 52 %	равноосная	70-80	ультрадисперсный (субмикрокристаллический)
Система №3 «$xNa_3AlF_6 + yKBF_4 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $Na_3AlF_6 + KBF_4 + 6NaN_3$	1400	0,30	AlN = 11 %, K_2NaAlF_6 = 89 %	равноосная	50-80	ультрадисперсный (нано- и субмикристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3Na_3AlF_6 + KBF_4 + 12NaN_3$	1000	0,30	AlN = 13 %, BN = 8 %, K_2NaAlF_6 = 50 %, Na_3AlF_6 = 29 %	равноосная	50-80	ультрадисперсный (нано- и субмикристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $Na_3AlF_6 + 3KBF_4 + 12NaN_3$	1000	1,00	K_2NaAlF_6 =100 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.4

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №4 «xNa_3AlF_6 + yNH_4BF_4 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $Na_3AlF_6 + NH_4BF_4 + 7NaN_3$	1250	2,00	AlN = 26 %, BN = 16 %, Na_3AlF_6 = 61 %	равноосная	80-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3Na_3AlF_6 + NH_4BF_4 + 13NaN_3$	1150	1,00	AlN = 21 %, BN = 15 %, Na_3AlF_6 = 64 %	равноосная	80-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $Na_3AlF_6 + 3NH_4BF_4 + 15NaN_3$	1350	2,50	AlN = 20 %, BN = 15 %, Na_3AlF_6 = 65 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристалический)
Система №5 «xAlF_3 + y$NaBF_4$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $AlF_3 + NaBF_4 + 6NaN_3$	1400	1,50	AlN = 45 %, BN = 16 %, Na_3AlF_6 = 39 %	равноосная	90-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3AlF_3 + NaBF_4 + 12NaN_3$	1200	0,80	AlN = 56 %, BN = 13 %, Na_3AlF_6 = 31 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $AlF_3 + 3NaBF_4 + 12NaN_3$	1600	0,50	AlN = 18 %, BN = 25 %, Na_3AlF_6 = 57 %	равноосная	80-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №6 «xNa_3AlF_6 + y$NaBF_4$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $Na_3AlF_6 + NaBF_4 + 6NaN_3$	1000	0,50	AlN = 32 %, BN = 20 %, Na_3AlF_6 = 48 %	равноосная	90-140	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3Na_3AlF_6 + NaBF_4 + 12NaN_3$	900	0,50	AlN = 30 %, BN = 20 %, Na_3AlF_6 = 50 %	равноосная	90-140	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $Na_3AlF_6 + 3NaBF_4 + 12NaN_3$	1000	1,00	AlN = 25 %, BN = 23 %, Na_3AlF_6 = 52 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристалический)

Продолжение таблицы П.72.4

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №7 «xAl + yKBF$_4$ + zNaN$_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль Al + KBF$_4$ + 3NaN$_3$	1650	1,00	AlN = 14 %, BN = 10 %, K$_2$NaAlF$_6$ = 76 %	равноосная, волокнистая	100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 3 моль 3Al + KBF$_4$ + 3NaN$_3$	800	1,00	AlN =57 %, BN = 5 %, K$_2$NaAlF$_6$ = 38 %	волокнистая, игольчатая	100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 9 моль Al + 3KBF$_4$ + 9NaN$_3$	1400	0,50	AlN =14 %, BN = 9 %, K$_2$NaAlF$_6$ = 77 %	волокнистая, игольчатая	70-100	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №8 «xAl + yNH$_4$BF$_4$ + zNaN$_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 4 моль Al + NH$_4$BF$_4$ + 4NaN$_3$	1200	0,50	AlN = 71 %, BN = 16 %, Na$_3$AlF$_6$ = 13 %	равноосная, пластинчатая	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристалический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 4 моль 3Al + NH$_4$BF$_4$ + 4NaN$_3$	750	0,30	AlN =85 %, BN = 6 %, Na$_3$AlF$_6$ = 9 %	равноосная, пластинчатая	70-100	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль Al + 3NH$_4$BF$_4$ + 12NaN$_3$	800	0,50	AlN =82 %, BN = 6 %, Na$_3$AlF$_6$ = 12 %	равноосная, пластинчатая	300-400; 100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №9 «xAl + yNaBF$_4$ + zNaN$_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль Al + NaBF$_4$ + 3NaN$_3$	1500	0,50	AlN = 27 %, BN = 18 %, Na$_3$AlF$_6$ = 55 %	равноосную	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 3 моль 3Al + NaBF$_4$ + 3NaN$_3$	2000	1,00	AlN =63 %, BN = 9 %, Na$_3$AlF$_6$ = 28 %	равноосную	80-100	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 9 моль Al + 3NaBF$_4$ + 9NaN$_3$	1200	0,20	AlN =18 %, BN = 25 %, Na$_3$AlF$_6$ = 57 %	сферическая, равноосная	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.4

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №10 «xAlF_3 + yB + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $AlF_3 + B + 3NaN_3$	1850	0,30	AlN = 34 %, BN = 21 %, Na_3AlF_6 = 45 %	равноосная, столбчатая	150-200; 250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $3AlF_3 + B + 9NaN_3$	1400	1,00	AlN =56 %, BN = 8 %, Na_3AlF_6 = 36 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $AlF_3 + 3B + 3NaN_3$	2200	1,00	AlN =37 %, BN = 25 %, Na_3AlF_6 = 38 %	пластинчатая, равноосная	70-100	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №11 «xNa_3AlF_6 + yB + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $Na_3AlF_6 + B + 3NaN_3$	1000	1,00	AlN = 29 %, BN = 20 %, Na_3AlF_6 = 51 %	пластинчатая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $3Na_3AlF_6 + B + 3NaN_3$	900	1,00	AlN =47 %, BN = 25 %, Na_3AlF_6 = 28 %	пластинчатая, равноосная	80-100	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 9 моль $Na_3AlF_6 + 3B + 9NaN_3$	750	0,20	AlN =32 %, BN = 26 %, Na_3AlF_6 = 42 %	равноосная	70-90	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Таблица П.72.5 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции AlN-TiN

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «xAlF_3 + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $AlF_3 + Na_2TiF_6 + 7NaN_3$	1000	1,00	AlN = 18 %, TiN = 64 %, Na_3AlF_6 = 18 %	сферическая, равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3AlF_3 + Na_2TiF_6 + 13NaN_3$	1400	2,00	AlN = 15 %, TiN = 62 %, Na_3AlF_6 = 23 %	равноосная, пластинчатая, волокнистая	150-200 200-250 100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $AlF_3 + 3Na_2TiF_6 + 15NaN_3$	1200	1,20	AlN = 6 %, TiN = 82 %, Na_3AlF_6 = 12 %	пластинчатая, сферическая, волокнистая	250-300; 800-900; 100-150	тонкодисперсный (субмикро- и крупнокристаллический)
Система №2 «xAlF_3 + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $AlF_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 9NaN_3$	900	0,40	AlN = 11 %, TiN = 68 %, Na_3AlF_6 = 21 %	сферическая, равноосная	190-220, 80-100	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 15 моль $3AlF_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 15NaN_3$	1050	0,45	AlN = 16 %, TiN = 59 %, Na_3AlF_6 = 25 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $AlF_3 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 21NaN_3$	1150	1,50	AlN = 9 %, TiN = 68 %, Na_3AlF_6 = 23 %	пластинчатая, волокнистая сферическая	300-400 140-180 200-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №3 «xNa_3AlF_6 + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $Na_3AlF_6 + Na_2TiF_6 + 7NaN_3$	1100	0,13	AlN = 7 %, TiN = 65 %, Na_3AlF_6 = 28 %	равноосная, волокнистая	200-250, 150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3Na_3AlF_6 + Na_2TiF_6 + 13NaN_3$	850	0,11	AlN = 12 %, TiN = 52 %, Na_3AlF_6 = 36 %	равноосная, волокнистая	100-150, 200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $Na_3AlF_6 + 3Na_2TiF_6 + 15NaN_3$	1150	1,00	AlN = 6 %, TiN = 75 %, Na_3AlF_6 = 19 %	равноосная, волокнистая	120-150, 100-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.5

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №4 «$xNa_3AlF_6 + y(NH_4)_2TiF_6 + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $Na_3AlF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 9NaN_3$	1100	1,00	AlN = 13 %, TiN = 54 %, Na_3AlF_6 = 33 %	равноосная	80-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 15 моль $3Na_3AlF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + 15NaN_3$	1000	0,80	AlN = 20 %, TiN = 41 %, Na_3AlF_6 = 39 %	равноосная	90-130	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $Na_3AlF_6 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 21NaN_3$	1200	1,00	AlN = 9 %, TiN = 75 %, Na_3AlF_6 = 16 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №5 «$xAlF_3 + yTi + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $AlF_3 + Ti + 3NaN_3$	1400	1,00	TiN = 82 %, Na_3AlF_6 = 18 %	равноосная	130-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $3AlF_3 + Ti + 9NaN_3$	1200	1,00	Na_3AlF_6 = 100 %	равноосная	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $AlF_3 + 3Ti + 3NaN_3$	1700	1,00	AlN = 19 %, TiN = 65 %, Na_3AlF_6 = 16 %	равноосная	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №6 «$xNa_3AlF_6 + yTi + zNaN_3$»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $Na_3AlF_6 + Ti + 3NaN_3$	Не горит					
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $3Na_3AlF_6 + Ti + 9NaN_3$	700	0,20	TiN = 15 %, Na_3AlF_6 = 75 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $Na_3AlF_6 + 3Ti + 3NaN_3$	Не горит					

Продолжение таблицы П.72.5

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №7 «xAl + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 4 моль Al + Na_2TiF_6 + 4NaN_3	1000	0,50	AlN = 5 %, TiN = 20 %, Na_3AlF_6 = 17 %, Ti = 58 %	равноосная	90-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 4 моль 3Al + Na_2TiF_6 + 4NaN_3	1700	1,00	TiN = 7 %, Na_3AlF_6 = 11 %, Ti = 82 %	равноосная	150-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль Al + 3Na_2TiF_6 + 12NaN_3	1000	1,00	TiN = 13 %, Na_3AlF_6 = 10 %, Ti = 77 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №8 «xAl + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль Al + $(NH_4)_2TiF_6$ + 6NaN_3	1100	1,00	AlN = 17 %, TiN = 64 %, Na_3AlF_6 = 19 %	равноосная	180-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 6 моль 3Al + $(NH_4)_2TiF_6$ + 6NaN_3	700	0,90	TiN = 94 %, Na_3AlF_6 = 6 %	равноосная	200-230	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 18 моль Al + 3$(NH_4)_2TiF_6$ + 18NaN_3	1300	0,70	AlN = 36 %, TiN = 45 %, Na_3AlF_6 = 19 %	равноосная	150-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Таблица П.72.6 - Экспериментальные результаты синтеза систем для получения нитридной композиции BN-TiN

Исходный состав	Температура горения,℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №1 «xKBF_4 + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $KBF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 9NaN_3$	1200	0,50	TiN = 100 %	равноосная	200-400	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 15 моль $3KBF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 15NaN_3$	750	0,40	TiN = 70 %, K_2NaTiF_6 = 30 %	равноосная, сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $KBF_4 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 21NaN_3$	1600	0,70	TiN = 73 %, BN = 27 %	равноосная, сферическая	150-200, 250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №2 «xKBF_4 + yNa_2TiF_6 + NaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $KBF_4 + Na_2TiF_6 + 7NaN_3$	1450	1,50	TiN = 70 %, K_2NaTiF_6 = 30 %	сферическая, равноосная	70-130	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3KBF_4 + Na_2TiF_6 + 13NaN_3$	1350	1,00	TiN = 52 %, K_2NaTiF_6 = 33 %, TiB_2 = 15 %	равноосная	500-600	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $KBF_4 + 3Na_2TiF_6 + 15NaN_3$	1350	1,00	TiN = 100 %	пластинчато-осколочная	500-600	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №3 «xNH_4BF_4 + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 10 моль $NH_4BF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 10NaN_3$	1300	2,00	TiN = 48 %, BN = 10 %, Na_3TiF_6 = 42 %	равноосная	170-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 18 моль $3NH_4BF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3$	1500	2,00	TiN = 70 %, BN = 12 %, Na_3TiF_6 = 18 %	равноосная вытянутая	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 22 моль $NH_4BF_4 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 22NaN_3$	1100	1,20	TiN = 81 %, BN = 10 %, Na_3TiF_6 = 9 %	сферическая, равноосная	250-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

Продолжение таблицы П.72.6

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №4 «xNH_4BF_4 + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 8 моль $NH_4BF_4 + Na_2TiF_6 + 8NaN_3$	1300	1,00	TiN = 64 %, BN = 14 %, Na_3TiF_6 = 22 %	волокнистая	100-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 16 моль $3NH_4BF_4 + Na_2TiF_6 + 16NaN_3$	1450	1,70	TiN = 79 %, BN = 11 %, Na_3TiF_6 = 10 %	волокнистая	70-90	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 16 моль $NH_4BF_4 + 3Na_2TiF_6 + 16NaN_3$	1000	0,40	TiN = 88 %, BN = 12 %	равноосная	170-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №5 «x$NaBF_4$ + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $NaBF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 9NaN_3$	1000	1,00	TiN = 47 %, BN = 5 %, Na_3TiF_6 = 4 %, Ti = 44 %	сферическая	400-500	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 15 моль $3NaBF_4 + (NH_4)_2TiF_6 + 15NaN_3$	1400	1,00	TiN = 43 %, BN = 8 %, Na_3TiF_6 = 15 %, Ti = 23 %, TiB_2 = 11 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 21 моль $NaBF_4 + 3(NH_4)_2TiF_6 + 21NaN_3$	1200	1,00	TiN = 86 %, BN = 7 %, Na_3TiF_6 = 7 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

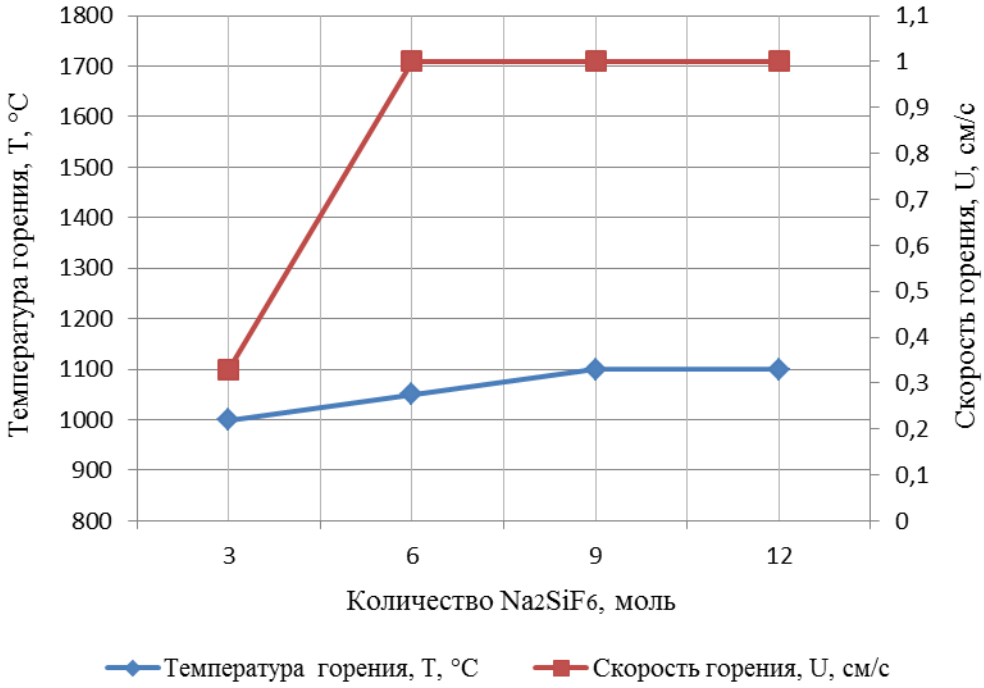
Продолжение таблицы П.72.6

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №6 «x$NaBF_4$ + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 7 моль $NaBF_4 + Na_2TiF_6 + 7NaN_3$	1000	1,00	TiN = 82 %, BN = 9 %, Na_2TiF_6 = 47 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 13 моль $3NaBF_4 + Na_2TiF_6 + 13NaN_3$	500	0,50	TiN = 57 %, BN = 11 %, Na_2TiF_6 = 15 %, Ti = 17 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 15 моль $NaBF_4 + 3Na_2TiF_6 + 15NaN_3$	1800	1,00	TiN = 71 %, BN = 3 %, Na_3TiF_6 = 3 %, Ti = 23 %	сферическая, равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №7 «xKBF_4+ yTi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $KBF_4 + Ti + 3NaN_3$	1100	1,00	TiN = 68 %, K_2NaTiF_6 = 32 %	равноосная	70-100	ультрадисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $3KBF_4 + Ti + 9NaN_3$	1050	1,00	TiN = 10 %, K_2NaTiF_6 = 90 %	сферическая	120-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $KBF_4 + 3Ti + 3NaN_3$	1300	1,00	TiN = 83 %, TiB_2 = 4 %, K_2NaTiF_6 = 13 %	равноосная	80-120	ультра- и тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №8 «xNH_4BF_4 + yTi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 4 моль $NH_4BF_4 + Ti + 4NaN_3$	1000	0,60	TiN = 100 %	осколочная, равноосная	1 мкм, 180-230	грубодисперсные (крупнокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 12 моль $3NH_4BF_4 + Ti + 12NaN_3$	1300	0,70	TiN = 96 %, BN = 4 %	сферическая	200-300	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 4 моль $NH_4BF_4 + 3Ti + 4NaN_3$	600	0,50	TiN = 75 %, BN = 7 %, Na_3TiF_6 = 18 %	равноосная	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

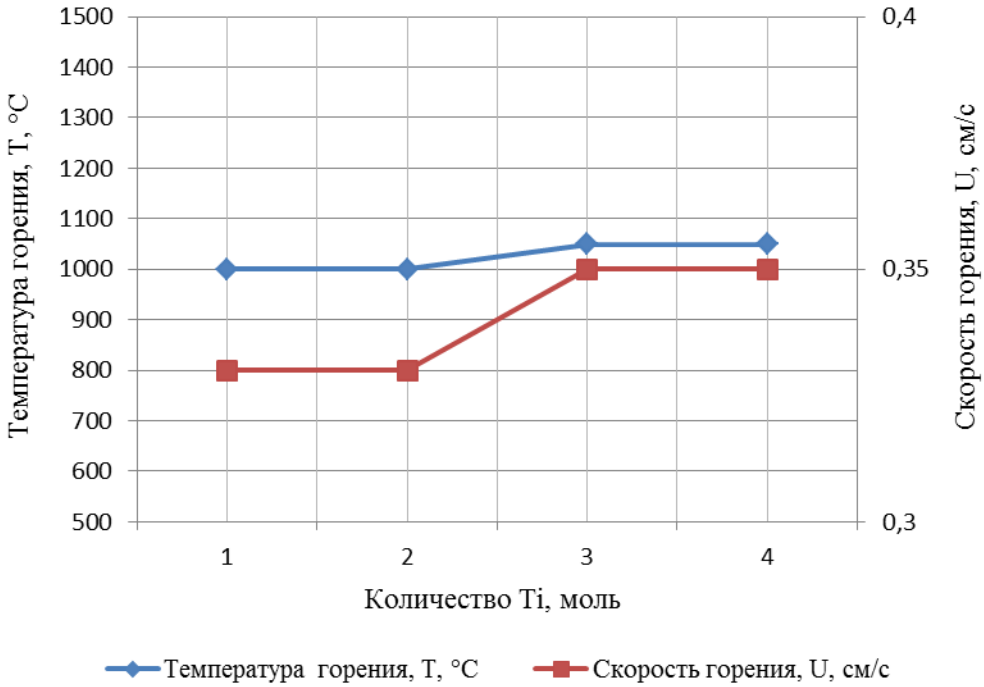
Продолжение таблицы П.72.6

Исходный состав	Температура горения, ℃	Скорость горения, см/с	РФА	Форма частиц	Размер частиц, нм	Классификация конечного продукта
Система №9 «x$NaBF_4$ + yTi + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 3 моль $NaBF_4 + Ti + 3NaN_3$	1100	1,00	TiN = 100 %	равноосная	150-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 9 моль $3NaBF_4 + Ti + 9NaN_3$	900	0,80	TiN = 59 %, BN = 5 %, $Ti_{0,83}N_{0,17}$ = 9 %, Ti =20%, TiB_2 =7%	сферическая	120-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 3 моль $NaBF_4 + 3Ti + 3NaN_3$	700	0,80	TiN = 100 %	равноосная	700 нм- 1 мкм	грубодисперсные (крупнокристаллический)
Система №10 «xB + yNa_2TiF_6 + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = моль $B + Na_2TiF_6 + 4NaN_3$	1200	1,00	TiN = 20 %, BN = 1 %, NaF = 79 %	равноосная	50-100	ультрадисперсный (нано- и субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 4 моль $3B + Na_2TiF_6 + 4NaN_3$	700	0,50	TiN = 26 %, BN = 3 %, Na_3TiF_6 = 3 %, NaF = 68 %	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 12 моль $B + 3Na_2TiF_6 + 12NaN_3$	1000	0,80	TiN = 31 %, BN = 2 %, Na_3TiF_6 = 1 %, NaF = 66 %	равноосная, волокнистая столбчатая	250-300 120-160 350-400	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
Система №11 «xB + y$(NH_4)_2TiF_6$ + zNaN_3»						
x = 1 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $B + (NH_4)_2TiF_6 + 6NaN_3$	1200	1,00	TiN = 92 %, $TiN_{0,30}$ = 8 %	равноосная, сферическая	200-250	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 3 моль, y = 1 моль, z = 6 моль $3B + (NH_4)_2TiF_6 + 6NaN_3$	800	0,50	TiN = 74 %, $TiN_{0,30}$ = 13 %, TiB_2 =7%, BN =6%	равноосная	100-150	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)
x = 1 моль, y = 3 моль, z = 18 моль $B + 3(NH_4)_2TiF_6 + 18NaN_3$	1100	0,80	TiN = 100 %	равноосная, сферическая	100-200	тонкодисперсный (субмикрокристаллический)

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И
«КРЕМНИЙ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»**

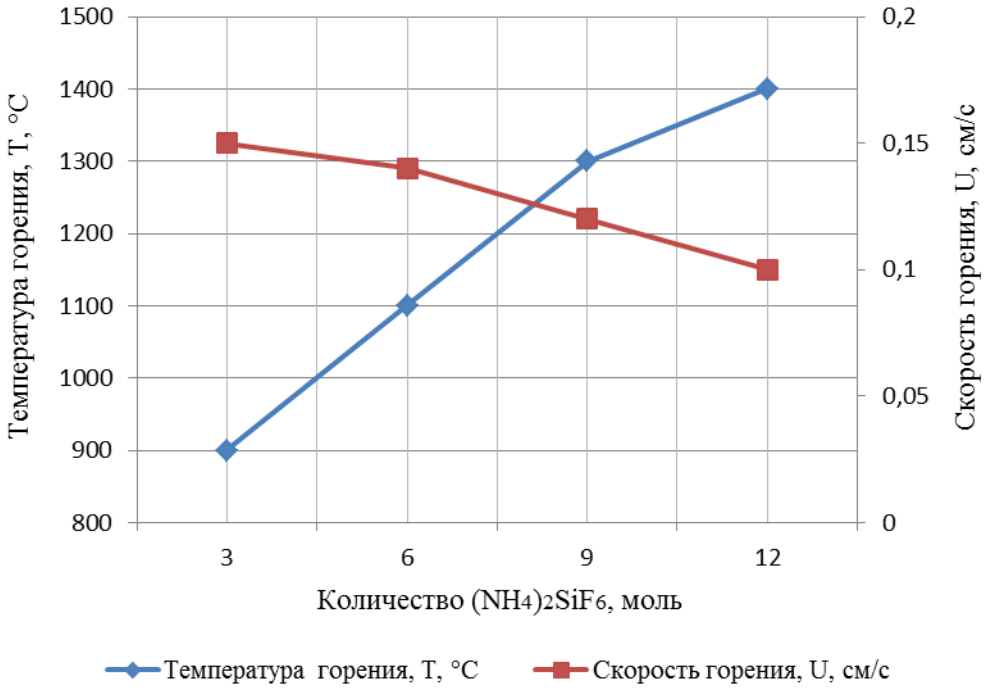


а)

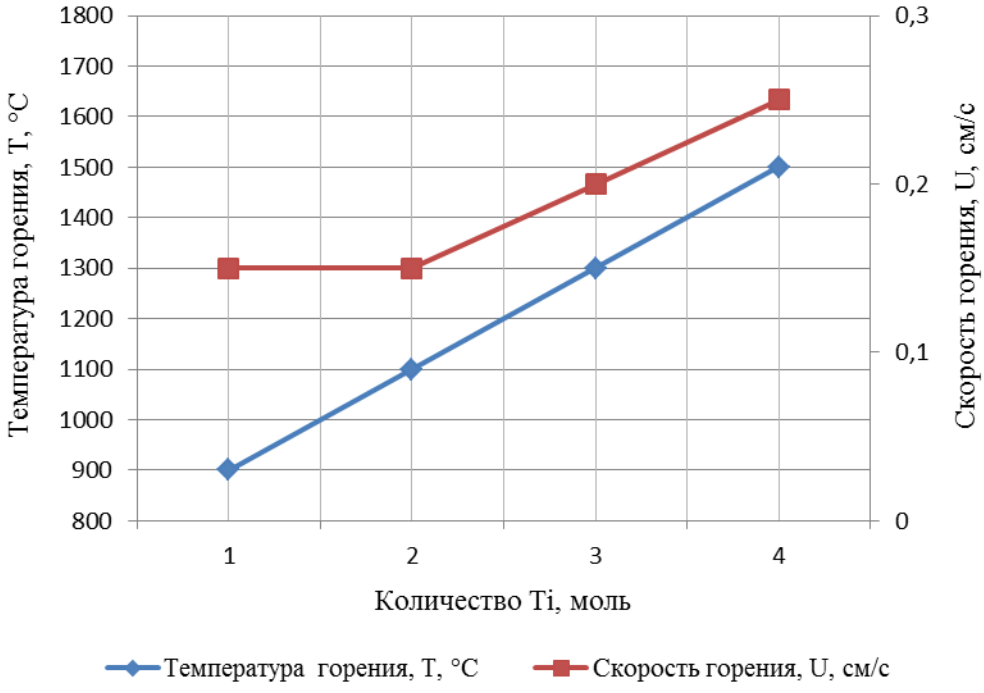


б)

Рисунок П.73.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»: а) от количества Na_2SiF_6; б) от количества Ti

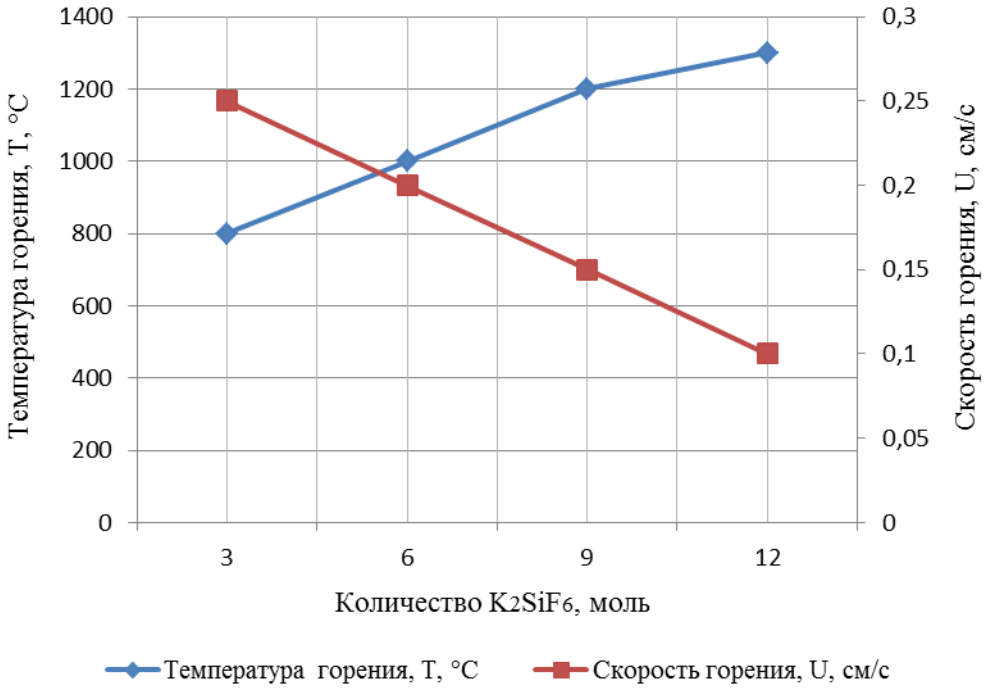


а)

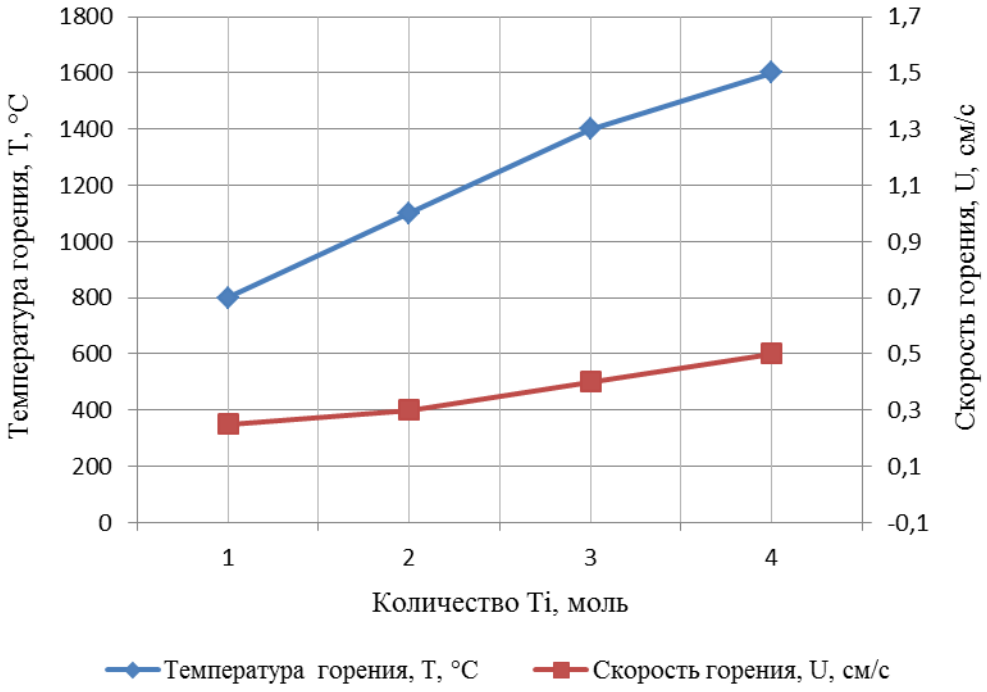


б)

Рисунок П.73.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»: а) от количества $(NH_4)_2SiF_6$; б) от количества Ti

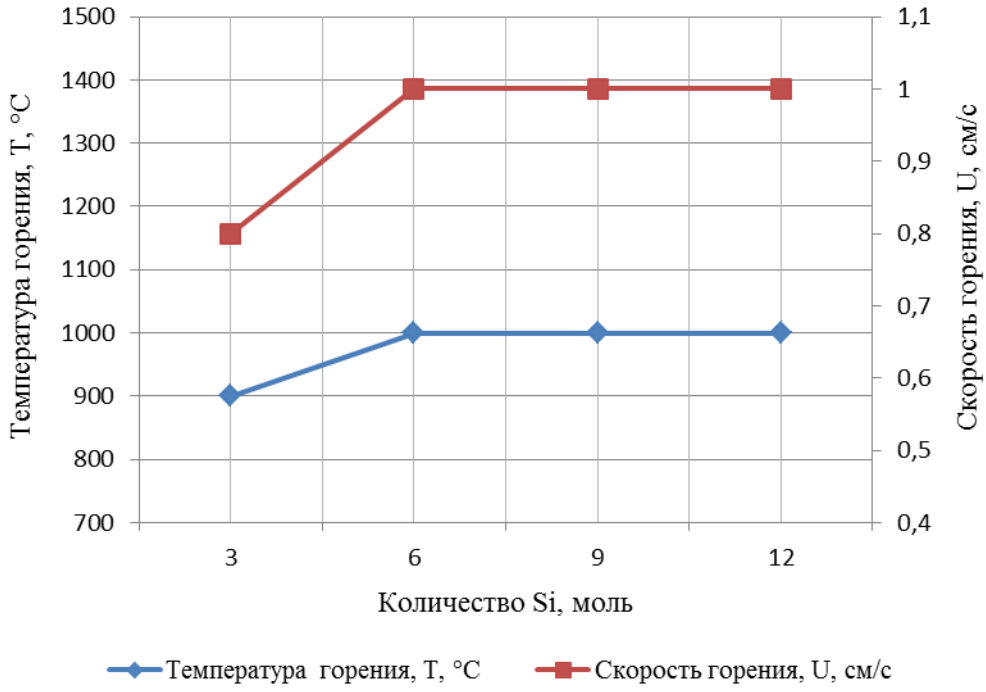


а)

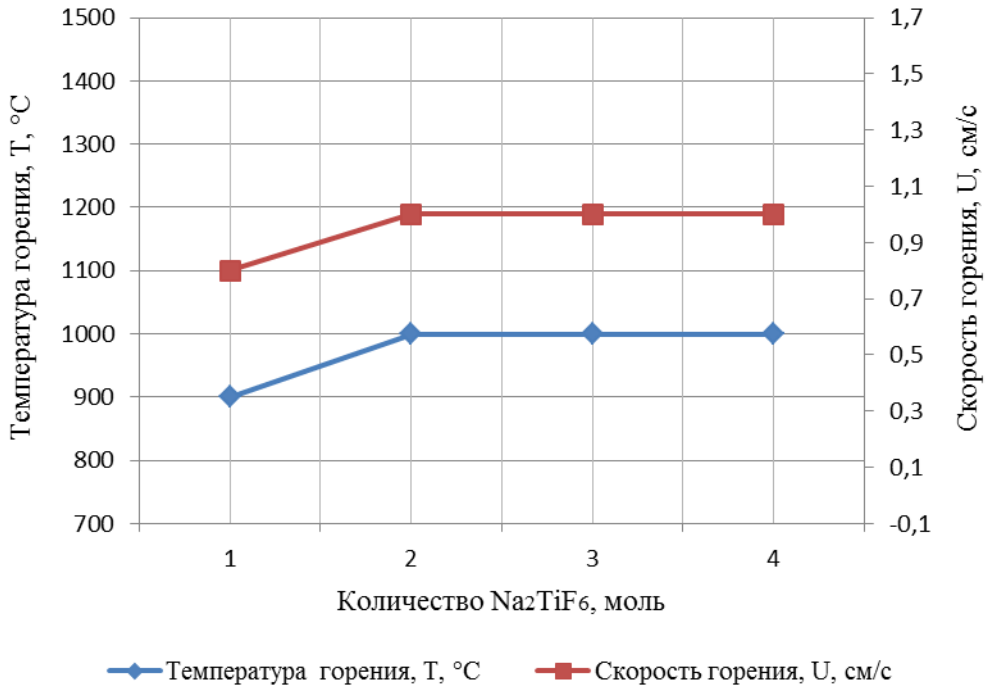


б)

Рисунок П.73.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3»: а) от количества K_2SiF_6; б) от количества Ti

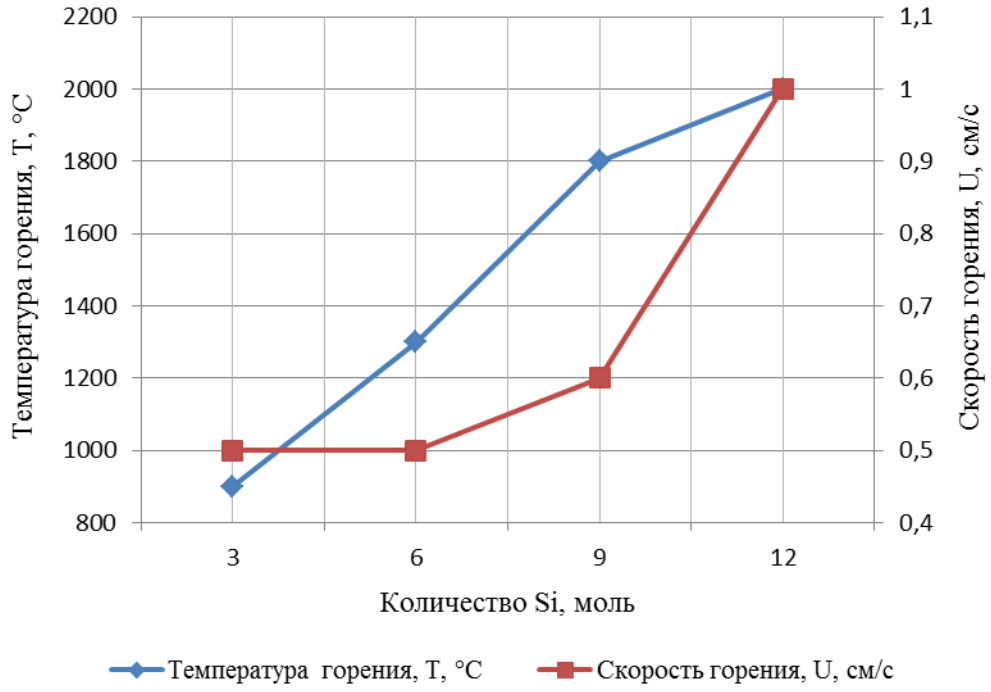


а)

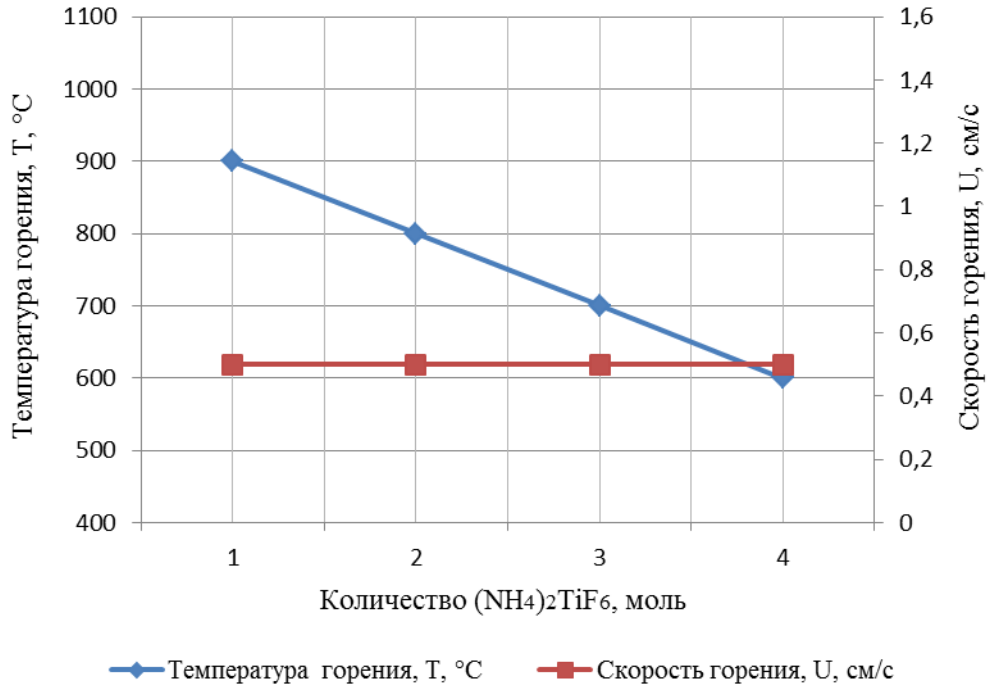


б)

Рисунок П.73.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества Si; б) от количества Na_2TiF_6

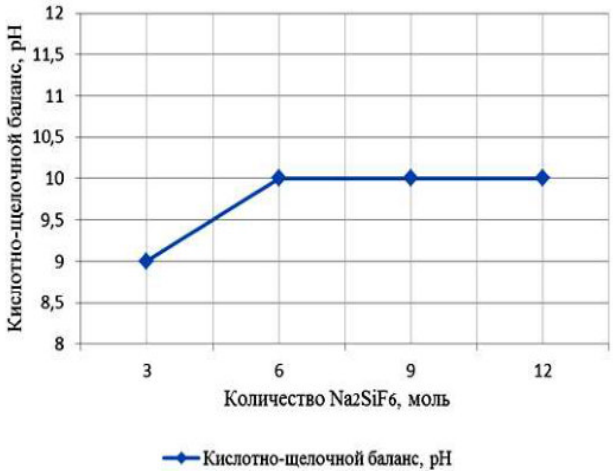


а)

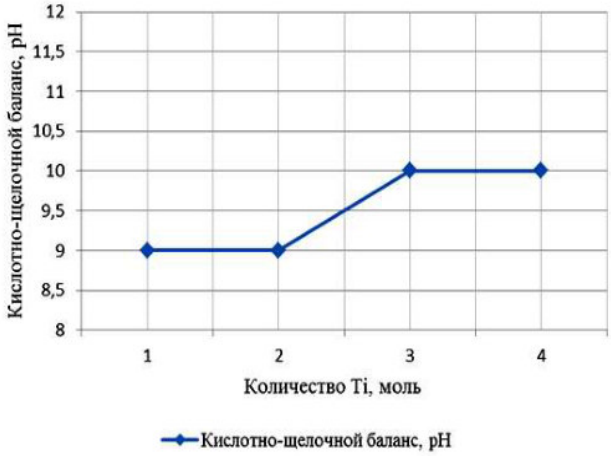


б)

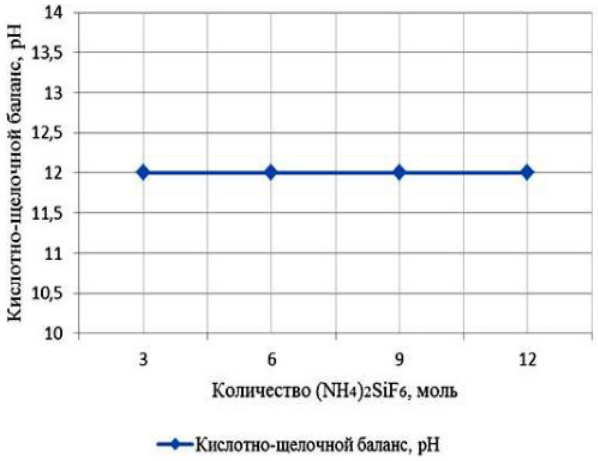
Рисунок П.73.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xSi+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества Si; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$



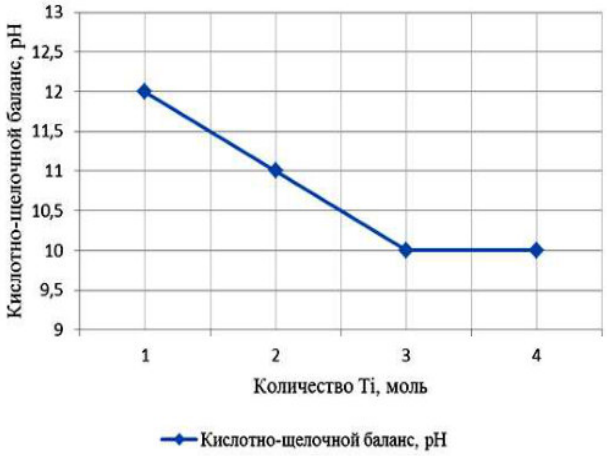
а)



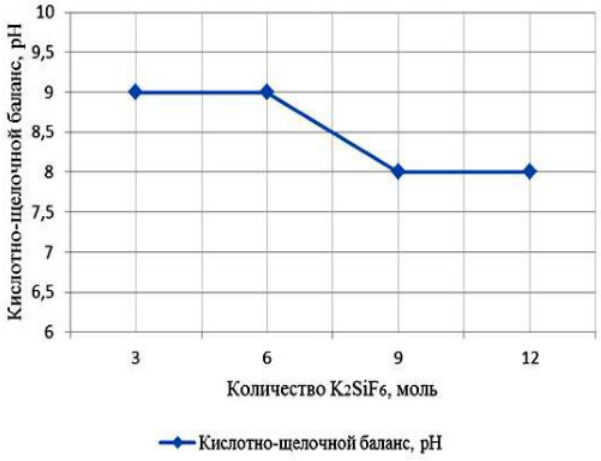
б)



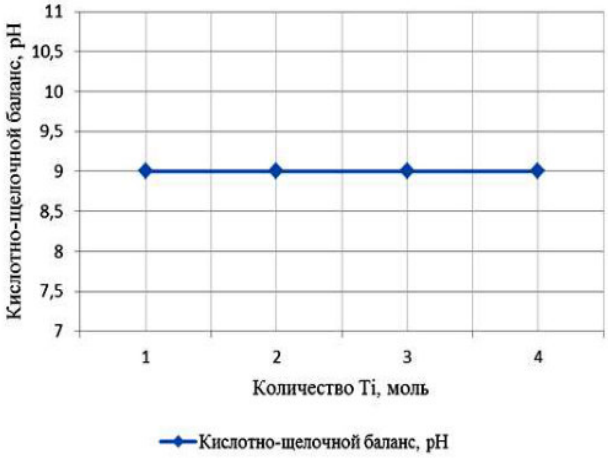
в)



г)



д)



е)

Рисунок П.73.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6;
б) «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti;
в) «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$;
г) «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3» от количества Ti;
д) «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества K_2SiF_6;
е) «xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3» от количества Ti

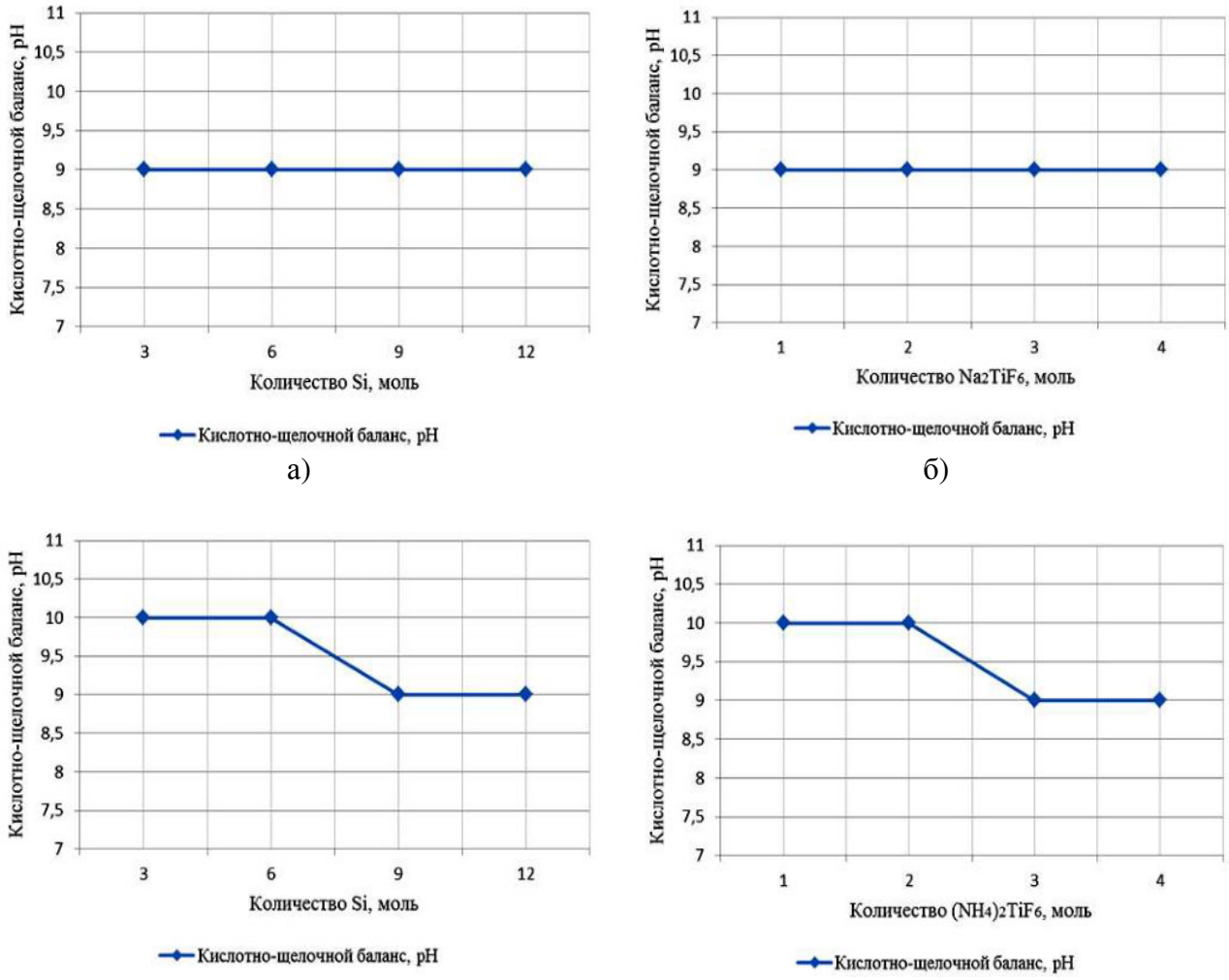
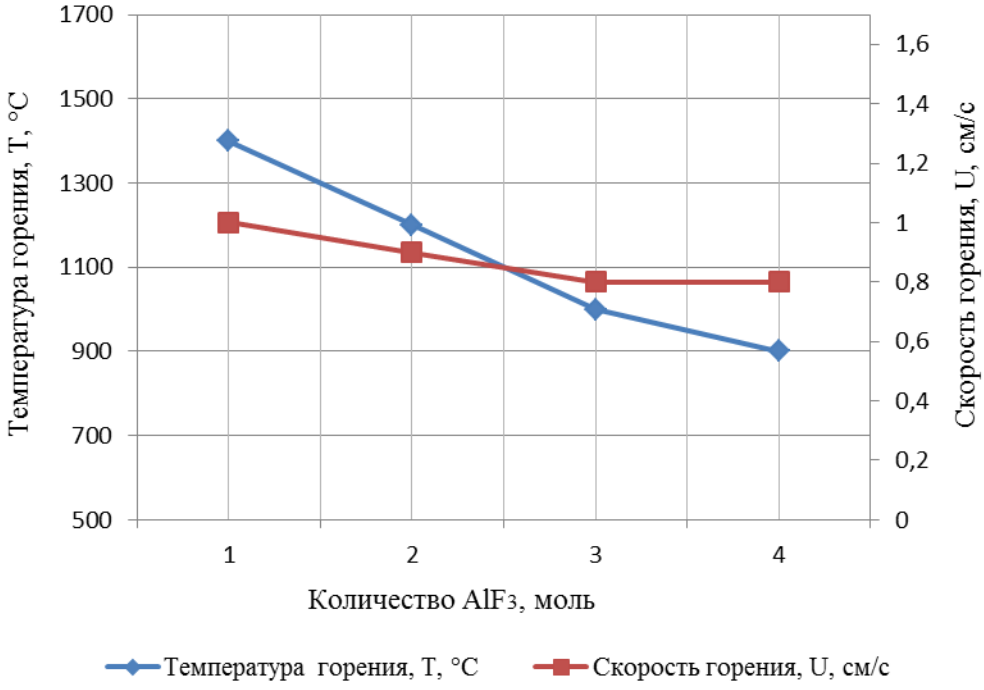
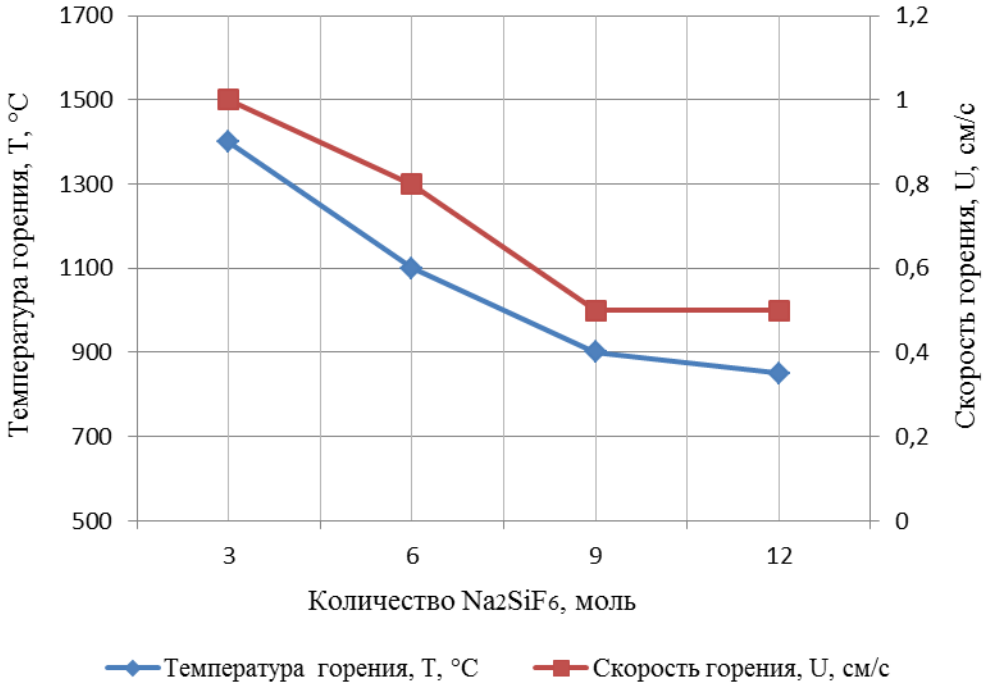


Рисунок П.73.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» а) от количества Si;
б) «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6;
в) «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества Si;
г) «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ - ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ - АЗИД НАТРИЯ»**

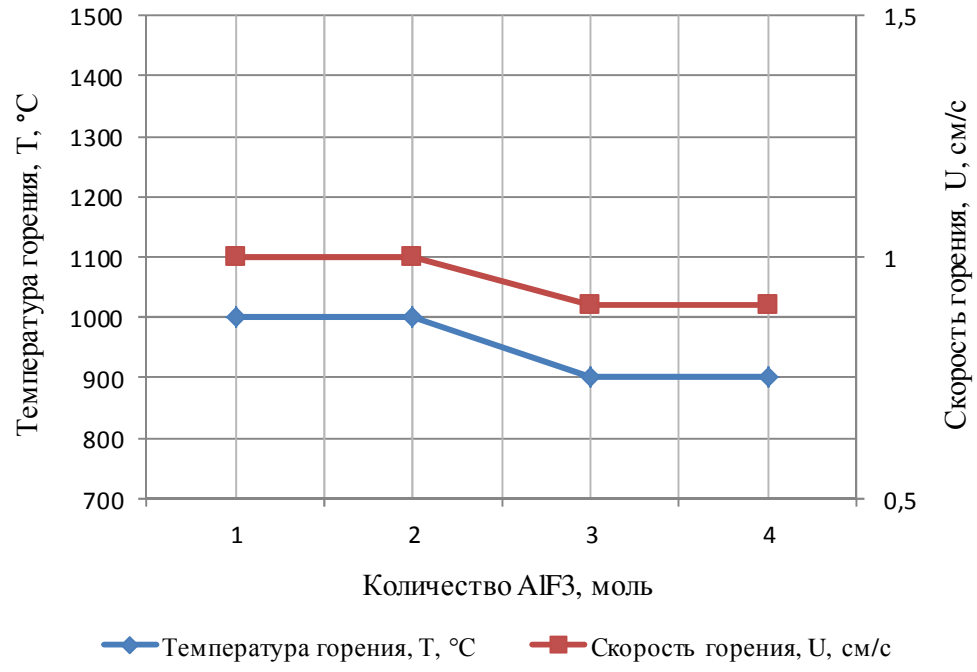


а)

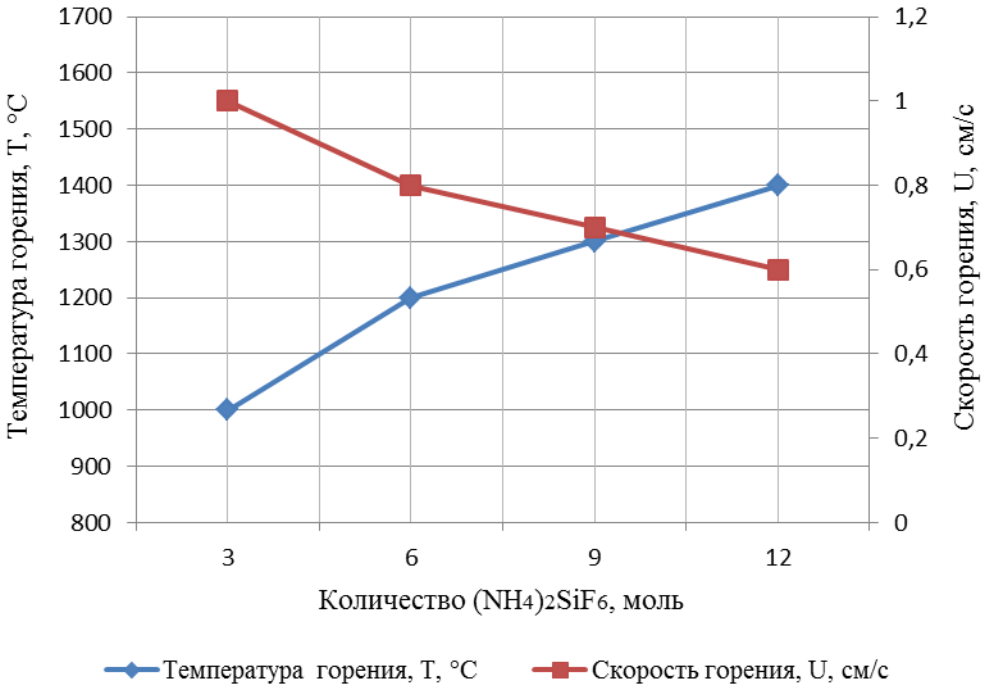


б)

Рисунок П.74.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества Na_2SiF_6

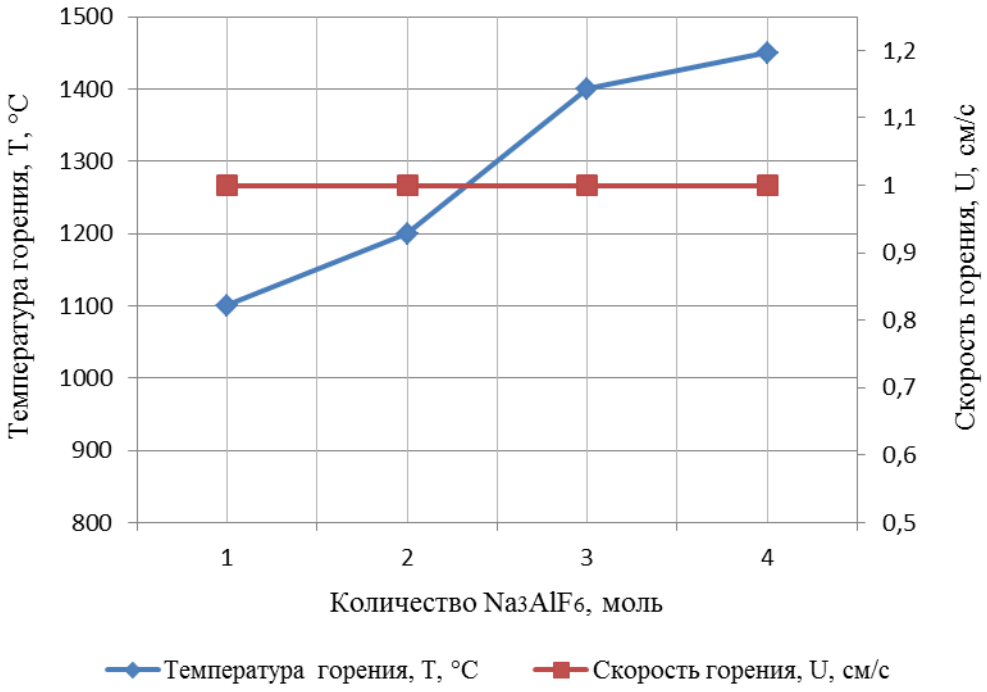


а)

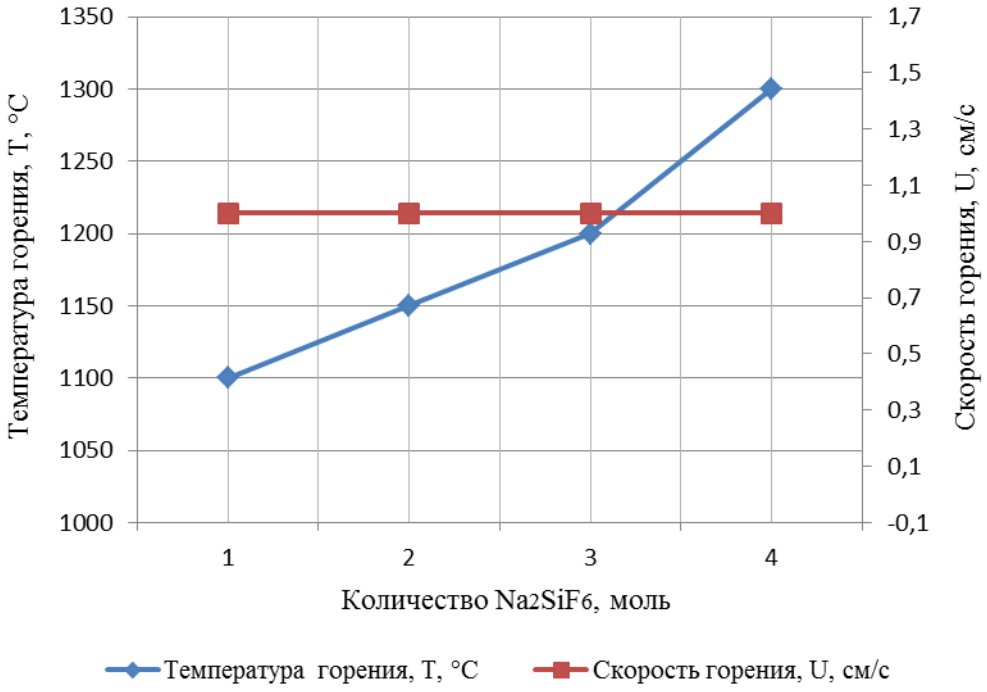


б)

Рисунок П.74.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

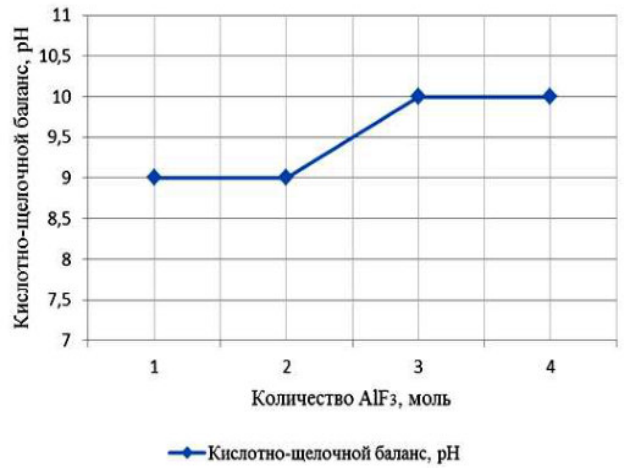


а)

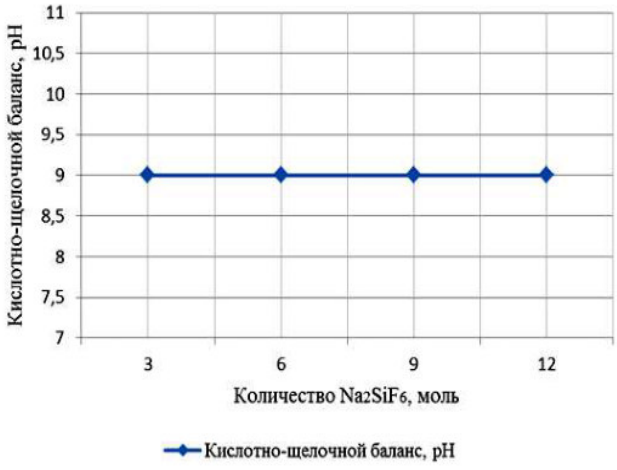


б)

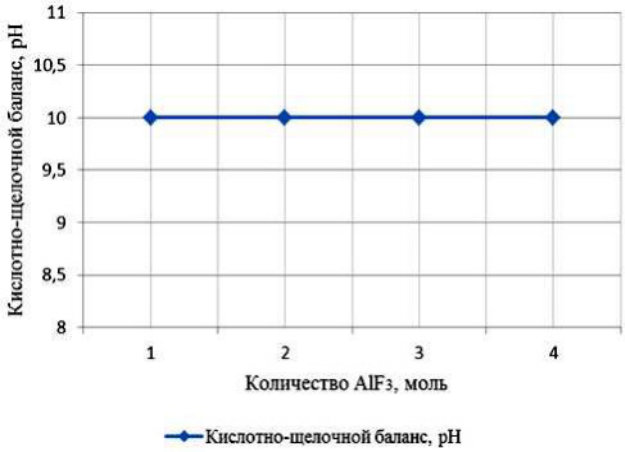
Рисунок П.74.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества Na_2SiF_6



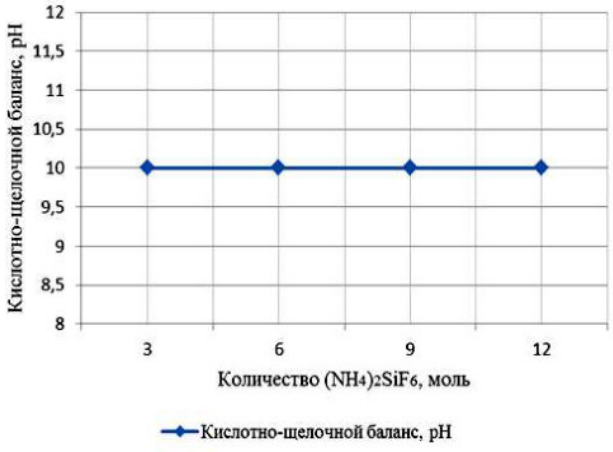
а)



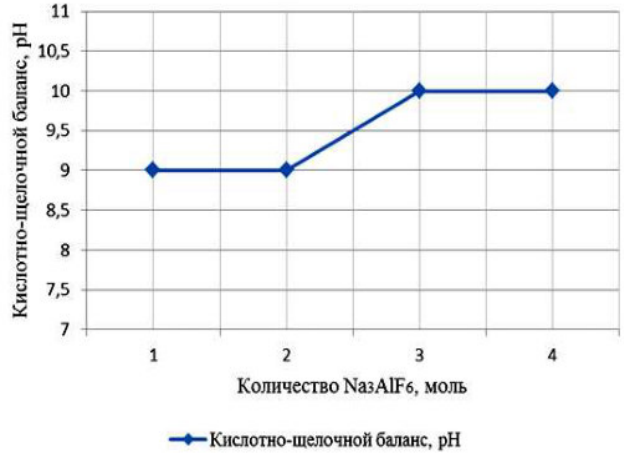
б)



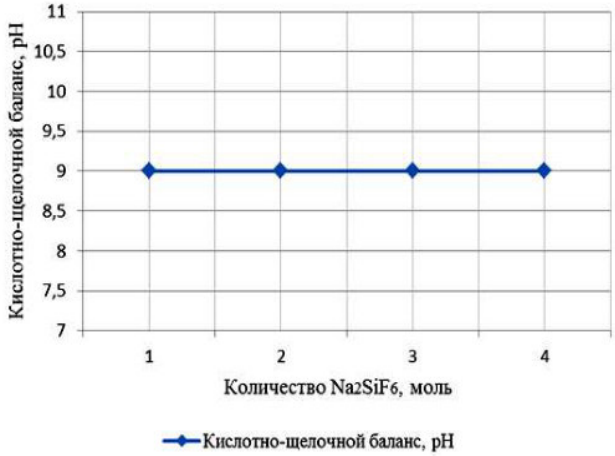
в)



г)



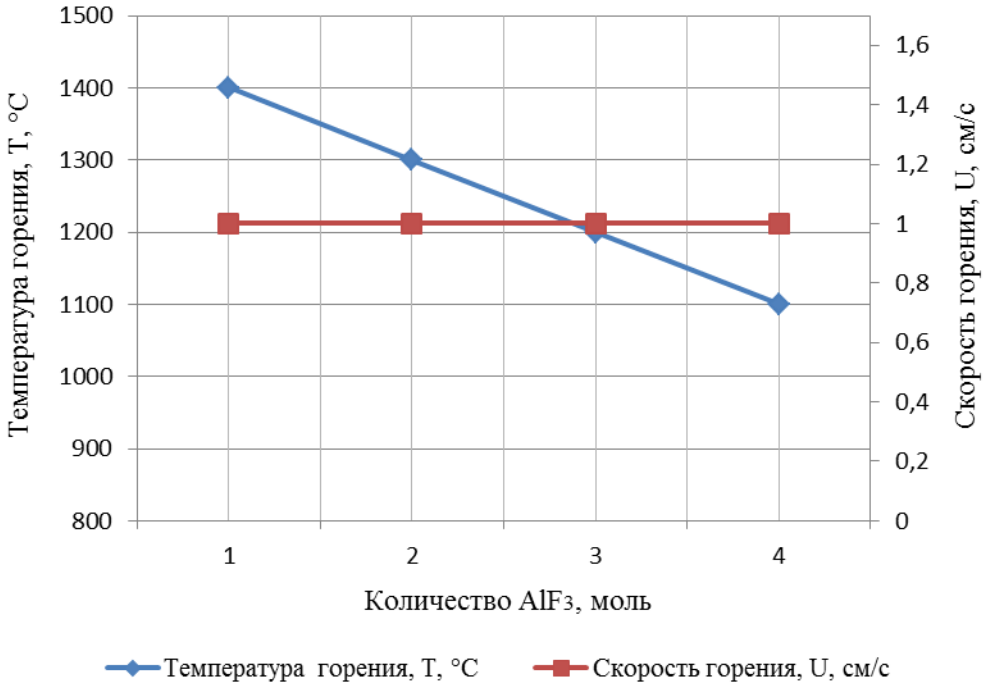
д)



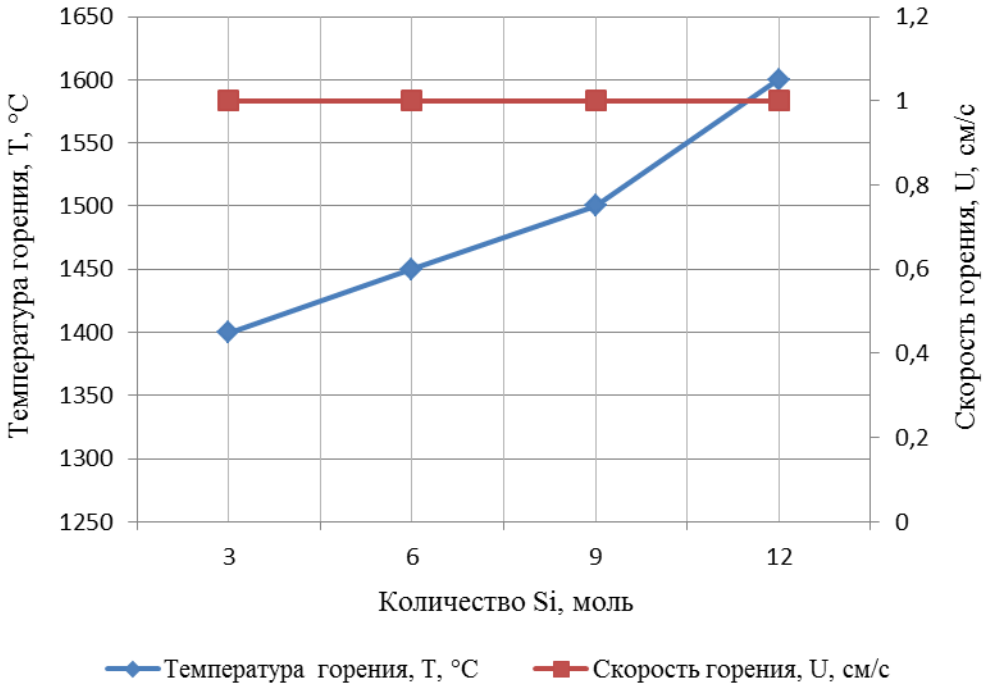
е)

Рисунок П.74.4. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3;
б) «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6;
в) «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества AlF_3;
г) «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2SiF_6$;
д) «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_3AlF_6;
е) «$xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» от количества Na_2SiF_6

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ - КРЕМНИЙ – АЗИД НАТРИЯ» И
«АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»**

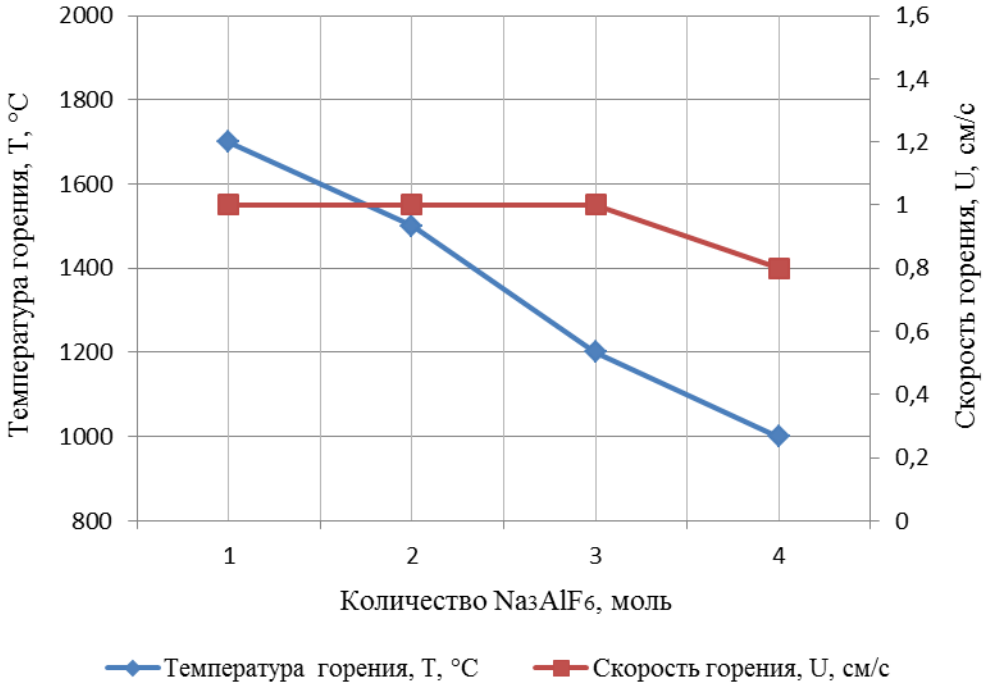


а)

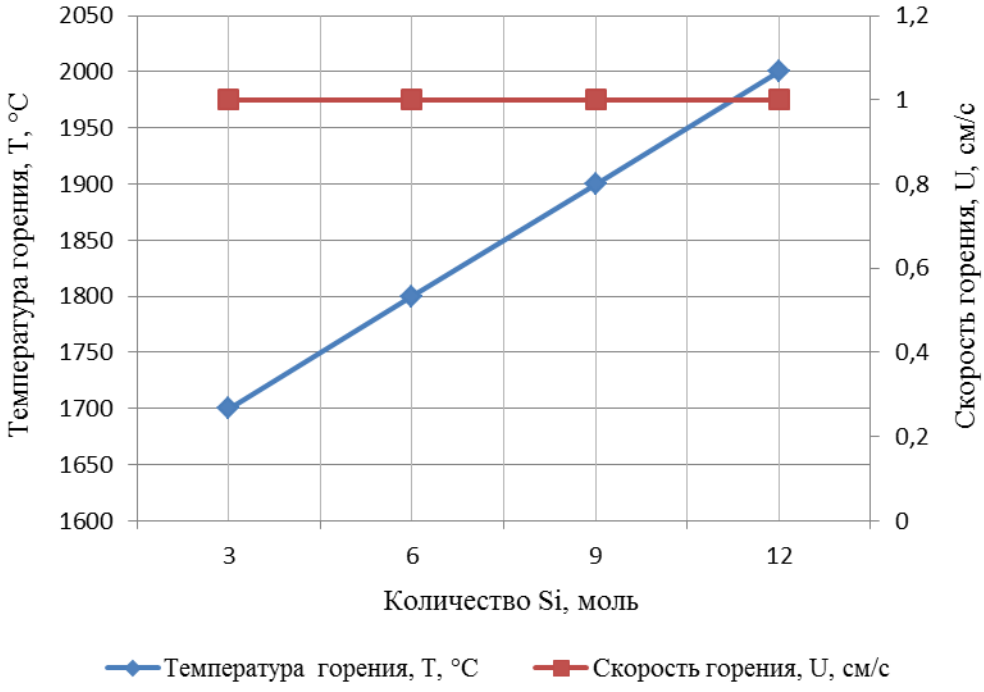


б)

Рисунок П.75.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+ySi+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества Si

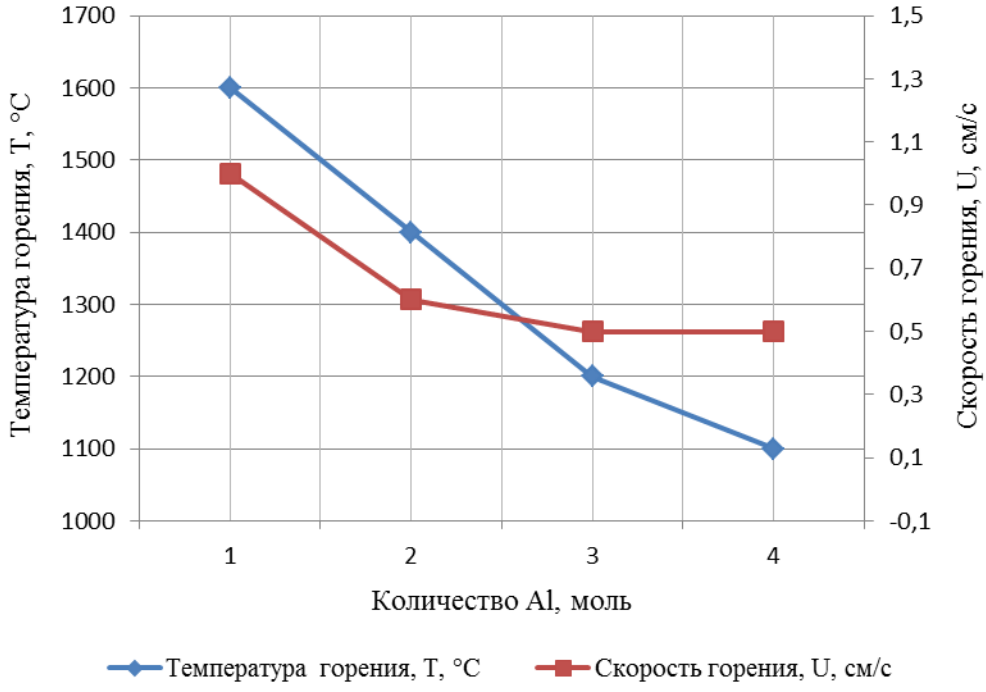


а)

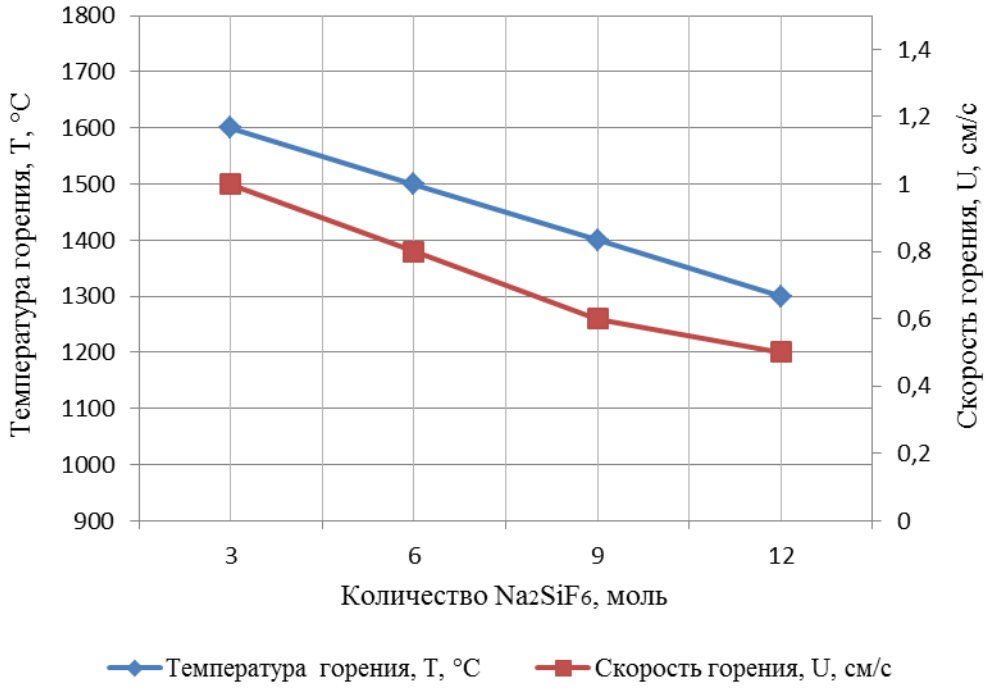


б)

Рисунок П.75.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества Si

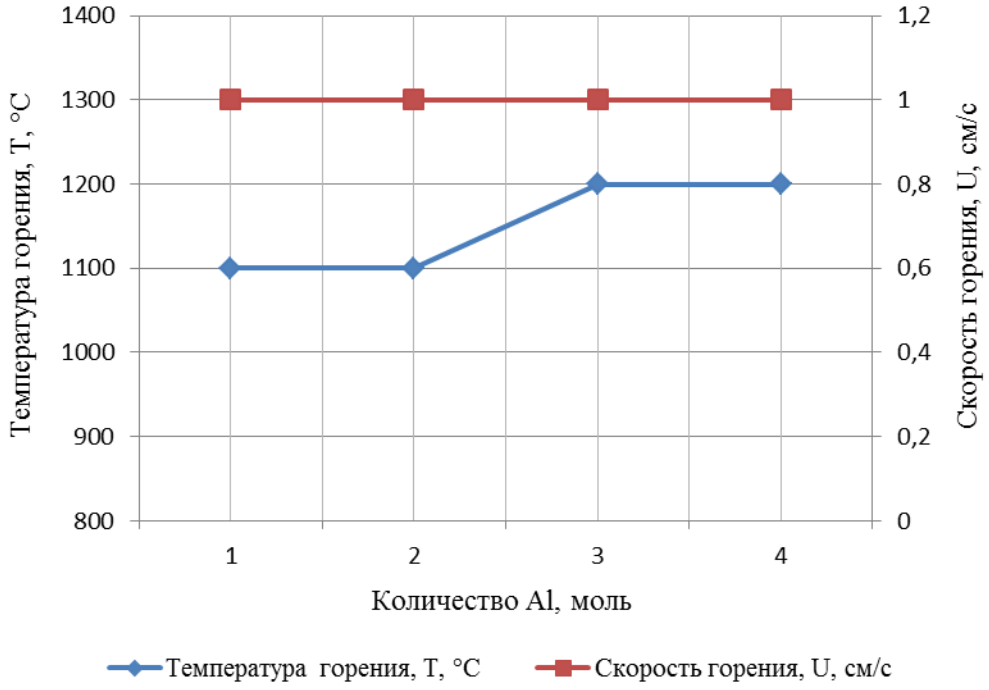


а)

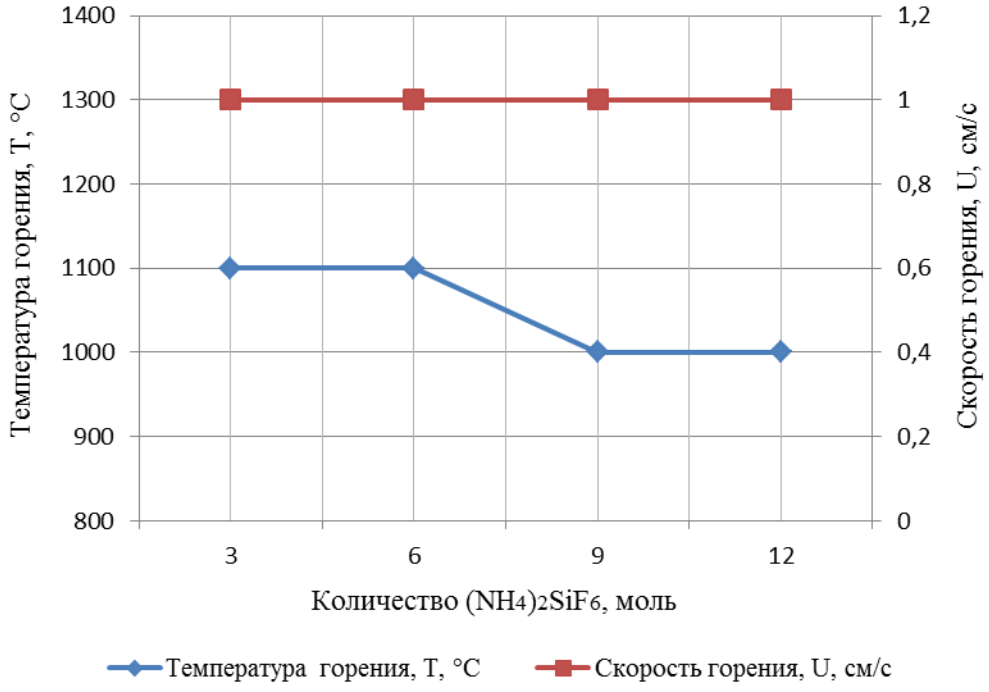


б)

Рисунок П.75.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества Al; б) от количества Na_2SiF_6



а)



б)

Рисунок П.75.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x Al+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества Al; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

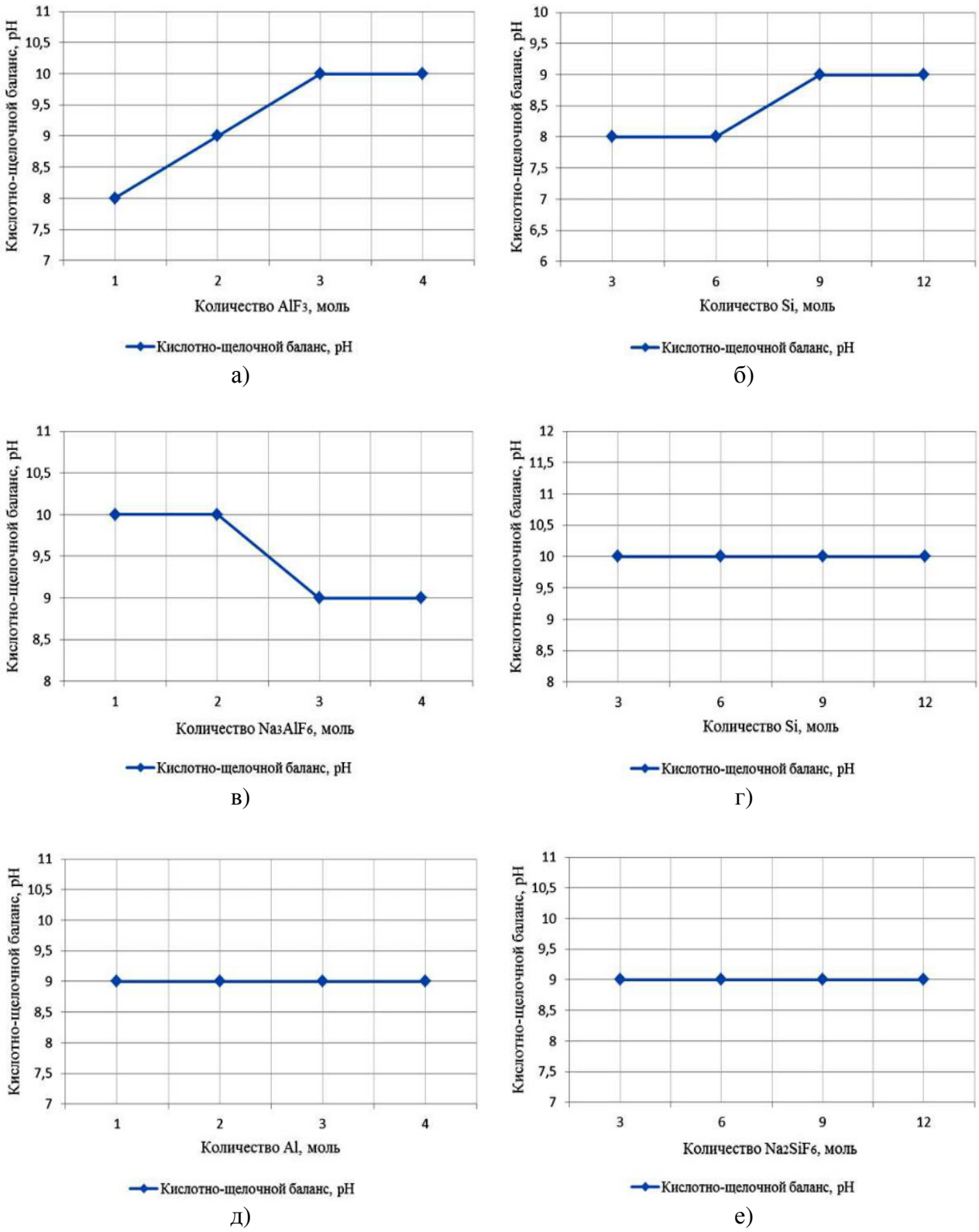
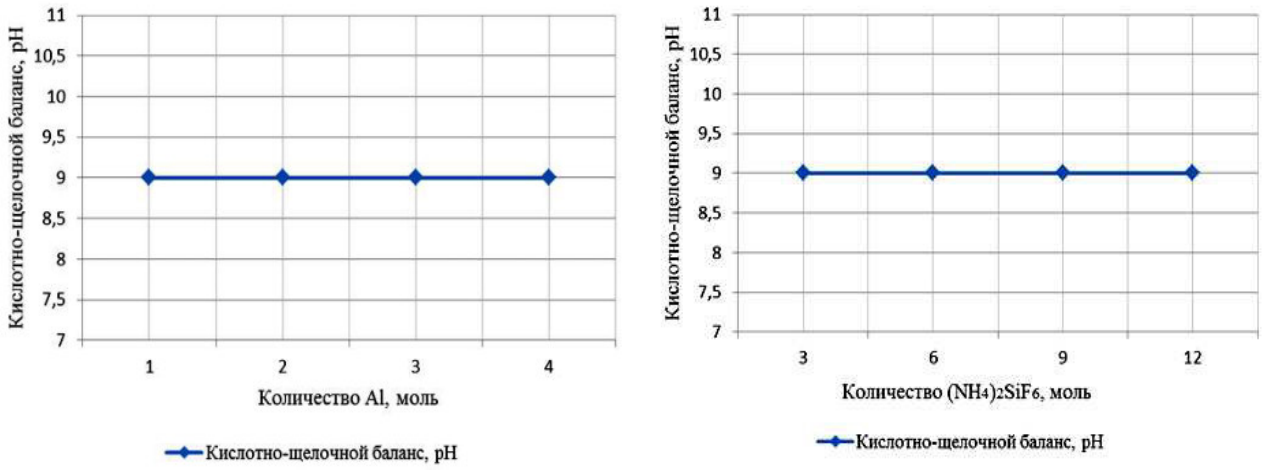


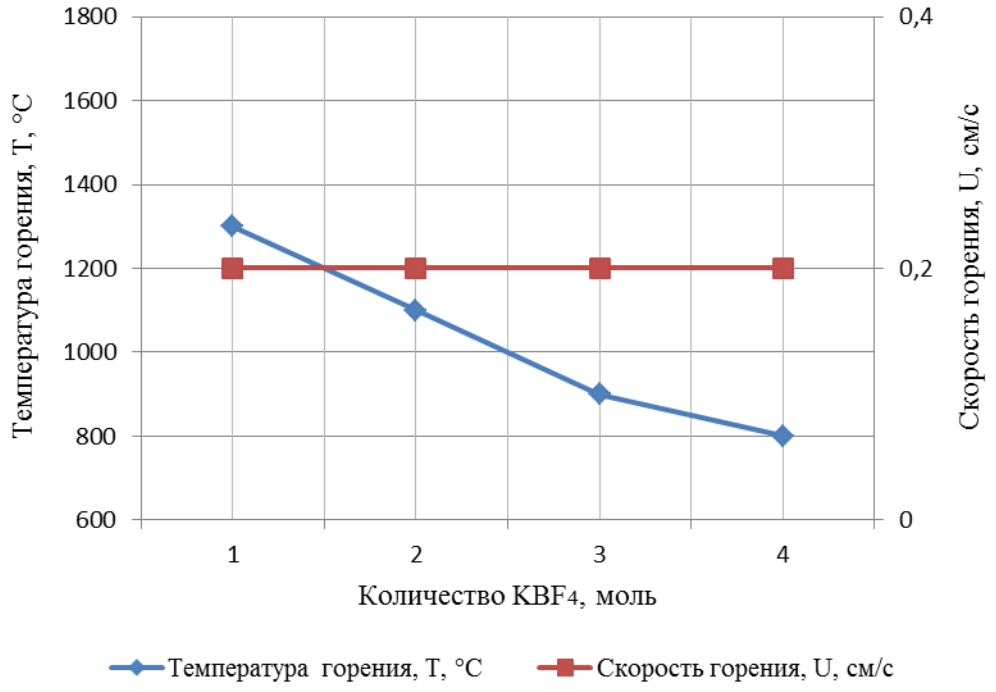
Рисунок П.75.5. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества AlF_3;
б) «xAlF_3+ySi+zNaN_3» от количества Si;
в) «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
г) «xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3» от количества Si;
д) «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Al;
е) «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6



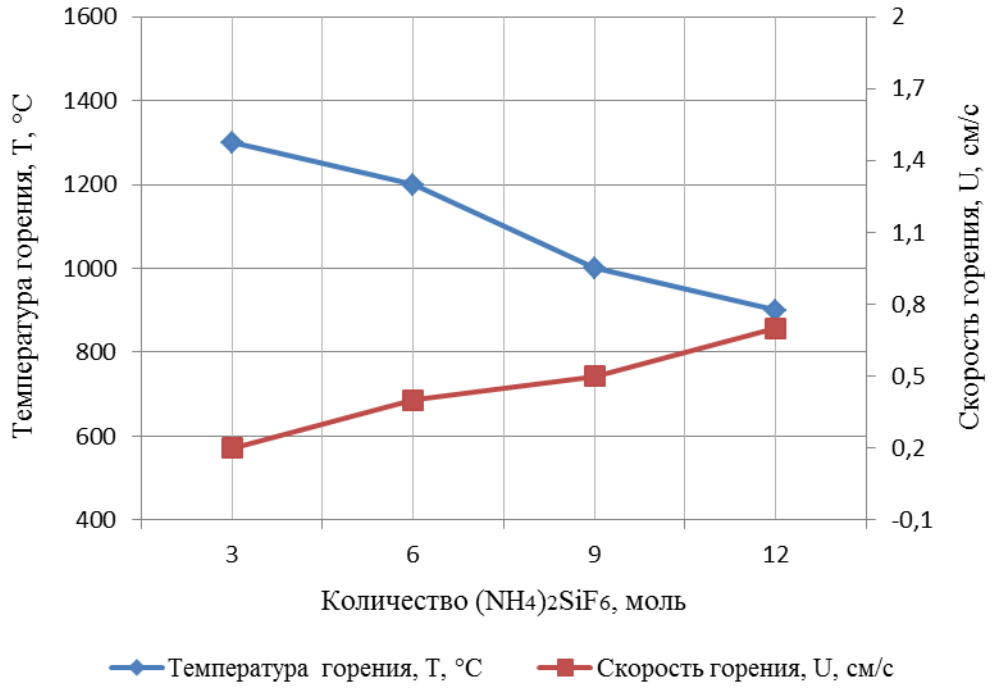
а) б)

Рисунок П.75.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества Al;
б) «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА - ГАЛОЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»**

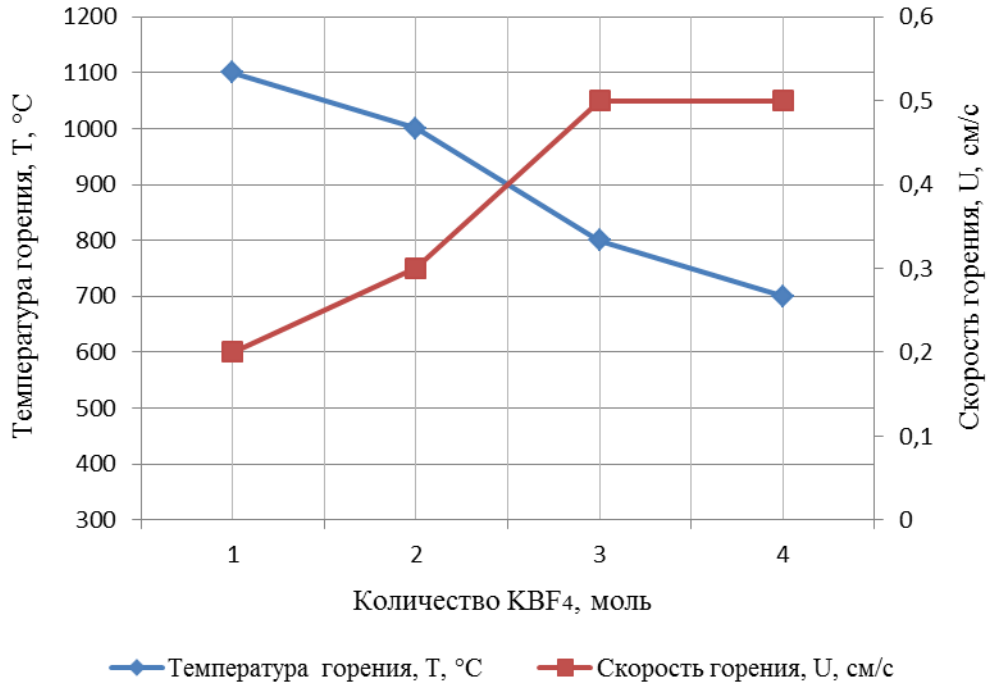


а)

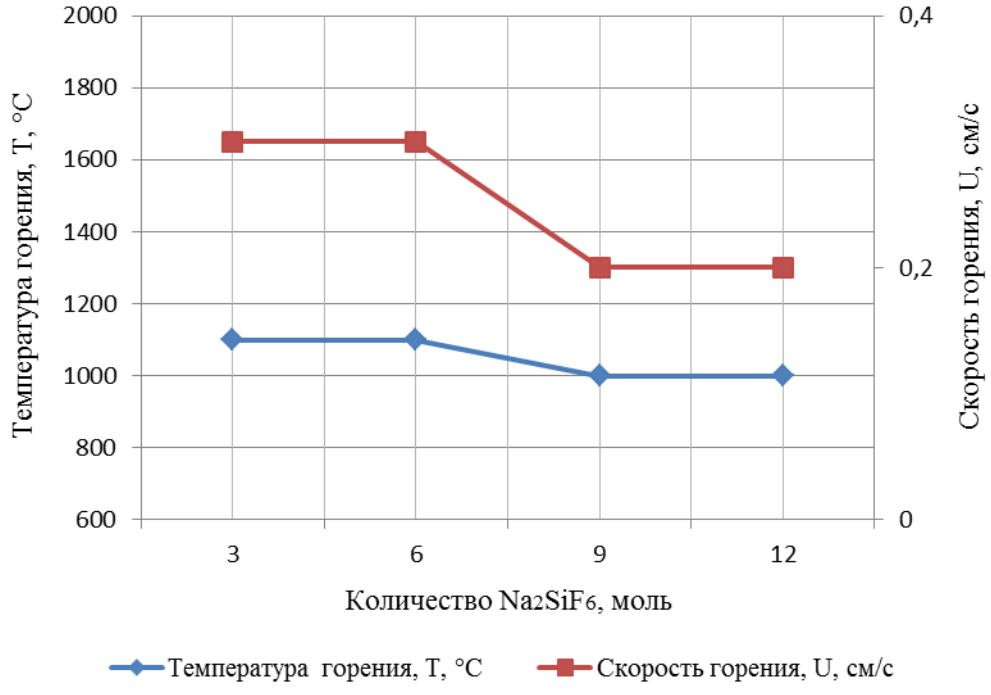


б)

Рисунок П.76.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

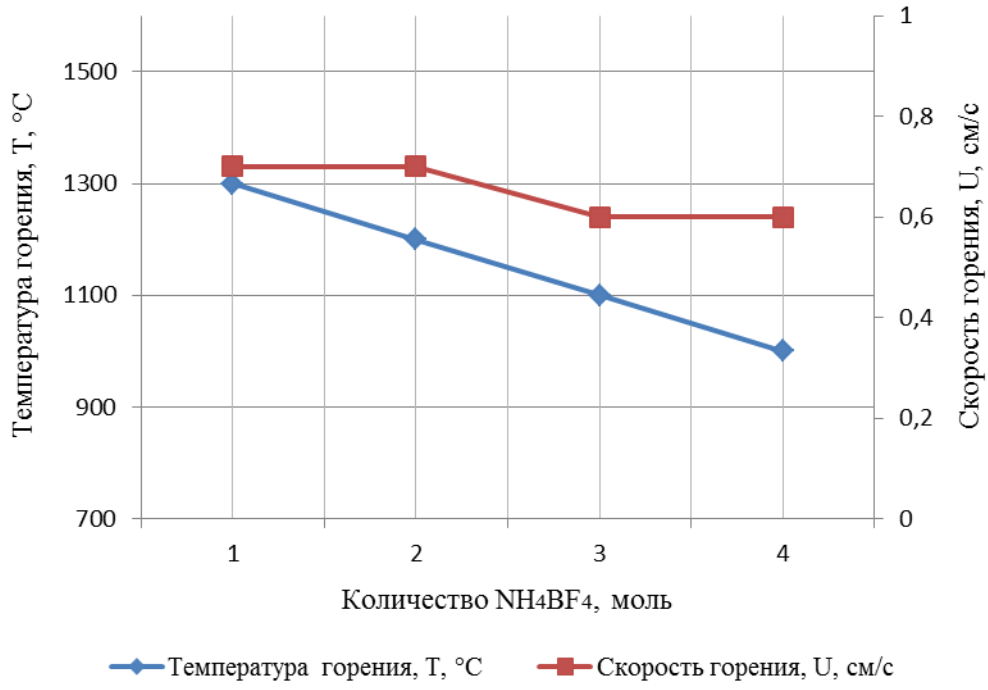


а)

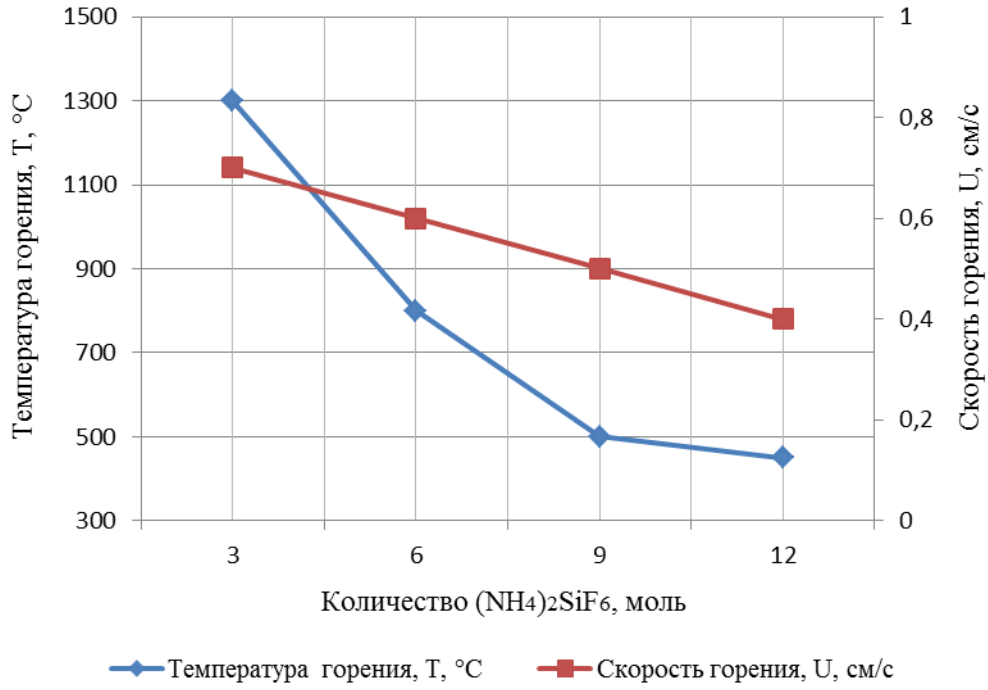


б)

Рисунок П.76.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества Na_2SiF_6

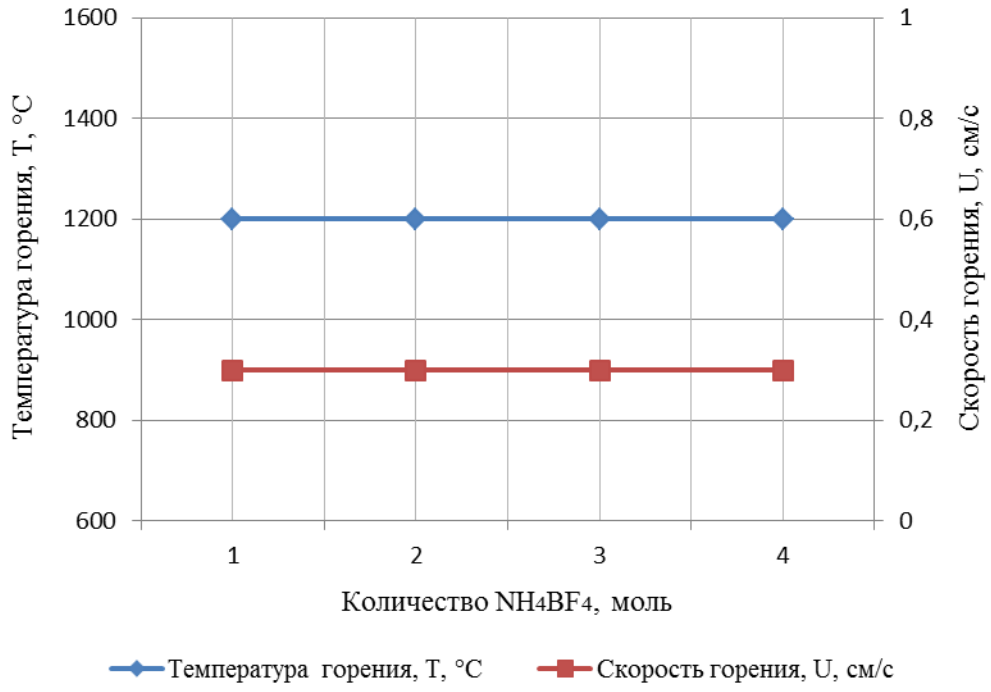


а)

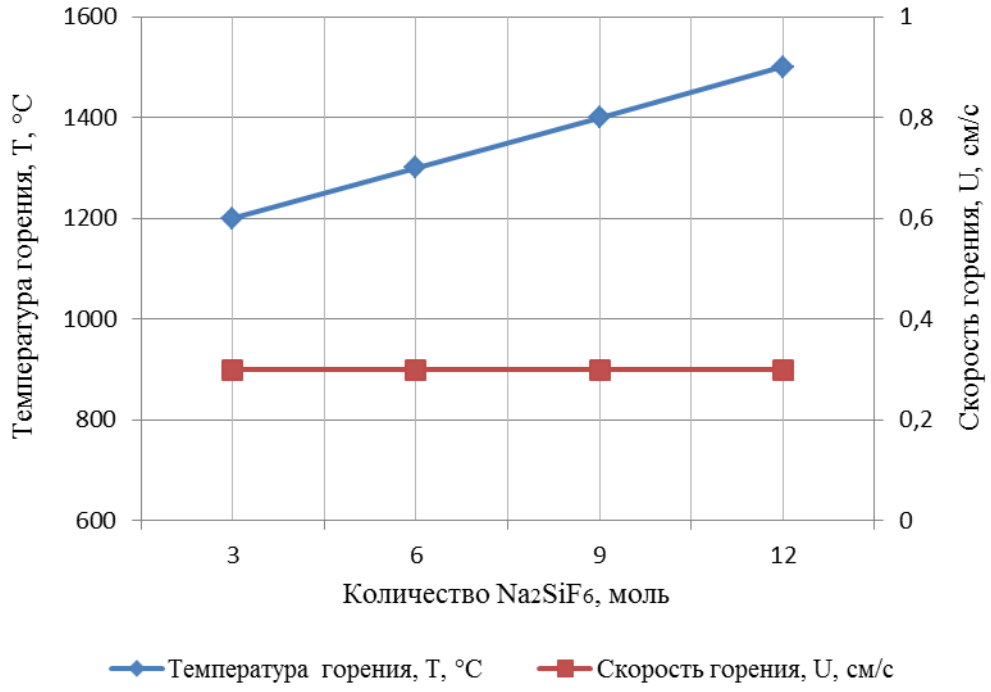


б)

Рисунок П.76.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

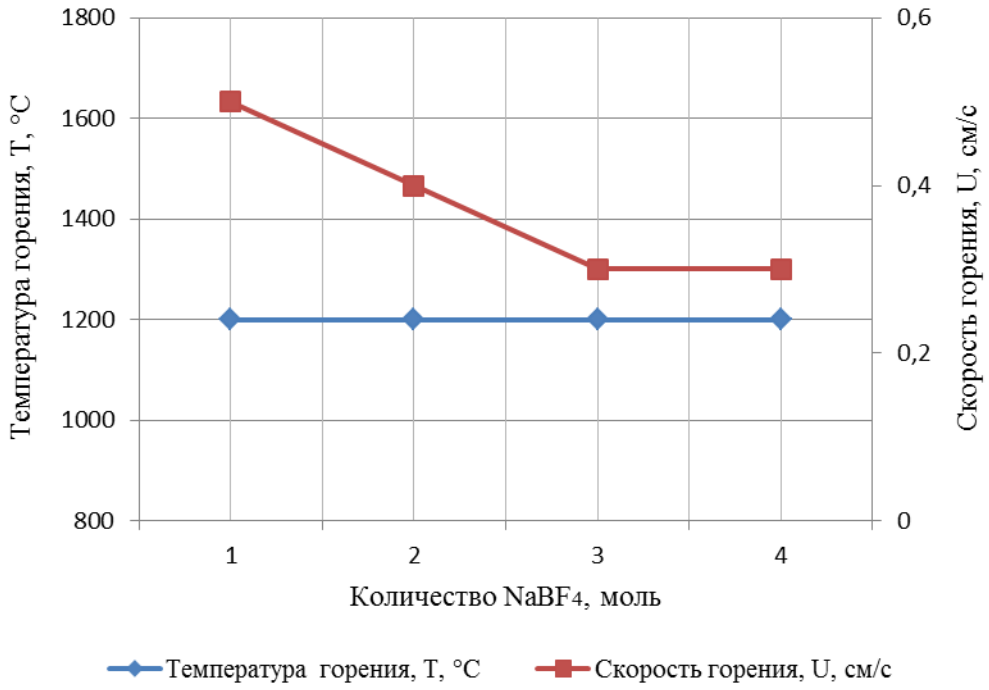


а)

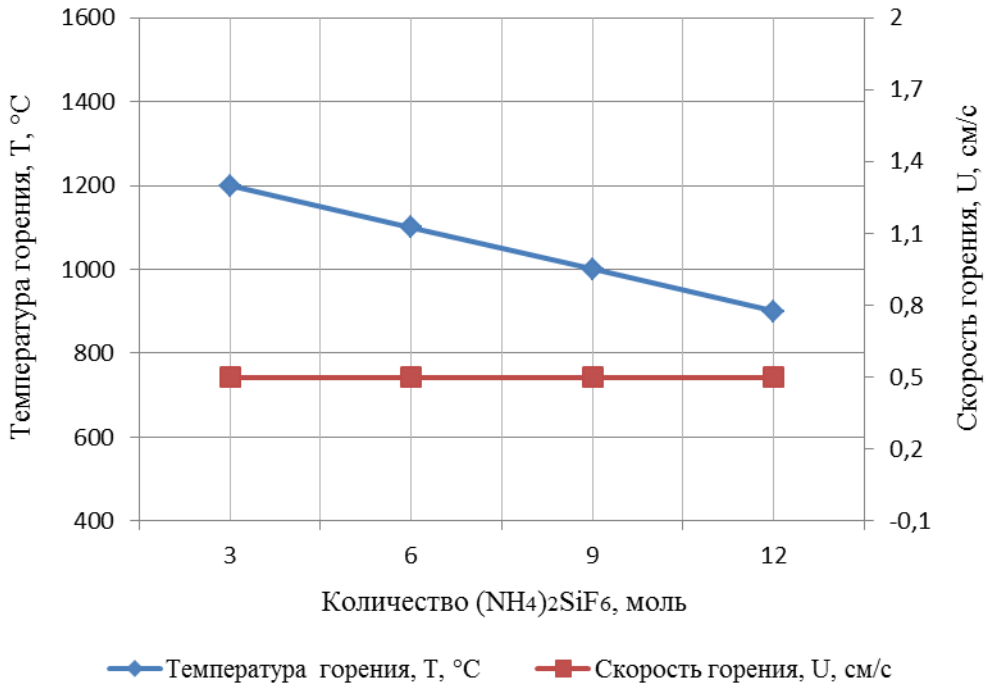


б)

Рисунок П.76.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества Na_2SiF_6

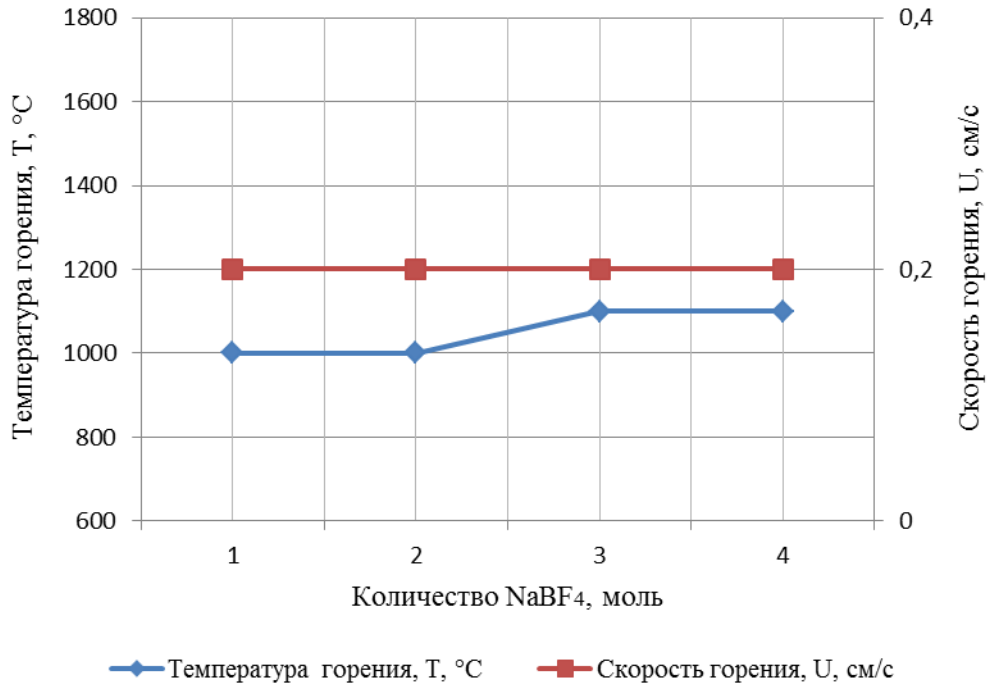


а)

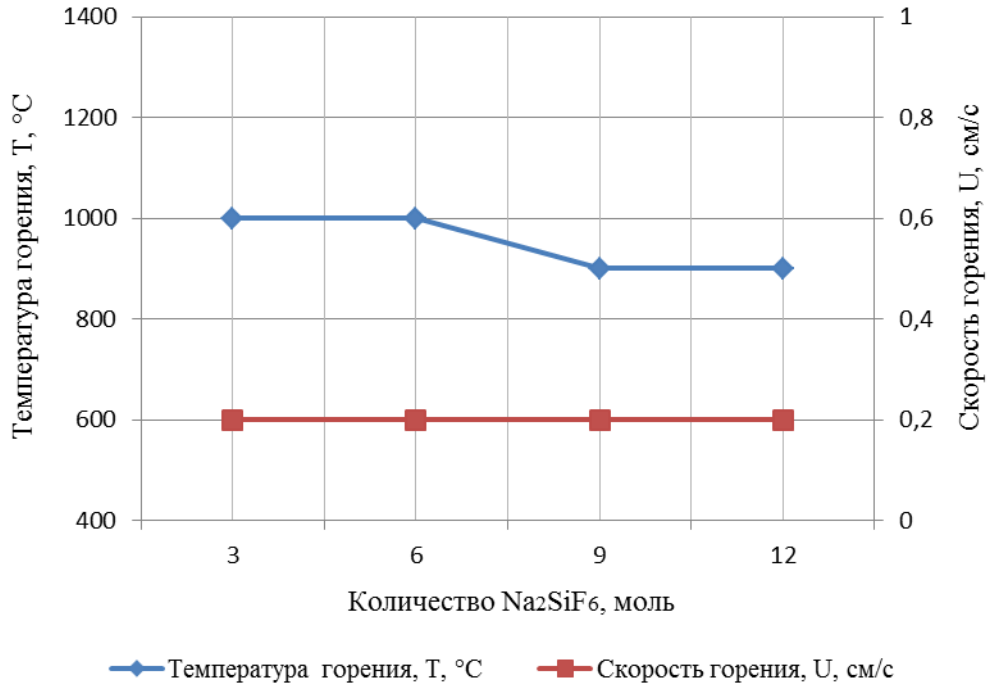


б)

Рисунок П.76.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

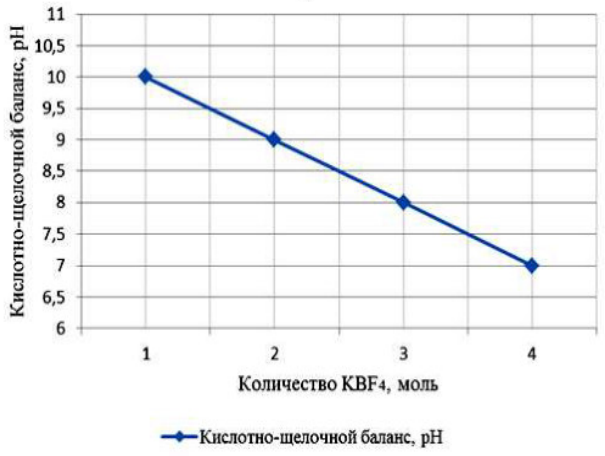


а)

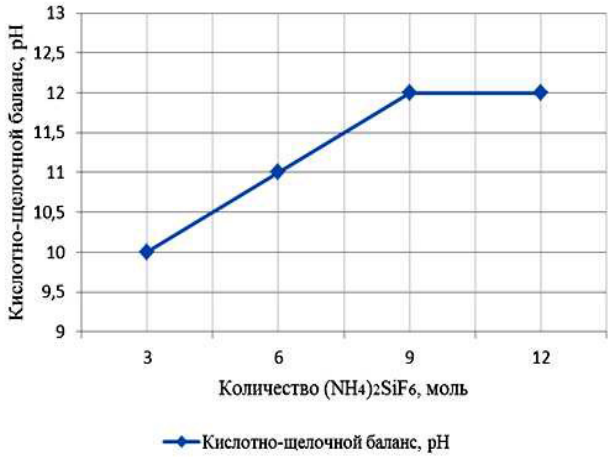


а)

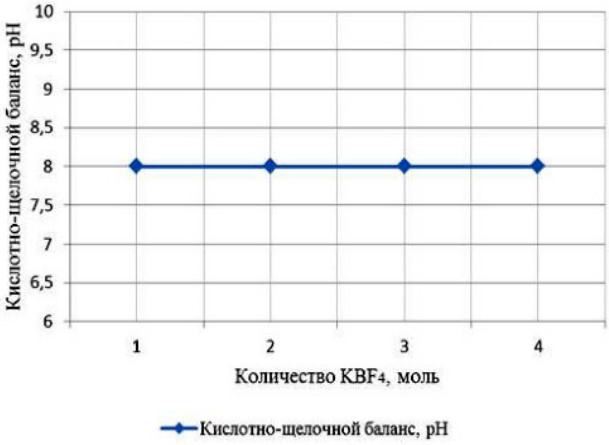
Рисунок П.76.6. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества Na_2SiF_6



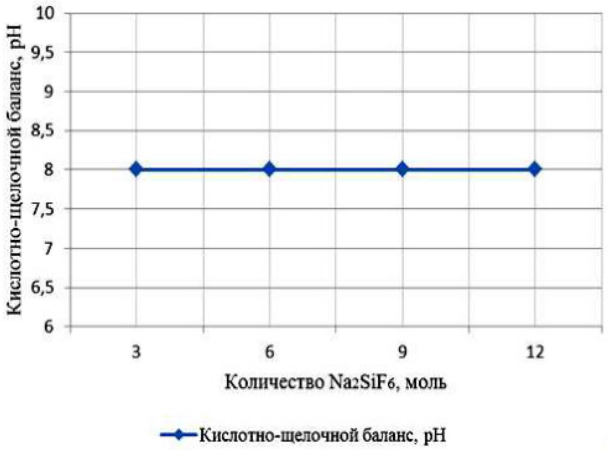
а)



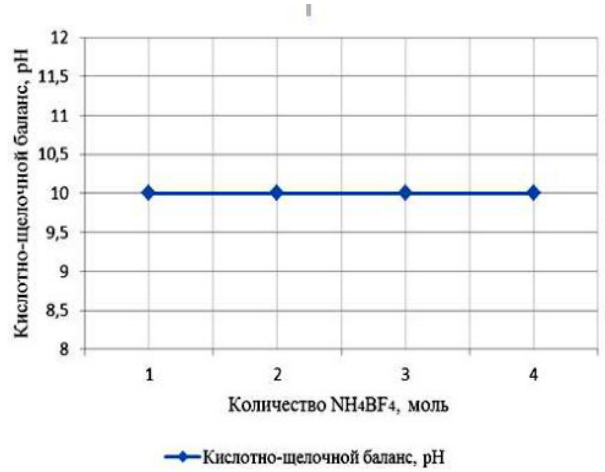
б)



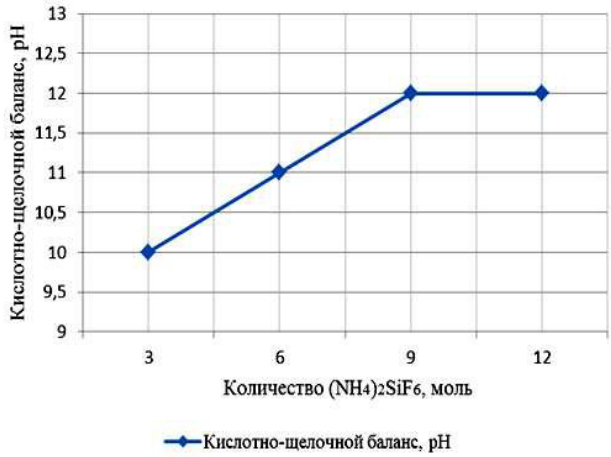
в)



г)



д)



е)

Рисунок п.76.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4;
б) «xKBF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$;
в) «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества KBF_4;
г) «xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6»;
д) «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
е) «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

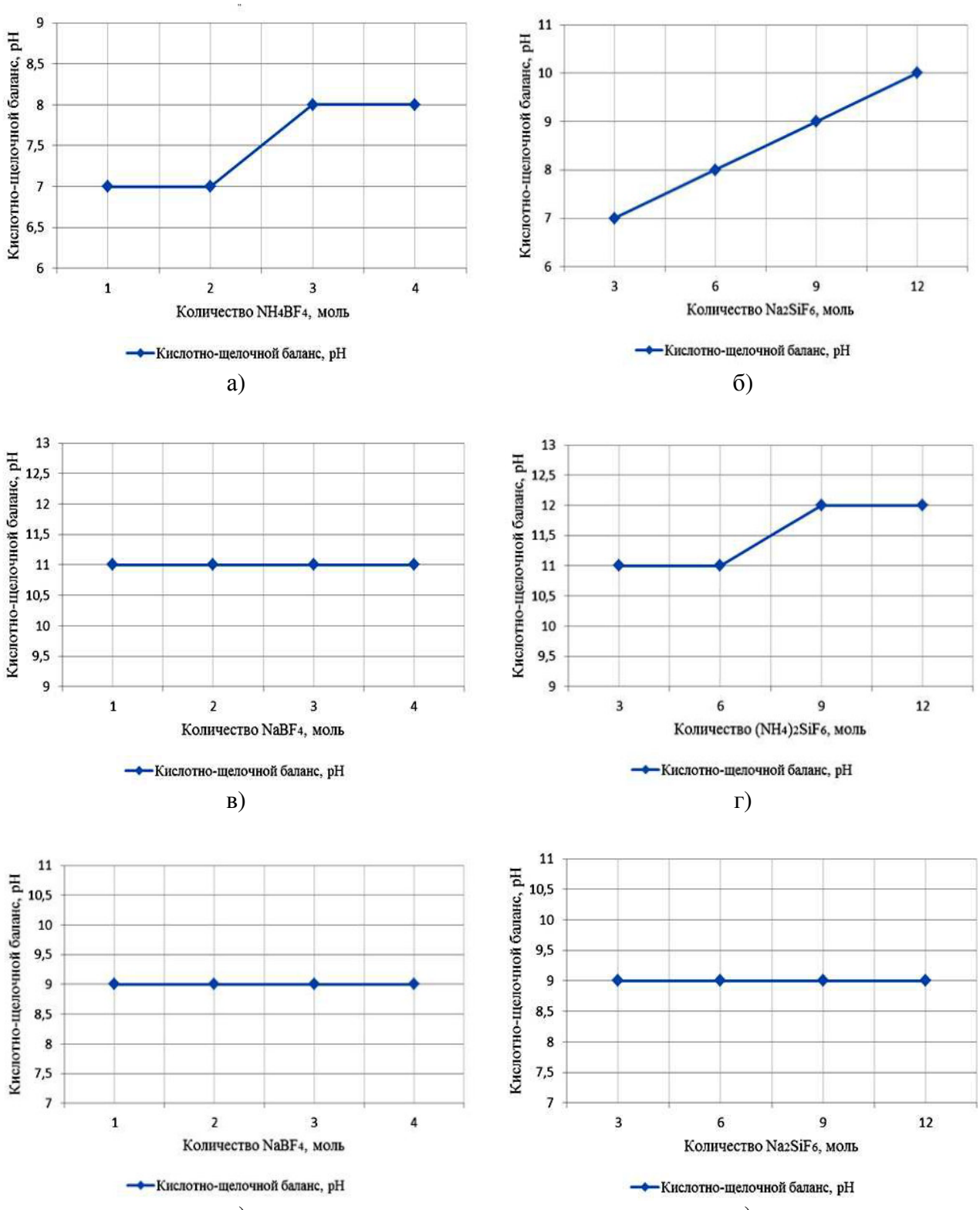
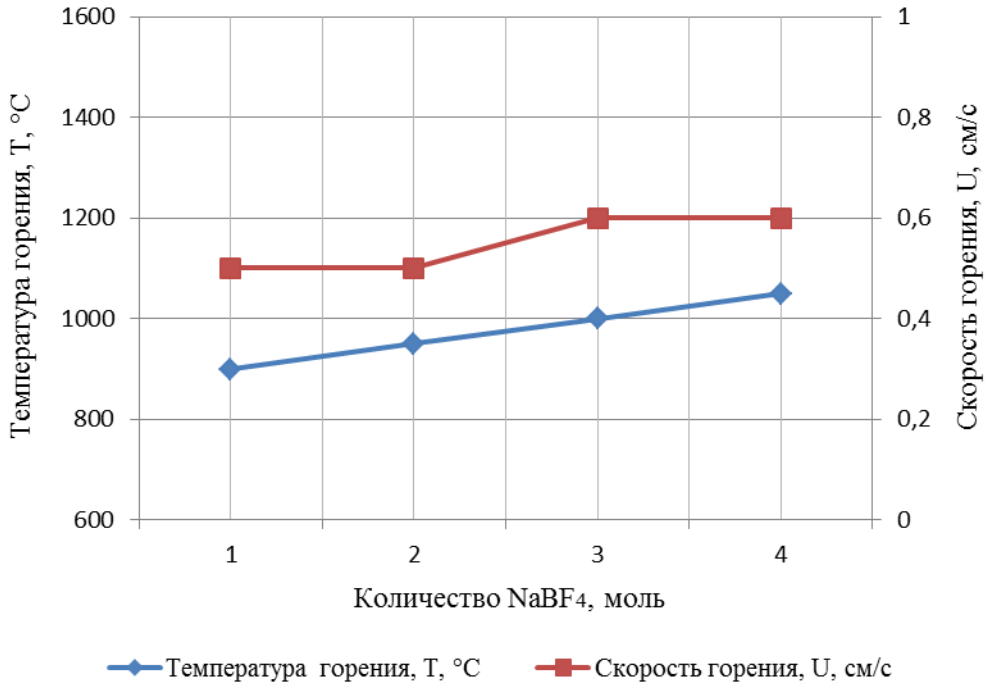
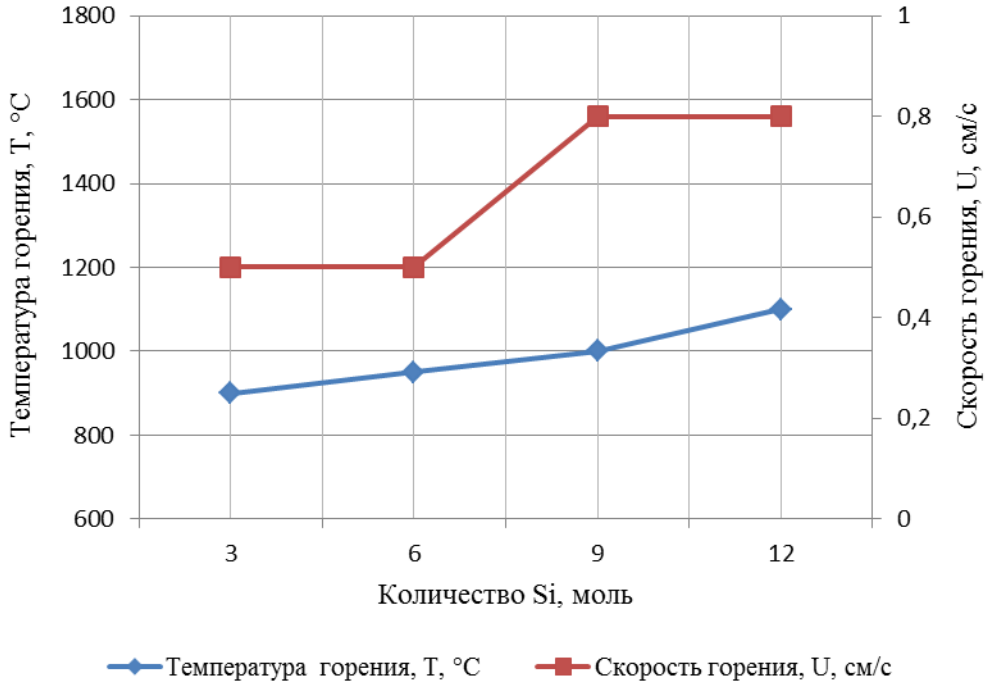


Рисунок П.76.8. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
б) «xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6;
в) «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
г) «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$;
д) «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
е) «x$NaBF_4$+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА - КРЕМНИЙ – АЗИД НАТРИЯ» И
«БОР – ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»**

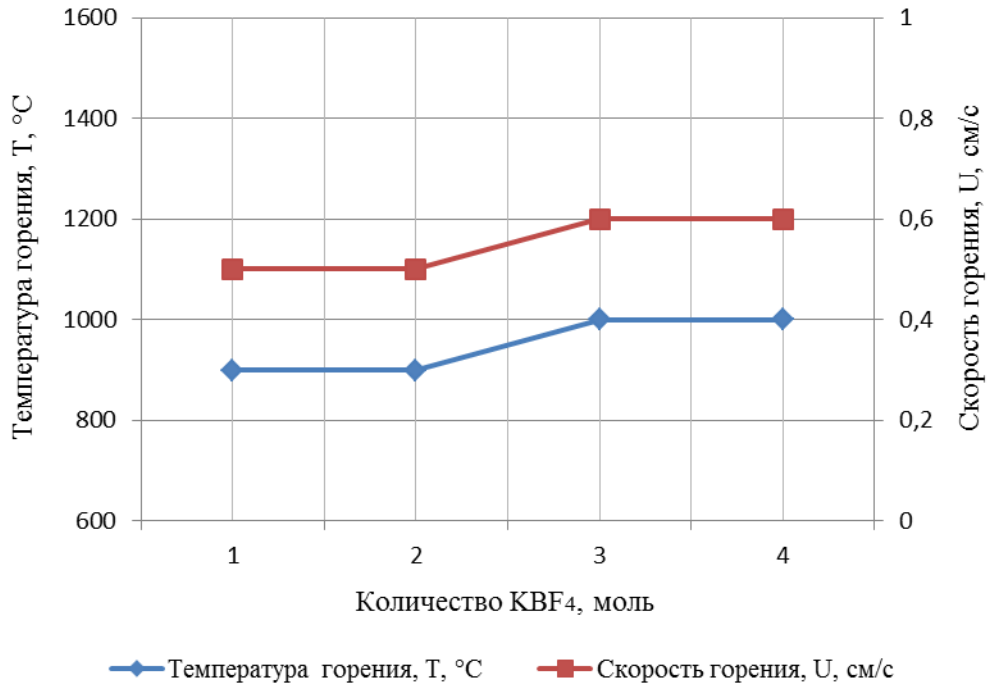


а)

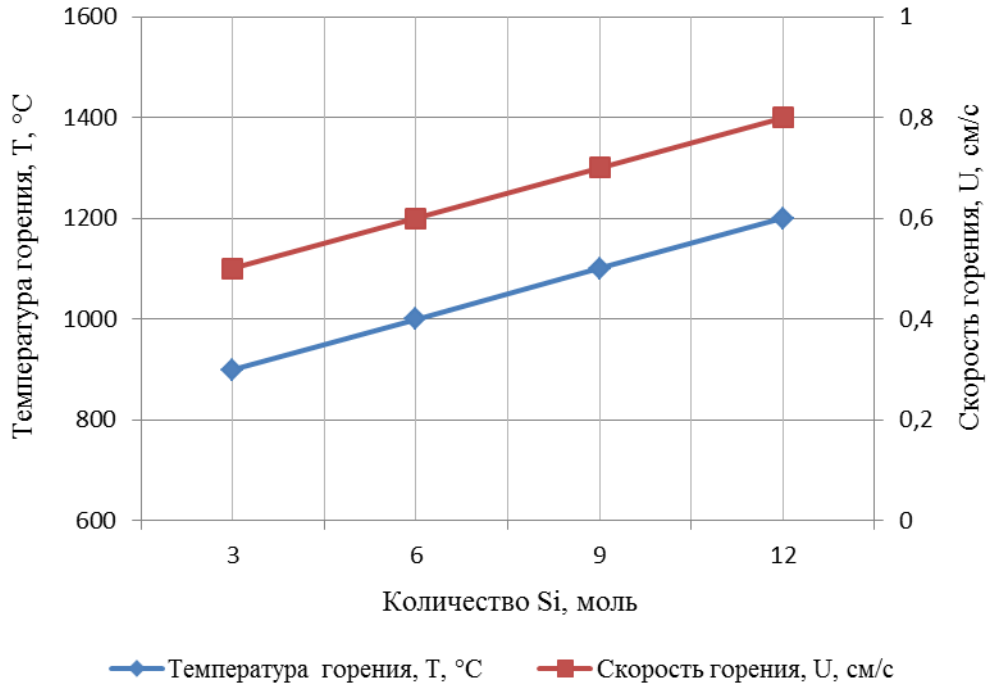


б)

Рисунок П.77.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xNaBF_4+ySi+zNaN_3$»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества Si

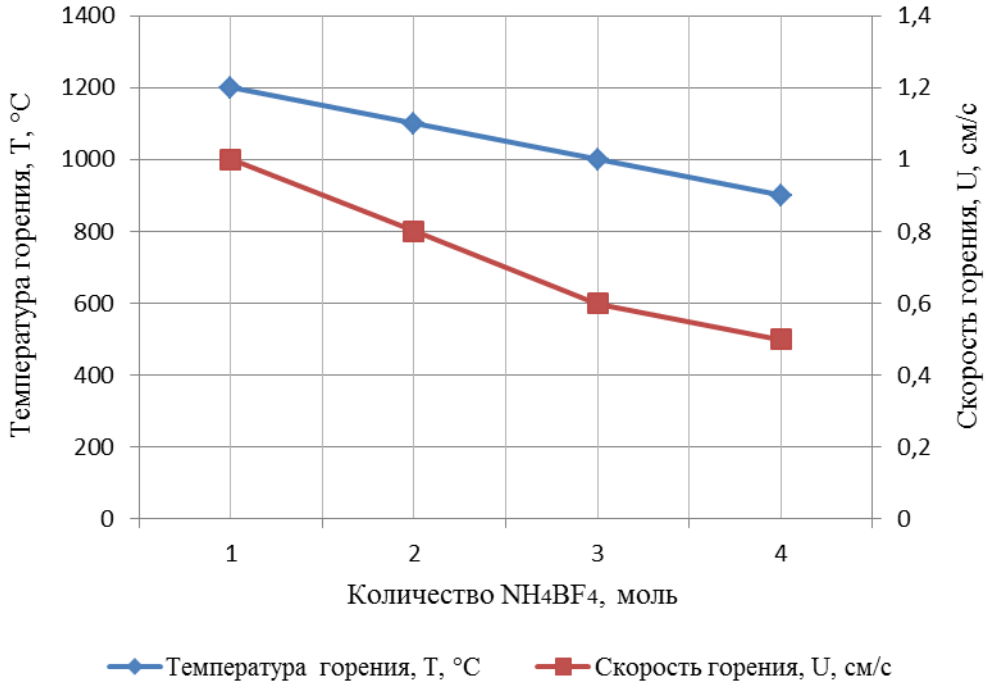


а)

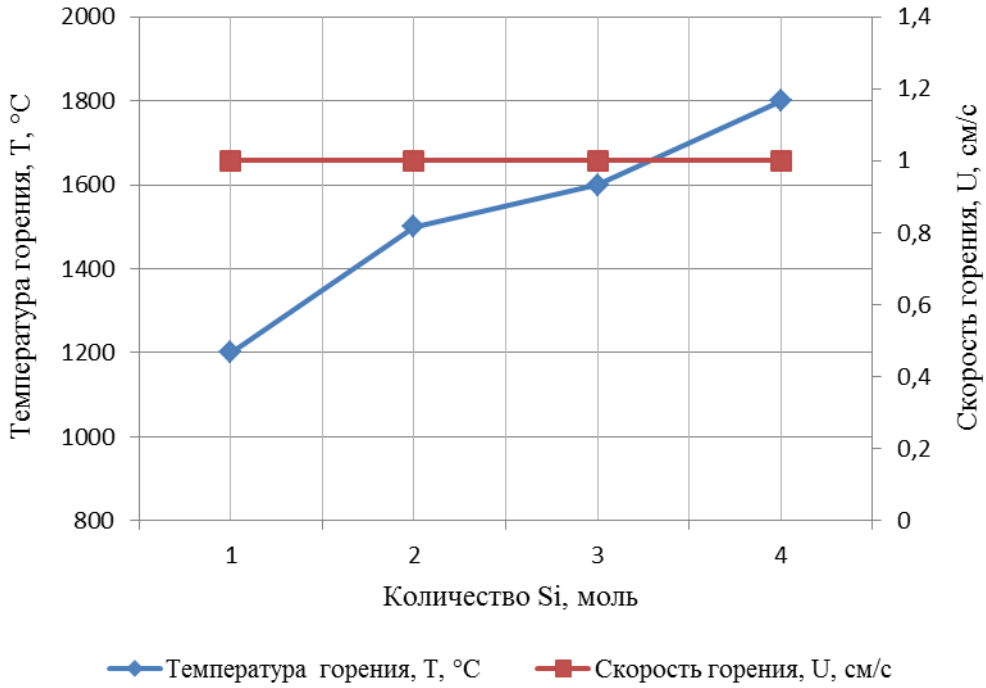


б)

Рисунок П.77.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+ySi+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества Si

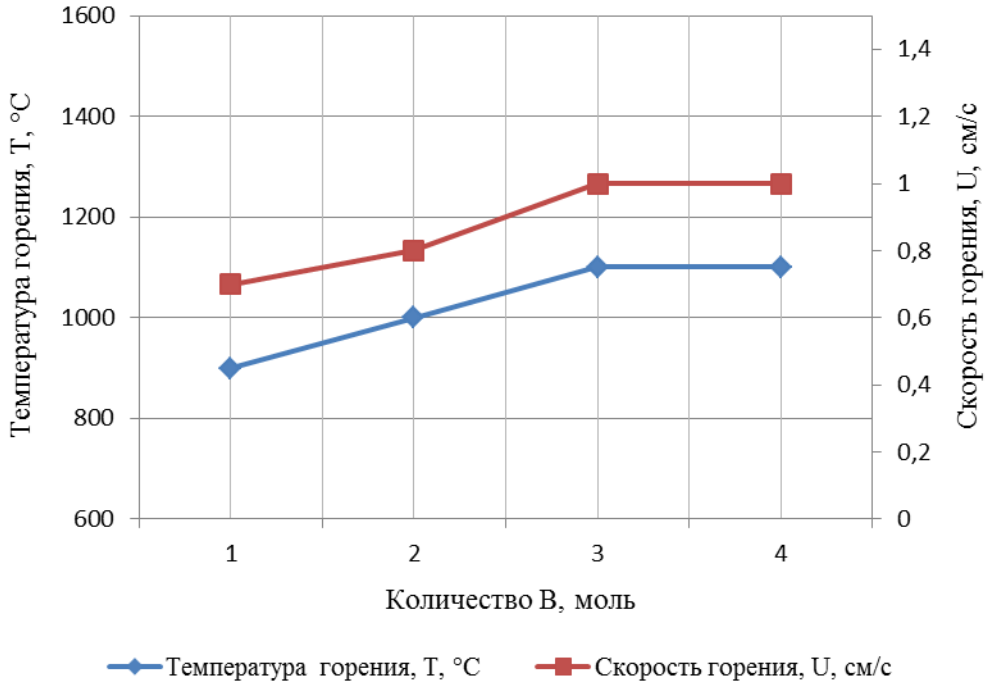


а)

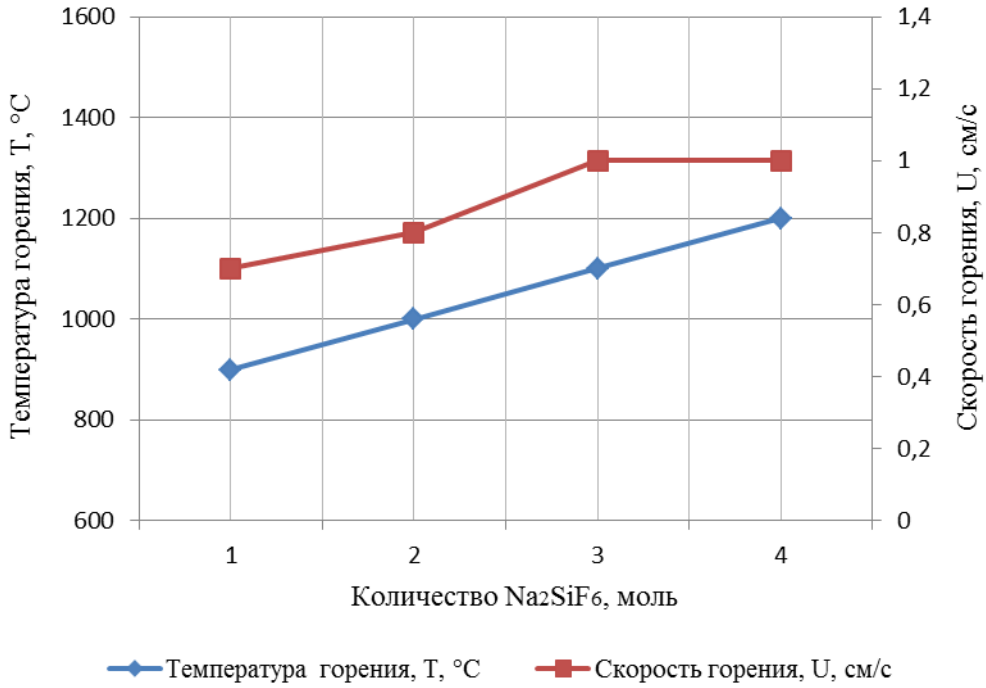


б)

Рисунок П.77.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества Si

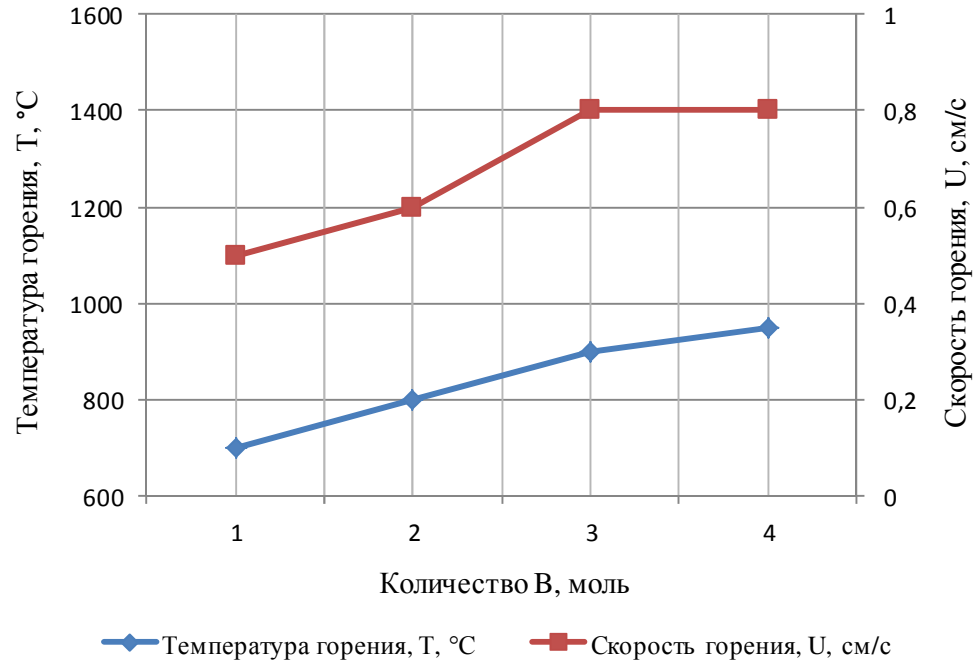


а)

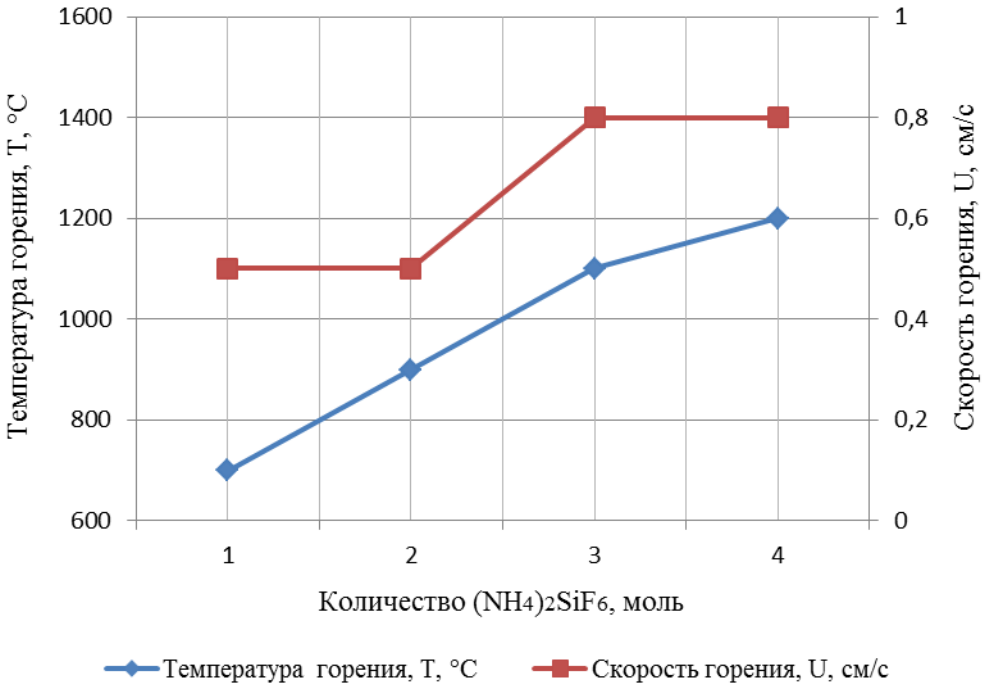


б)

Рисунок П.77.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»: а) от количества В; б) от количества Na_2SiF_6



а)



б)

Рисунок П.77.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»: а) от количества B; б) от количества $(NH_4)_2SiF_6$

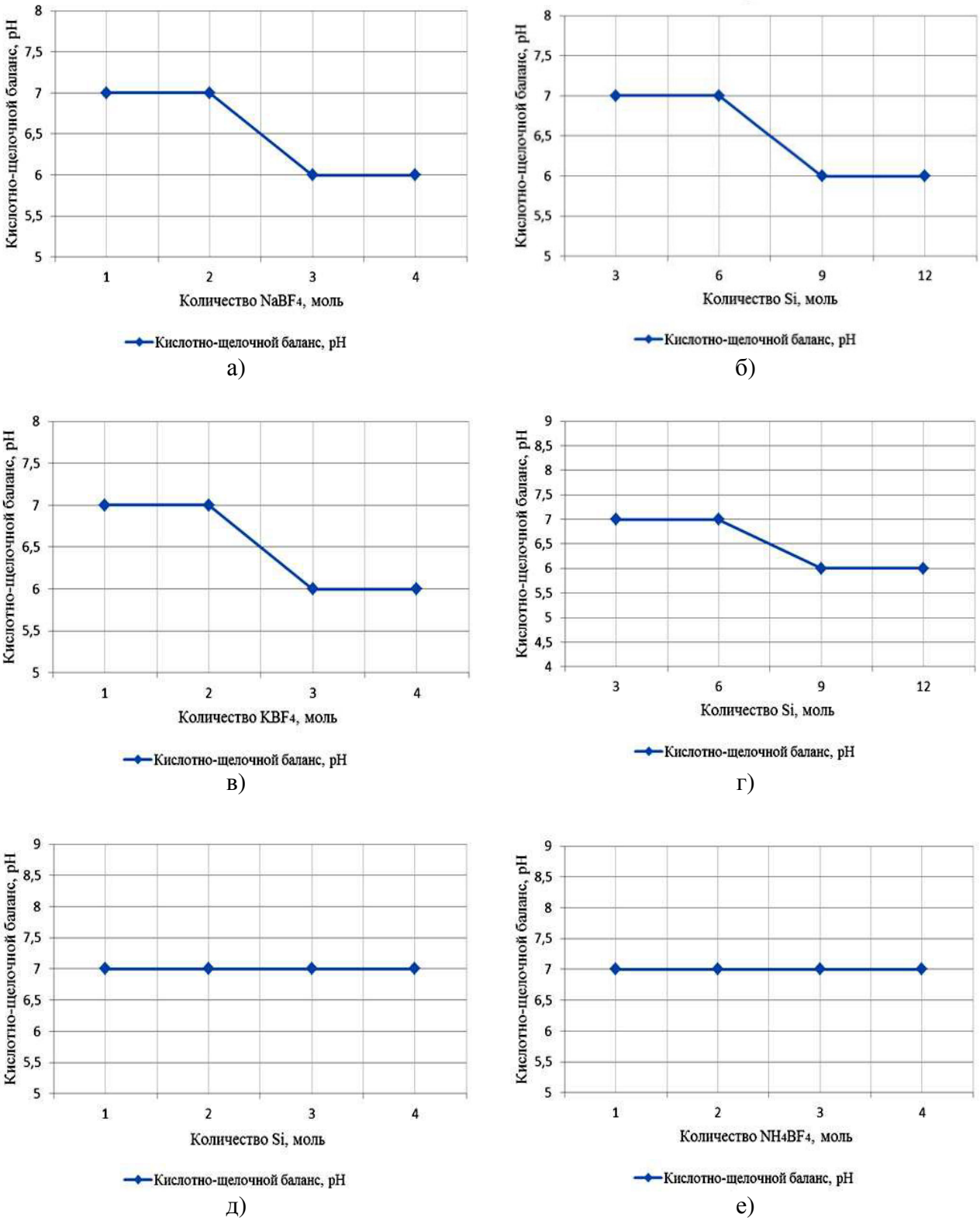


Рисунок П.77.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
б) «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» от количества Si;
в) «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества KBF_4;
г) «xKBF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si;
д) «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
е) «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3» от количества Si

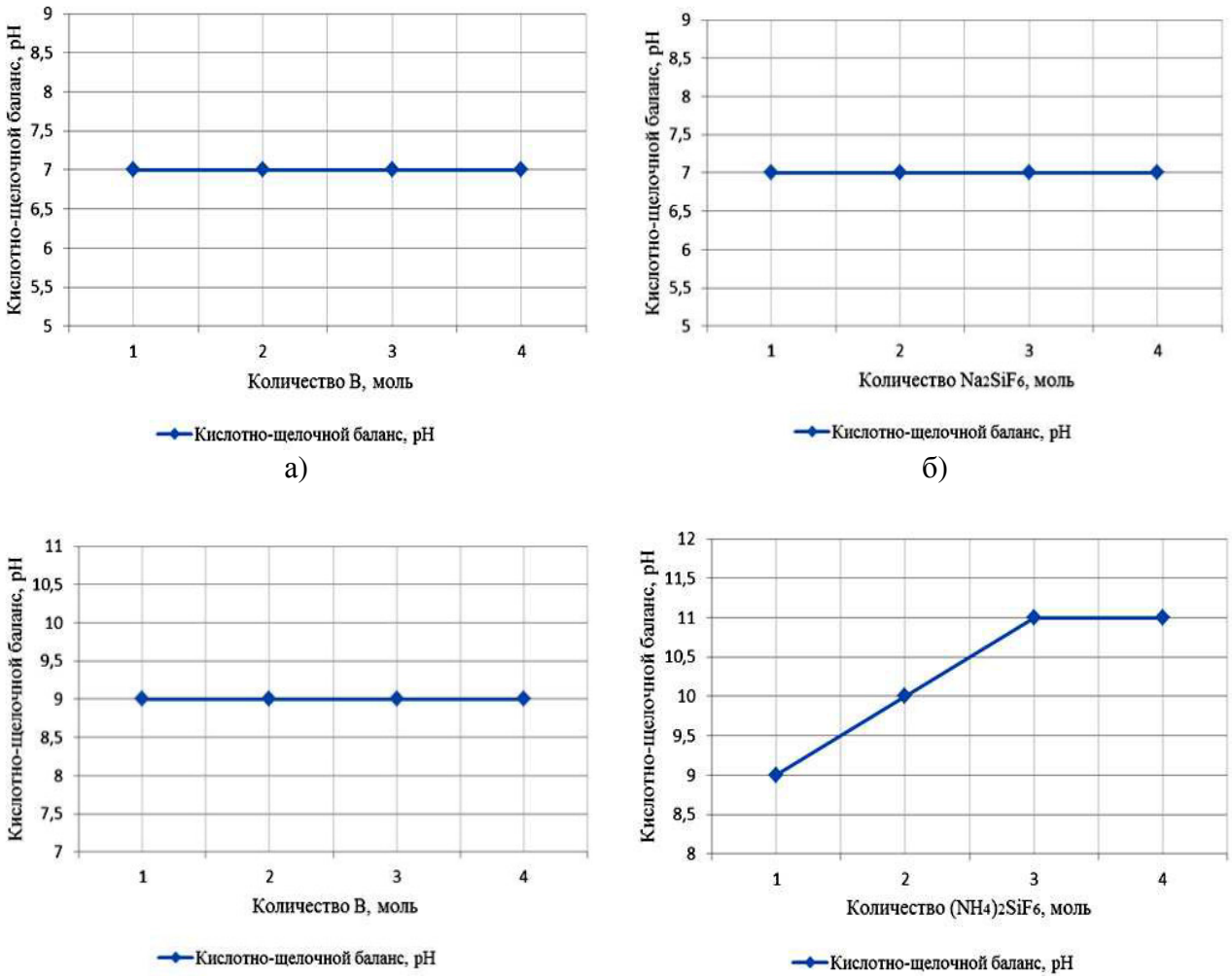
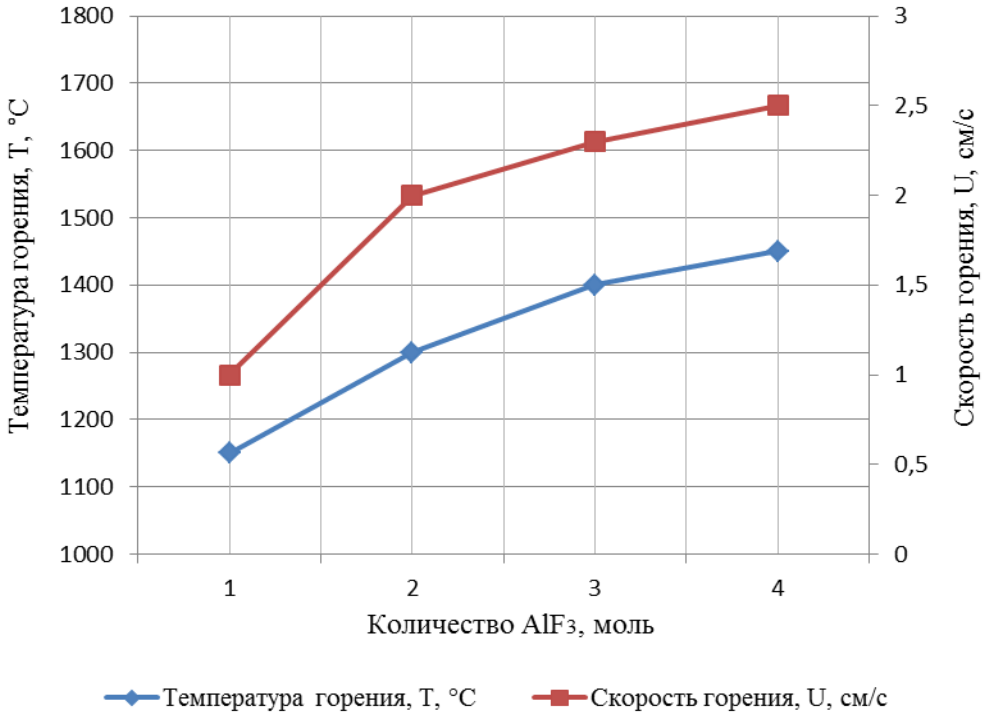
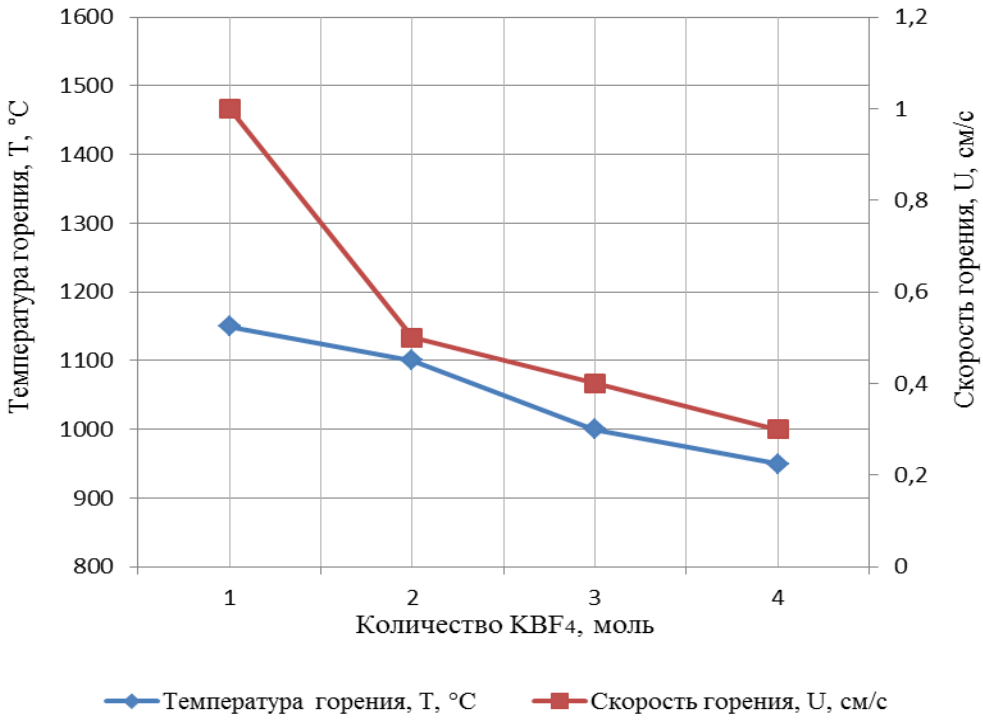


Рисунок П.77.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества B;
б) «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3» от количества Na_2SiF_6;
в) «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества B;
г) «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2SiF_6$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – ГАЛОГЕНИД БОРА – АЗИД НАТРИЯ»**

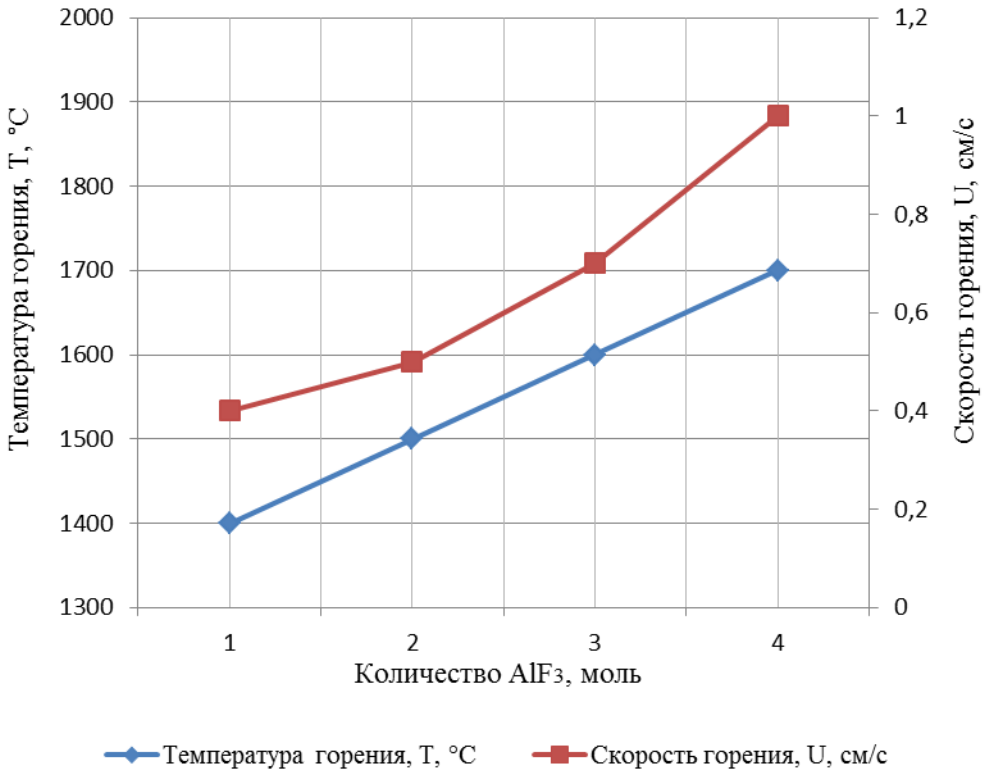


а)

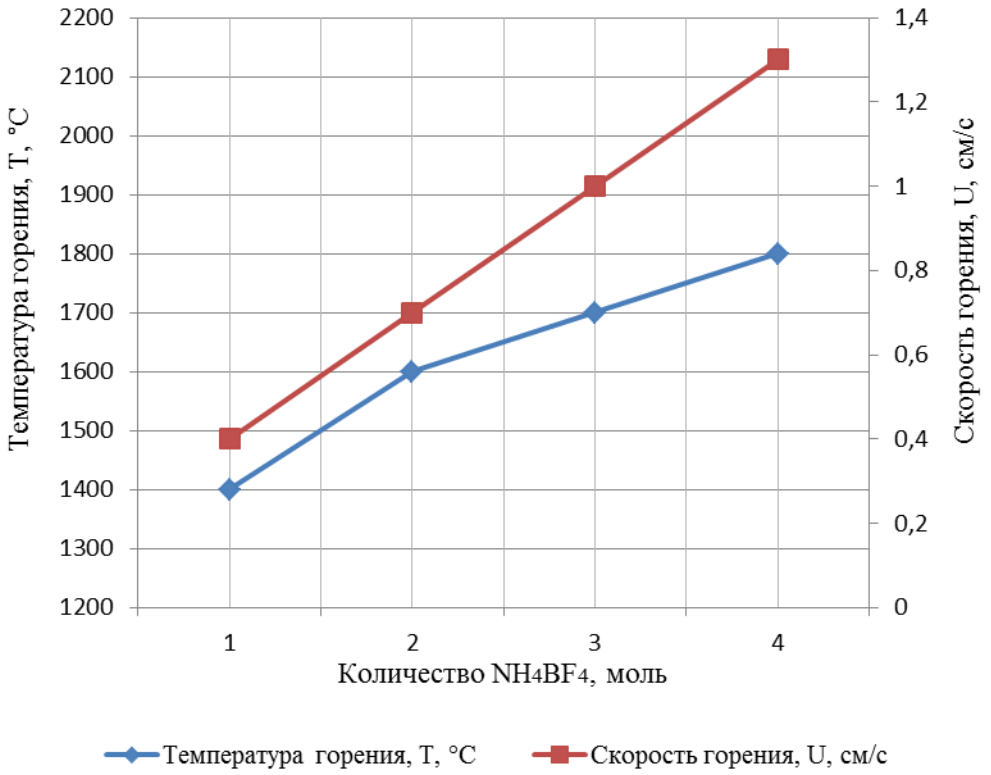


б)

Рисунок П.78.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3$»: а) от количества AlF_3; б) от количества KBF_4

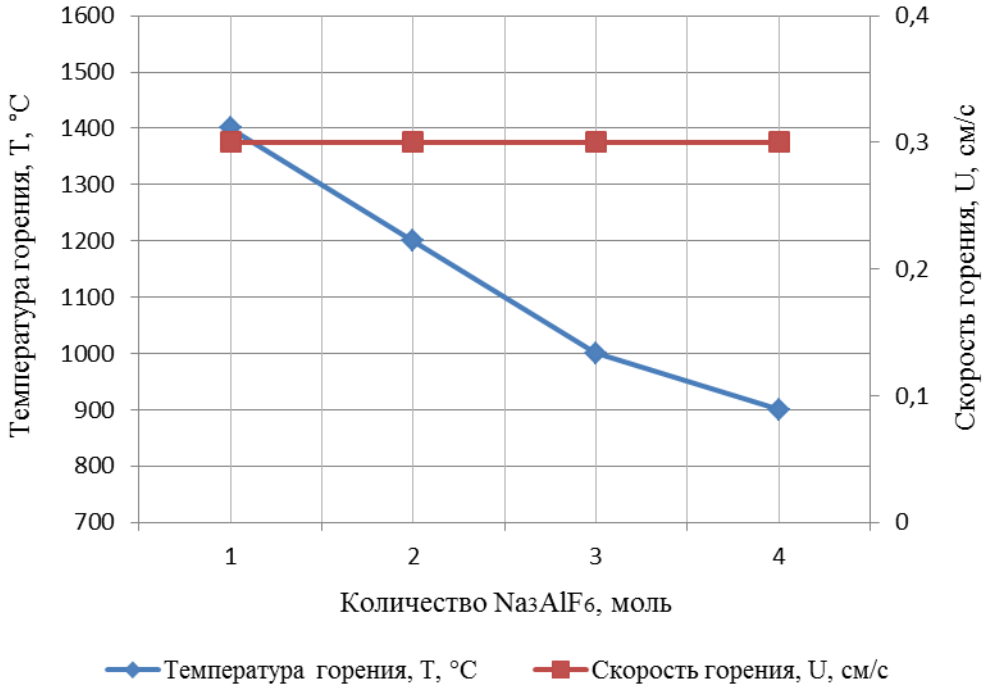


а)

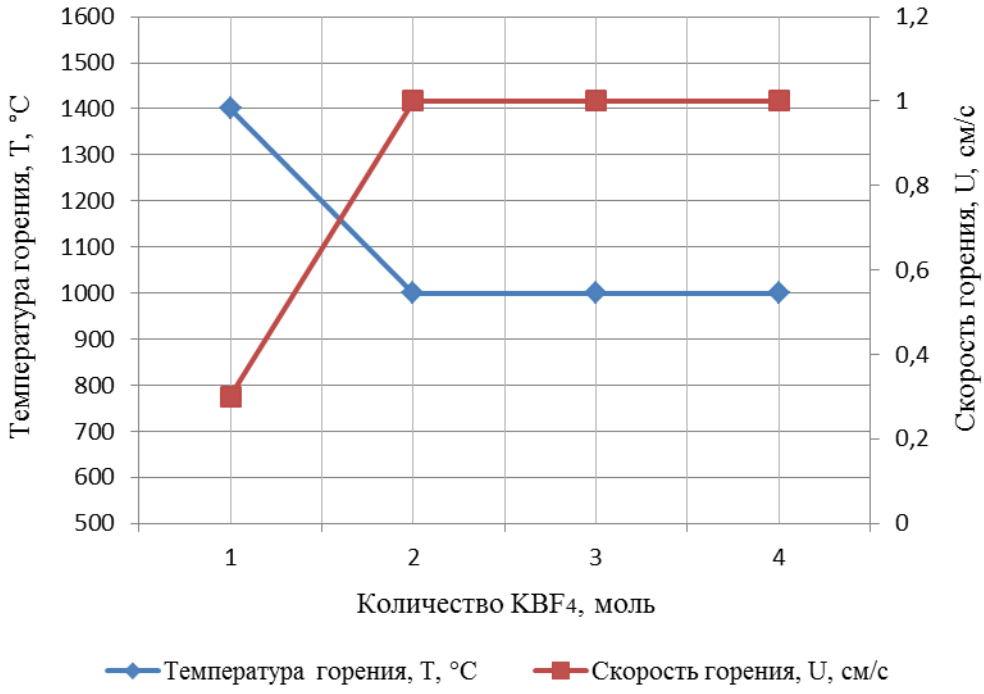


б)

Рисунок П.78.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества NH_4BF_4

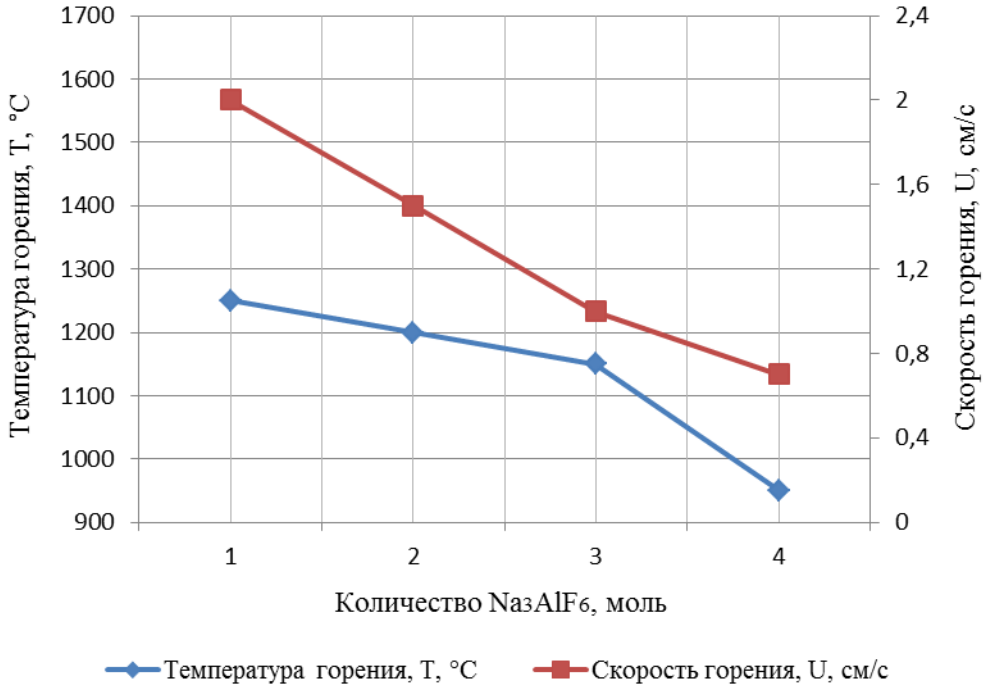


а)

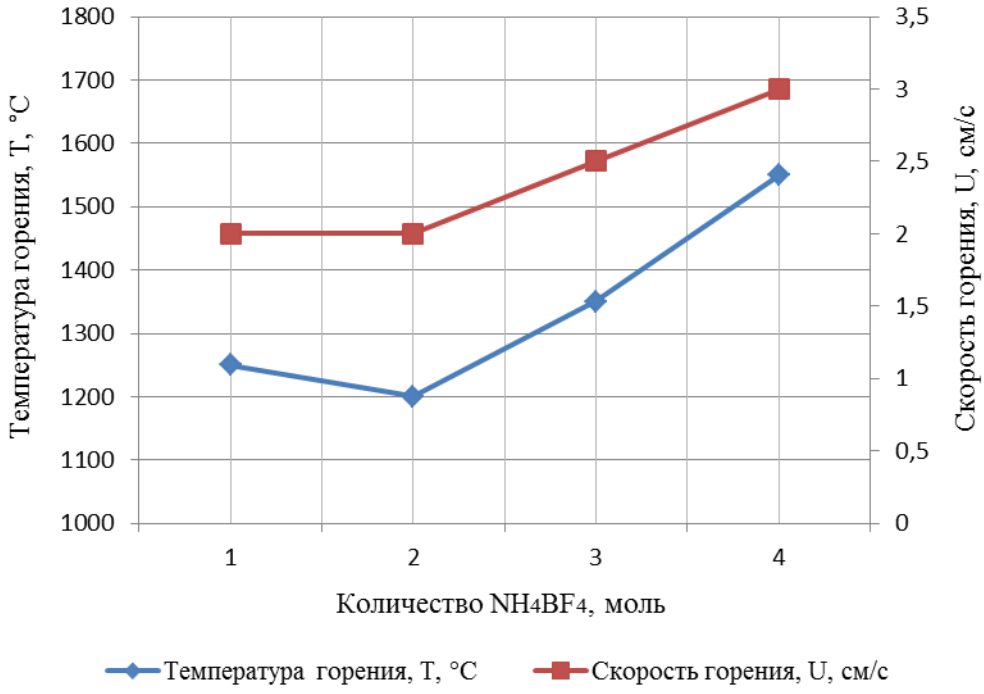


б)

Рисунок П.78.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества KBF_4

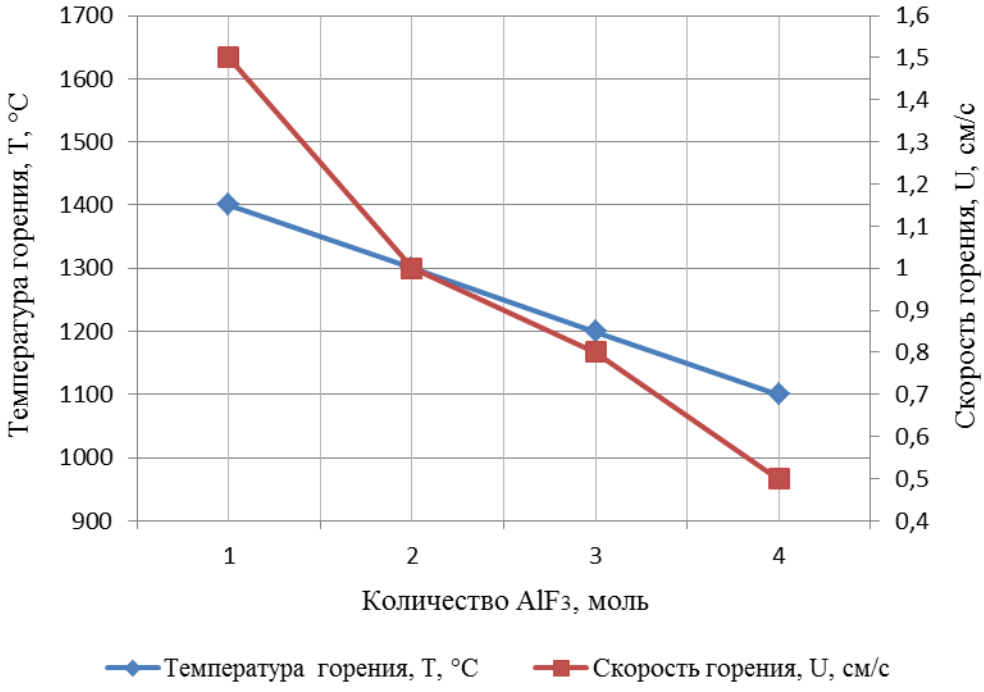


а)

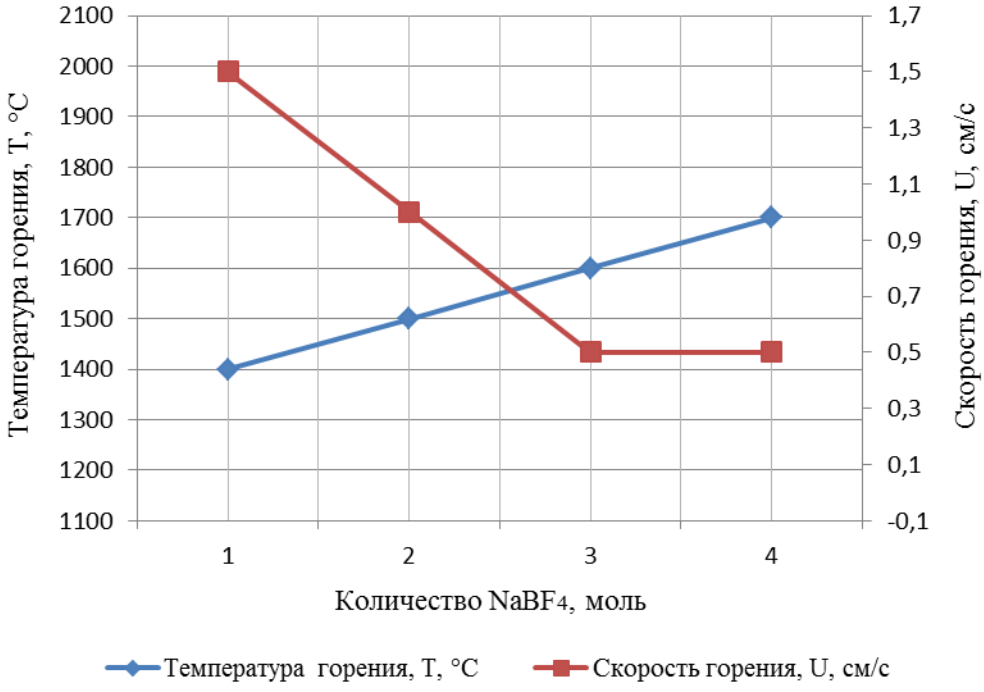


б)

Рисунок П.78.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества NH_4BF_4

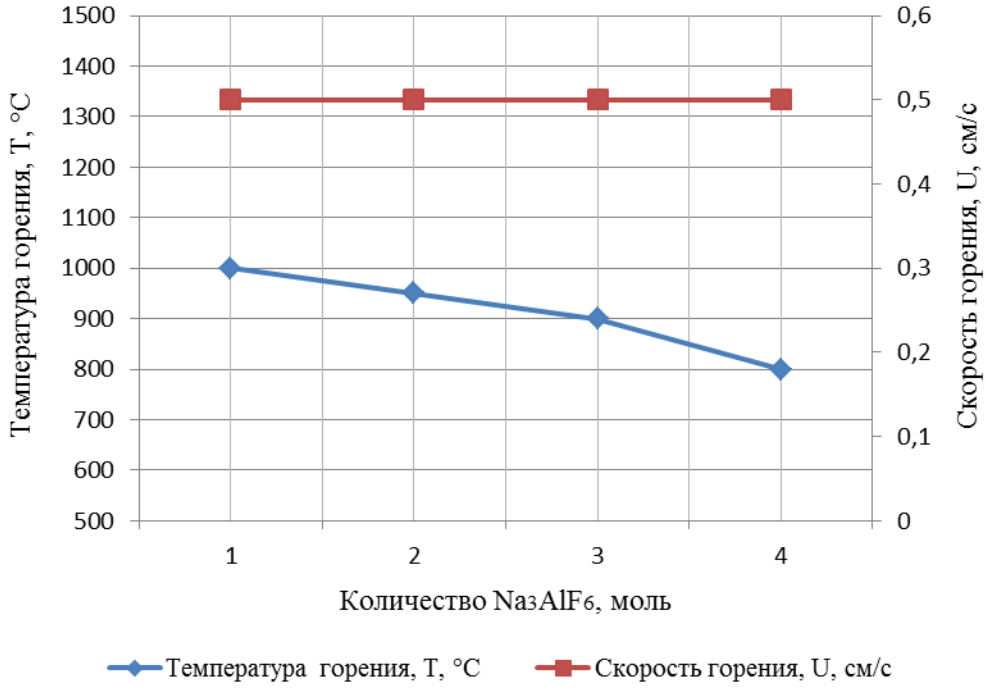


а)

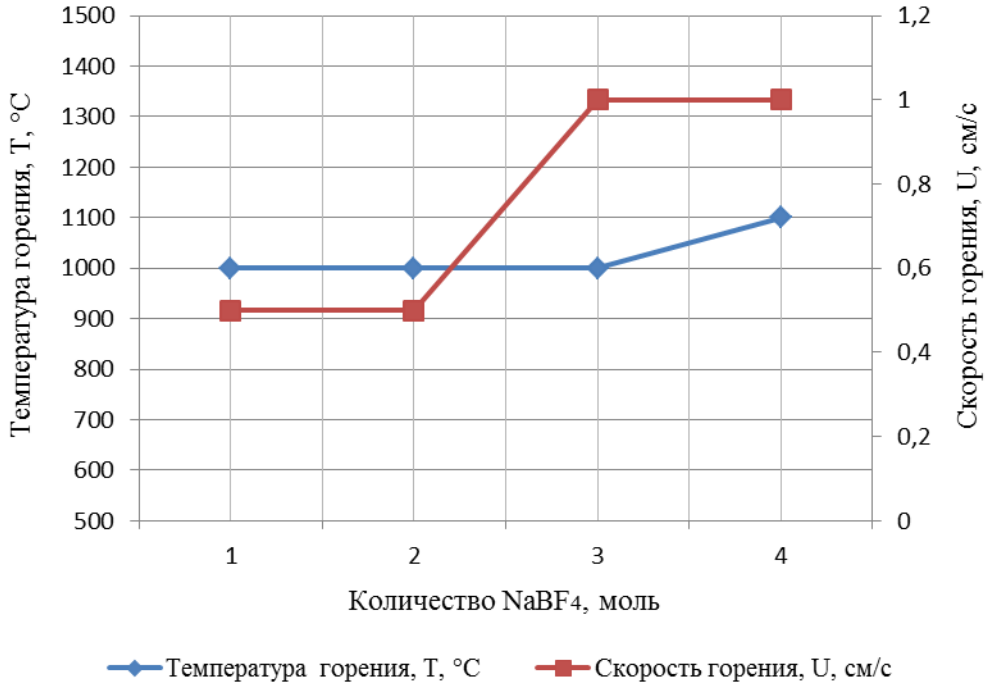


б)

Рисунок П.78.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества $NaBF_4$



а)



б)

Рисунок П.78.6. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества $NaBF_4$

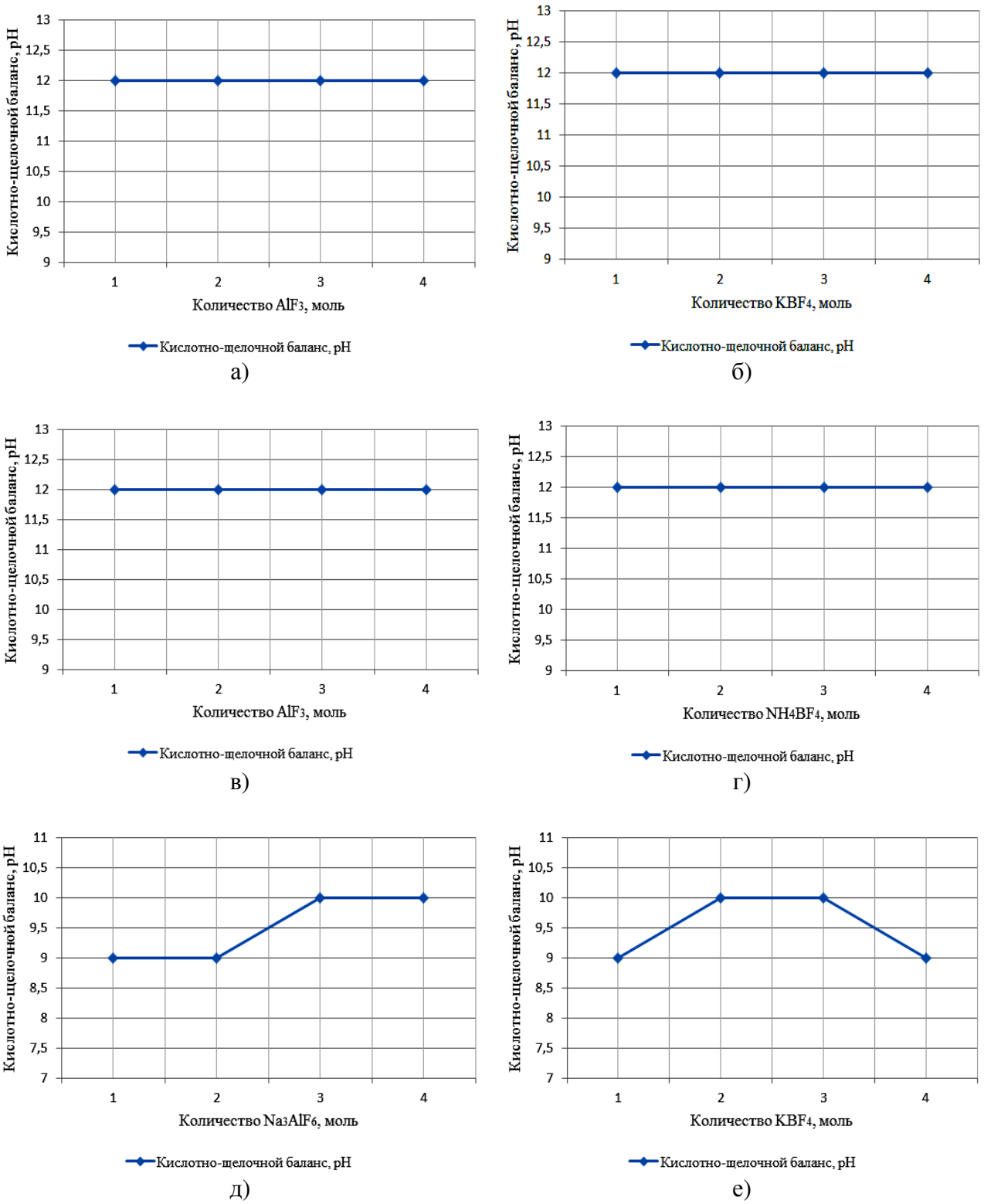


Рисунок П.78.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества AlF_3;
б) «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4;
в) «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества AlF_3;
г) «xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
д) «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
е) «xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4

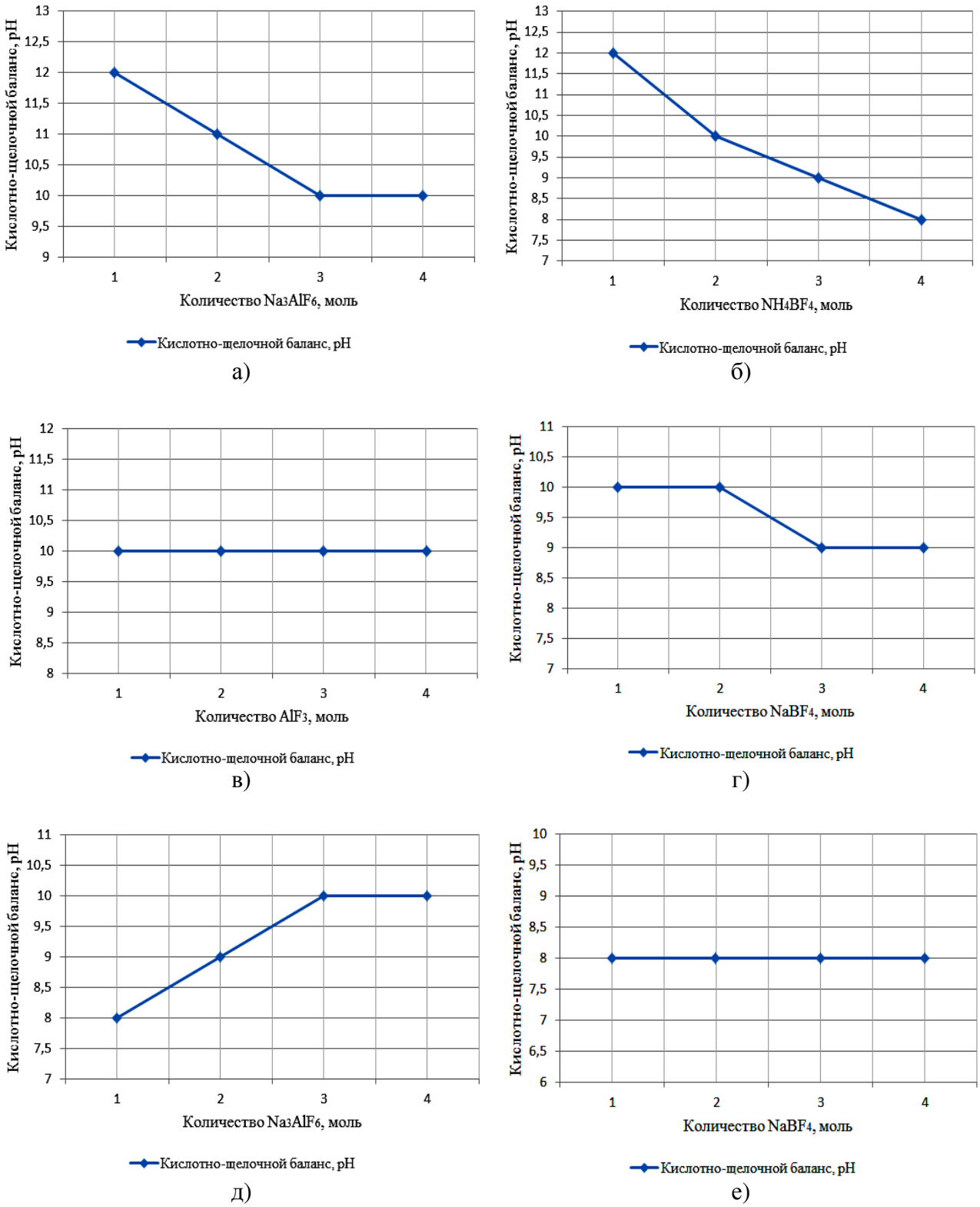
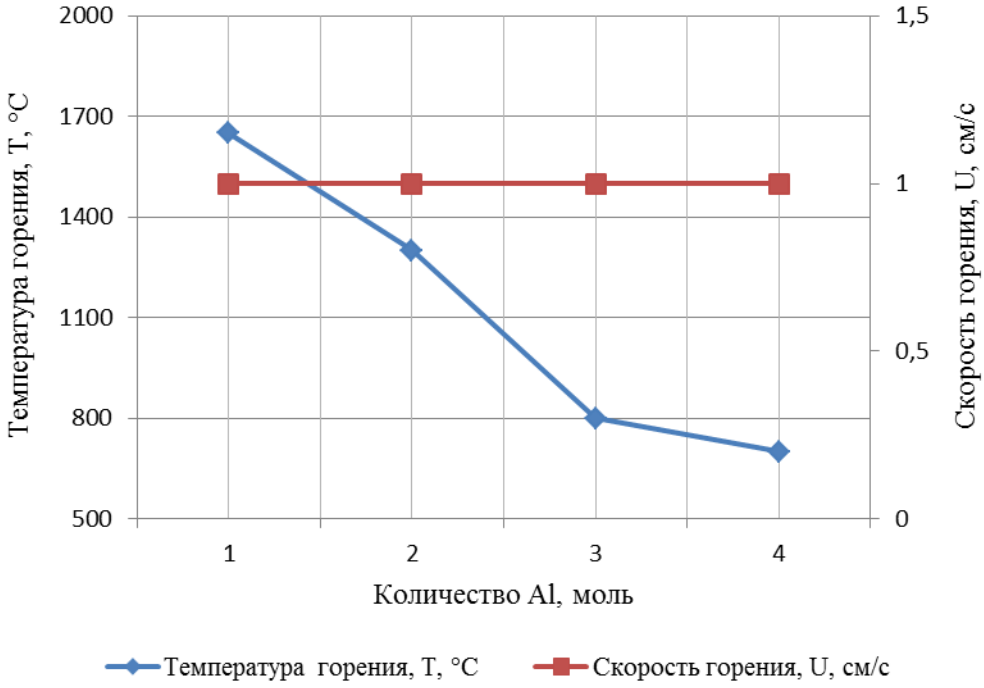
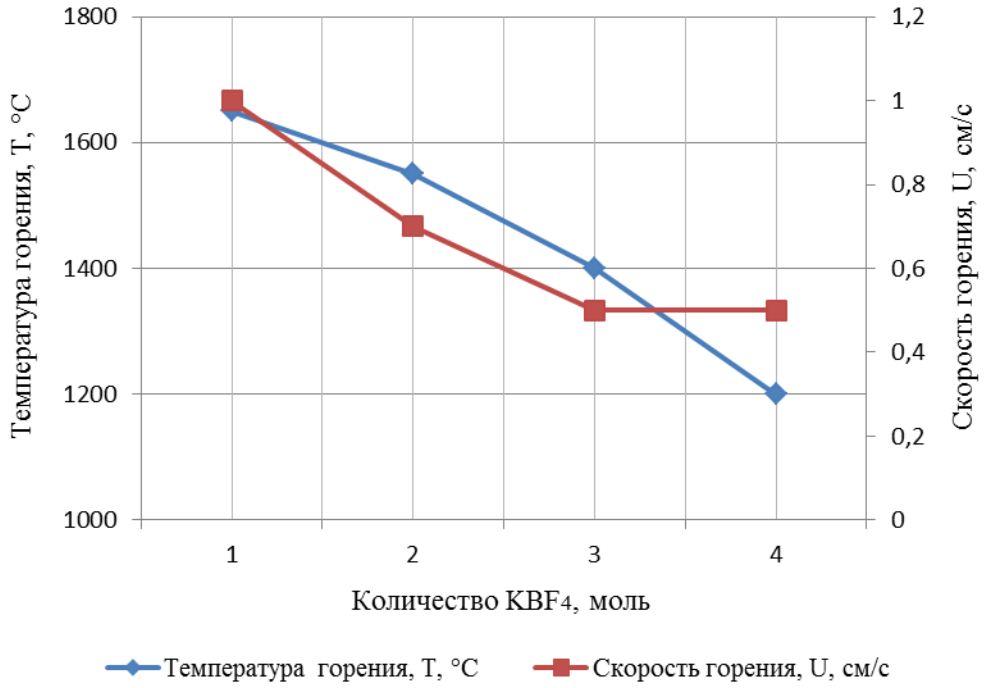


Рисунок П.78.8. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
б) «xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
в) «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества AlF_3;
г) «xAlF_3+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
д) «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
е) «xNa_3AlF_6+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНИД БОРА – АЗИД НАТРИЯ» И
«ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – БОР – АЗИД НАТРИЯ»**

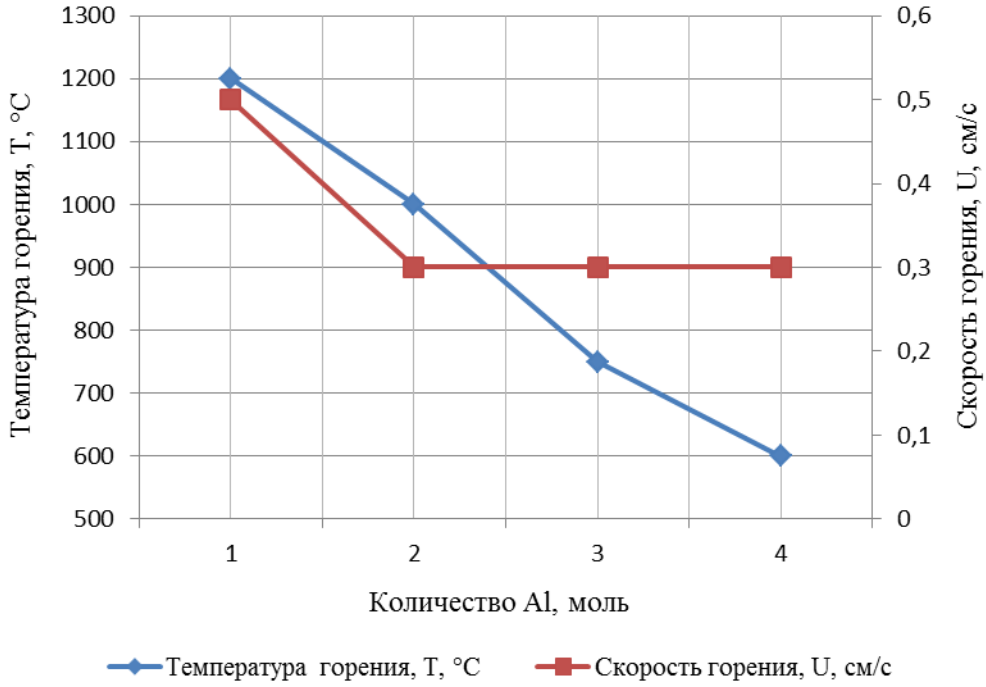


а)

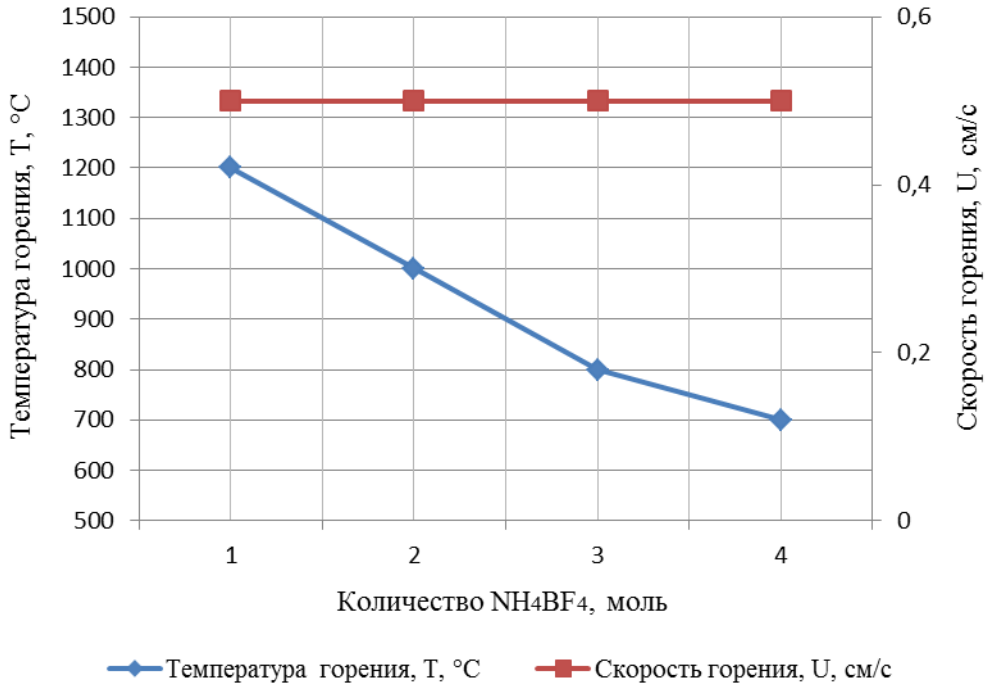


б)

Рисунок П.79.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xAl+yKBF_4+zNaN_3$»: а) от количества Al; б) от количества KBF_4

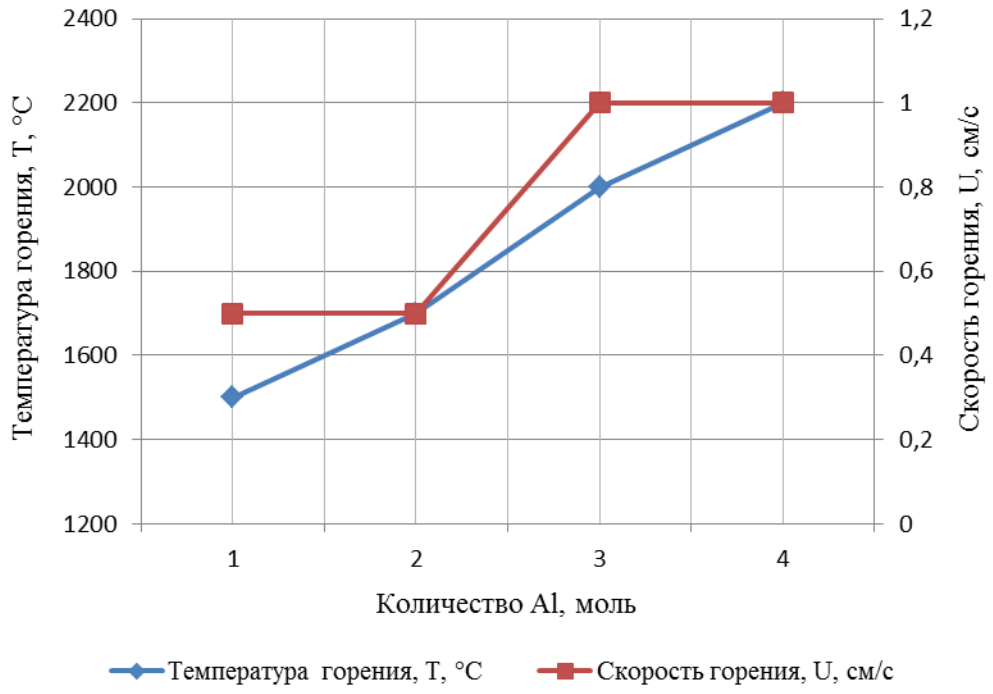


а)

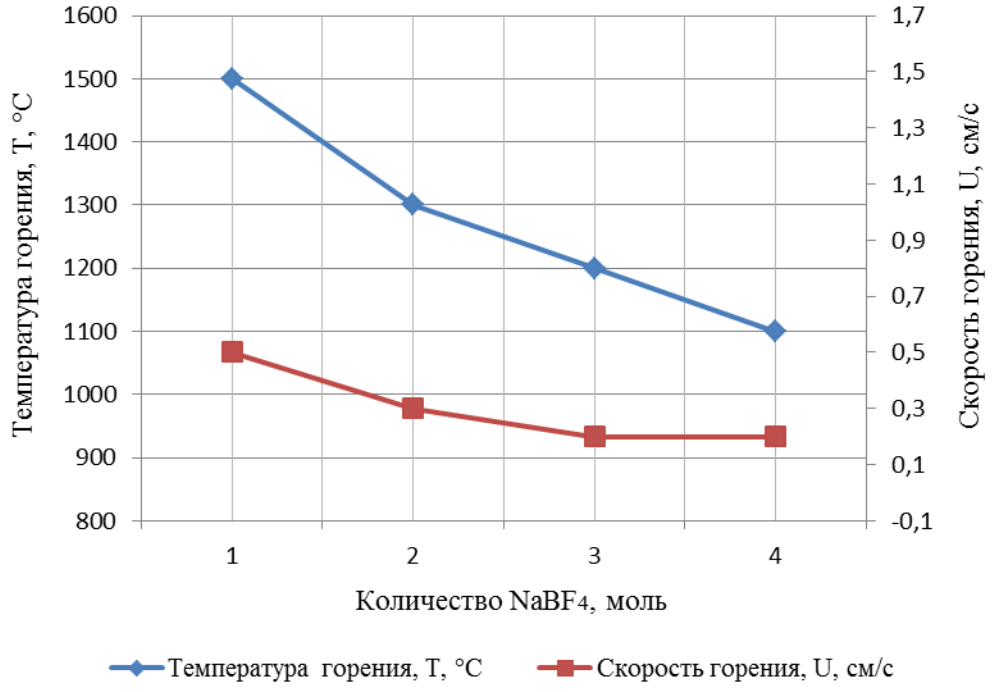


б)

Рисунок П.79.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3»: а) от количества Al; б) от количества NH_4BF_4

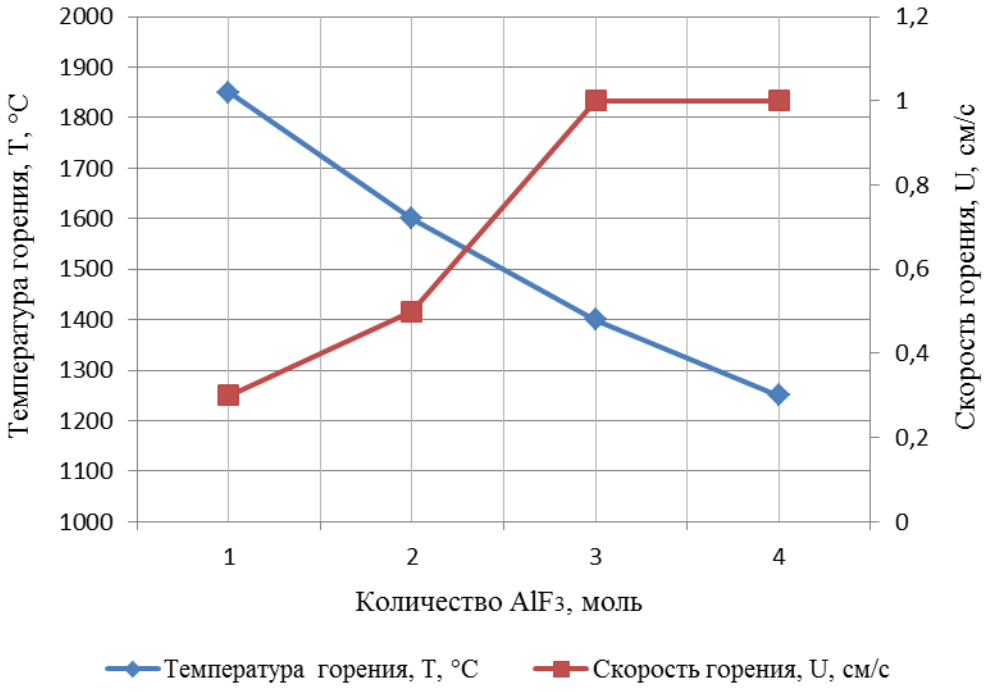


а)

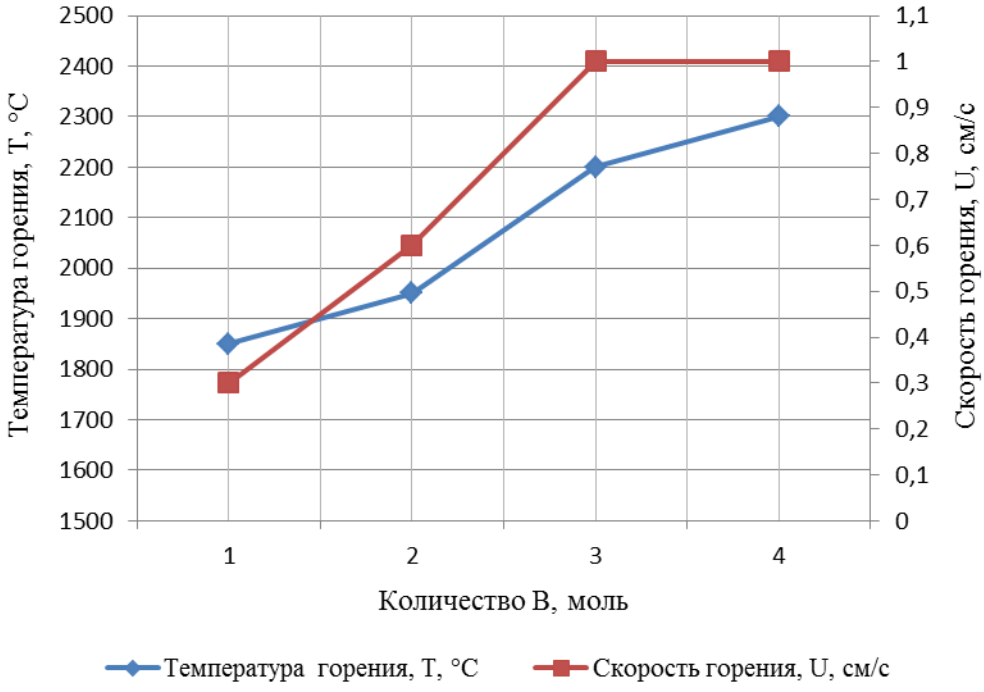


б)

Рисунок П.79.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAl+yNaBF$_4$+zNaN$_3$»: а) от количества Al; б) от количества NaBF$_4$

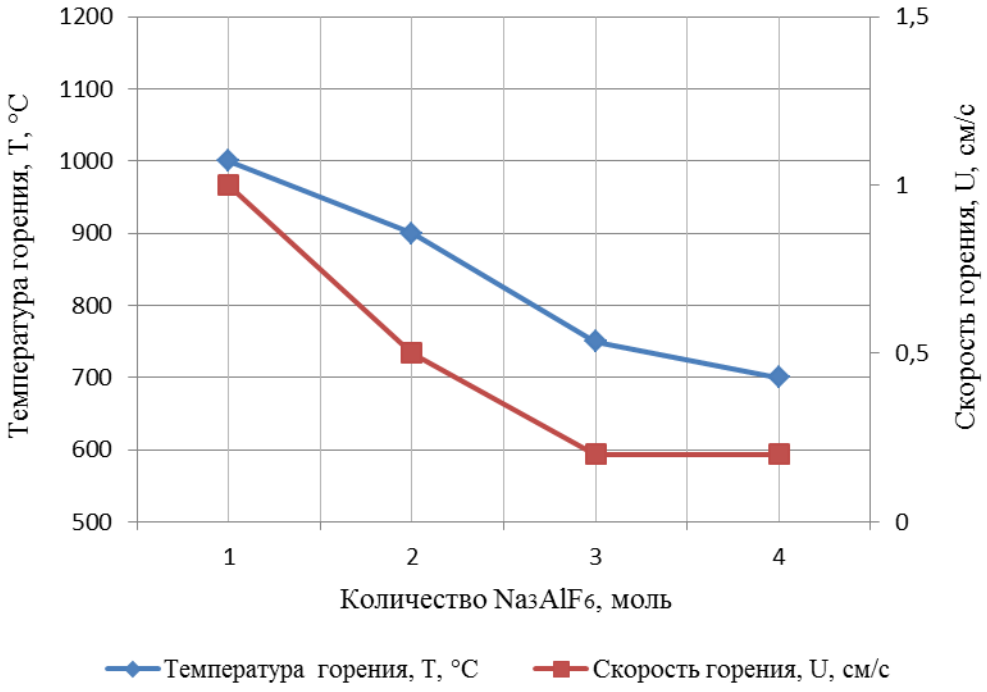


а)

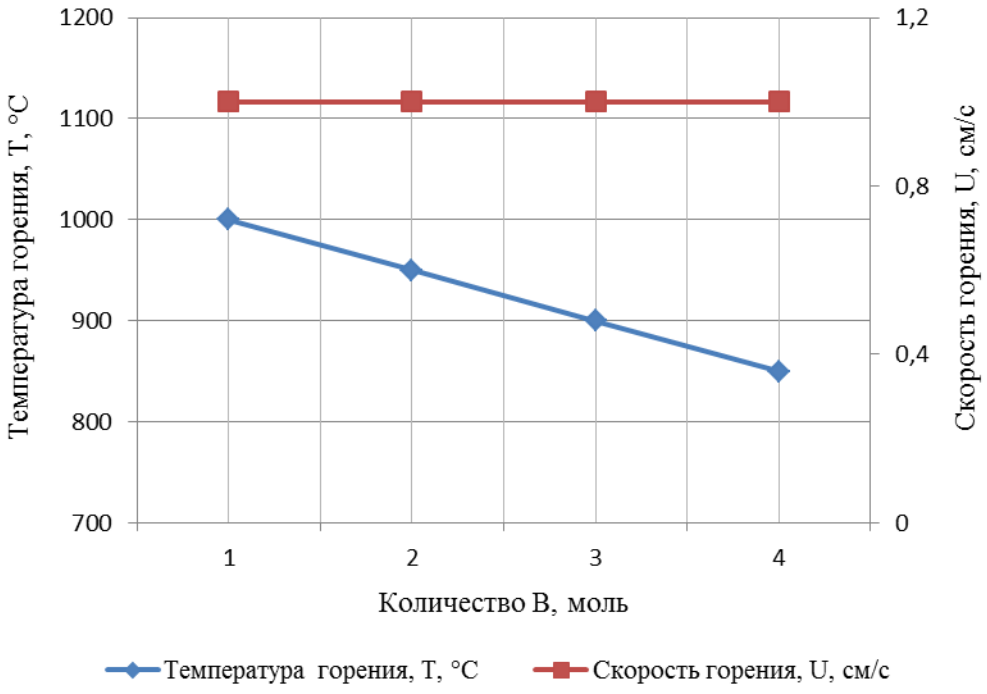


б)

Рисунок П.79.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xAlF_3+yB+zNaN_3$»: а) от количества AlF_3; б) от количества B

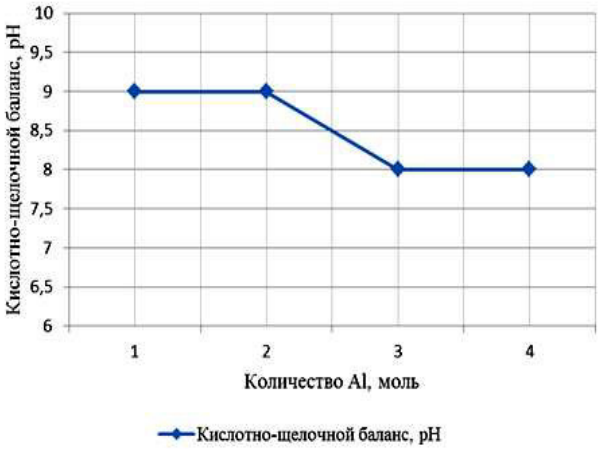


а)

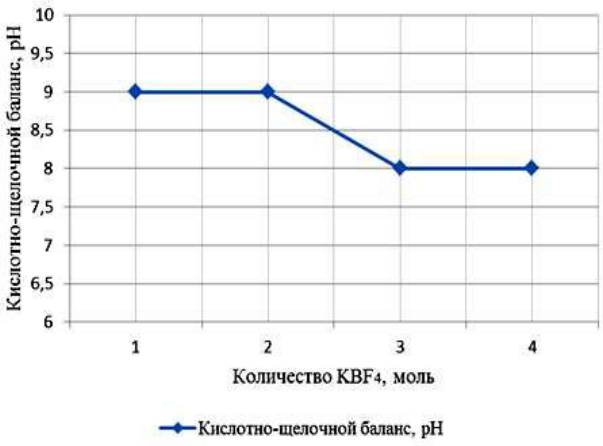


б)

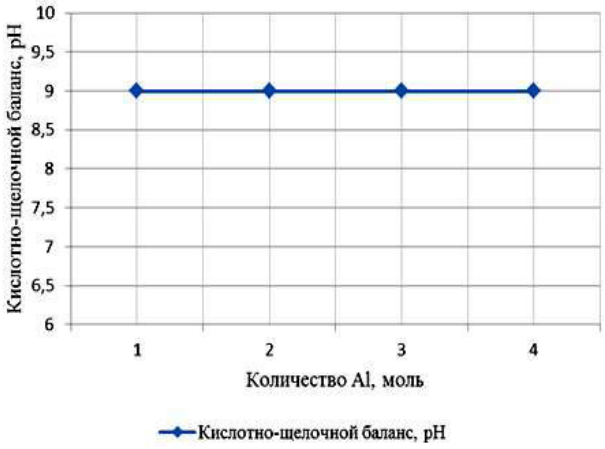
Рисунок П.79.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества B



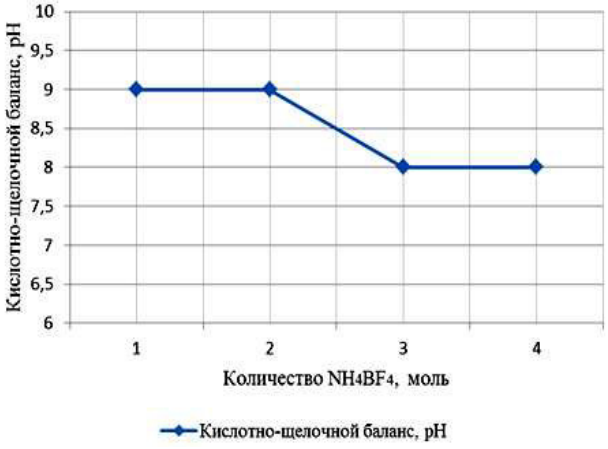
а)



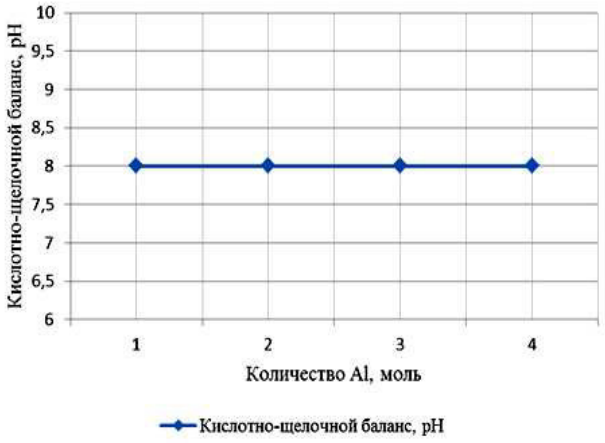
б)



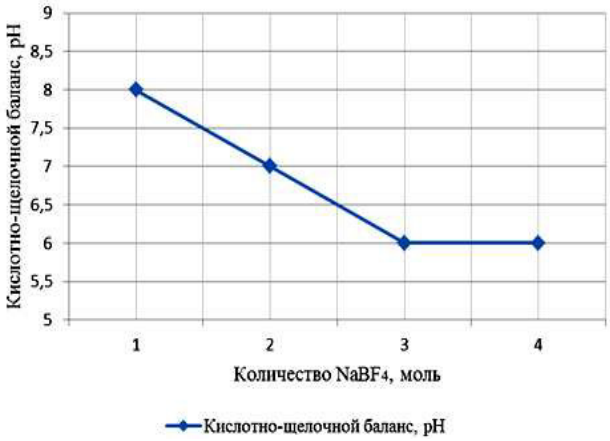
в)



г)

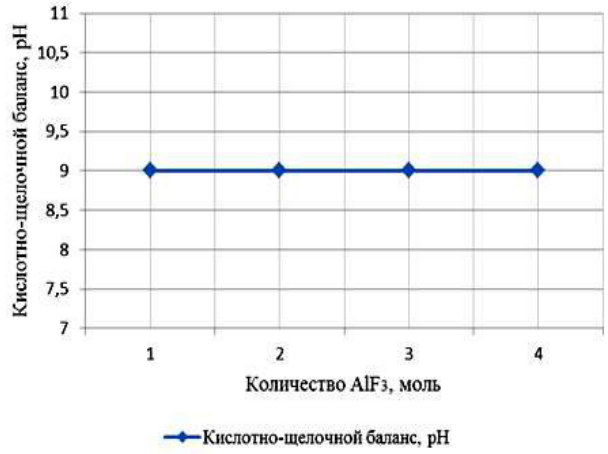


д)

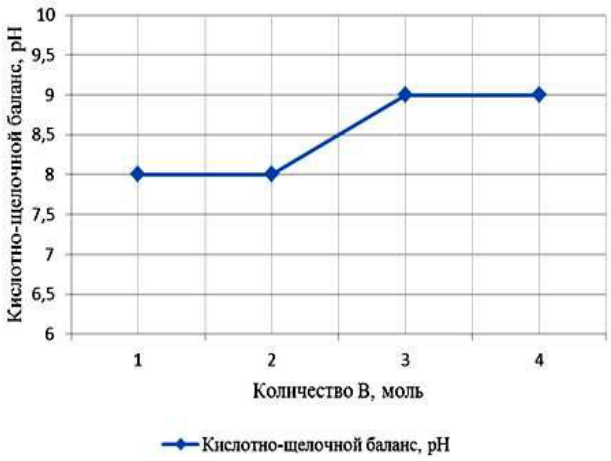


е)

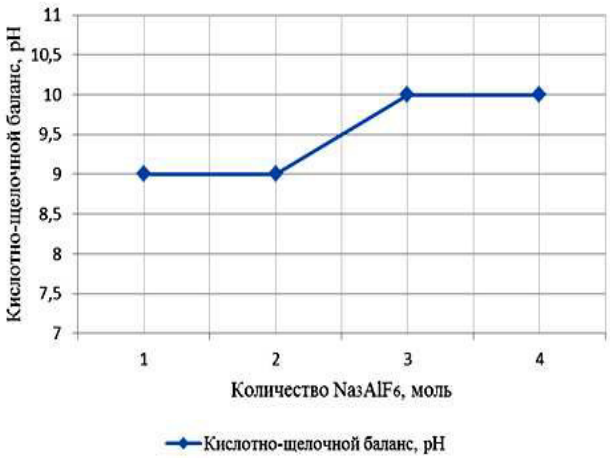
Рисунок П.79.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAl+yKBF_4+zNaN_3» от количества Al;
б) «xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3» от количества KBF_4;
в) «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества Al;
г) «xAl+yNH_4BF_4+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
д) «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества Al;
е) «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$



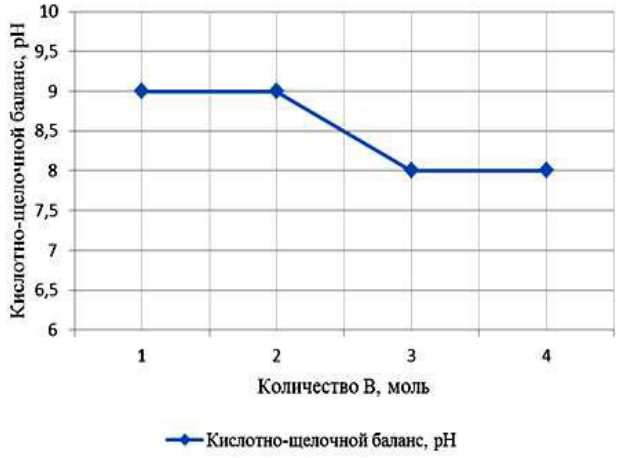
а)



б)



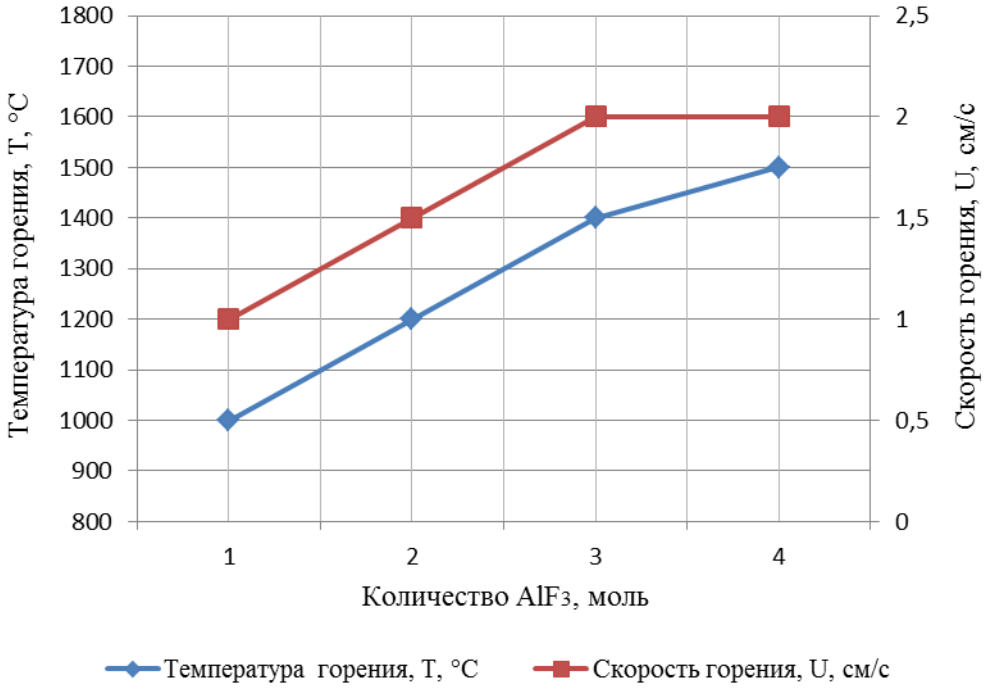
в)



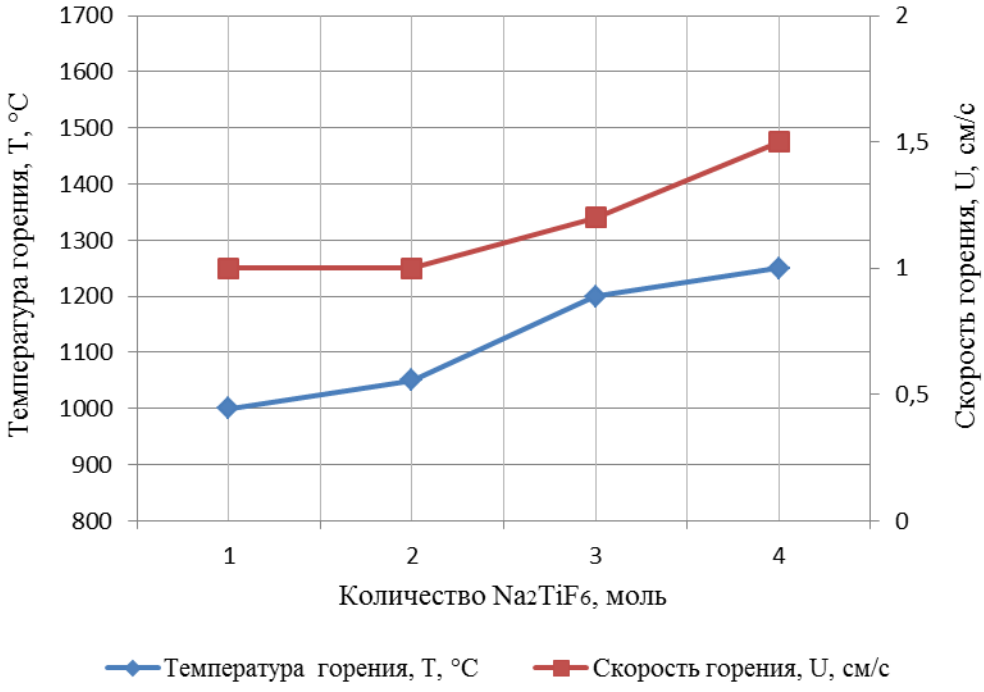
г)

Рисунок П.79.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества AlF_3;
б) «xAlF_3+yB+zNaN_3» от количества B;
в) «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
г) «xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3» от количества B

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»**

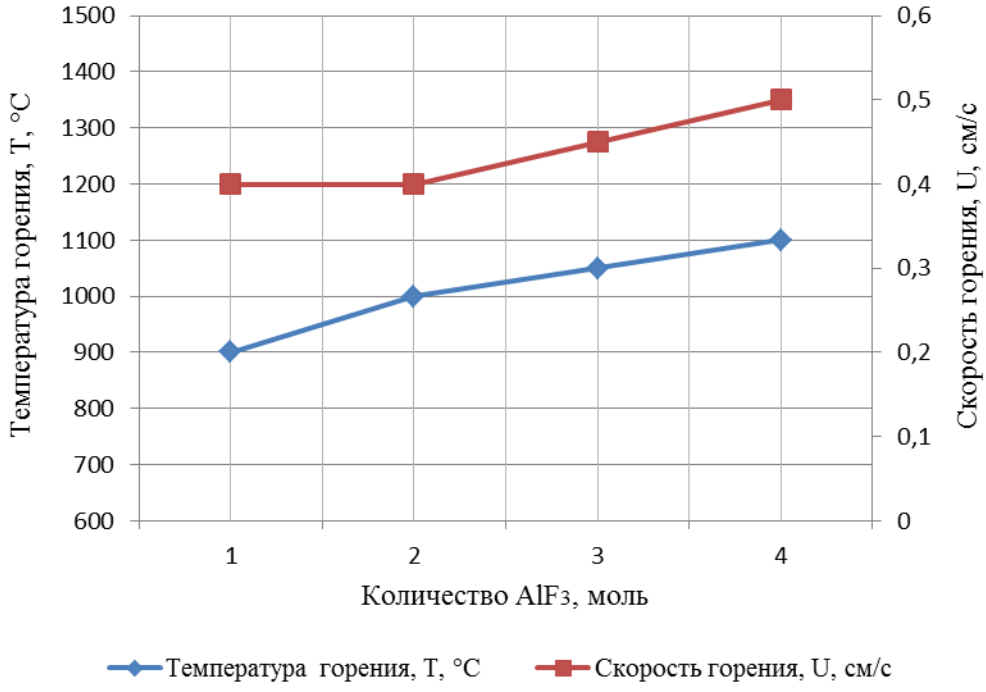


а)

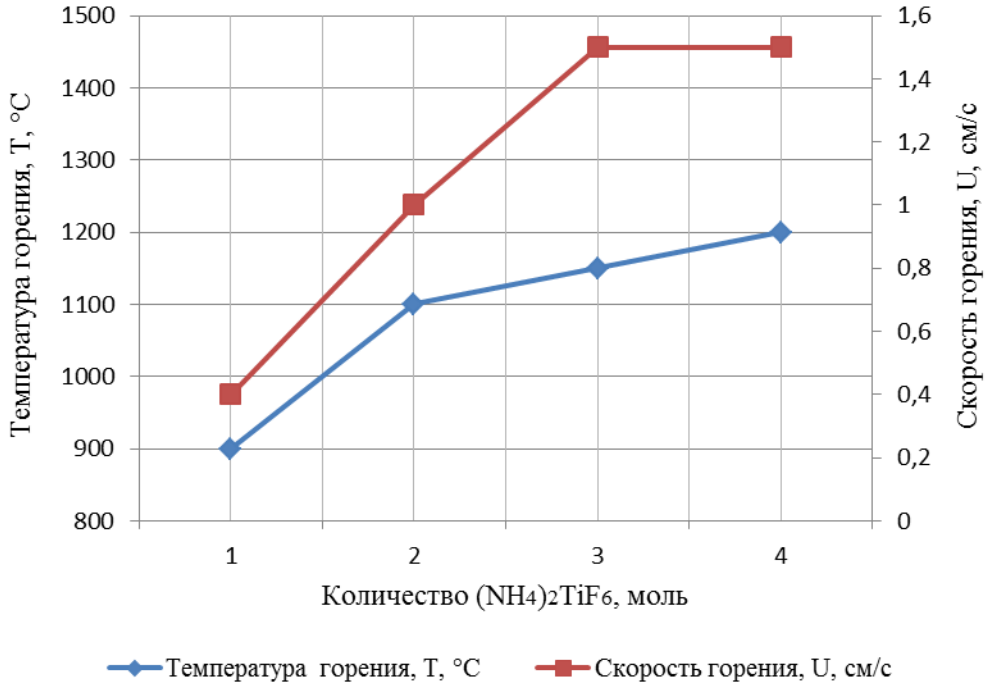


б)

Рисунок П.80.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества AlF_3; б) от количества Na_2TiF_6

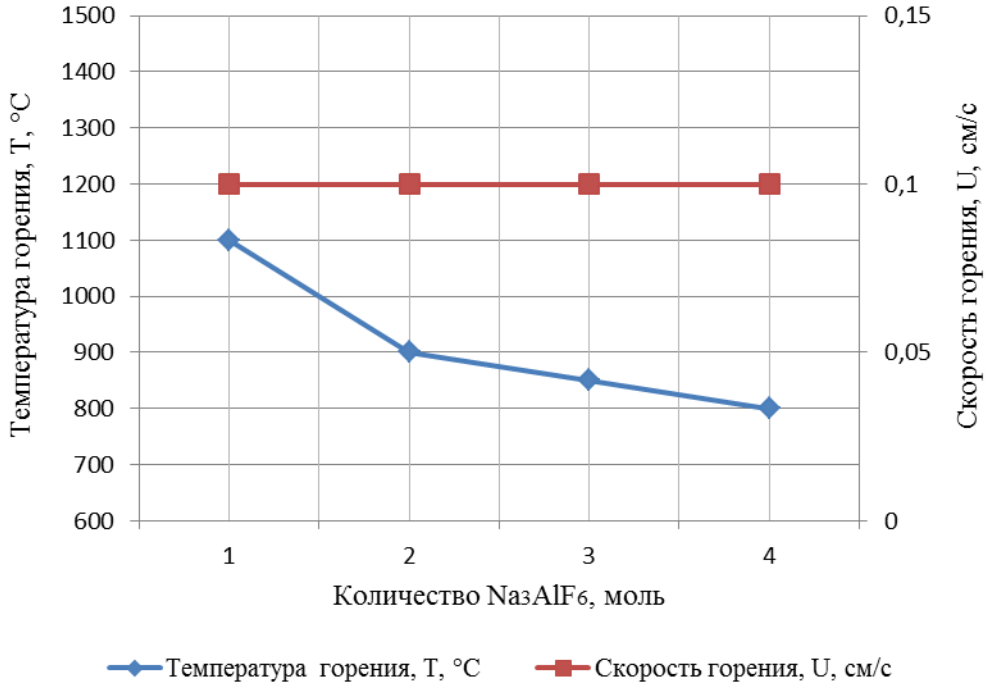


а)

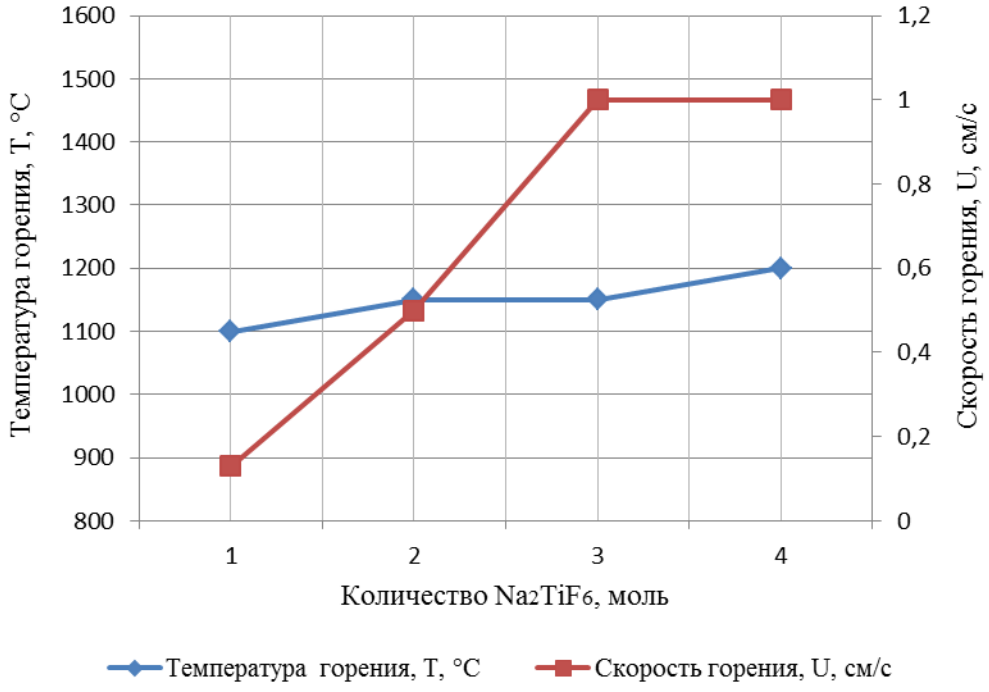


б)

Рисунок П.80.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

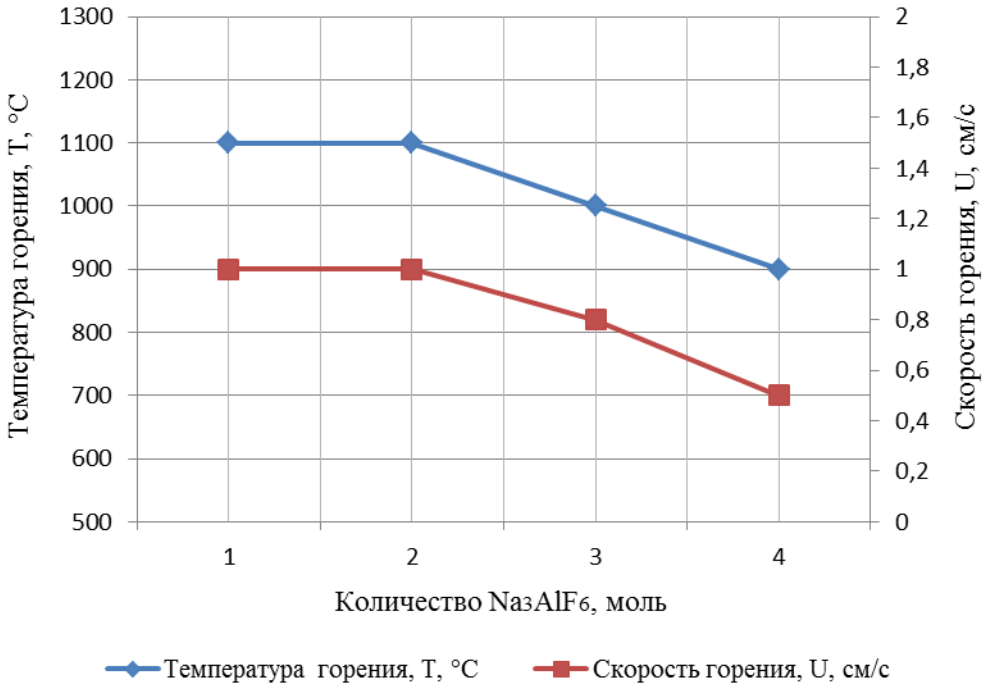


а)

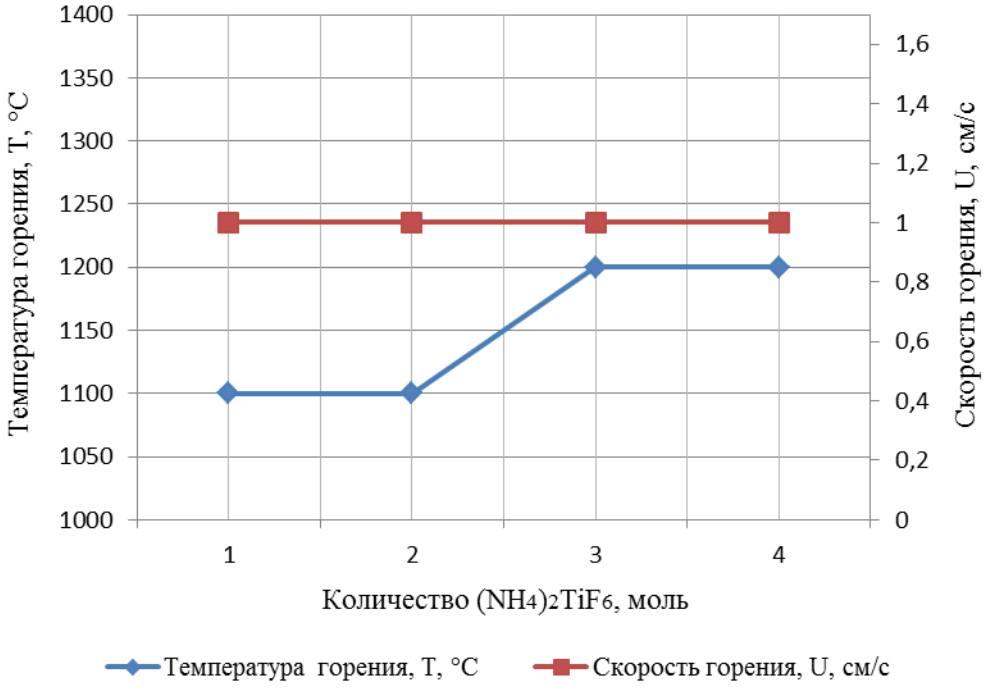


б)

Рисунок П.80.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества Na_2TiF_6

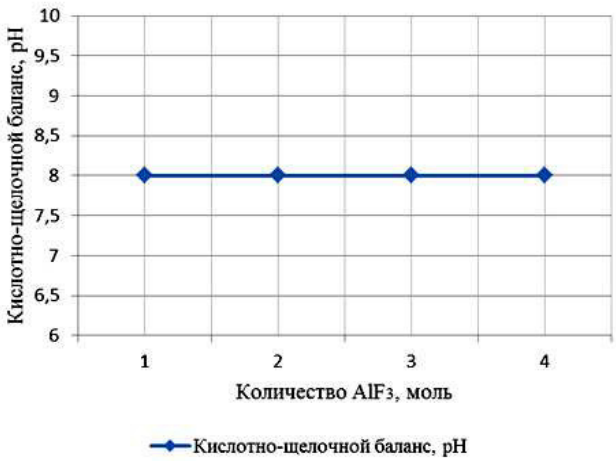


а)

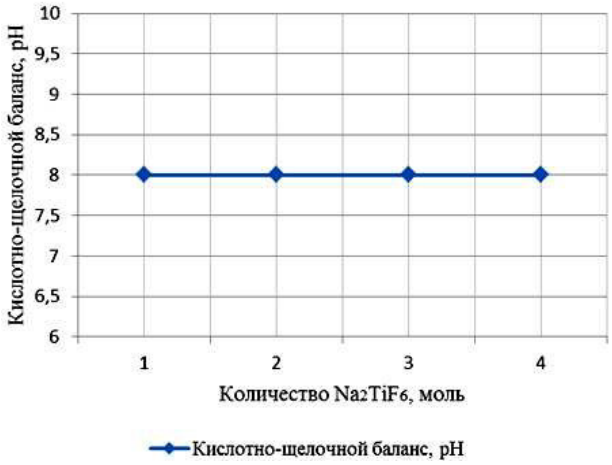


б)

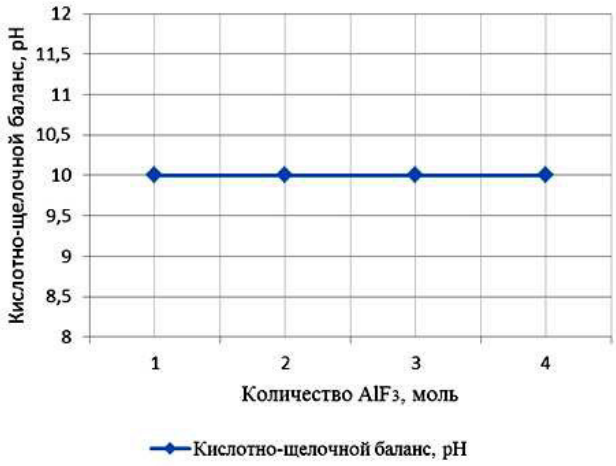
Рисунок П.80.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества Na_3AlF_6; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$



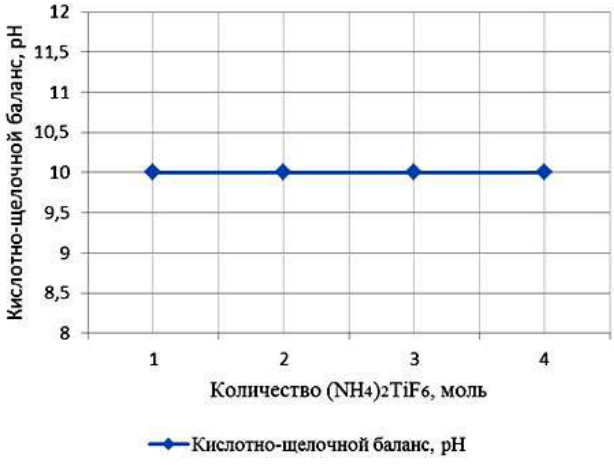
а)



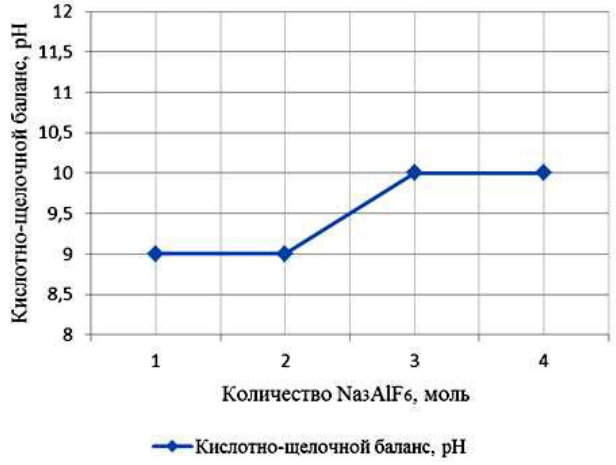
б)



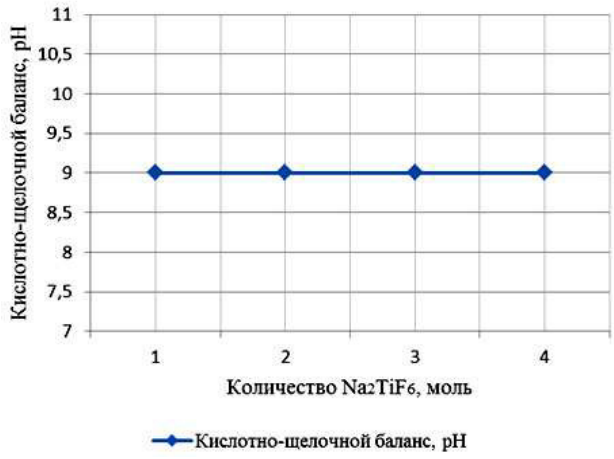
в)



г)

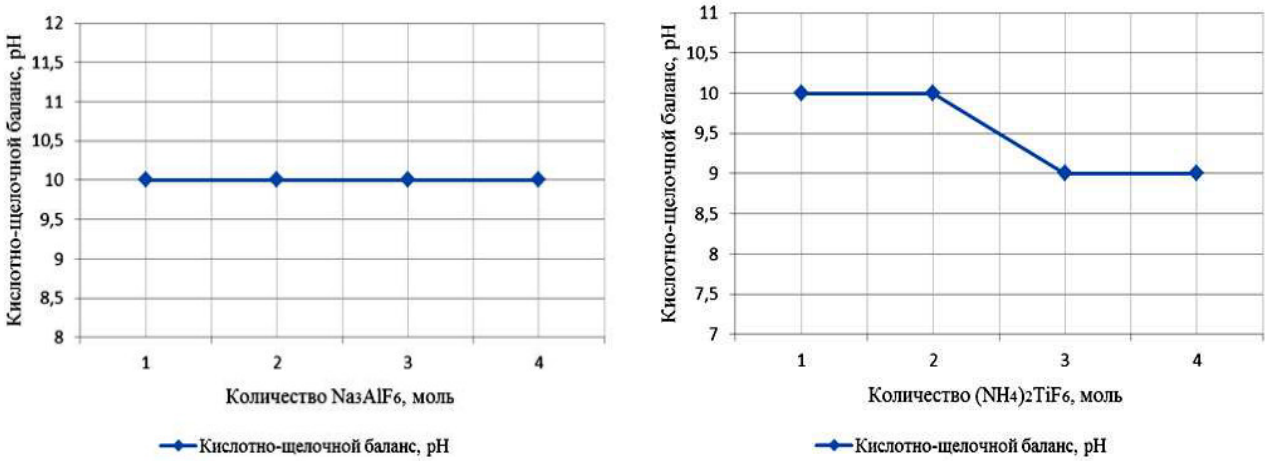


д)



е)

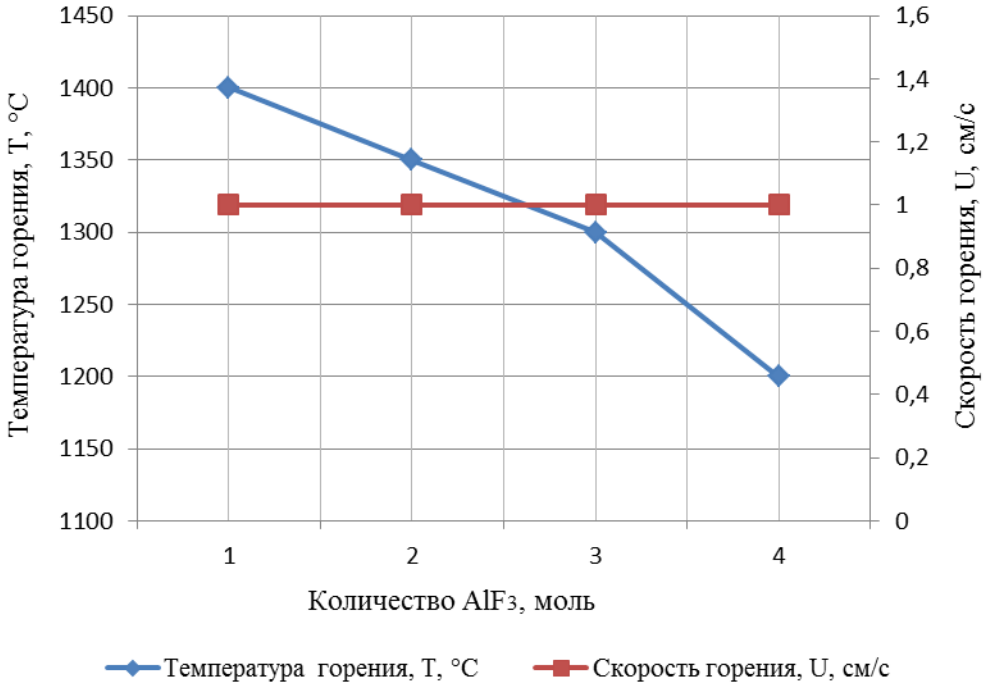
Рисунок П.80.5. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества AlF_3;
б) «xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6;
в) «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества AlF_3;
г) «xAlF_3+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$;
д) «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
е) «xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6



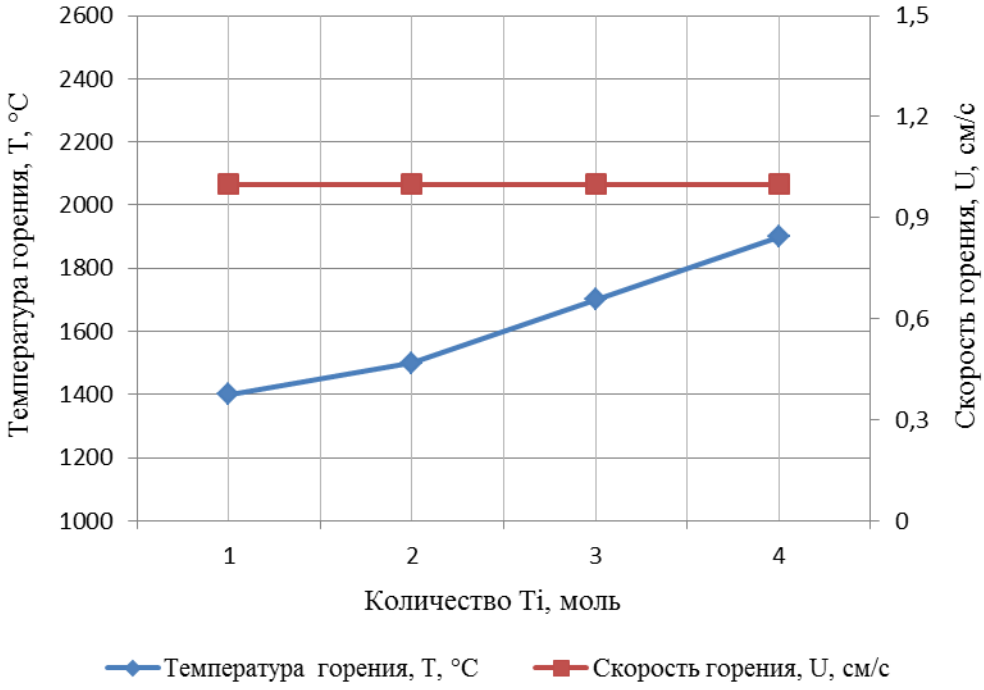
а) б)

Рисунок П.80.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+NaN_3» от количества Na_3AlF_6;
б) «xNa_3AlF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+NaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И
«АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА - АЗИД НАТРИЯ»**



а)



б)

Рисунок П.81.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAlF_3+yTi+zNaN_3»: а) от количества AlF_3; б) от количества Ti

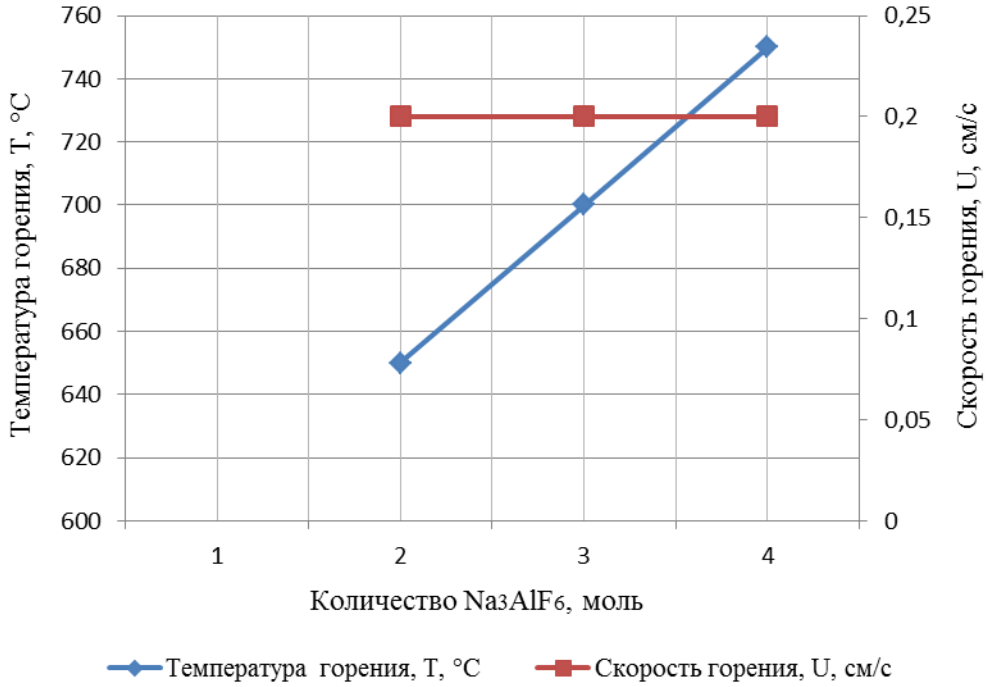
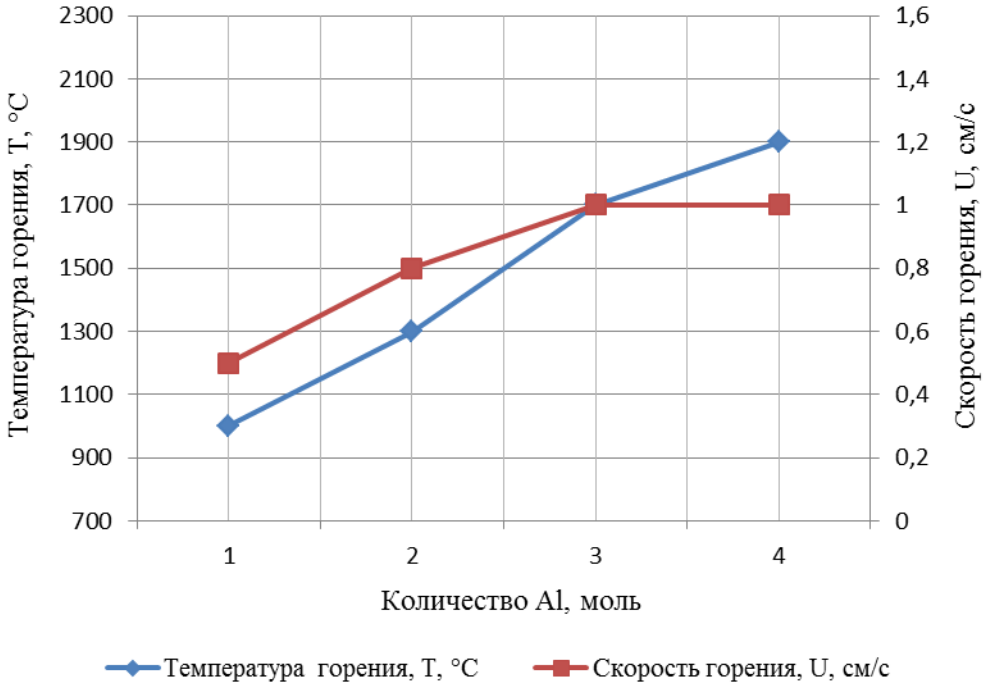
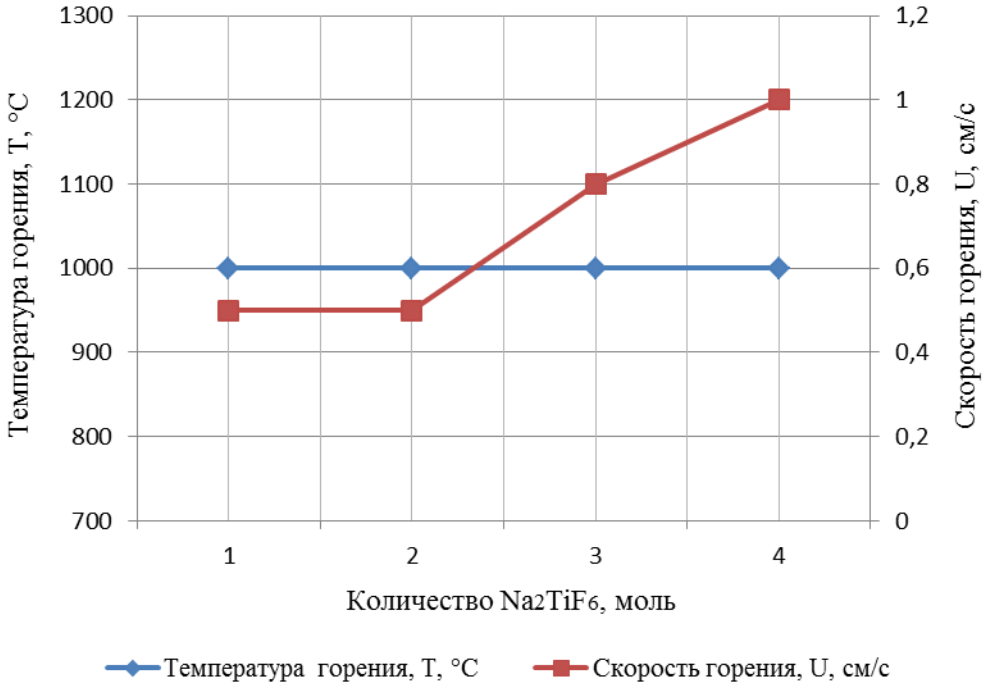


Рисунок П.81.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6

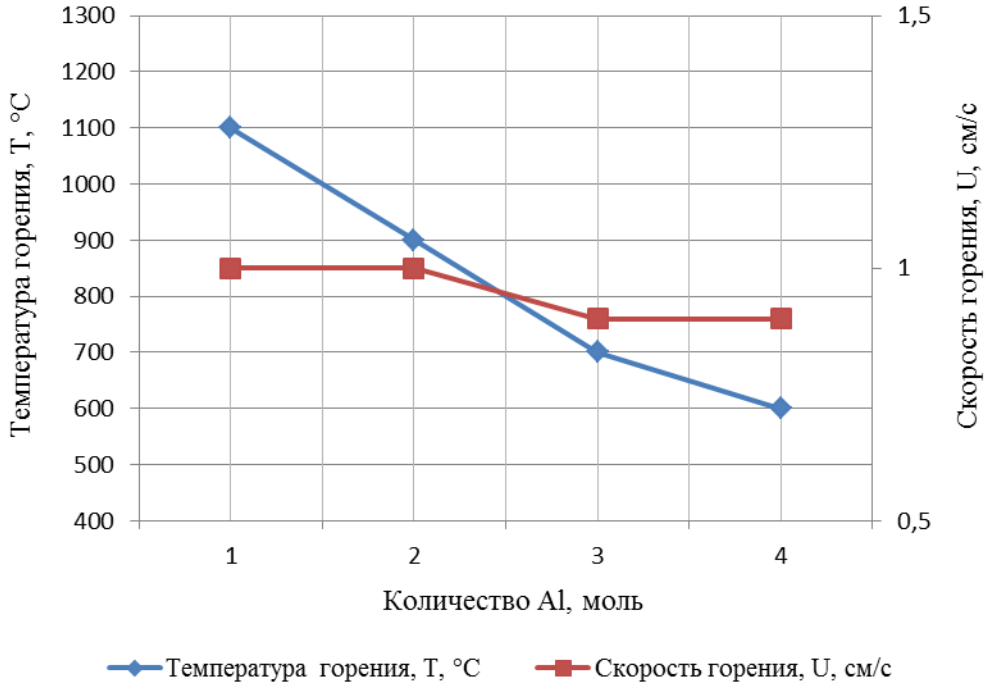


а)

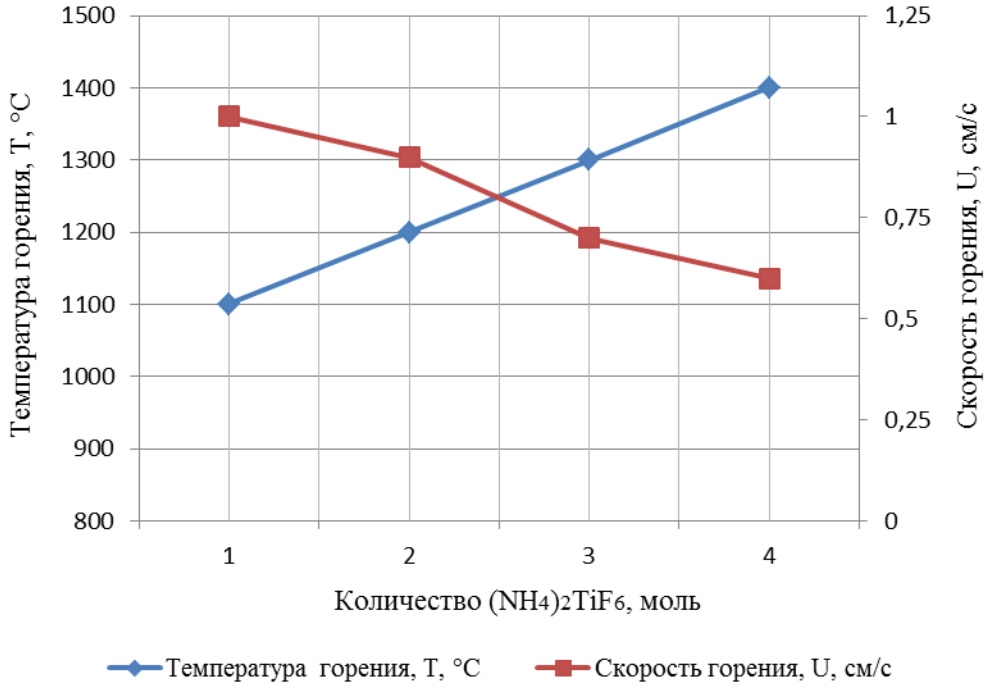


б)

Рисунок П.81.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x Al+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества Al; б) от количества Na_2TiF_6

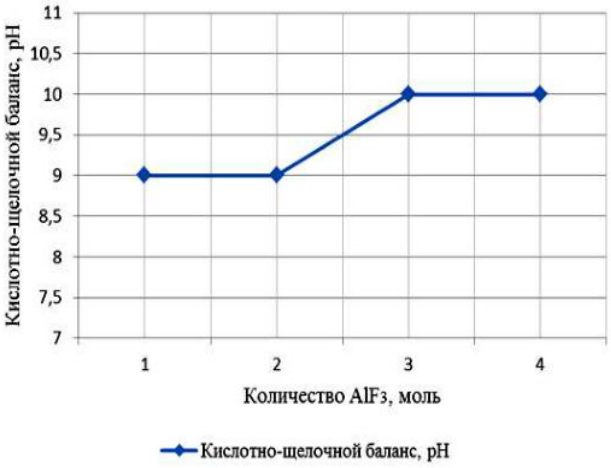


а)

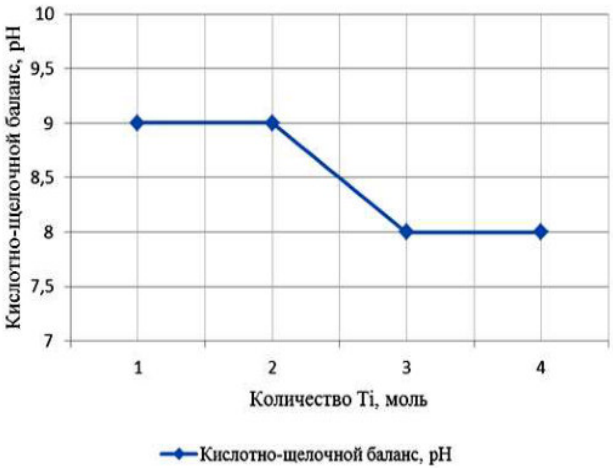


б)

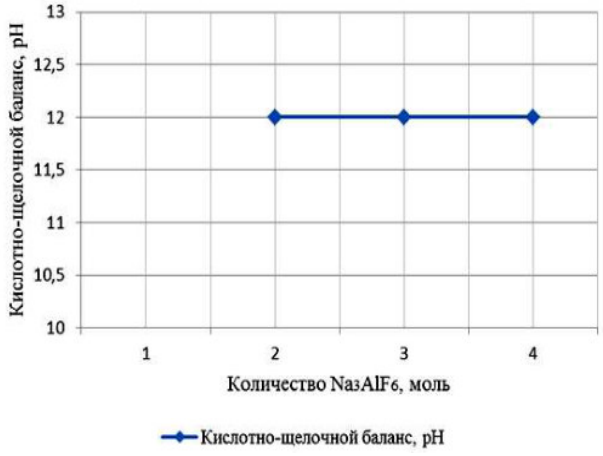
Рисунок П.81.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества Al; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$



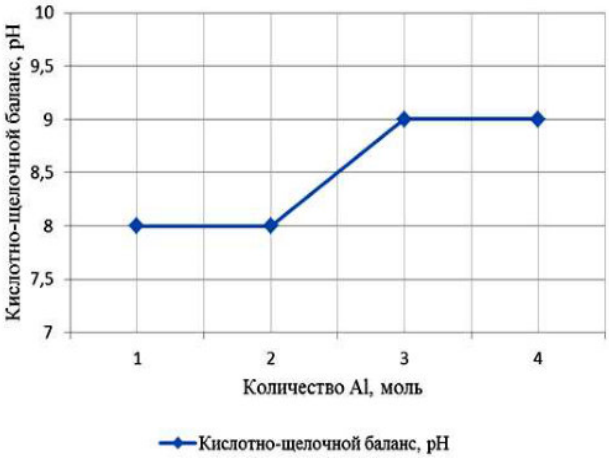
а)



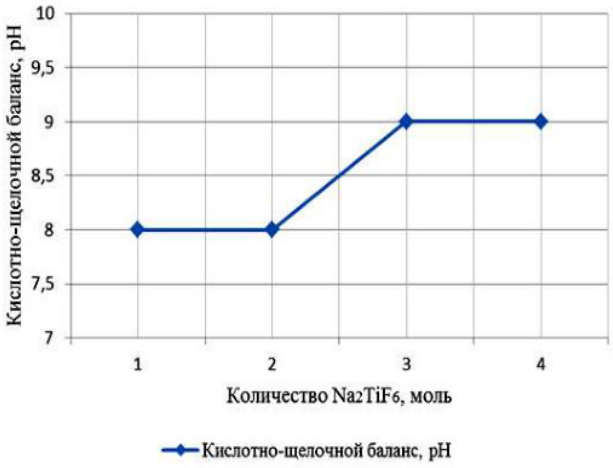
б)



в)

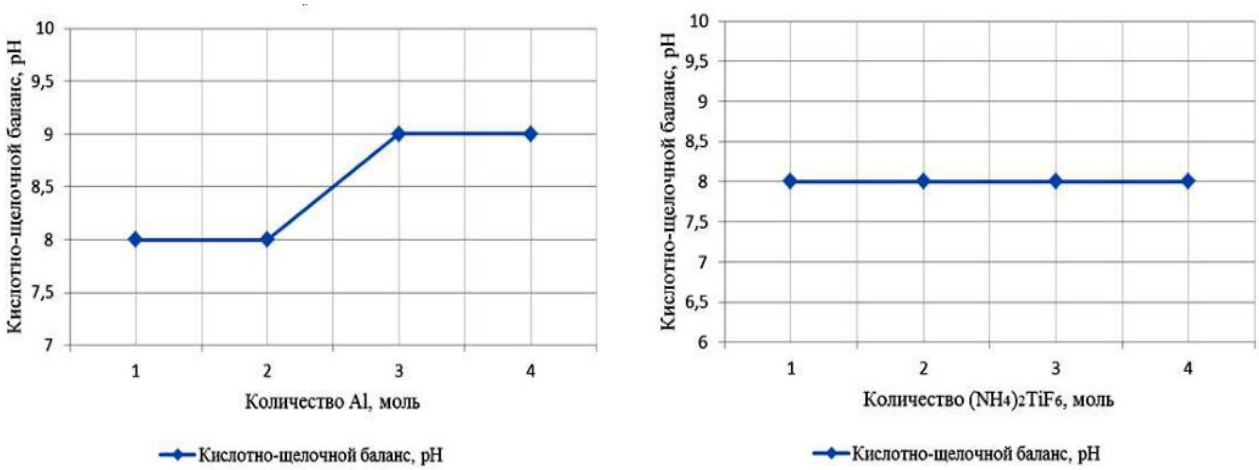


г)



д)

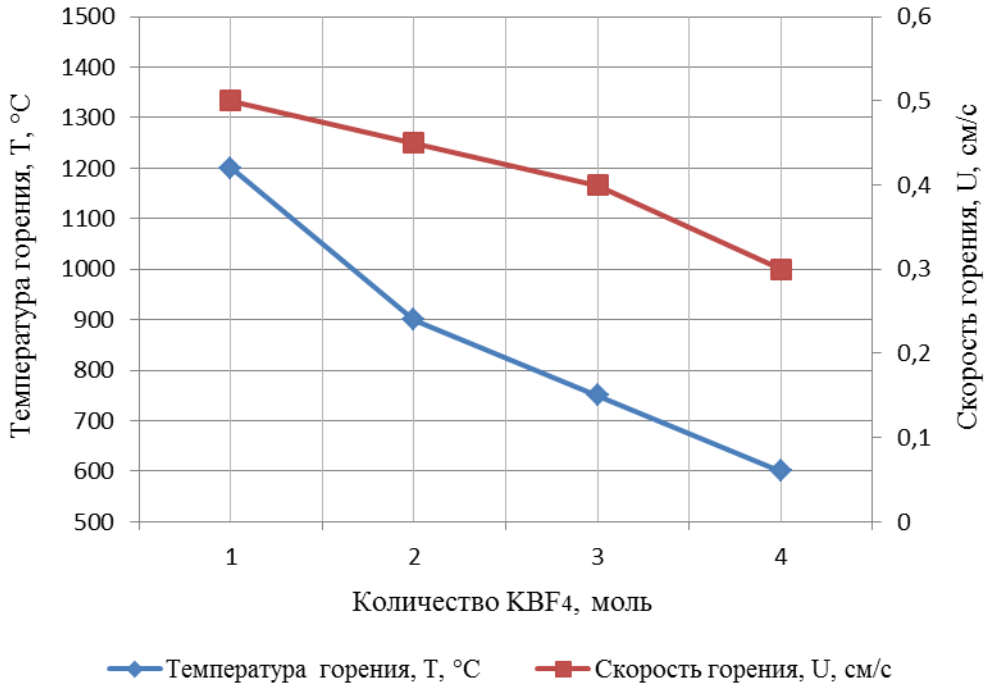
Рисунок П.81.5. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества AlF_3;
б) «xAlF_3+yTi+zNaN_3» от количества Ti;
в) «xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3» от количества Na_3AlF_6;
г) «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Al;
д) «Al+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6



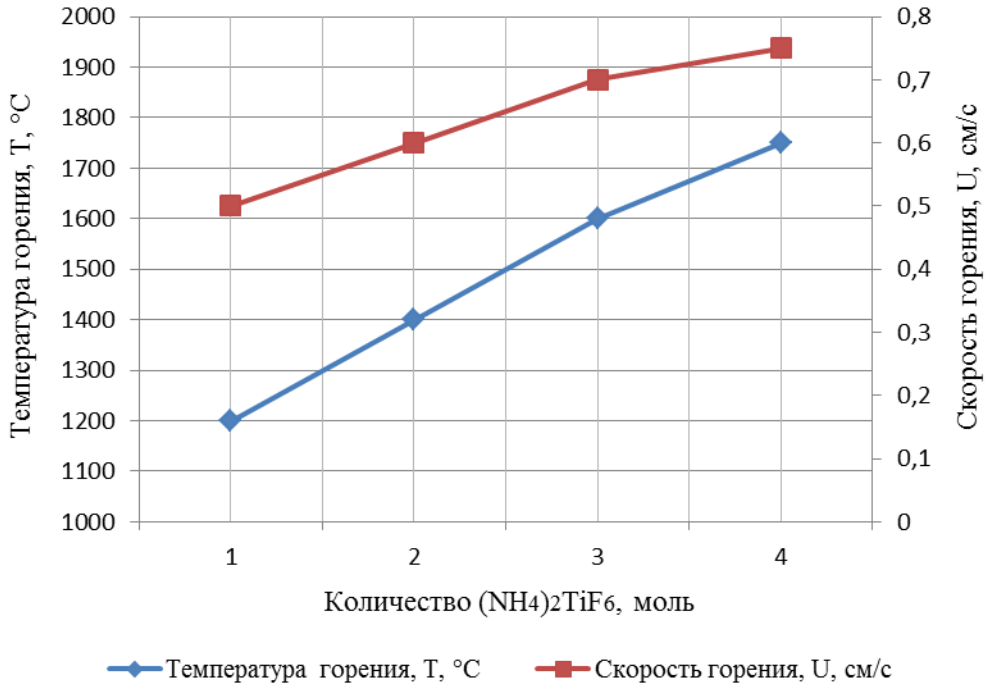
а) б)

Рисунок П.81.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества Al;
б) «$xAl+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»**

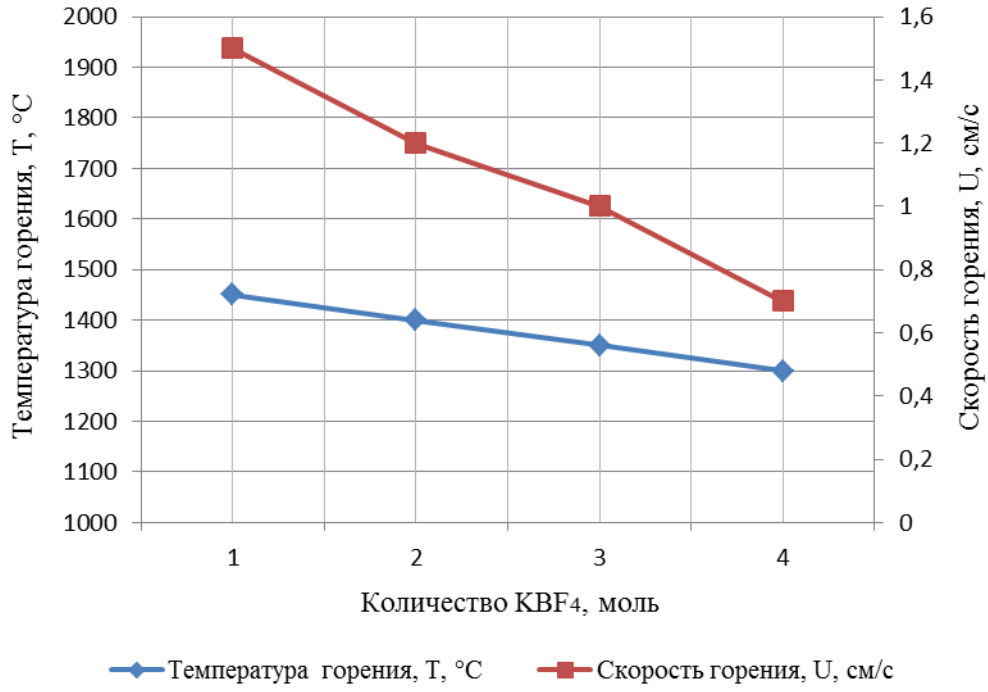


а)

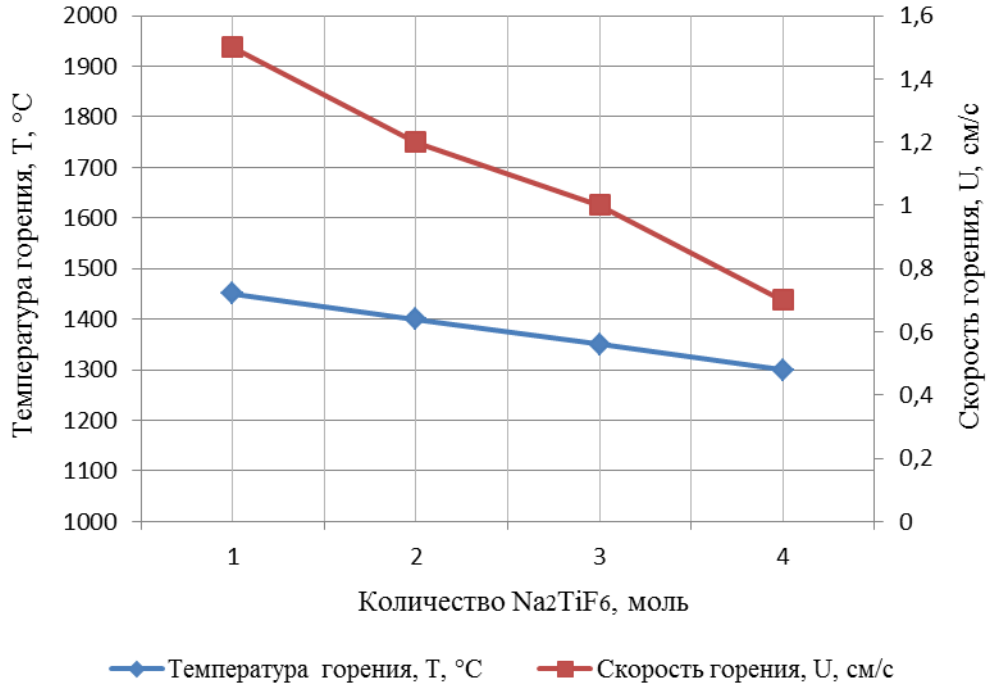


б)

Рисунок П.82.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

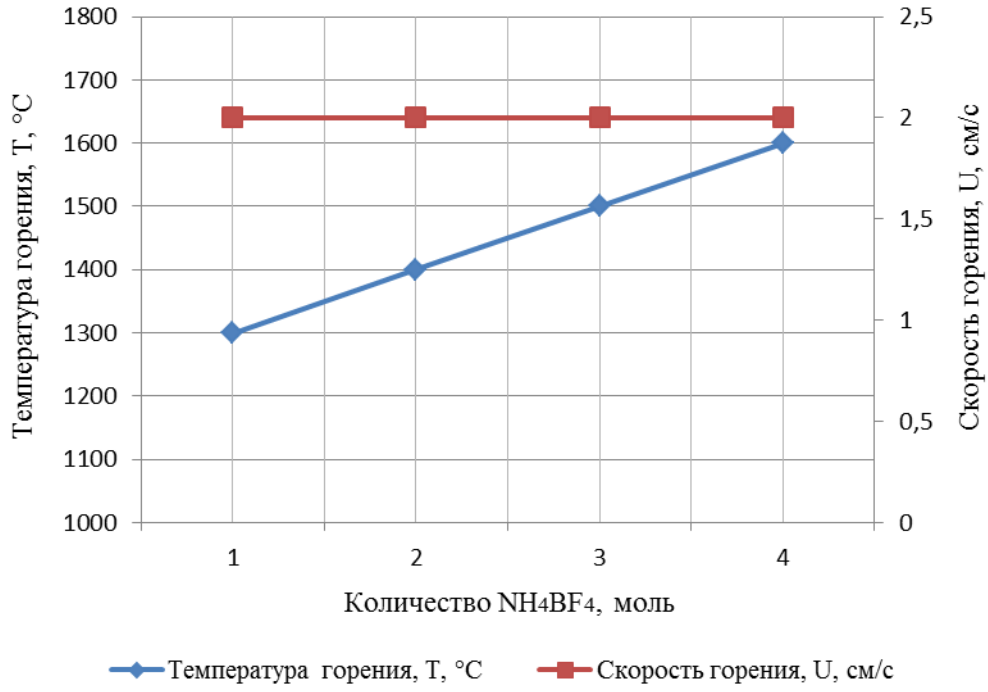


а)

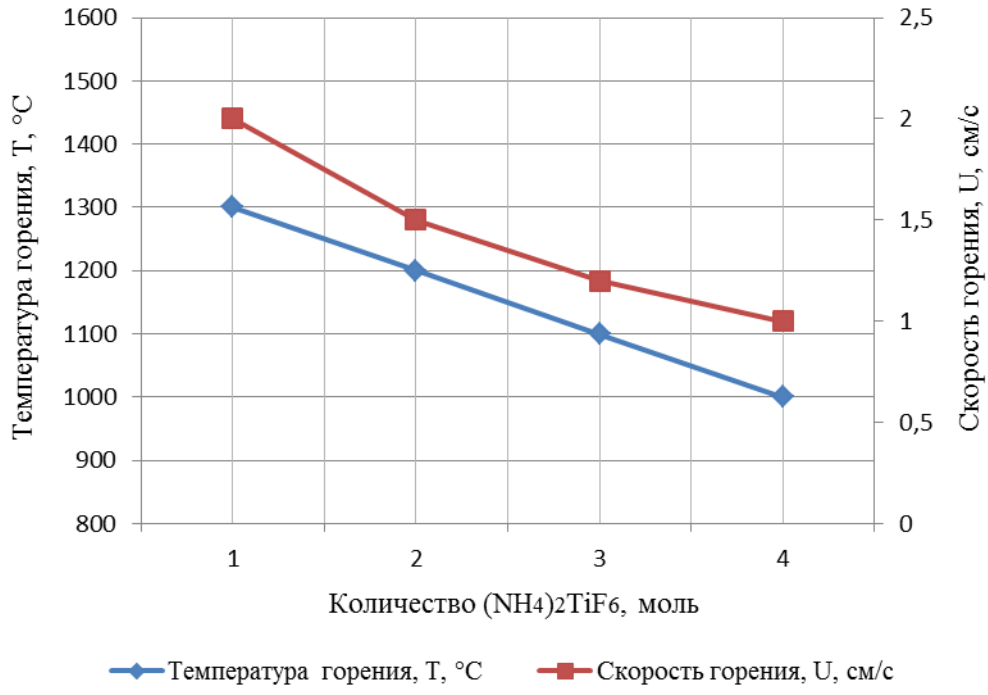


б)

Рисунок П.82.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества Na_2TiF_6

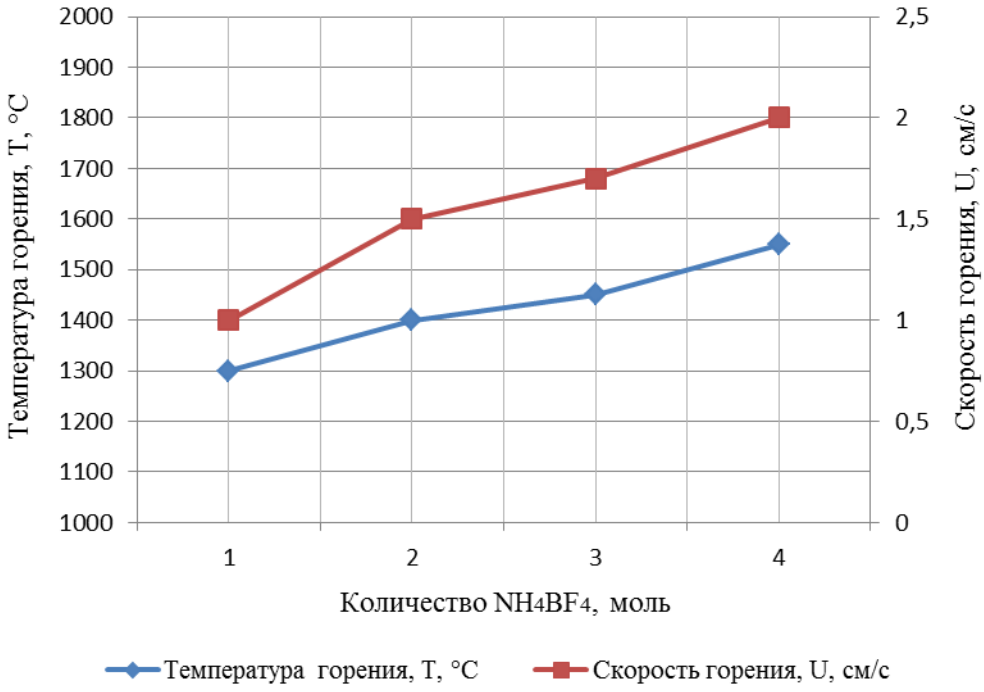


а)

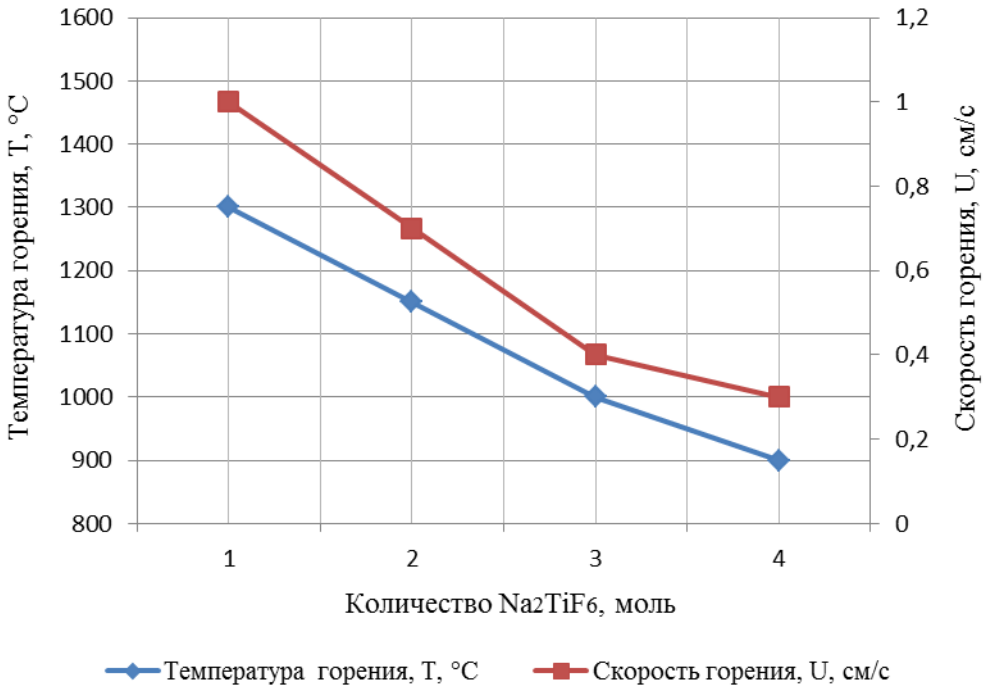


б)

Рисунок П.82.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

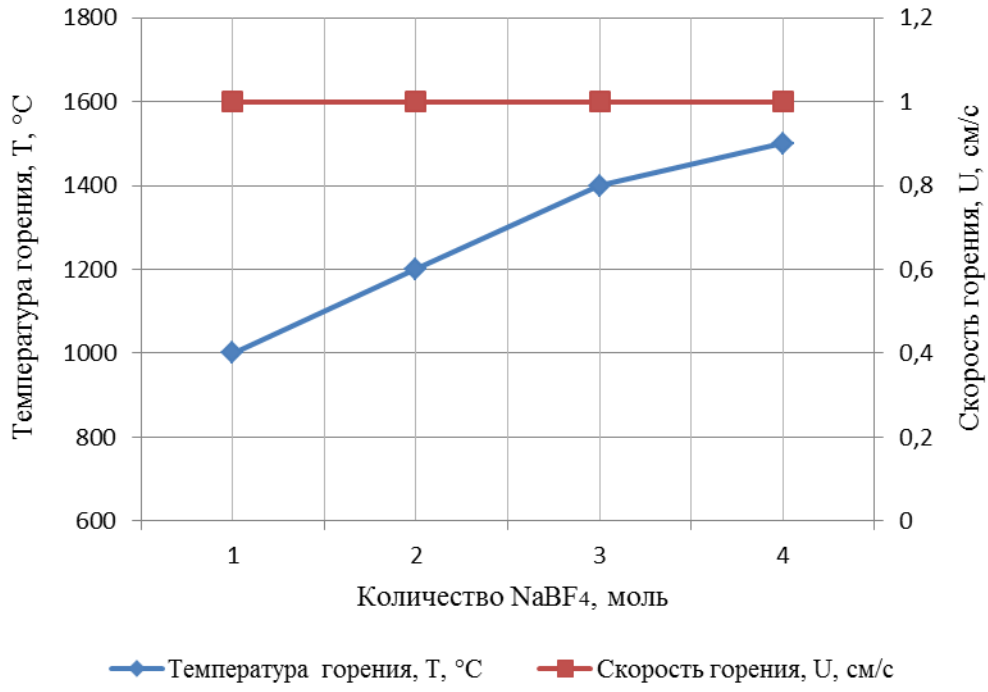


а)

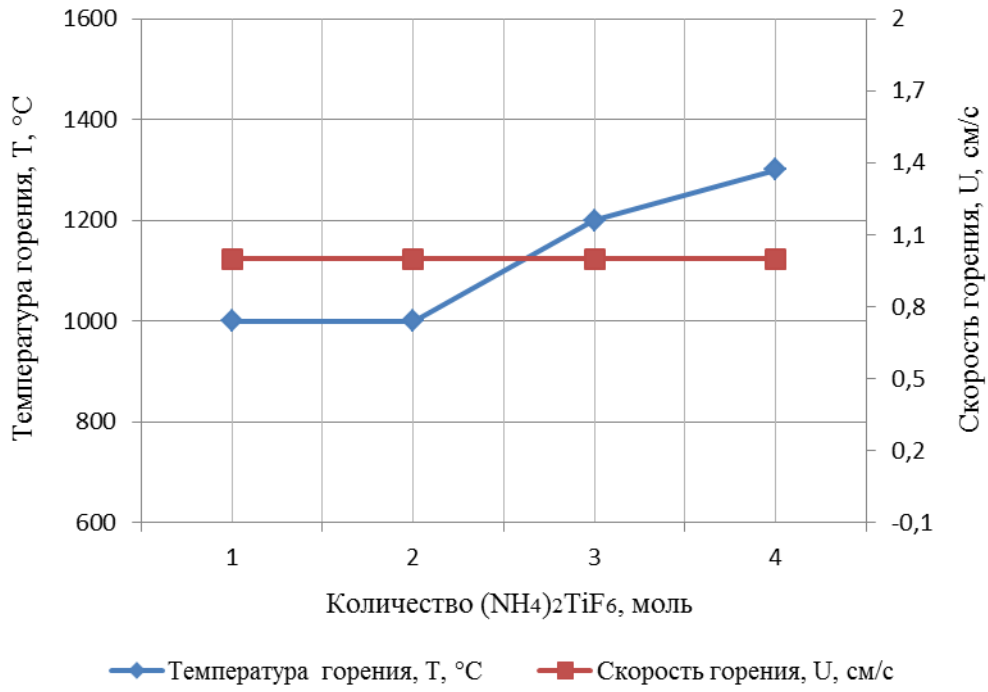


б)

Рисунок П.82.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества Na_2TiF_6

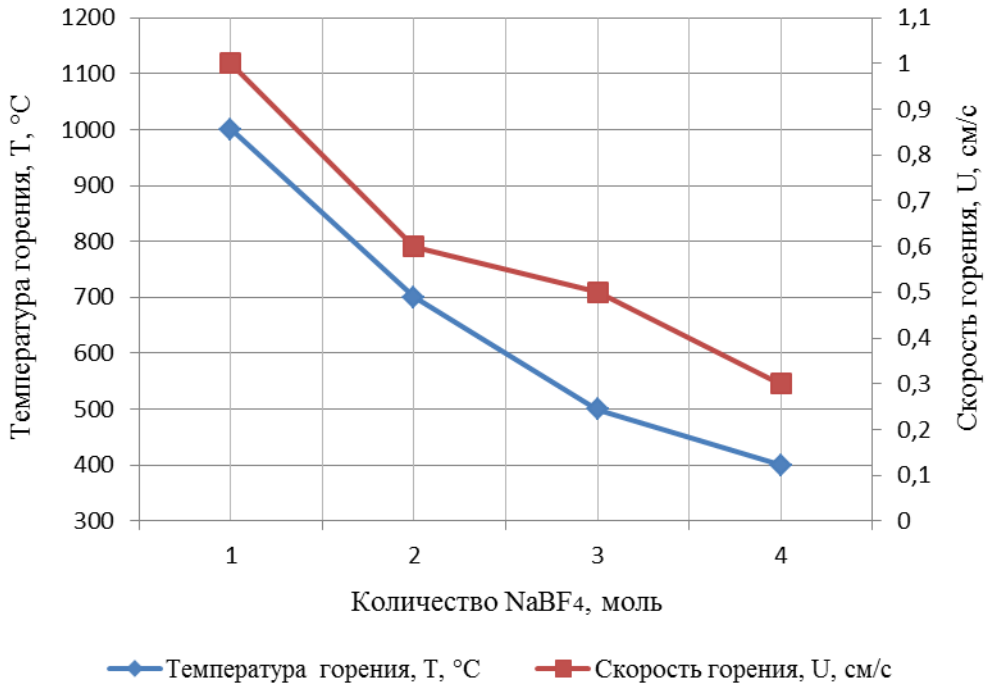


а)

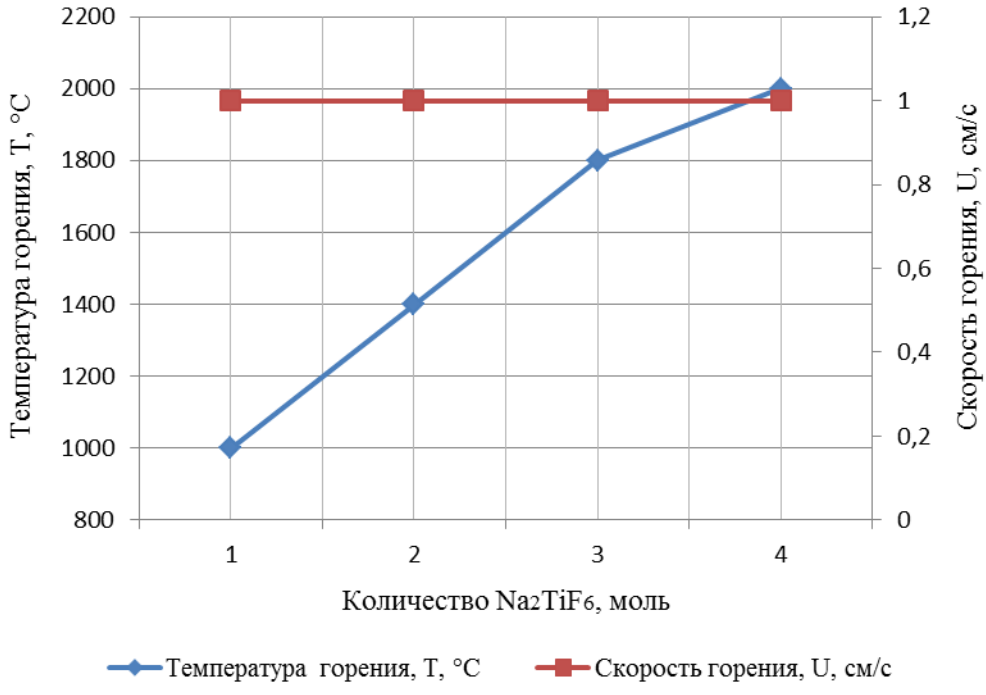


б)

Рисунок П.82.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$

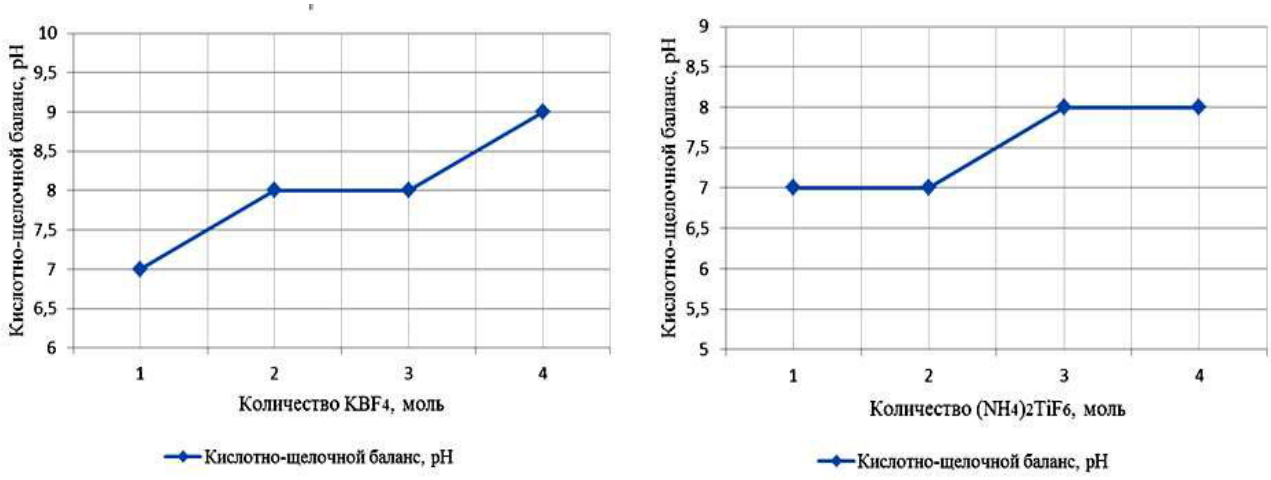


а)



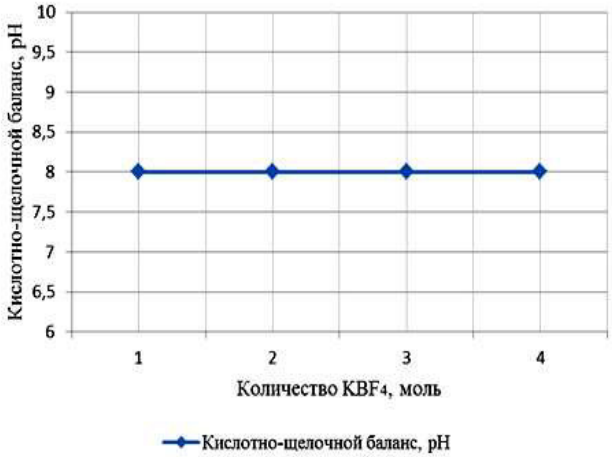
б)

Рисунок П.82.6. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества Na_2TiF_6

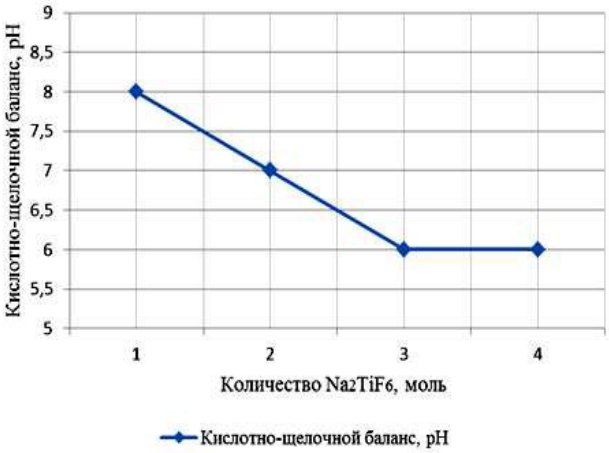


а)

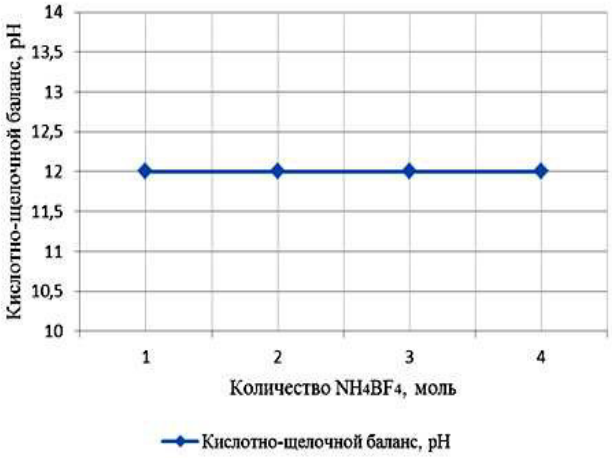
б)



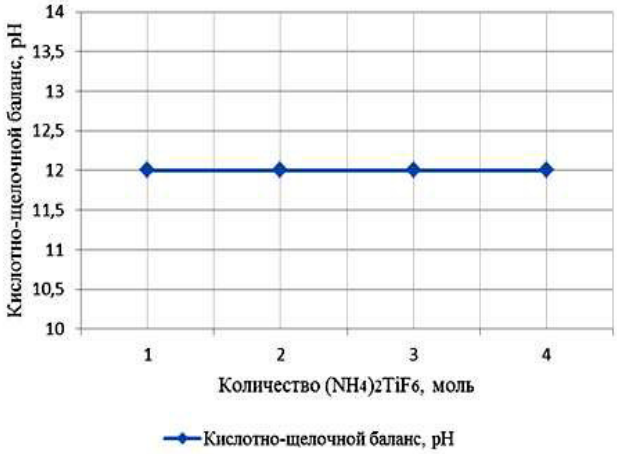
в)



г)

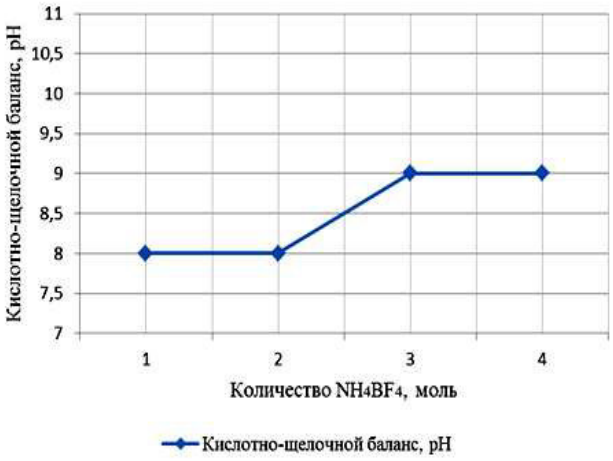


д)

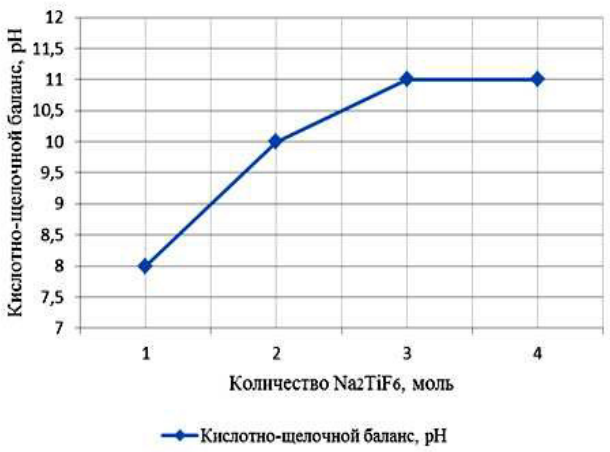


е)

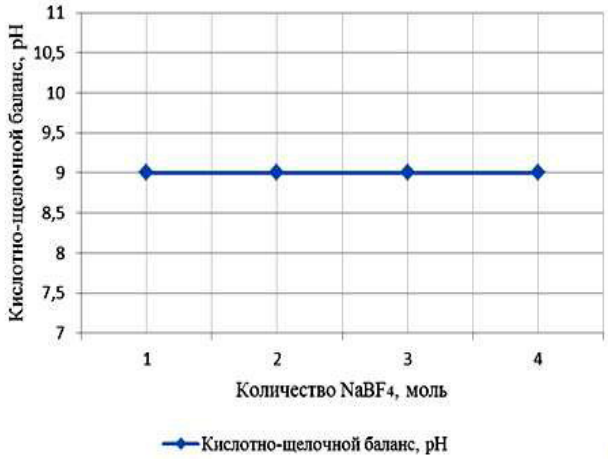
Рисунок П.82.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества KBF_4;
б) «xKBF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$;
в) «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества KBF_4;
г) «xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6;
д) «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
е) «xNH_4BF_4+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$



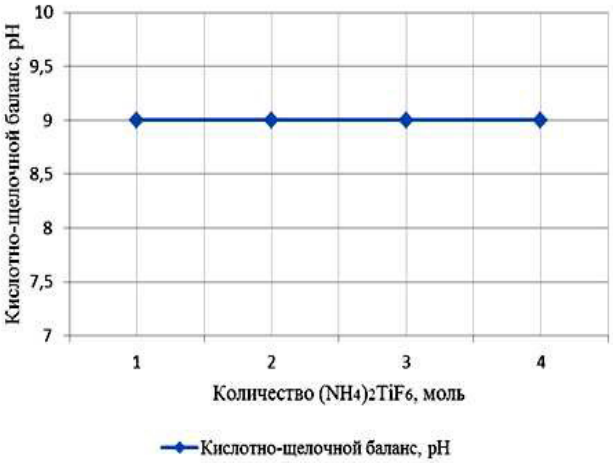
а)



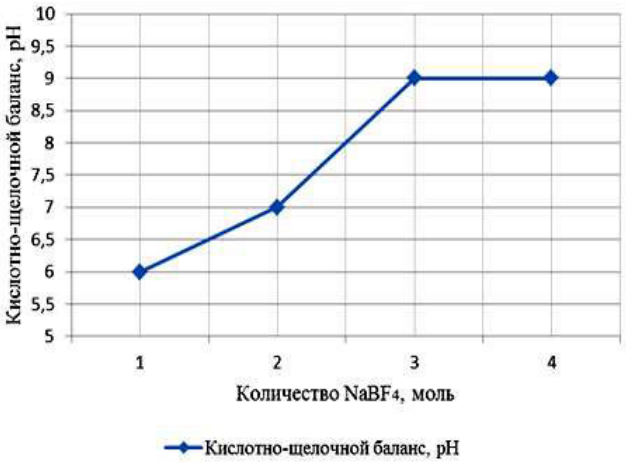
б)



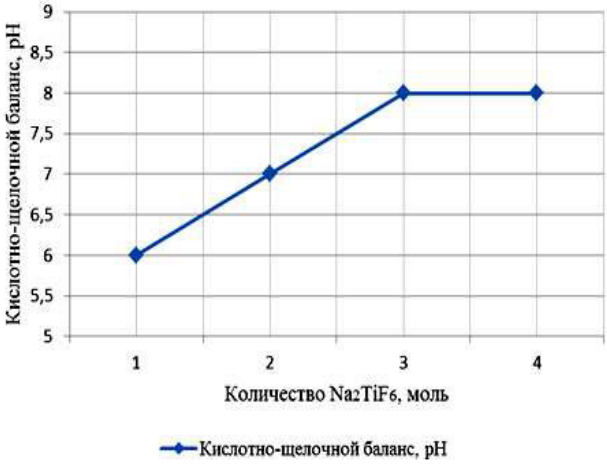
в)



г)



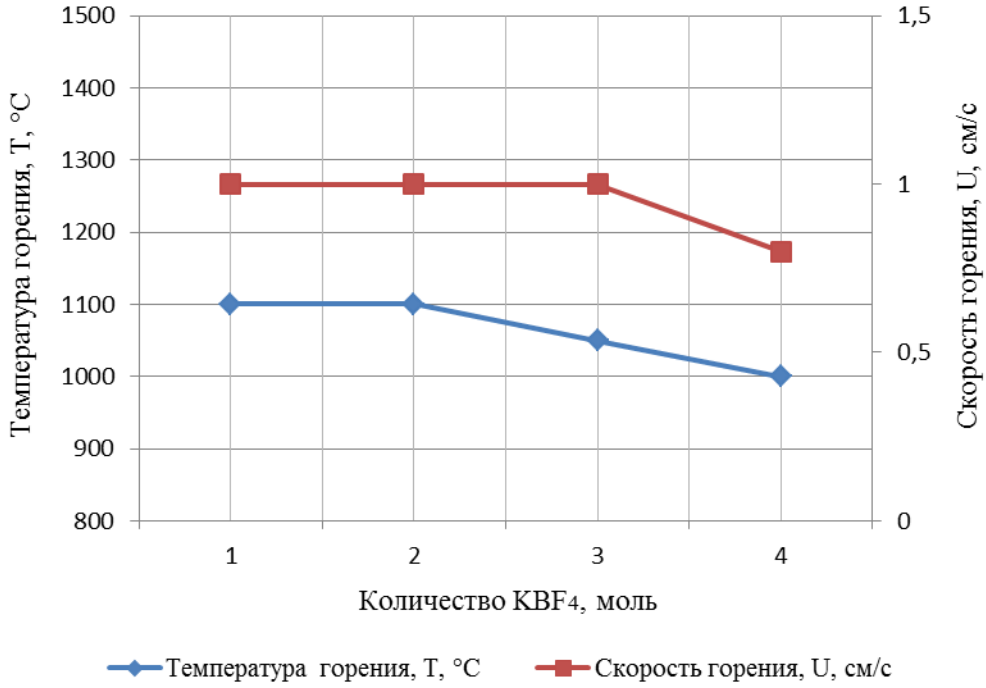
д)



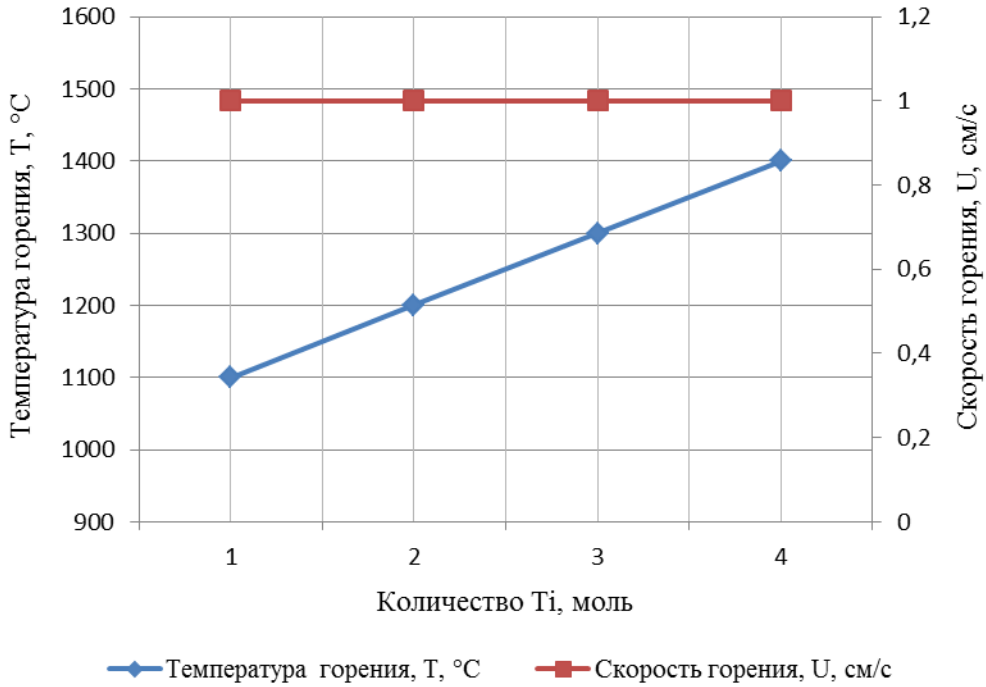
е)

Рисунок П.82.8. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
б) «xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6;
в) «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
г) «x$NaBF_4$+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$
д) «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
е) «x$NaBF_4$+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6

**ЗАВИСИМОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА – ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И
«БОР – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА - АЗИД НАТРИЯ»**

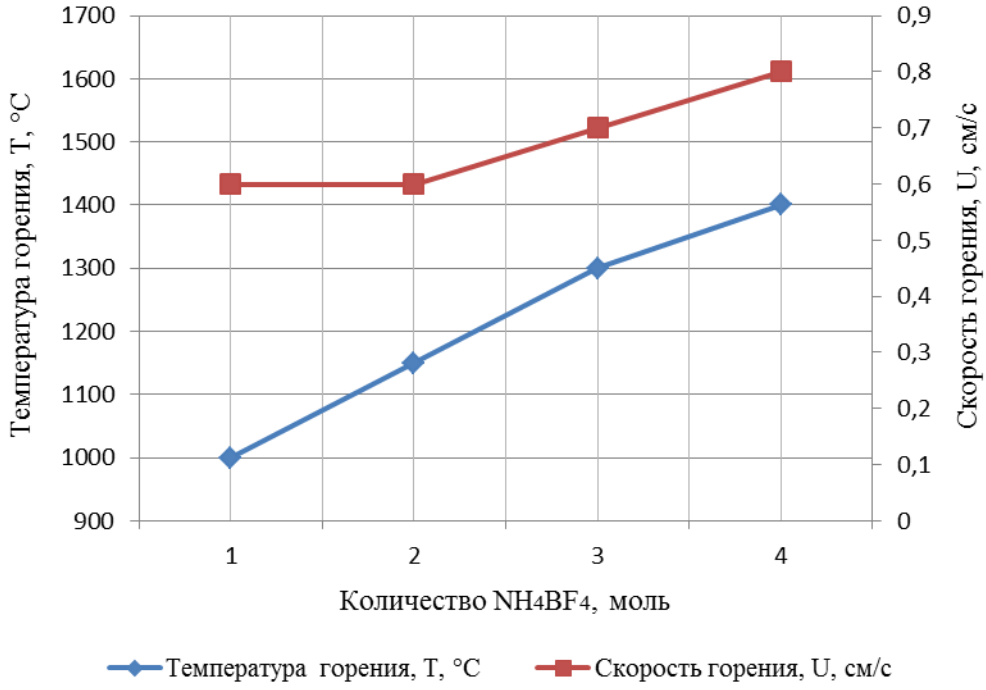


а)

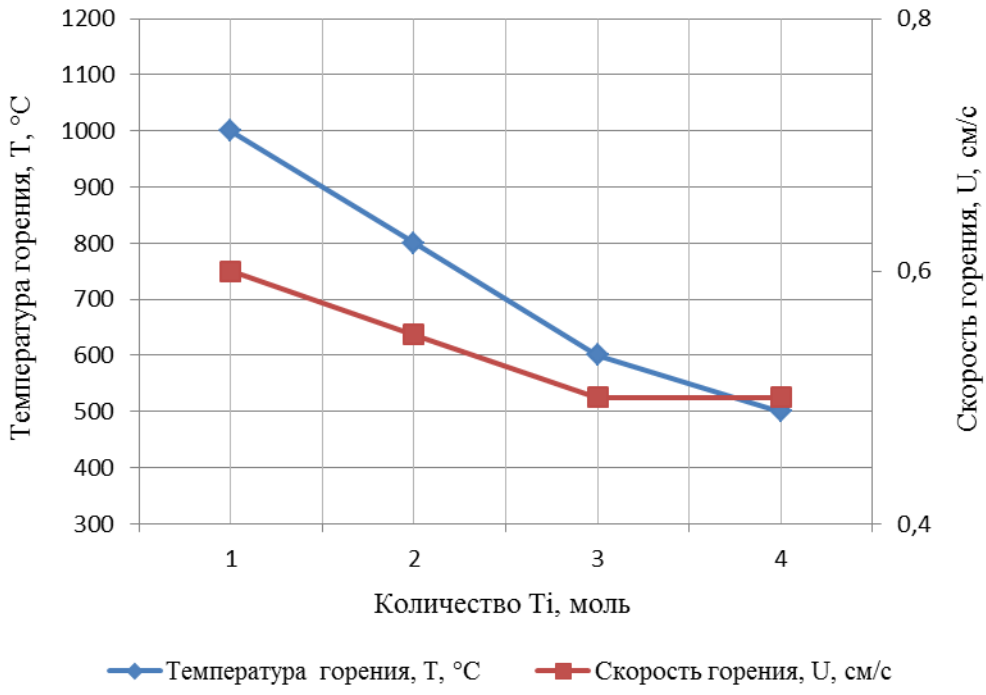


б)

Рисунок П.83.1. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xKBF_4+yTi+zNaN_3»: а) от количества KBF_4; б) от количества Ti

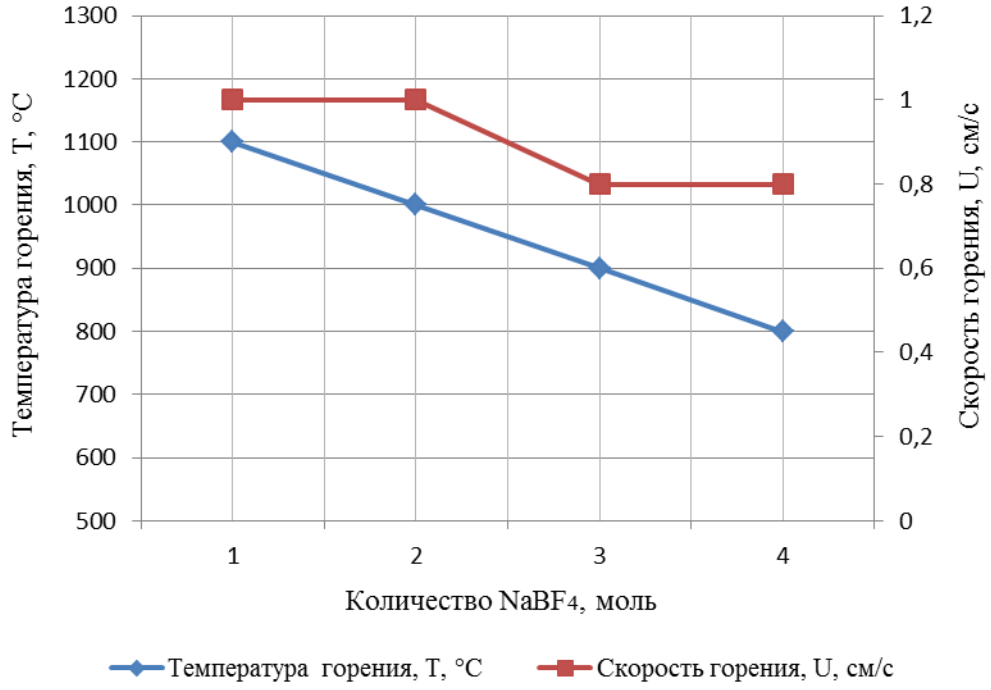


а)

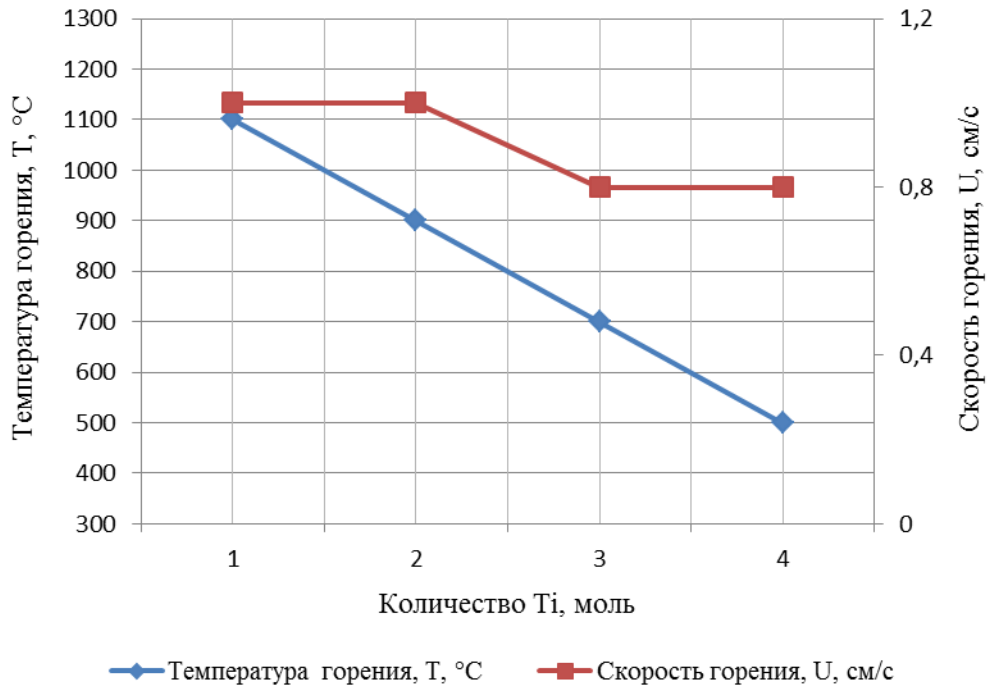


б)

Рисунок П.83.2. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3»: а) от количества NH_4BF_4; б) от количества Ti

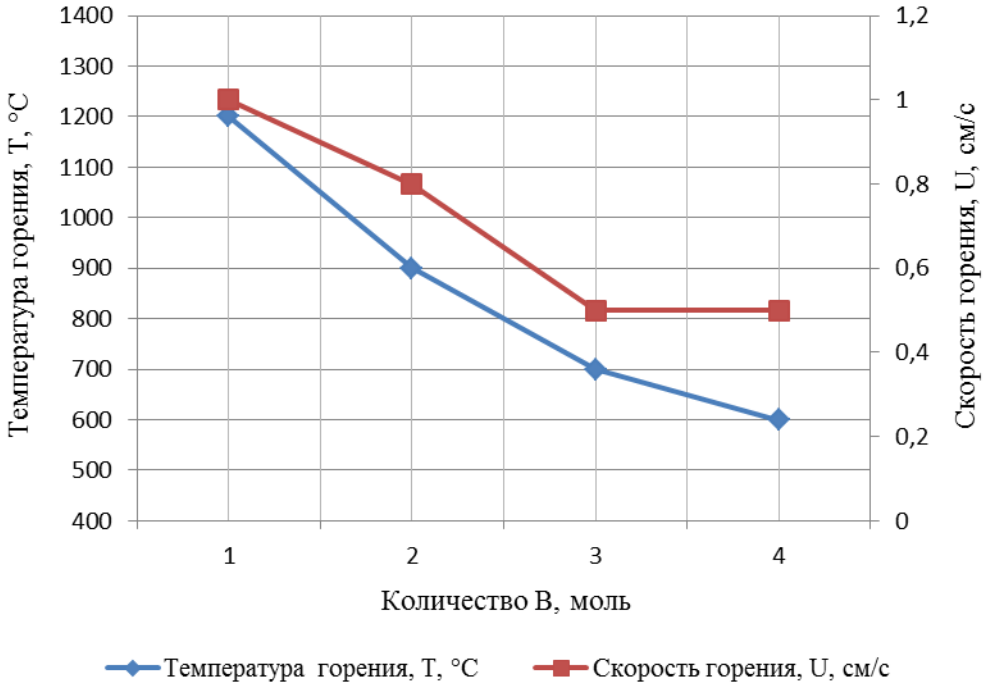


а)

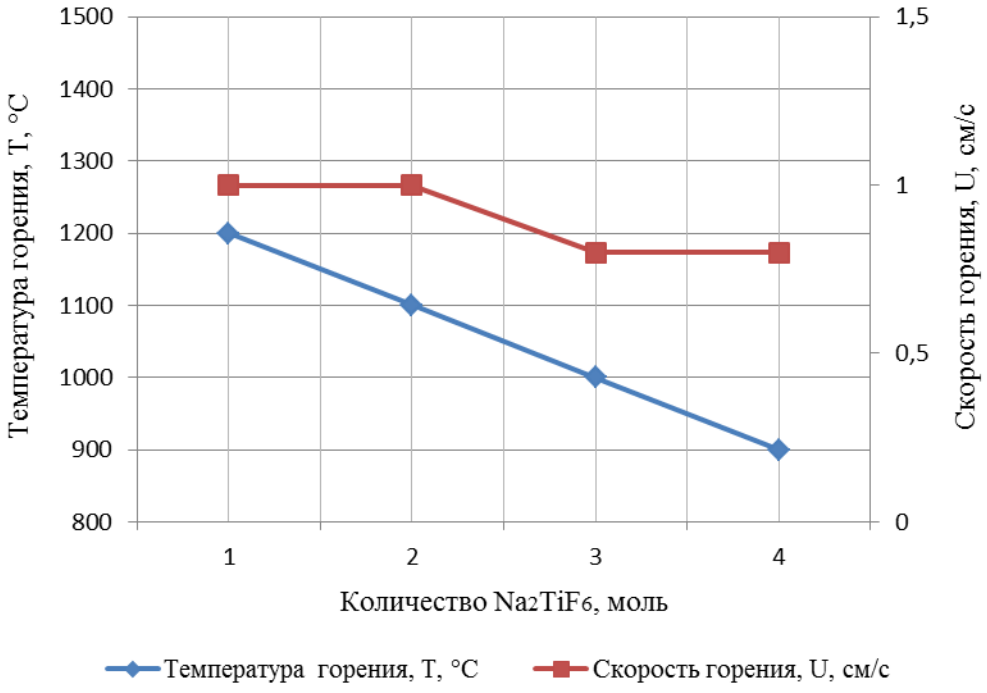


б)

Рисунок П.83.3. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$»: а) от количества $NaBF_4$; б) от количества Ti

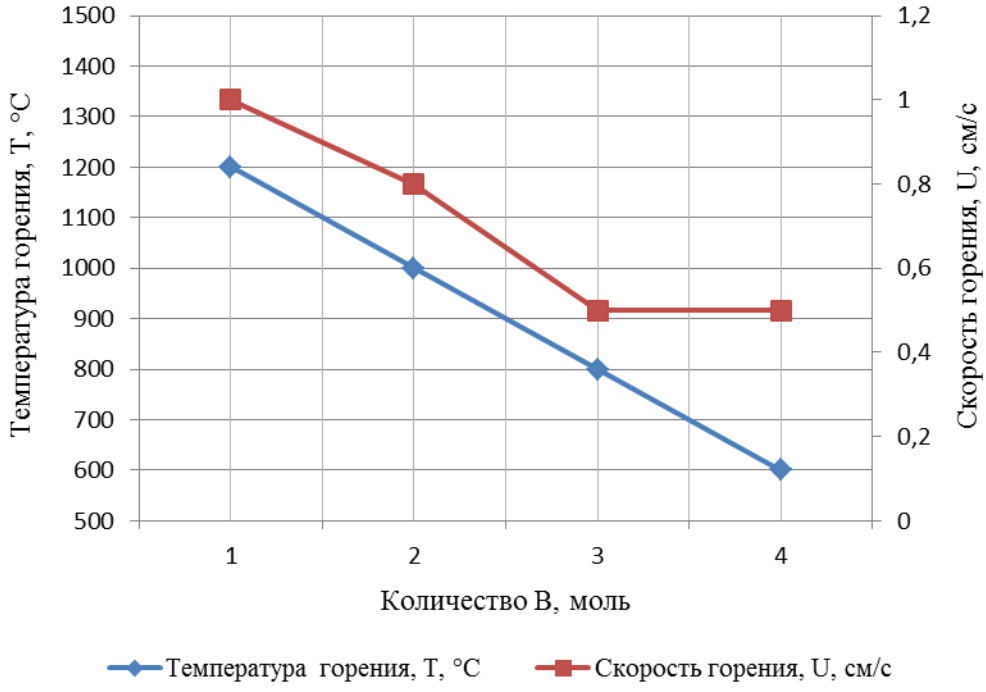


а)

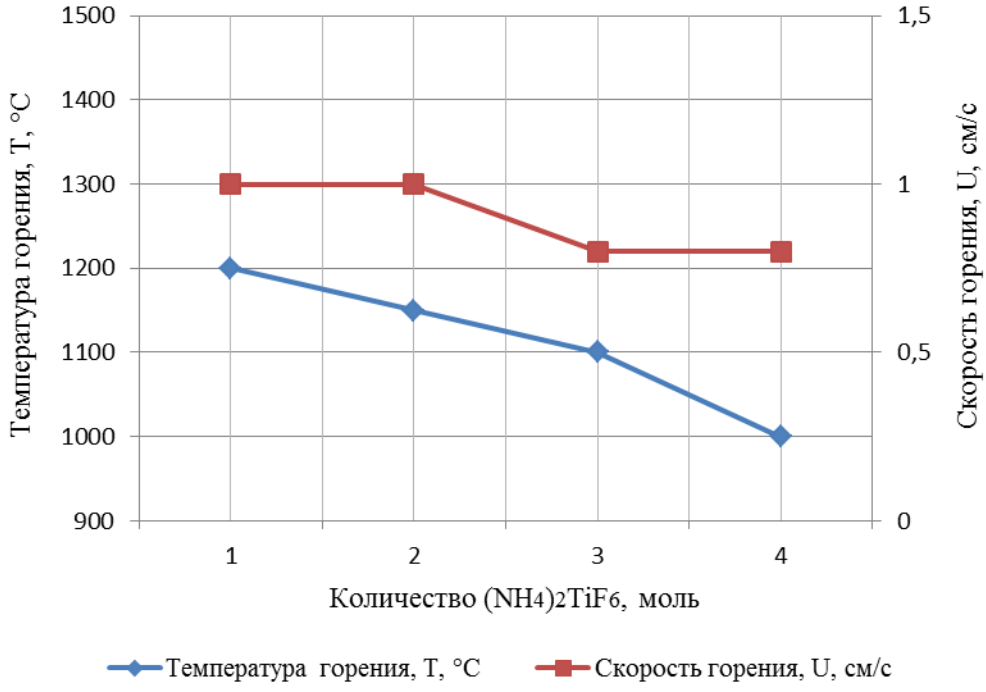


б)

Рисунок П.83.4. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «$xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»: а) от количества В; б) от количества Na_2TiF_6

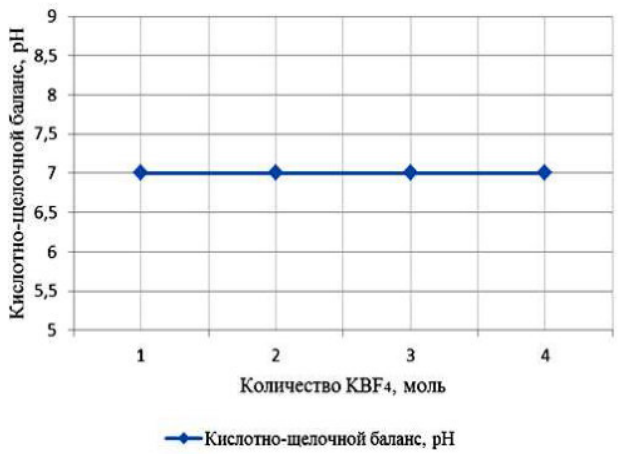


а)

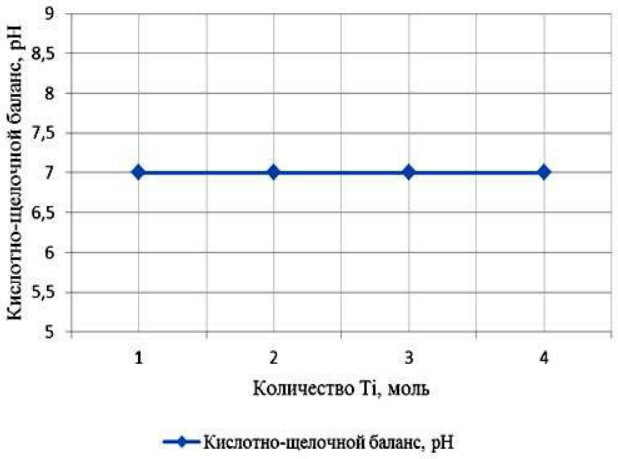


б)

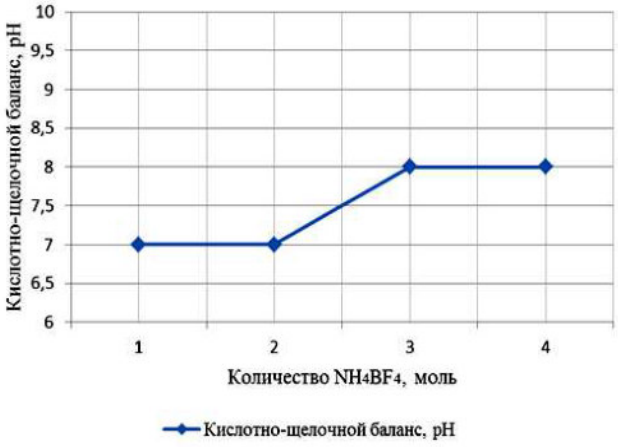
Рисунок П.83.5. Зависимость экспериментальной температуры и скорости горения реакции «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»: а) от количества B; б) от количества $(NH_4)_2TiF_6$



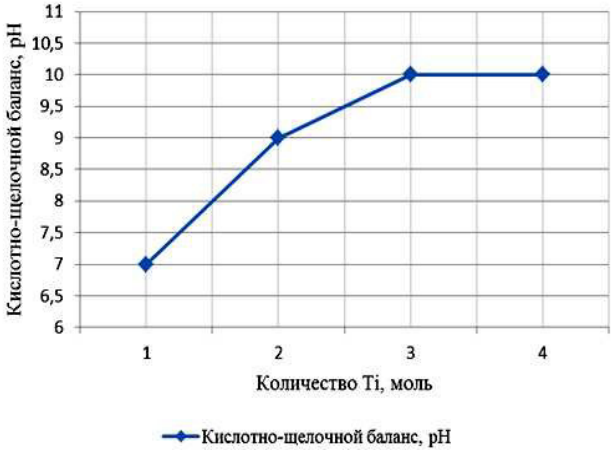
а)



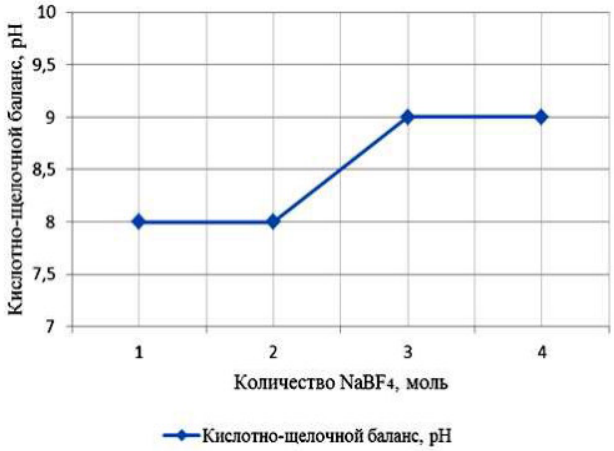
б)



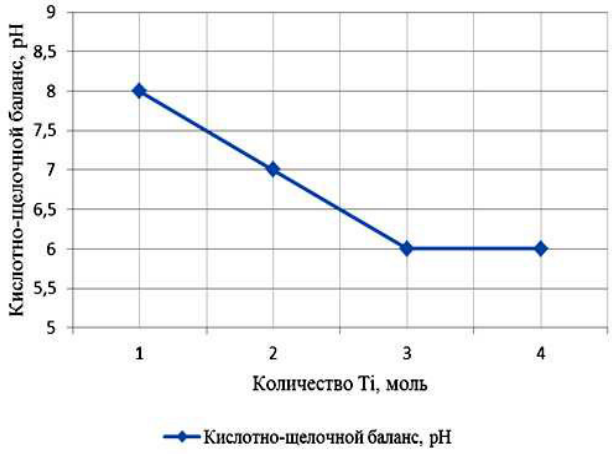
в)



г)

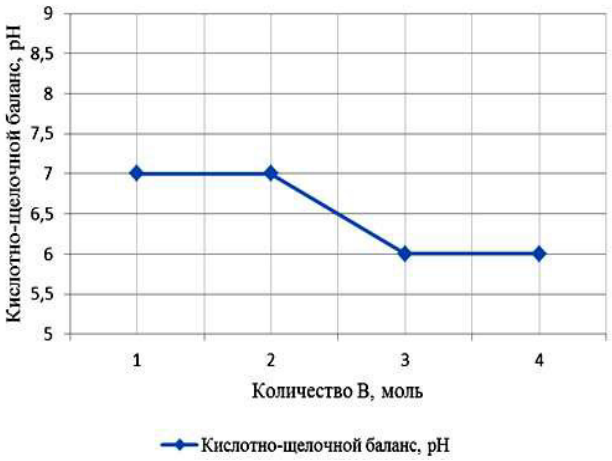


д)

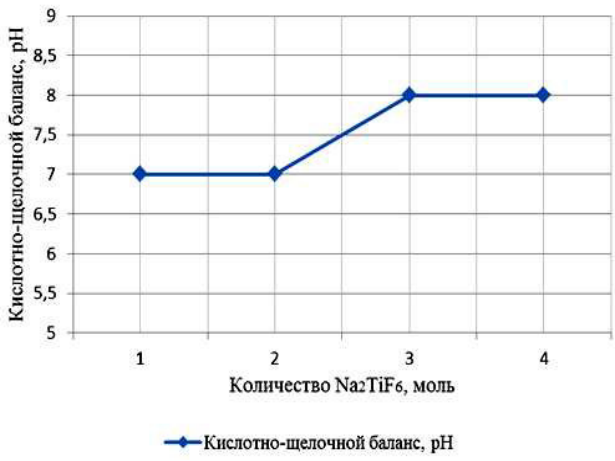


е)

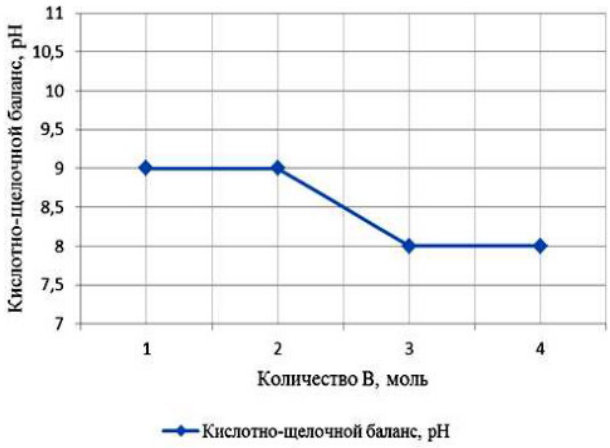
Рисунок П.83.6. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества KBF_4;
б) «xKBF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti;
в) «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества NH_4BF_4;
г) «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3» от количества Ti;
д) «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества $NaBF_4$;
е) «x$NaBF_4$+yTi+zNaN_3» от количества Ti



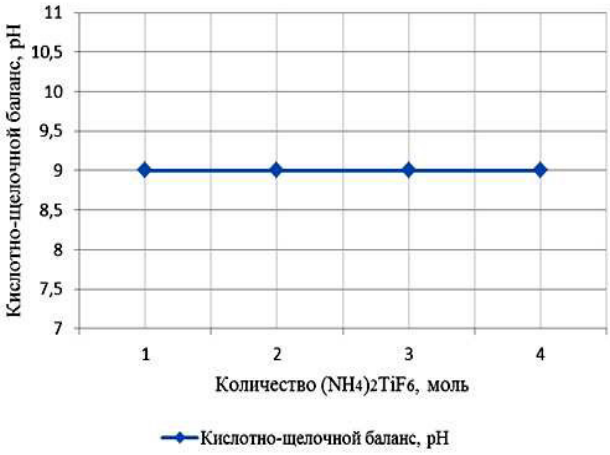
а)



б)



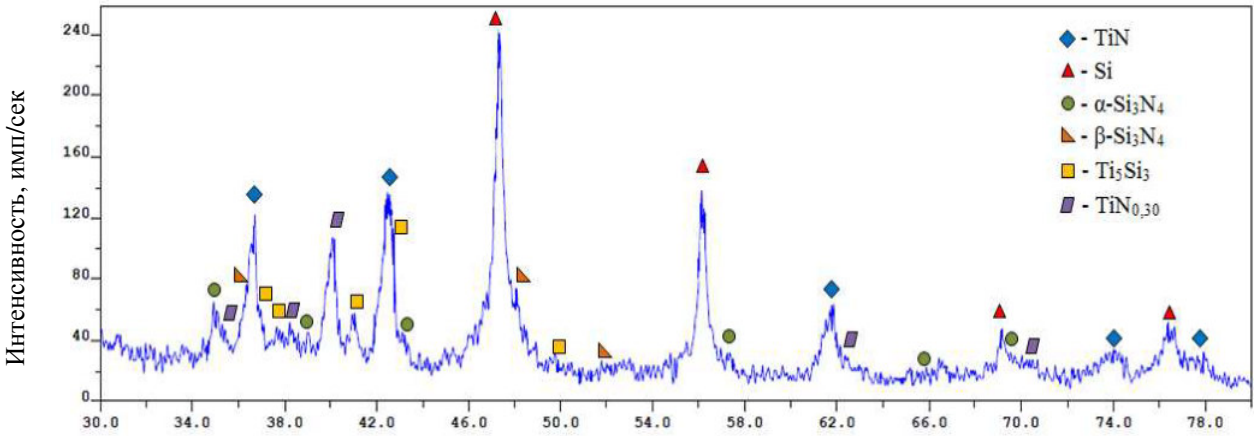
в)



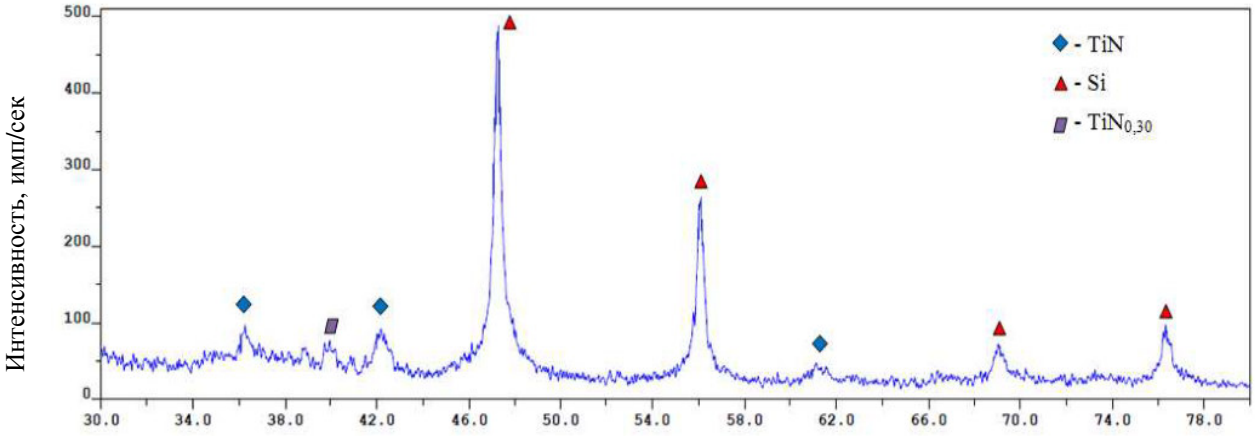
г)

Рисунок П.83.7. Зависимость кислотно-щелочного баланса промывной воды конечных продуктов, синтезированных из систем:
а) «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества B;
б) «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3» от количества Na_2TiF_6;
в) «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества B;
г) «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3» от количества $(NH_4)_2TiF_6$

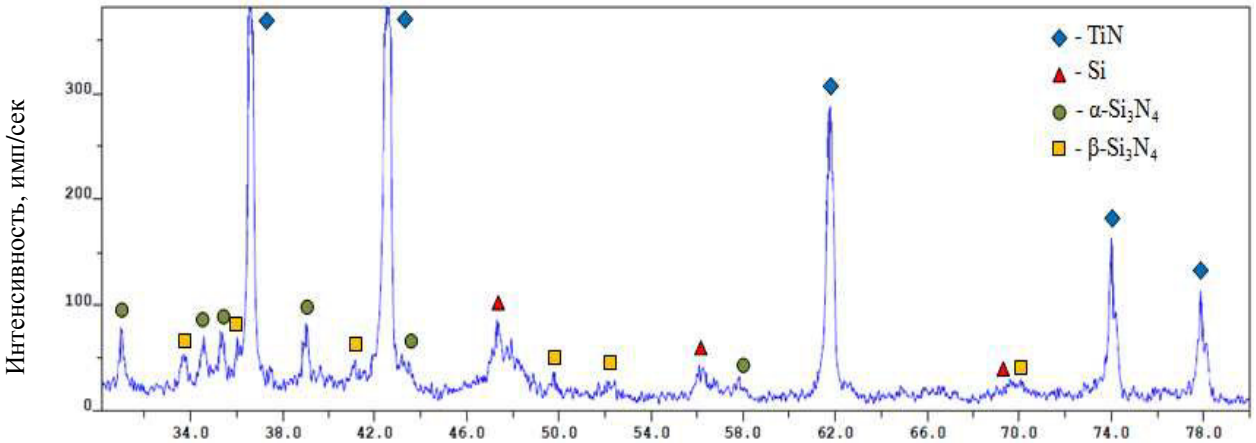
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И «КРЕМНИЙ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»



а)

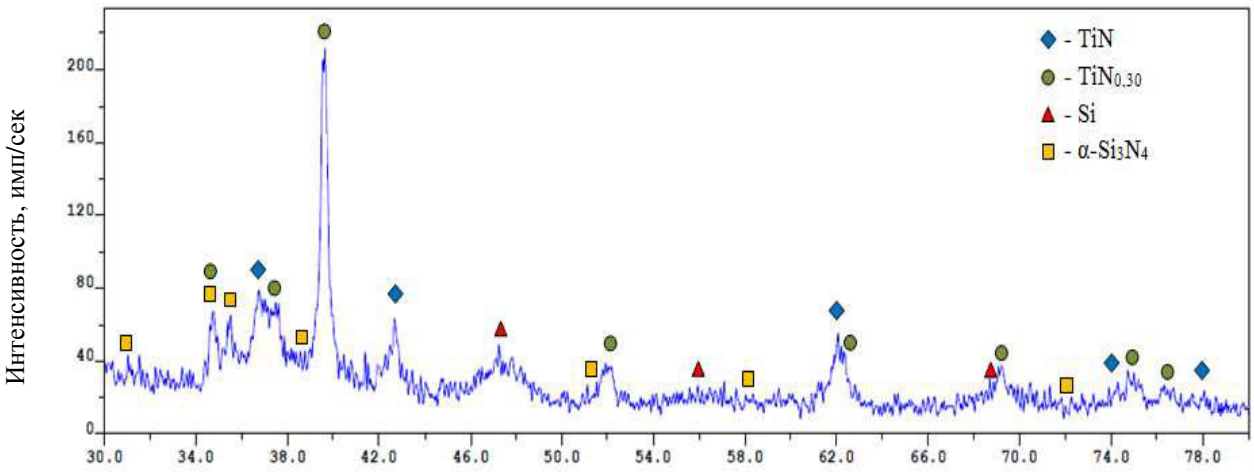


б)

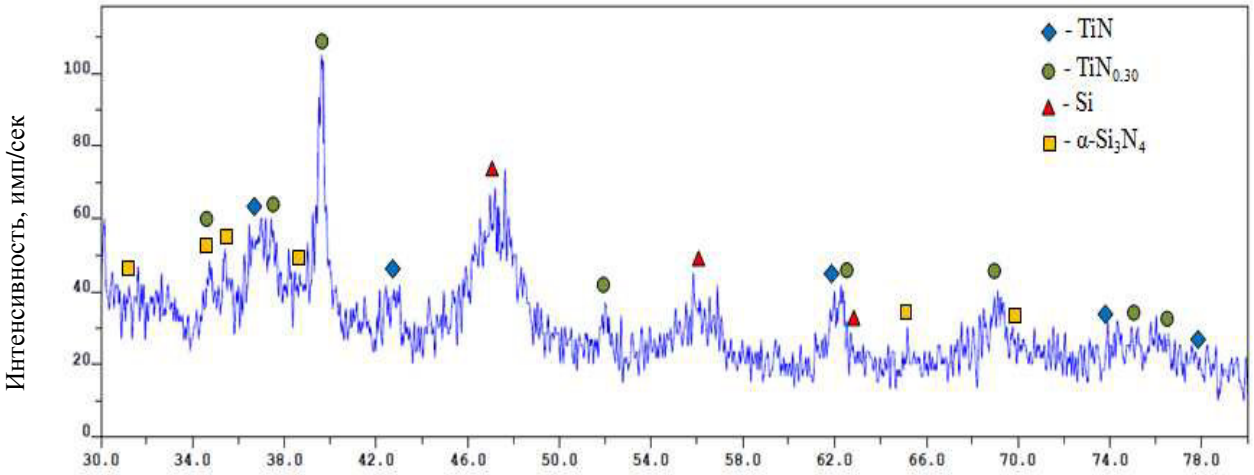


в)

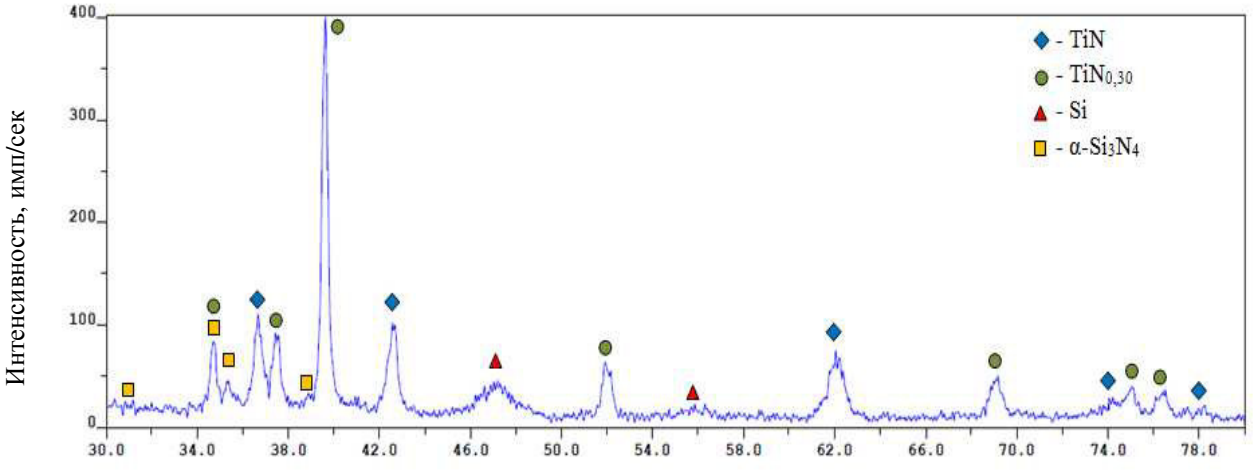
Рисунок П.84.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$3Na_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$»; б) «$9Na_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$»; в) «$2Na_2SiF_6$+2Ti+$12NaN_3$»



а)

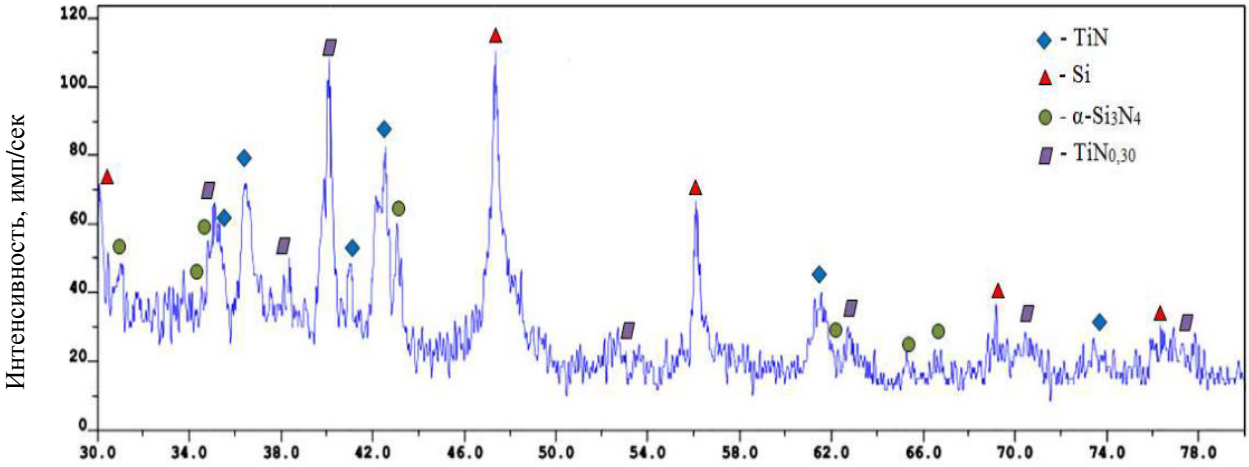


б)

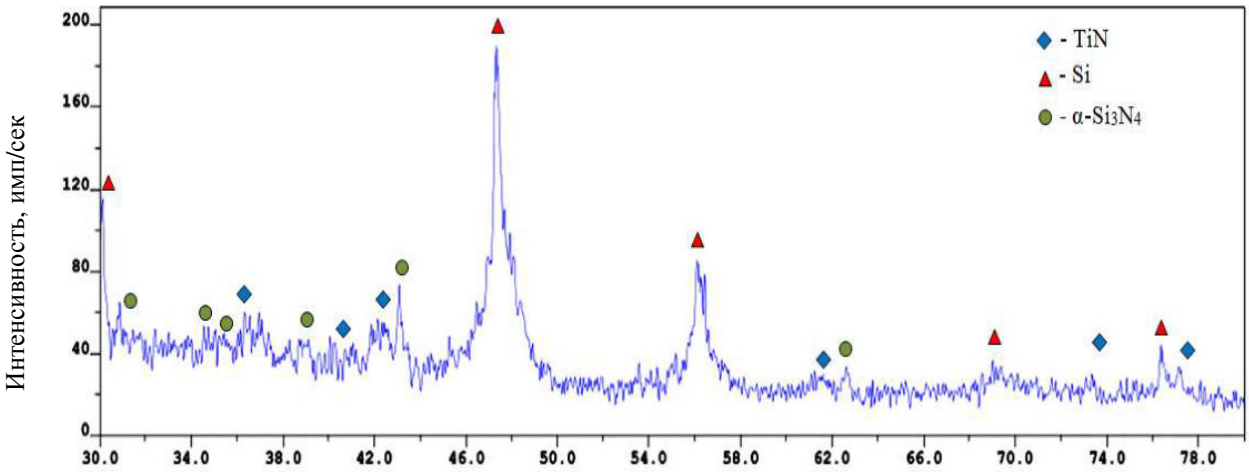


в)

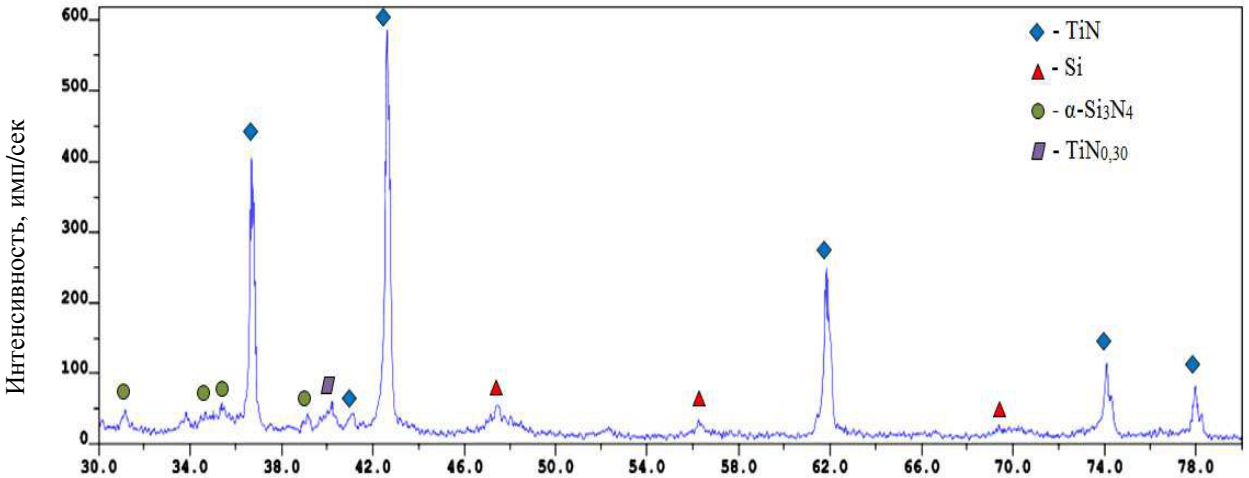
Рисунок П.84.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$3(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$18NaN_3$»; б) «$9(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$54NaN_3$»;
в) «$3(NH_4)_2SiF_6$+3Ti+$18NaN_3$»



а)

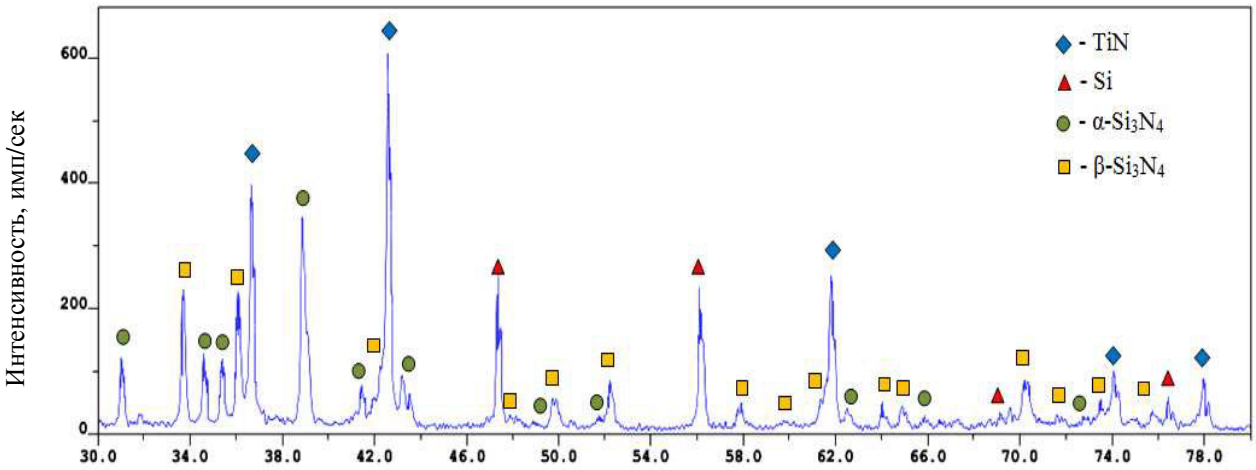


б)

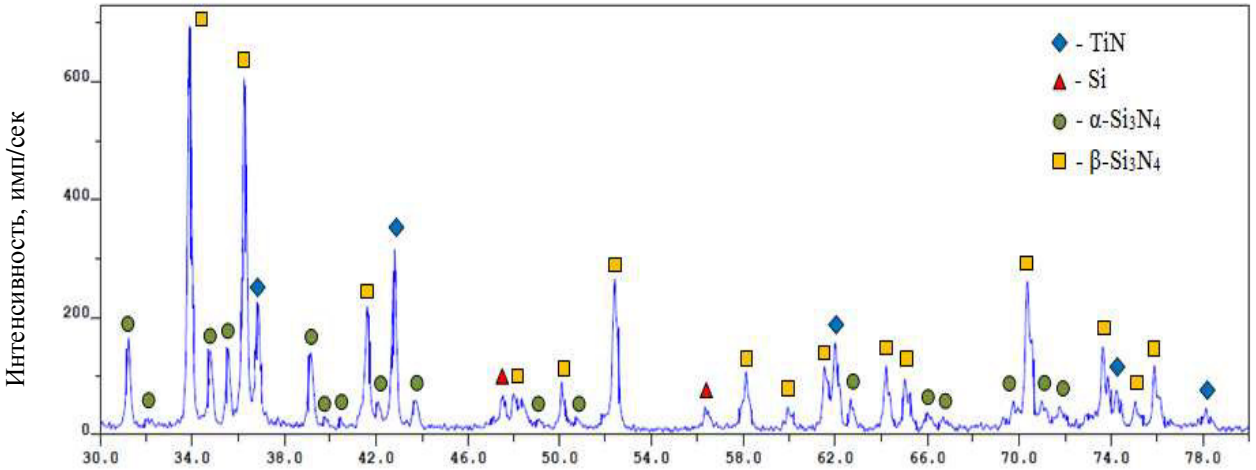


в)

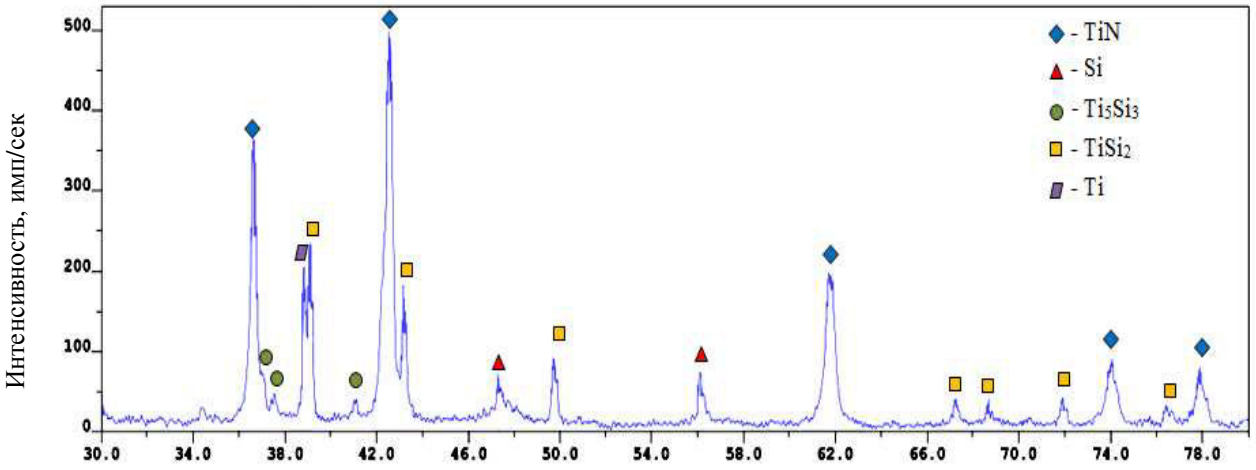
Рисунок П.84.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$3K_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$»; б) «$9K_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$»;
в) «$3K_2SiF_6$+3Ti+$12NaN_3$»



а)

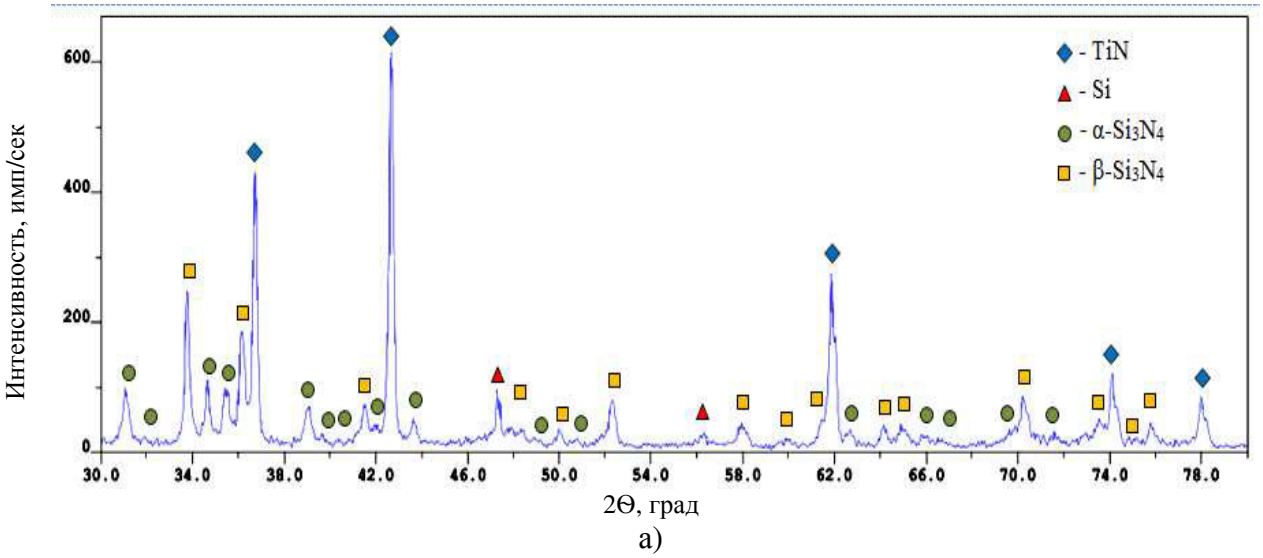


б)

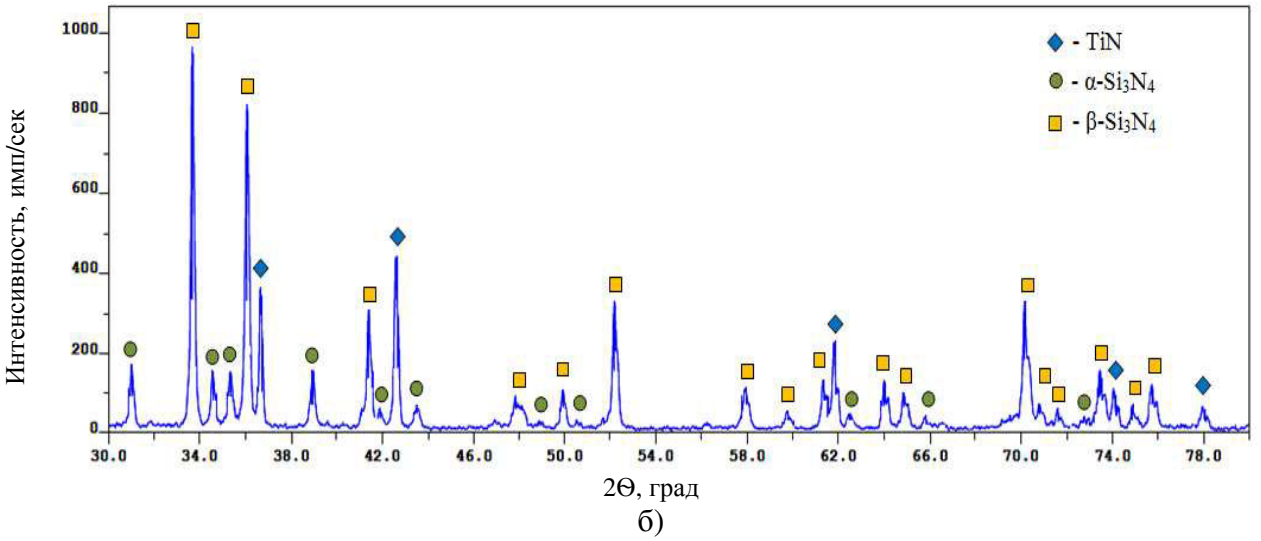


в)

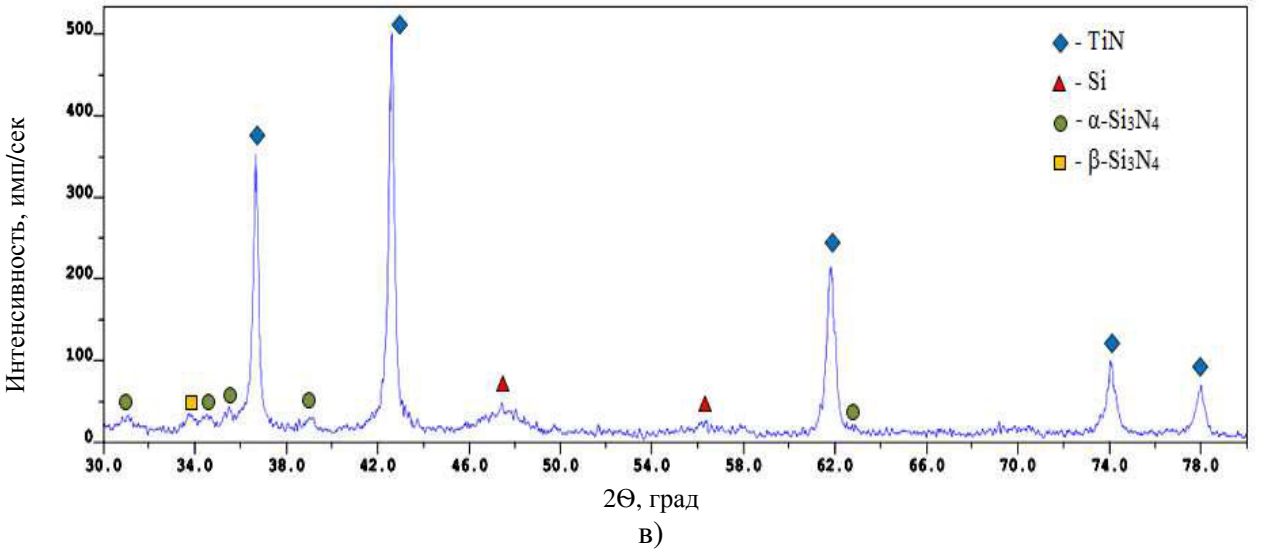
Рисунок П.84.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$3Si+Na_2TiF_6+4NaN_3$»; б) «$9Si+Na_2TiF_6+4NaN_3$»;
в) «$3Si+3Na_2TiF_6+12NaN_3$»



а)

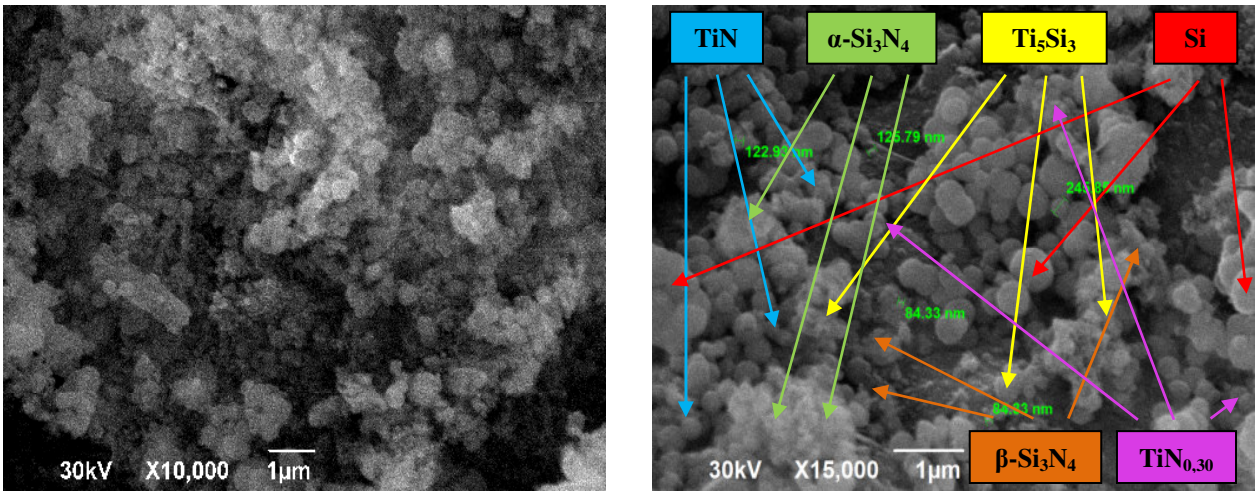


б)



в)

Рисунок П.84.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; б) «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»;
в) «3Si+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»

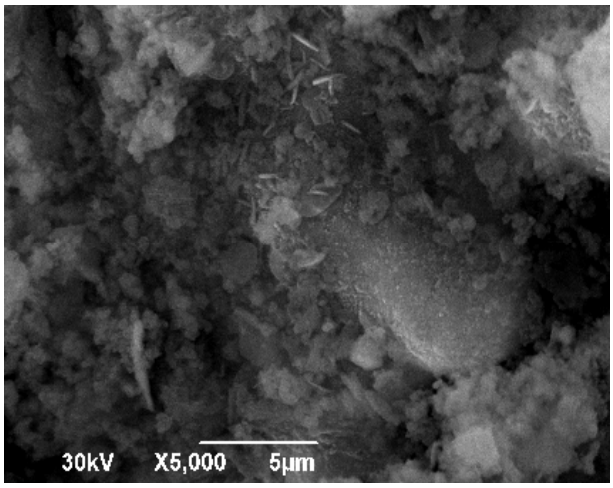


а) б)

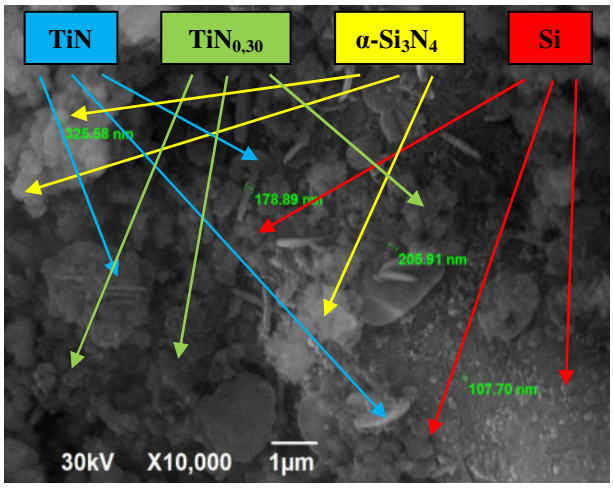
в) б)

д) е)

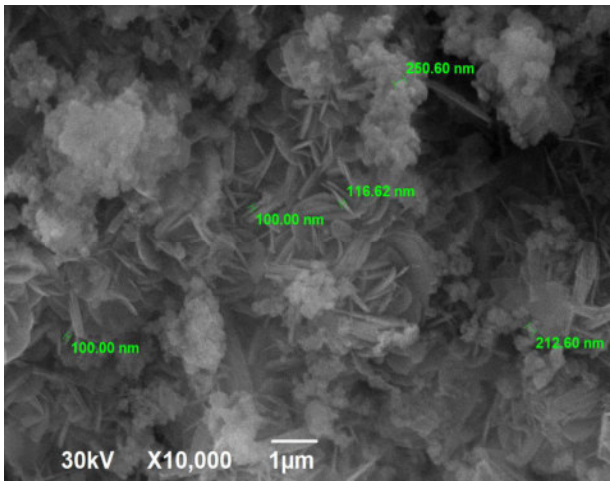
Рисунок П.84.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3Na_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$»; в) и г) «$9Na_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$»; д) и е) «$3Na_2SiF_6$+2Ti+$12NaN_3$»



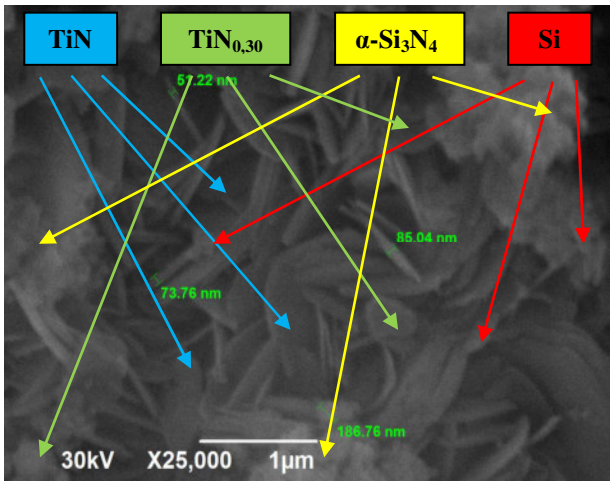
а)



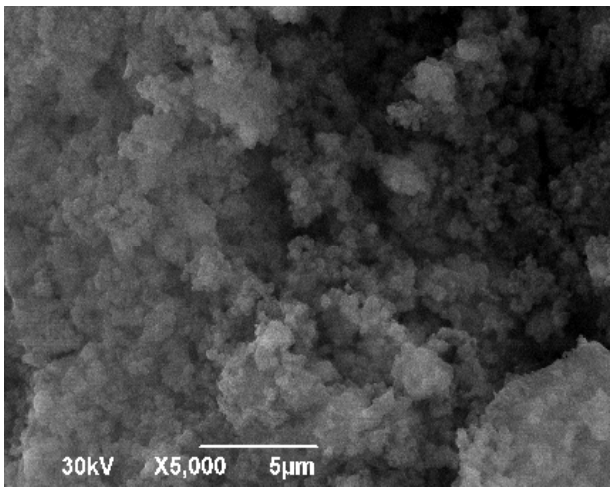
б)



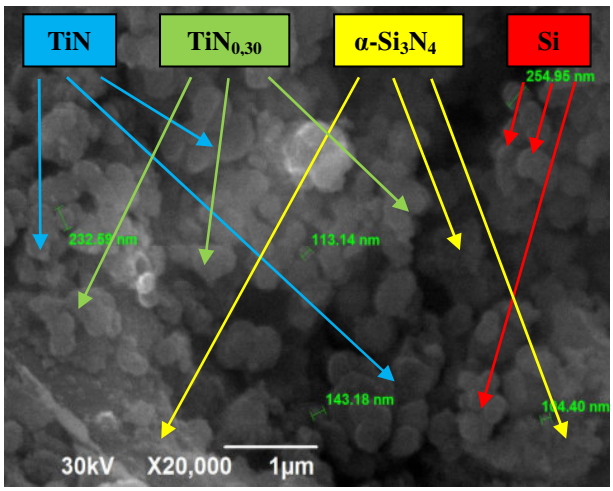
в)



г)

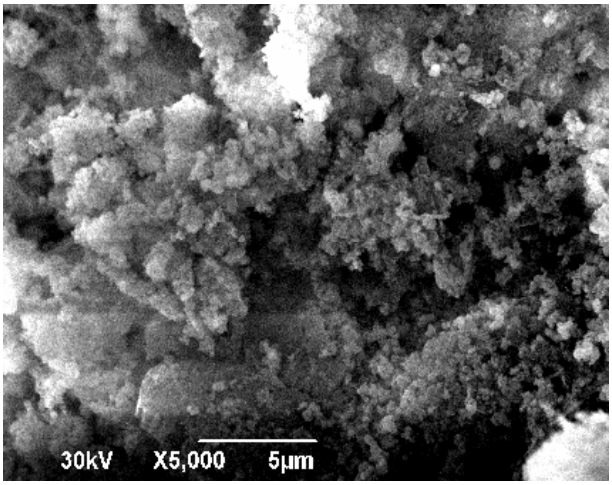


д)

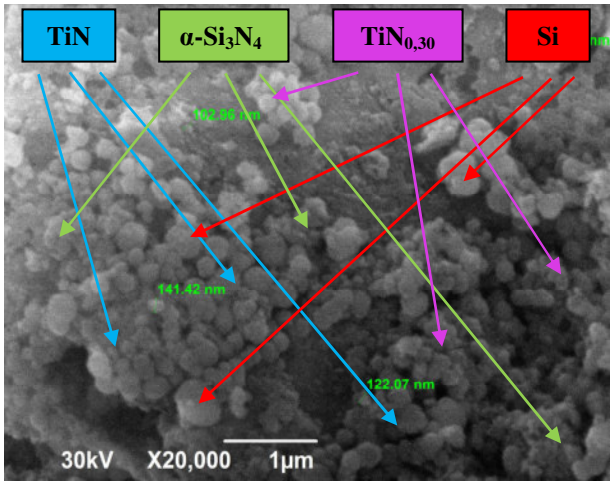


е)

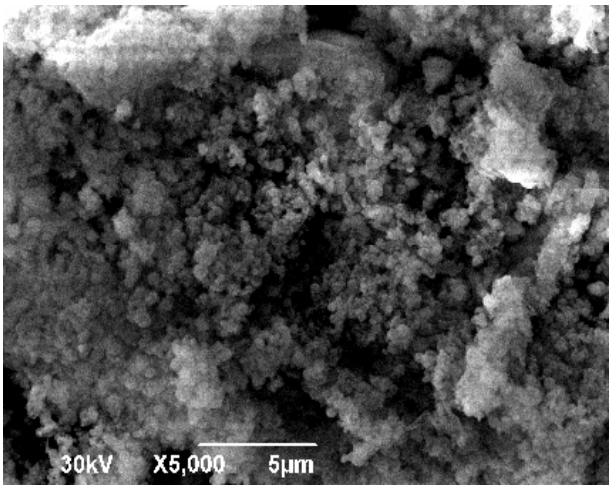
Рисунок П.84.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$18NaN_3$»; в) и г) «$9(NH_4)_2SiF_6$+Ti+$54NaN_3$»; д) и е) «$3(NH_4)_2SiF_6$+3Ti+$18NaN_3$»



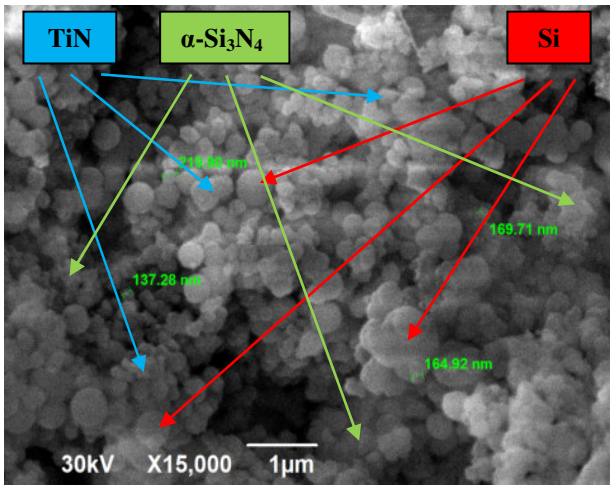
а)



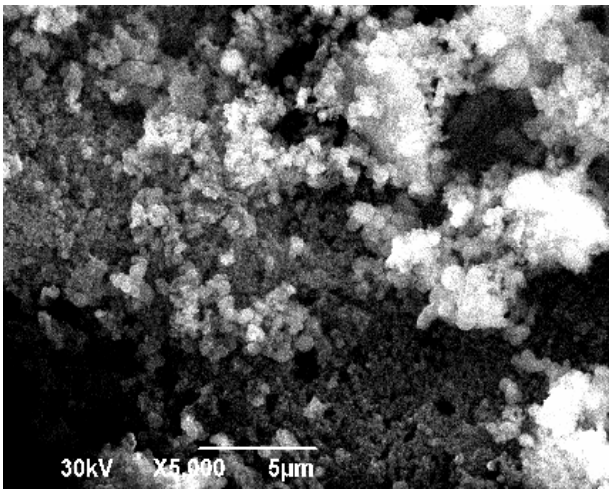
б)



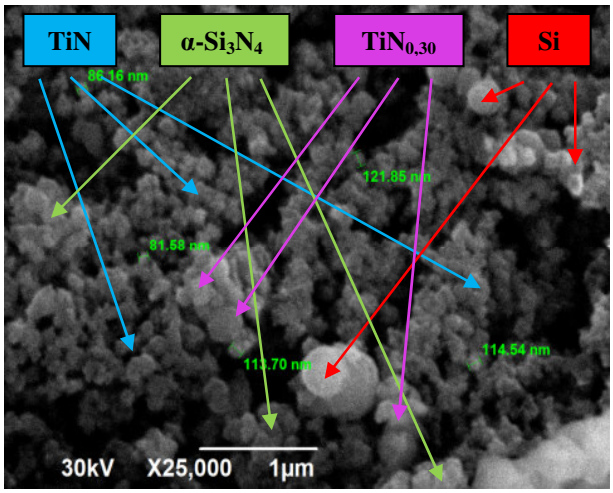
в)



г)

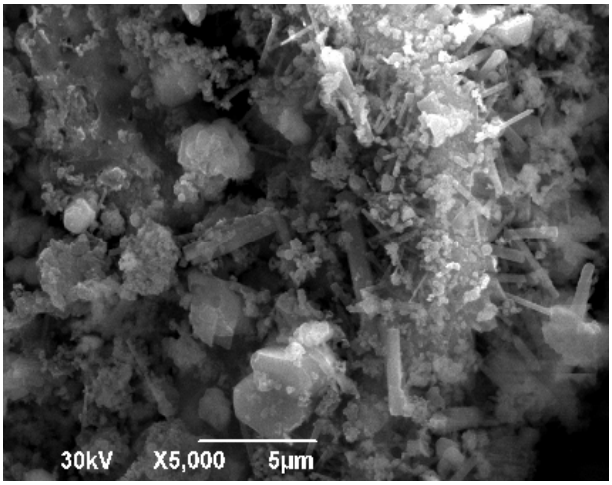


д)

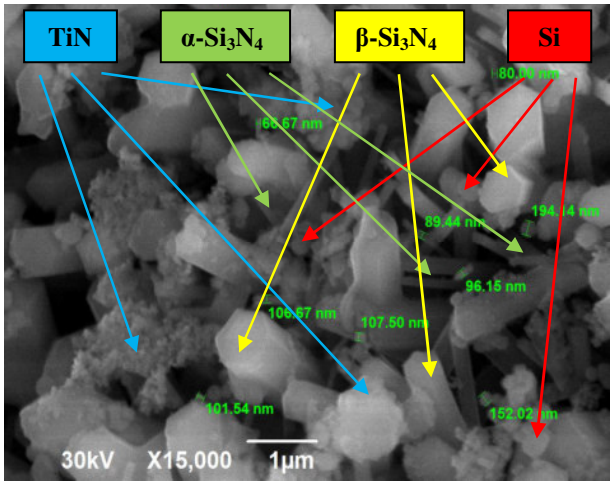


е)

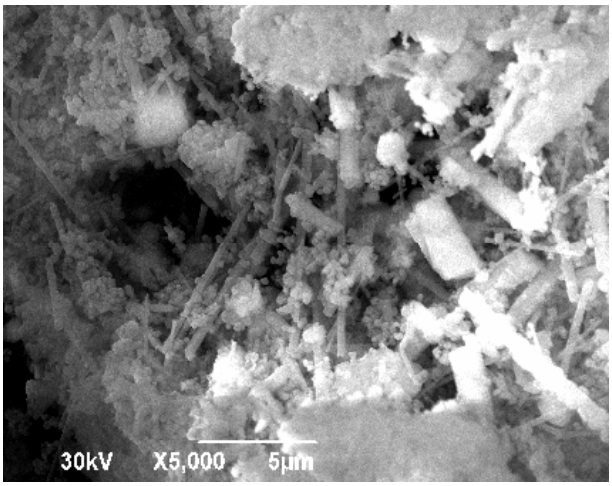
Рисунок П.84.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3K_2SiF_6$+Ti+$12NaN_3$»; в) и г) «$9K_2SiF_6$+Ti+$36NaN_3$»; д) и е) «$3K_2SiF_6$+3Ti+$12NaN_3$»



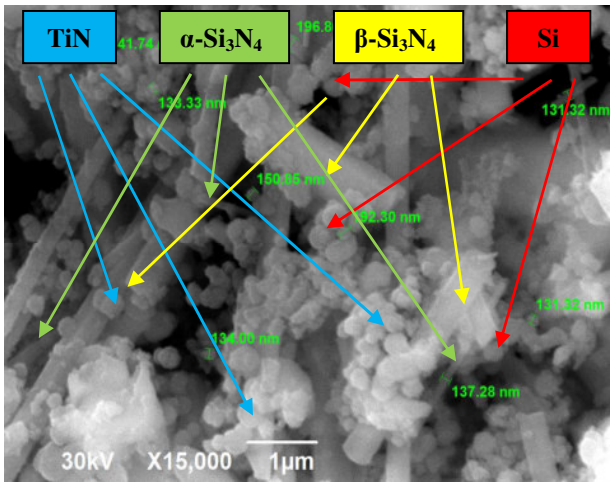
а)



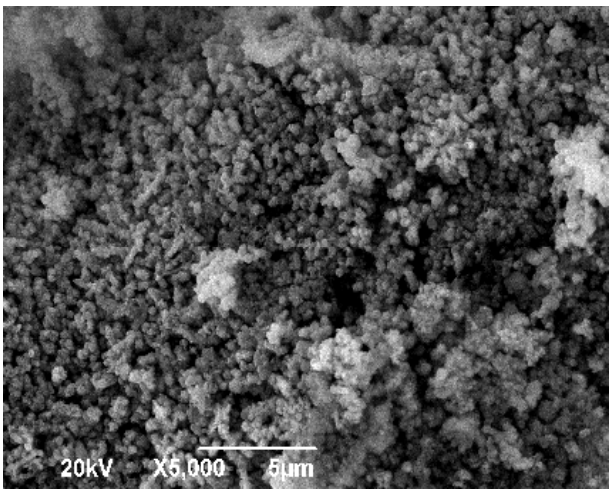
б)



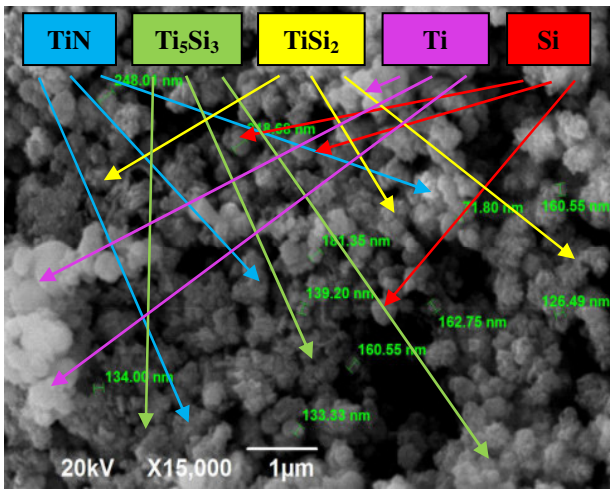
в)



г)

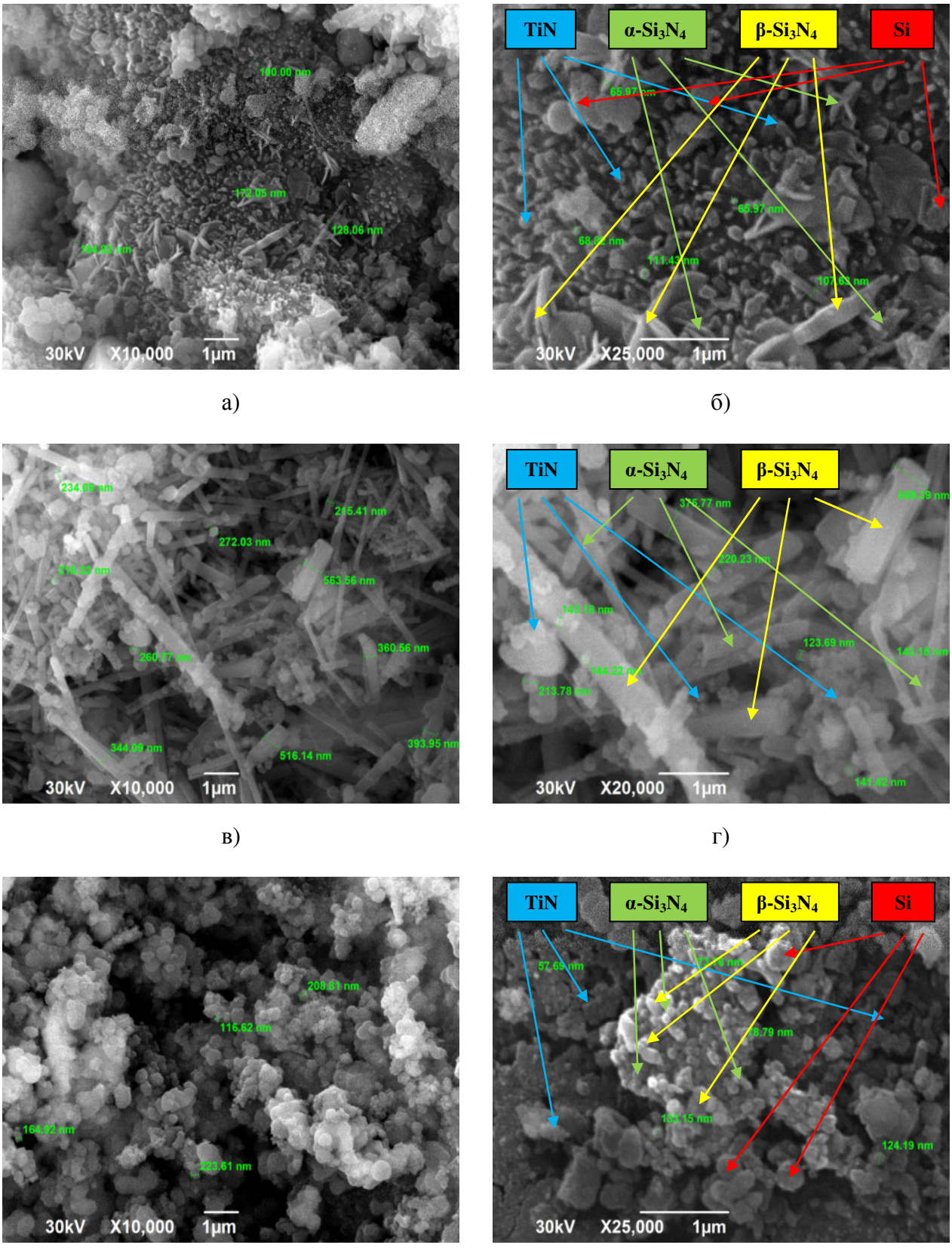


д)



е)

Рисунок П.84.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$3Si+Na_2TiF_6+4NaN_3$»; в) и г) «$9Si+Na_2TiF_6+4NaN_3$»; д) и е) «$3Si+3Na_2TiF_6+12NaN_3$»



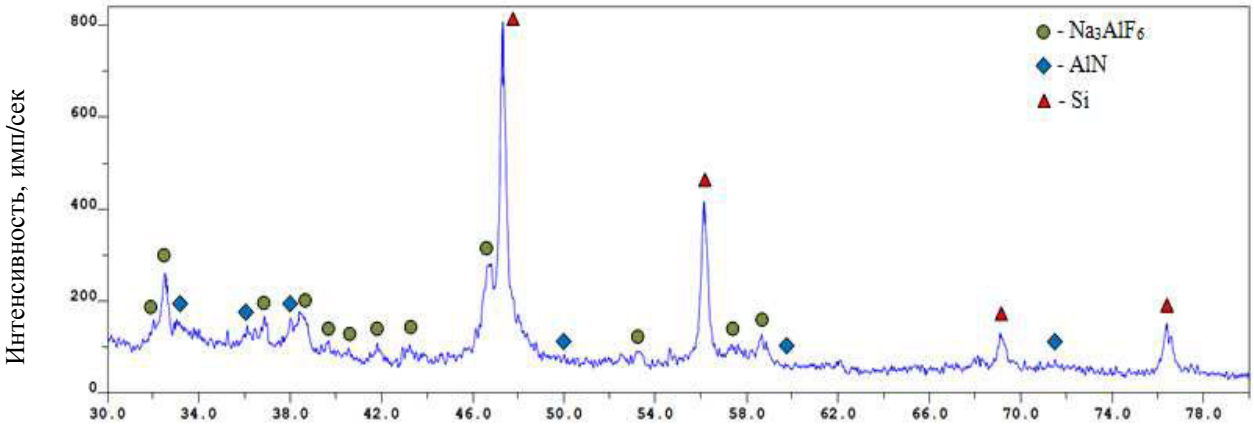
а) б)

в) г)

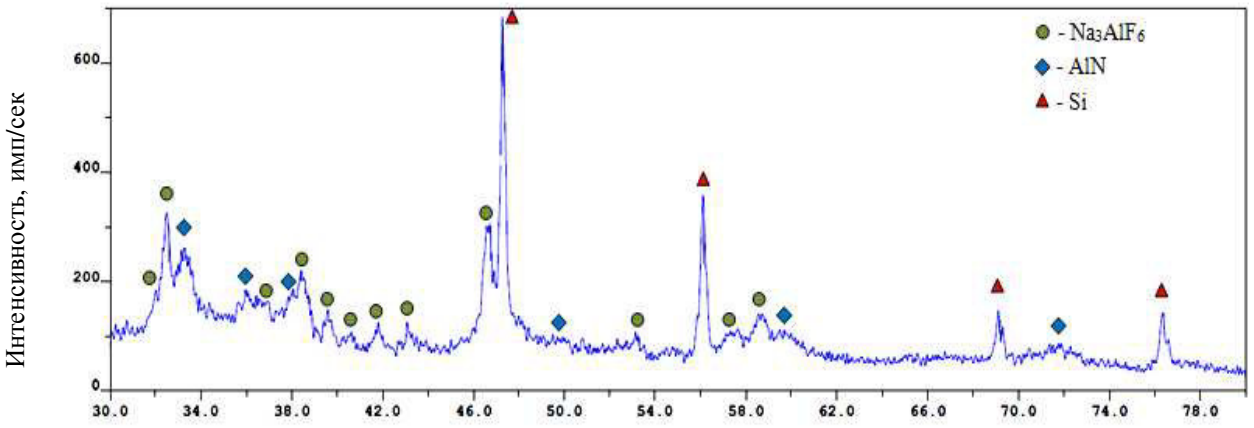
д) е)

Рисунок П.84.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «3Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; в) и г) «9Si+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; д) и е) «3Si+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»

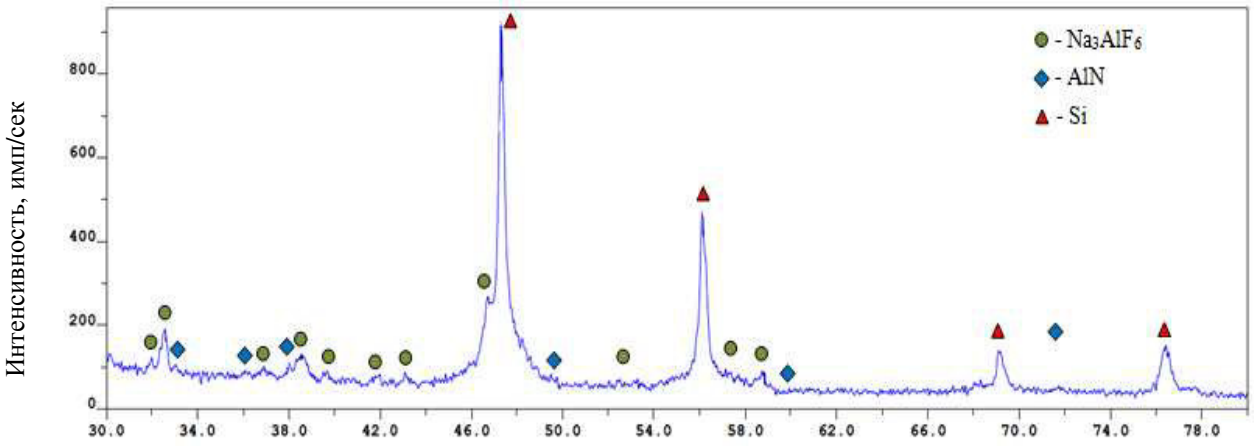
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»



а)

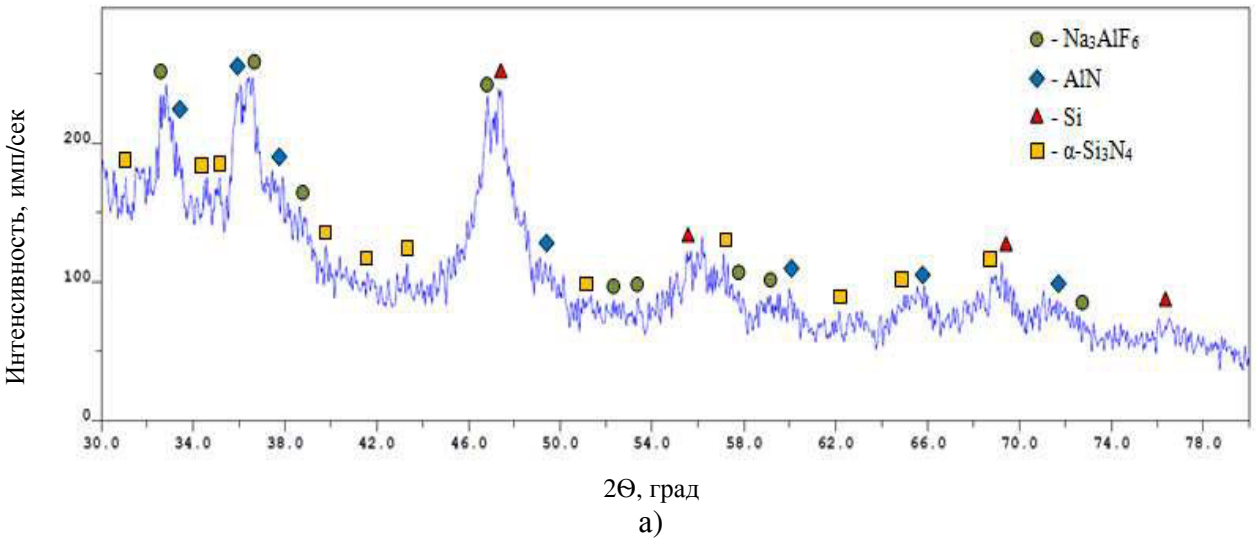


б)

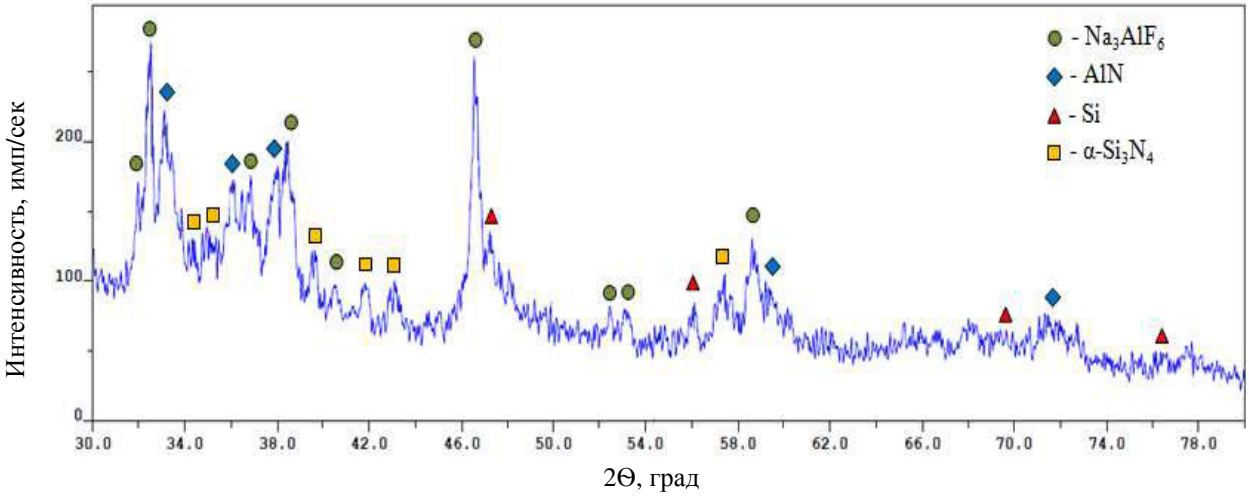


в)

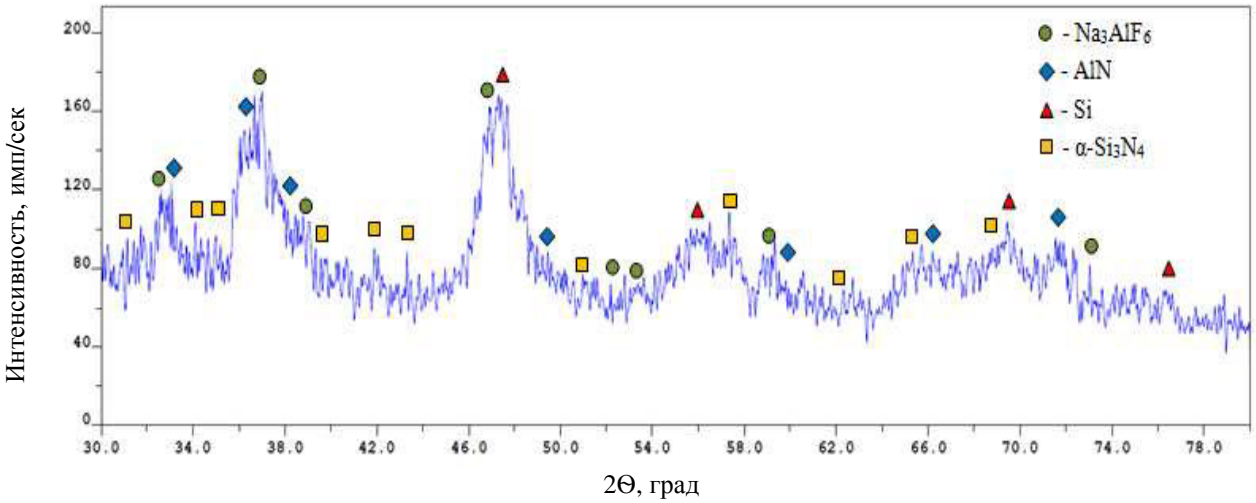
Рисунок П.85.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; б) «3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3»; в) «AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



а)

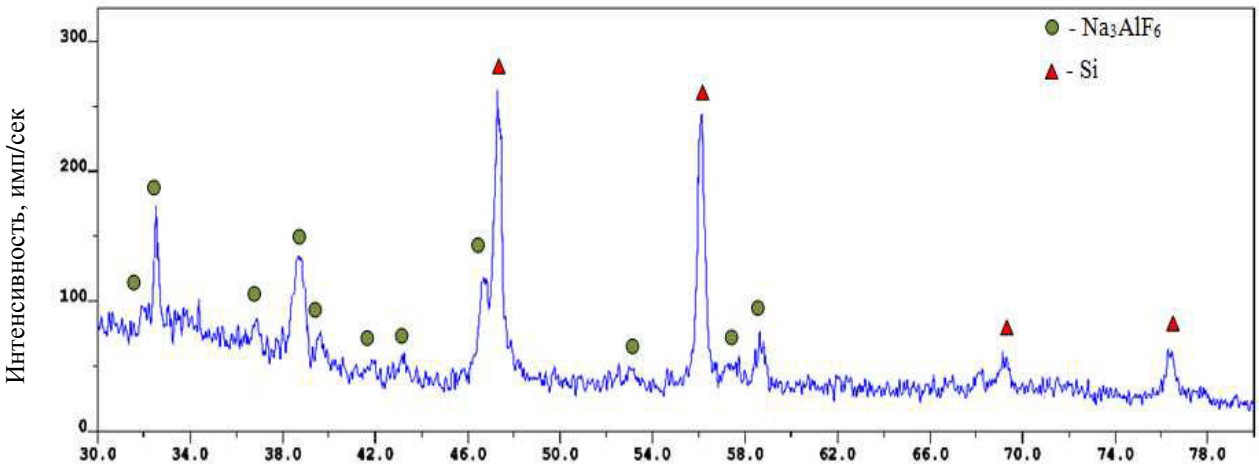


б)

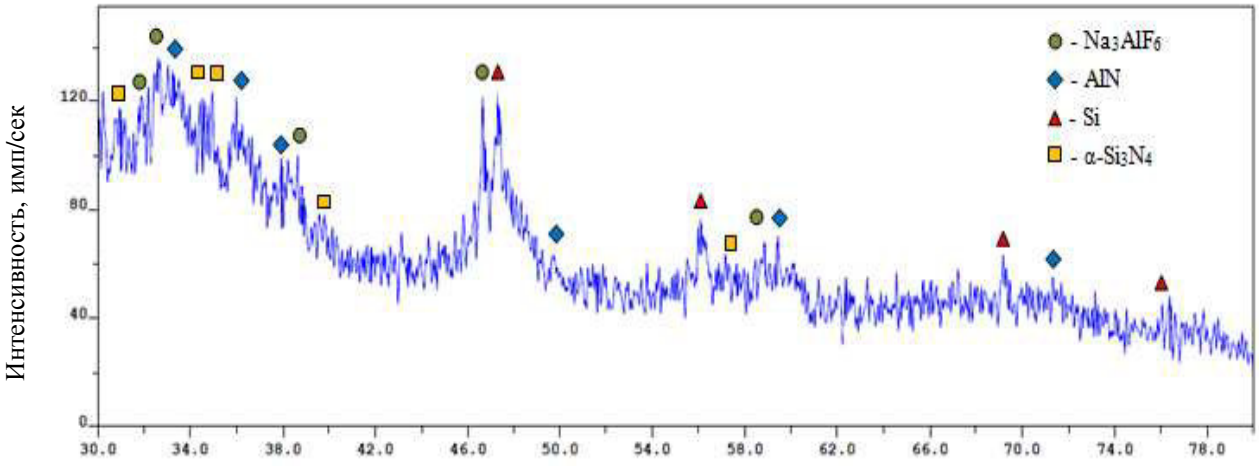


в)

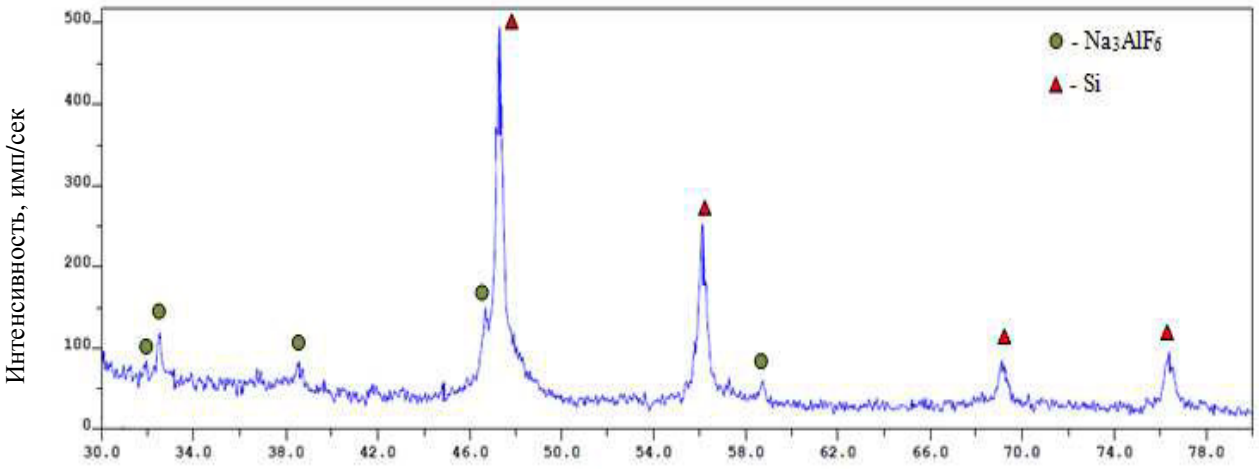
Рисунок П.85.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; б) «3AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»;
в) «AlF_3+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»



а)

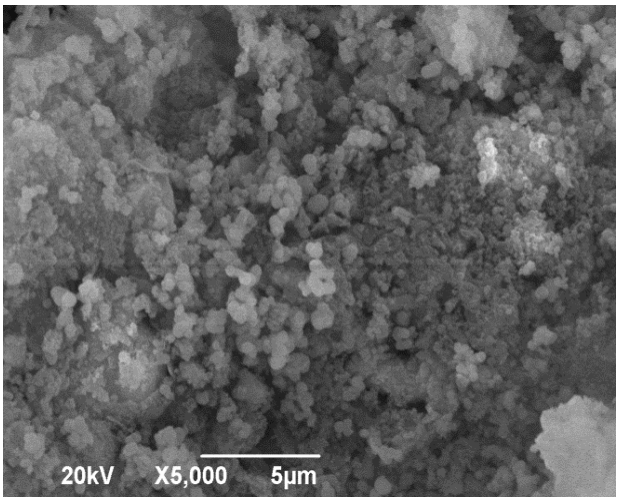


б)

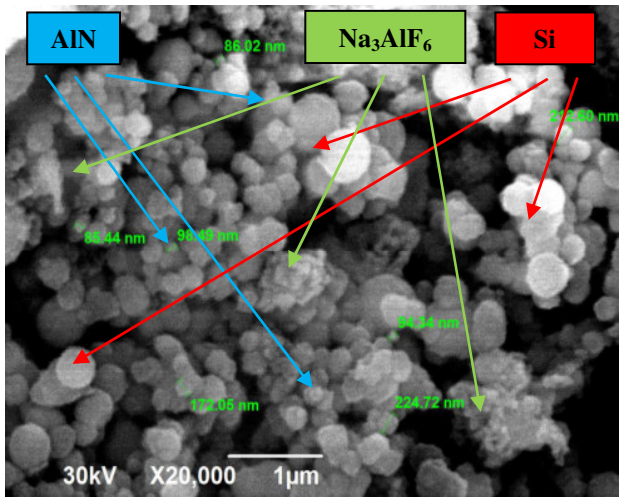


в)

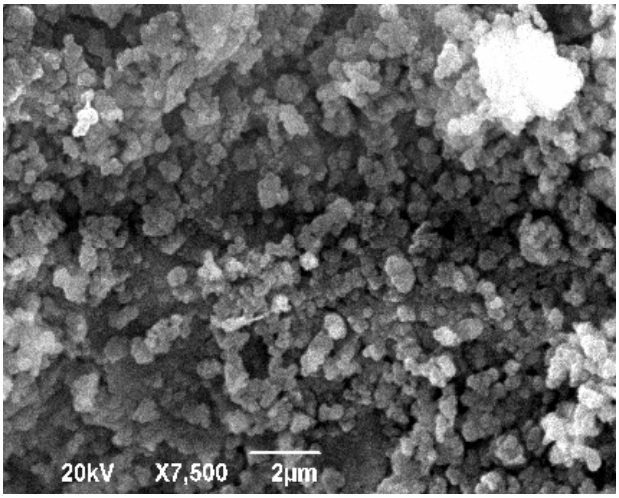
Рисунок П.85.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



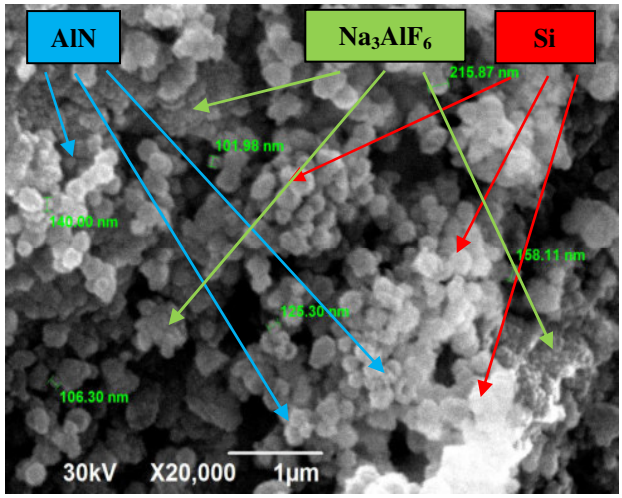
а)



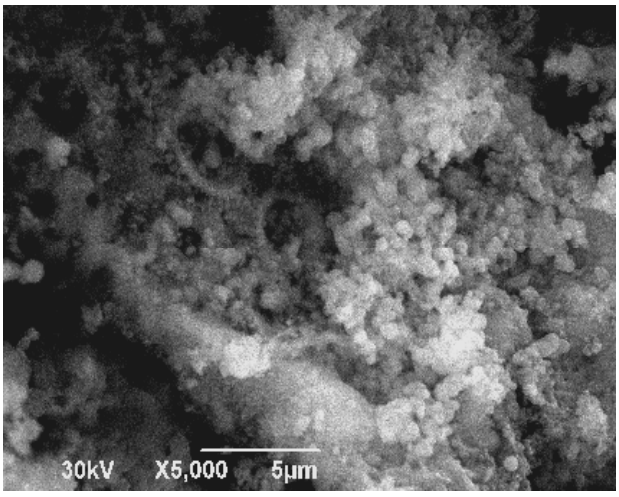
б)



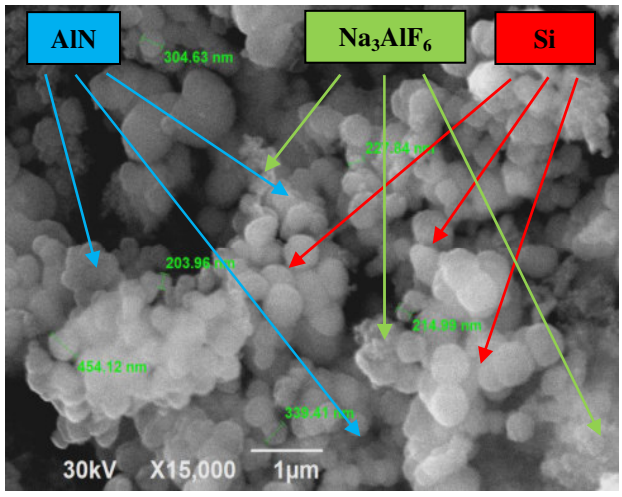
в)



г)

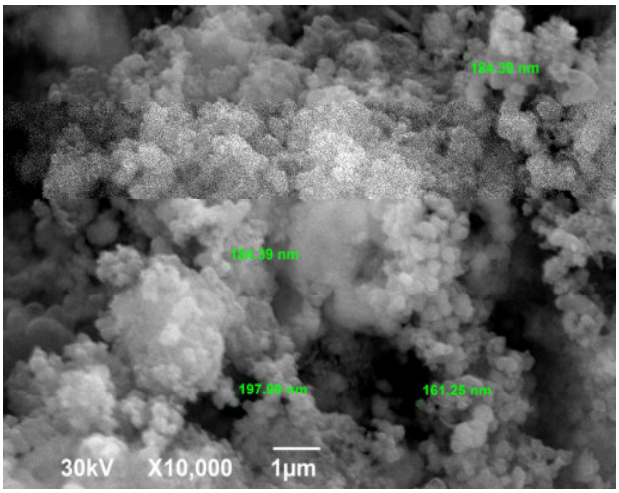


д)

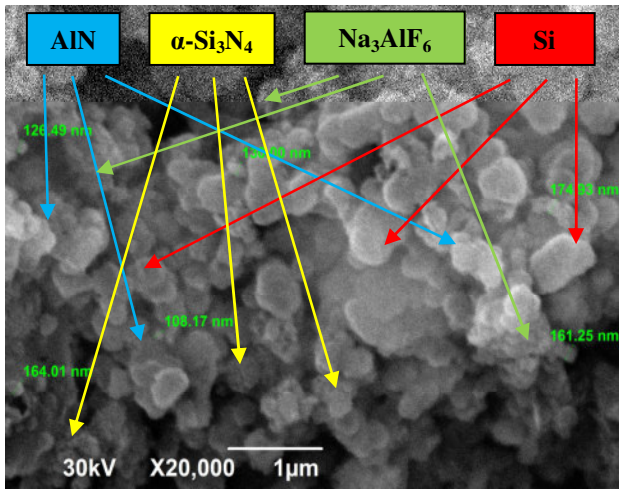


е)

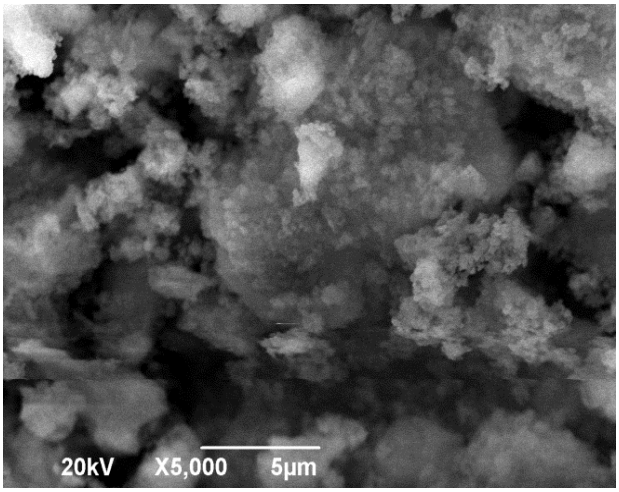
Рисунок П.85.4. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+3Na_2SiF_6+21NaN_3»; д) и е) «AlF_3+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



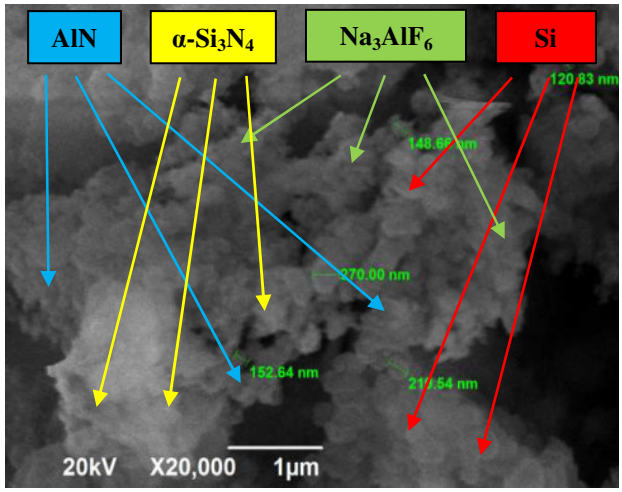
а)



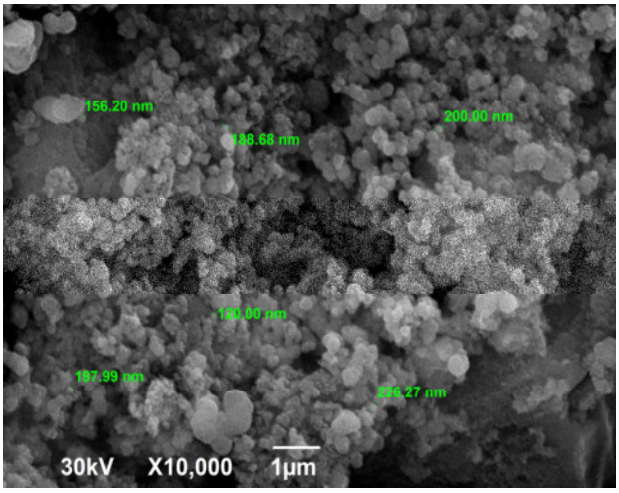
б)



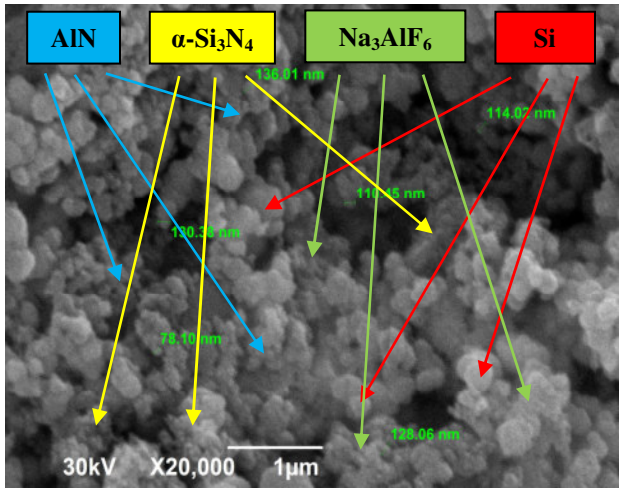
в)



г)

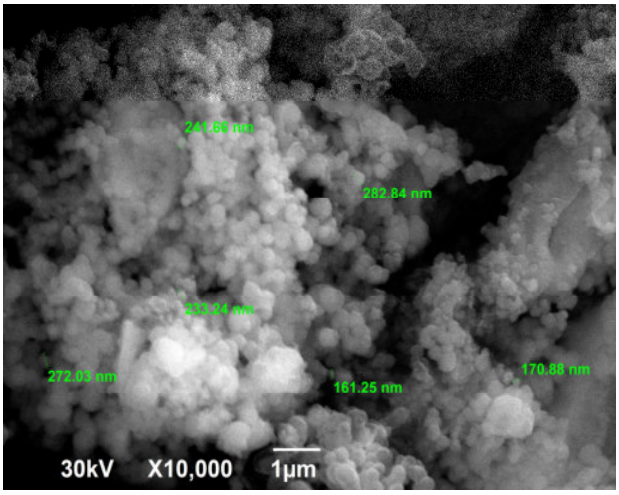


д)

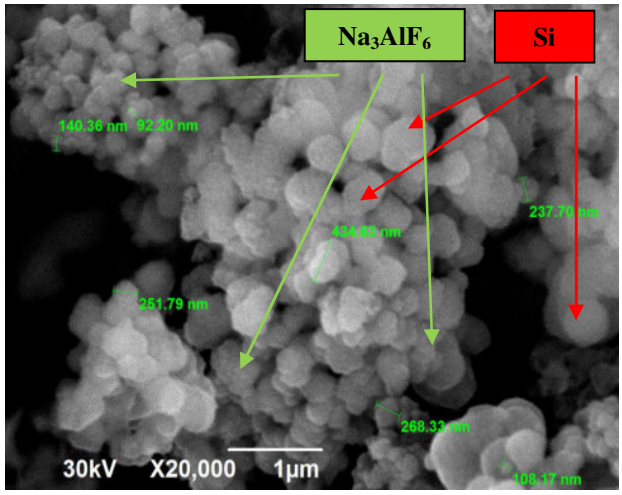


е)

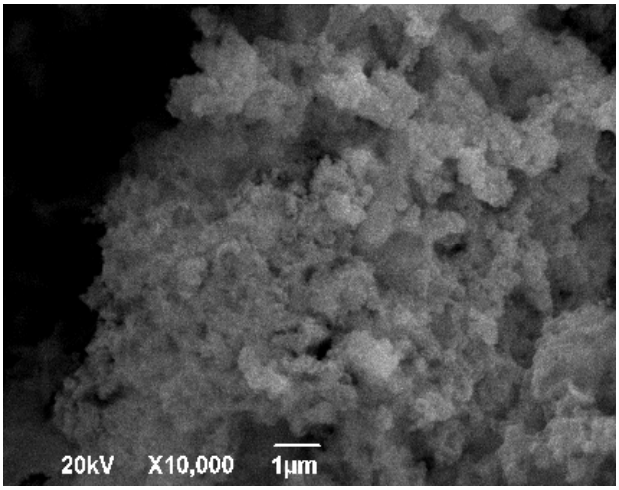
Рисунок П.85.5. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»; д) и е) «AlF_3+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»



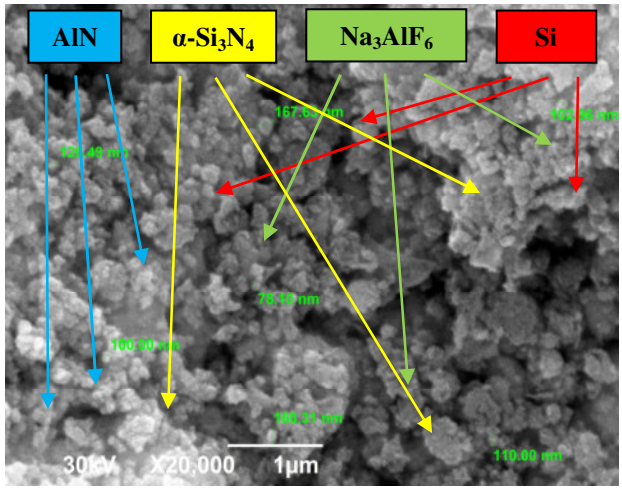
а)



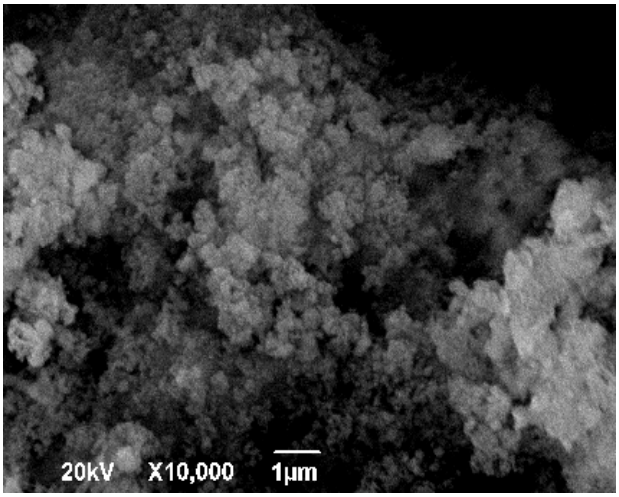
б)



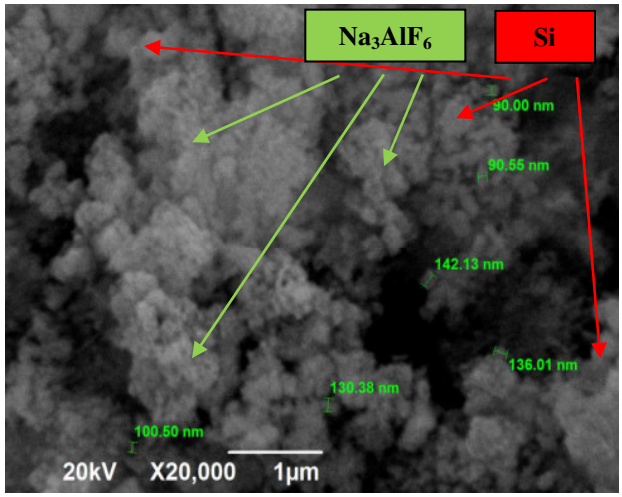
в)



г)



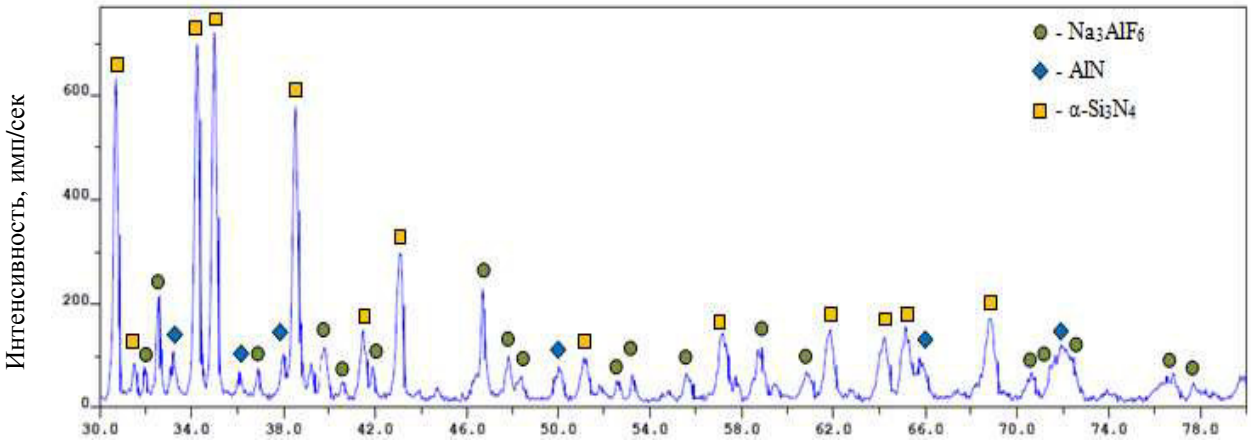
д)



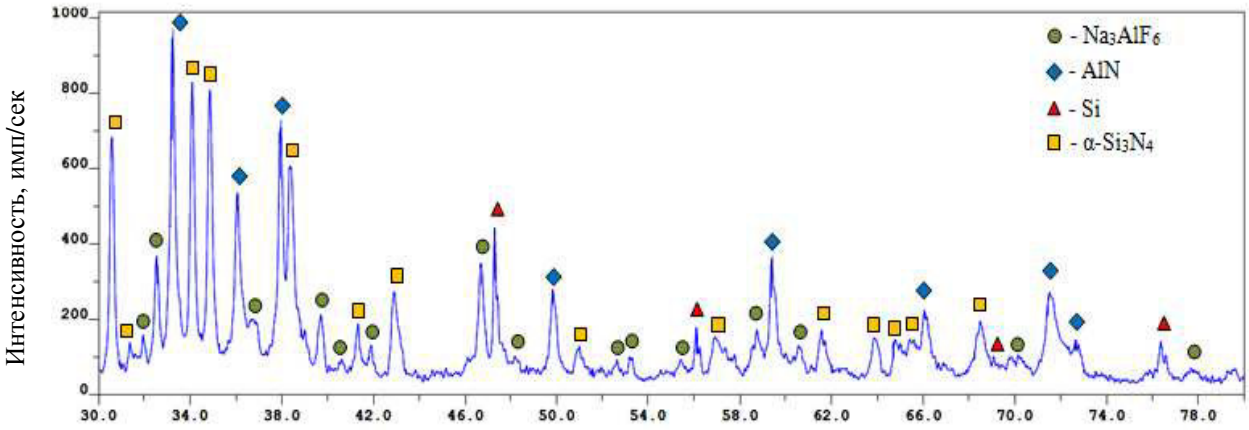
е)

Рисунок П.85.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+3Na_2SiF_6+21NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+9Na_2SiF_6+39NaN_3»

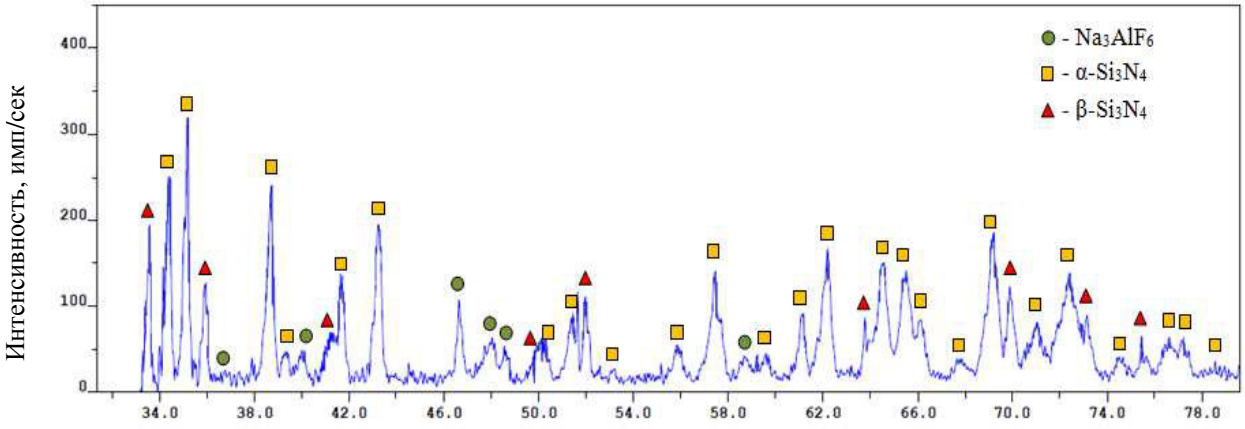
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – КРЕМНИЙ – АЗИД НАТРИЯ» И «АЛЮМИНИЙ - ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»



а)

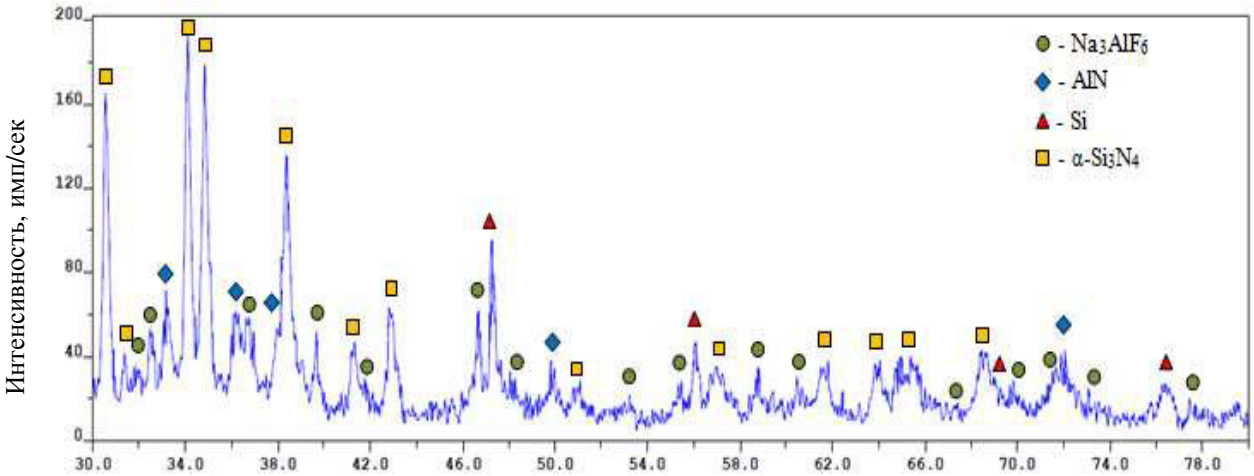


б)

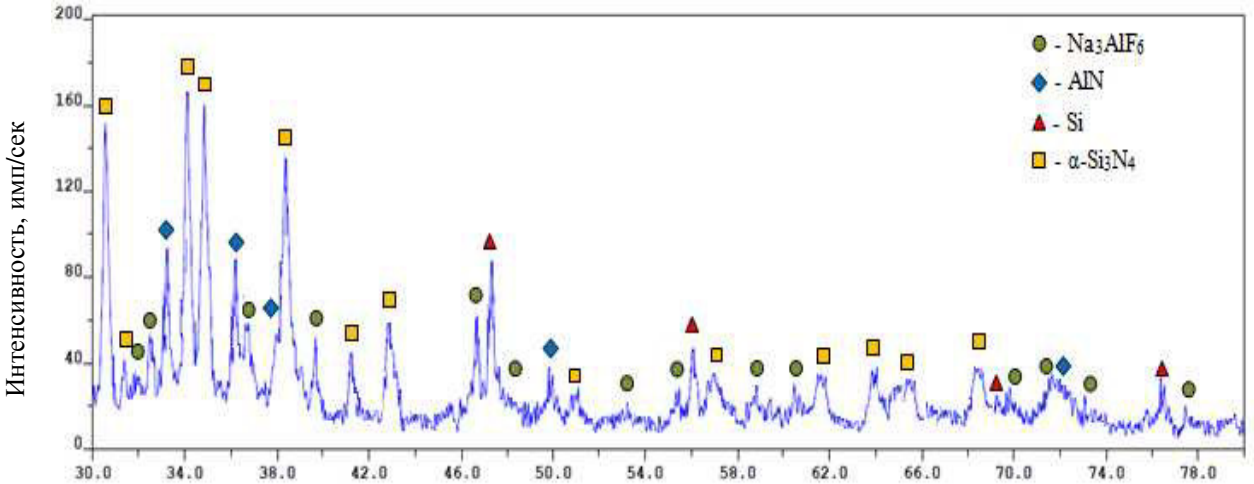


в)

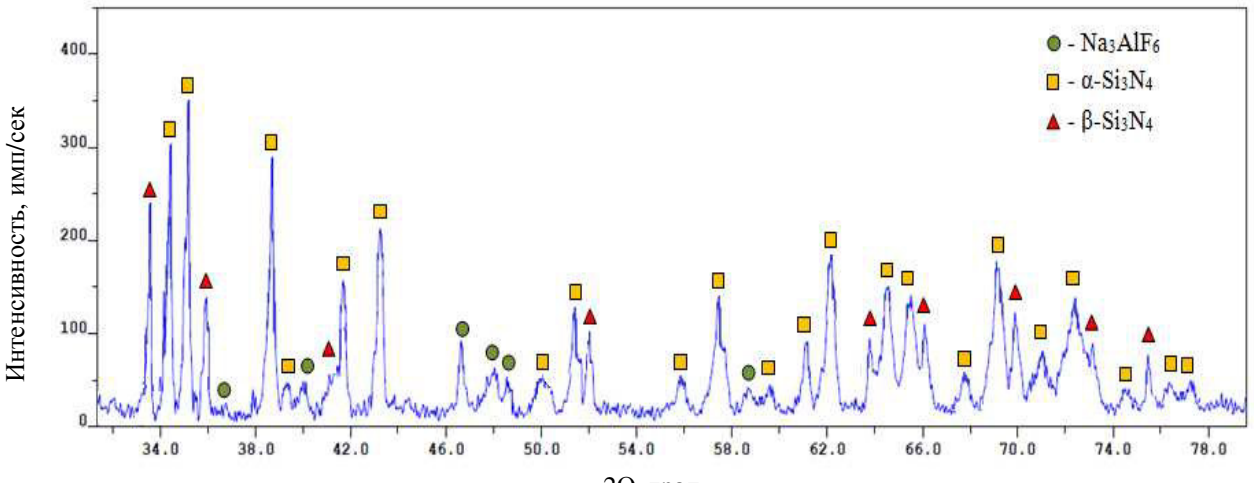
Рисунок П.86.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «AlF_3+3Si+3NaN_3»; б) «3AlF_3+3Si+9NaN_3»; в) «AlF_3+9Si+3NaN_3»



а)

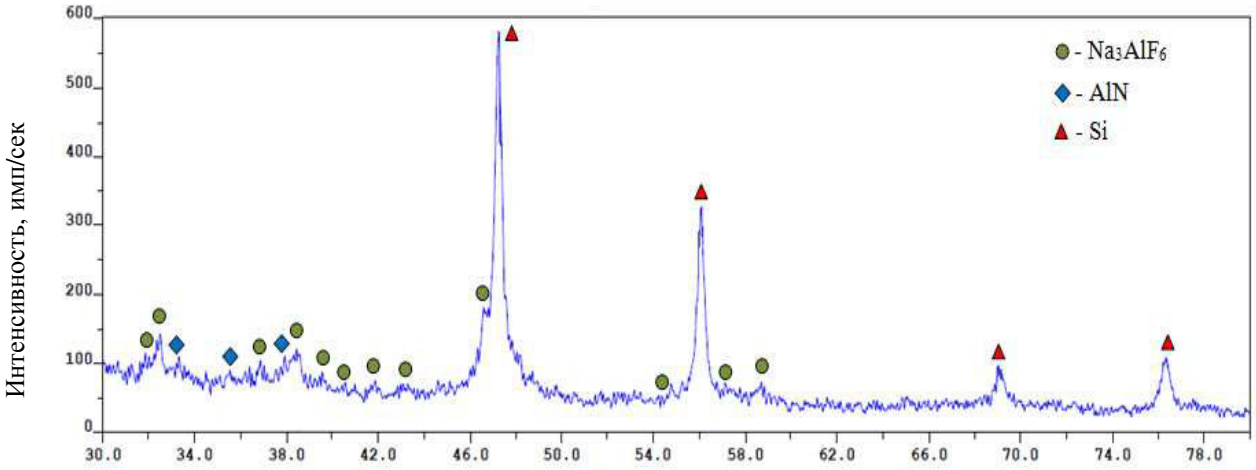


б)

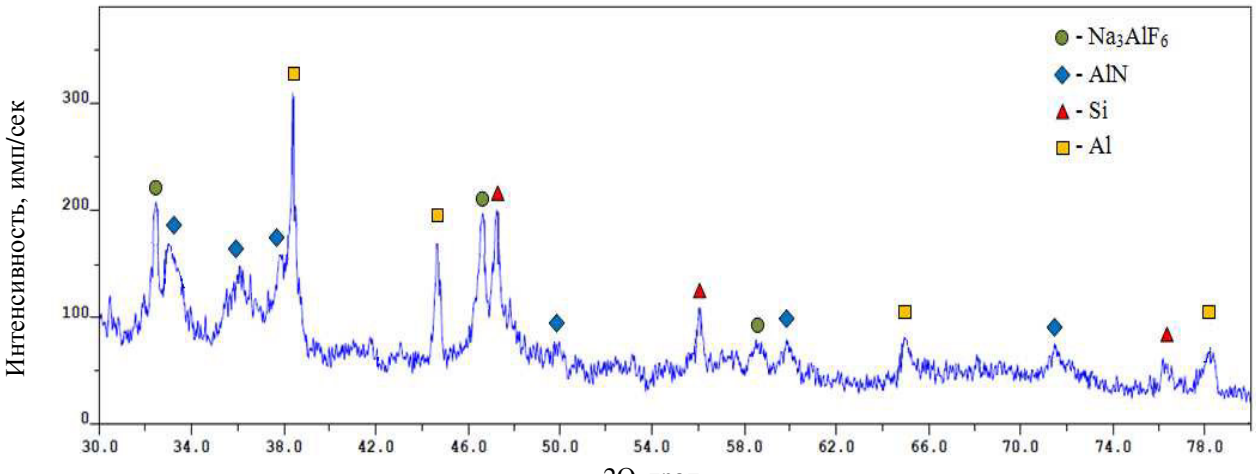


в)

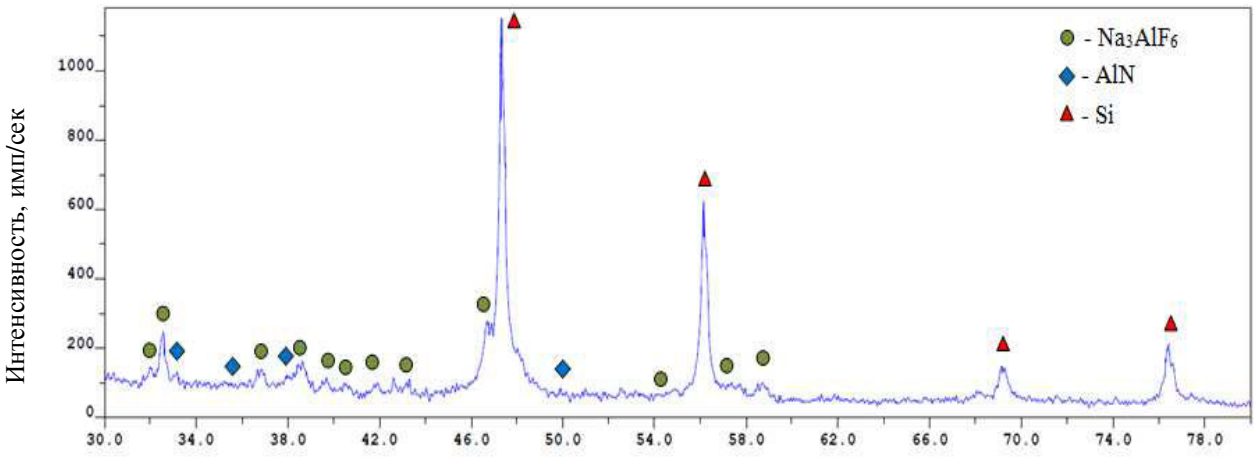
Рисунок П.86.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3»



а)

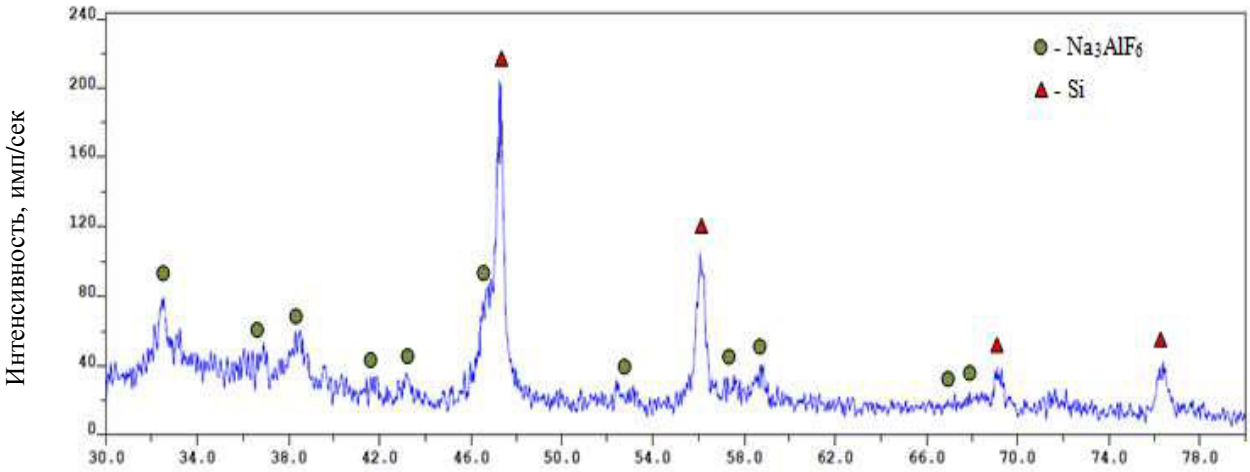


б)

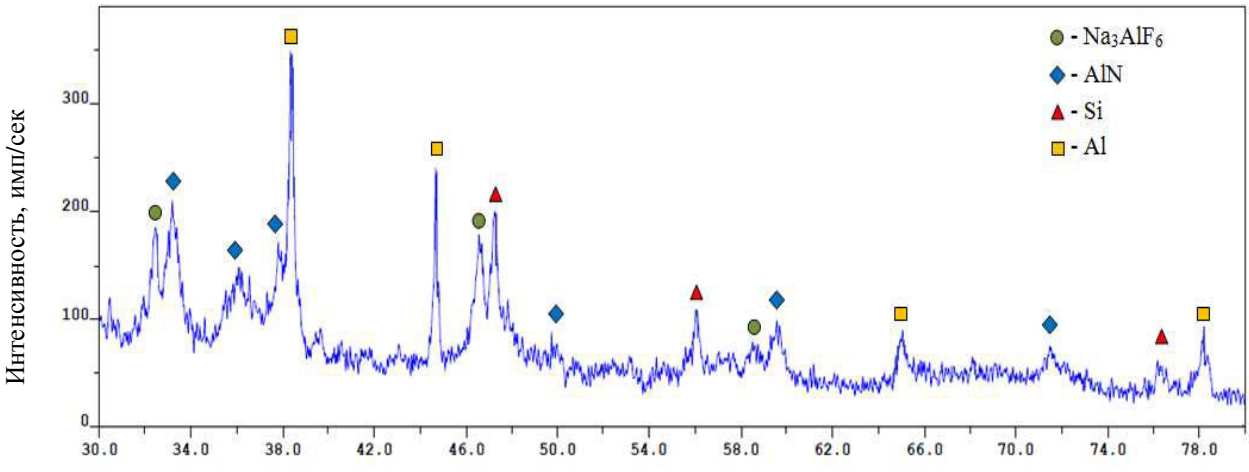


в)

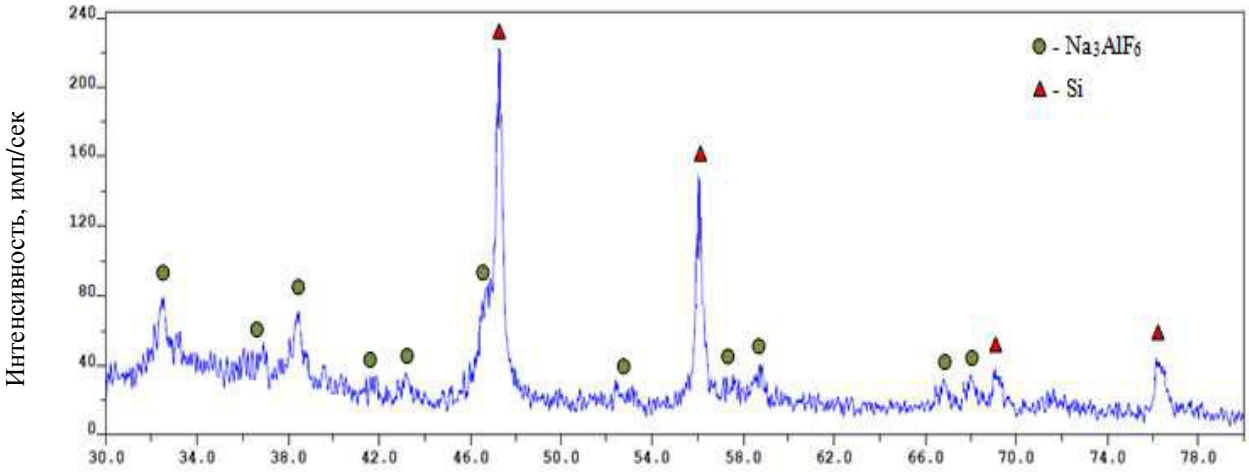
Рисунок П.86.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; б) «3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3»;
в) «Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3»



а)

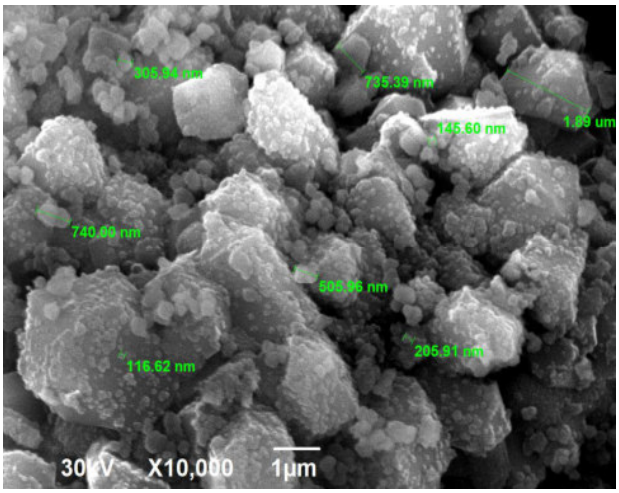


б)

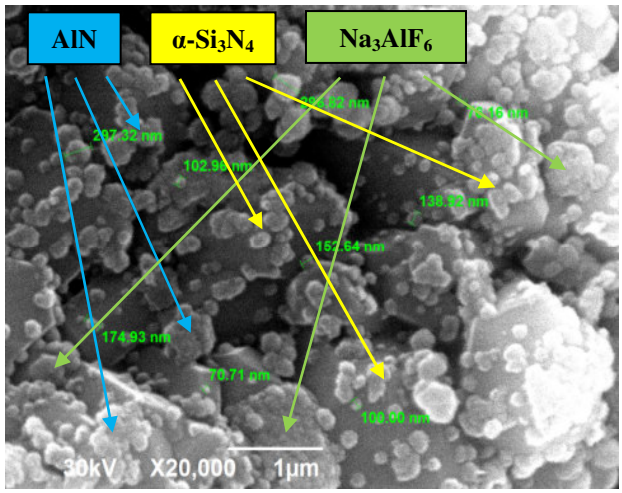


в)

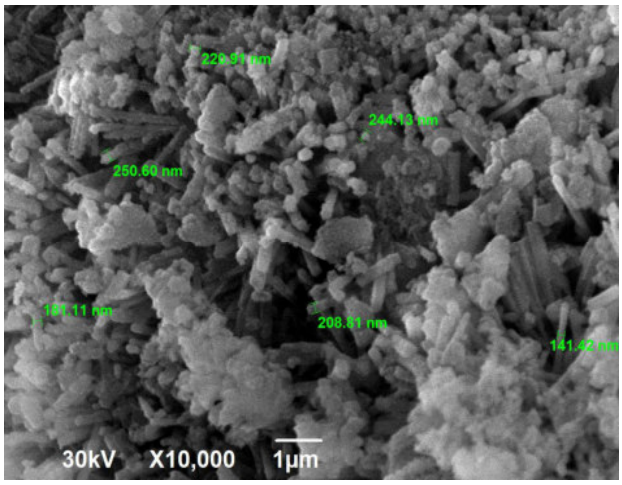
Рисунок П.86.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; б) «3Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»;
в) «Al+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3»



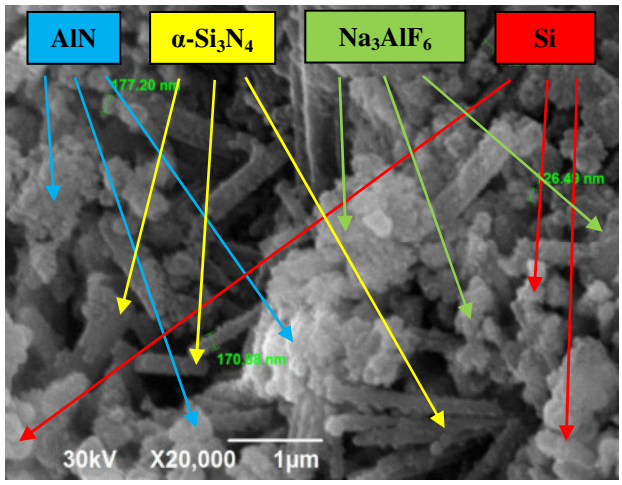
а)



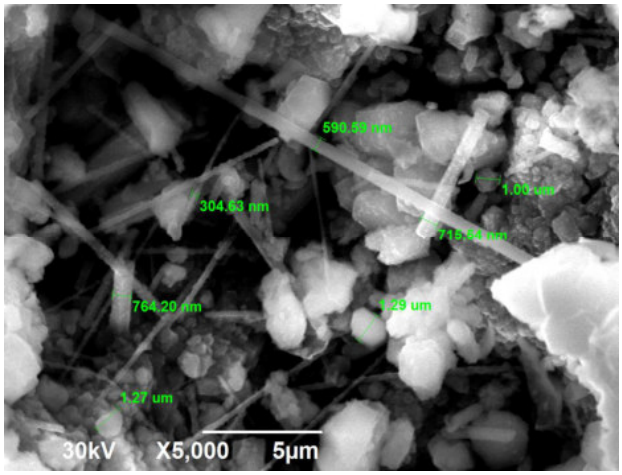
б)



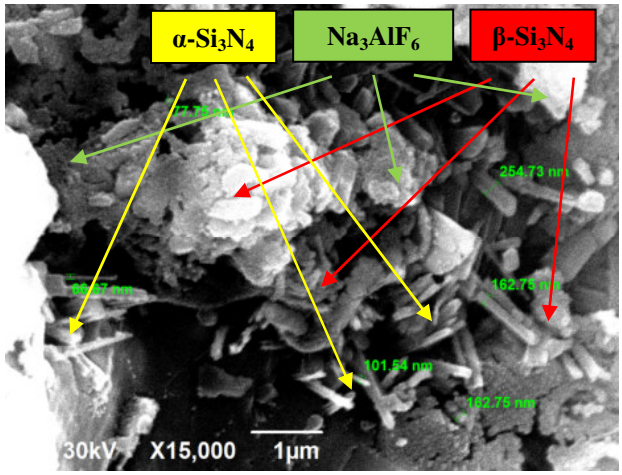
в)



г)

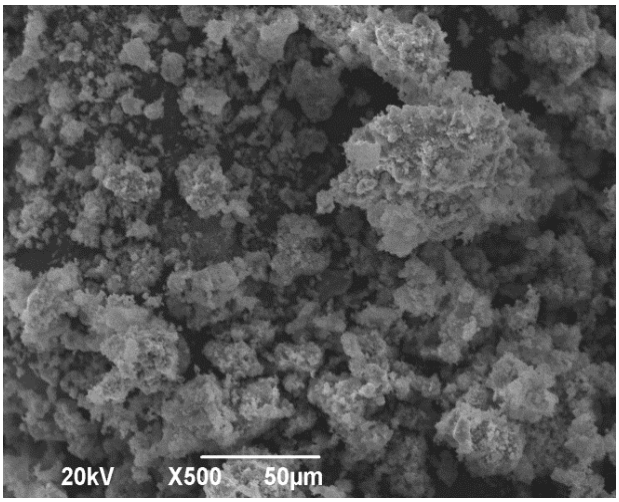


д)

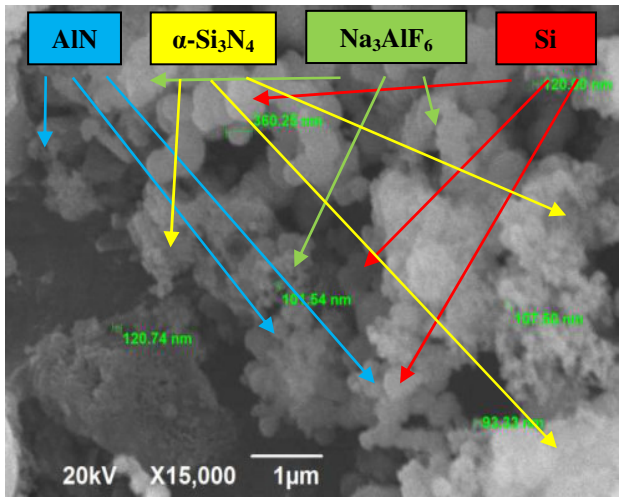


е)

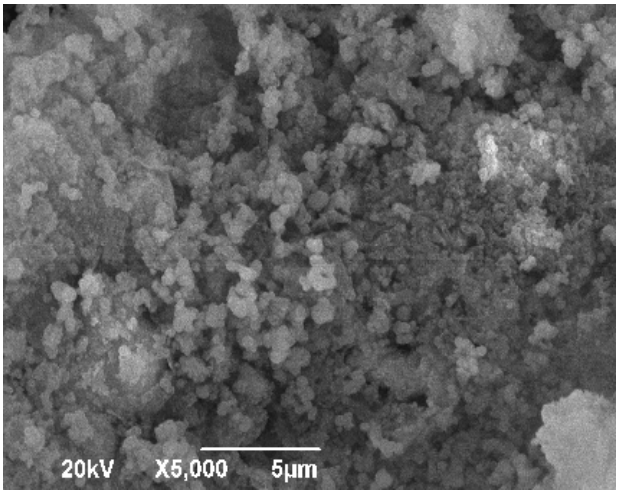
Рисунок П.86.5. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+3Si+3NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+3Si+9NaN_3»; д) и е) «AlF_3+9Si+3NaN_3+2N_2»



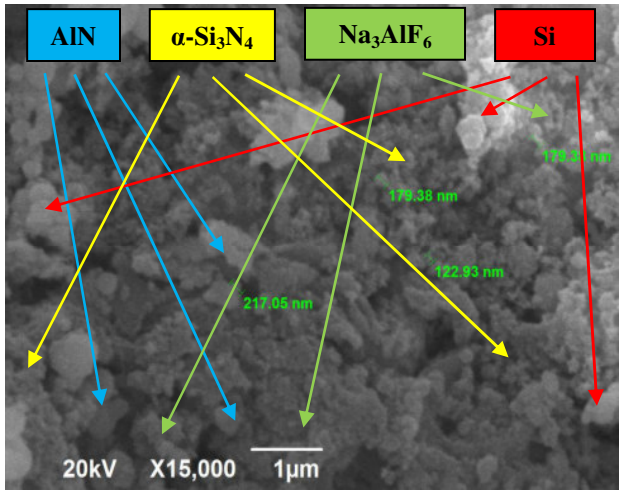
а)



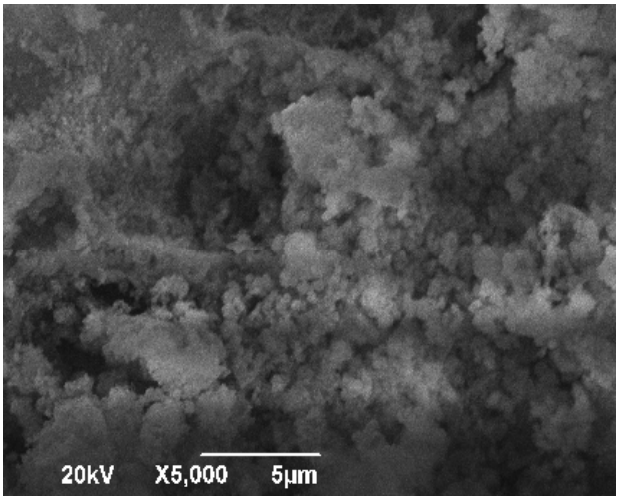
б)



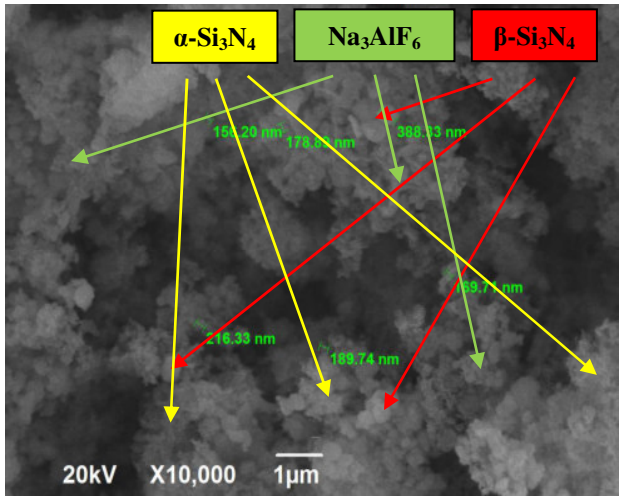
в)



г)

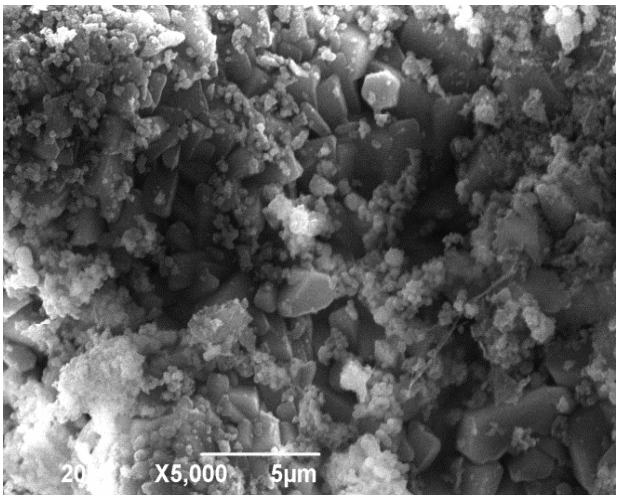


д)

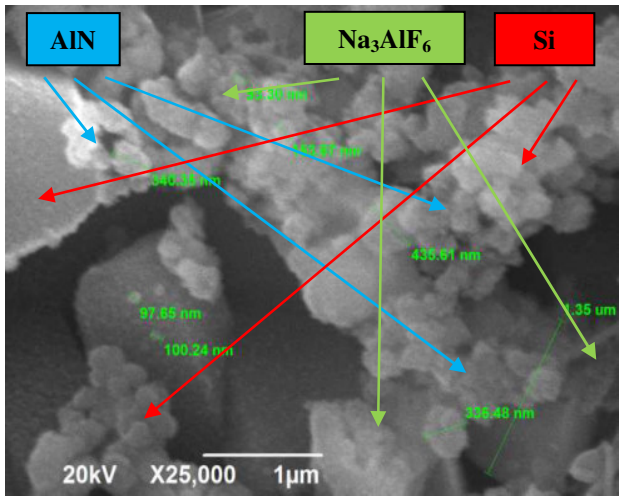


е)

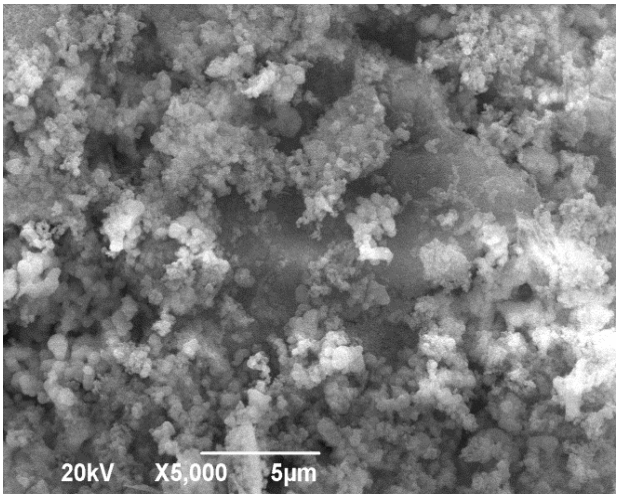
Рисунок П.86.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+3Si+3NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+3Si+9NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+9Si+3NaN_3»



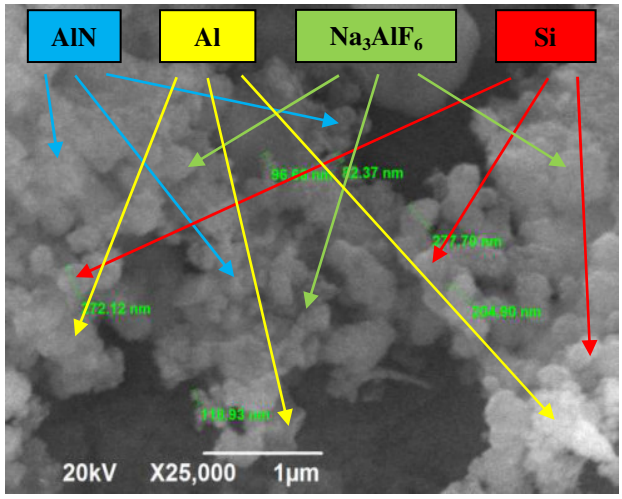
а)



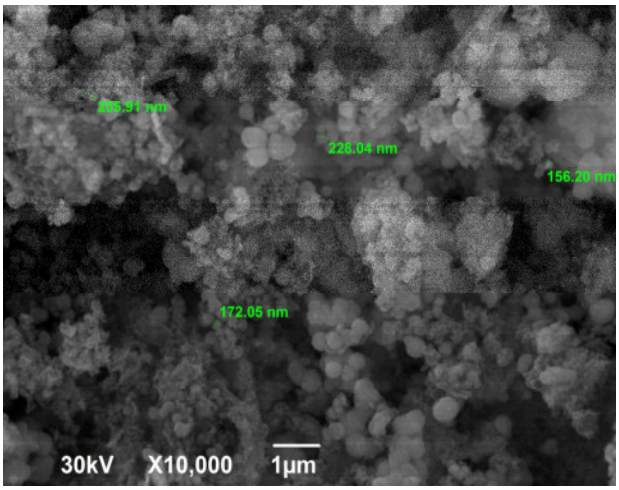
б)



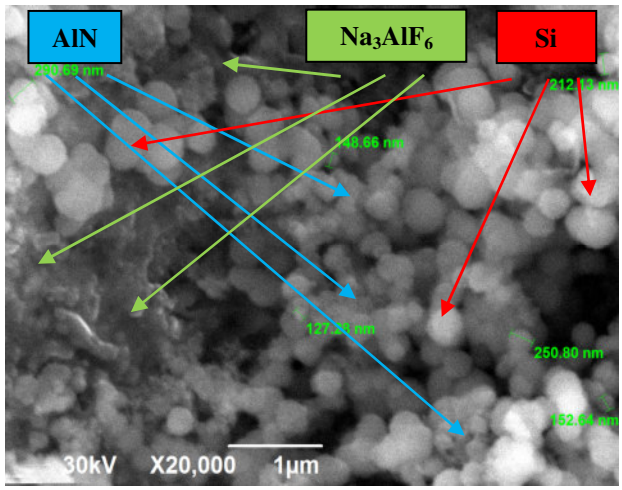
в)



г)

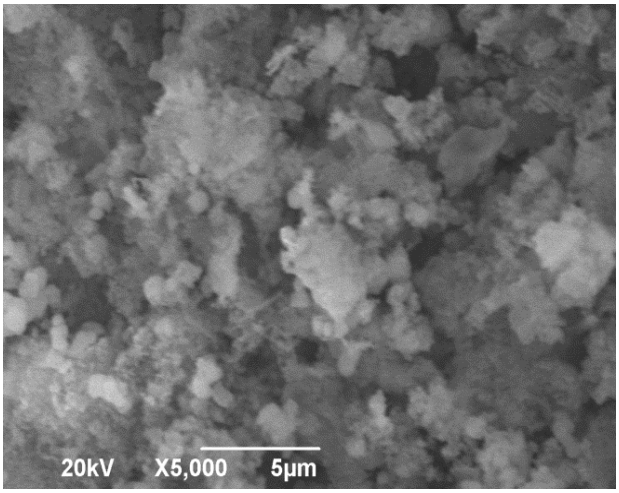


д)

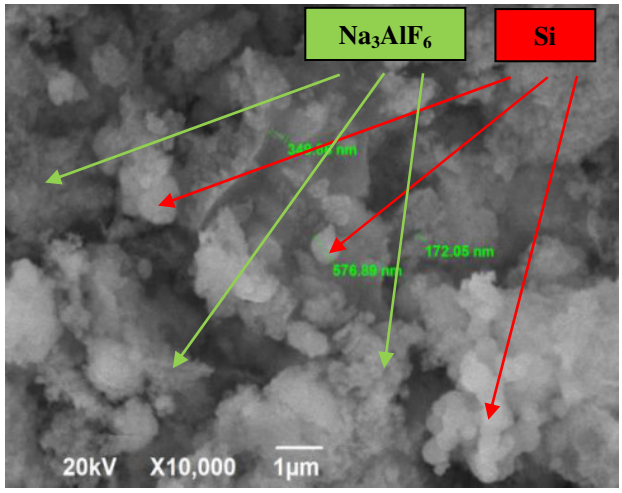


е)

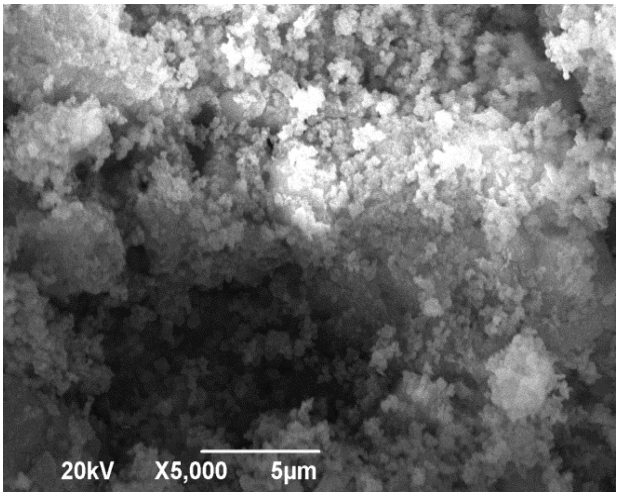
Рисунок П.86.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; в) и г) «3Al+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; д) и е) «Al+9Na_2SiF_6+36NaN_3»



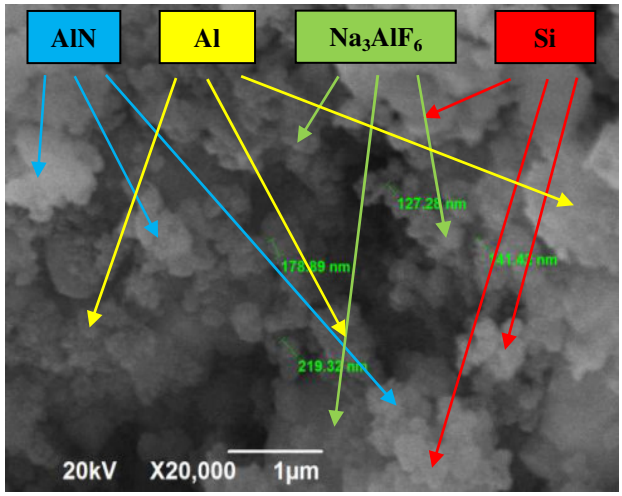
а)



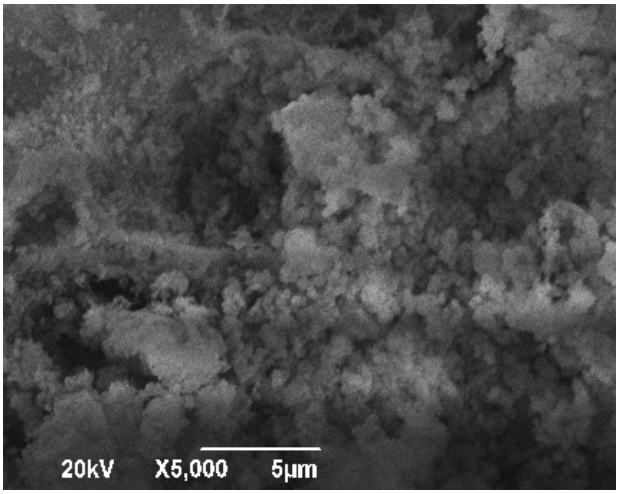
б)



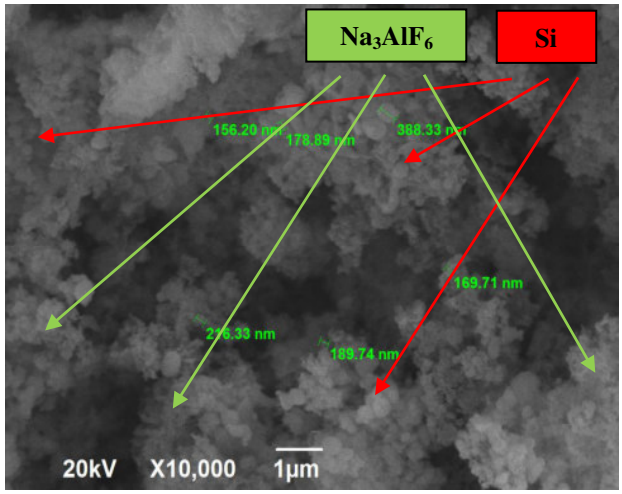
в)



г)



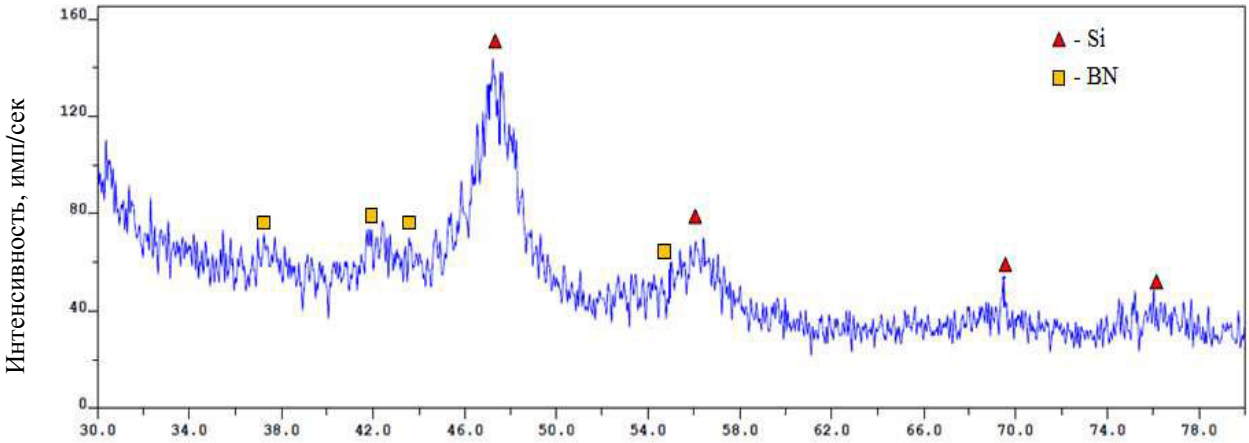
д)



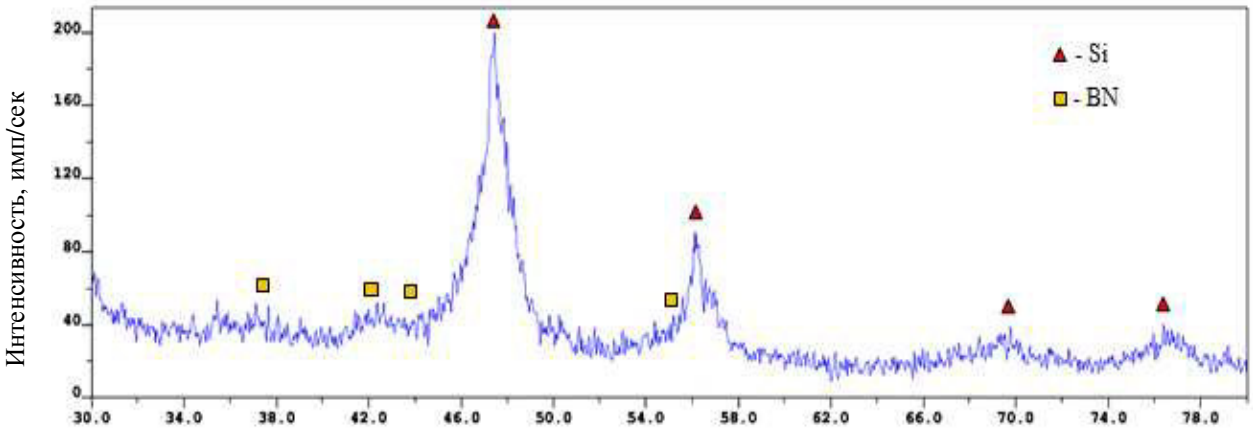
е)

Рисунок П.86.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; в) и г) «3Al+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; д) и е) «Al+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3»

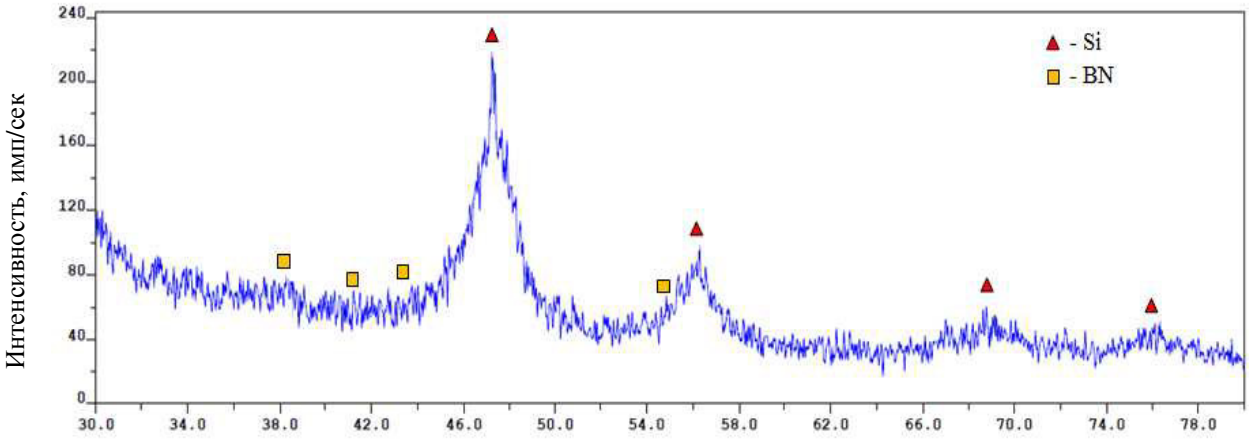
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА – ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЙ – АЗИД НАТРИЯ»



а)

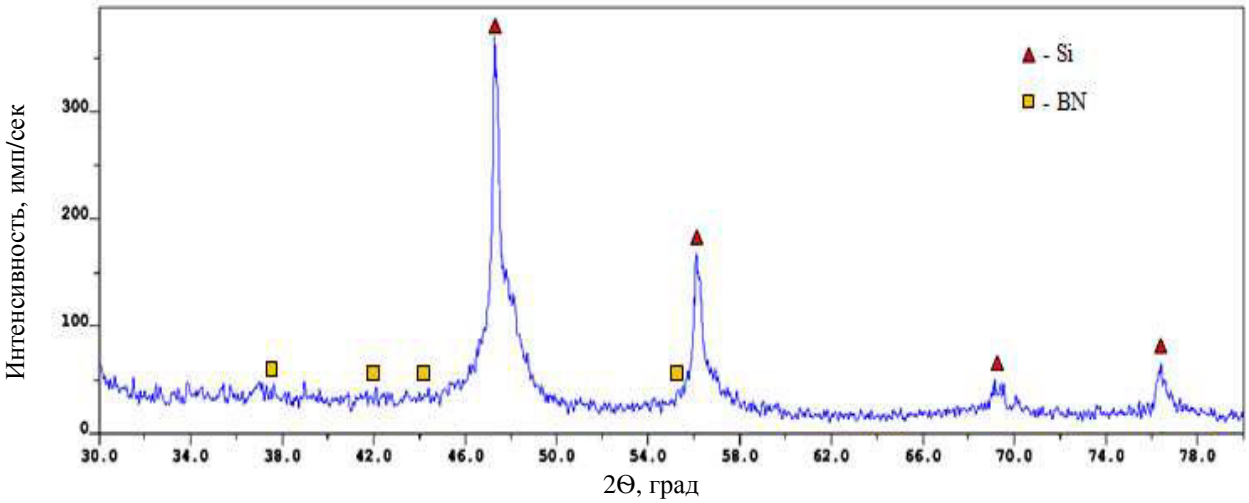


б)

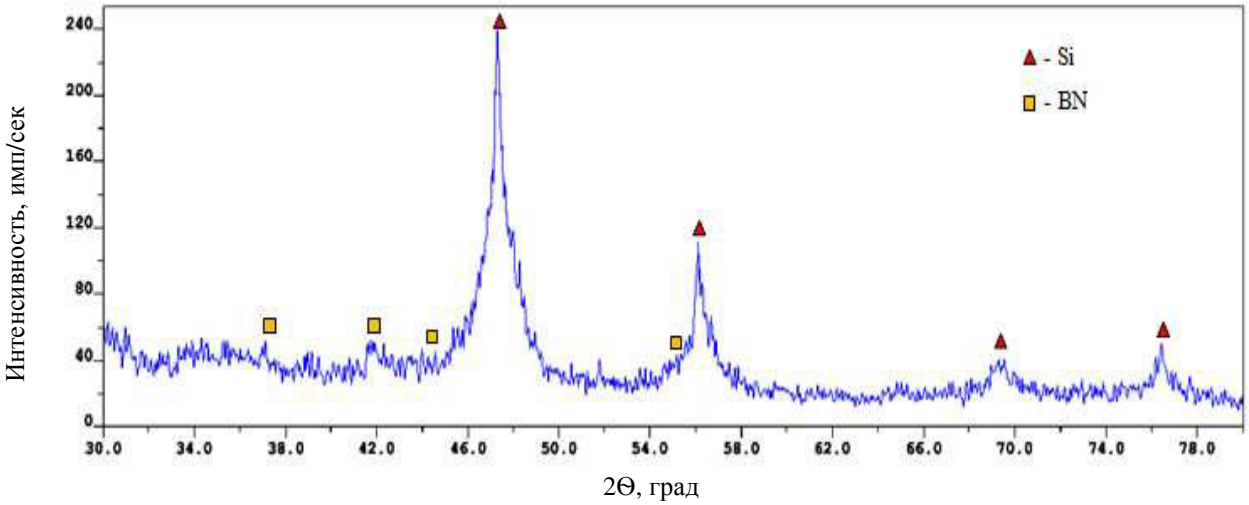


в)

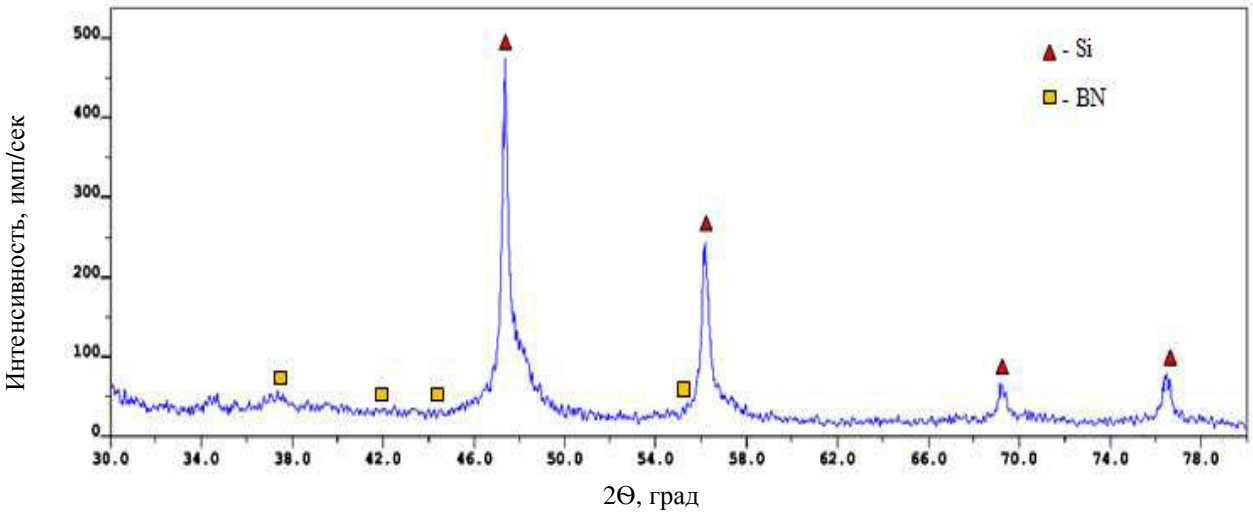
Рисунок П.87.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; б) «3KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»; в) «KBF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»



а)

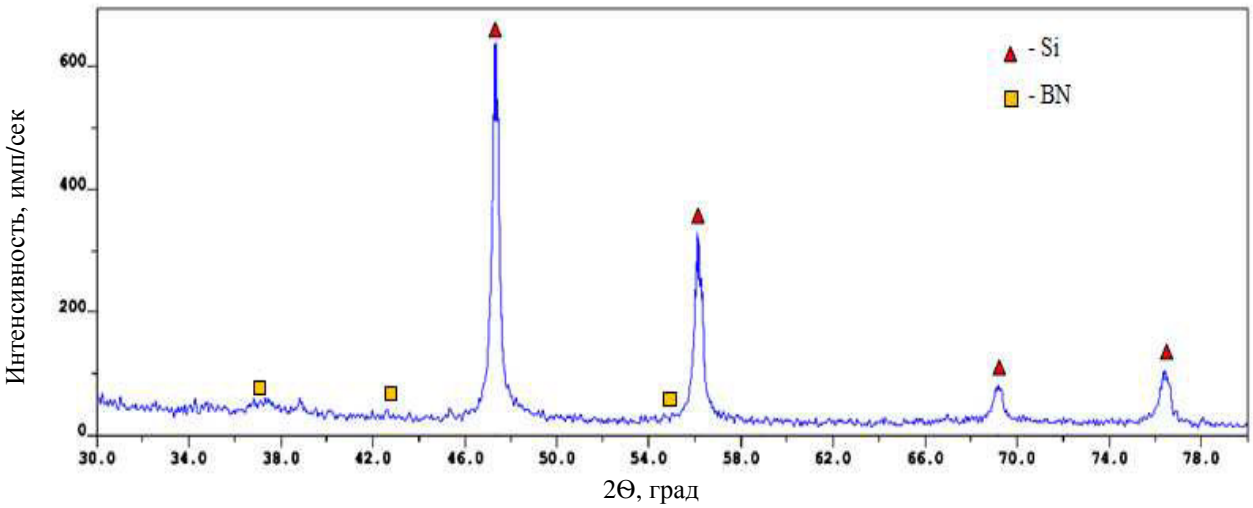


б)

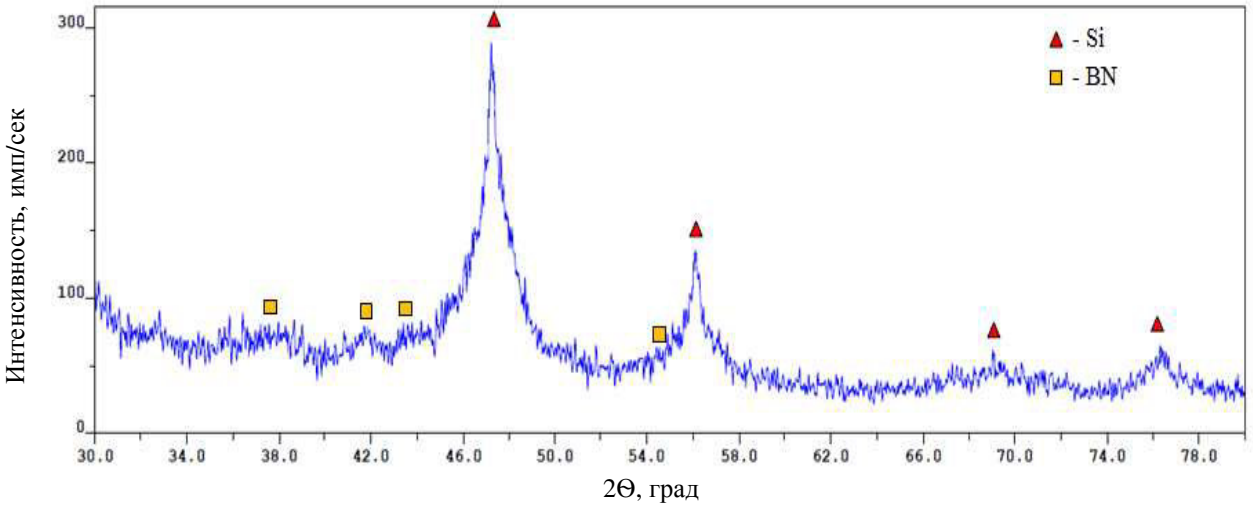


в)

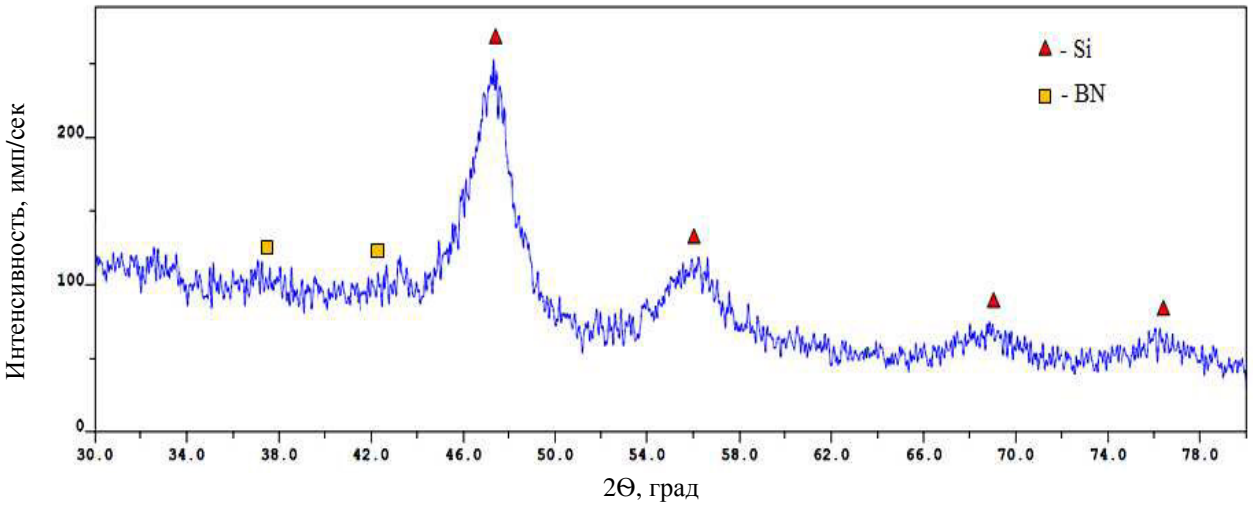
Рисунок П.87.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; б) «3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3»;
в) «KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



а)

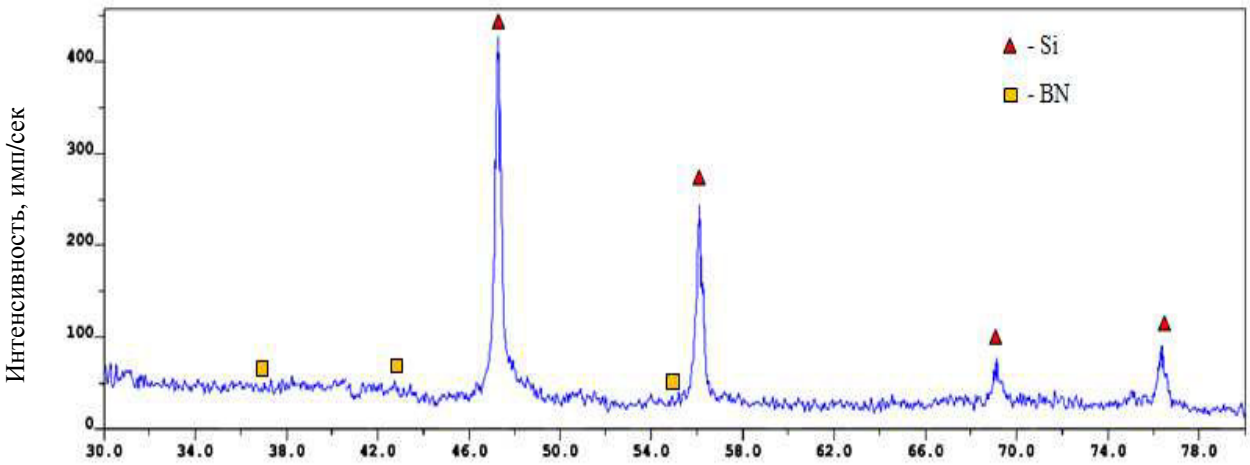


б)

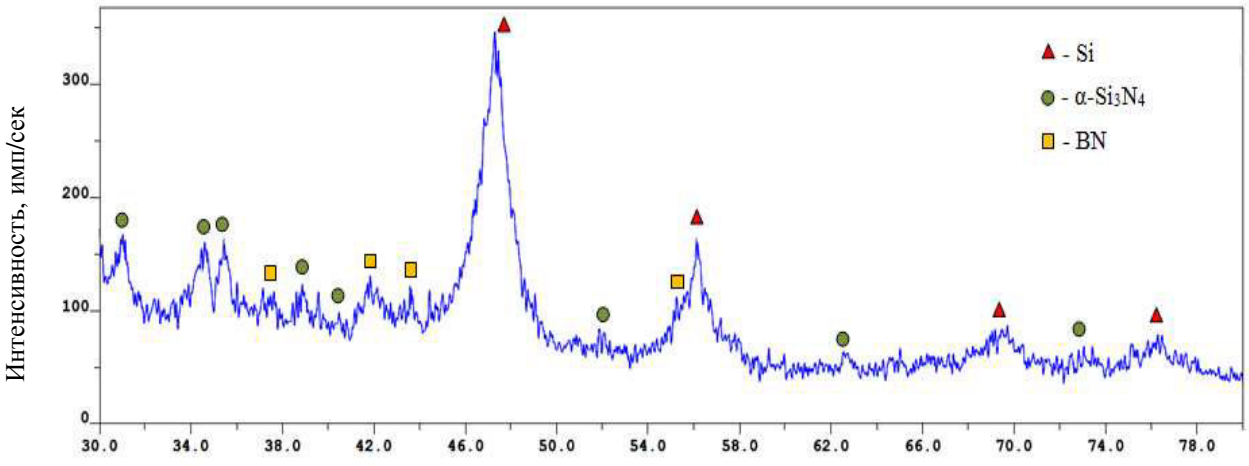


в)

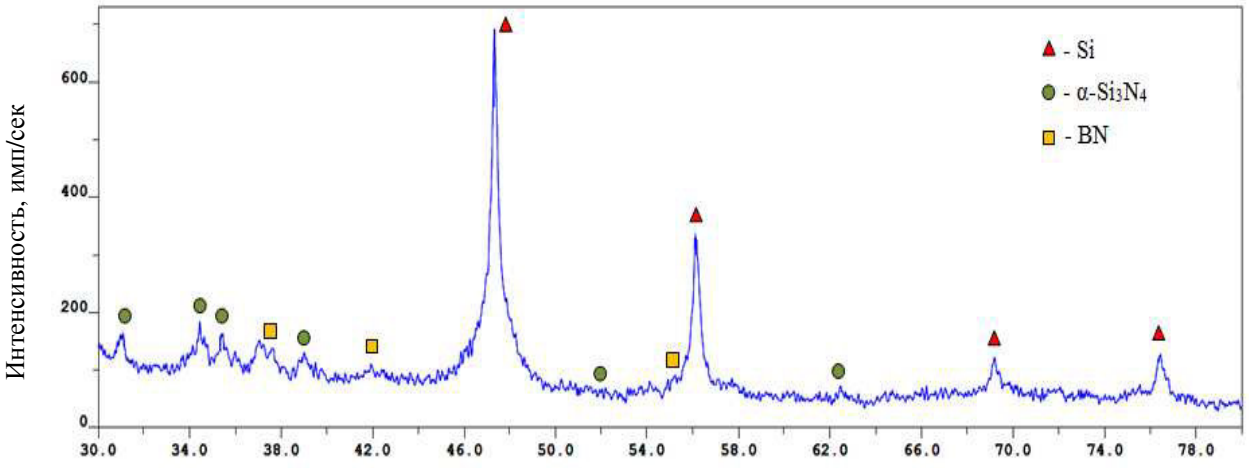
Рисунок П.87.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3»; в) «NH_4BF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+58NaN_3»



а)

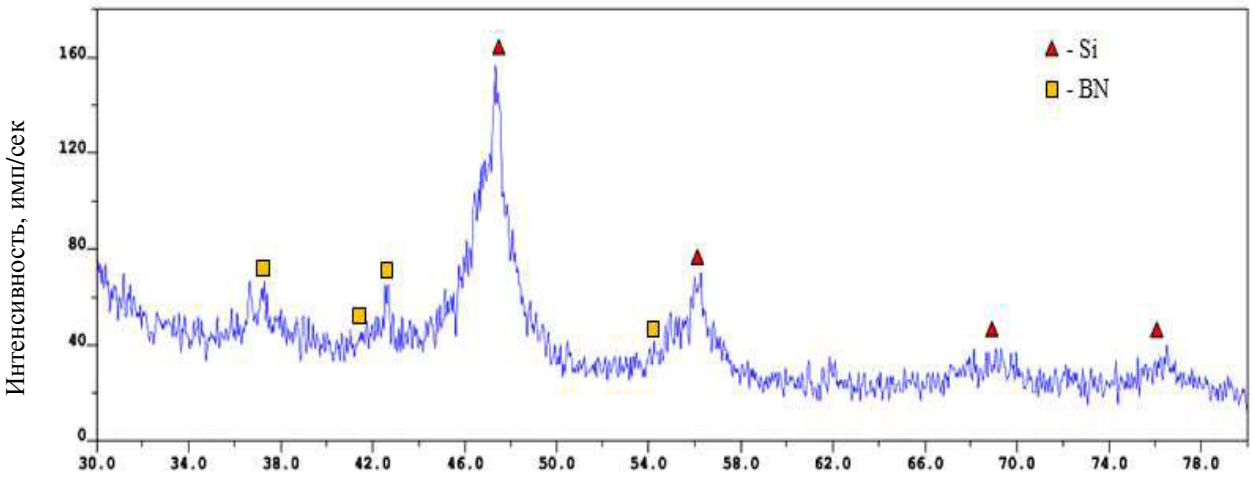


б)

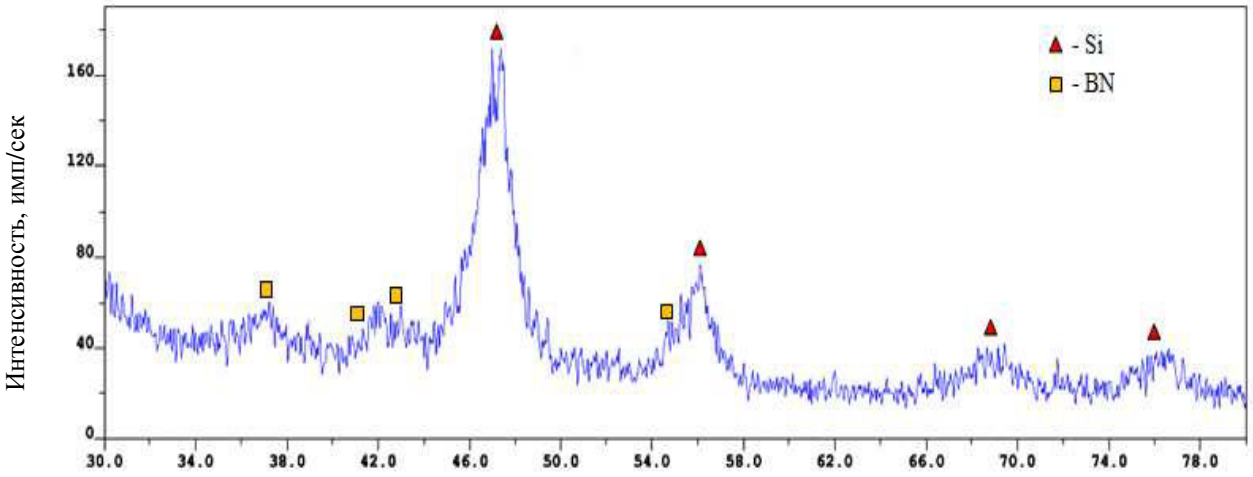


в)

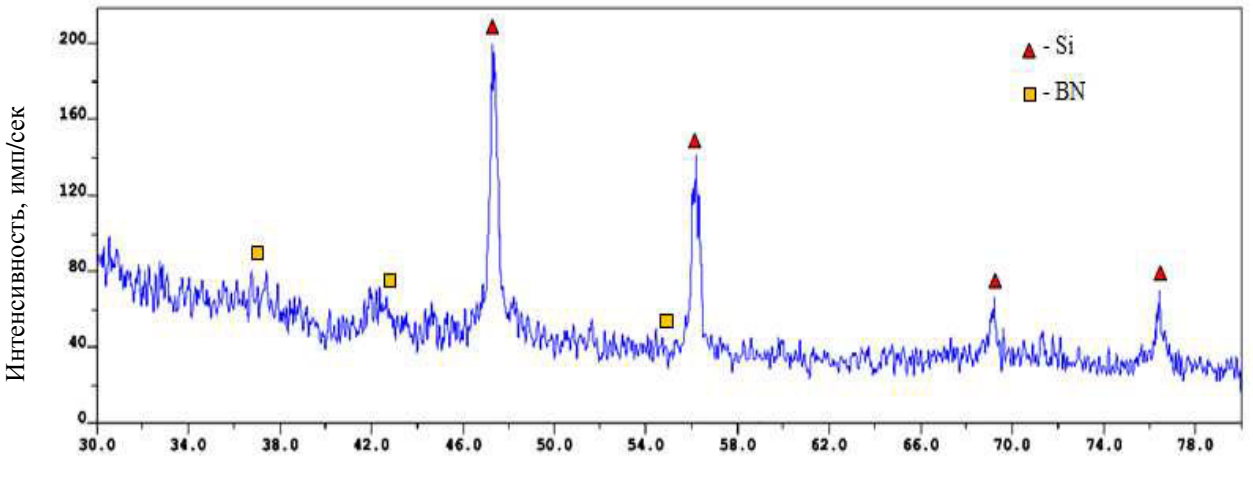
Рисунок П.87.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3»;
в) «NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3»



а)

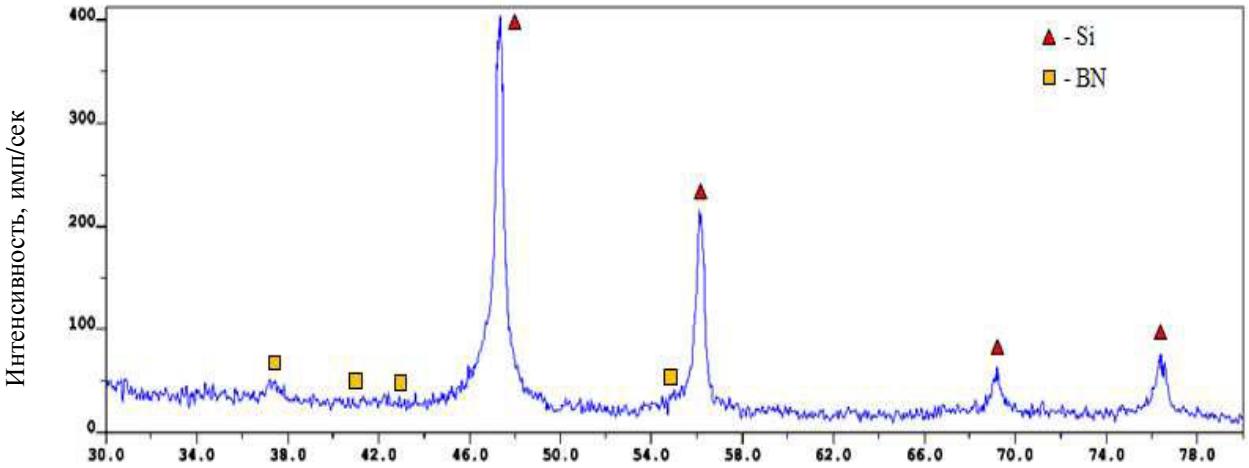


б)

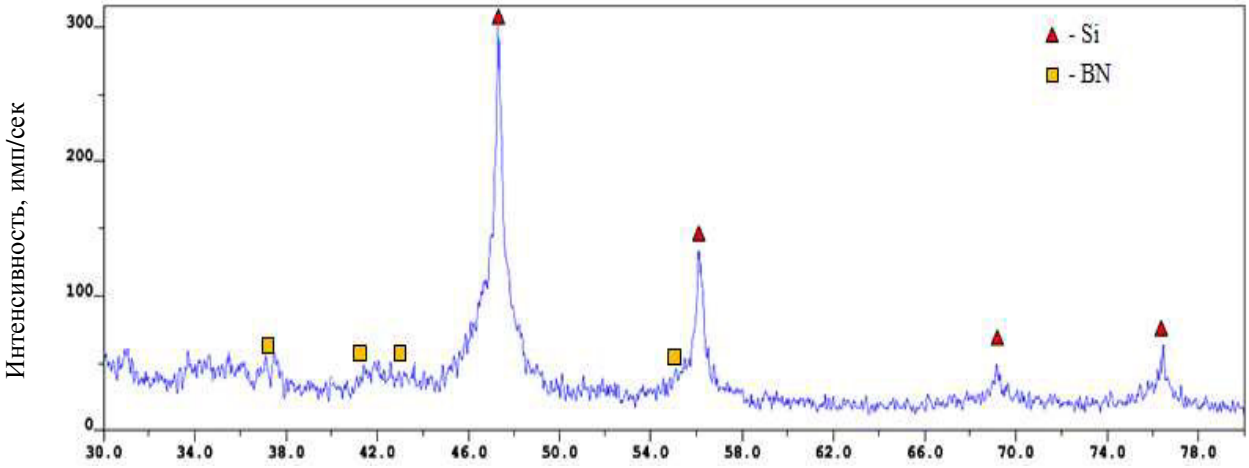


в)

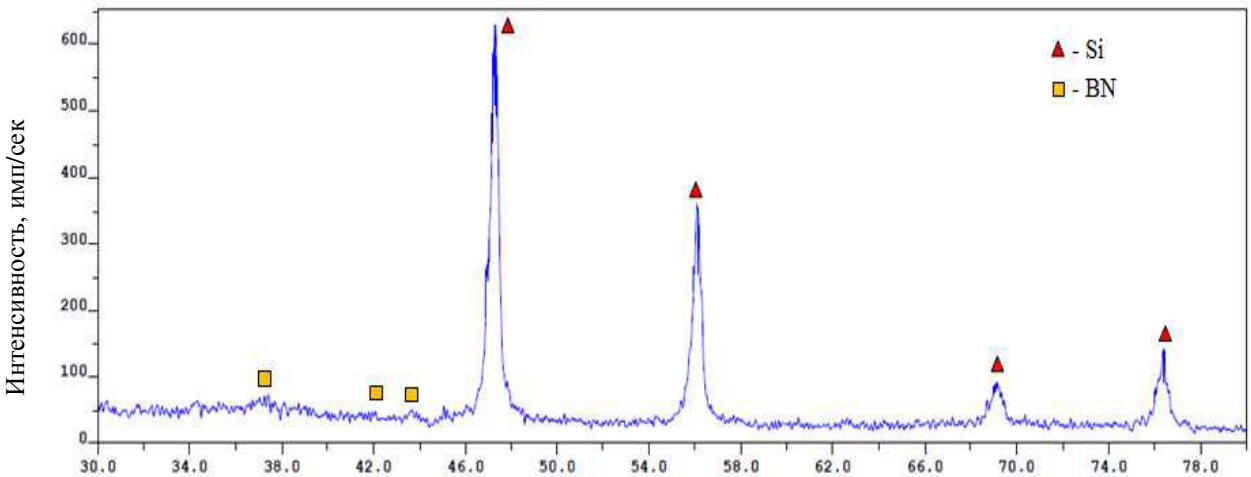
Рисунок П.87.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»; в) «$NaBF_4$+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»



а)

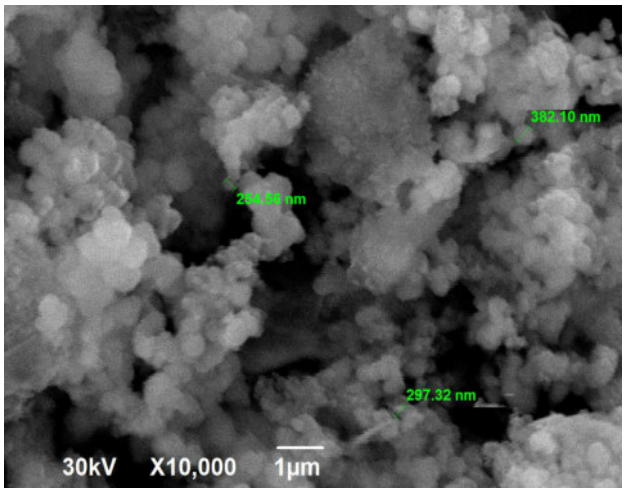


б)

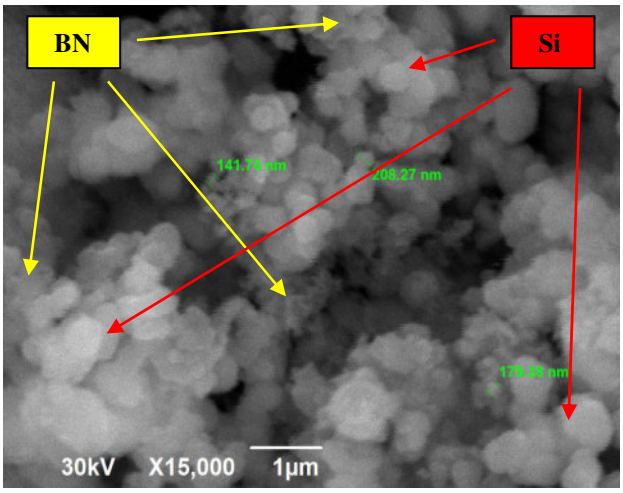


в)

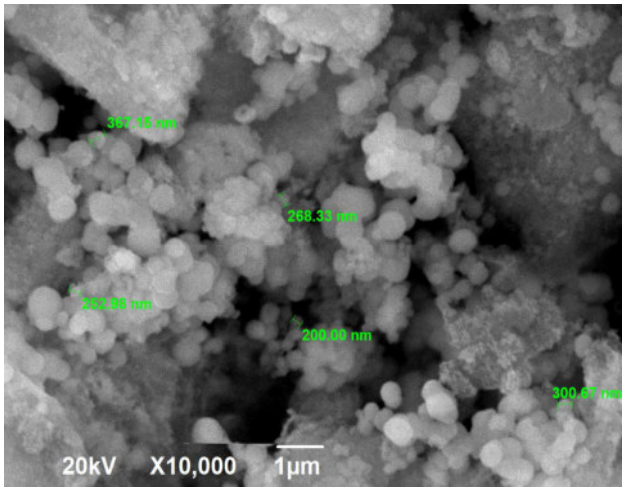
Рисунок П.87.6. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+21NaN_3»;
в) «$NaBF_4$+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



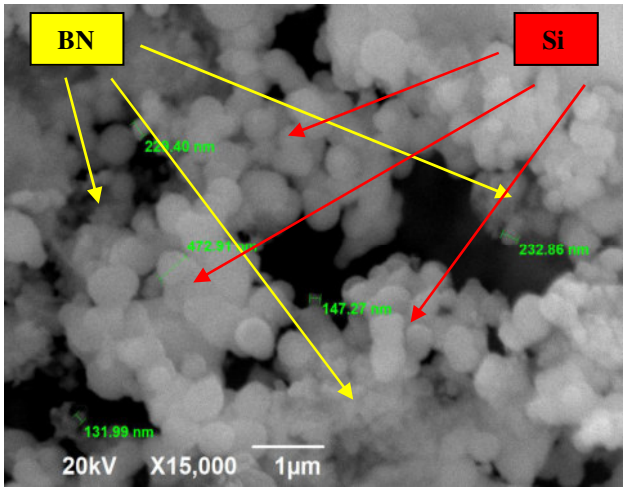
а)



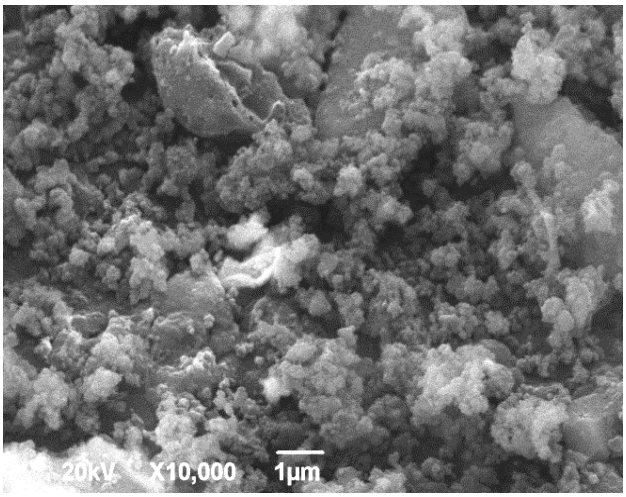
б)



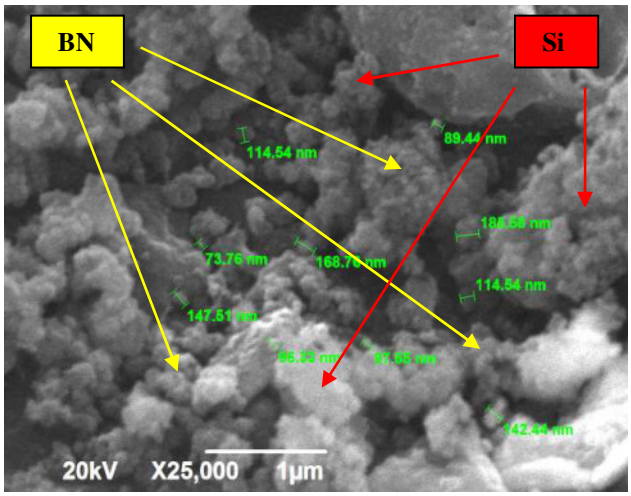
в)



г)

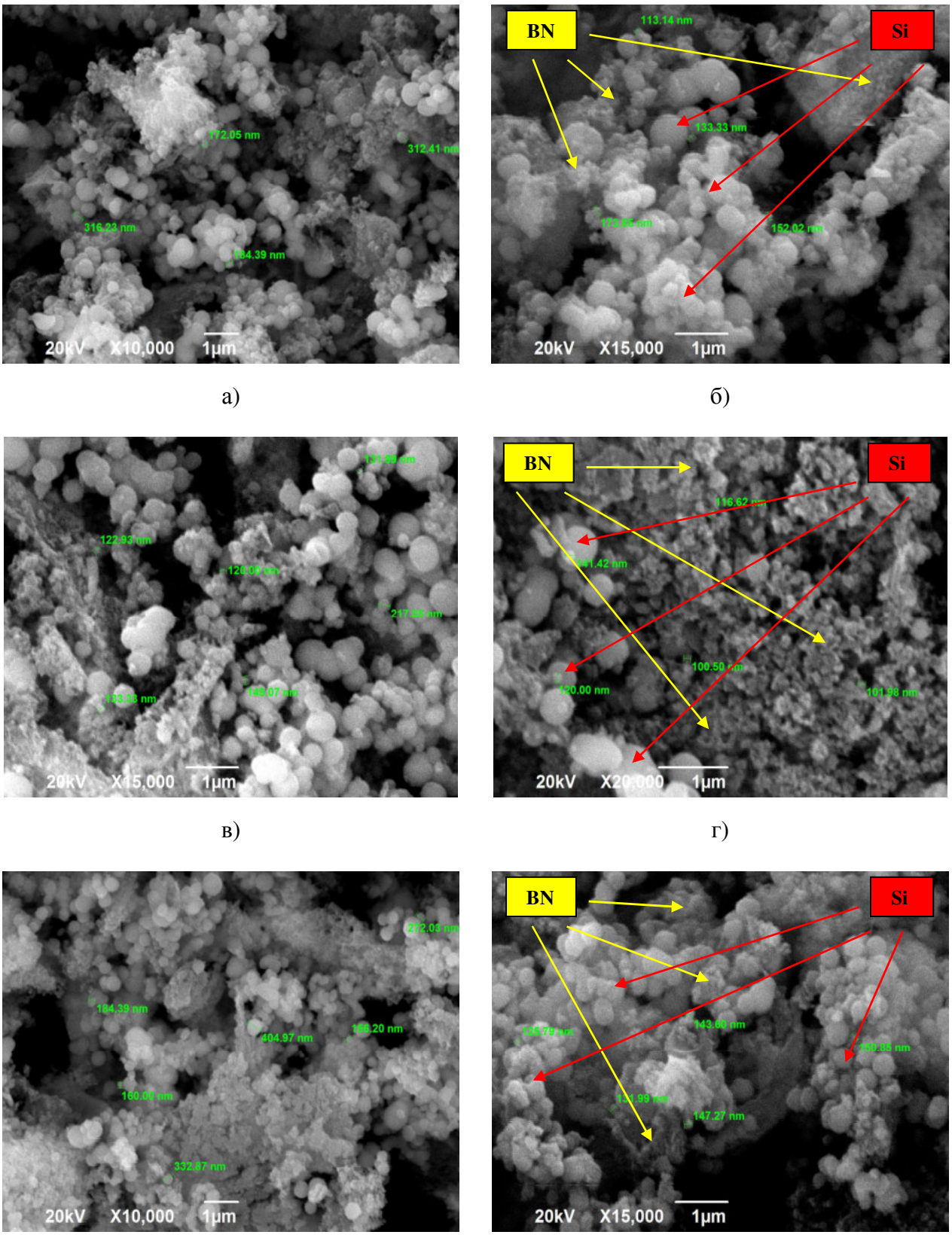


д)



е)

Рисунок П.87.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»; д) и е) «KBF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»

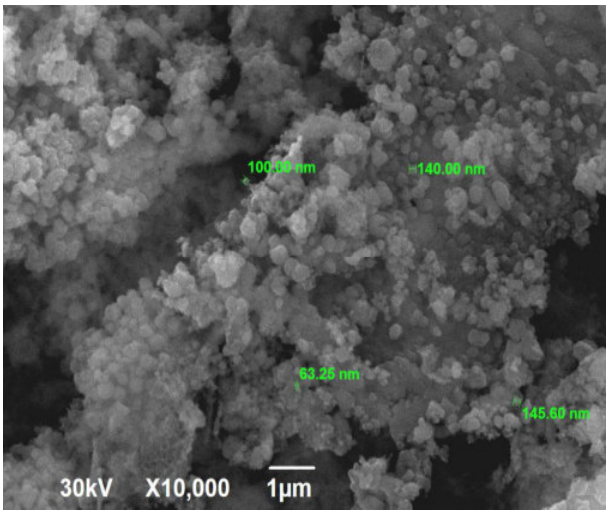


а) б)

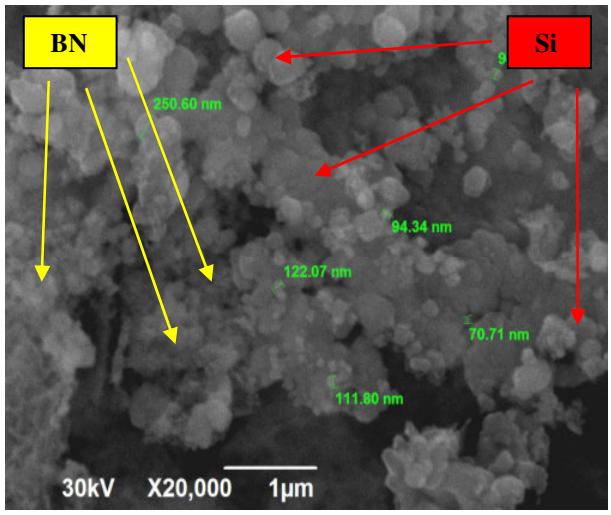
в) г)

д) е)

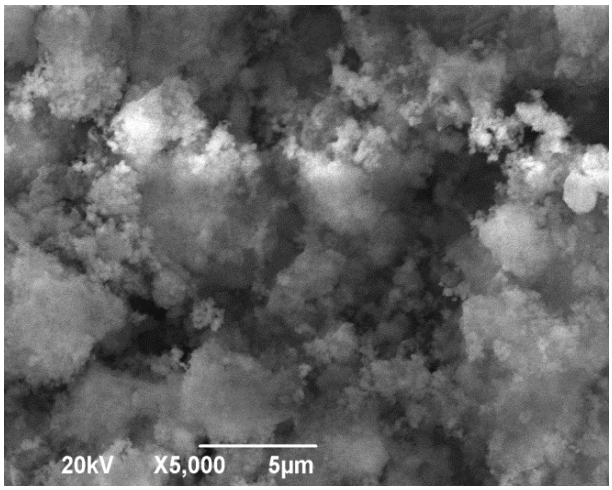
Рисунок П.87.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+3Na_2SiF_6+21NaN_3»; д) и е) «KBF_4+9Na_2SiF_6+39NaN_3»



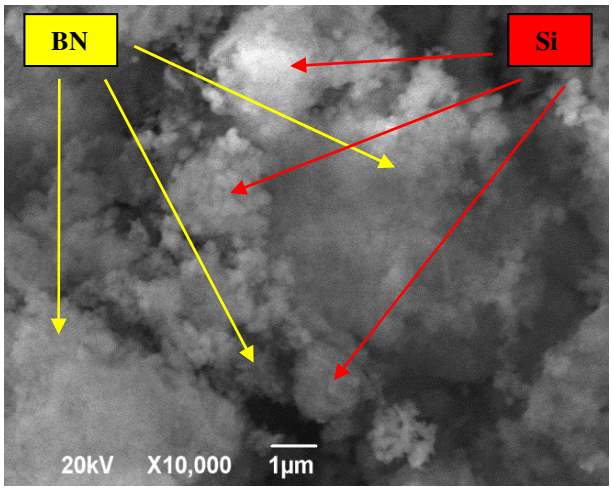
а)



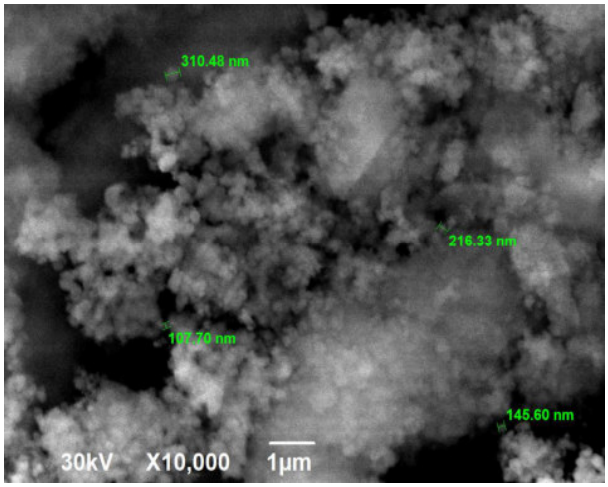
б)



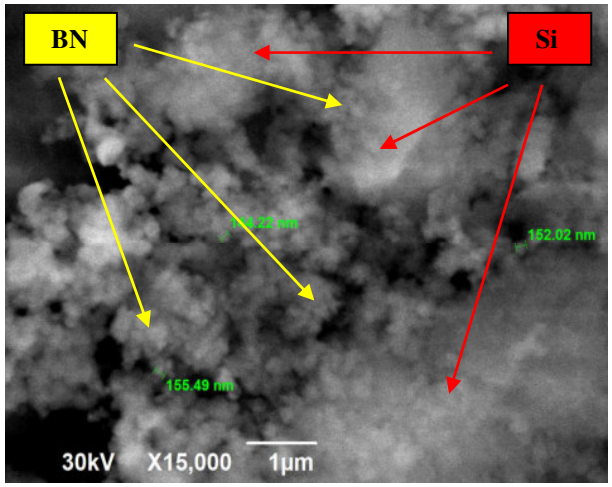
в)



г)

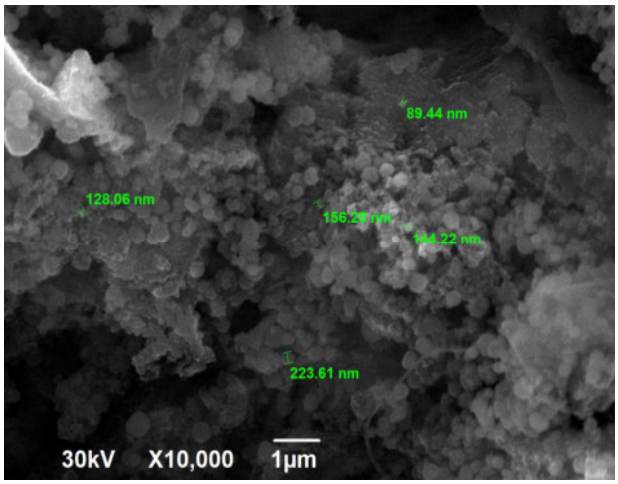


д)

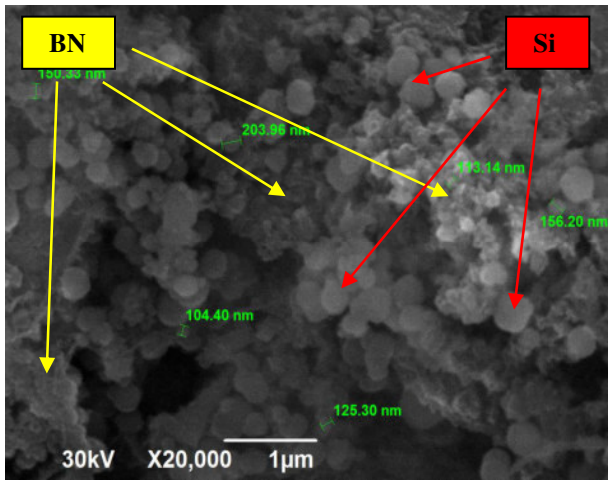


е)

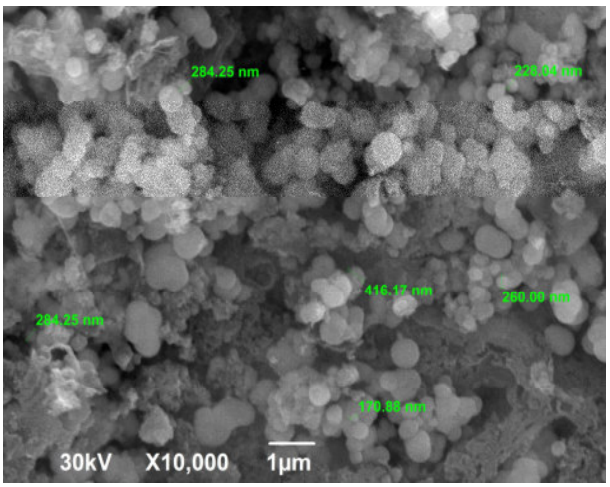
Рисунок П.87.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+22NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+3$(NH_4)_2SiF_6$+30NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+9$(NH_4)_2SiF_6$+58NaN_3»



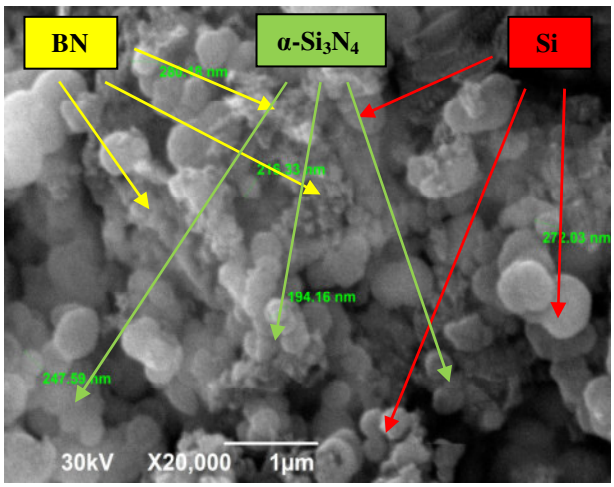
а)



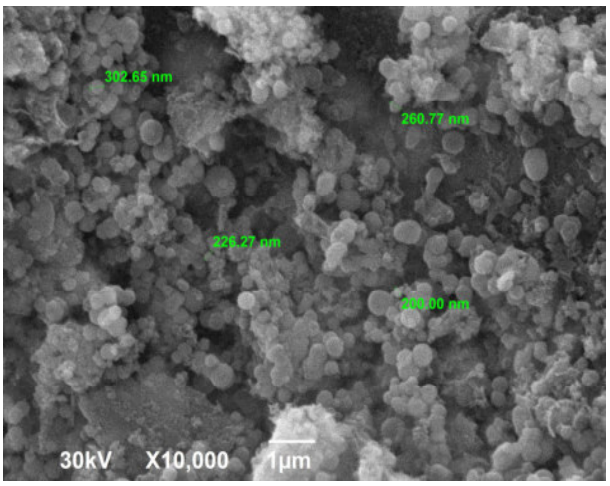
б)



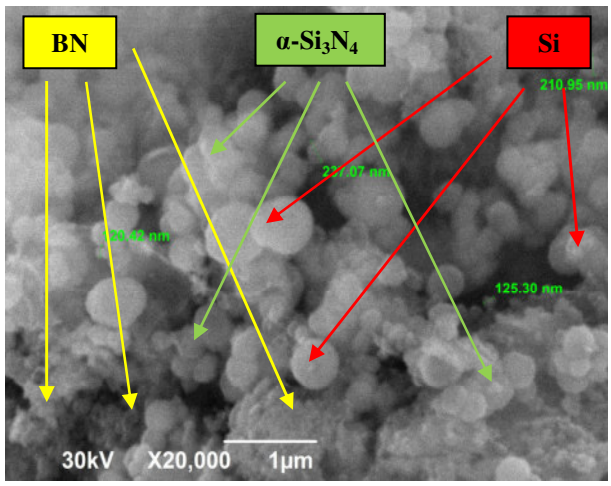
в)



г)

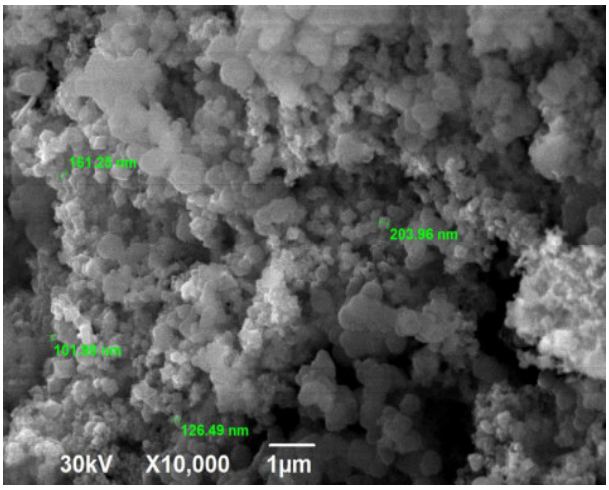


д)

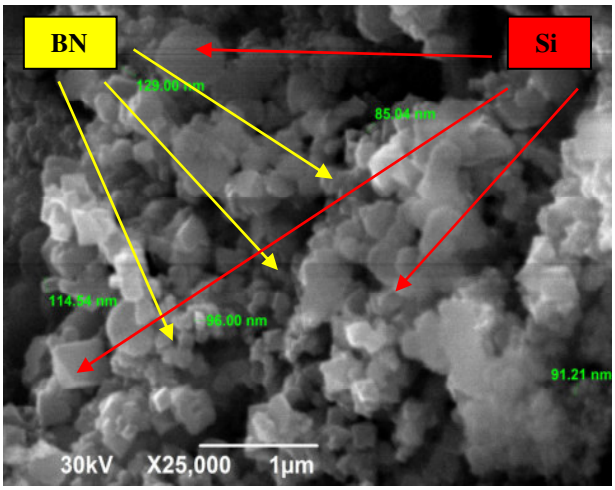


е)

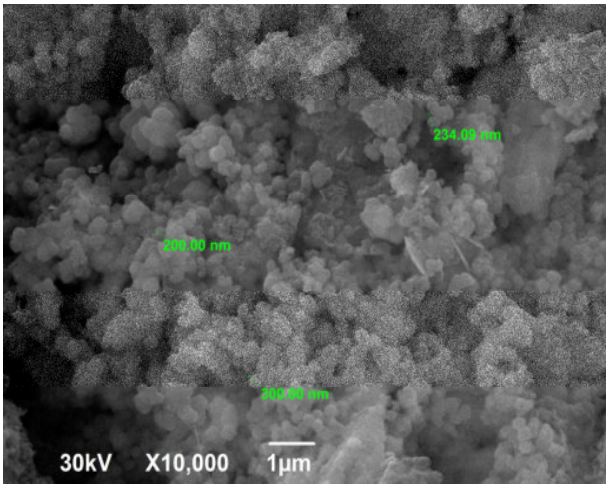
Рисунок П.87.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+16NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+3Na_2SiF_6+24NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+9Na_2SiF_6+40NaN_3»



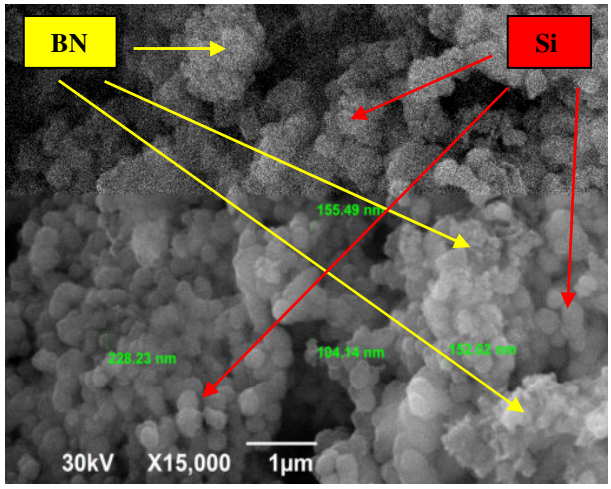
а)



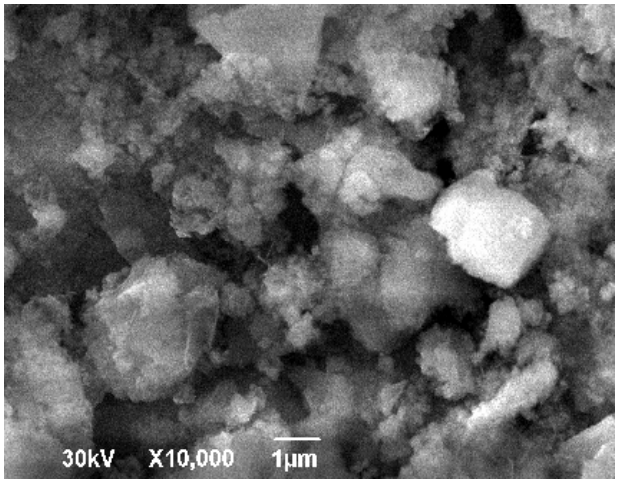
б)



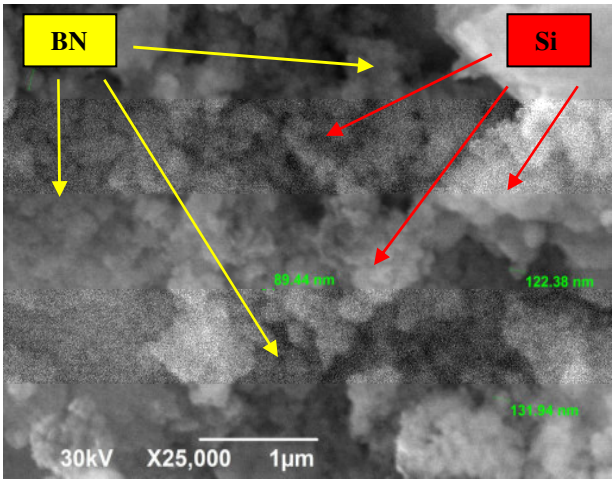
в)



г)

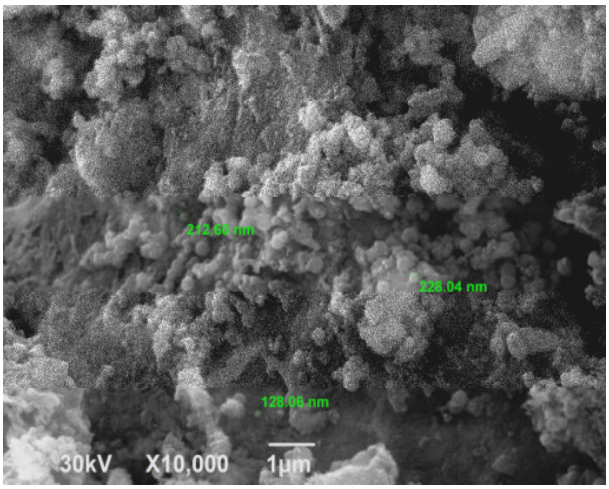


д)

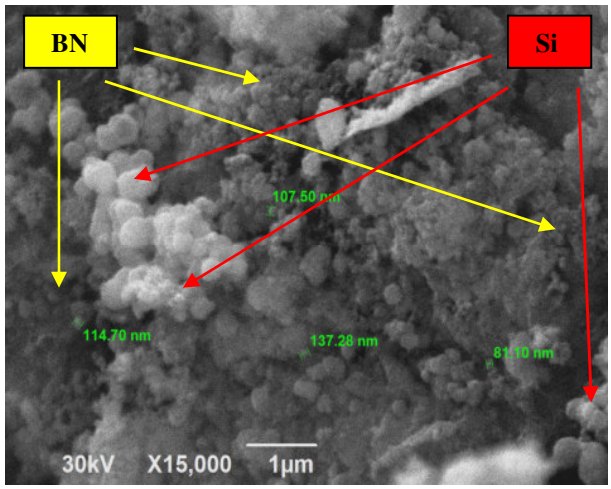


е)

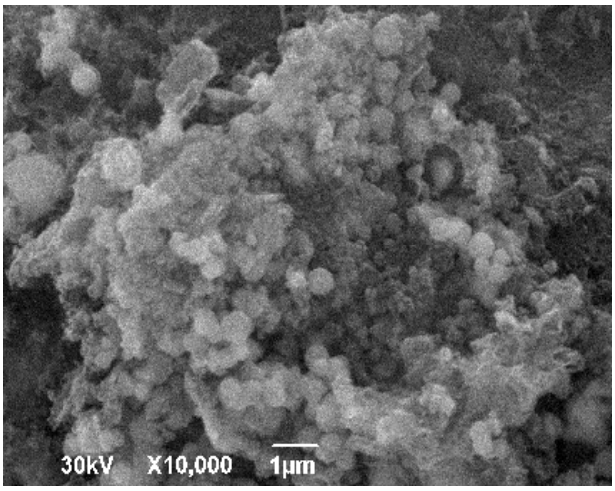
Рисунок П.87.11. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+21NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+3$(NH_4)_2SiF_6$+27NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+9$(NH_4)_2SiF_6$+57NaN_3»



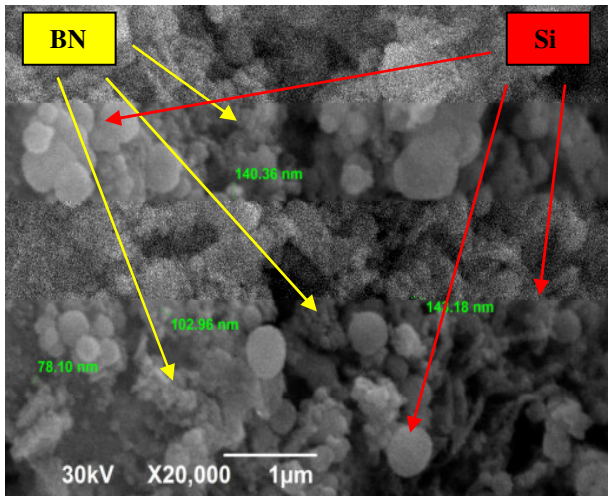
а)



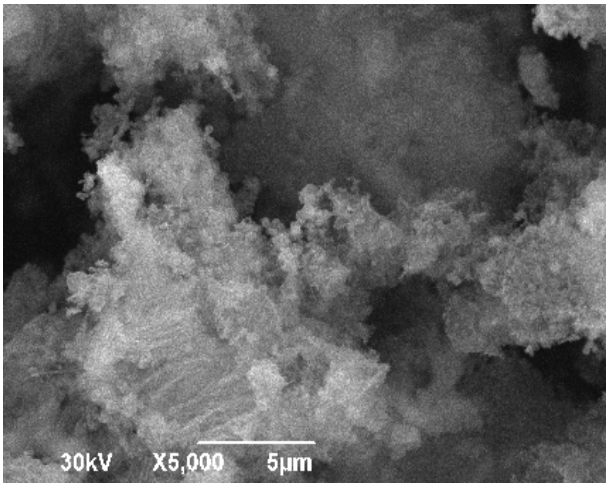
б)



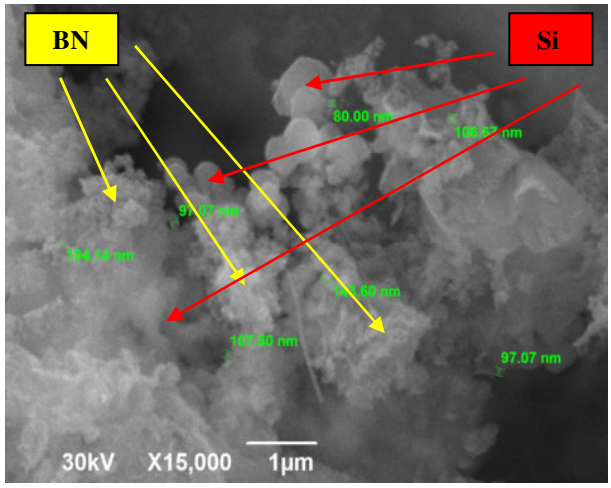
в)



г)



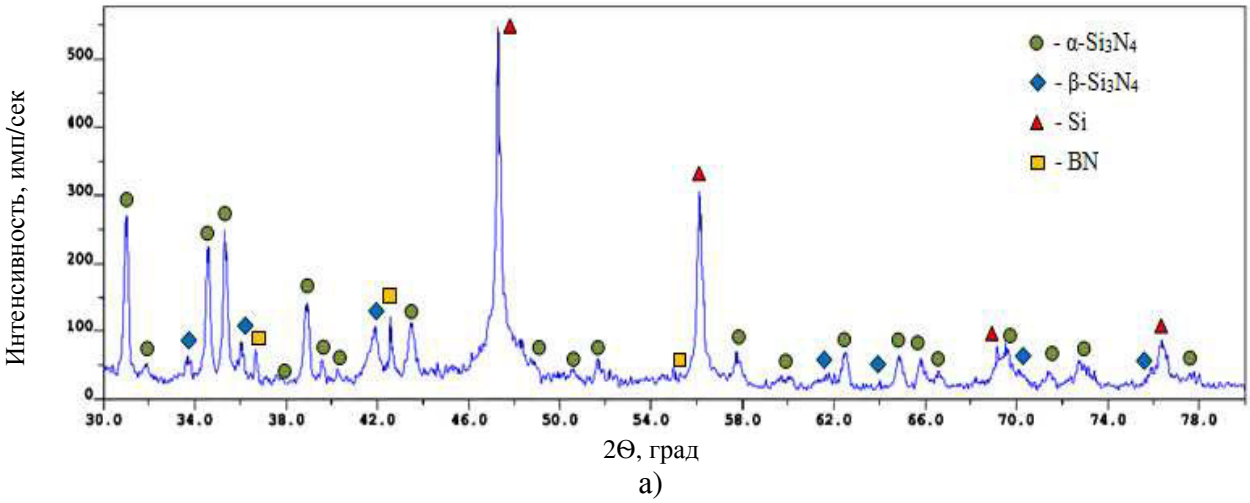
д)



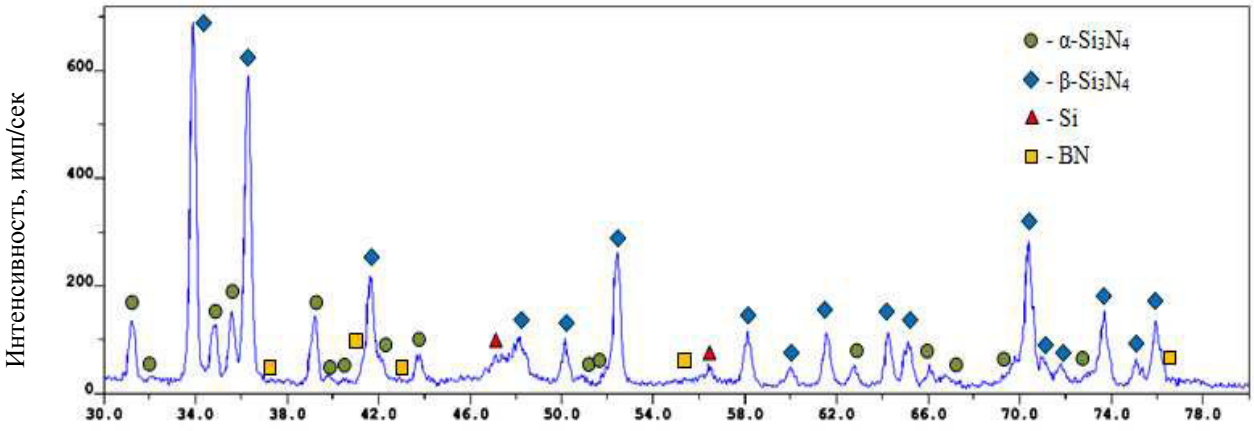
е)

Рисунок П.87.12. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+15NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+3Na_2SiF_6+21NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+9Na_2SiF_6+39NaN_3»

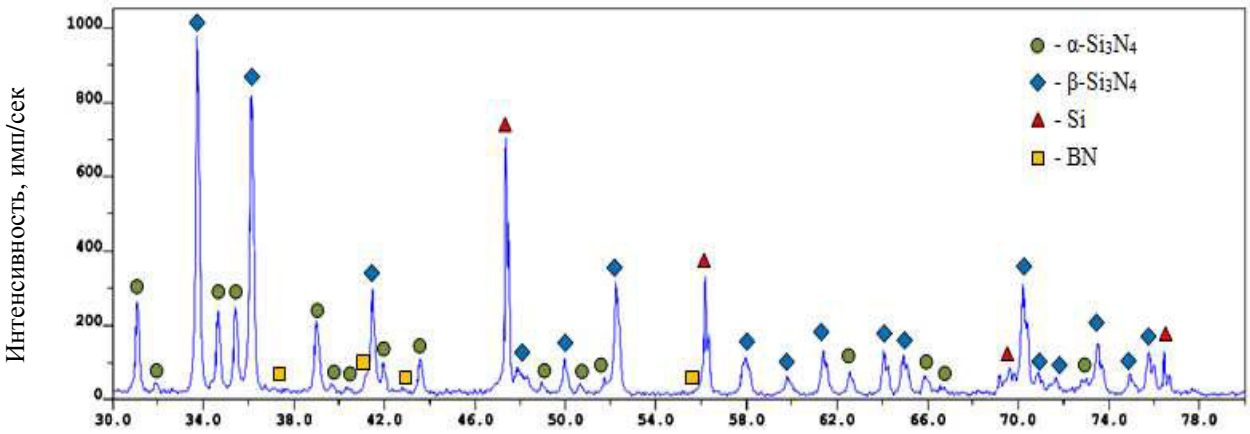
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА – КРЕМНИЙ – АЗИД НАТРИЯ» И «БОР - ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ»



а)

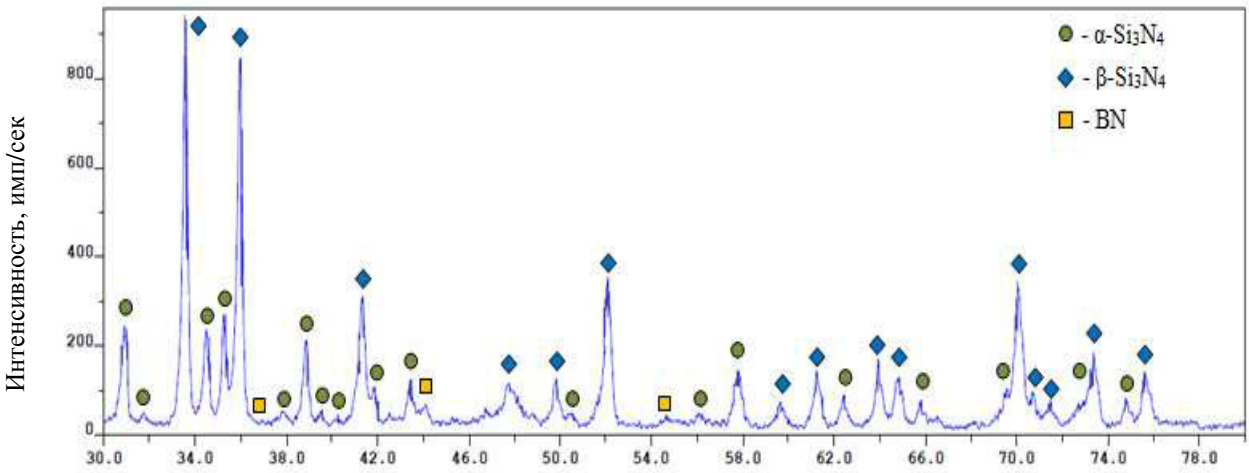


б)

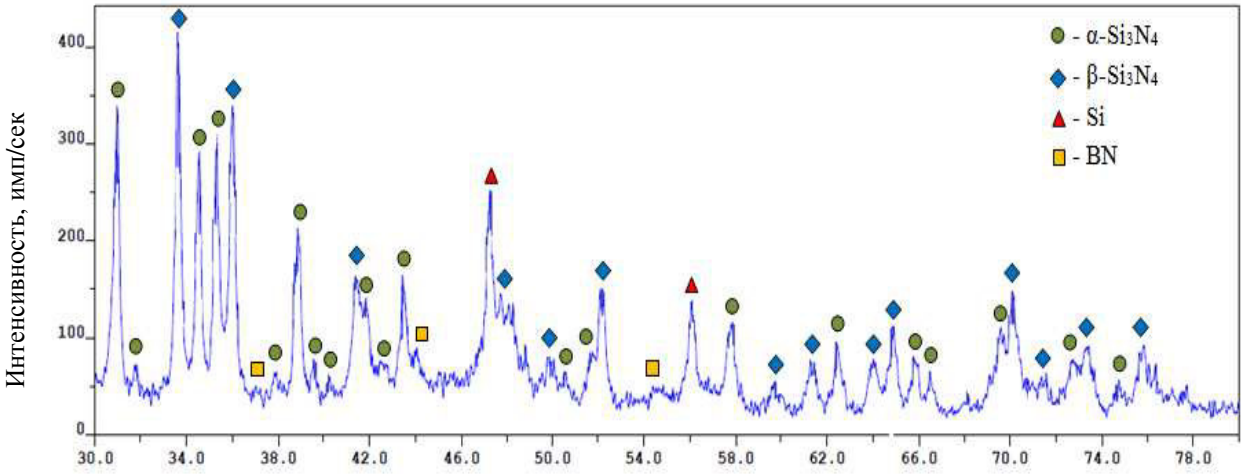


в)

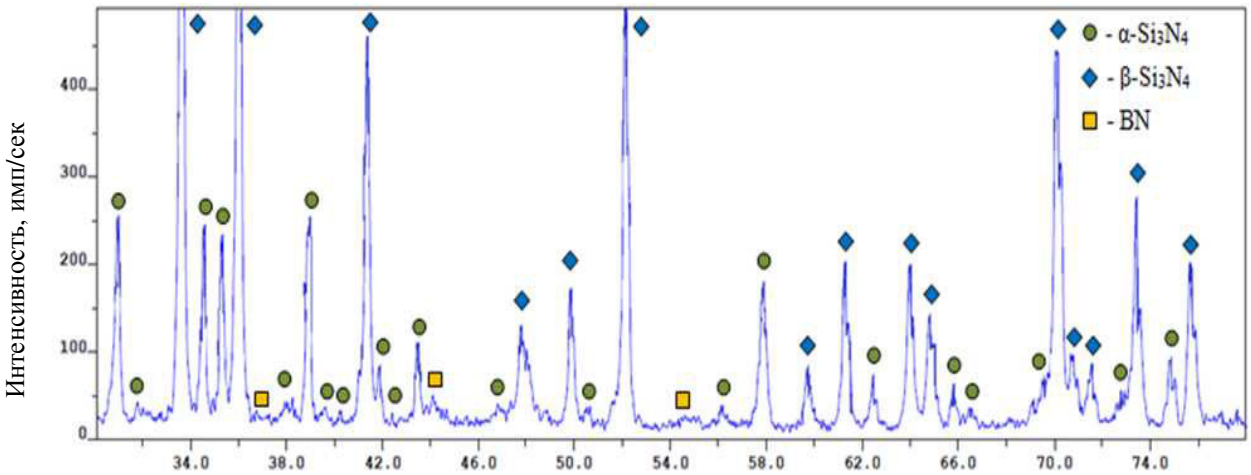
Рисунок П.88.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «$NaBF_4$+3Si+3NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+3Si+9NaN_3»; в) «$NaBF_4$+9Si+3NaN_3»



а)

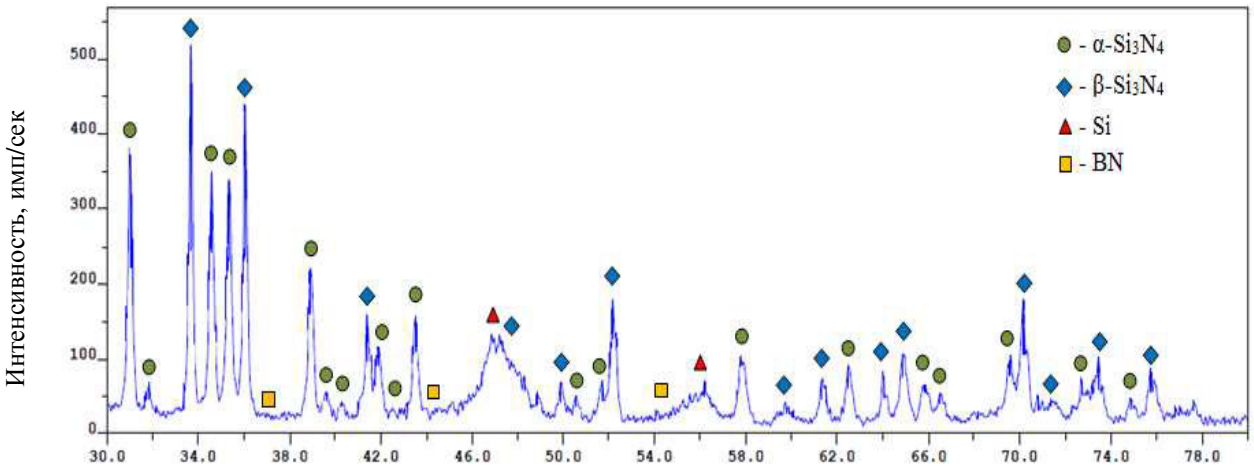


б)

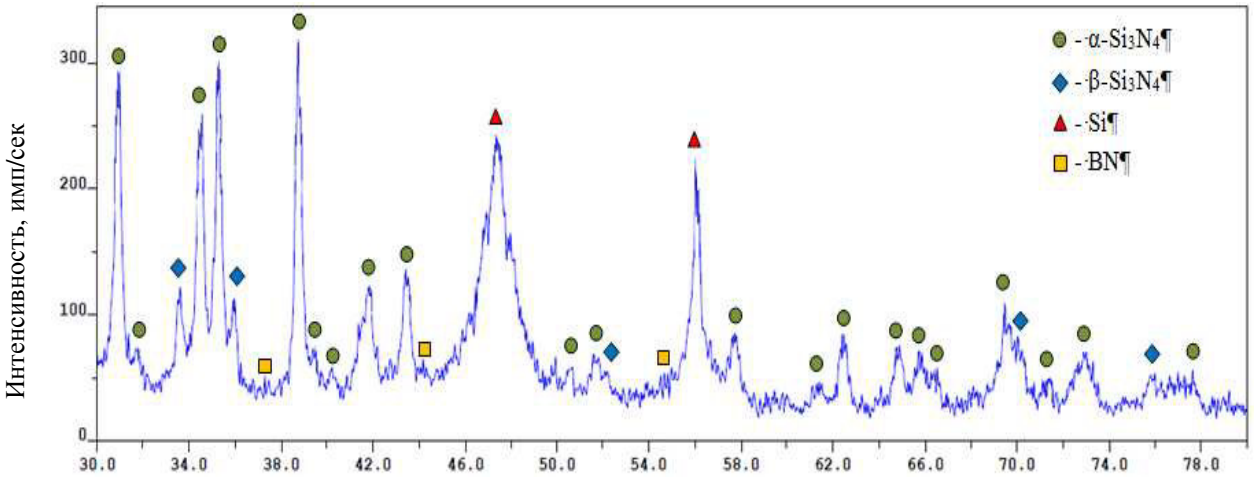


в)

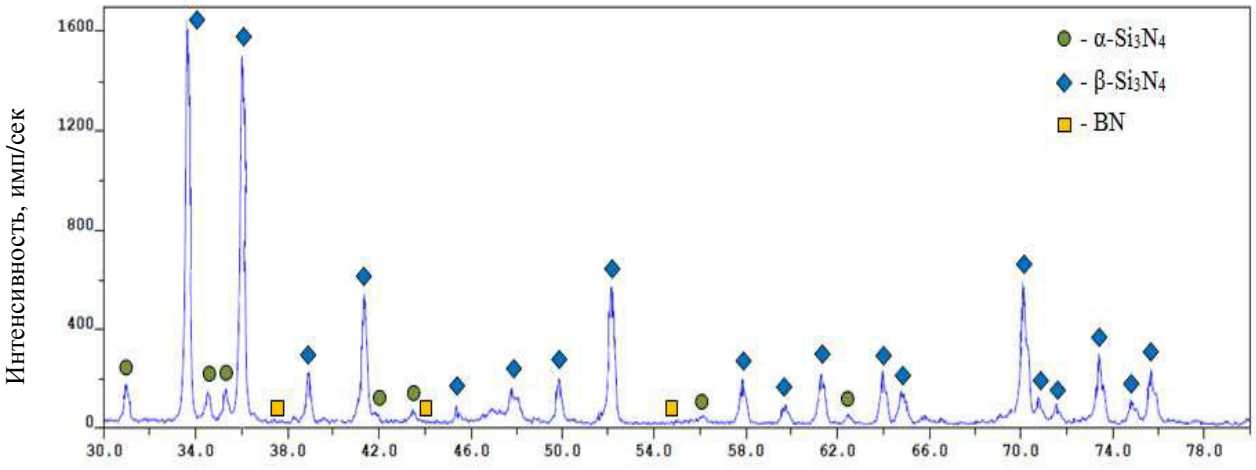
Рисунок П.88.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «KBF_4+3Si+3NaN_3»; б) «3KBF_4+3Si+9NaN_3»;
в) «KBF_4+9Si+3NaN_3»



а)

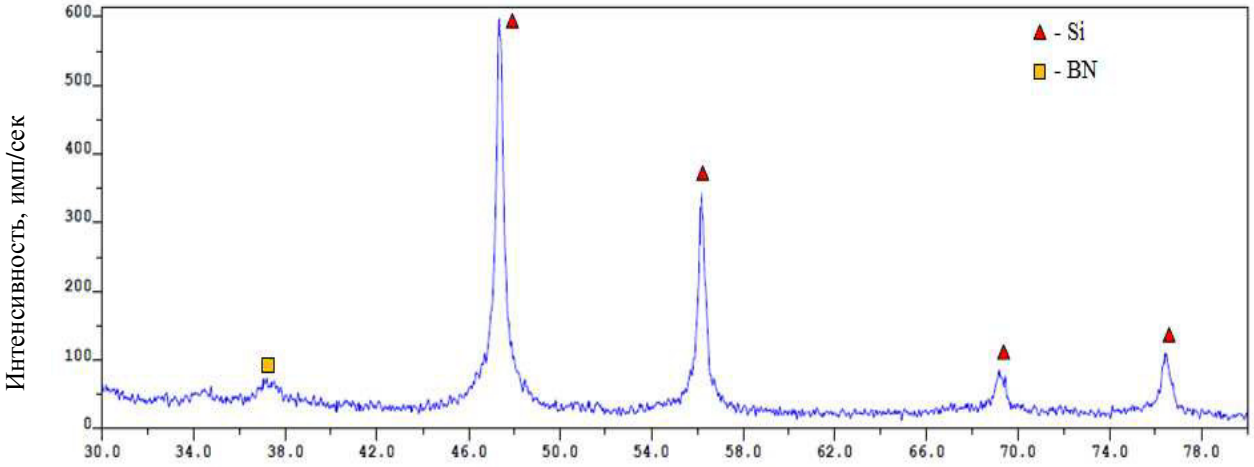


б)

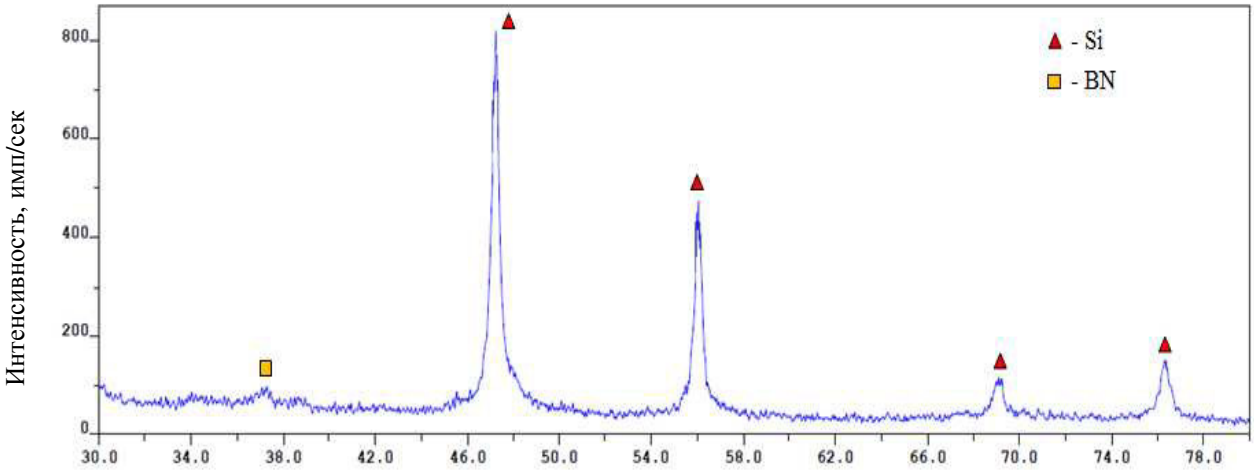


в)

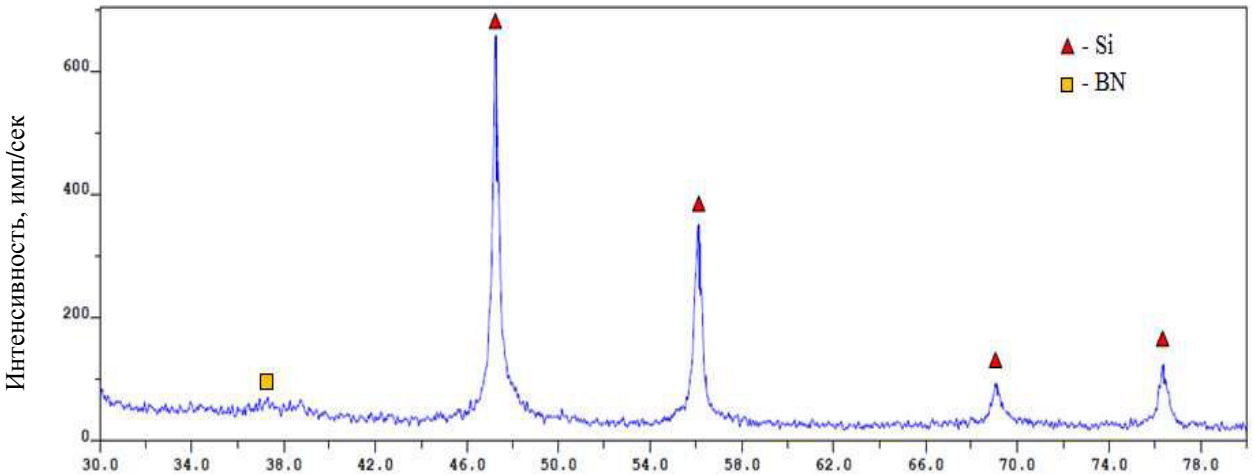
Рисунок П.88.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «NH_4BF_4+3Si+4NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3»;
в) «NH_4BF_4+9Si+4NaN_3»



а)

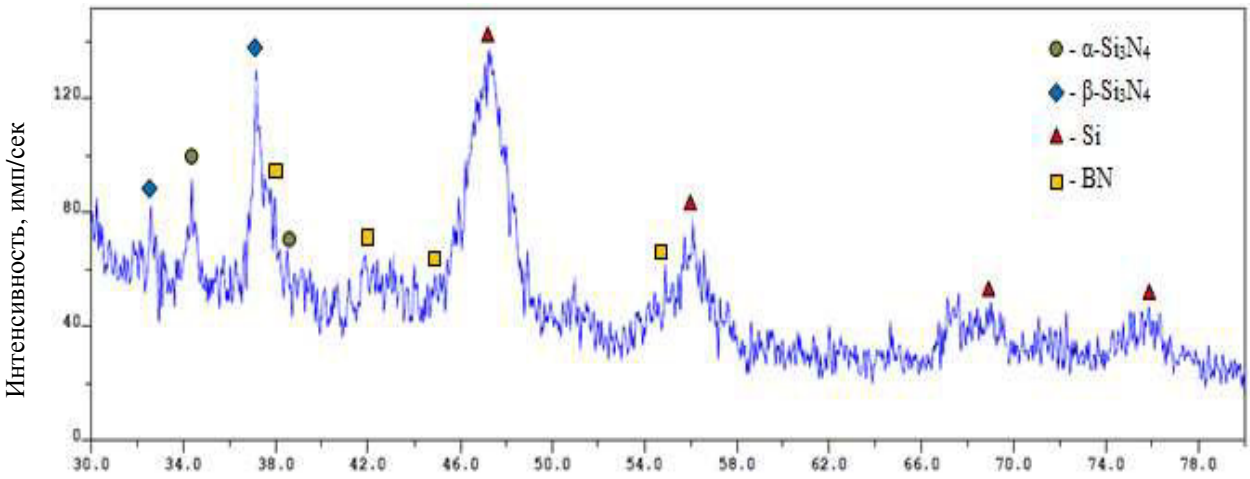


б)

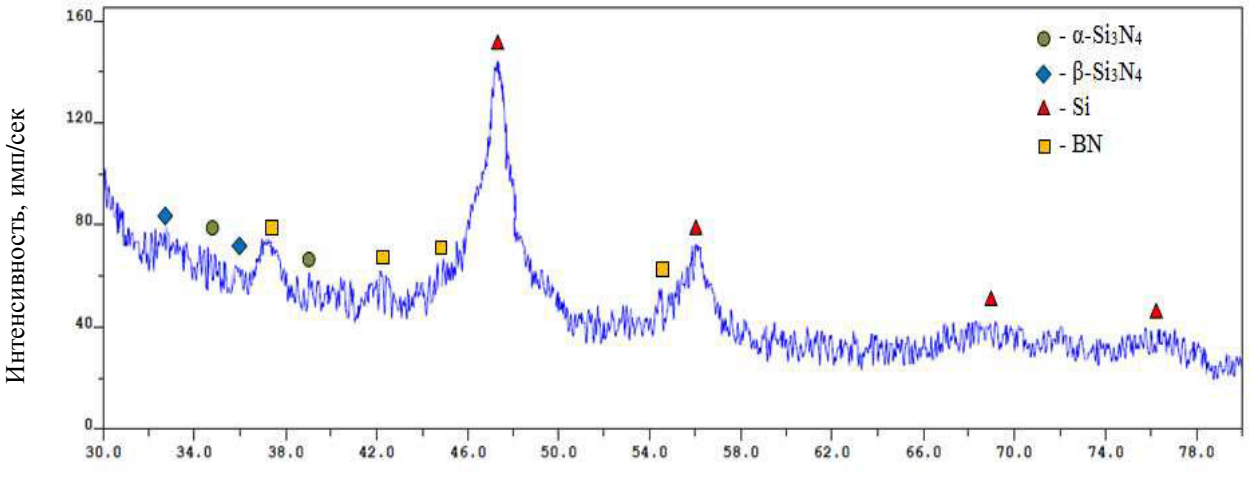


в)

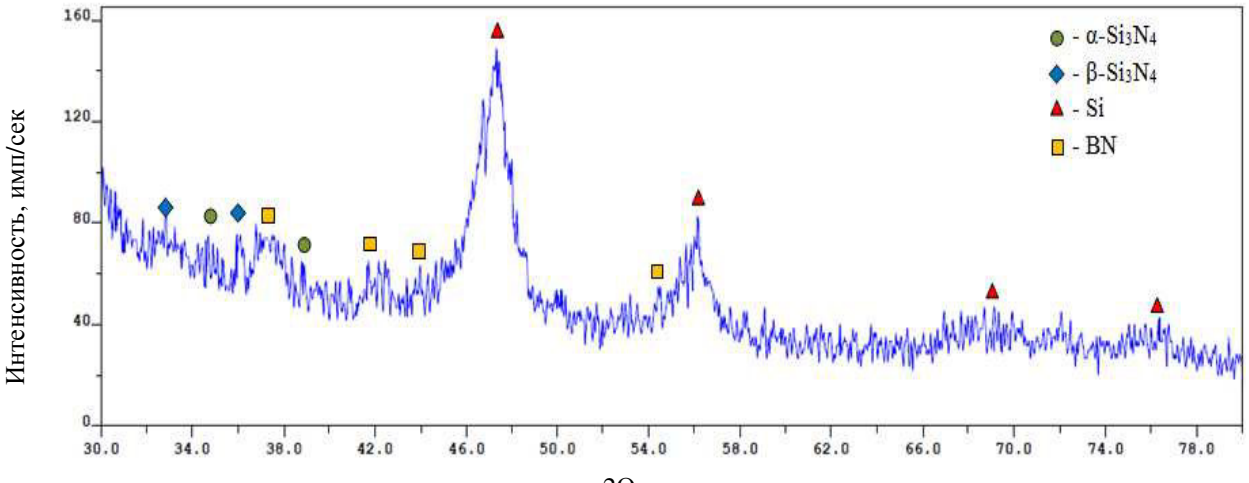
Рисунок П.88.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «B+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; б) «3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3»;
в) «B+9Na_2SiF_6+36NaN_3»



а)

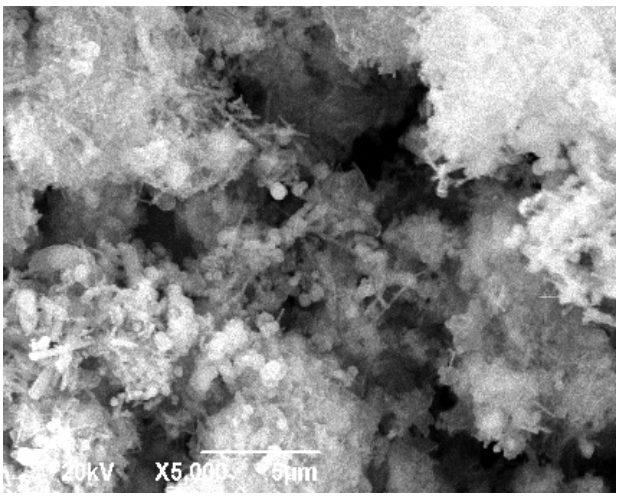


б)

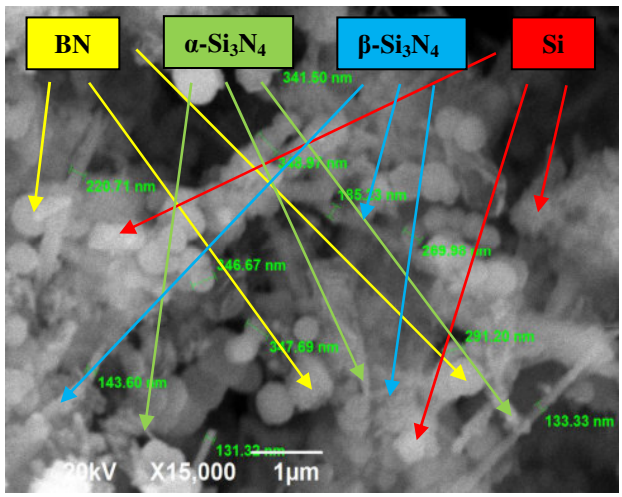


в)

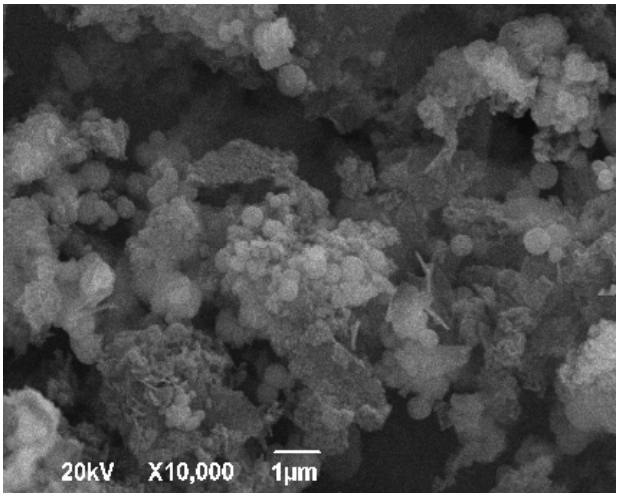
Рисунок П.88.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «B+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; б) «3B+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»;
в) «B+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3»



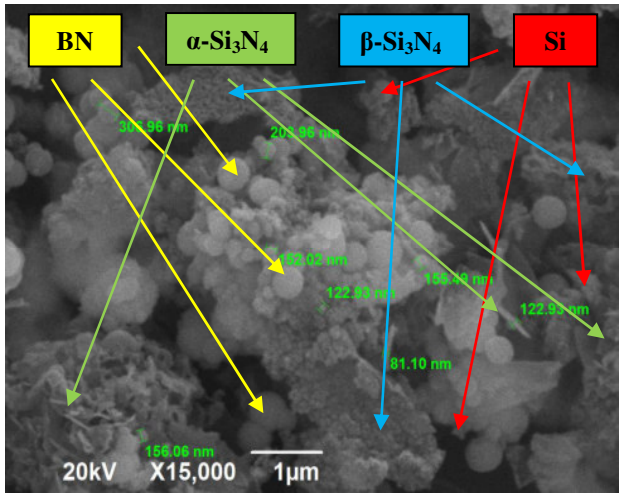
а)



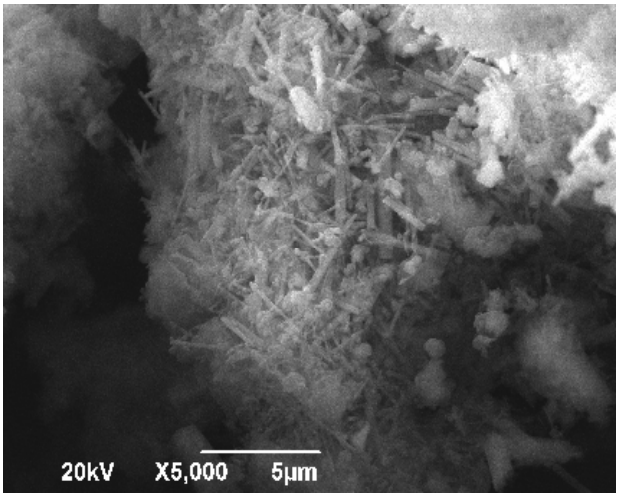
б)



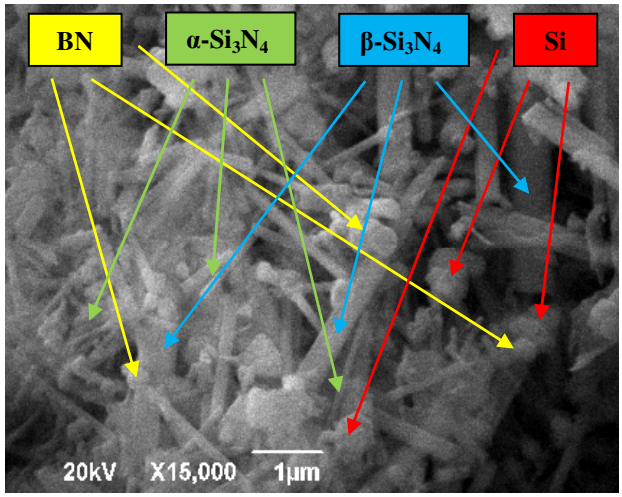
в)



г)

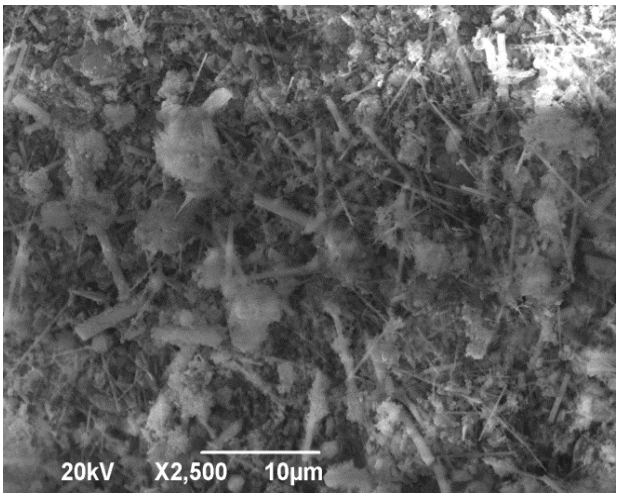


д)

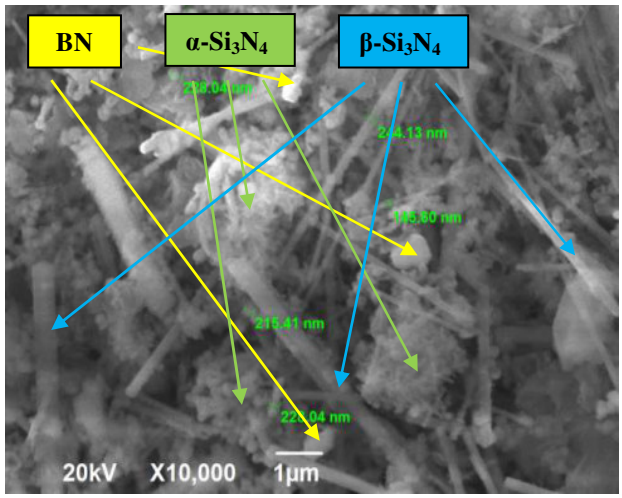


е)

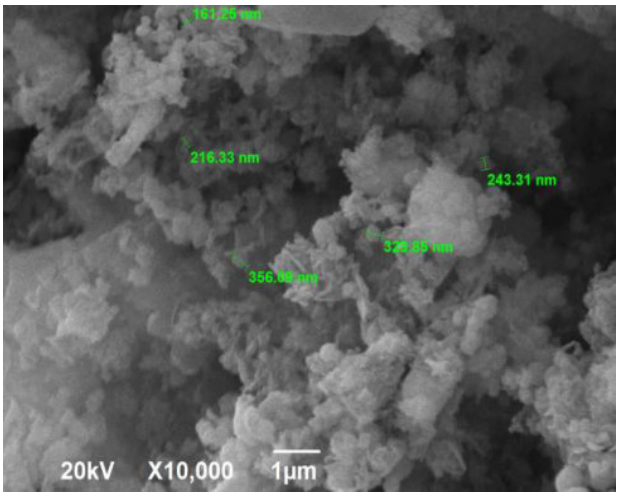
Рисунок П.88.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+3Si+3NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+3Si+9NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+9Si+3NaN_3»



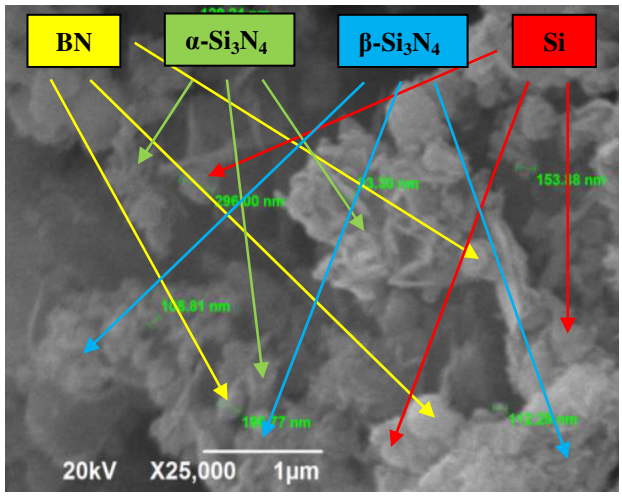
а)



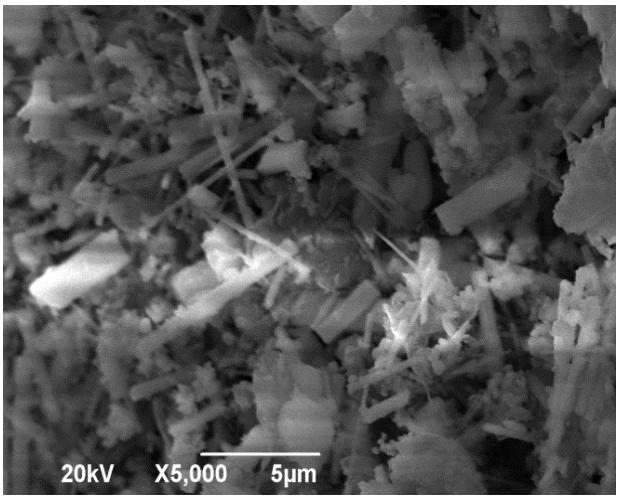
б)



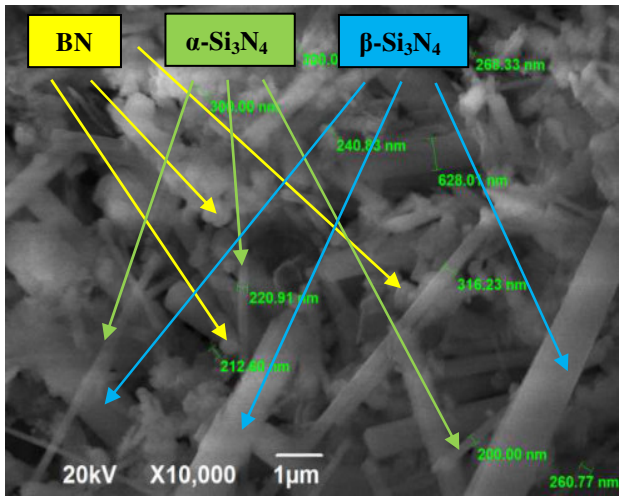
в)



г)

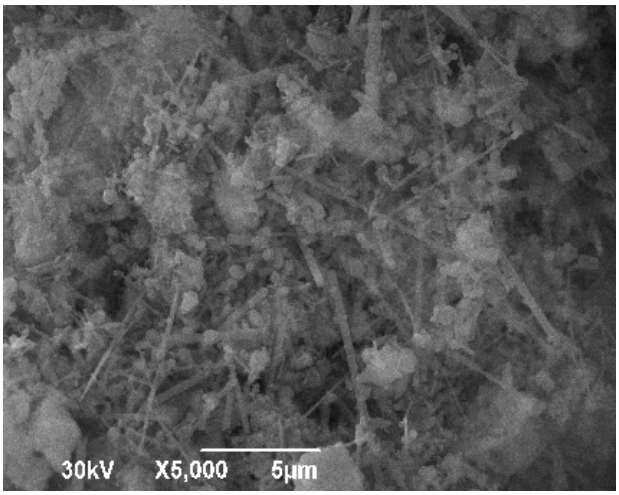


д)

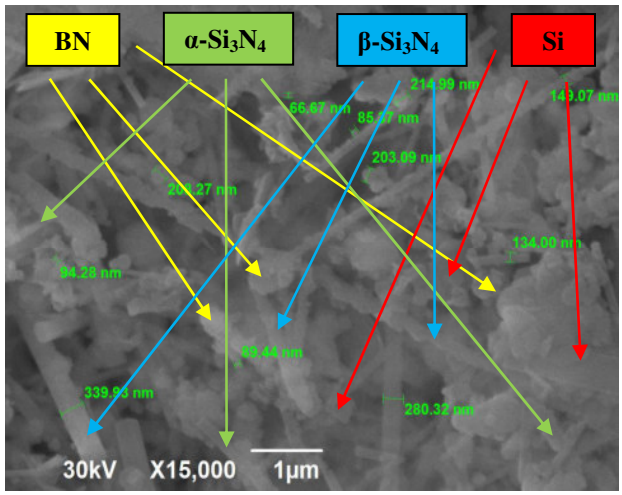


е)

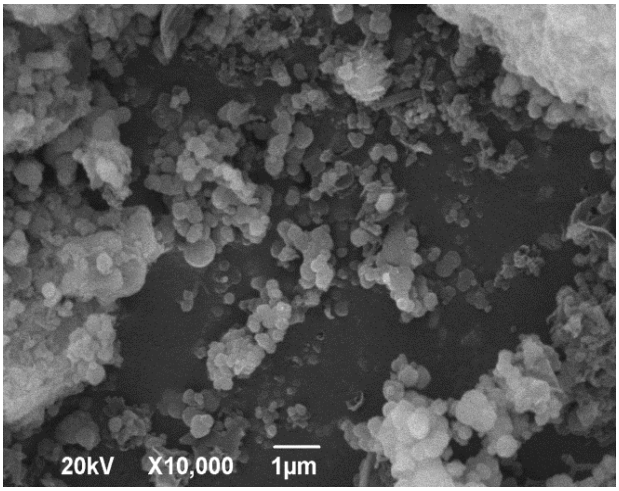
Рисунок П.88.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+3Si+3NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+3Si+9NaN_3»; д) и е) «KBF_4+9Si+3NaN_3»



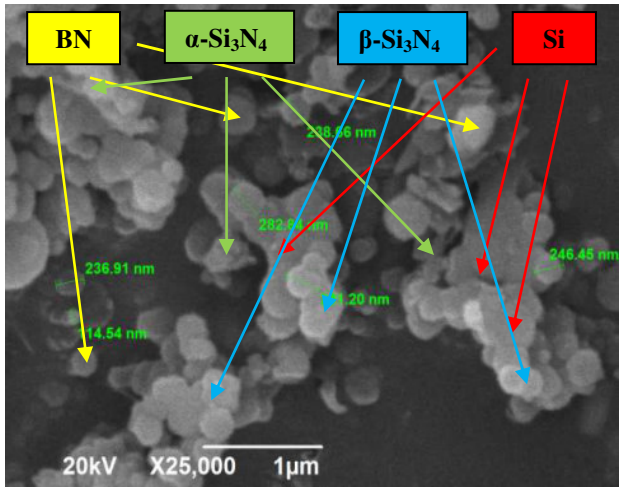
а)



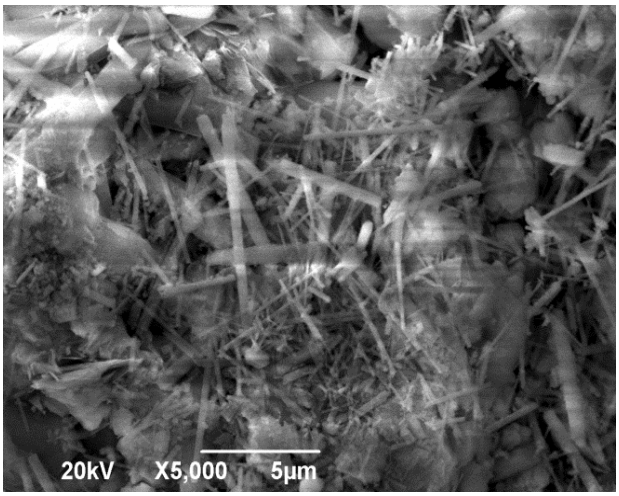
б)



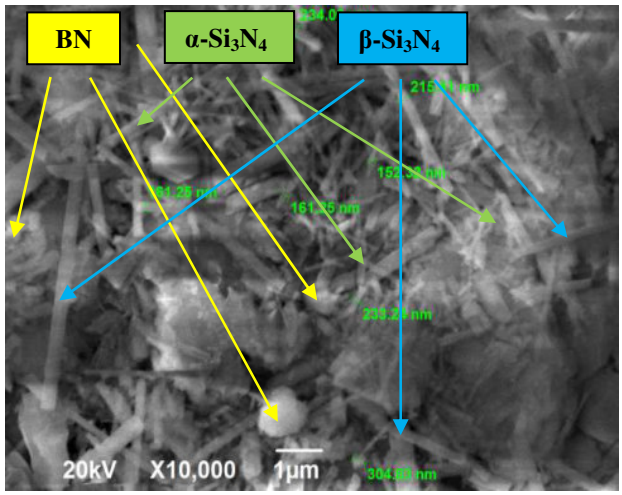
в)



г)

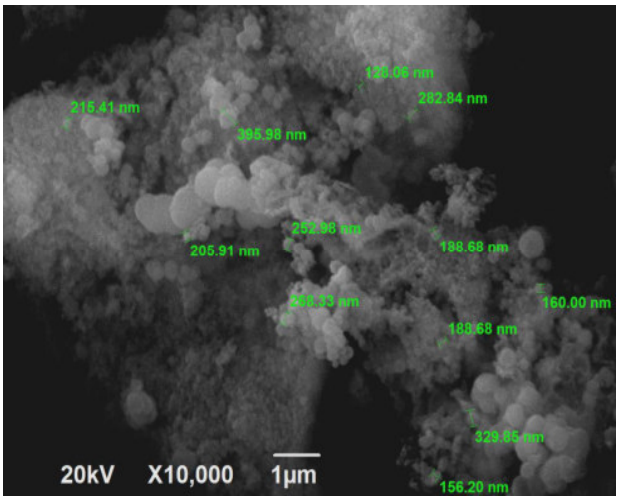


д)

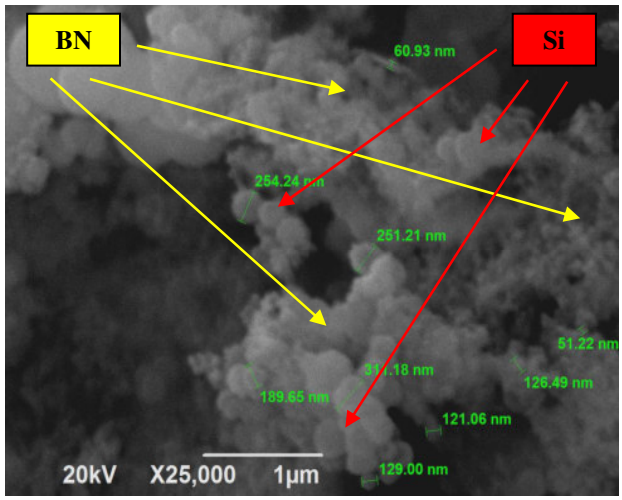


е)

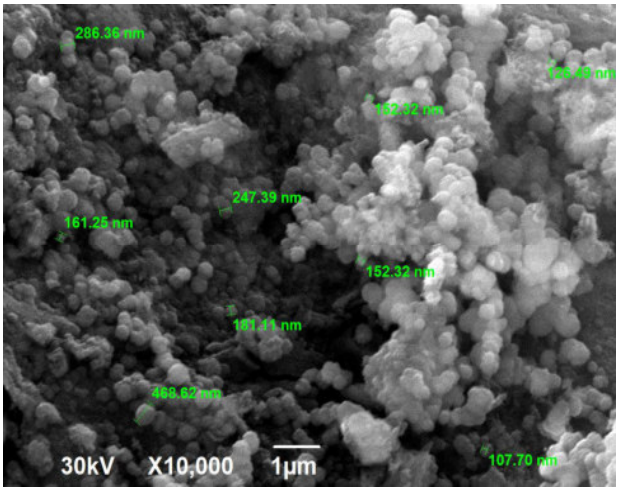
Рисунок П.88.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+3Si+4NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+3Si+12NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+9Si+4NaN_3»



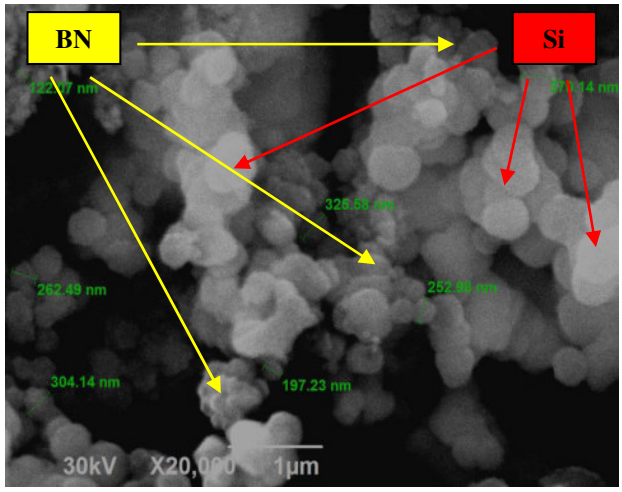
а)



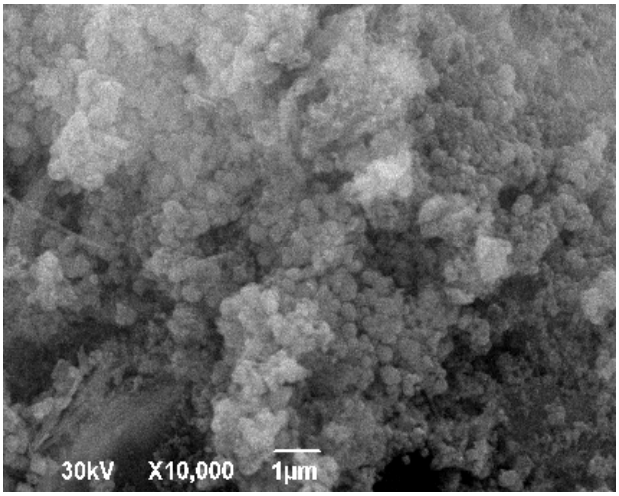
б)



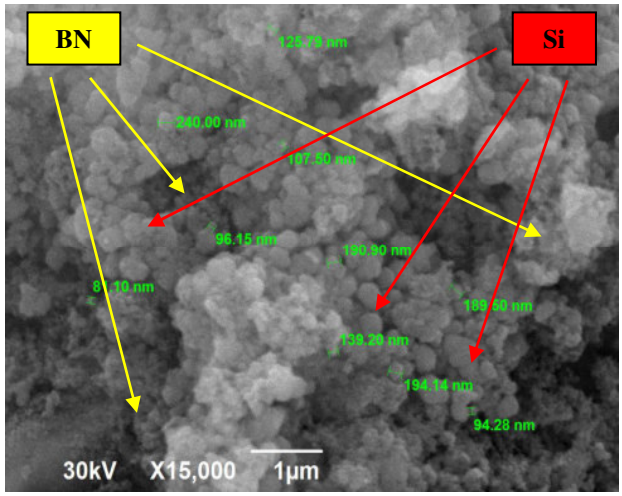
в)



г)

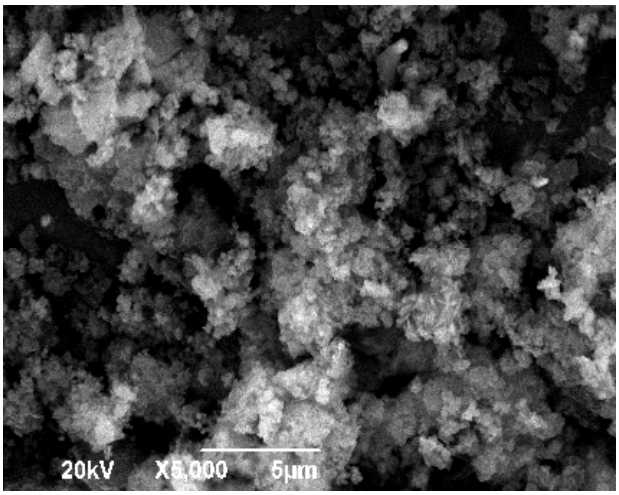


д)

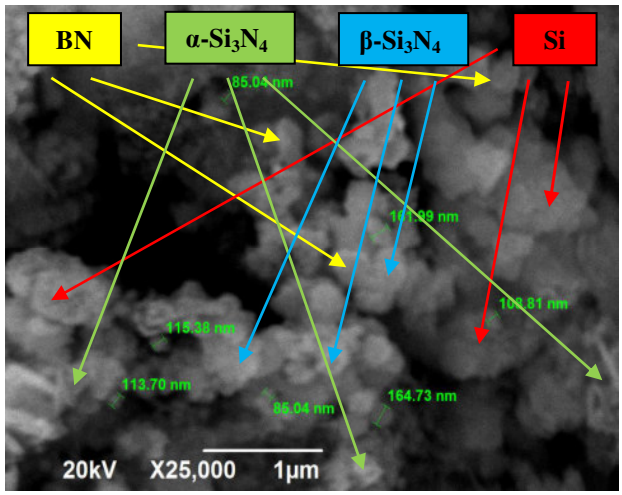


е)

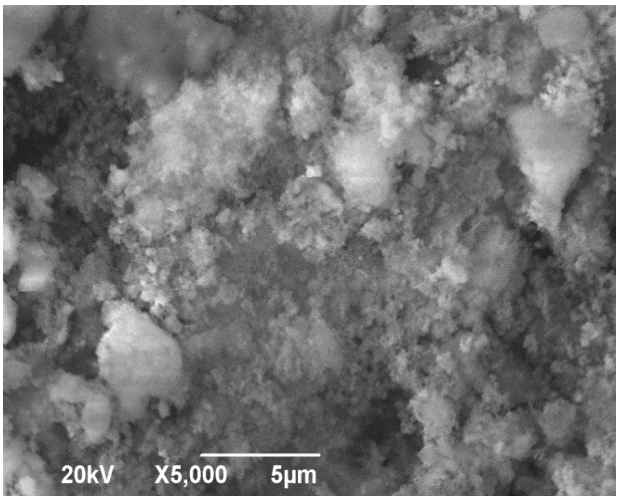
Рисунок П.88.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «B+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; в) и г) «3B+3Na_2SiF_6+12NaN_3»; д) и е) «B+9Na_2SiF_6+36NaN_3»



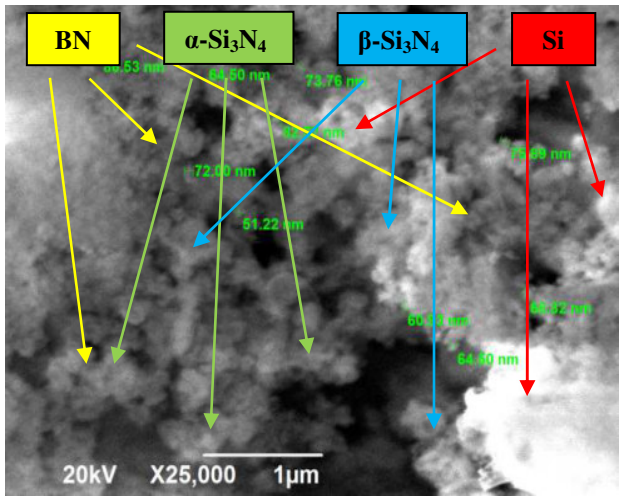
а)



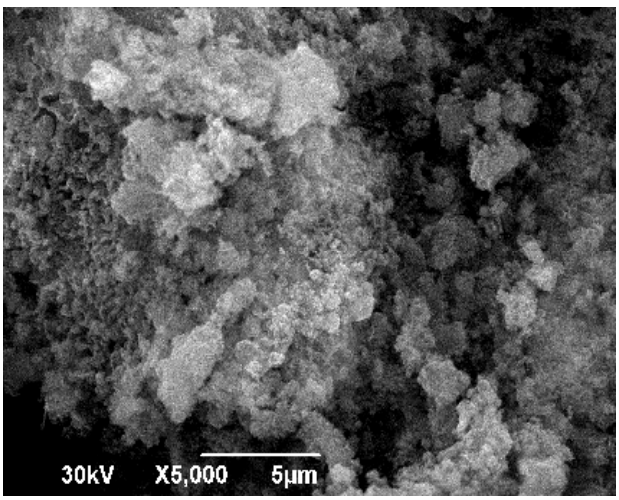
б)



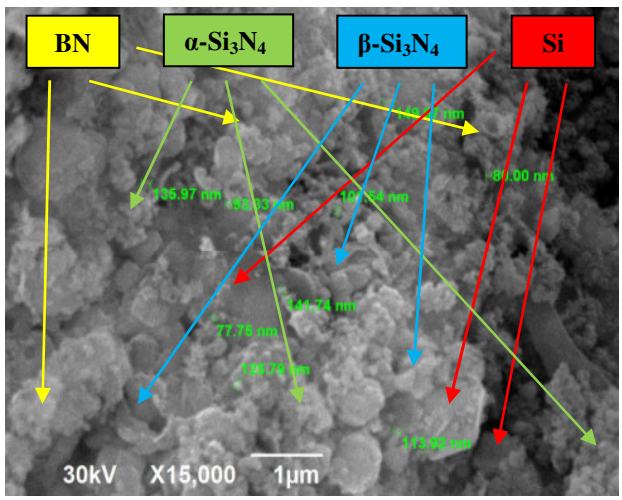
в)



г)



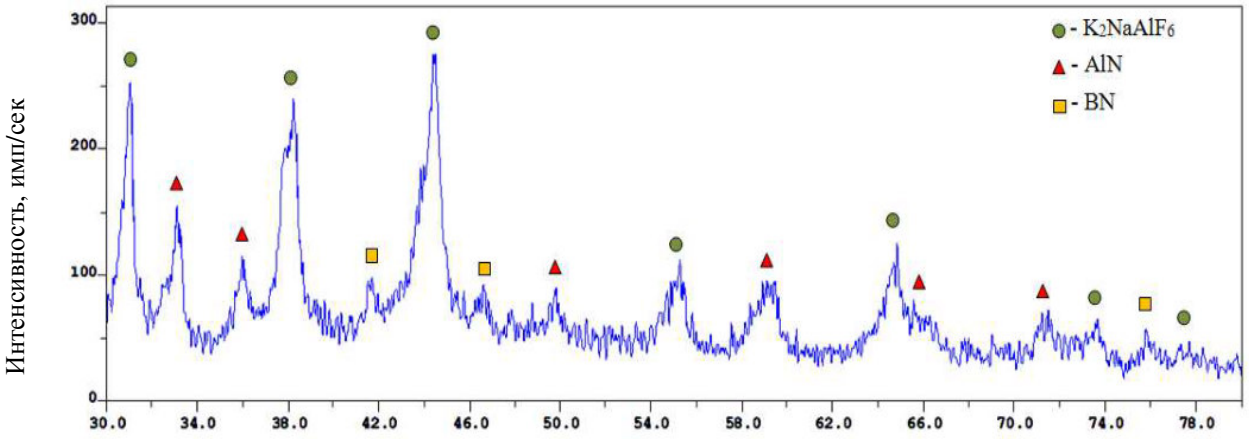
в)



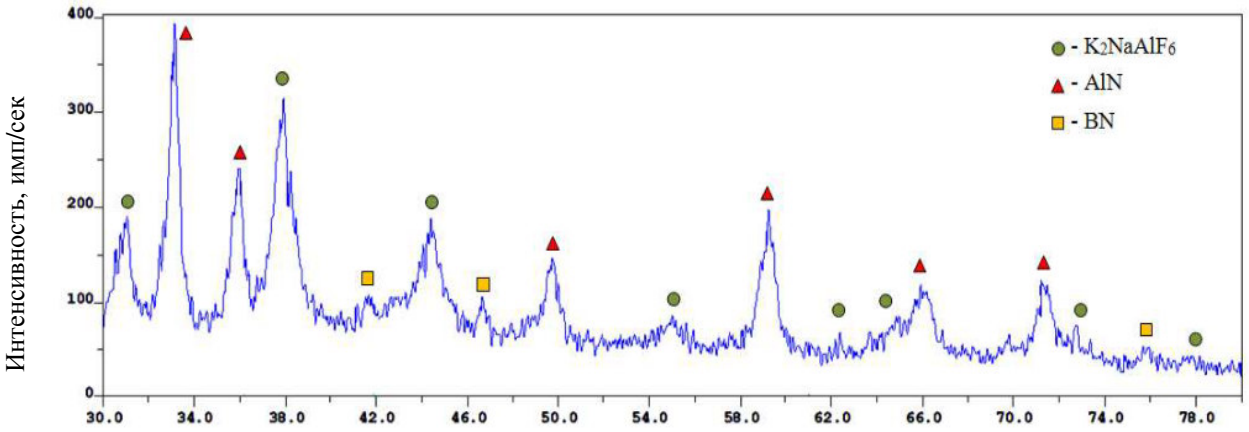
г)

Рисунок П.88.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «B+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; в) и г) «3B+3$(NH_4)_2SiF_6$+18NaN_3»; д) и е) «B+9$(NH_4)_2SiF_6$+54NaN_3»

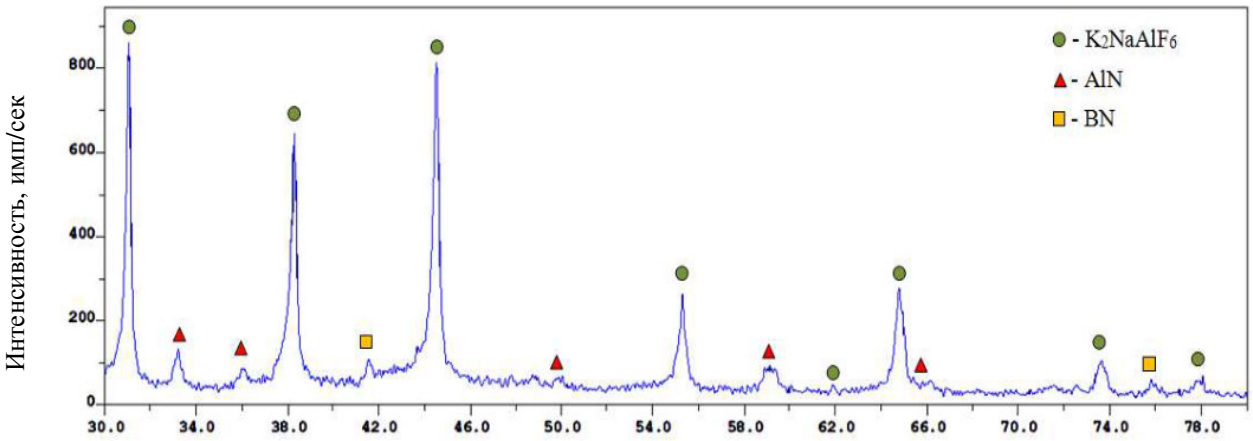
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – ГАЛОГЕНИД БОРА – АЗИД НАТРИЯ»



а)



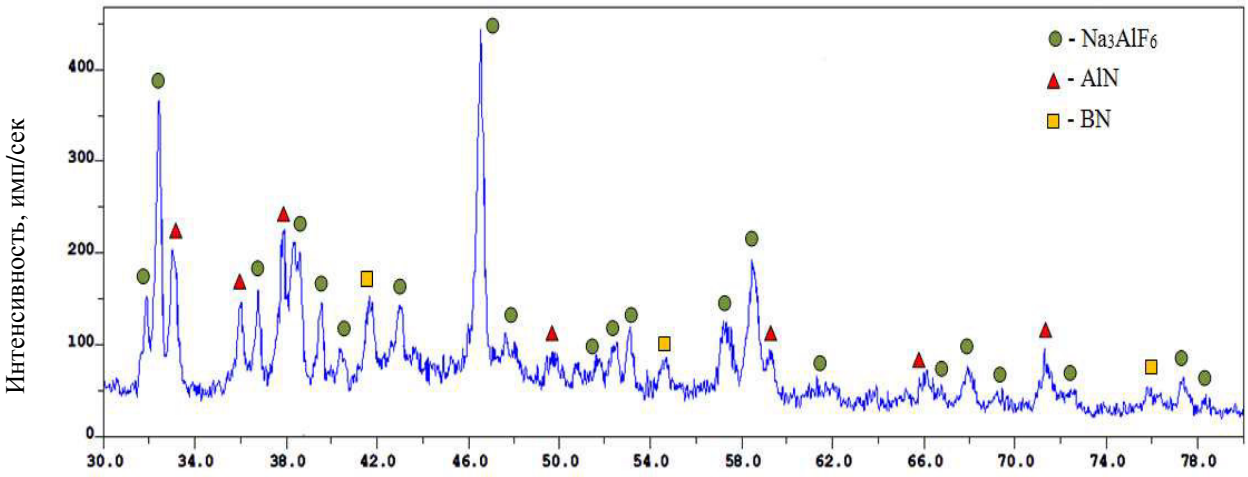
б)



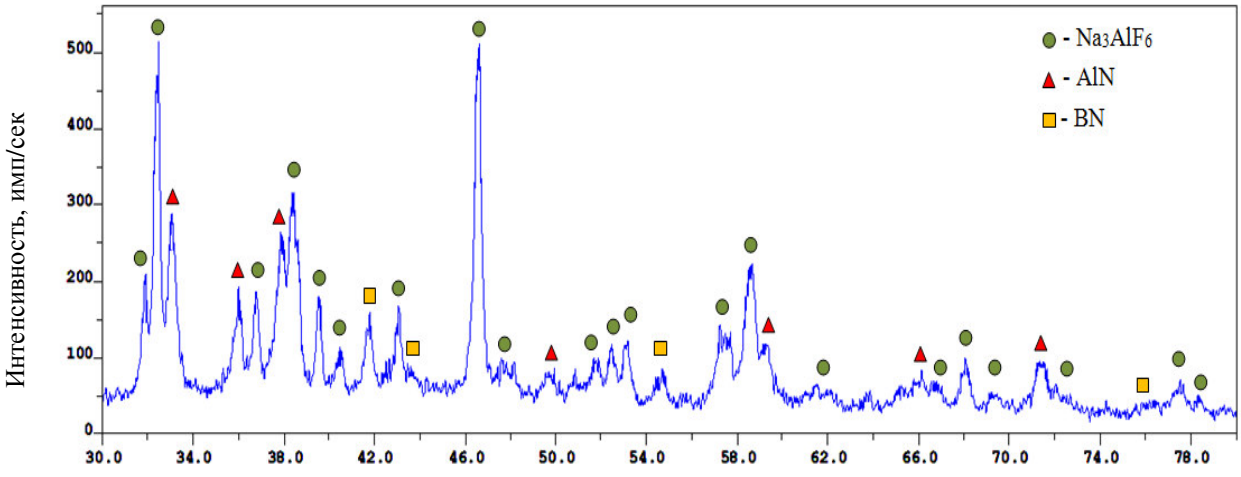
в)

П.89.1

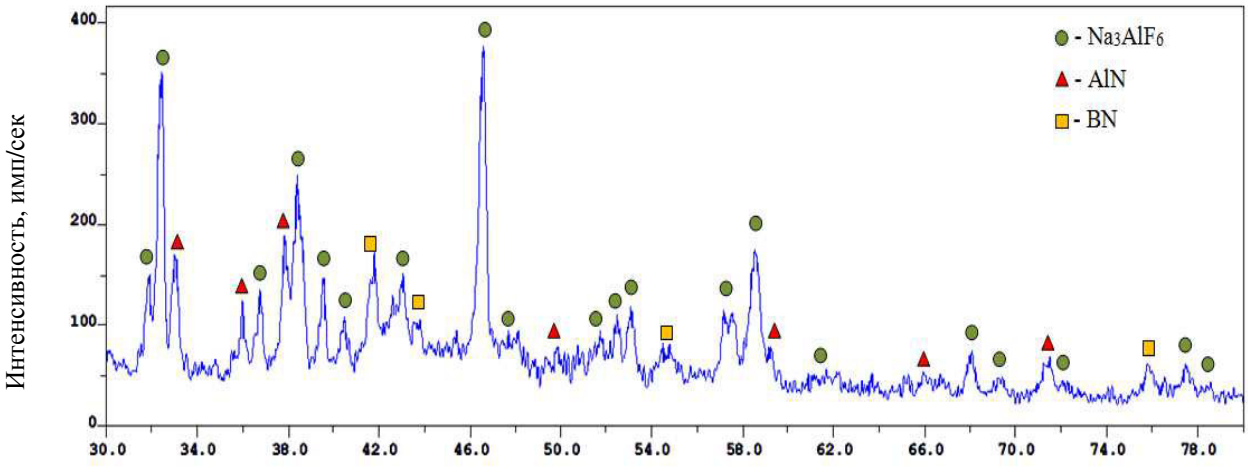
Рисунок П.89.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «AlF_3+KBF_4+6NaN_3»; б) «3AlF_3+KBF_4+12NaN_3»; в) «AlF_3+3KBF_4+12NaN_3»



а)

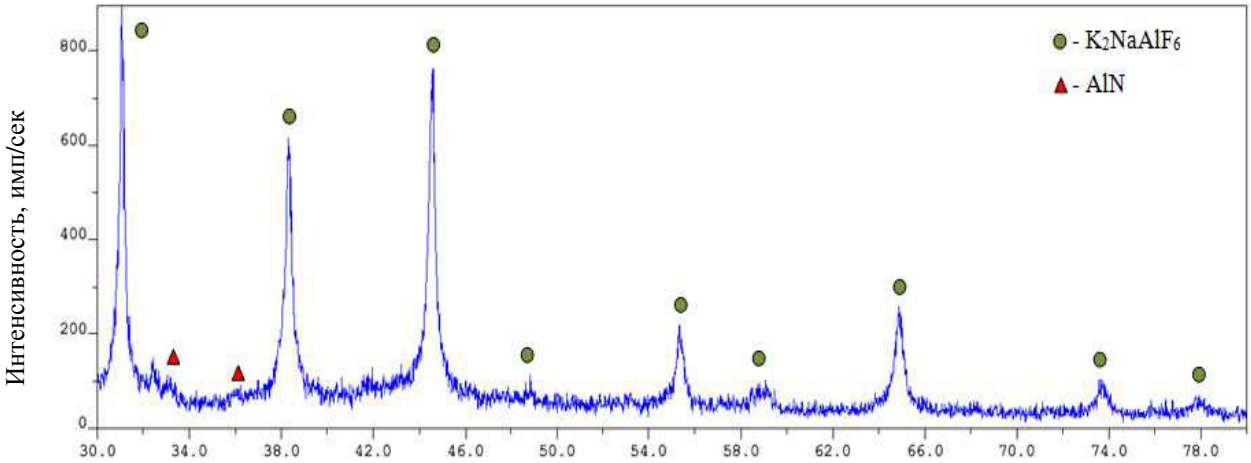


б)

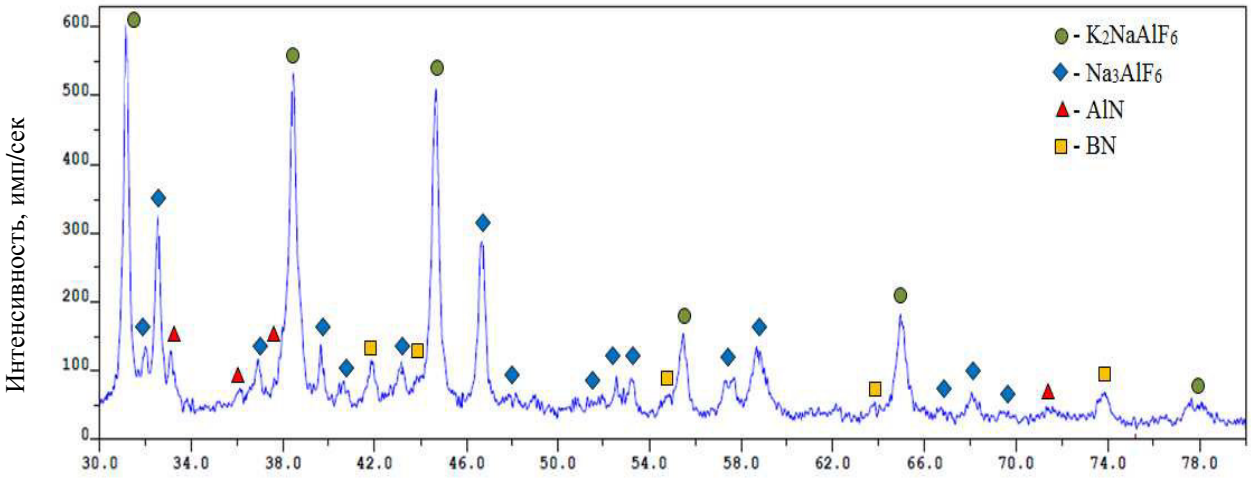


в)

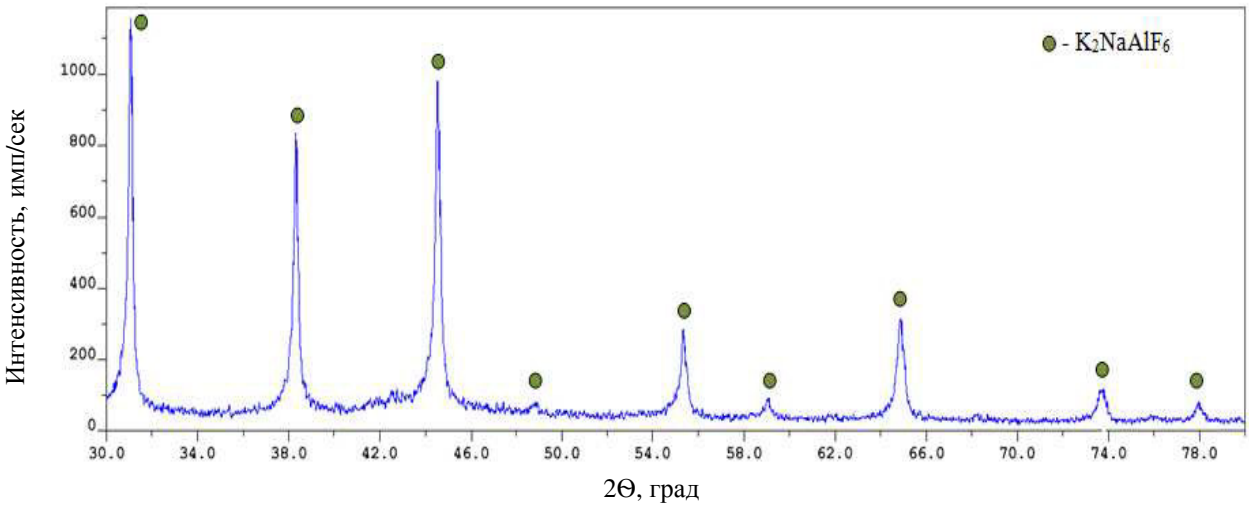
Рисунок П.89.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3»; б) «3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3»;
в) «AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3»



а)

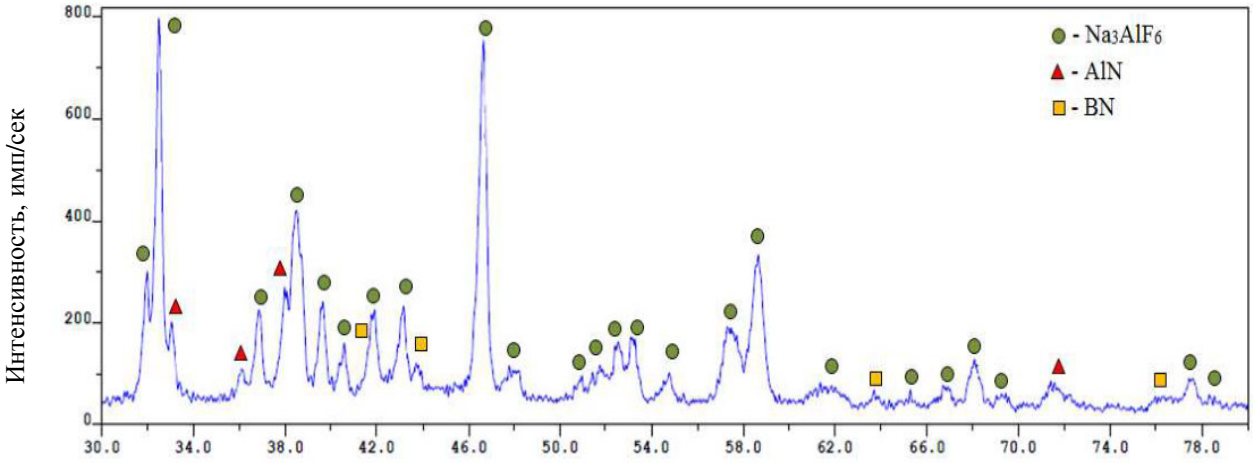


б)

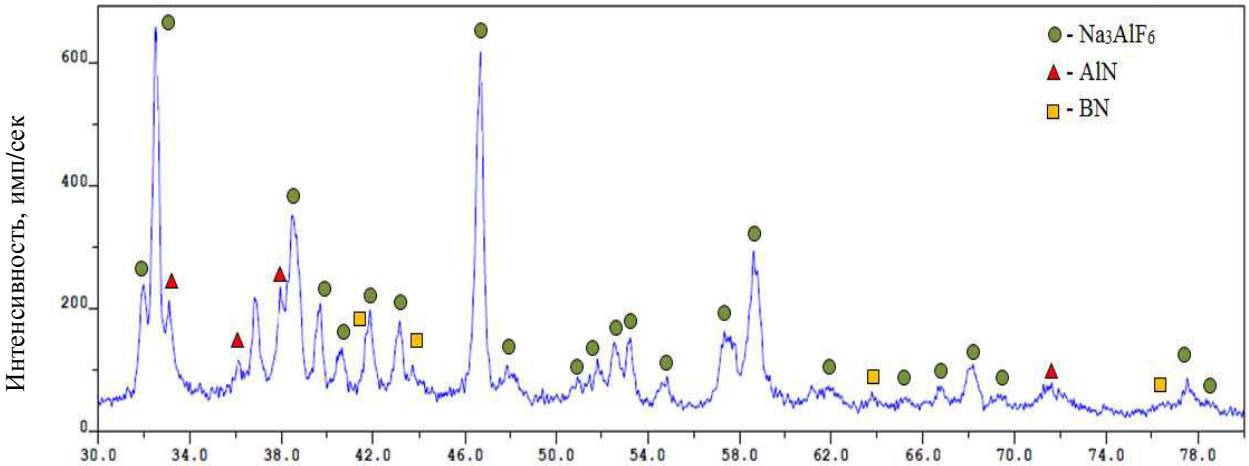


в)

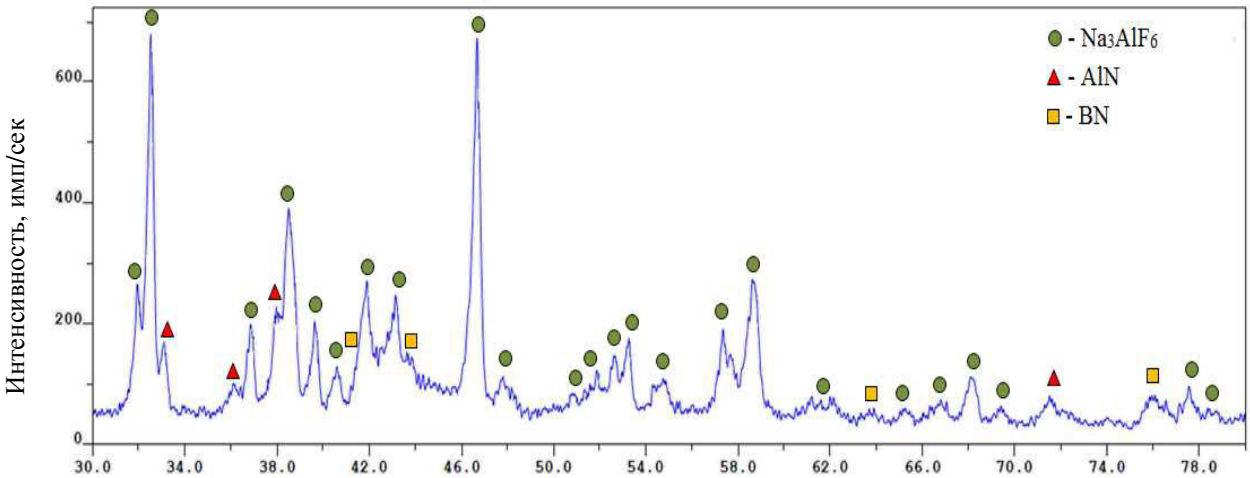
Рисунок П.89.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+KBF_4+18NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3»



а)

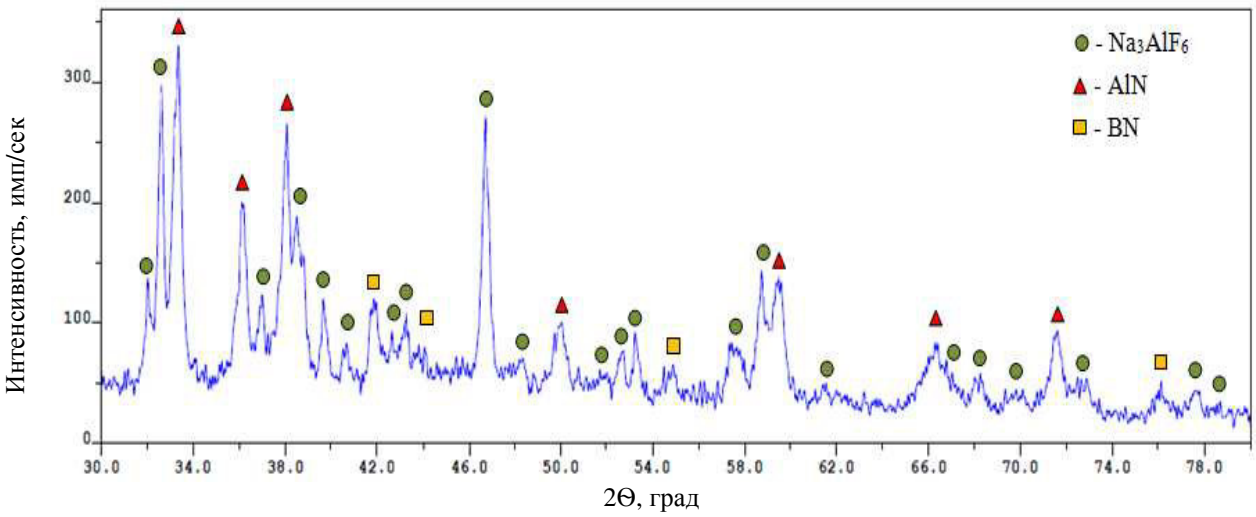


б)

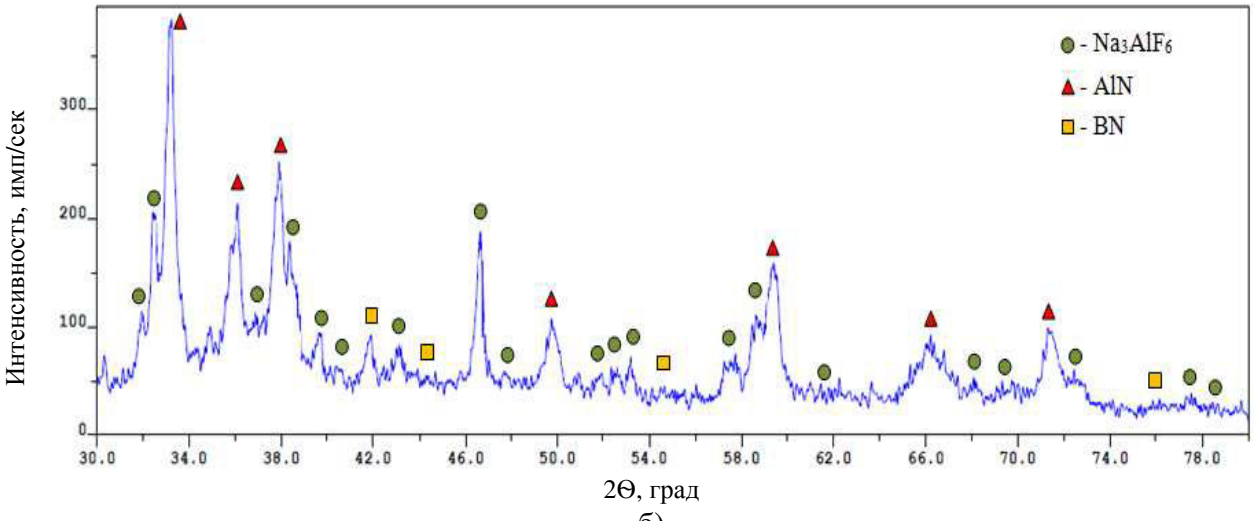


в)

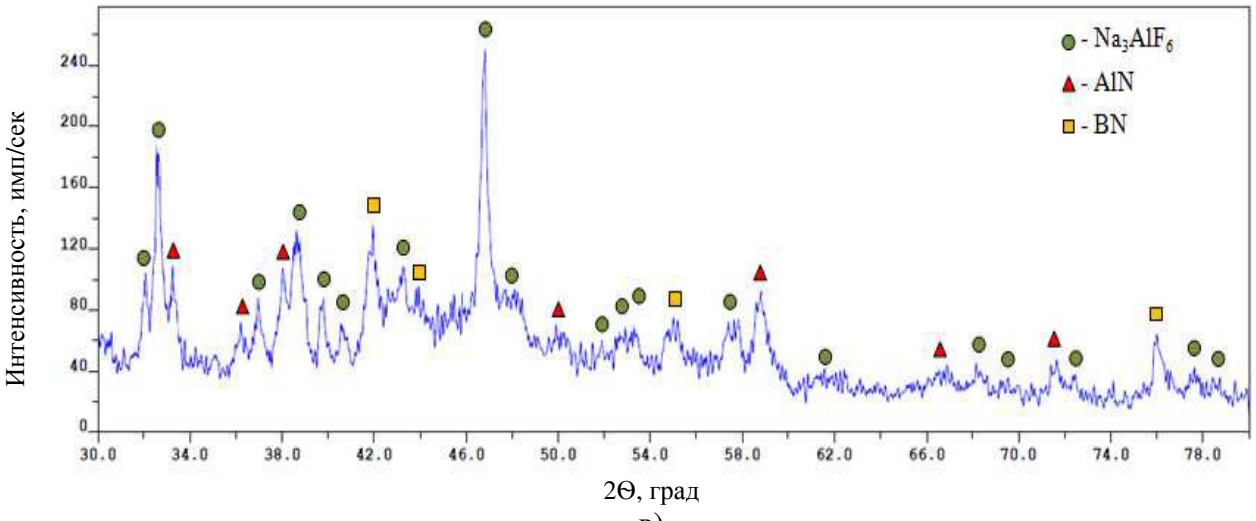
Рисунок П.89.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+19NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3»



а)

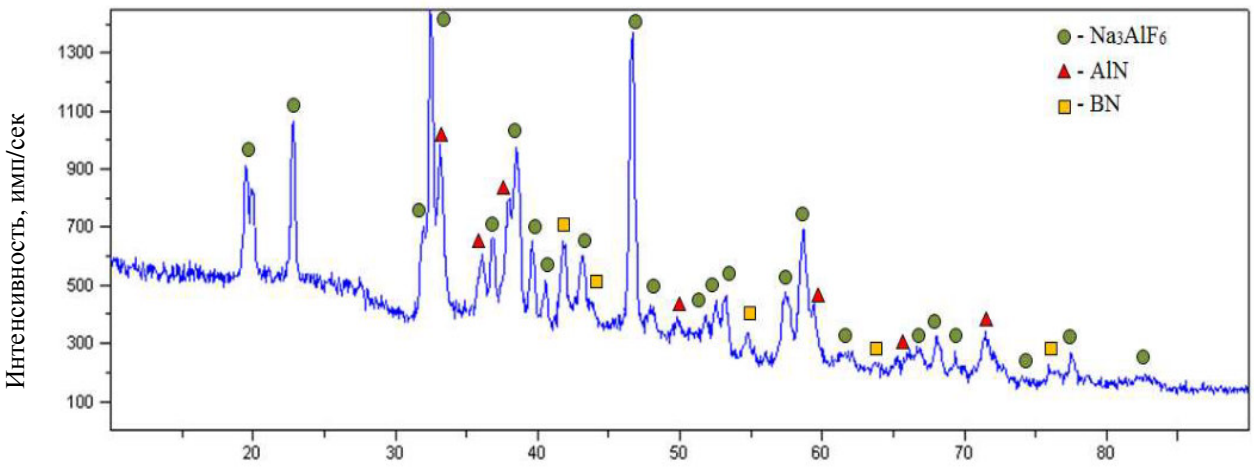


б)

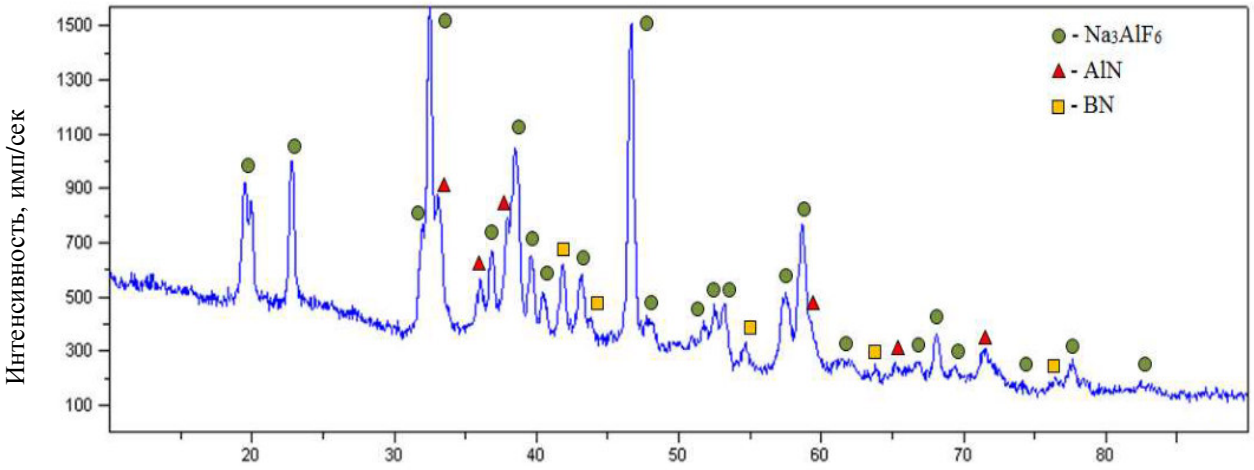


в)

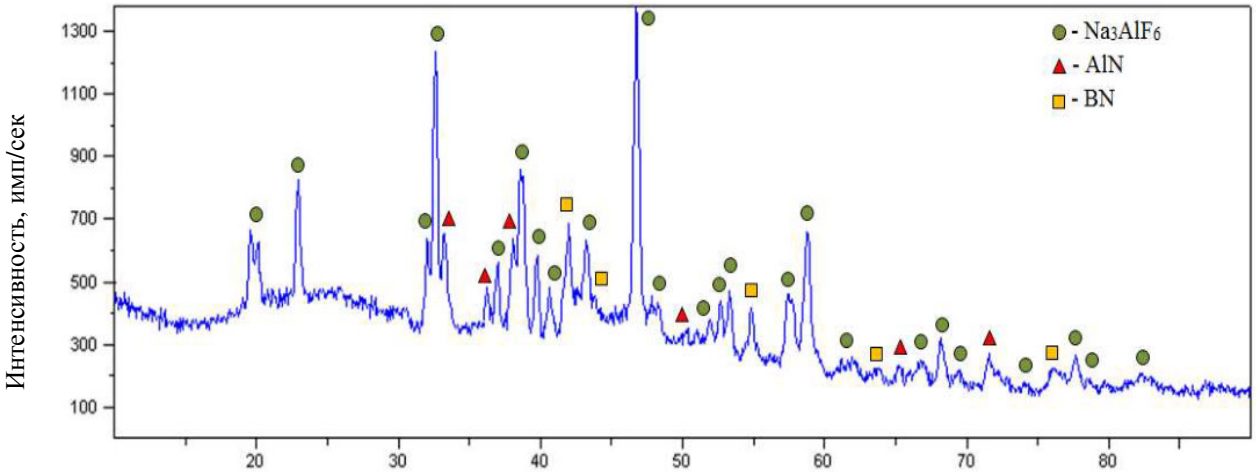
Рисунок П.89.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «AlF_3+$NaBF_4$+6NaN_3»; б) «3AlF_3+$NaBF_4$+12NaN_3»;
в) «AlF_3+3$NaBF_4$+12NaN_3»



а)

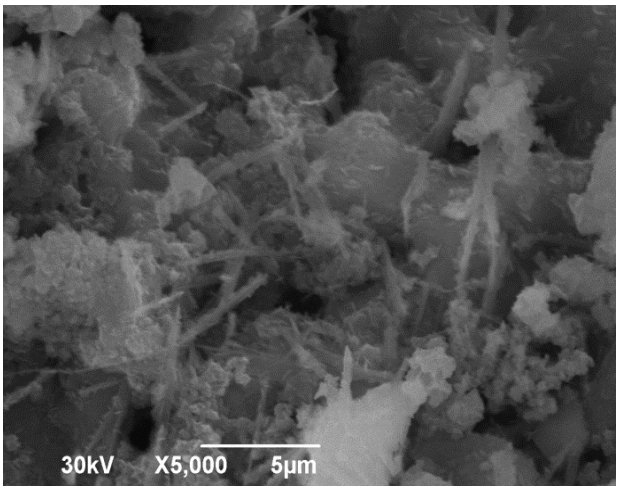


б)

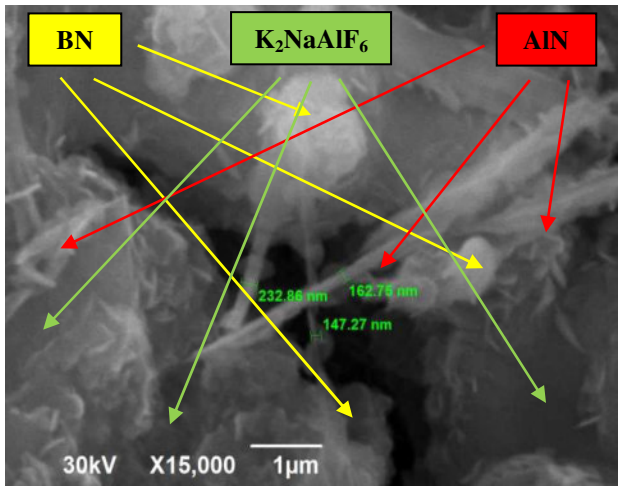


в)

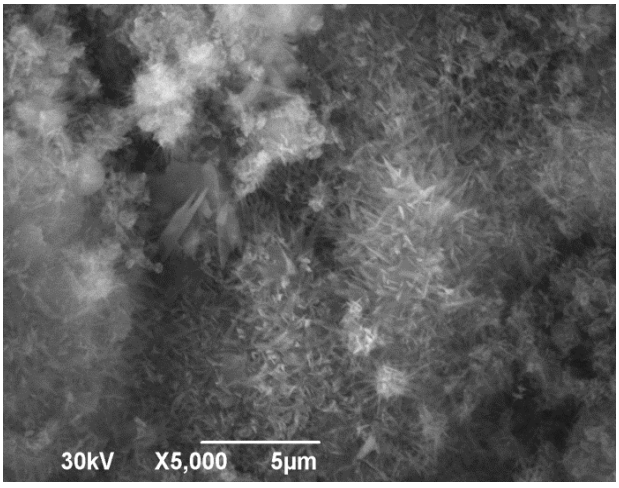
Рисунок П.89.6. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+$NaBF_4$+6NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+$NaBF_4$+12NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+3$NaBF_4$+12NaN_3»



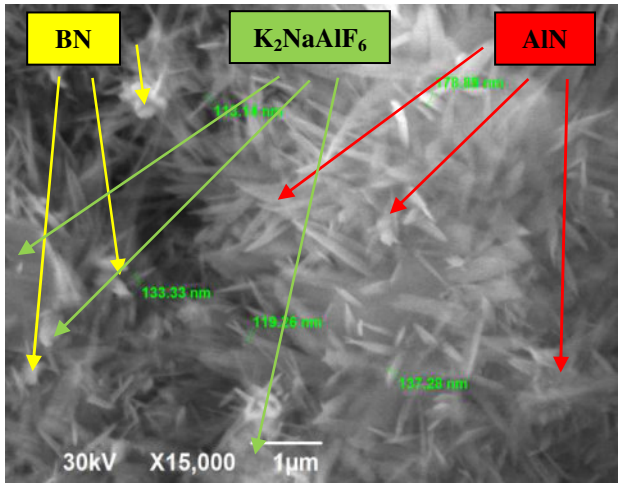
а)



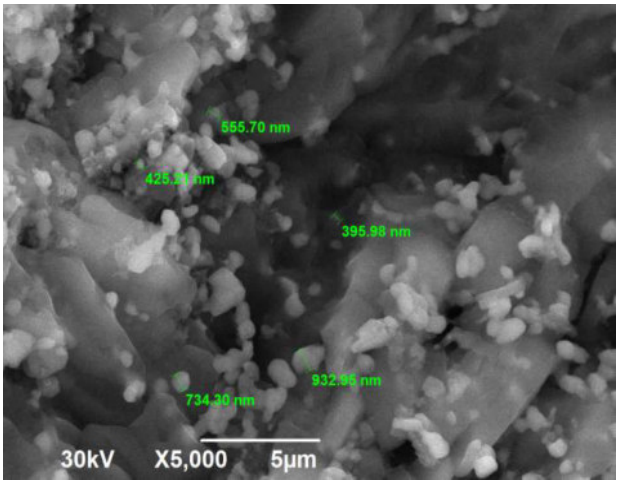
б)



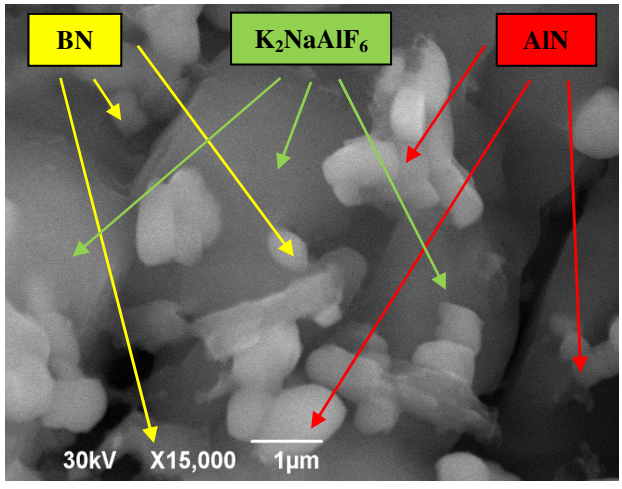
в)



г)

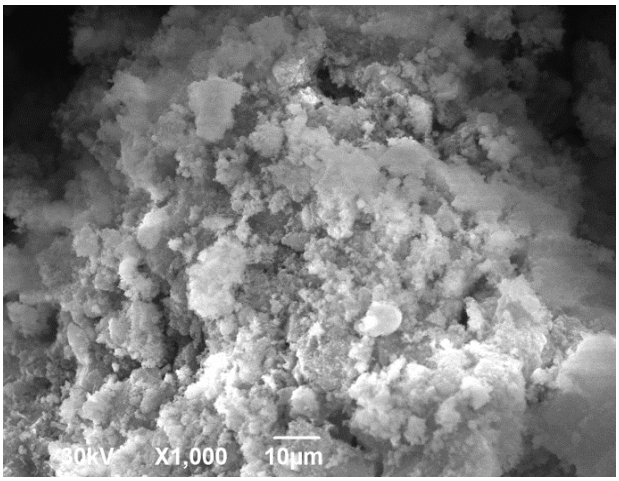


д)

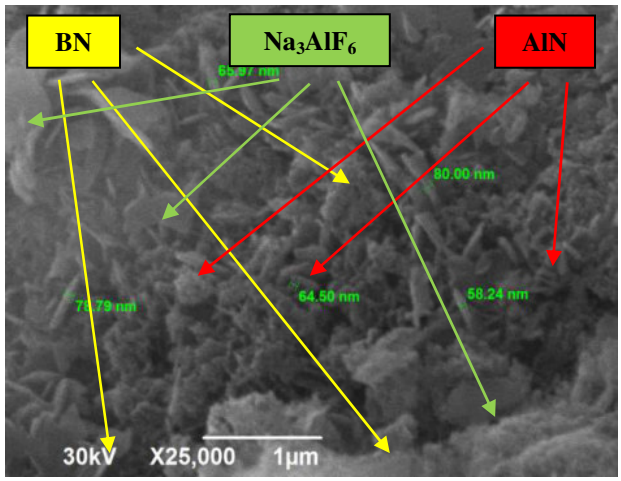


е)

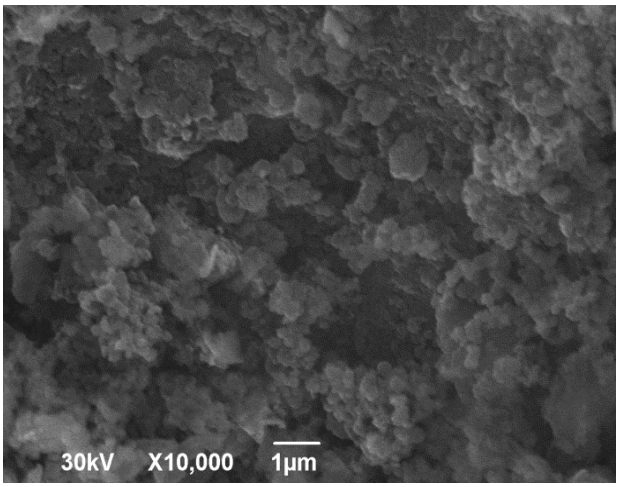
Рисунок П.89.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+KBF_4+6NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+KBF_4+12NaN_3»; д) и е) «AlF_3+3KBF_4+12NaN_3»



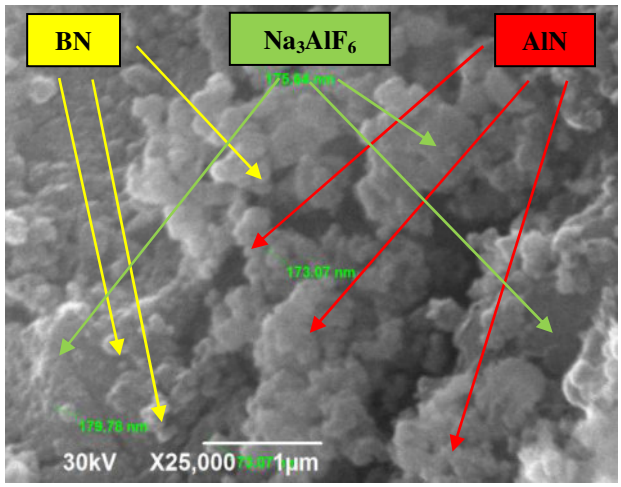
а)



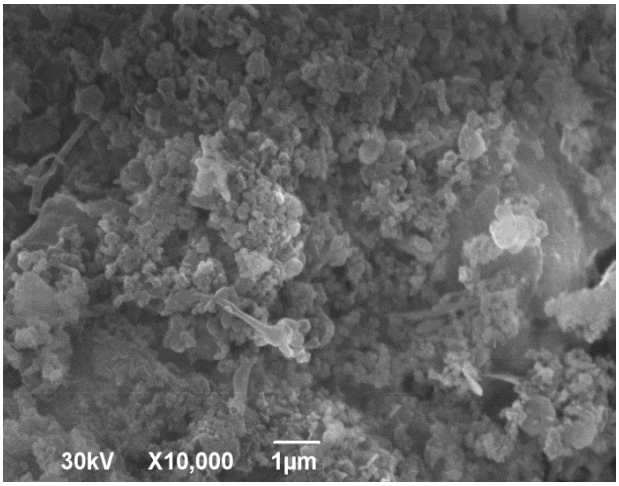
б)



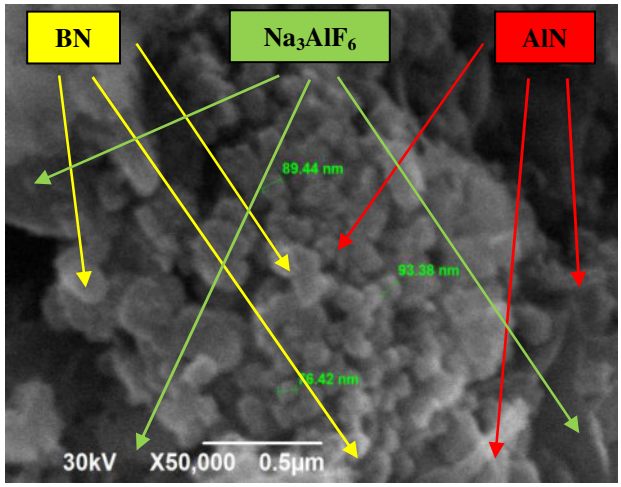
в)



г)

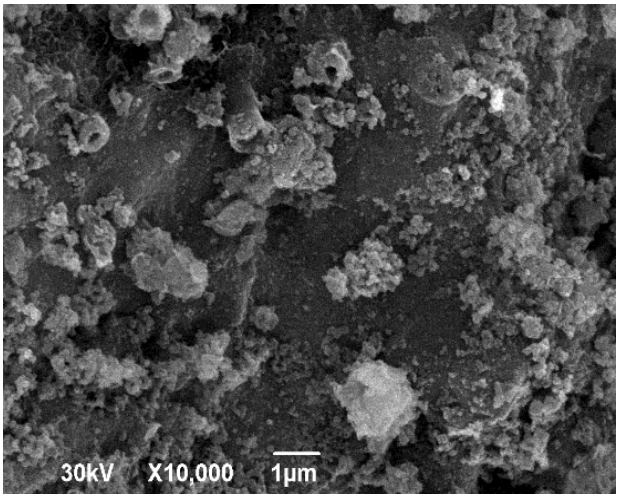


д)

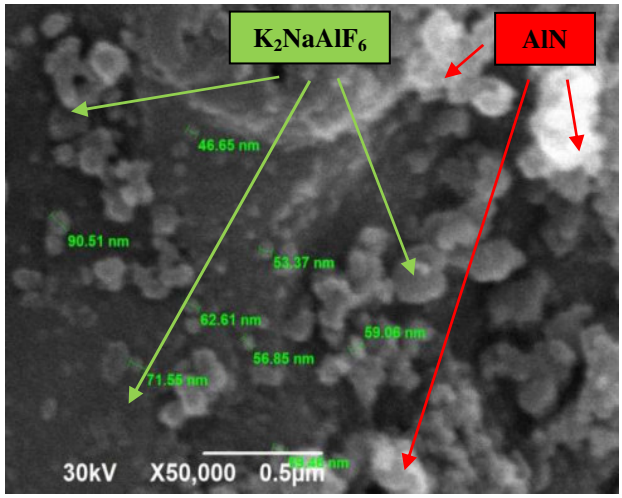


е)

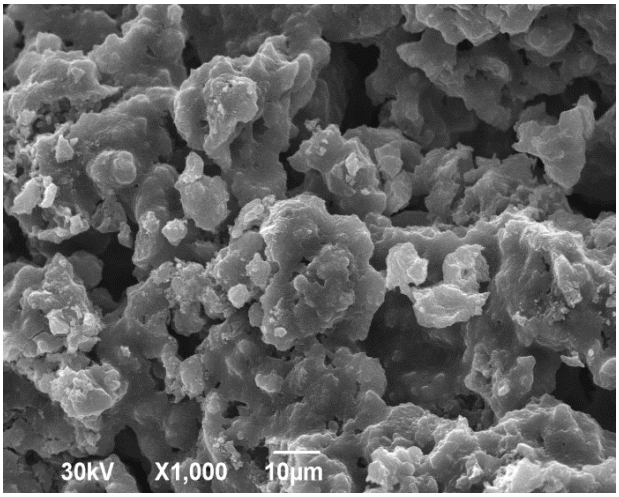
Рисунок П.89.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+NH_4BF_4+7NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+NH_4BF_4+13NaN_3»; д) и е) «AlF_3+3NH_4BF_4+15NaN_3»



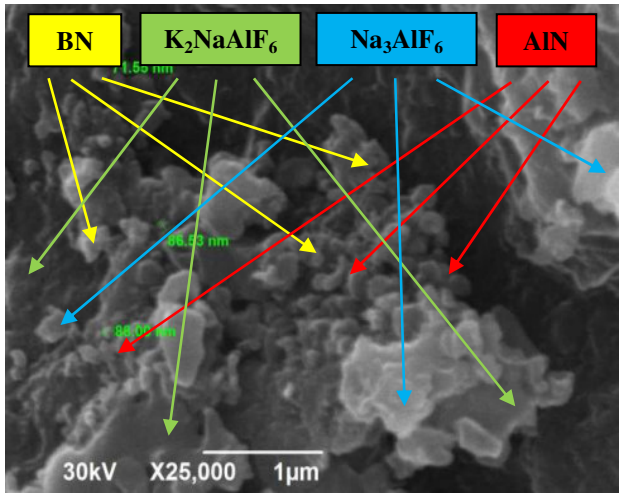
а)



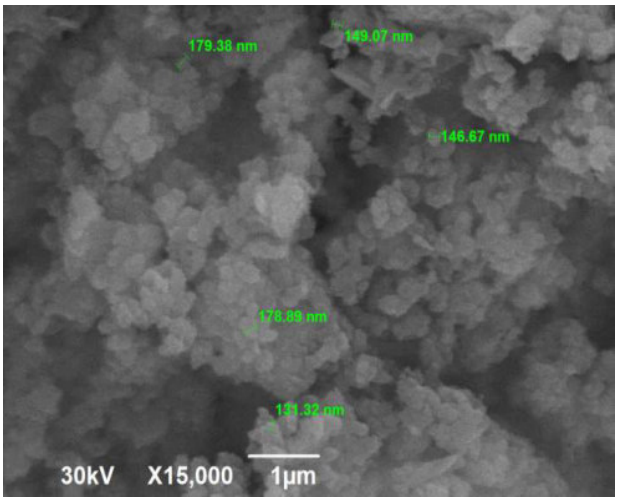
б)



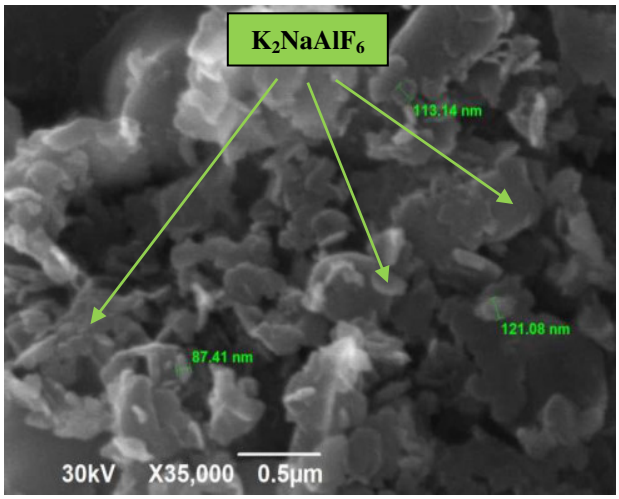
в)



г)

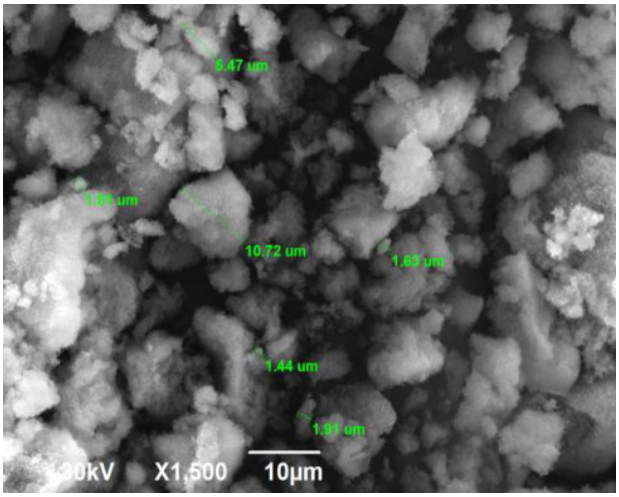


д)

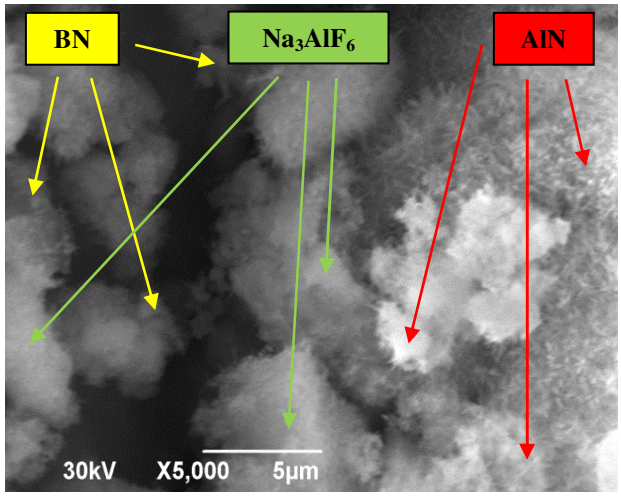


е)

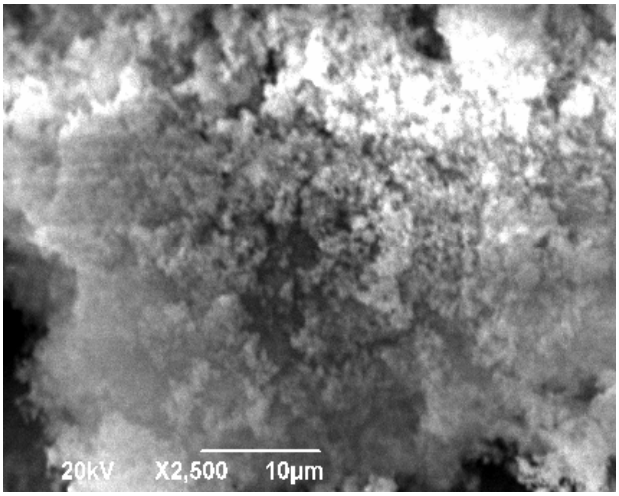
Рисунок П.89.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+KBF_4+6NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+KBF_4+18NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+3KBF_4+12NaN_3»



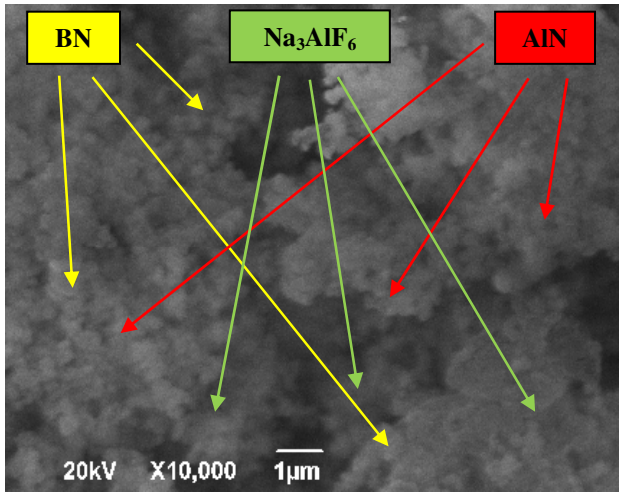
а)



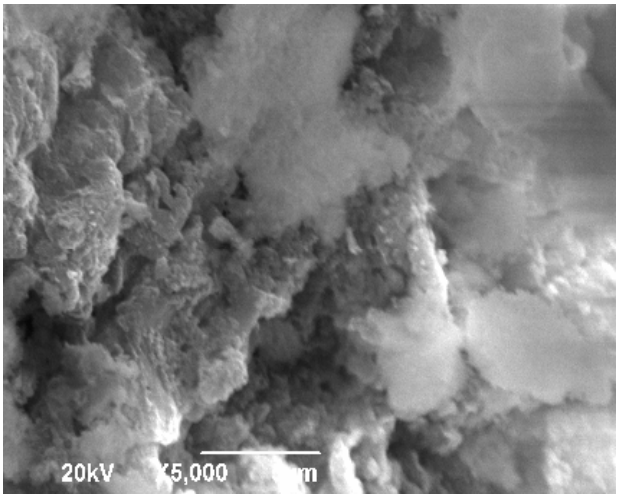
б)



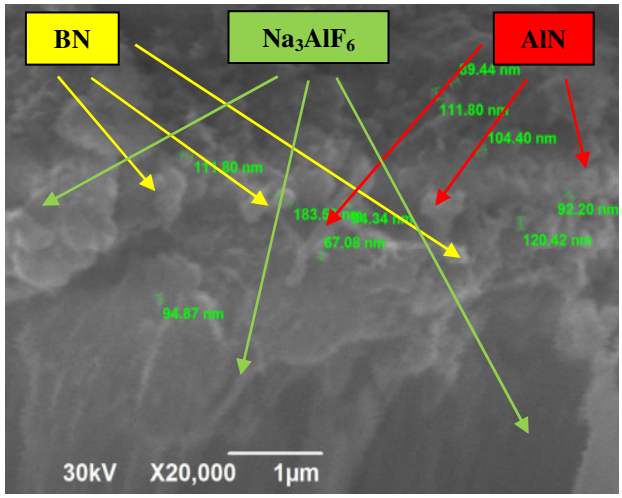
в)



г)

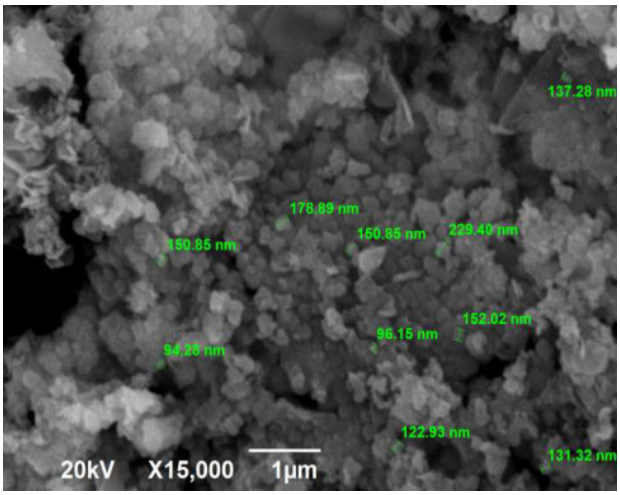


д)

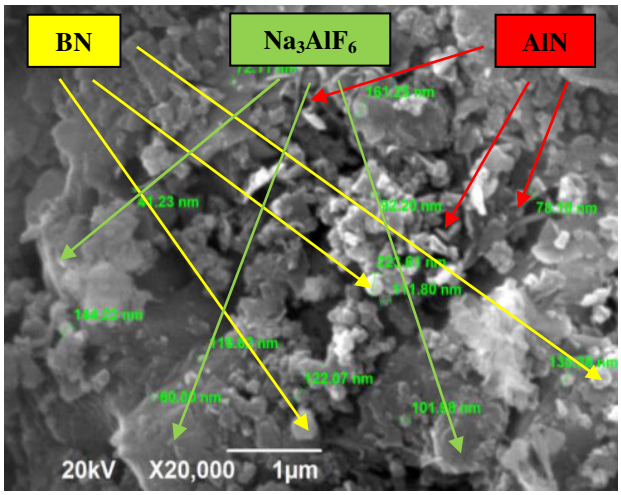


е)

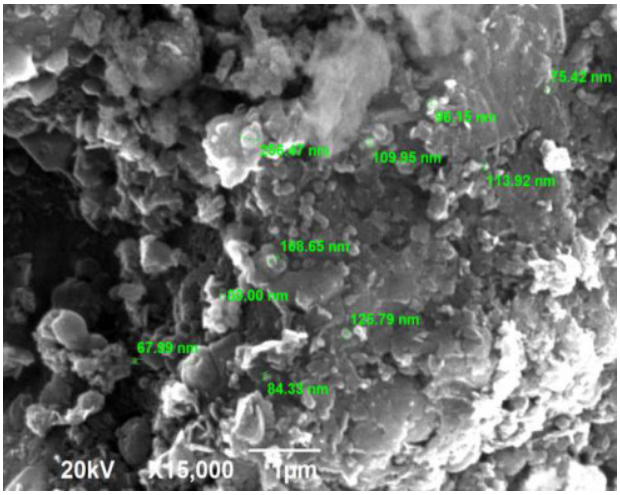
Рисунок П.89.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+NH_4BF_4+7NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+NH_4BF_4+19NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+3NH_4BF_4+15NaN_3»



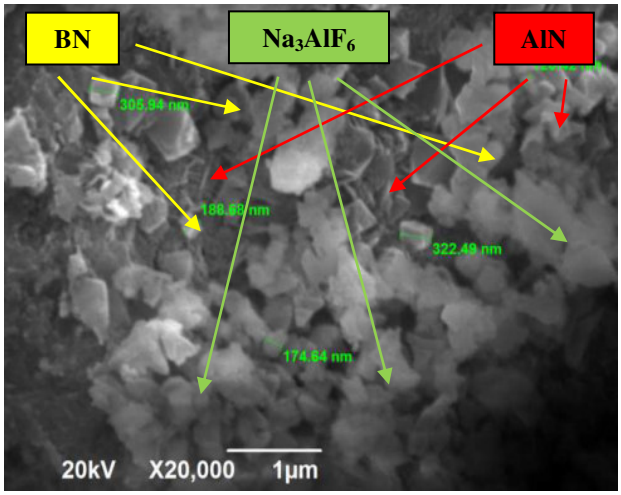
а)



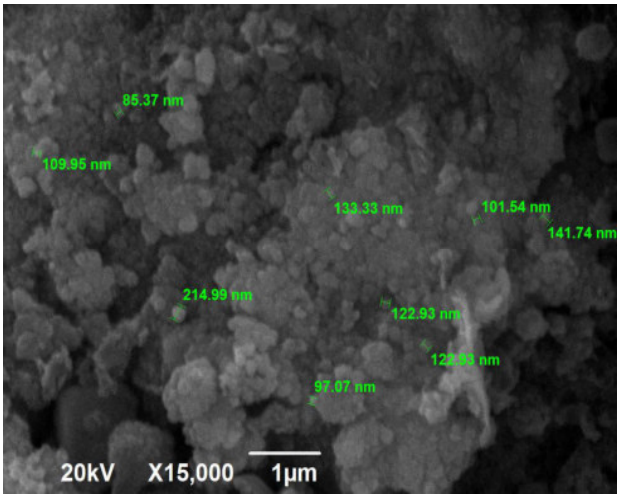
б)



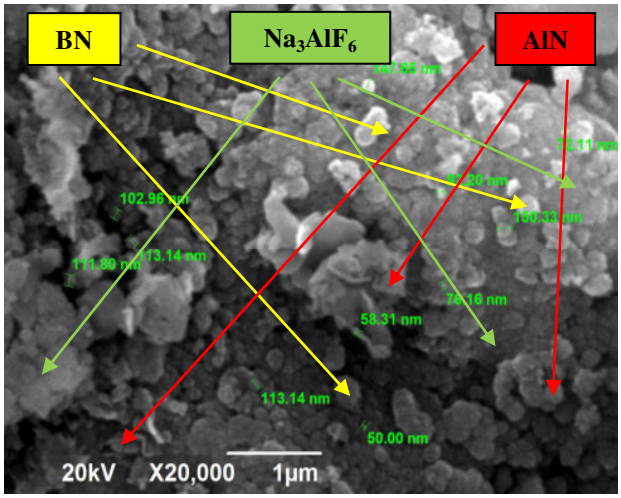
в)



г)

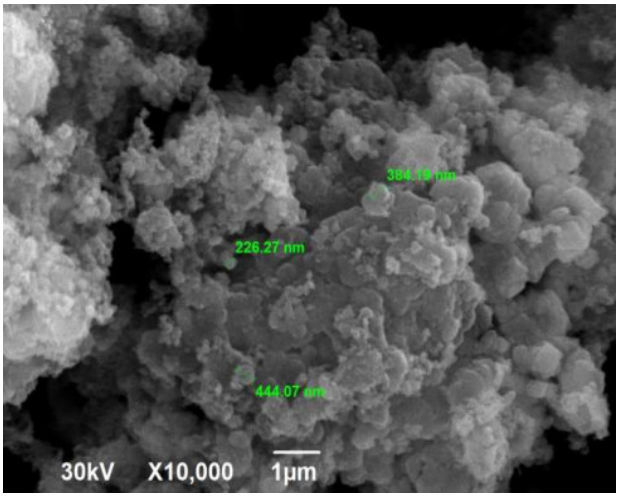


д)

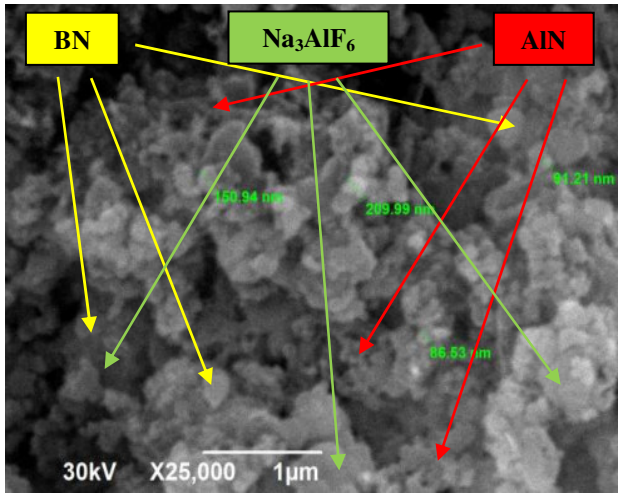


е)

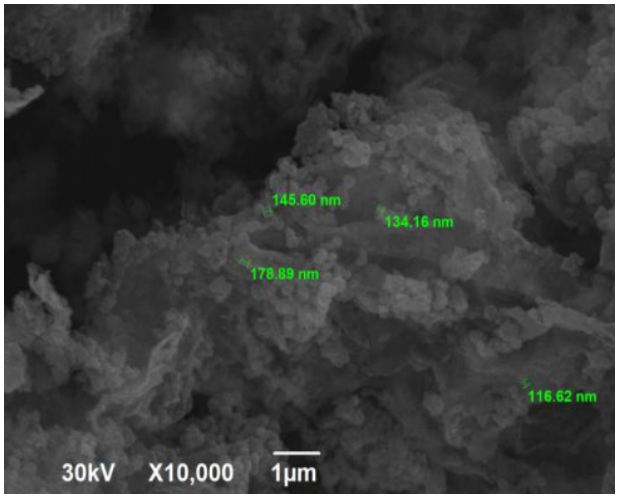
Рисунок П.89.11. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+$NaBF_4$+6NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+$NaBF_4$+12NaN_3»; д) и е) «AlF_3+3$NaBF_4$+12NaN_3»



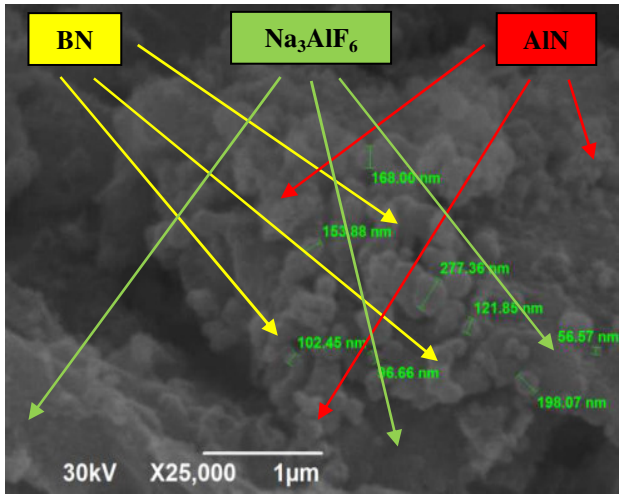
а)



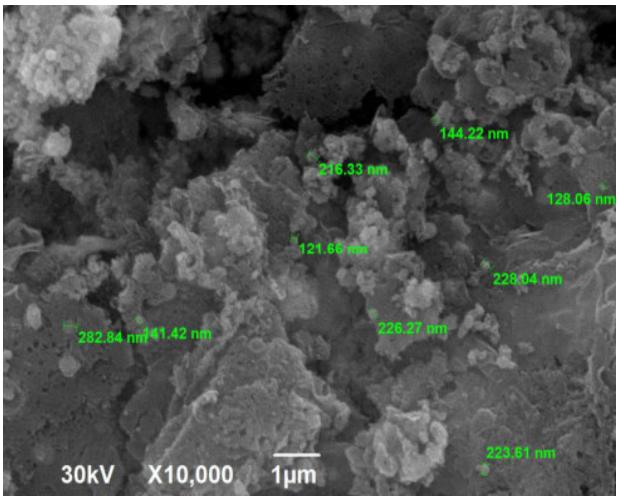
б)



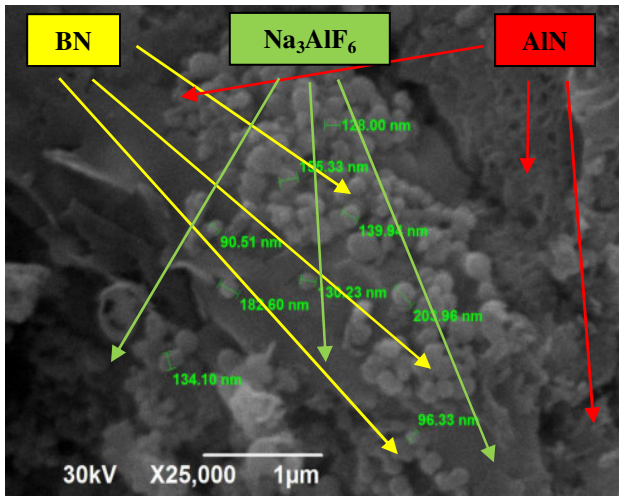
в)



г)



д)



е)

Рисунок П.89.12. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+$NaBF_4$+6NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+$NaBF_4$+12NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+3$NaBF_4$+12NaN_3»

ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ - ГАЛОГЕНИД БОРА – АЗИД НАТРИЯ» И «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ – БОР – АЗИД НАТРИЯ»

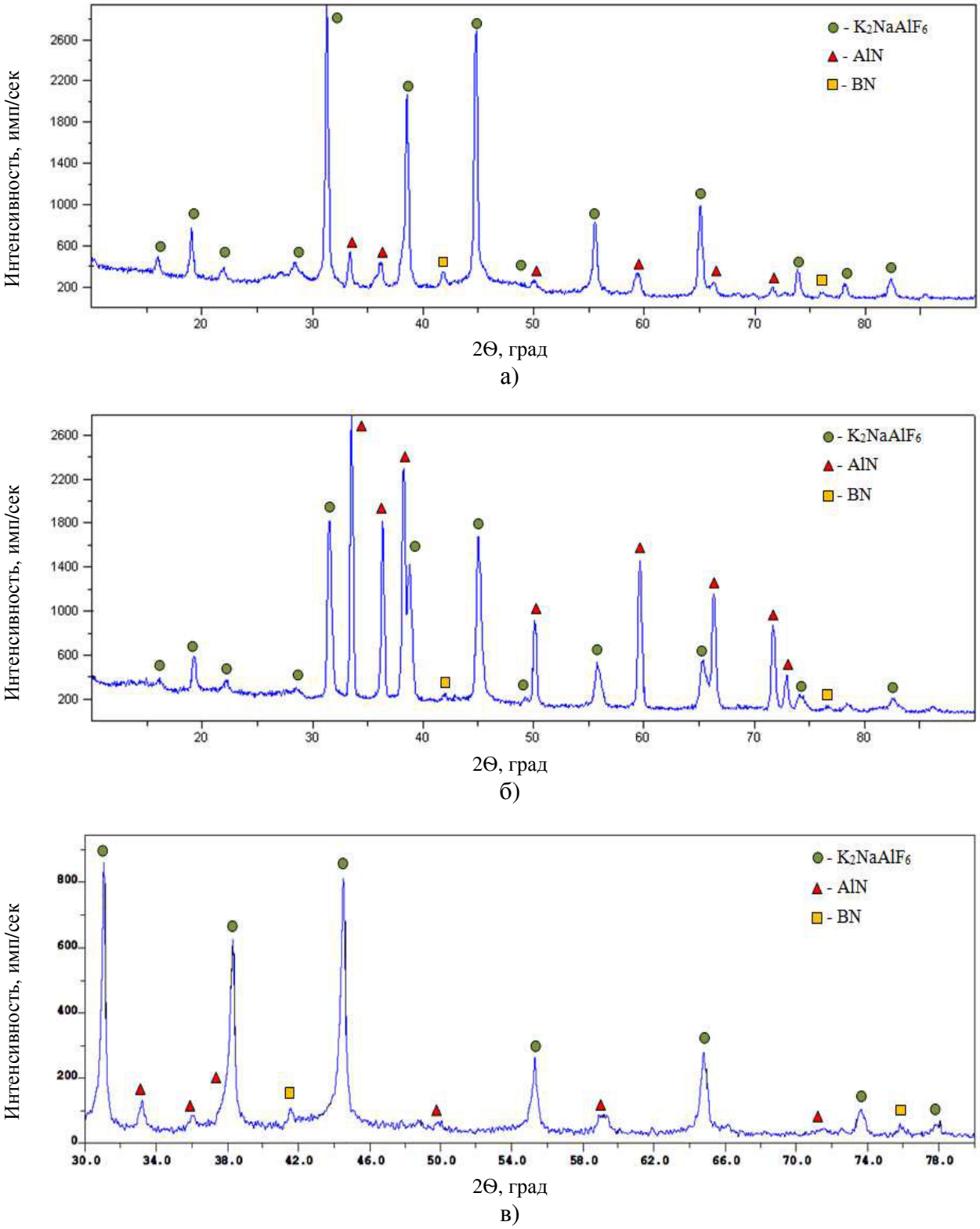
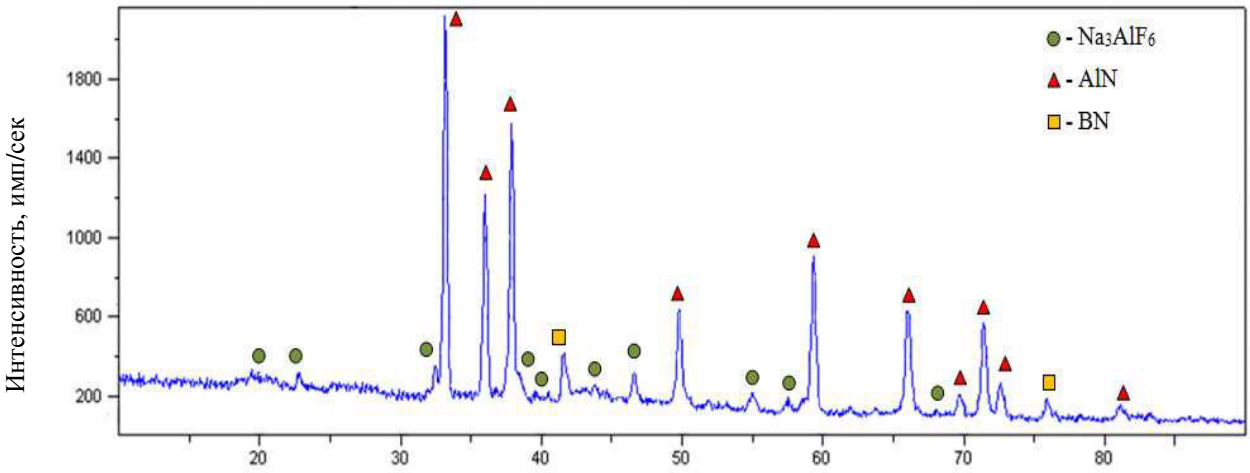
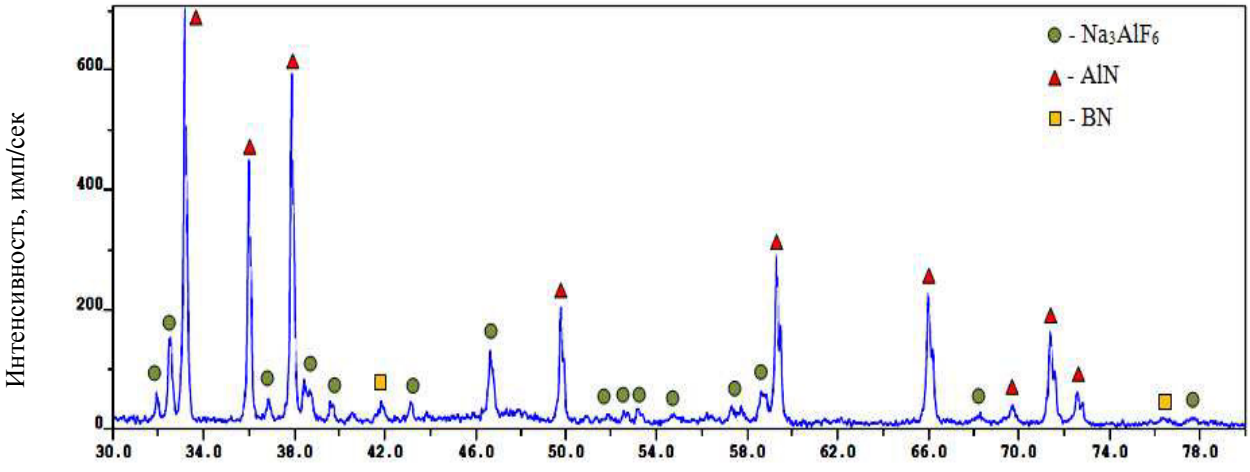


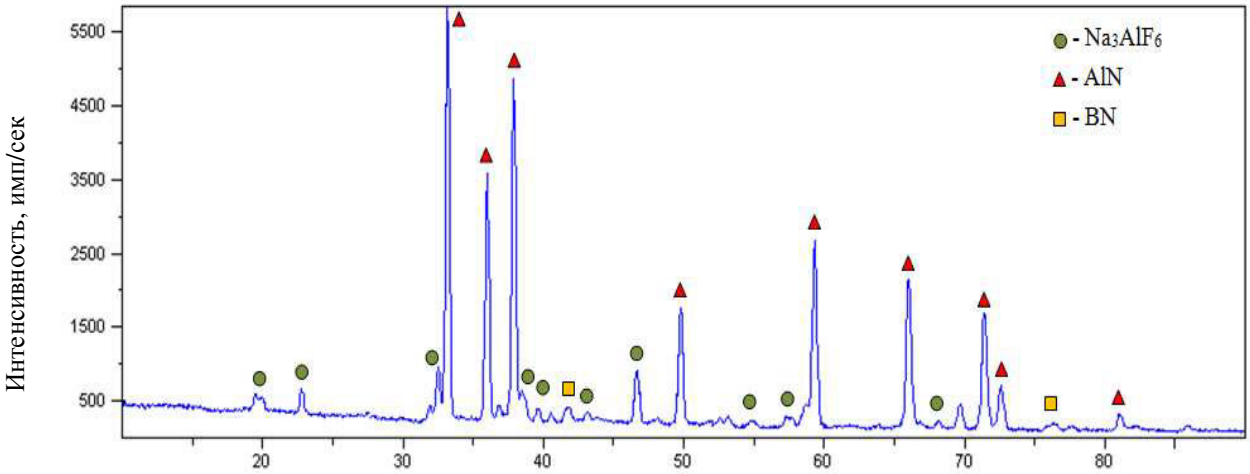
Рисунок П.90.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «Al+KBF_4+3NaN_3»; б) «3Al+KBF_4+3NaN_3»; в) «Al+3KBF_4+9NaN_3»



а)

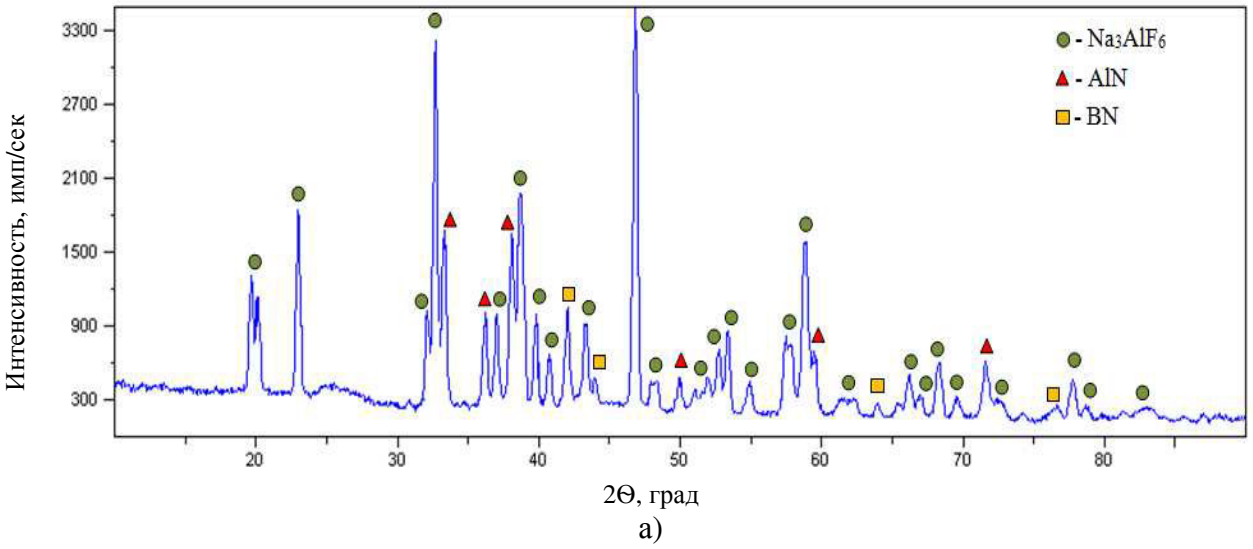


б)

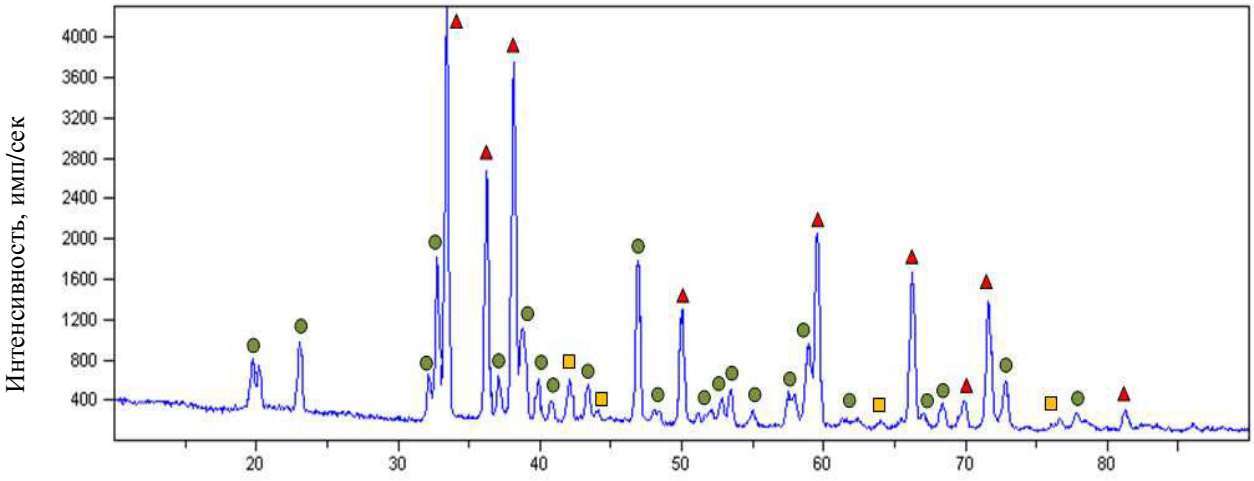


в)

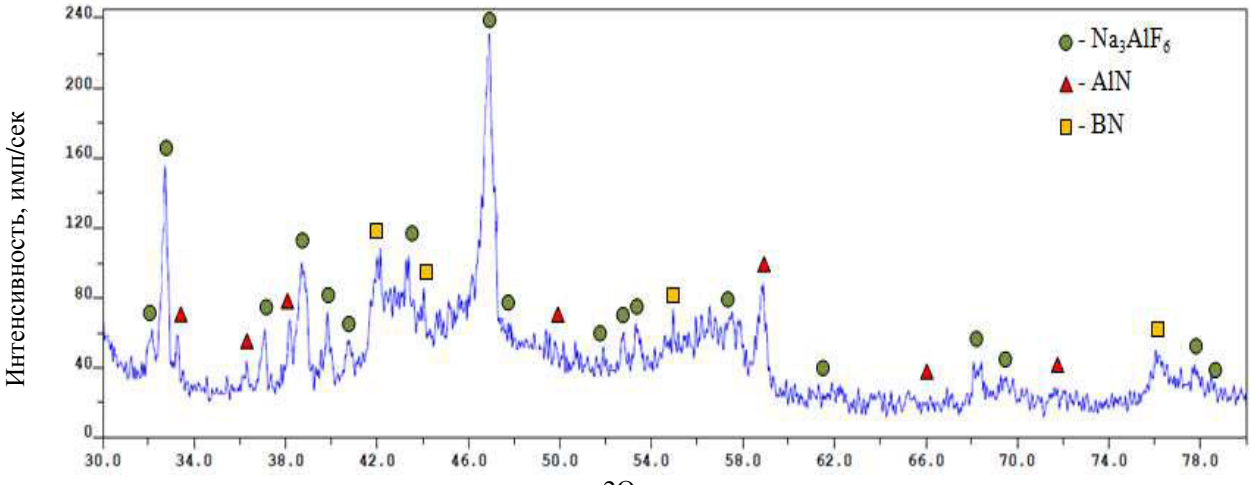
Рисунок П.90.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Al+NH_4BF_4+4NaN_3»; б) «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»;
в) «Al+3NH_4BF_4+12NaN_3»



а)

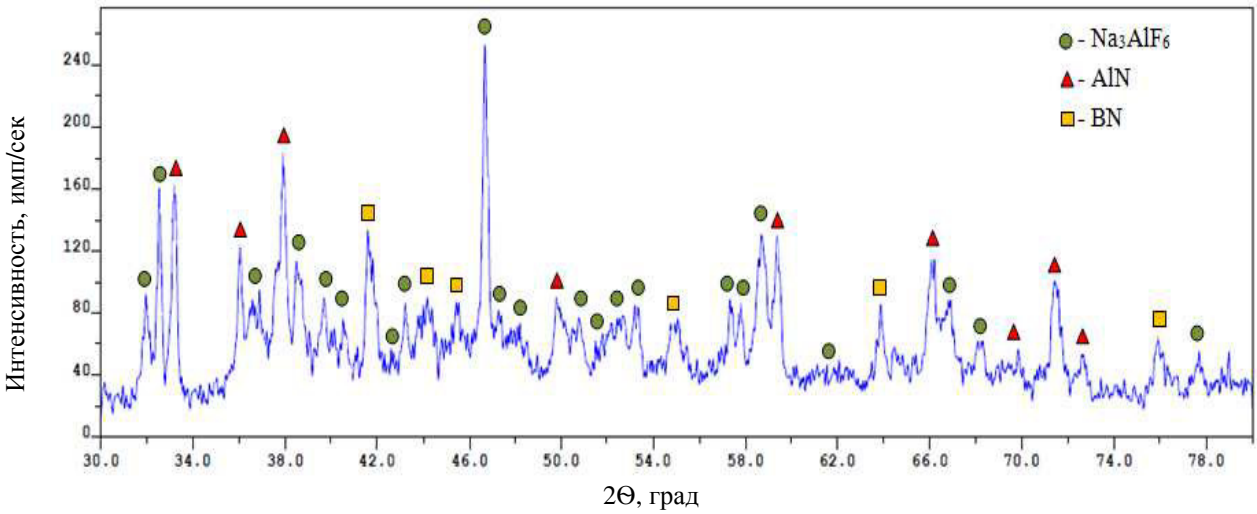


б)

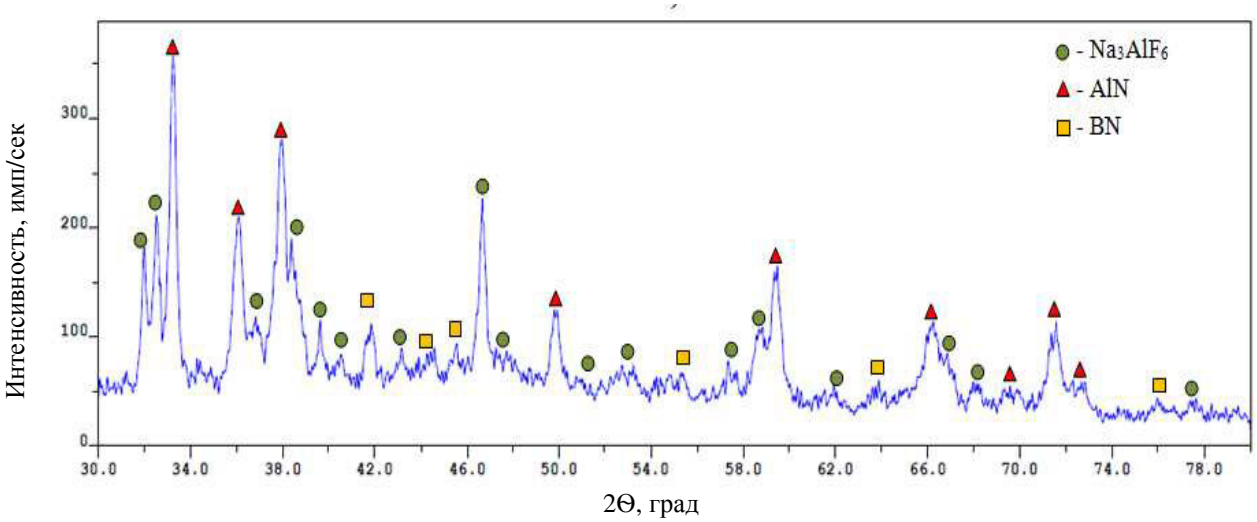


в)

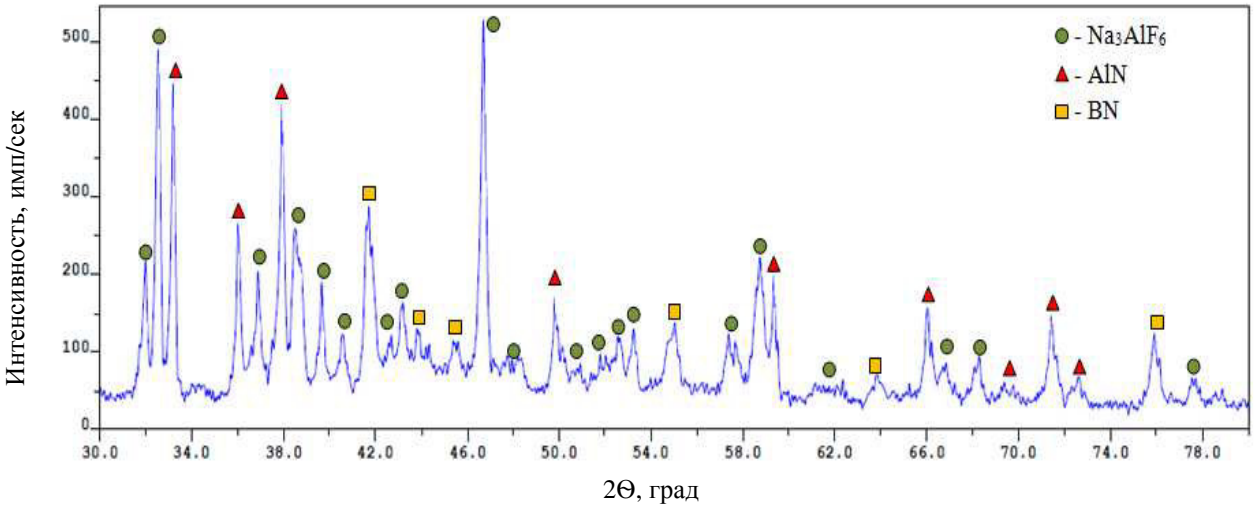
Рисунок П.90.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Al+$NaBF_4$+3NaN_3»; б) «3Al+$NaBF_4$+3NaN_3»;
в) «Al+3$NaBF_4$+9NaN_3»



а)

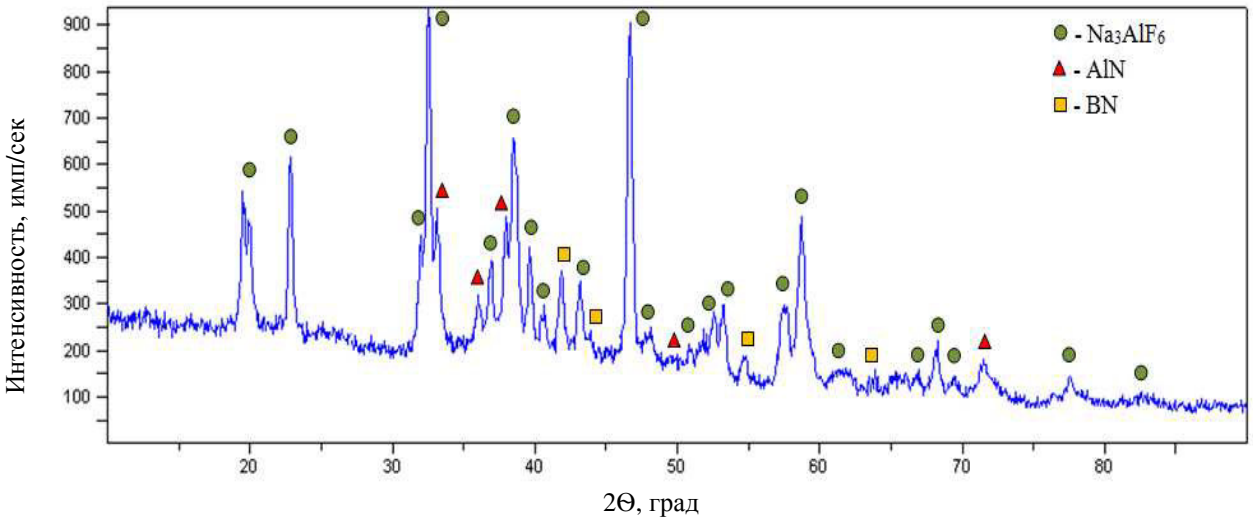


б)

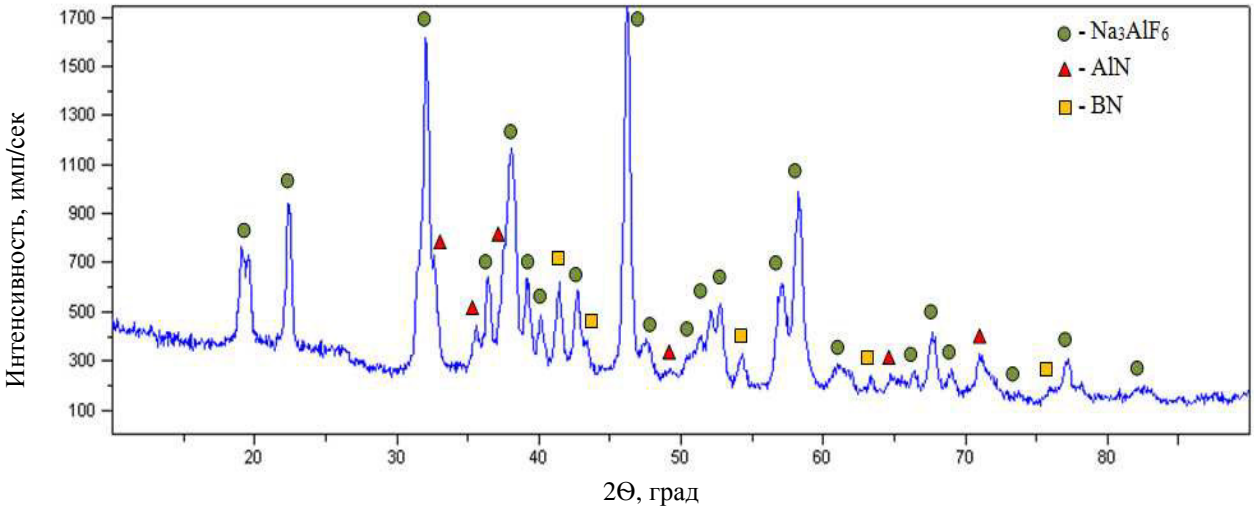


в)

Рисунок П.90.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «AlF_3+B+3NaN_3»; б) «3AlF_3+B+9NaN_3»;
в) «AlF_3+3B+3NaN_3»



а)



б)

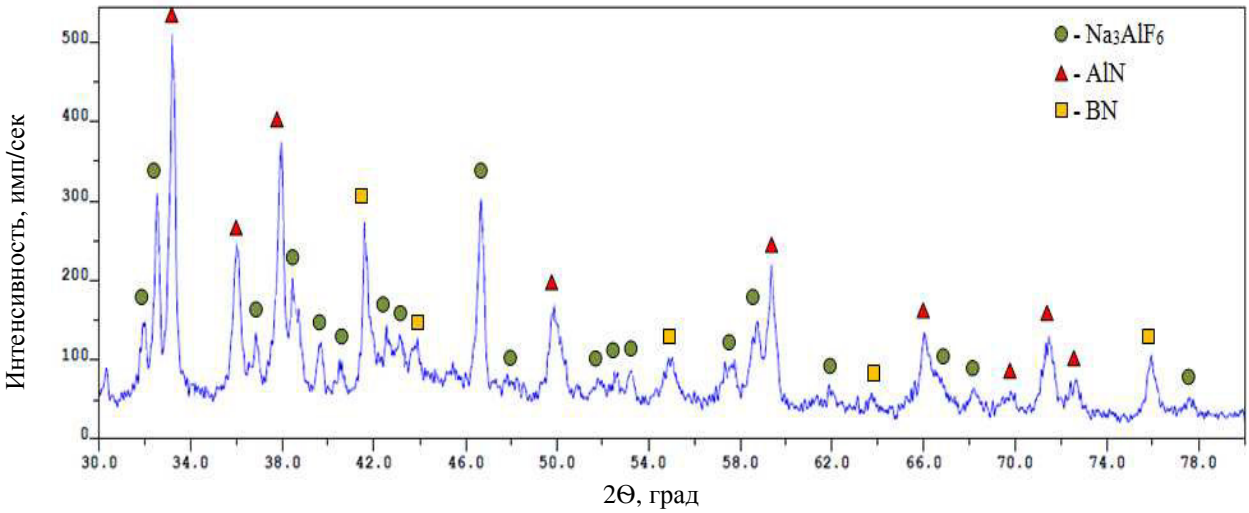
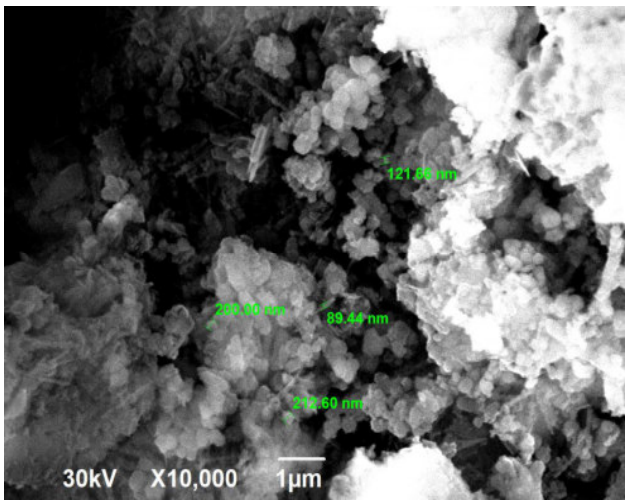
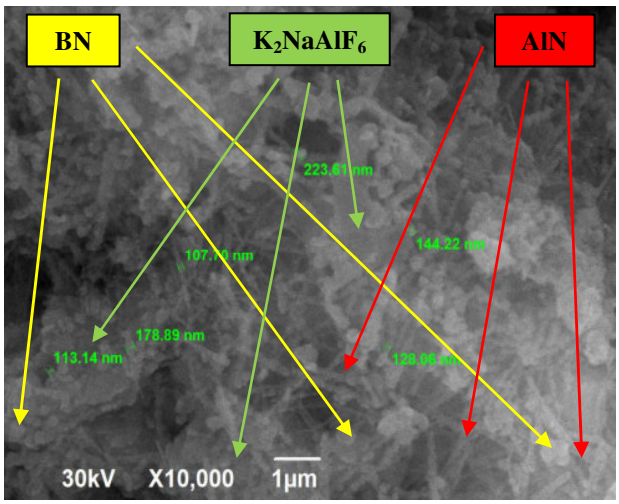


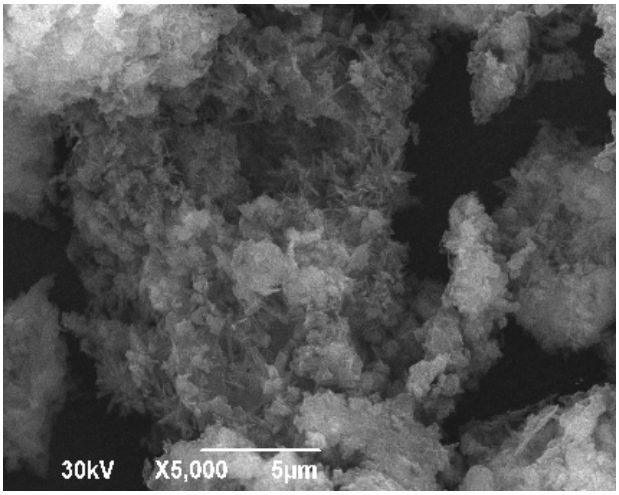
Рисунок П.90.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_3+B+3NaN_3»; б) «3Na_3AlF_3+B+3NaN_3»;
в) «Na_3AlF_3+3B+9NaN_3»



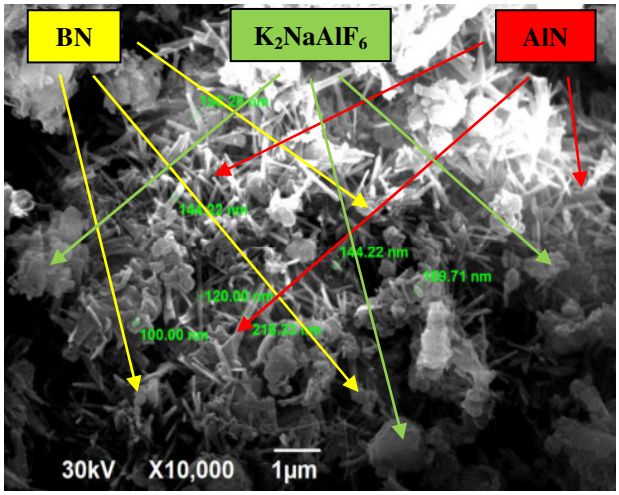
а)



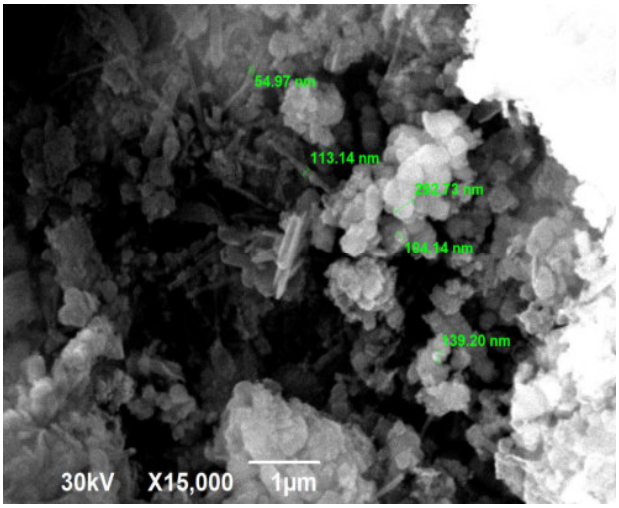
б)



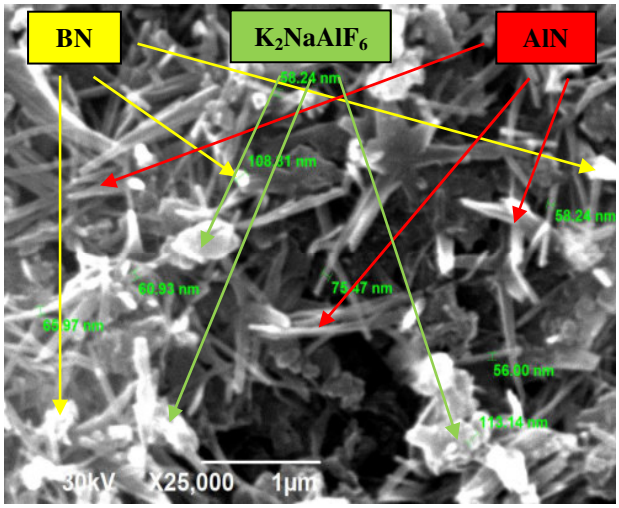
в)



г)

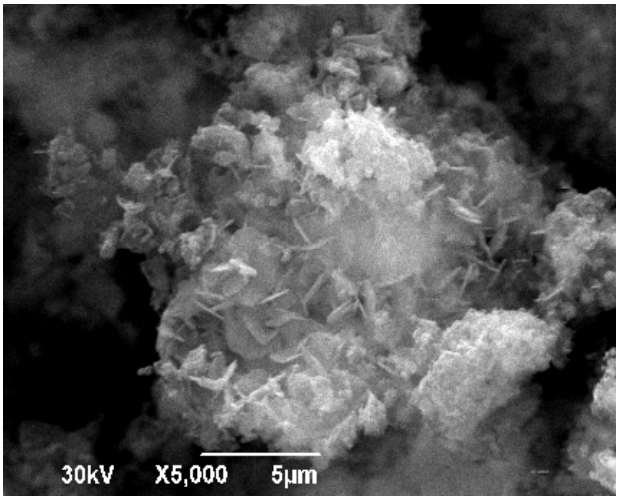


д)

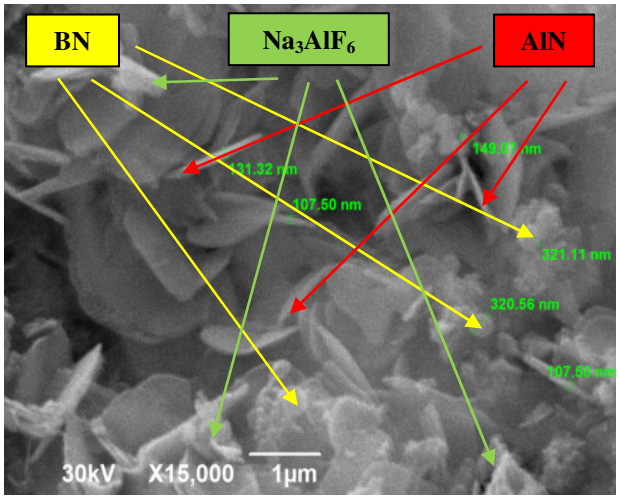


е)

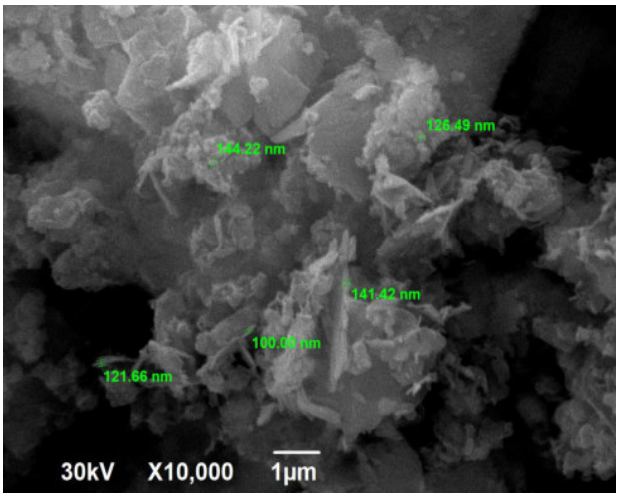
Рисунок П.90.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+KBF_4+3NaN_3»; в) и г) «3Al+KBF_4+3NaN_3»; д) и е) «Al+3KBF_4+9NaN_3»



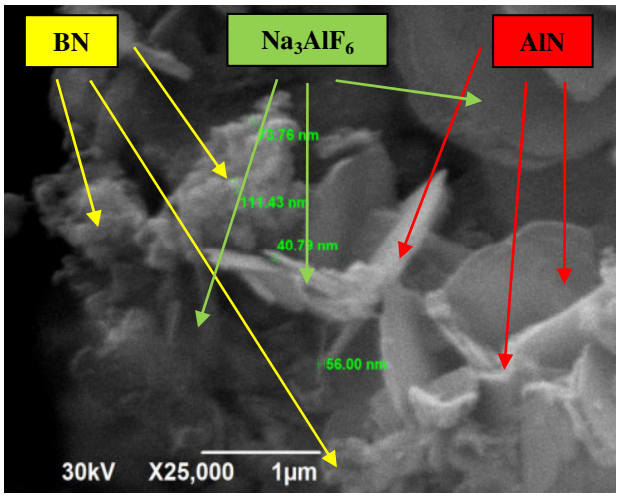
а)



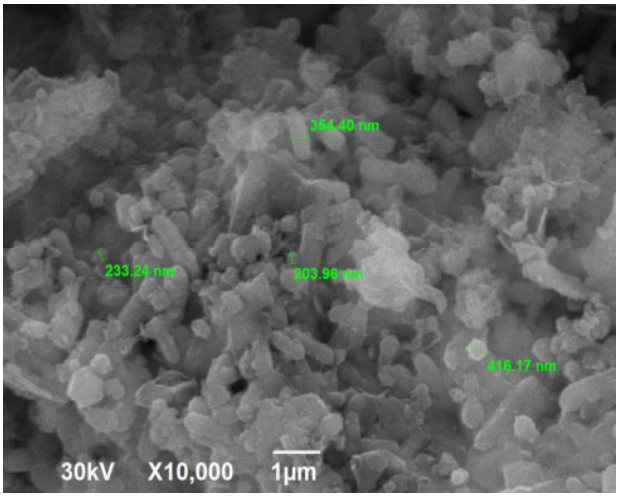
б)



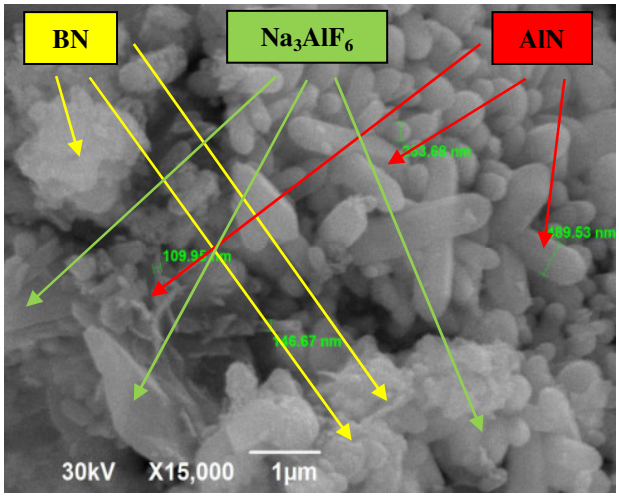
в)



г)

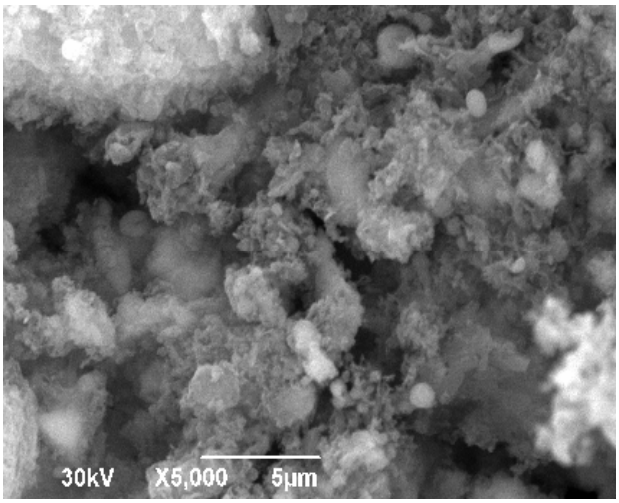


д)

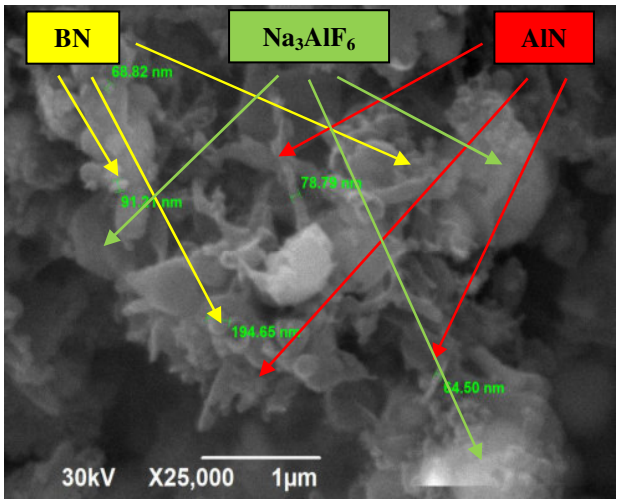


е)

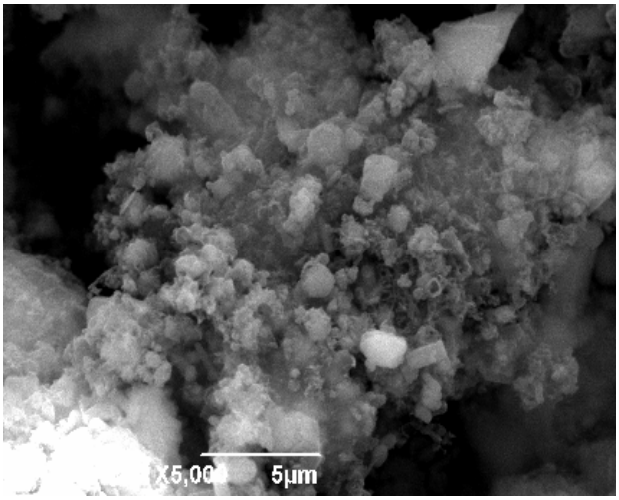
Рисунок П.90.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+NH_4BF_4+4NaN_3»; в) и г) «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»; д) и е) «Al+3NH_4BF_4+12NaN_3»



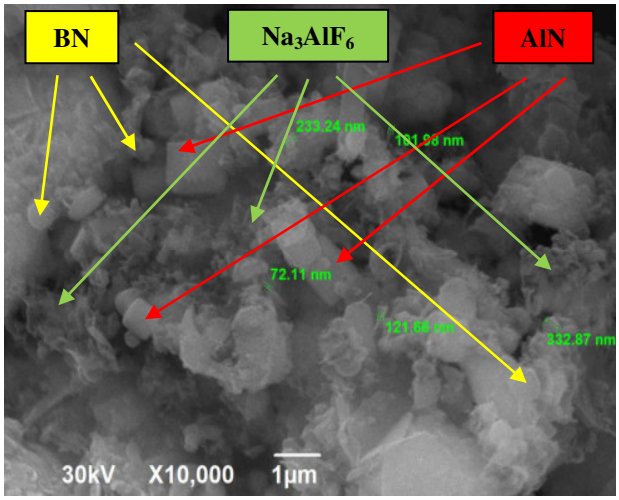
а)



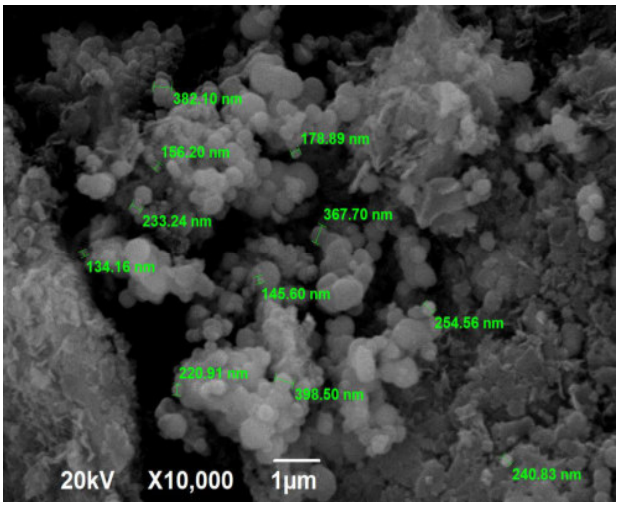
б)



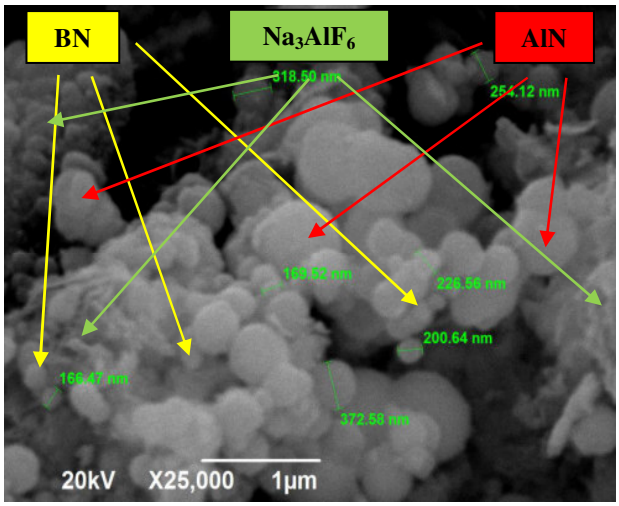
в)



г)

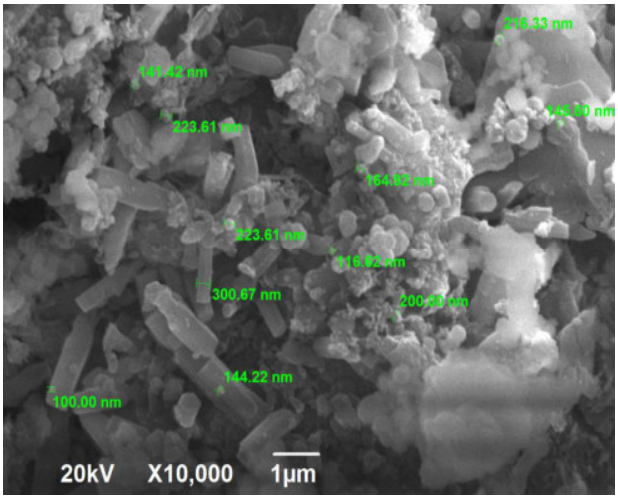


д)

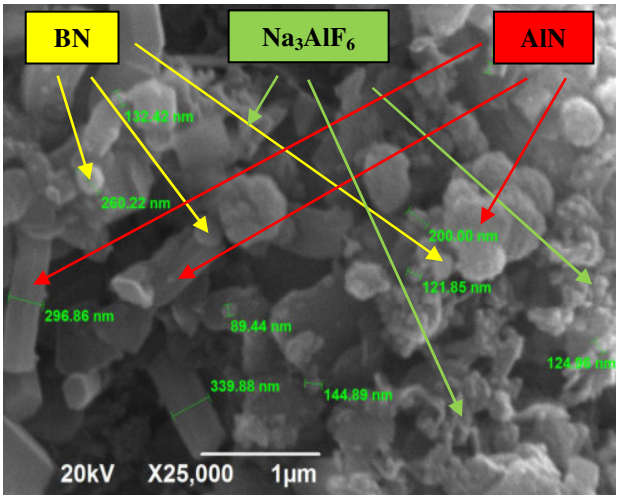


е)

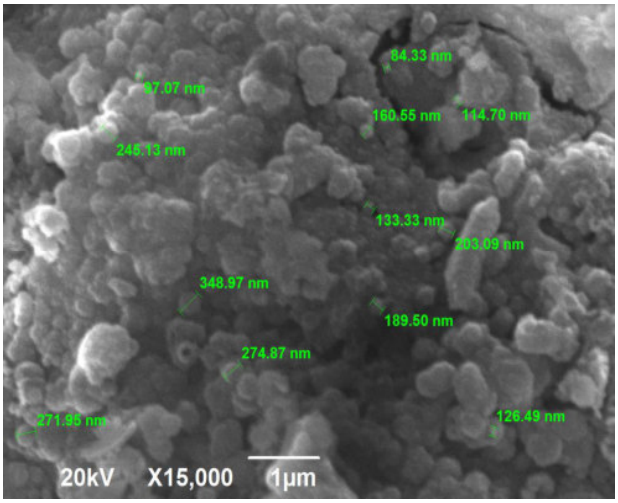
Рисунок П.90.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+$NaBF_4$+3NaN_3»; в) и г) «3Al+$NaBF_4$+3NaN_3»; д) и е) «Al+3$NaBF_4$+9NaN_3»



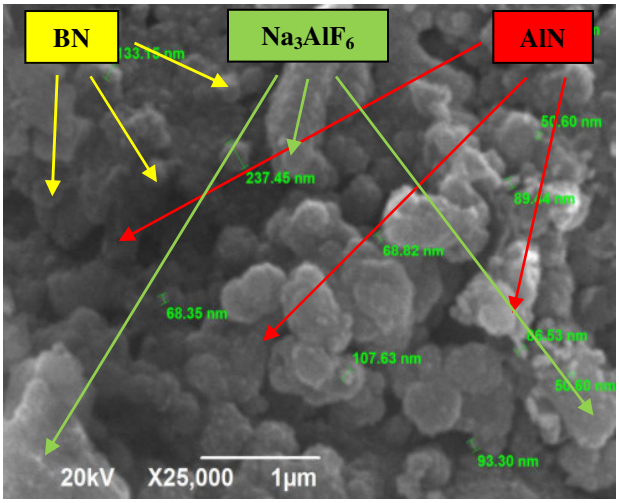
а)



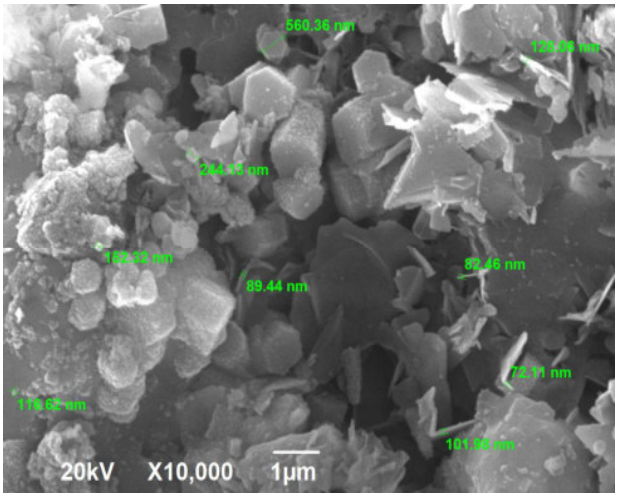
б)



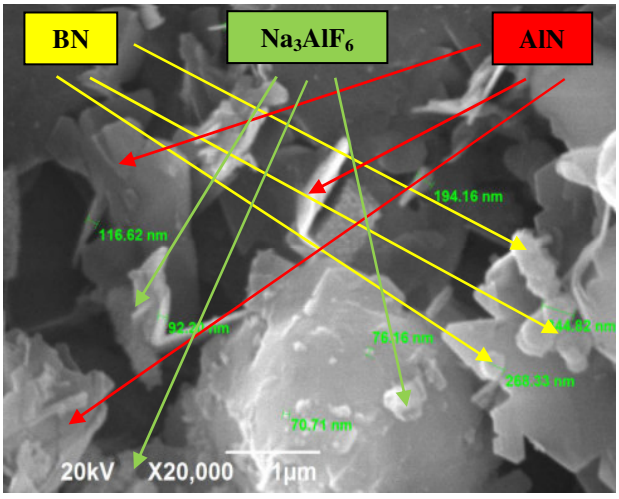
в)



г)

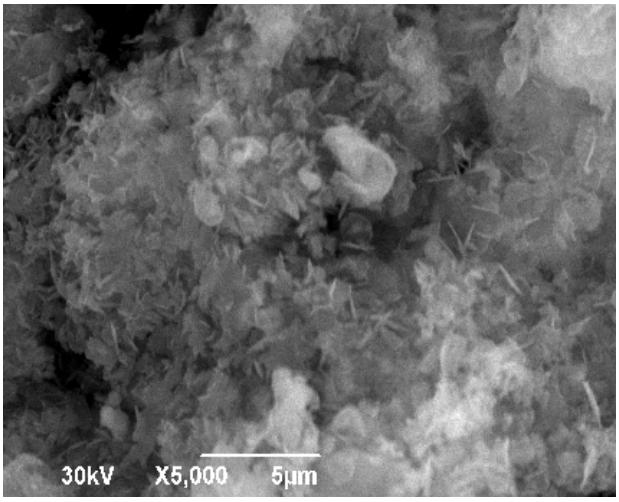


д)

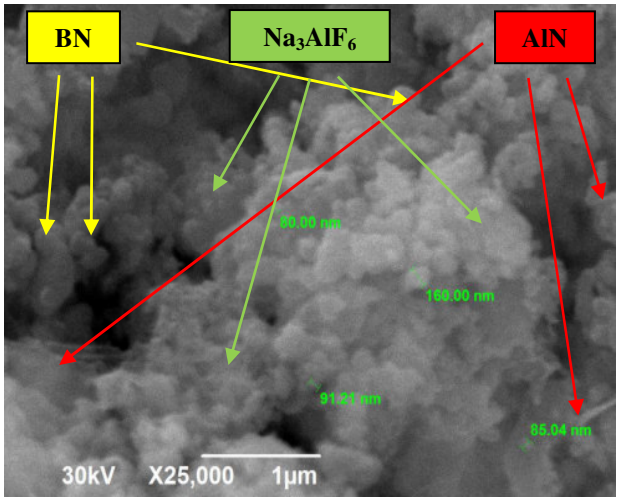


е)

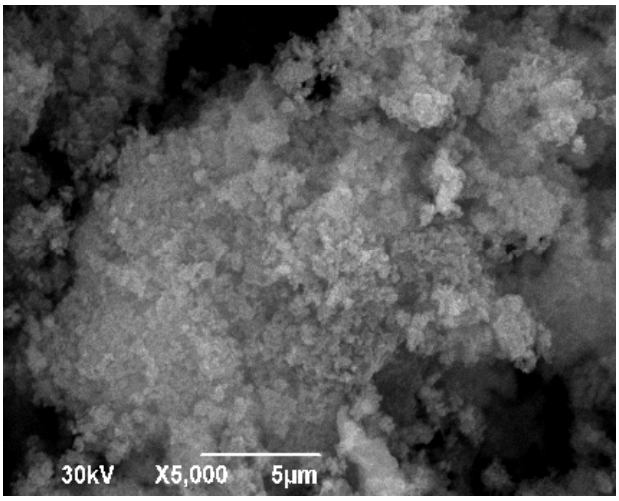
Рисунок П.90.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+B+3NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+B+9NaN_3»; д) и е) «AlF_3+3B+3NaN_3»



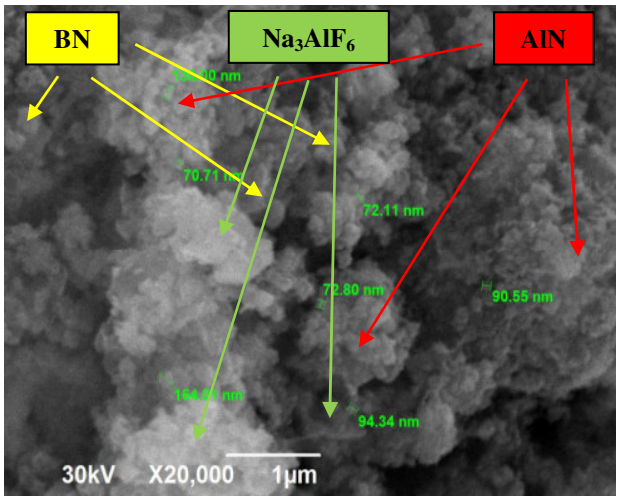
а)



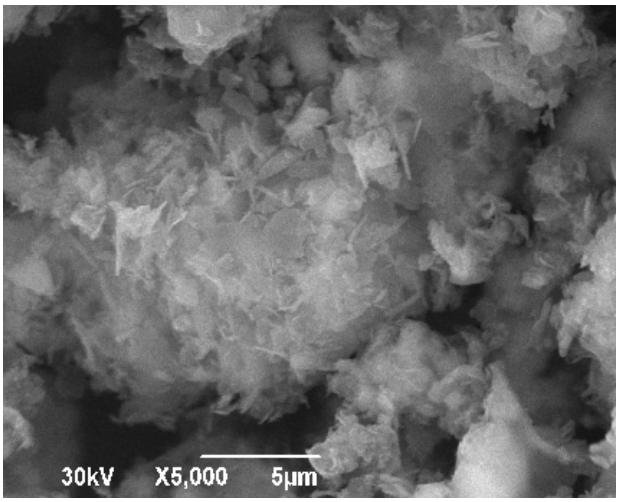
б)



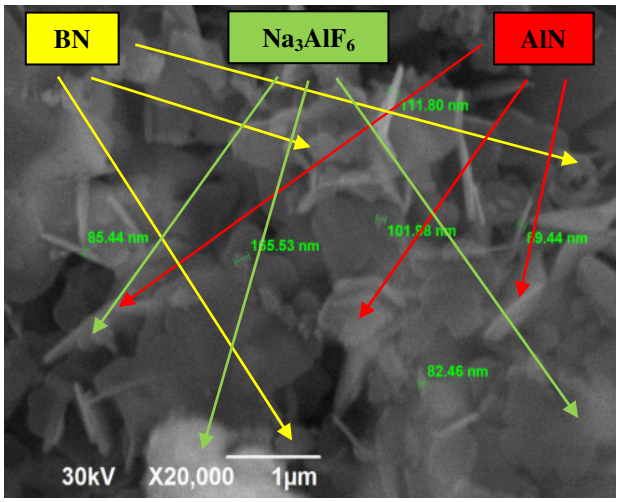
в)



г)



д)



е)

Рисунок П.90.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_3+B+3NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_3+B+3NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_3+3B+9NaN_3»

ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ - ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»

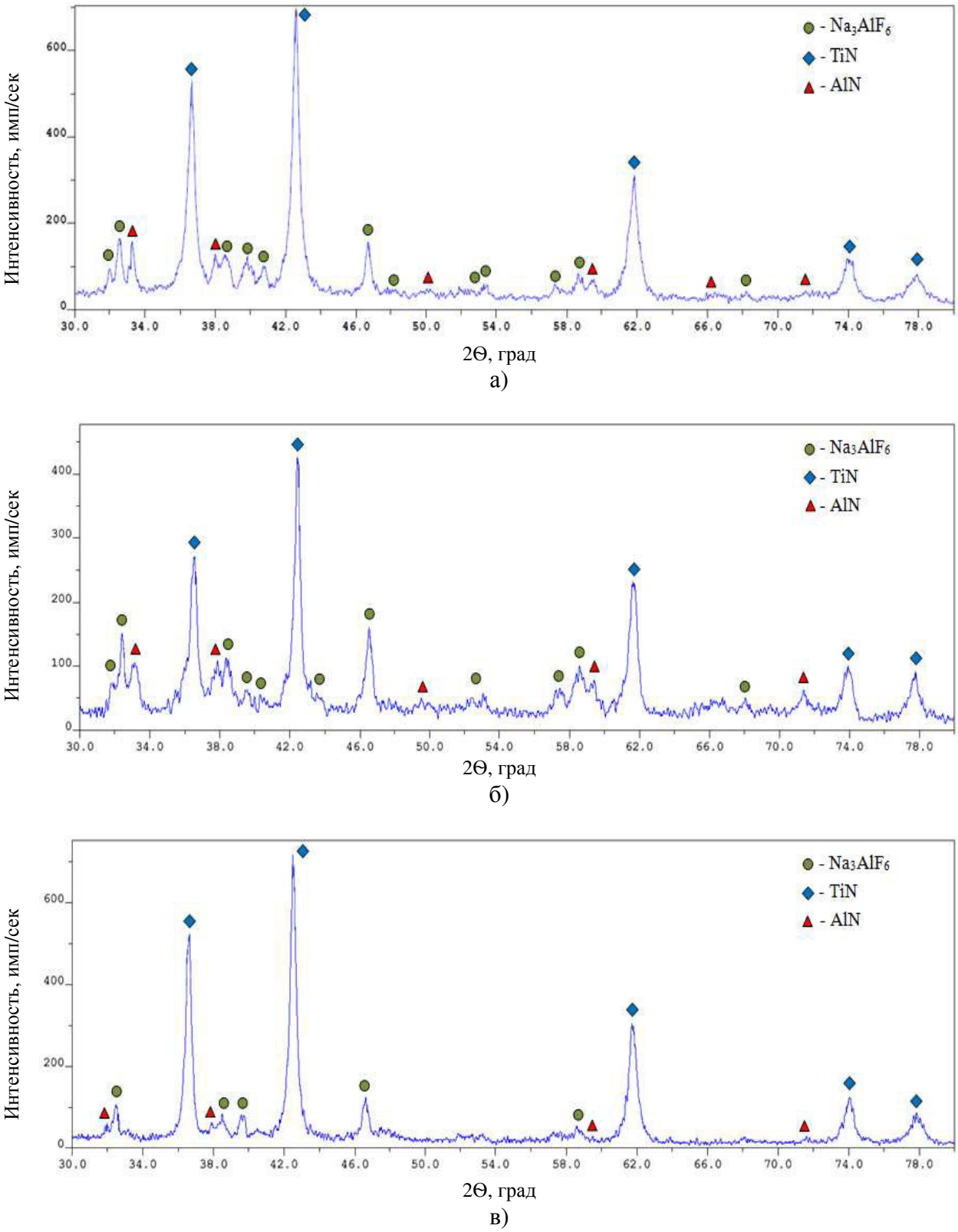
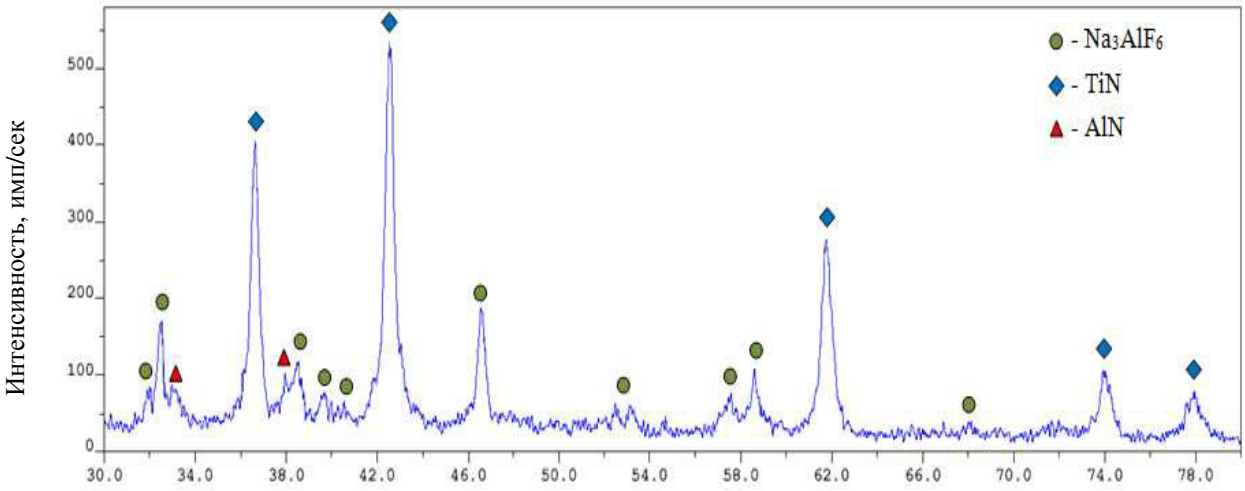
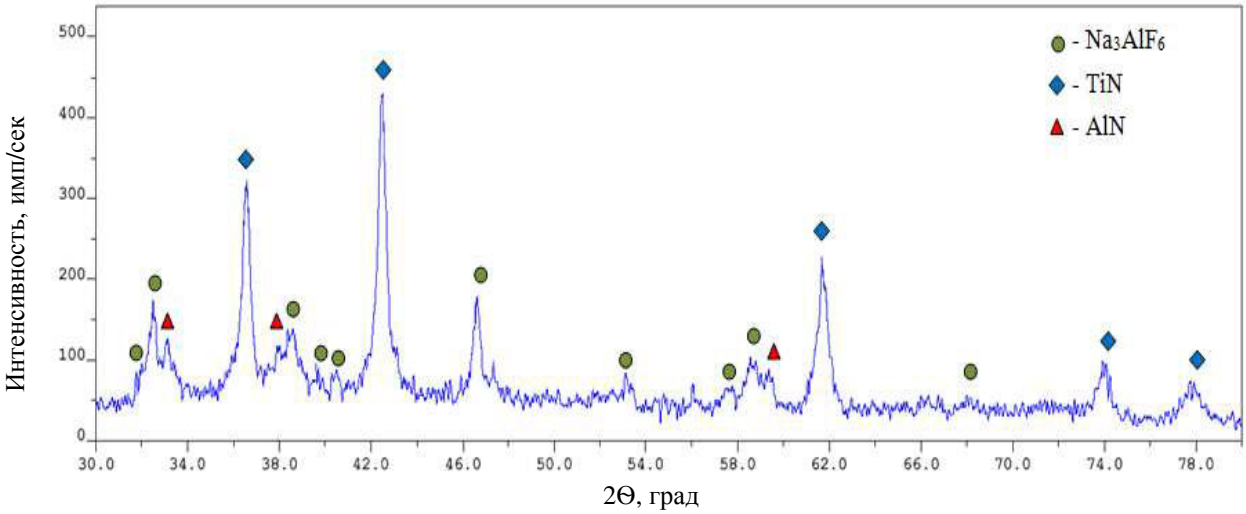


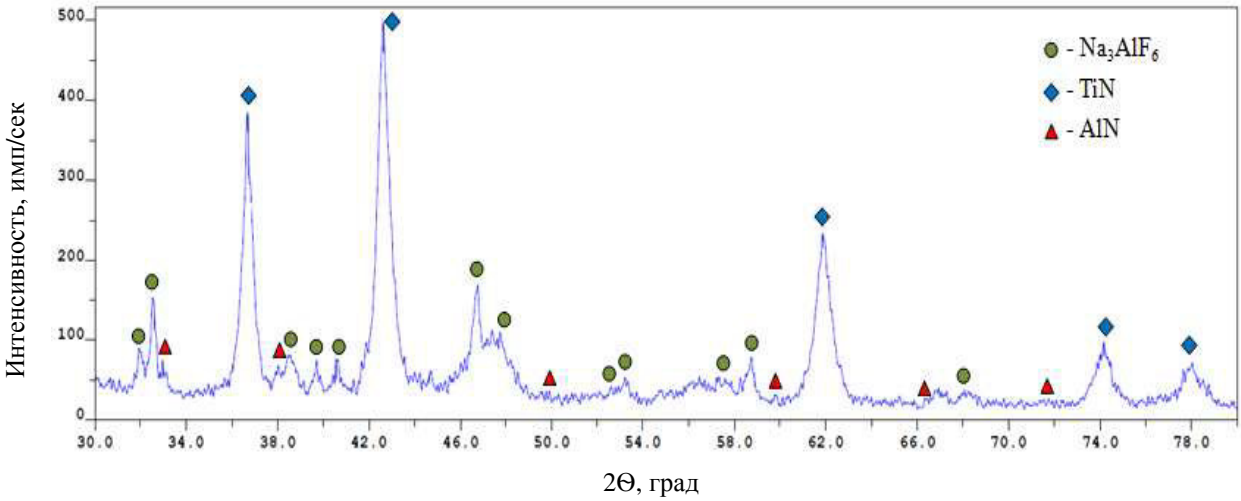
Рисунок П.91.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3»; б) «3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3»; в) «AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3»



а)

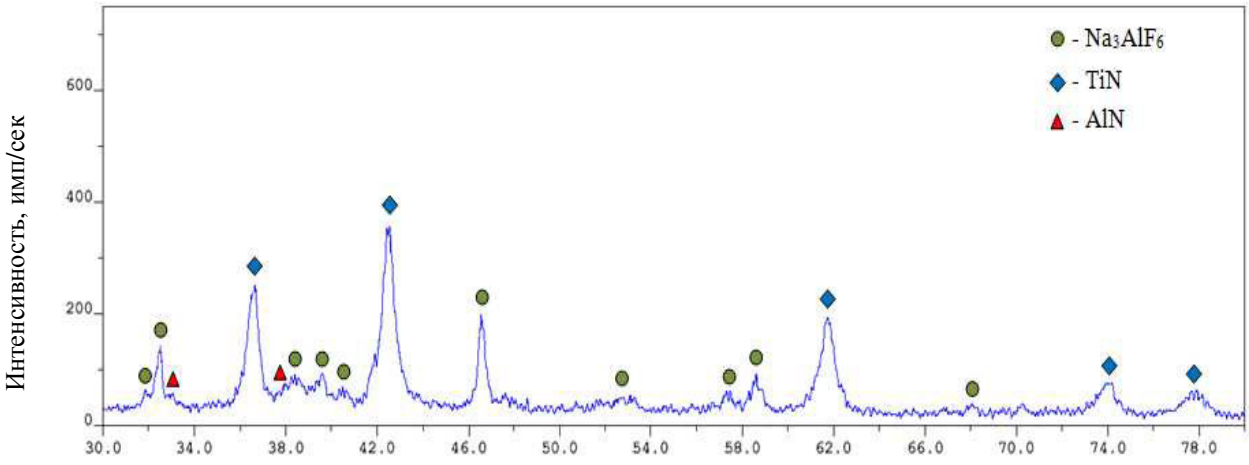


б)

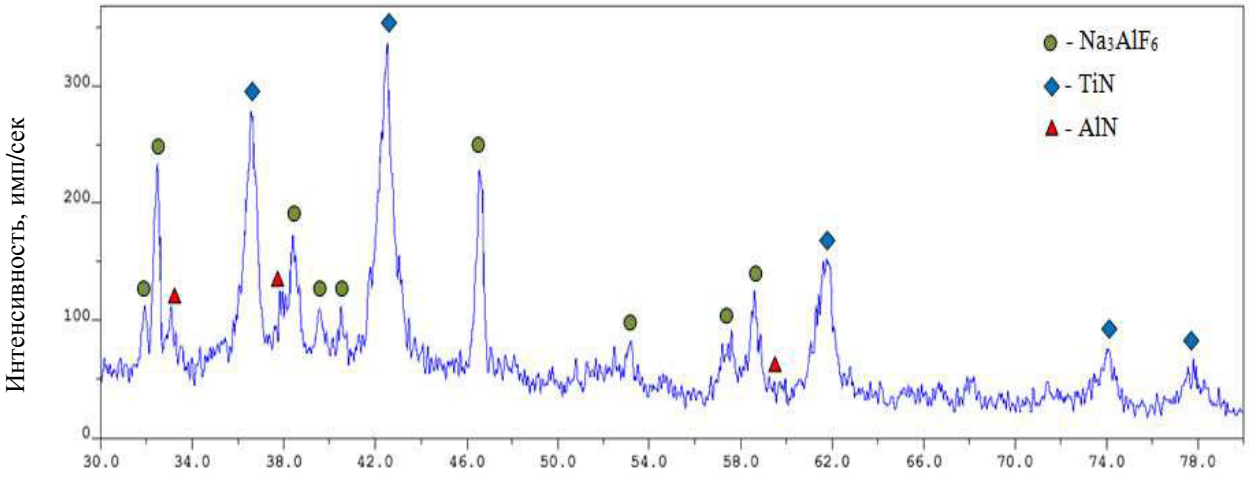


в)

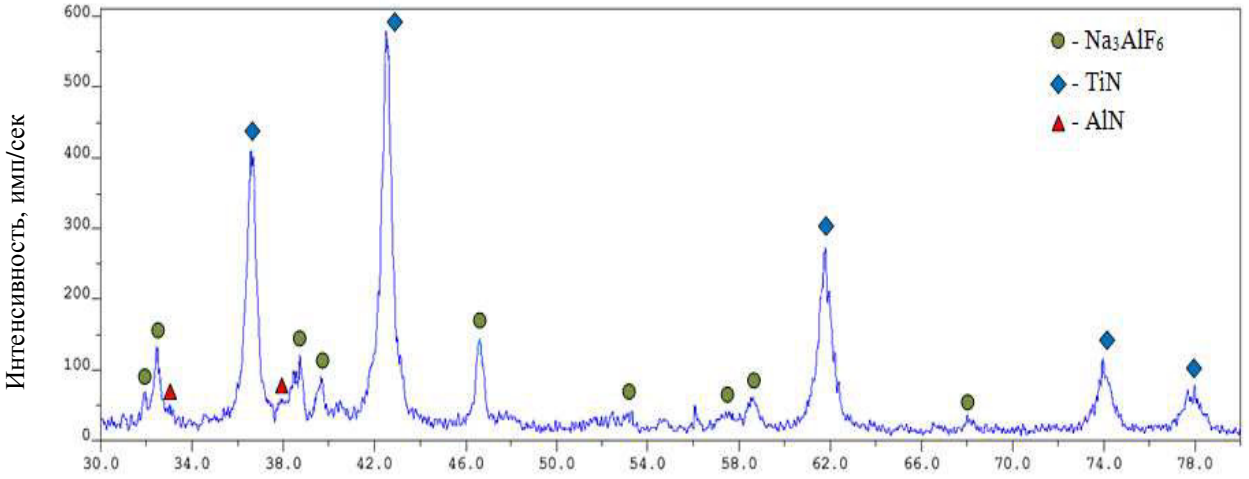
Рисунок П.91.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; б) «3AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»;
в) «AlF_3+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



а)

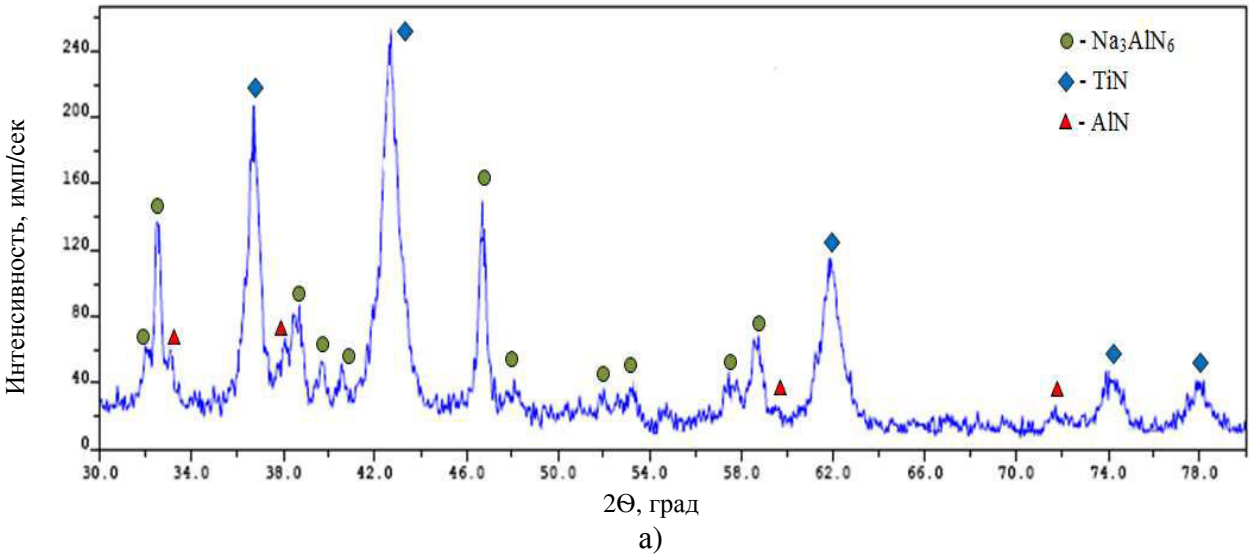


б)

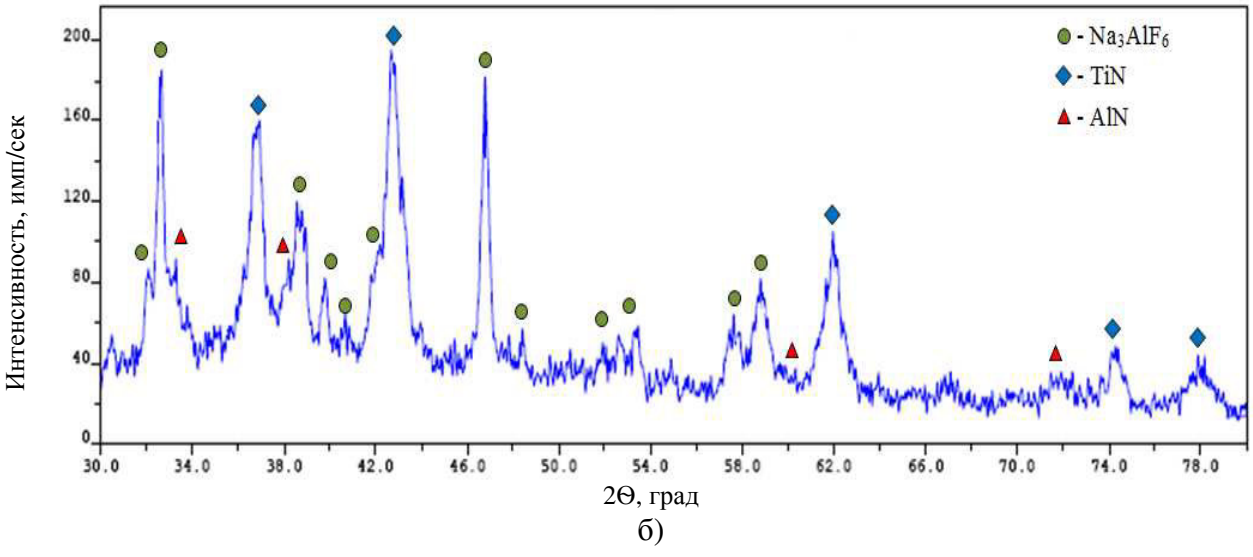


в)

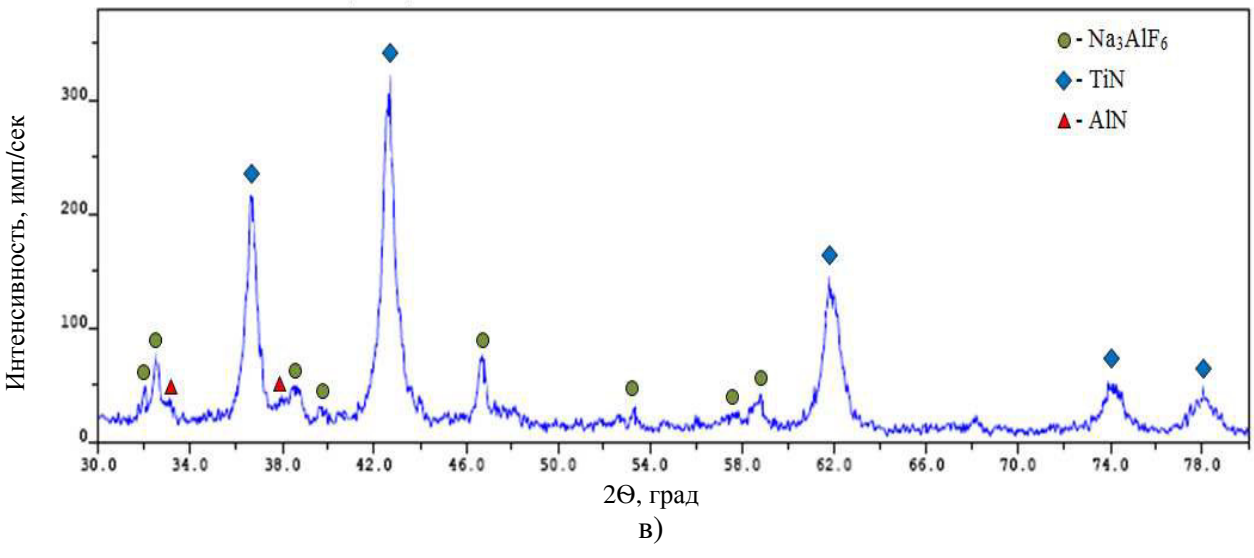
Рисунок П.91.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3»



а)

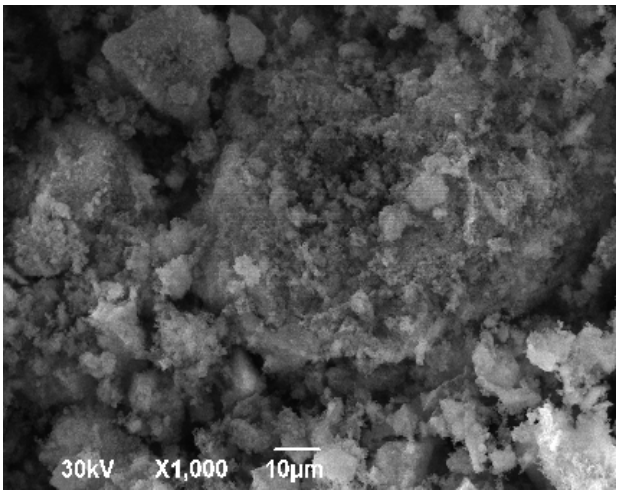


б)

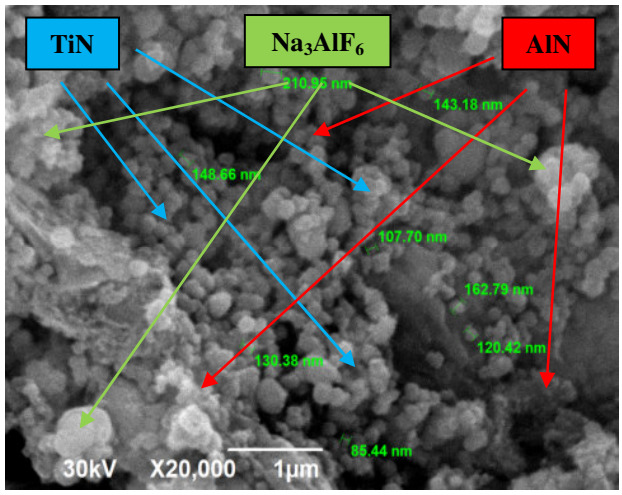


в)

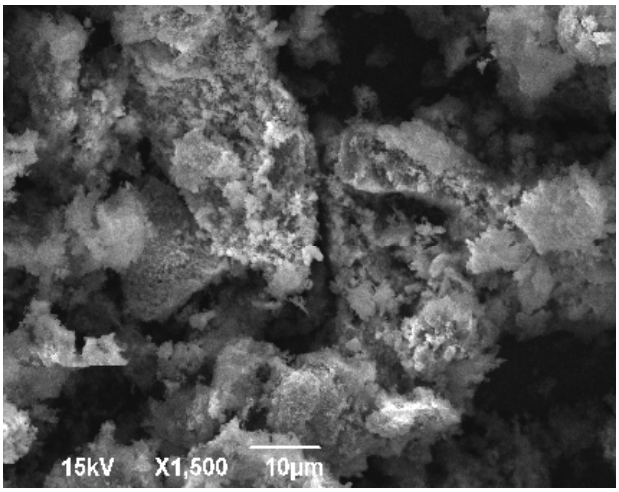
Рисунок П.91.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; б) «3Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»;
в) «Na_3AlF_6+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



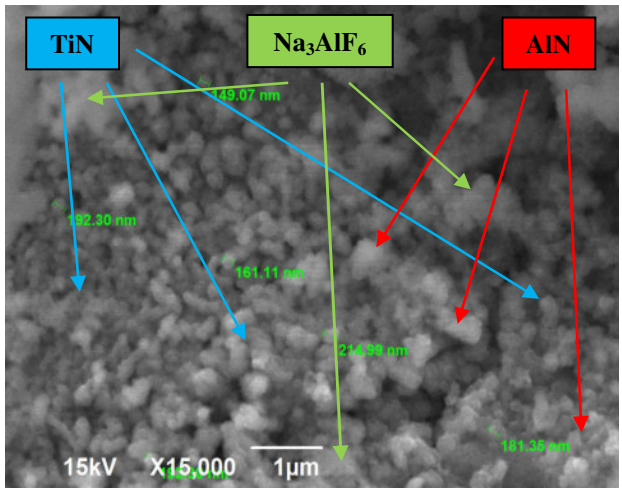
а)



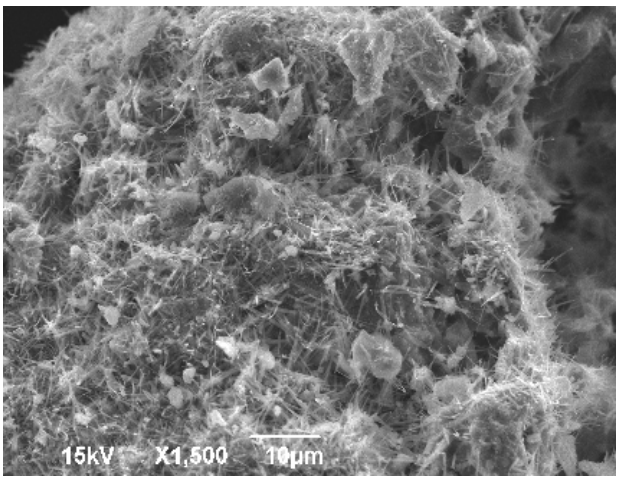
б)



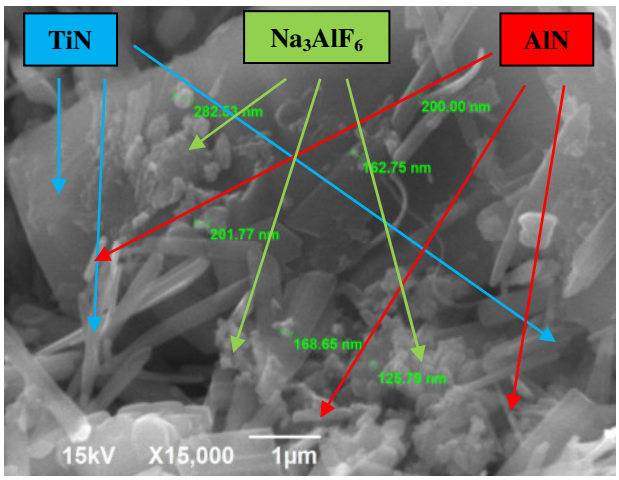
в)



г)

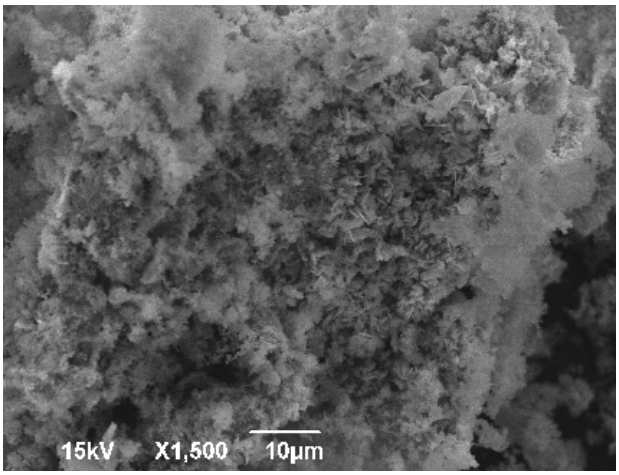


д)

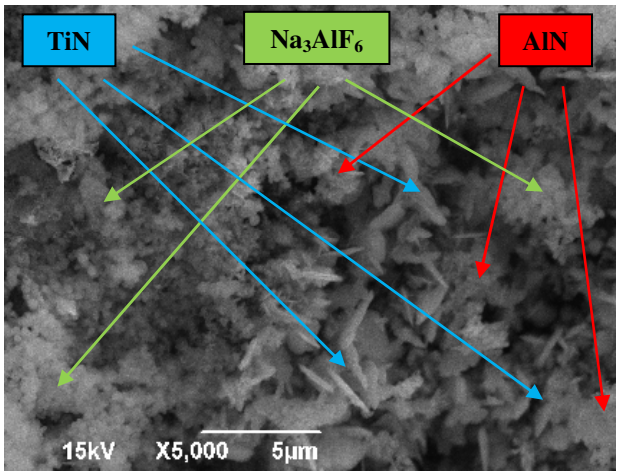


е)

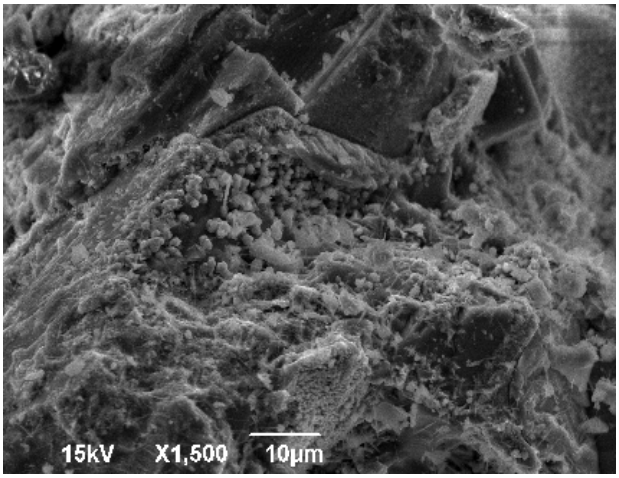
Рисунок П.91.5. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+Na_2TiF_6+7NaN_3»;
в), г) д) и е) «3AlF_3+Na_2TiF_6+13NaN_3»



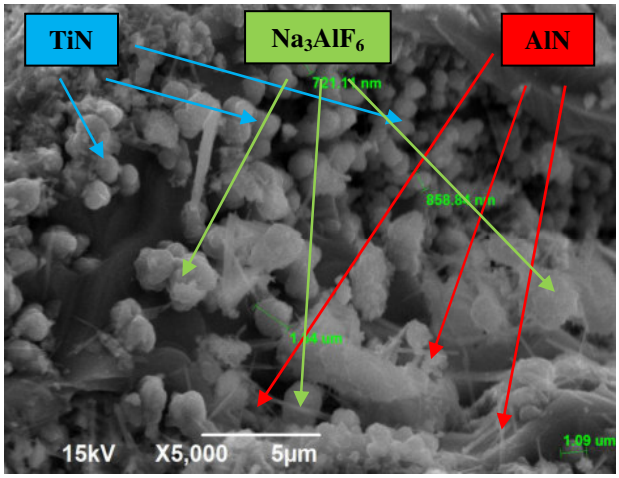
а)



б)

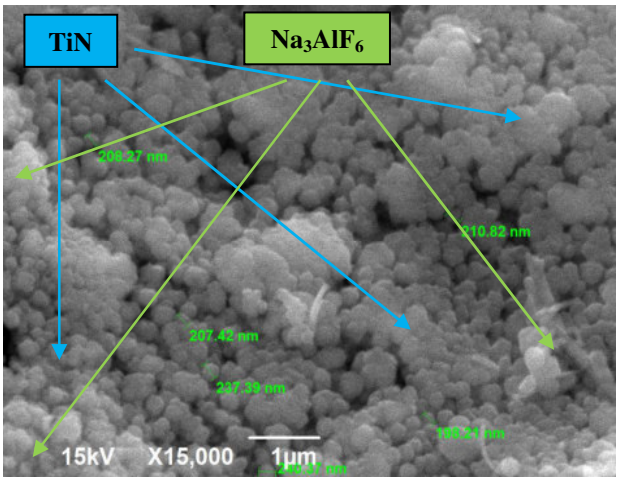


в)

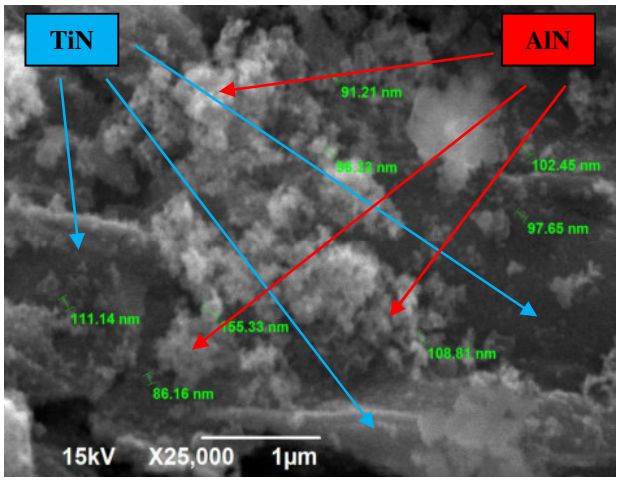


г)

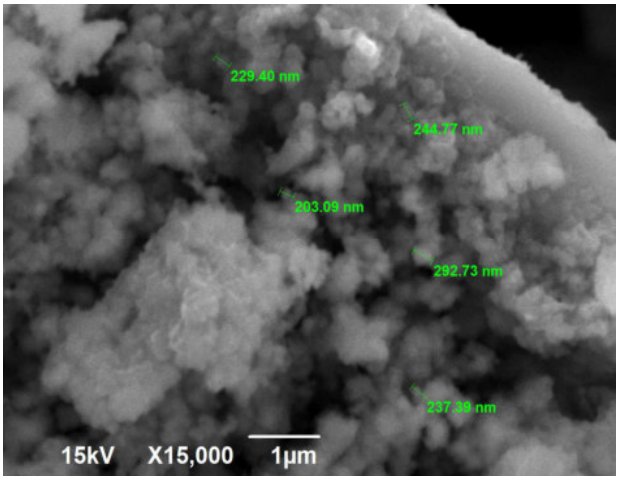
Рисунок П.91.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3» (при разном увеличении)



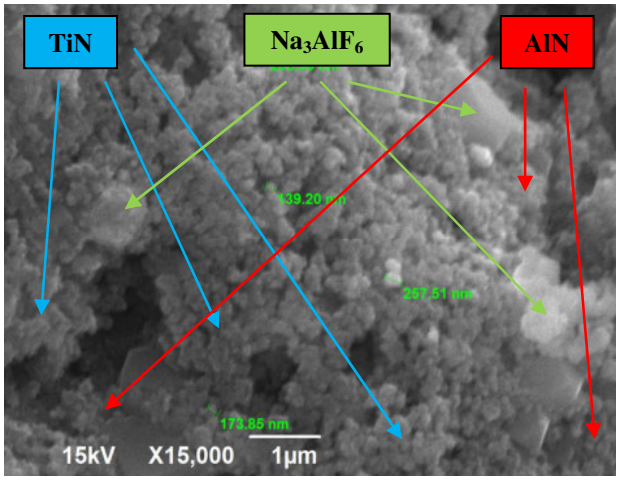
а)



б)

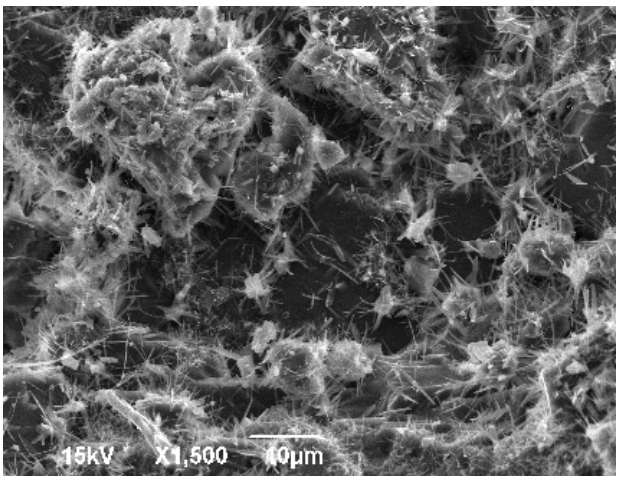


в)

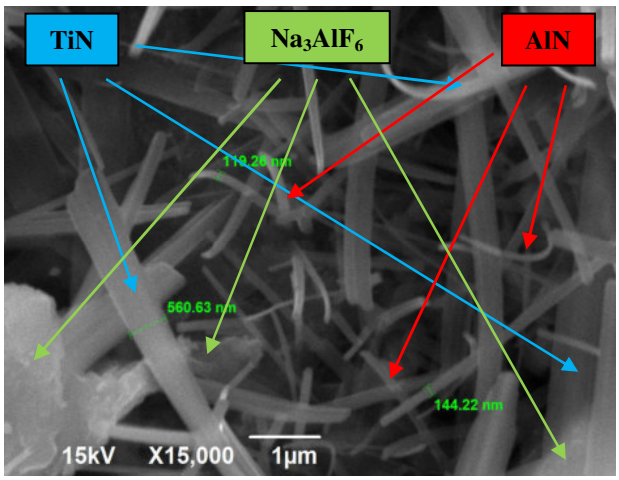


г)

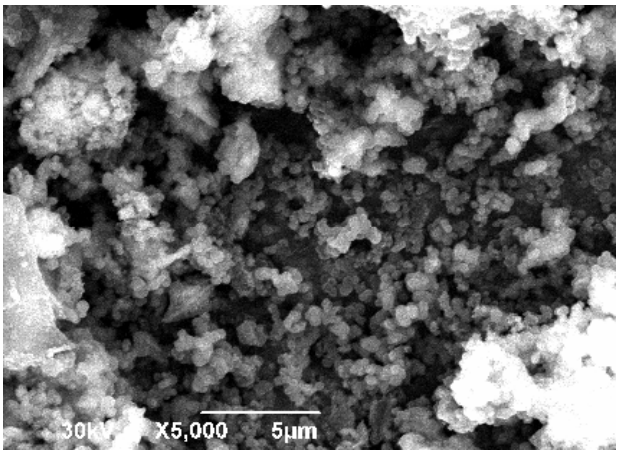
Рисунок П.91.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»;
в) и г)«3AlF_3+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»



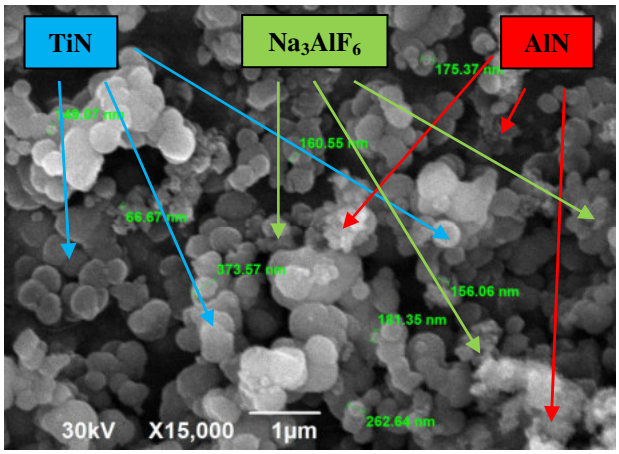
а)



б)

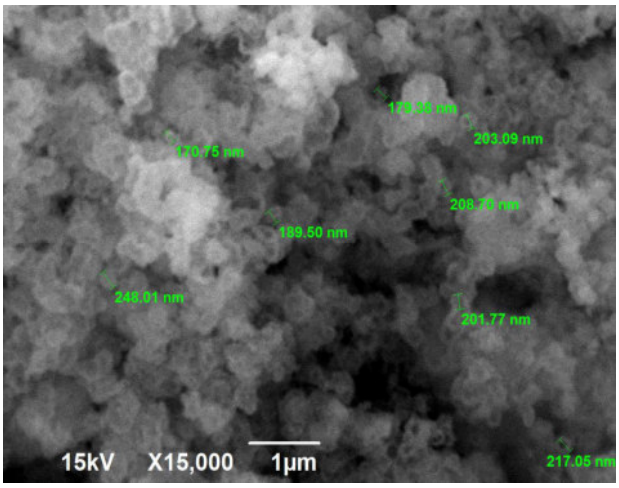


в)

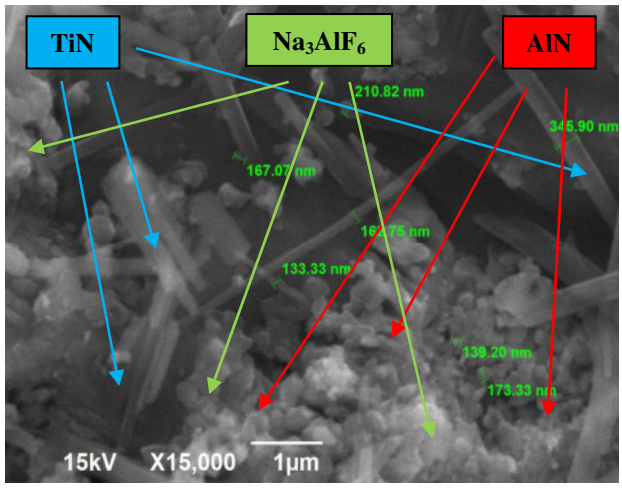


г)

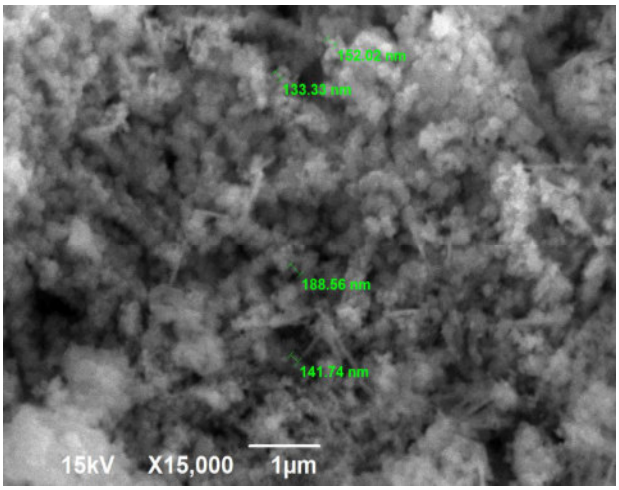
Рисунок П.91.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «AlF_3+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» (при разном увеличении)



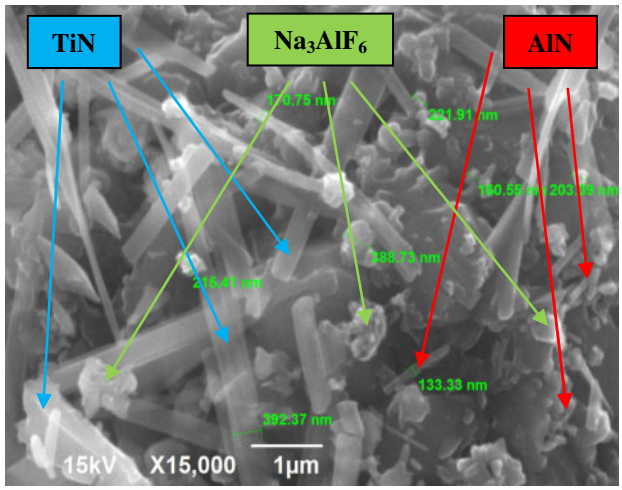
а)



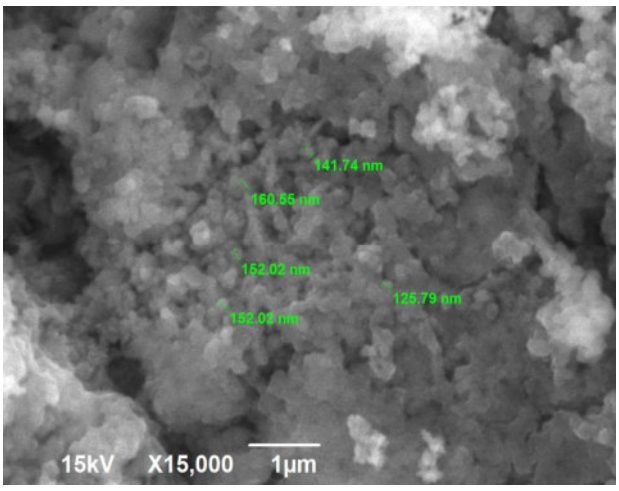
б)



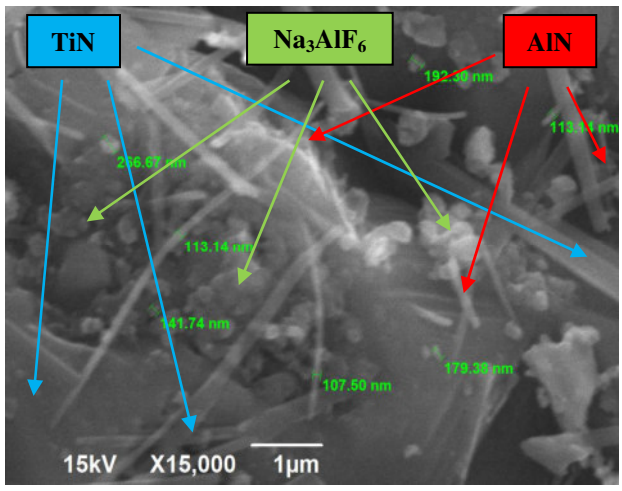
в)



г)

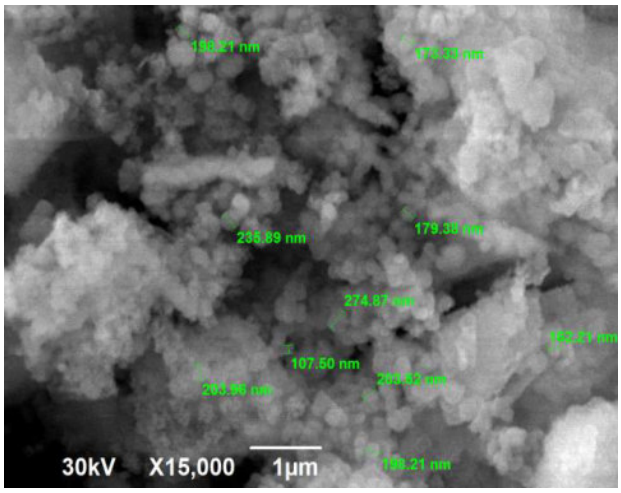


д)

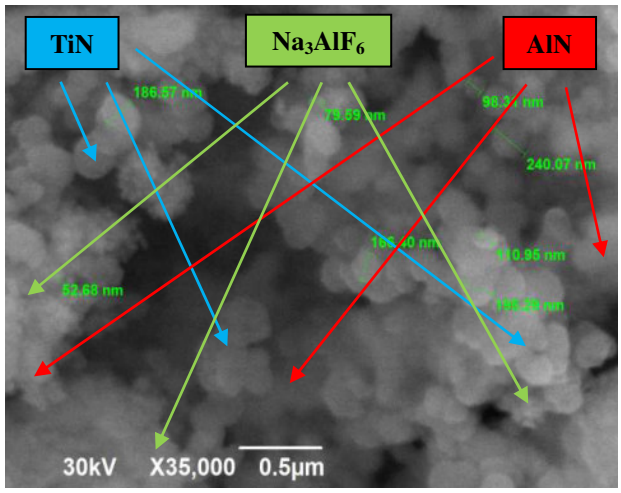


е)

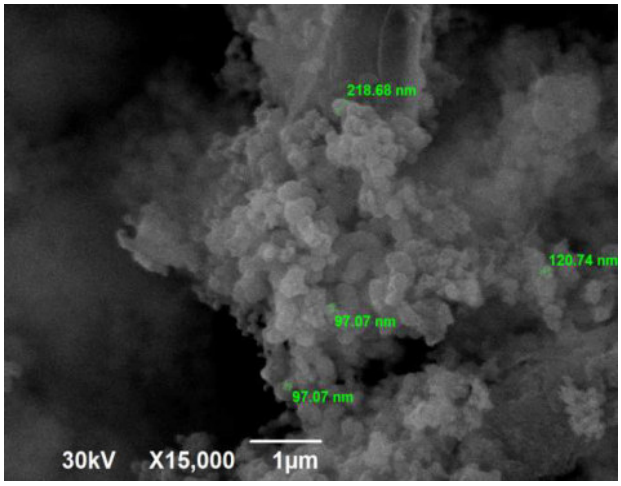
Рисунок П.91.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+7NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+Na_2TiF_6+13NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+3Na_2TiF_6+15NaN_3»



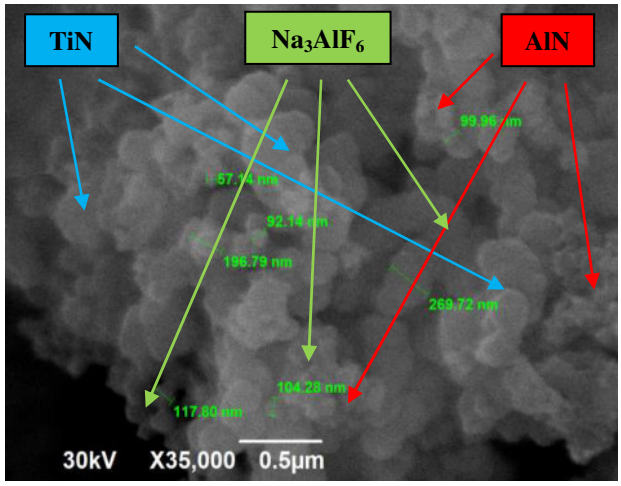
а)



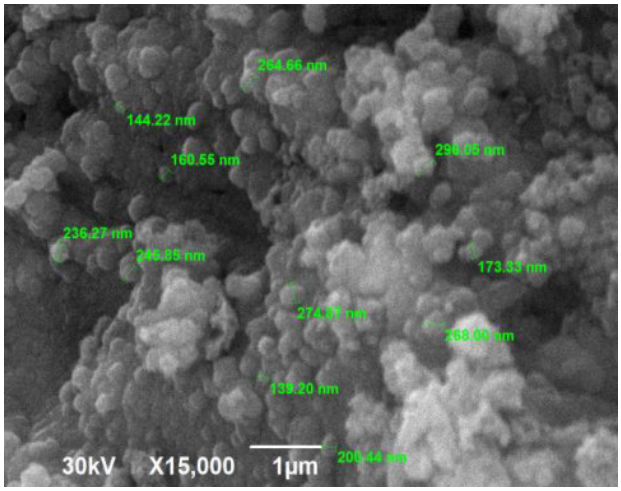
б)



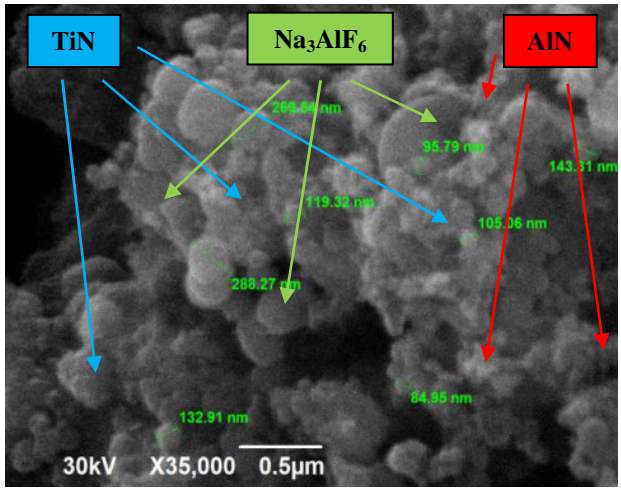
в)



г)



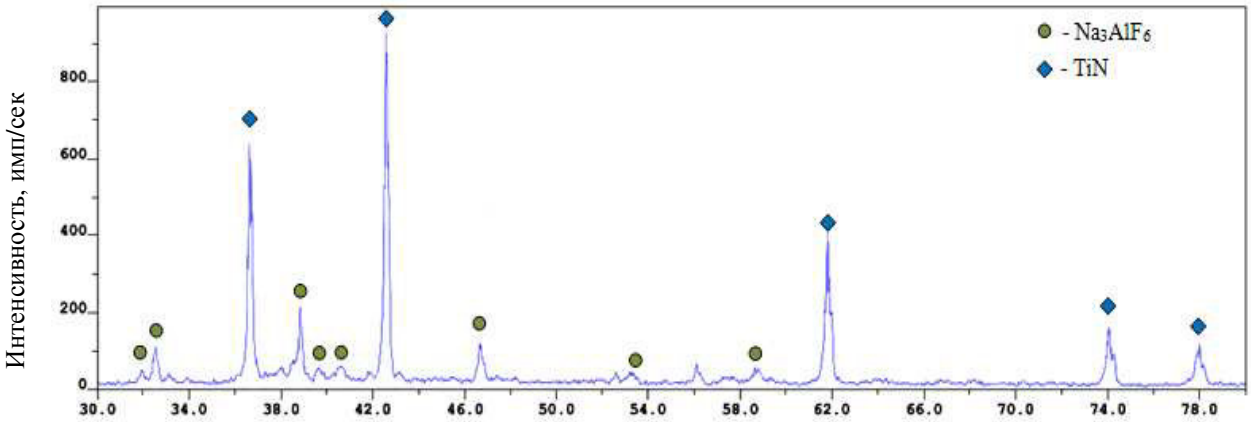
д)



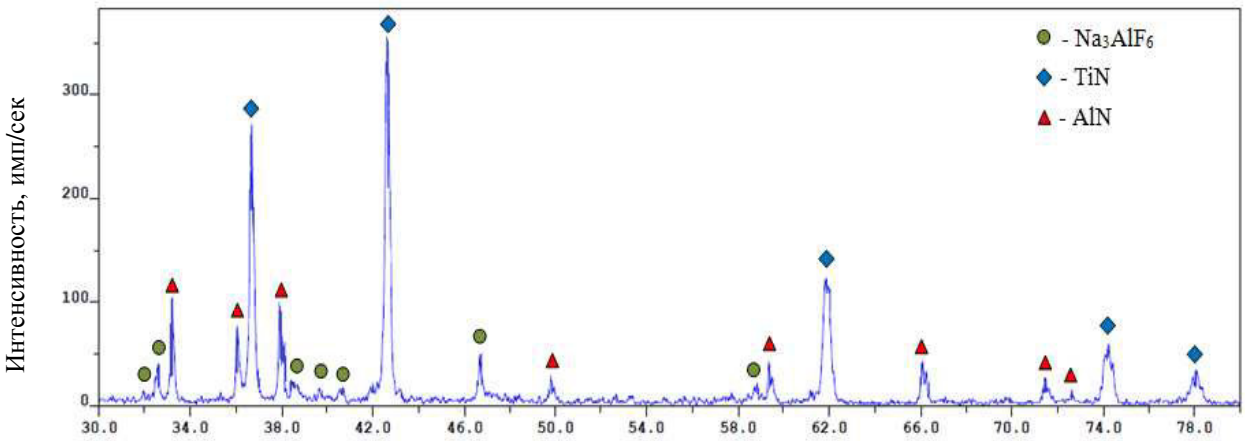
е)

Рисунок П.91.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; в) и г) «3Na_3AlF_6+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»; д) и е) «Na_3AlF_6+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»

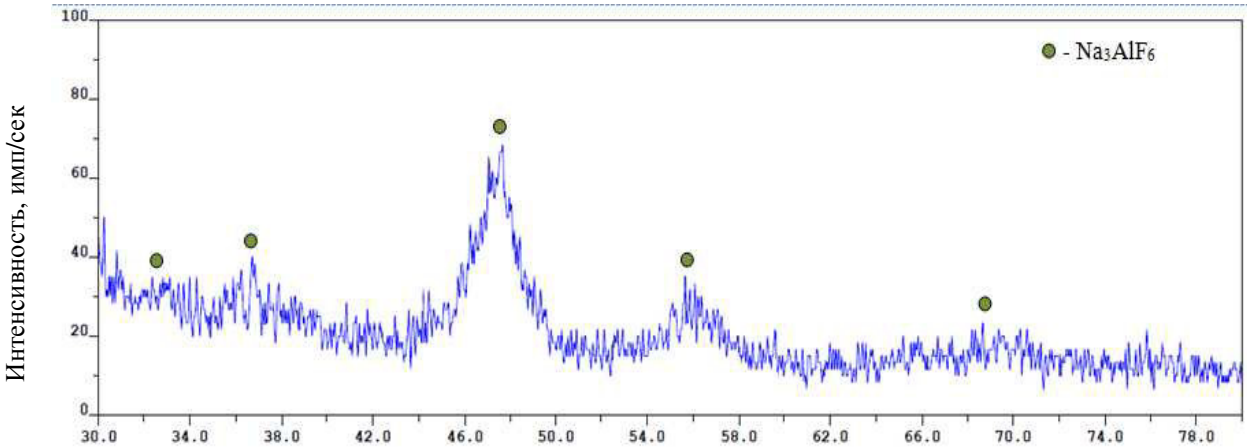
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД АЛЮМИНИЯ - ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И «АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»



а)



б)



в)

Рисунок П.92.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «AlF_3+Ti+3NaN_3»; б) «3AlF_3+Ti+9NaN_3»; в) «AlF_3+3Ti+3NaN_3»

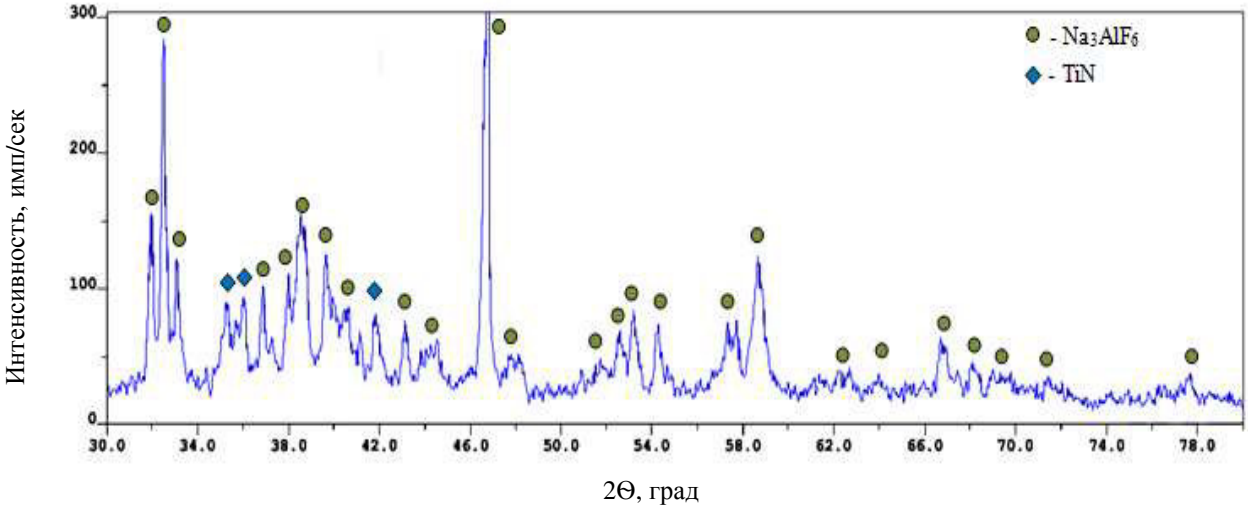
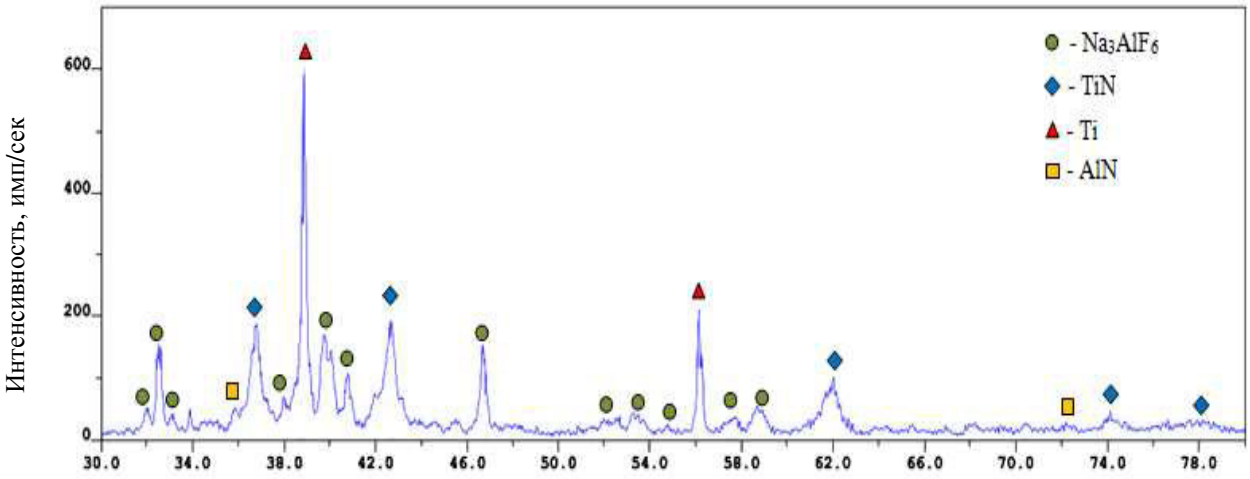
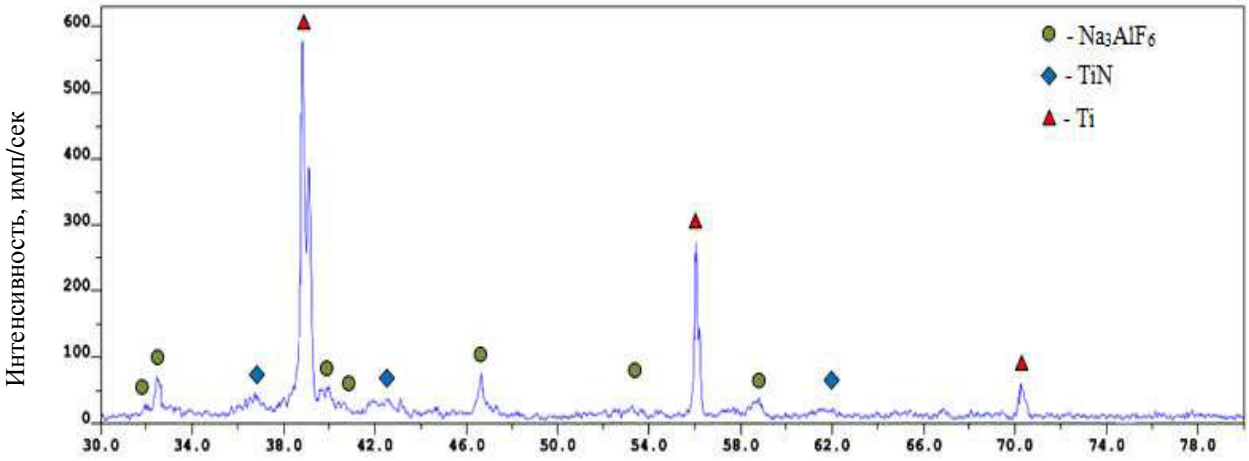


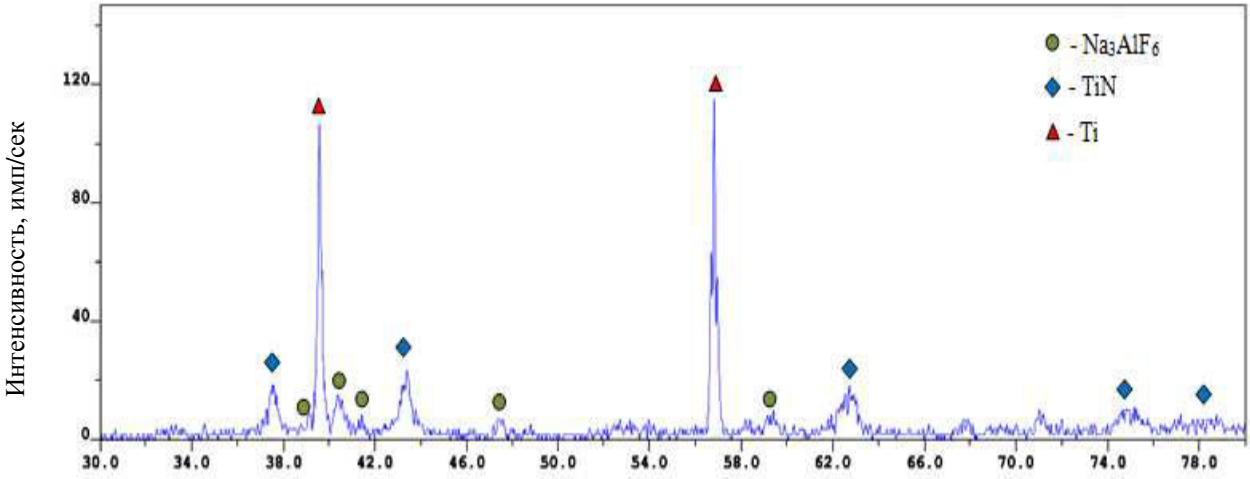
Рисунок П.92.2. Дифрактограмма конечных промытых продуктов синтеза системы «$3Na_3AlF_6$+Ti+$9NaN_3$»



а)

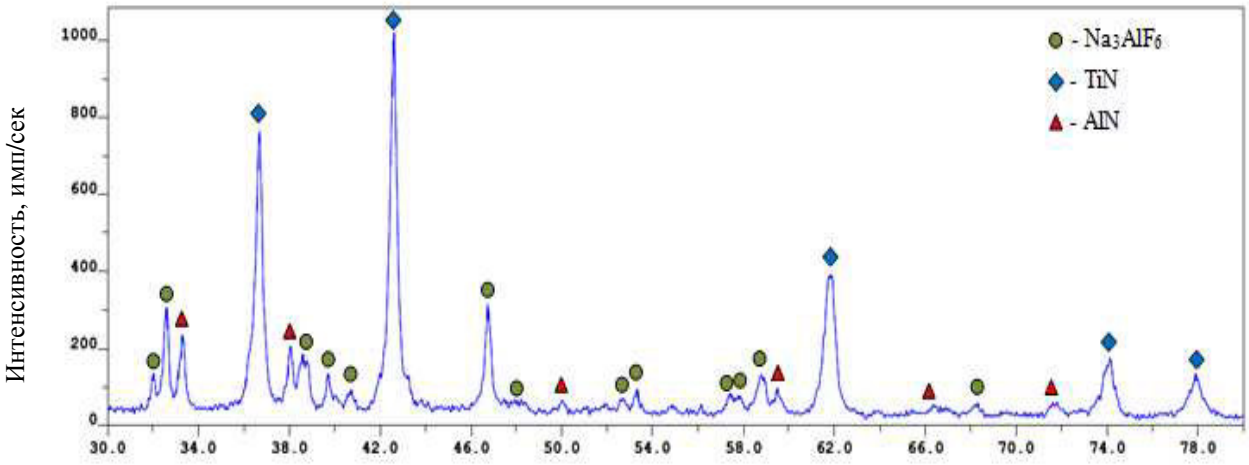


б)

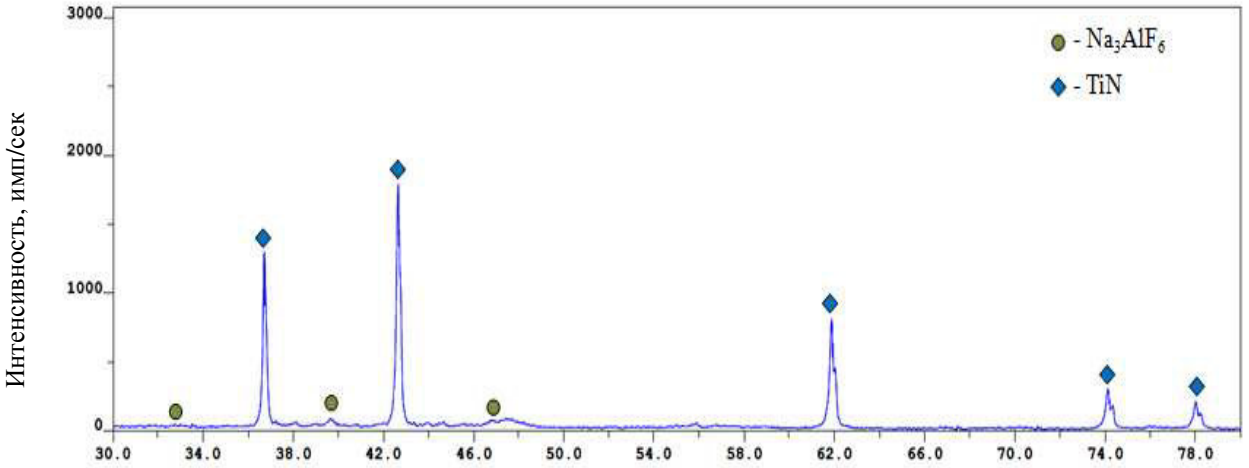


в)

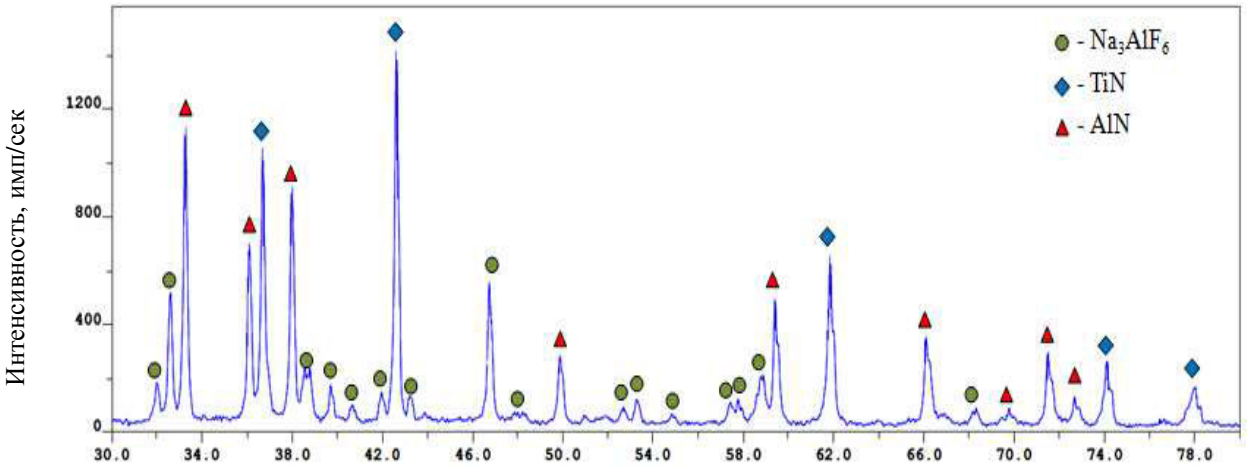
Рисунок П.92.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$»; б) «$3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3$»;
в) «$Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3$»



а)

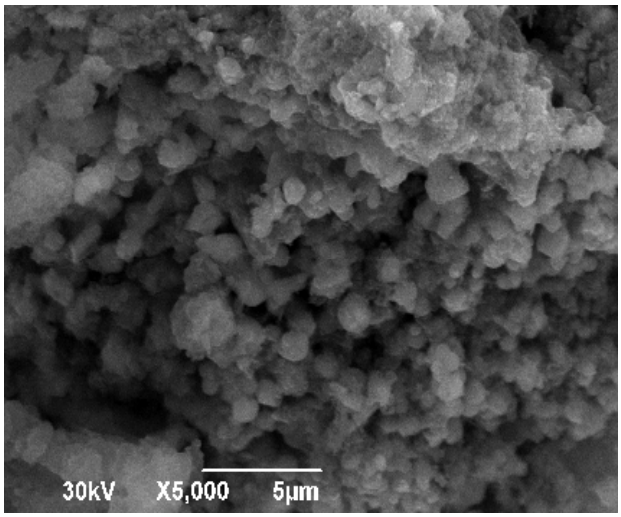


б)

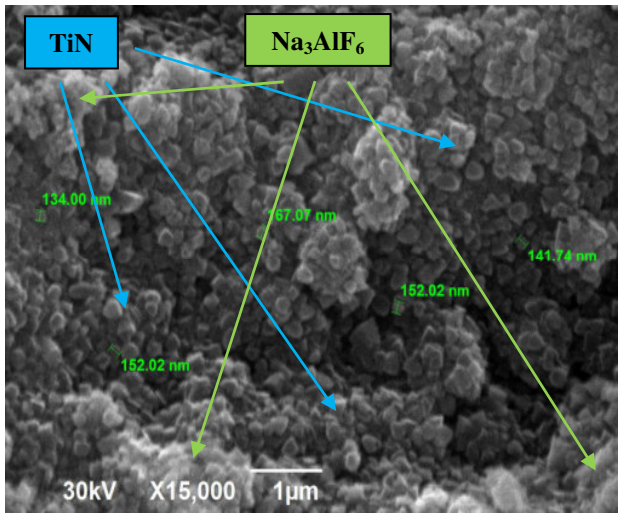


в)

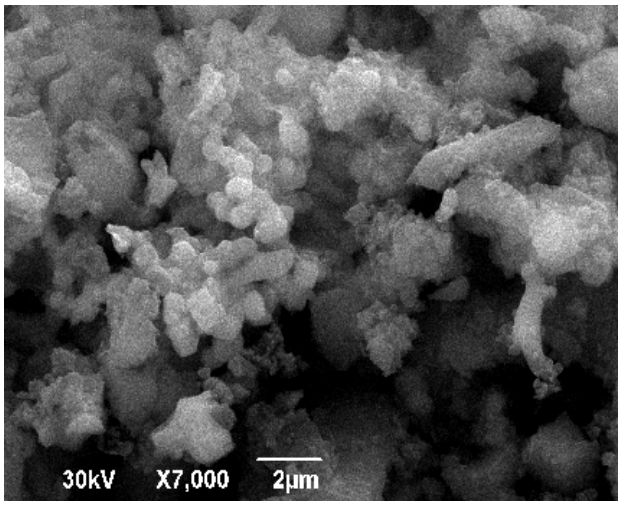
Рисунок П.92.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; б) «3Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»;
в) «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»



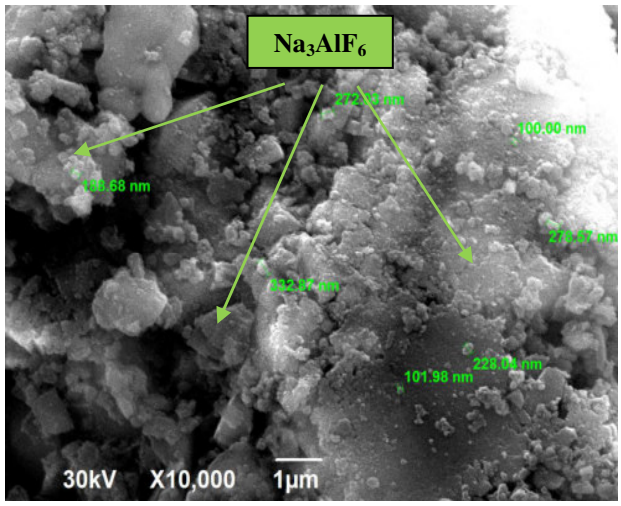
а)



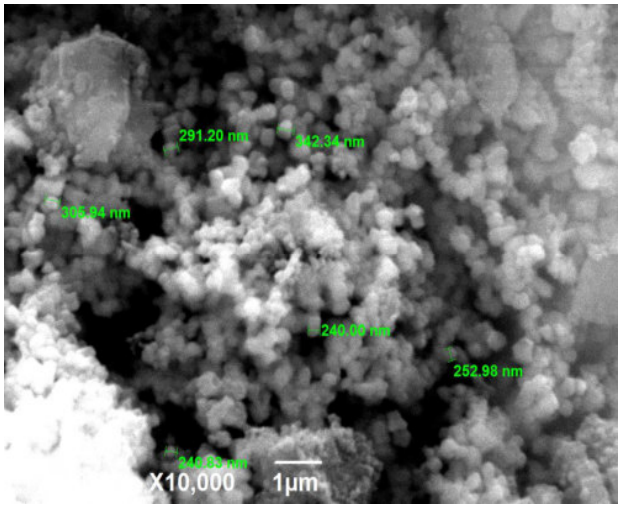
б)



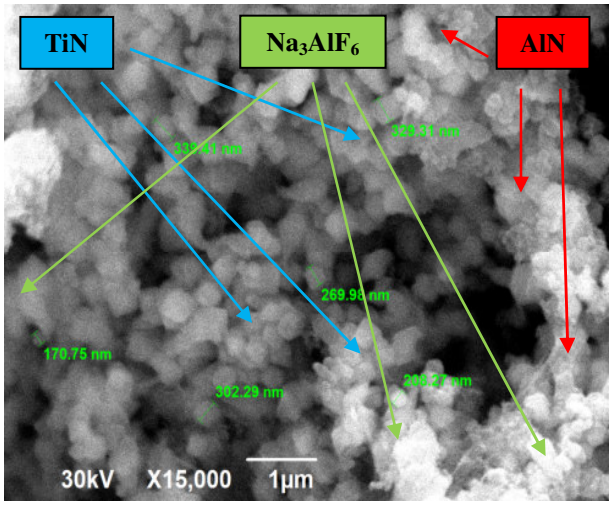
в)



г)

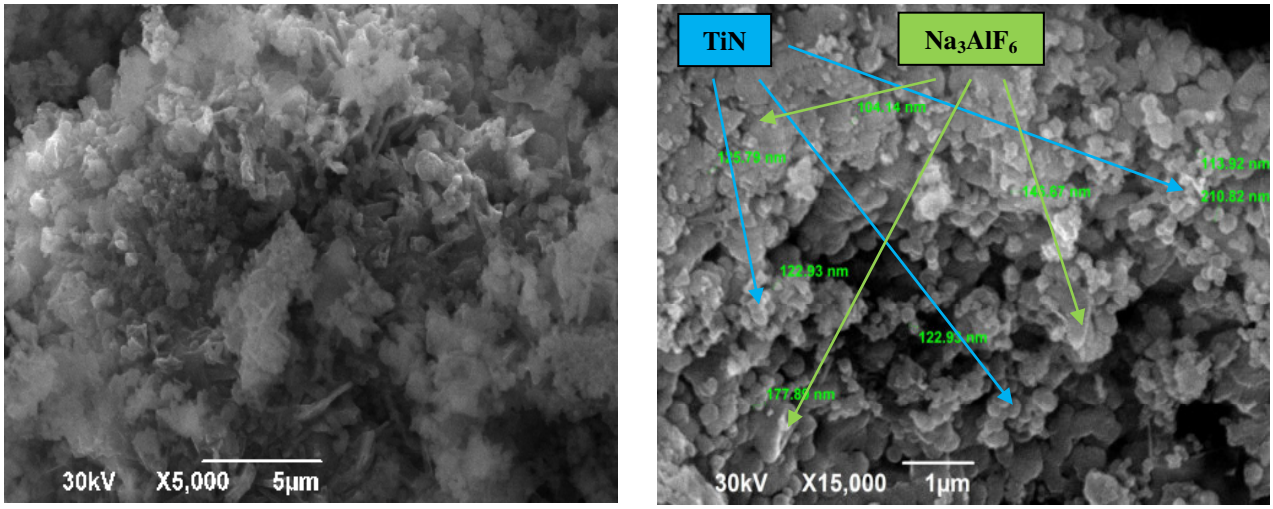


в)



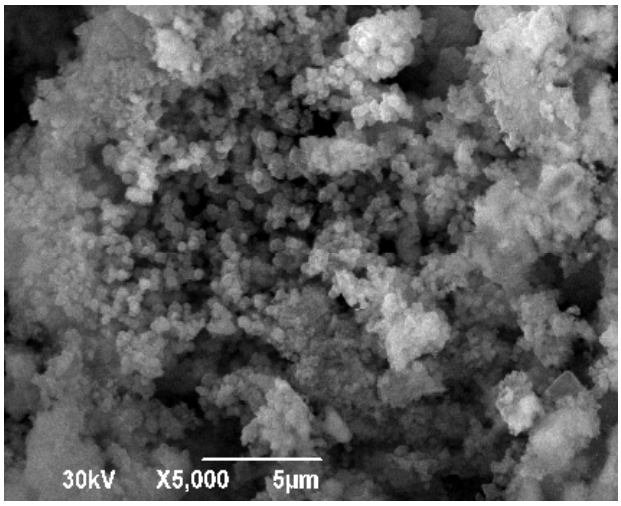
г)

Рисунок П.92.5. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «AlF_3+Ti+3NaN_3»; в) и г) «3AlF_3+Ti+9NaN_3»; д) и е) «AlF_3+3Ti+3NaN_3»

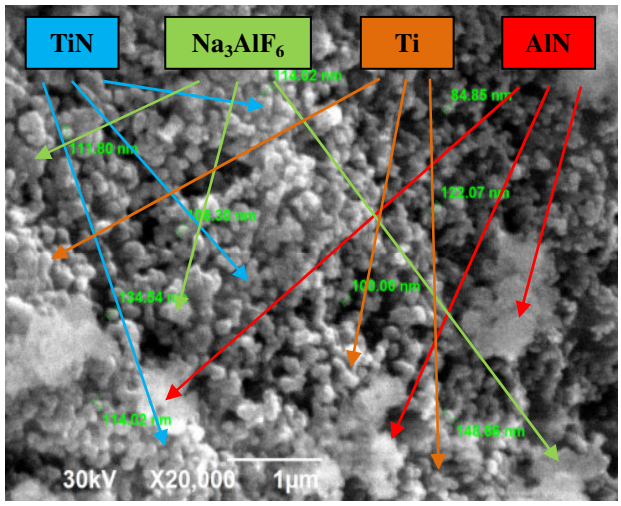


а) б)

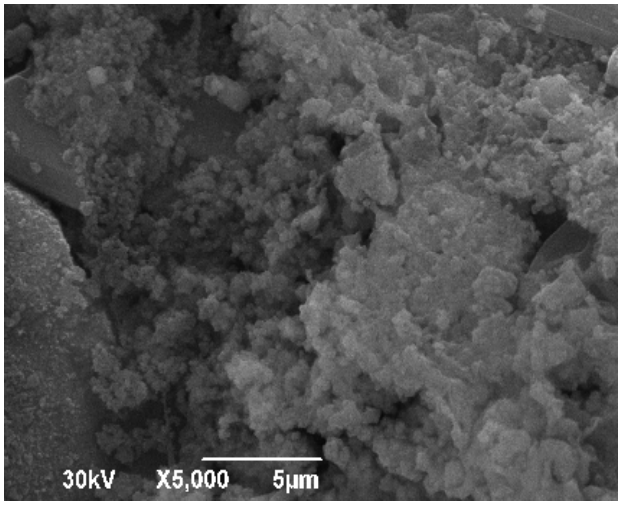
Рисунок П.92.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «$3Na_3AlF_6$+Ti+$9NaN_3$» (при разном увеличении)



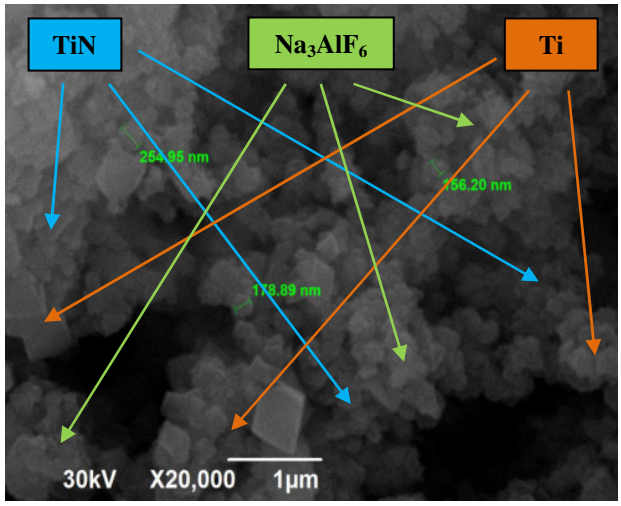
а)



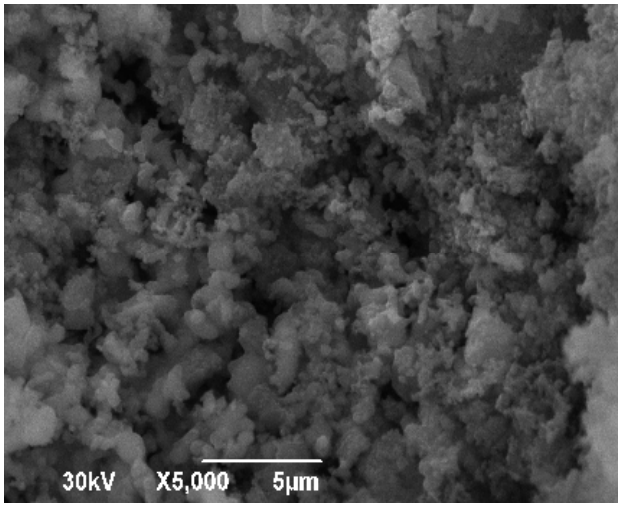
б)



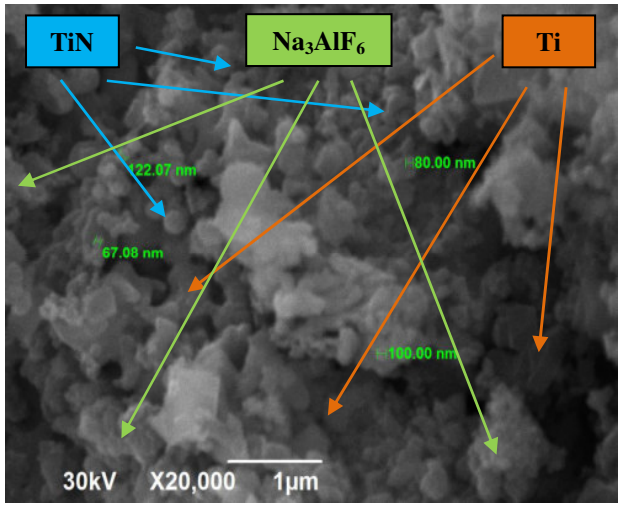
в)



г)

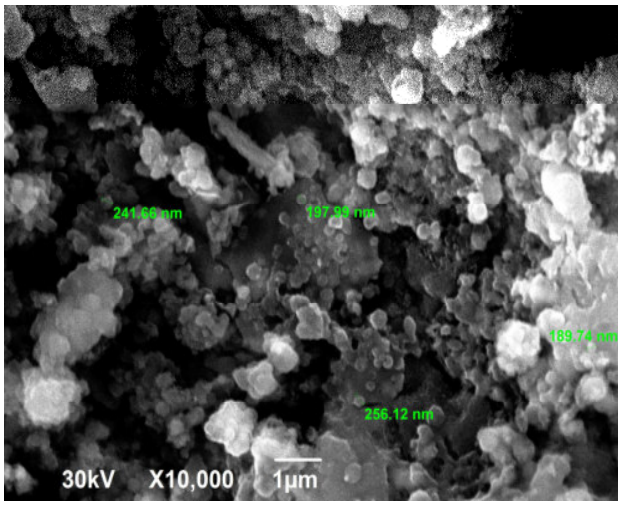


в)

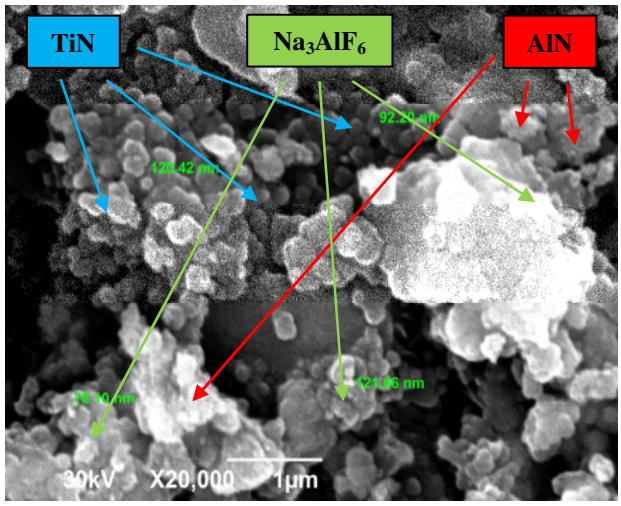


г)

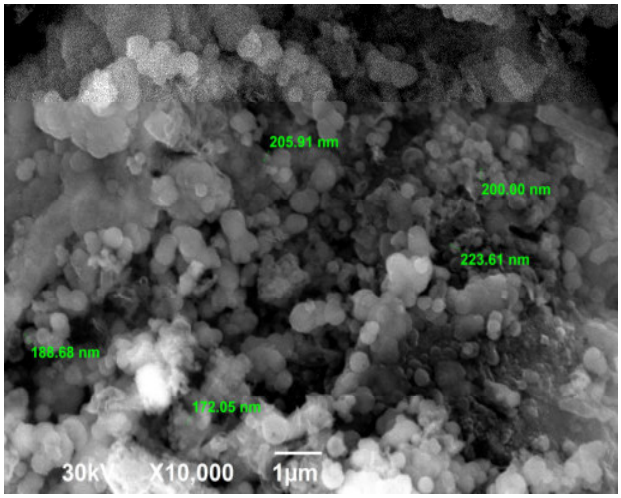
Рисунок П.92.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+Na_2TiF_6+4NaN_3»; в) и г) «3Al+Na_2TiF_6+4NaN_3»; д) и е) «Al+3Na_2TiF_6+12NaN_3»



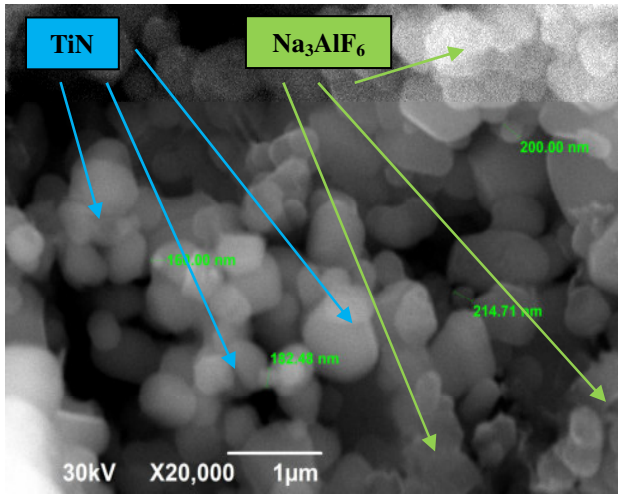
а)



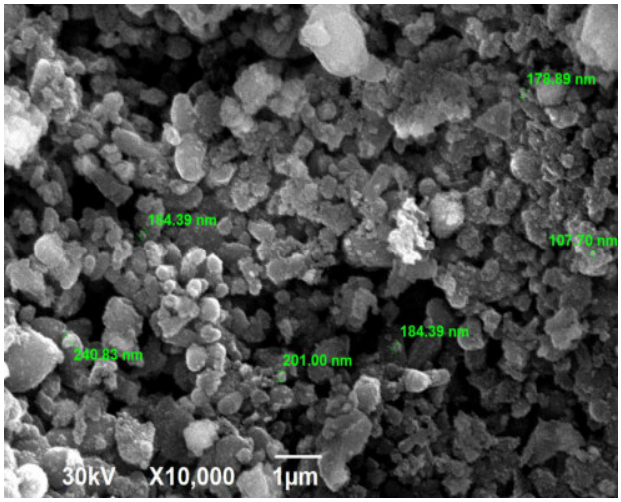
б)



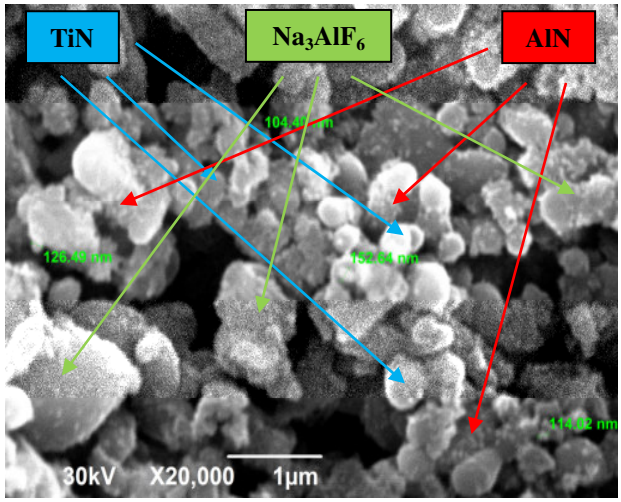
в)



г)



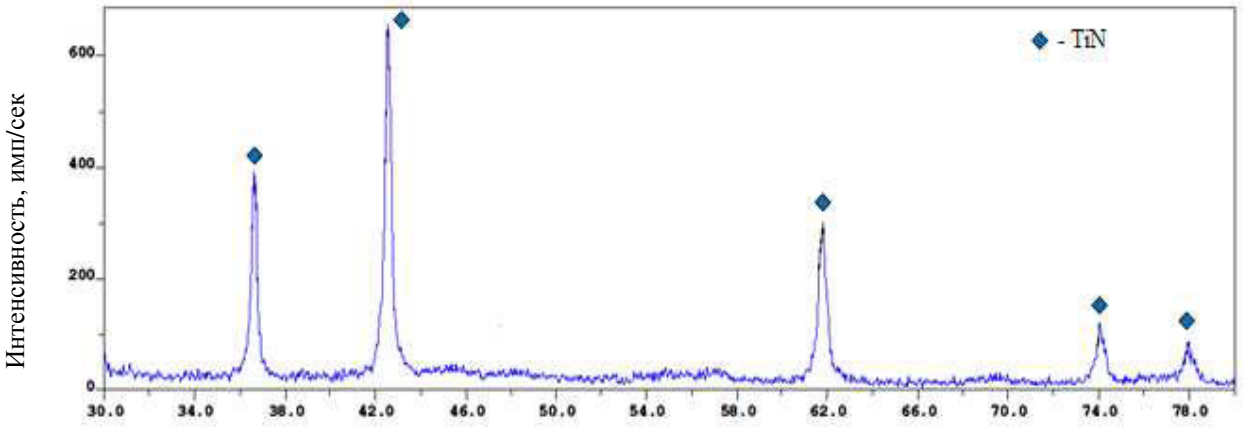
в)



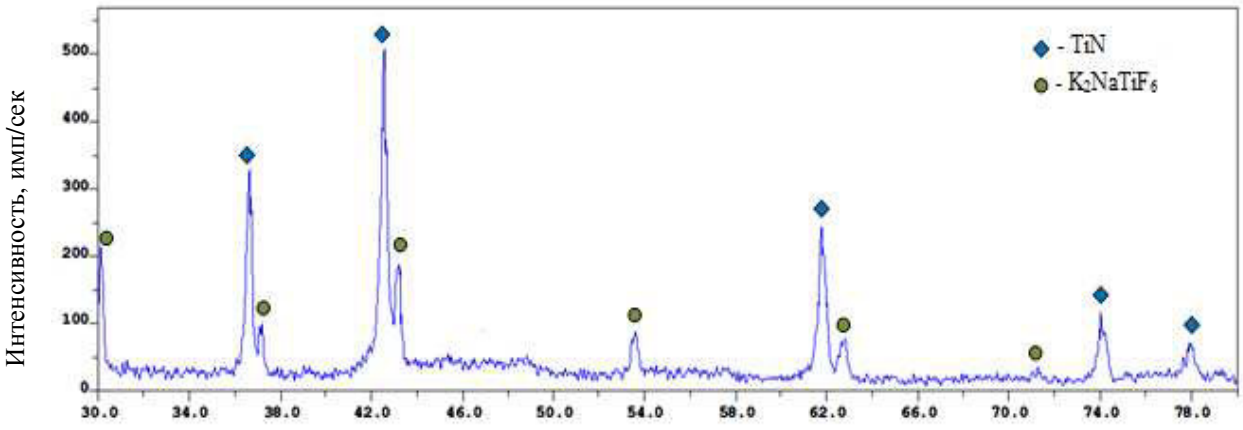
г)

Рисунок П.92.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; в) и г) «3Al+$(NH_4)_2TiF_6$+6NaN_3»; д) и е) «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»

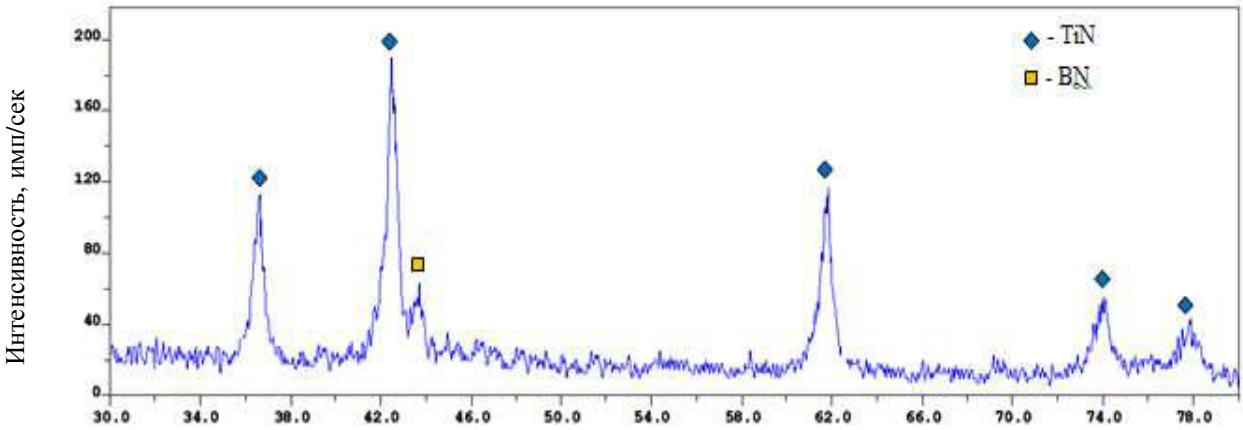
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА - ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»



а)

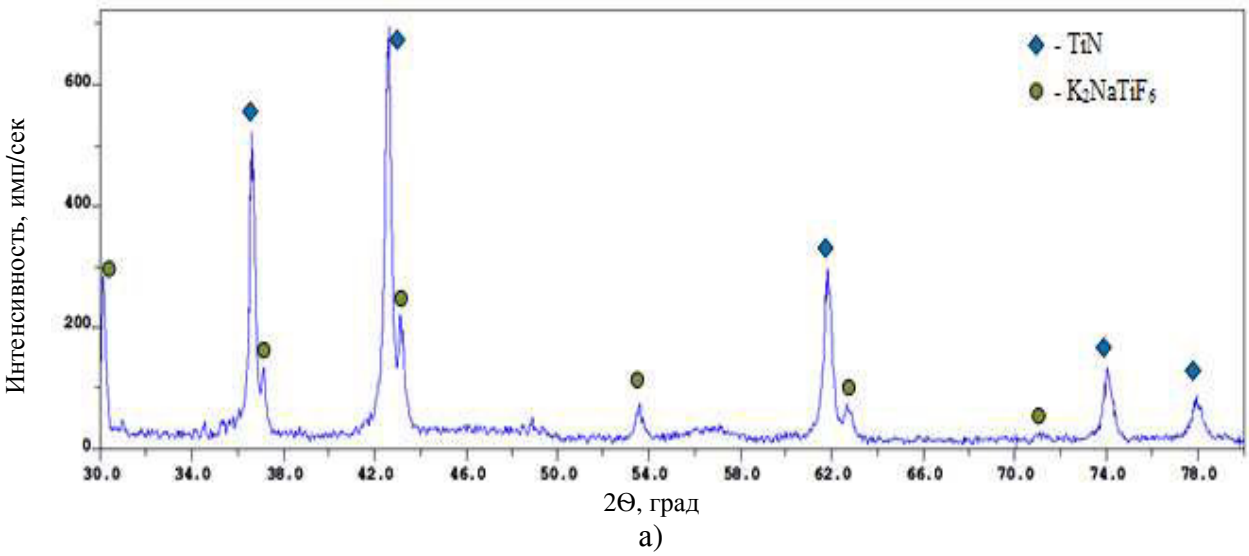


б)

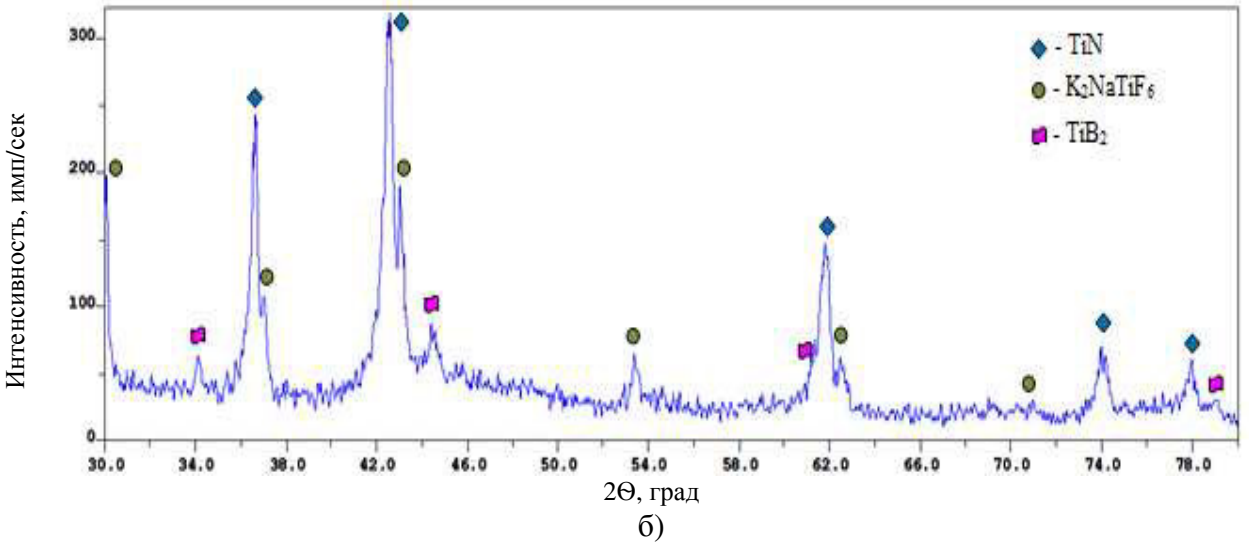


в)

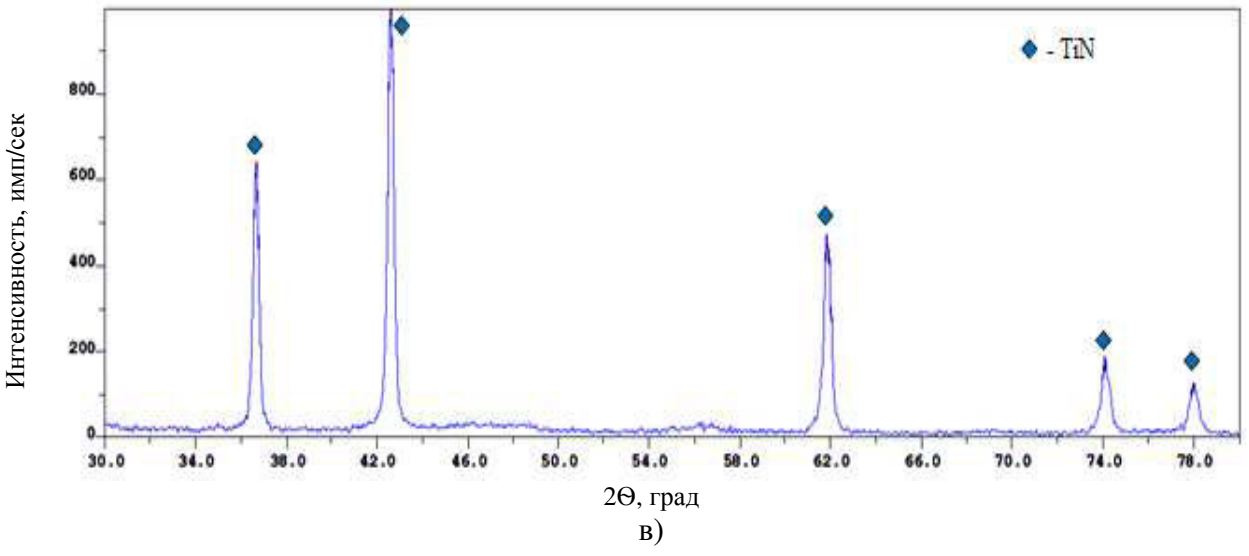
Рисунок П.93.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; б) «3KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»; в) «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



а)

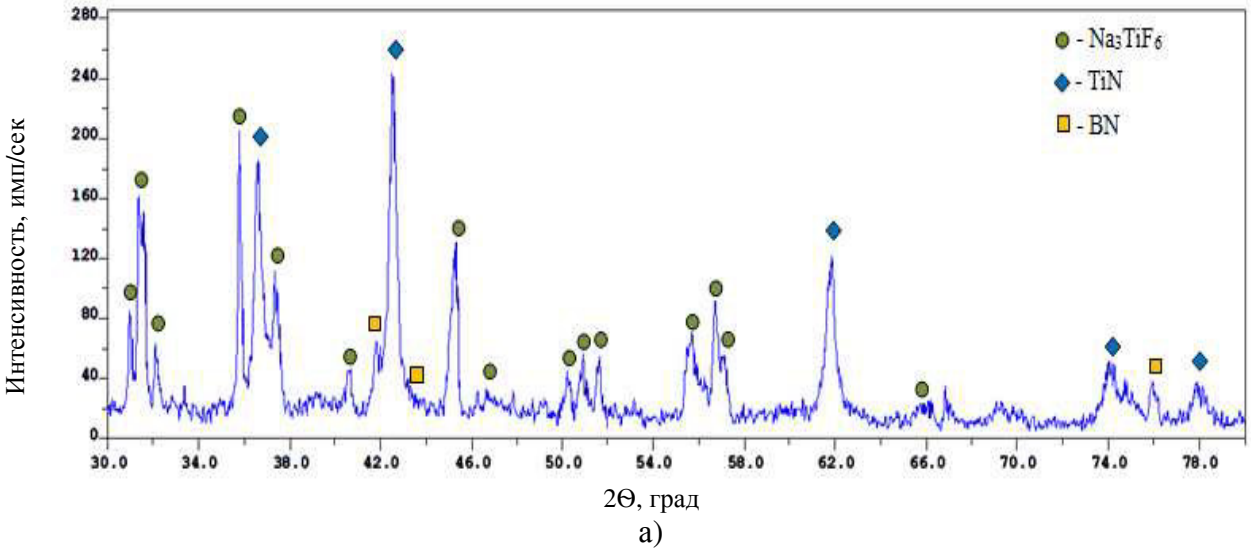


б)

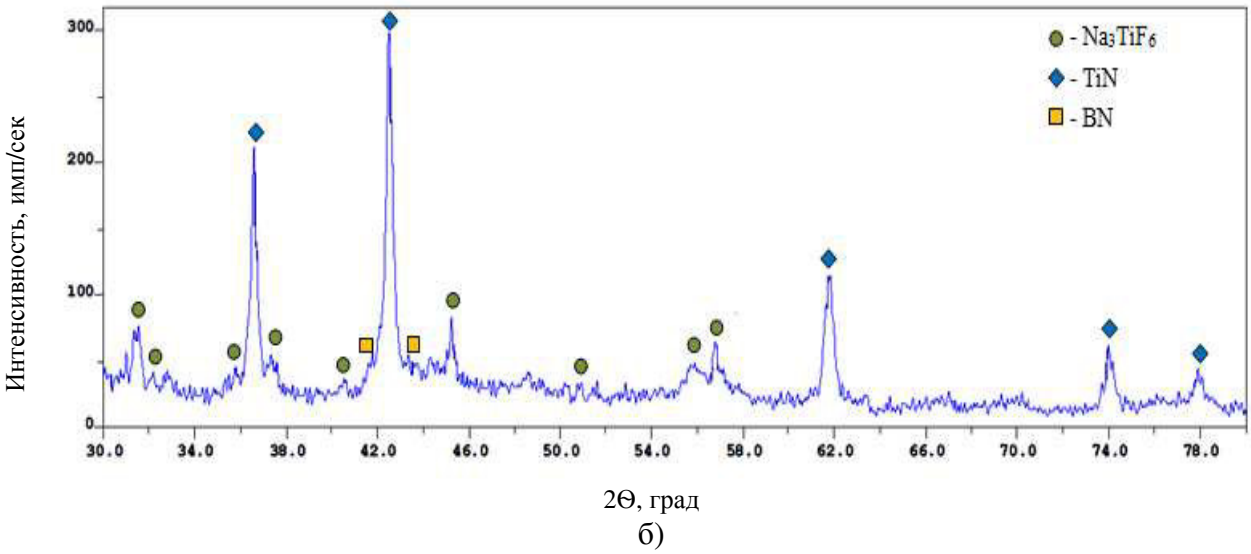


в)

Рисунок П.93.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3$»; б) «$3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3$»;
в) «$KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3$»



а)



б)

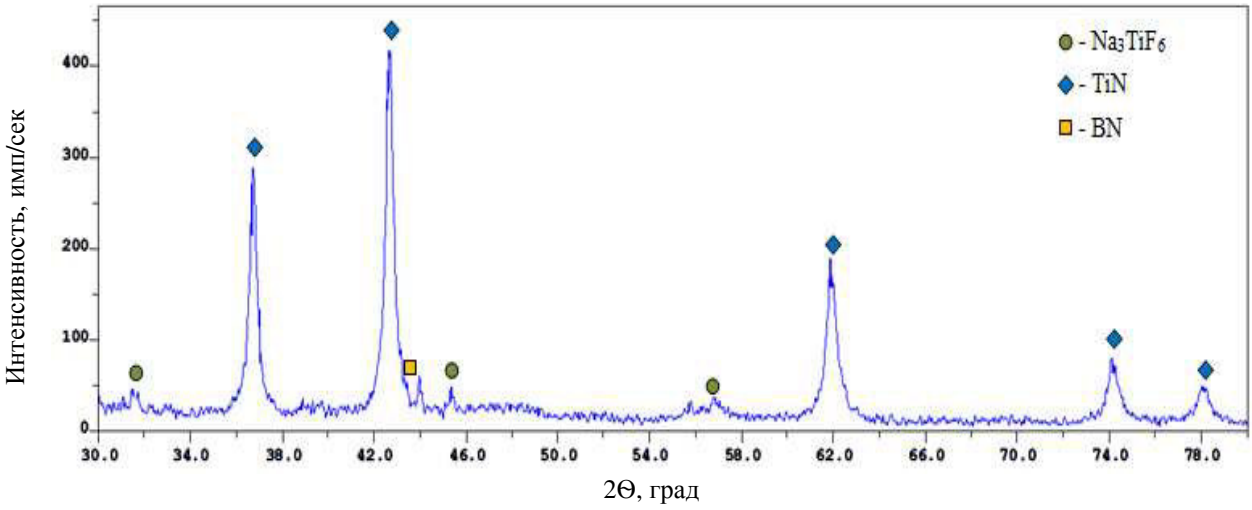
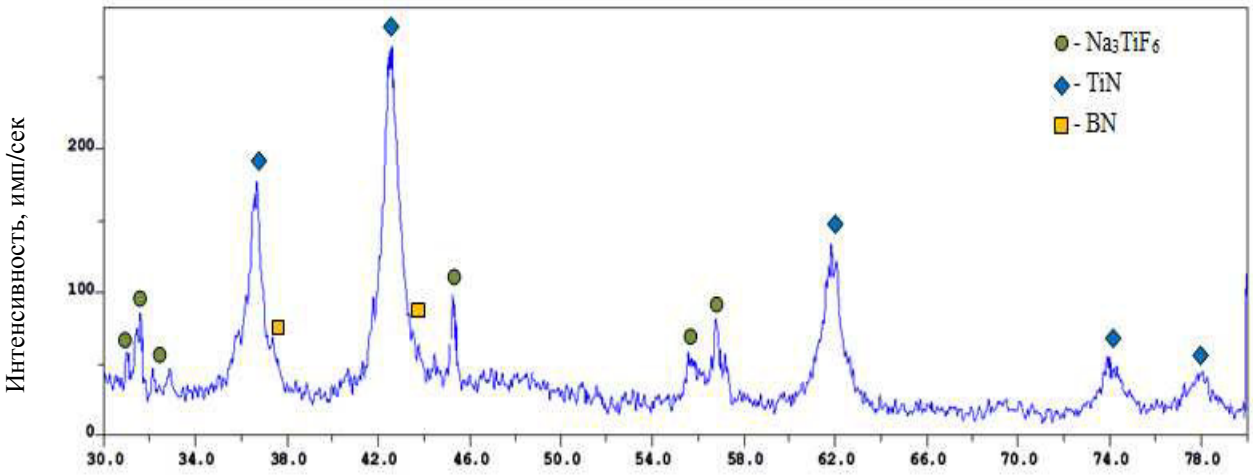
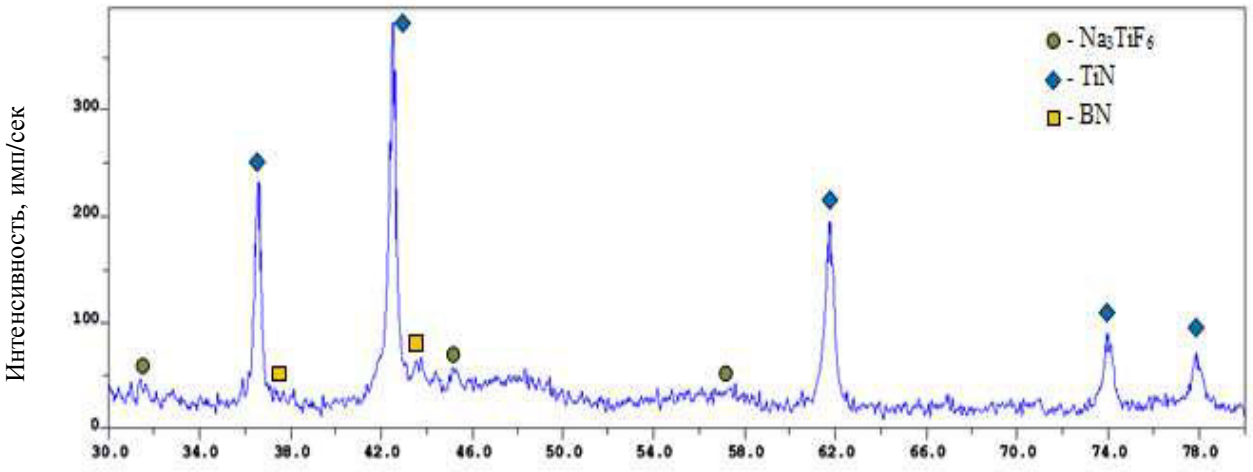


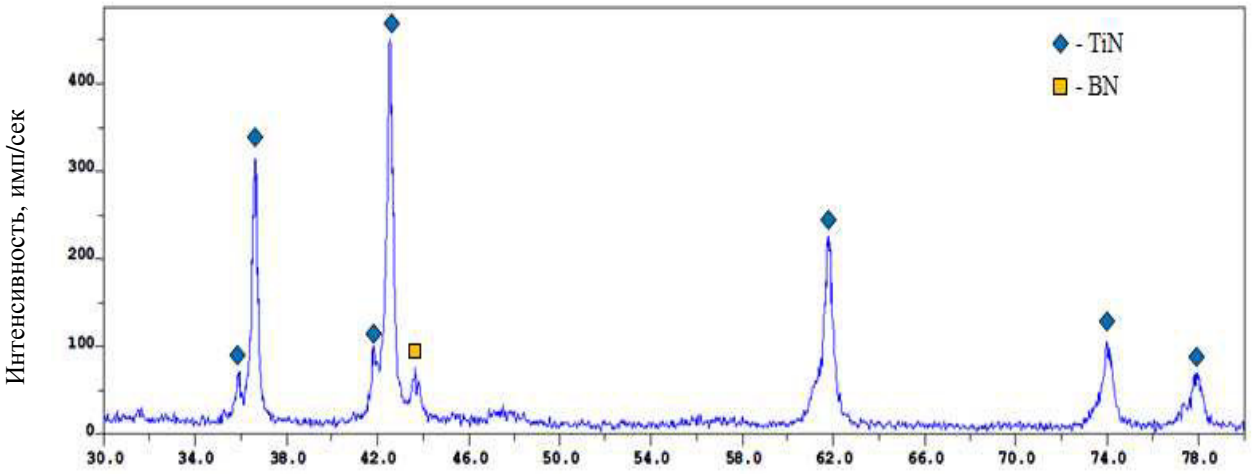
Рисунок П.93.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»;
в) «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3»



а)

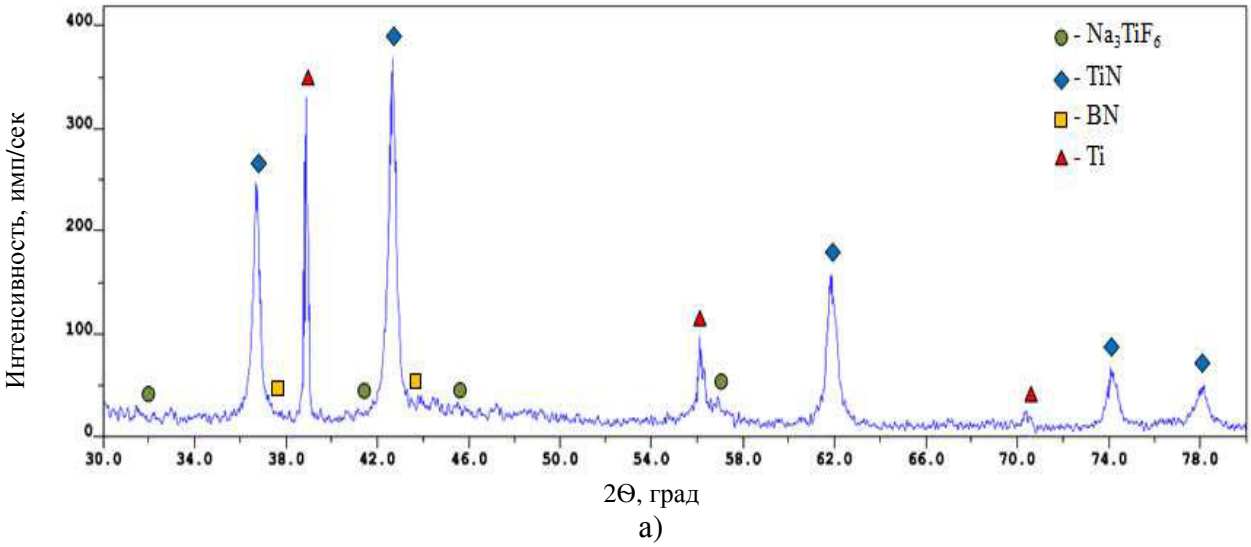


б)

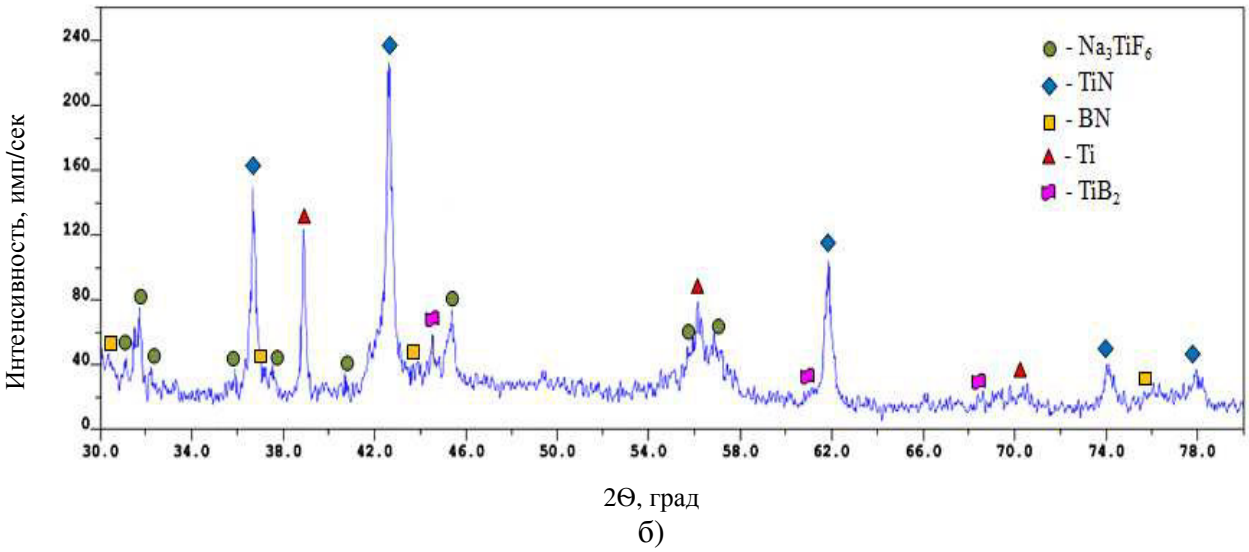


в)

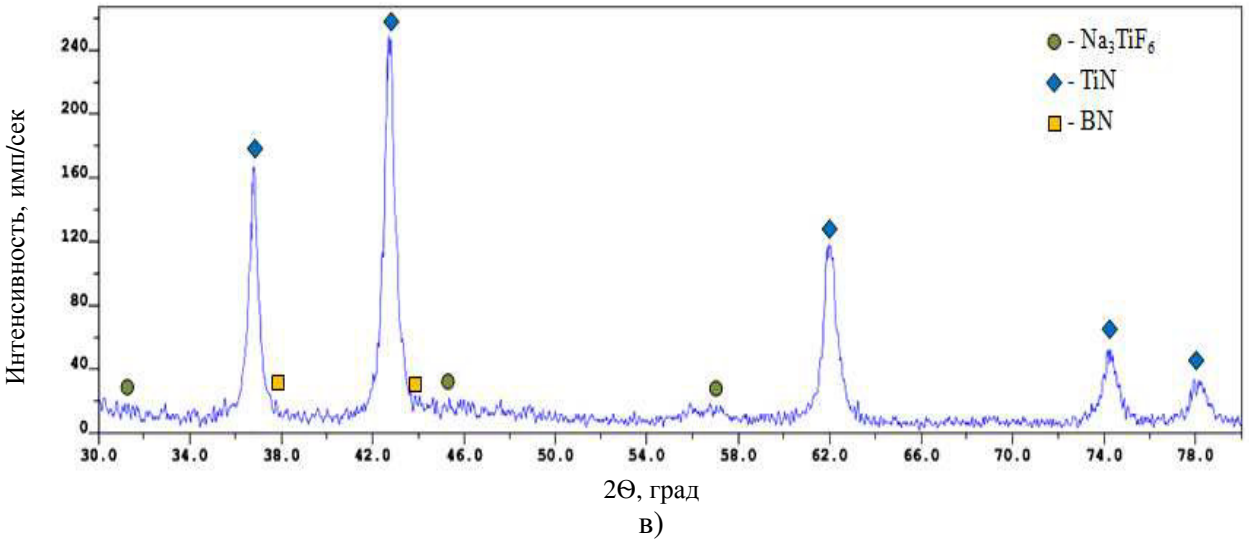
Рисунок П.93.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3»;
в) «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»



а)

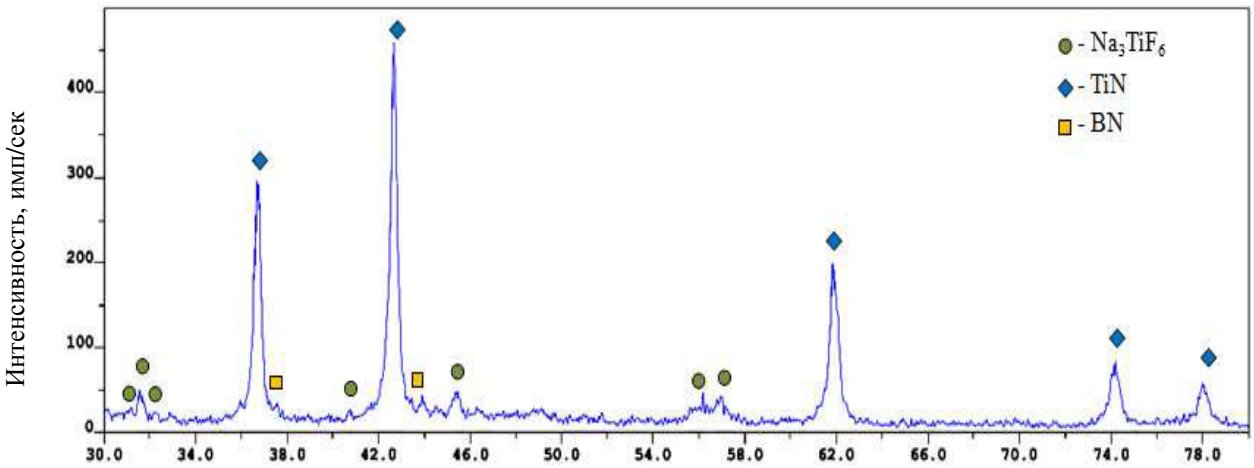


б)

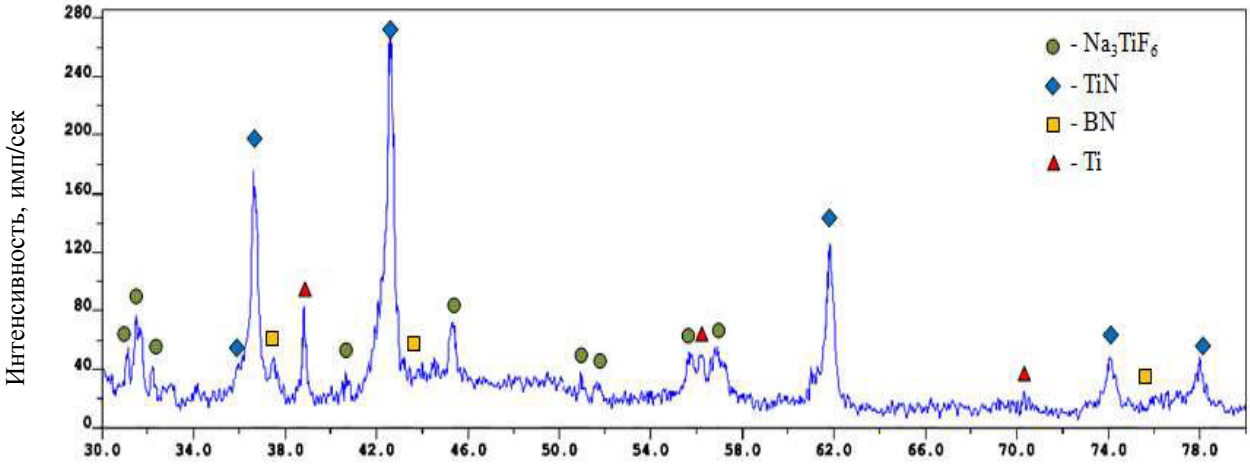


в)

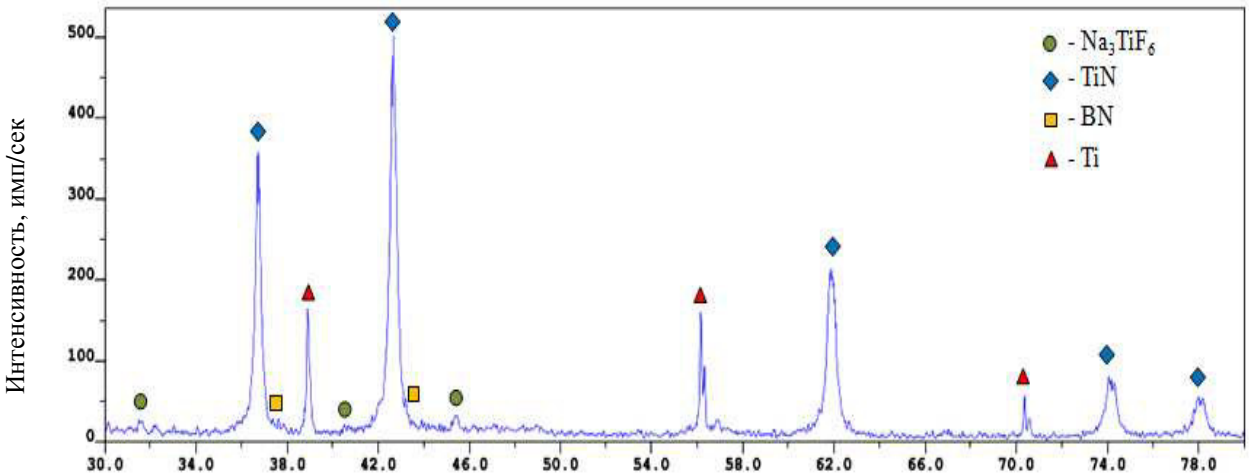
Рисунок П.93.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»;
в) «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



а)

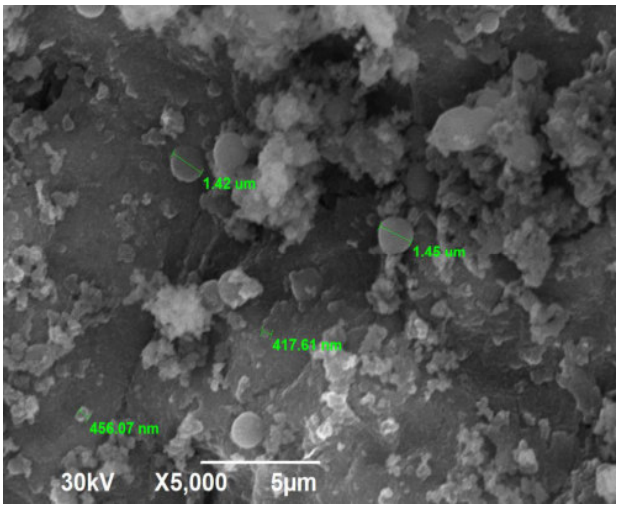


б)

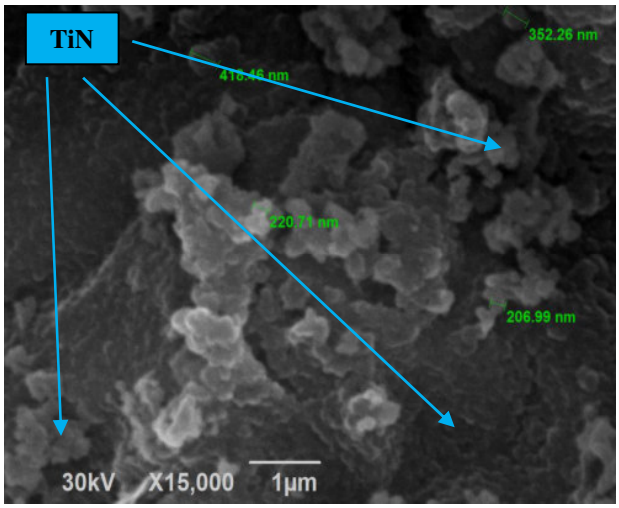


в)

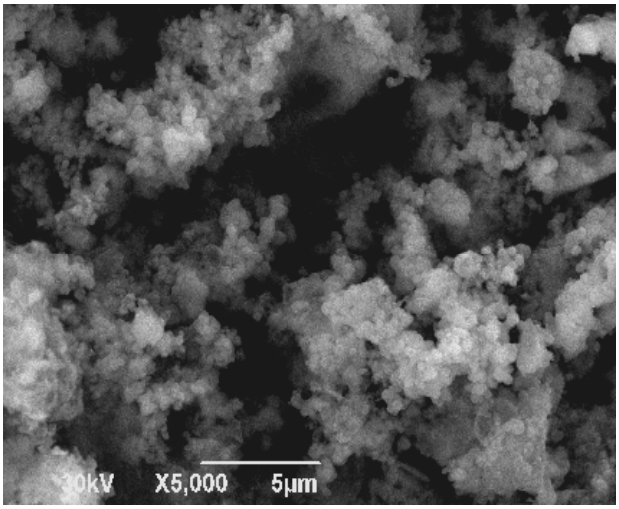
Рисунок П.93.6. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+Na_2TiF_6+17NaN_3»;
в) «$NaBF_4$+3Na_2TiF_6+15NaN_3»



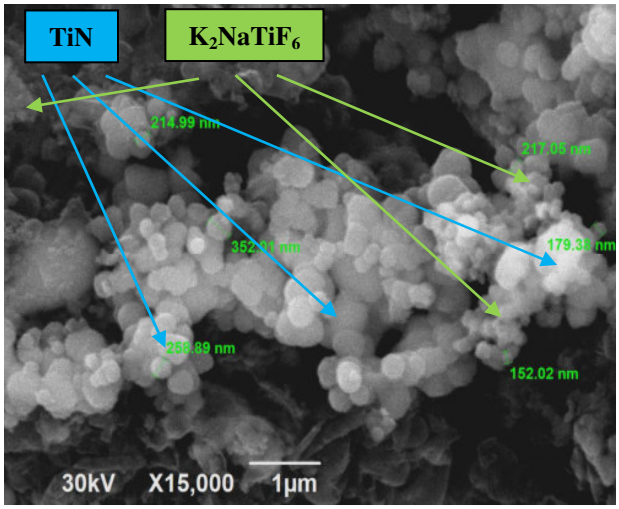
а)



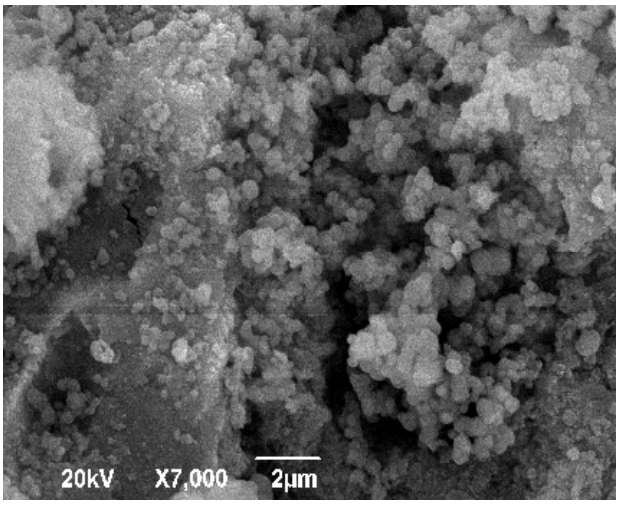
б)



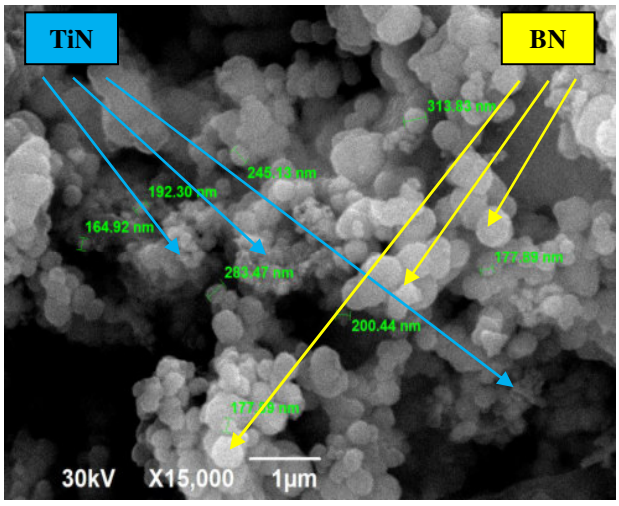
в)



г)

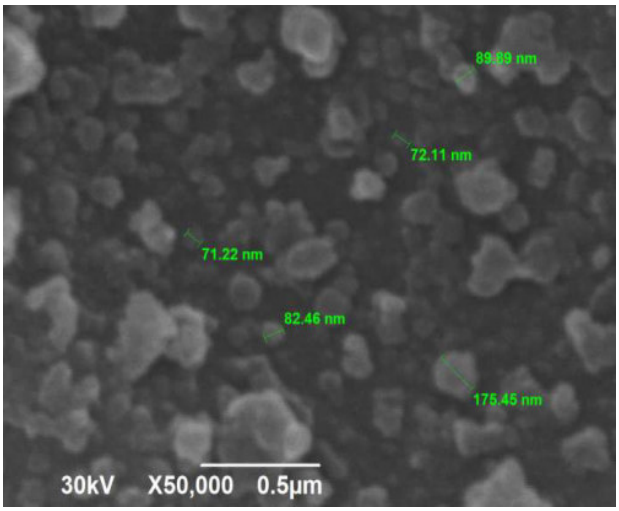


д)

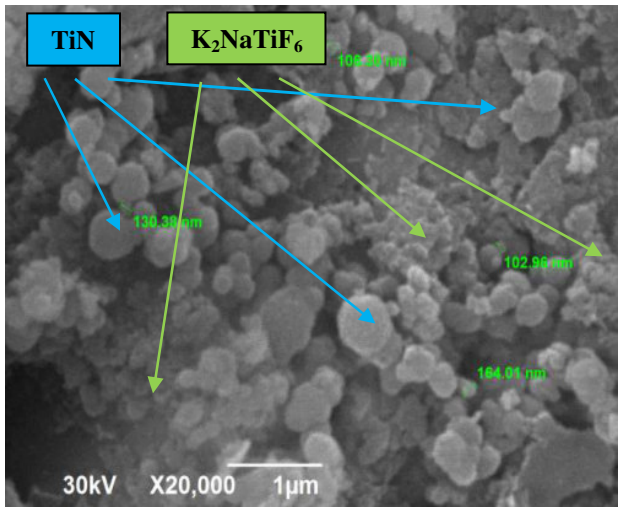


е)

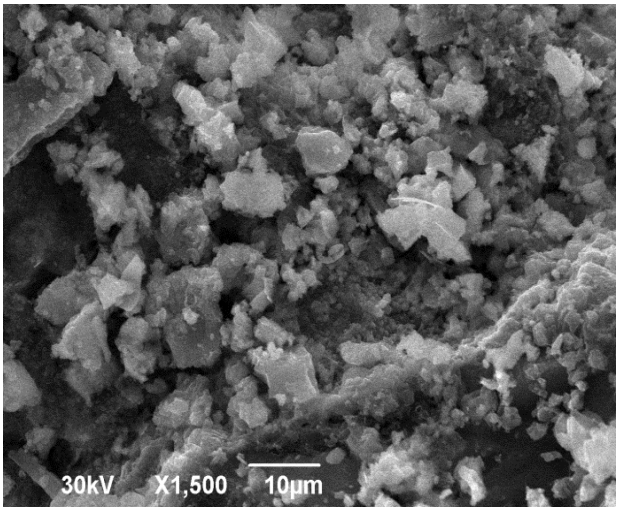
Рисунок П.93.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»; д) и е) «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



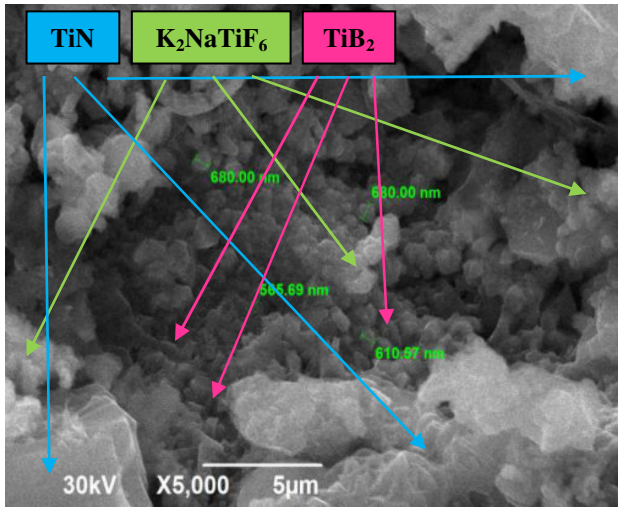
а)



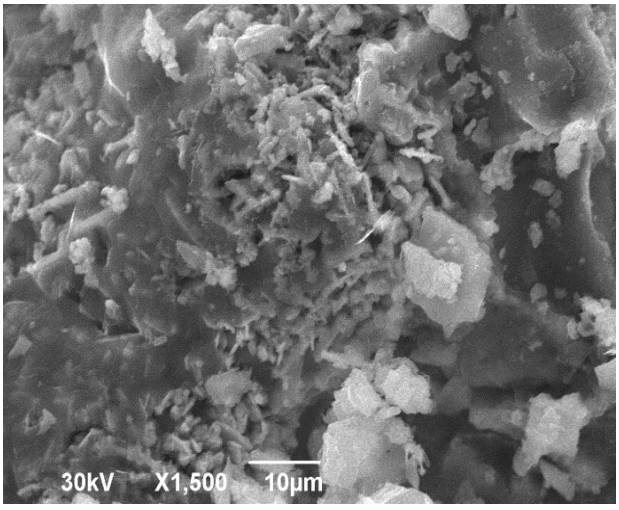
б)



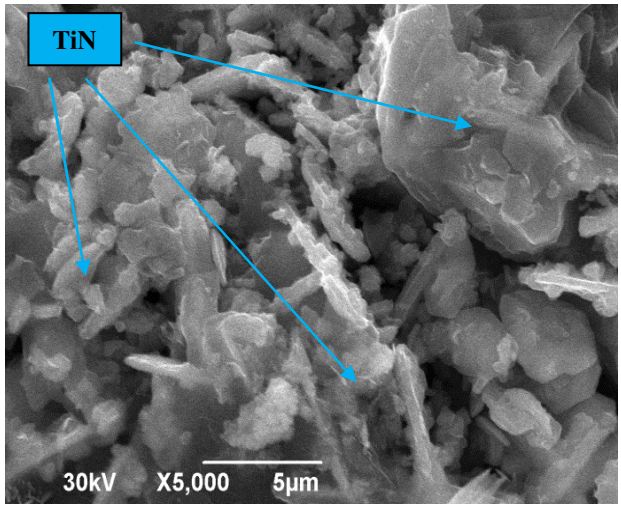
в)



г)

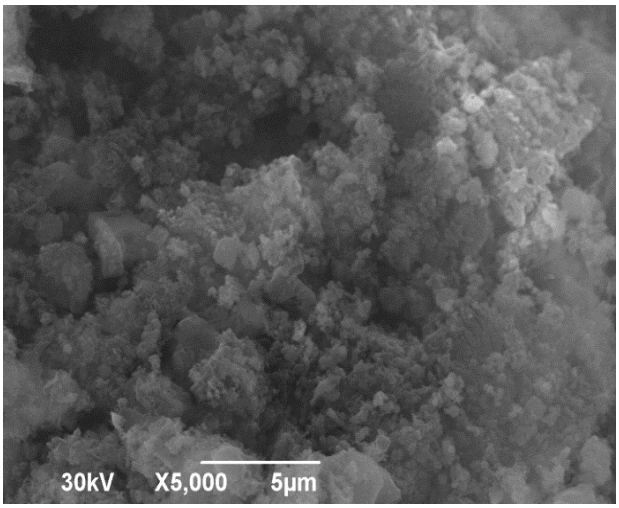


д)

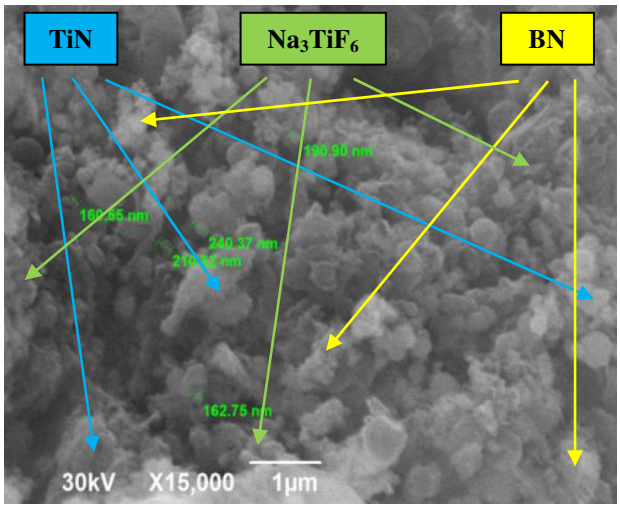


е)

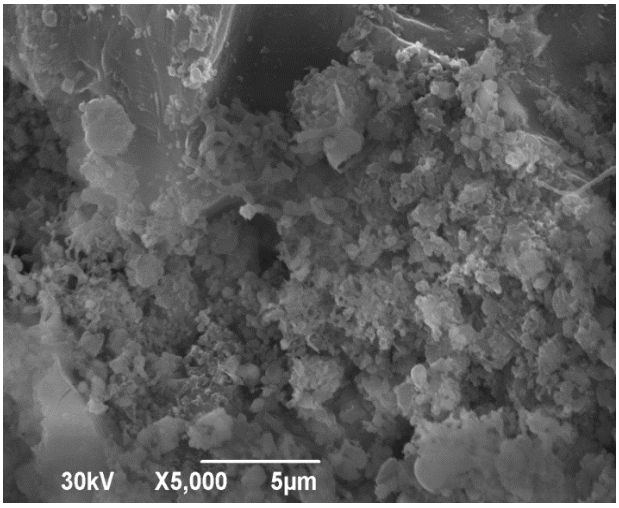
Рисунок П.93.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+Na_2TiF_6+7NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+Na_2TiF_6+13NaN_3»; д) и е) «KBF_4+3Na_2TiF_6+15NaN_3»



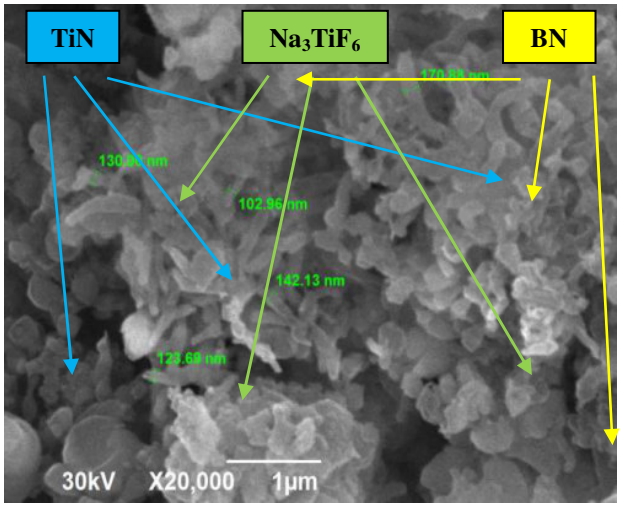
а)



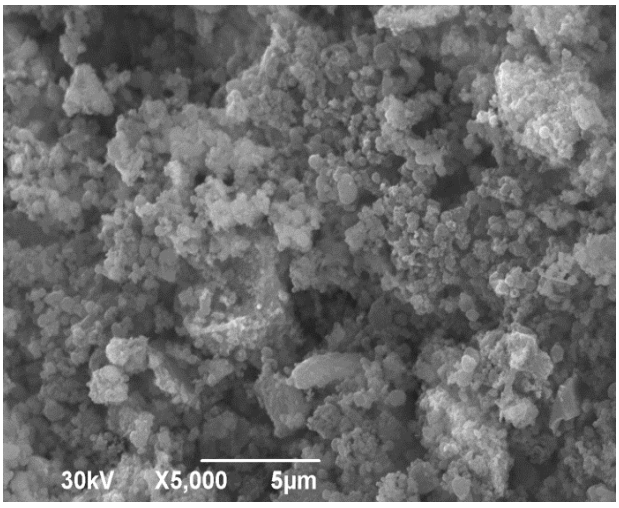
б)



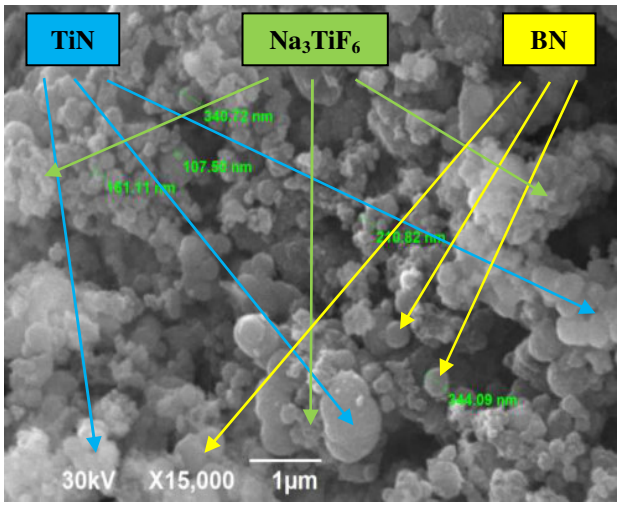
в)



г)

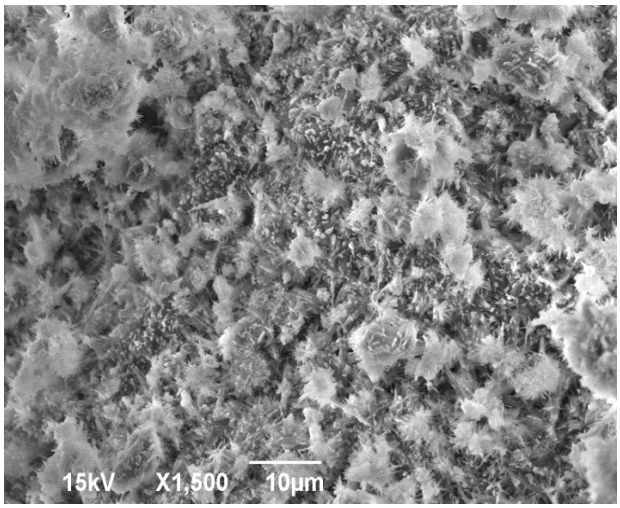


д)

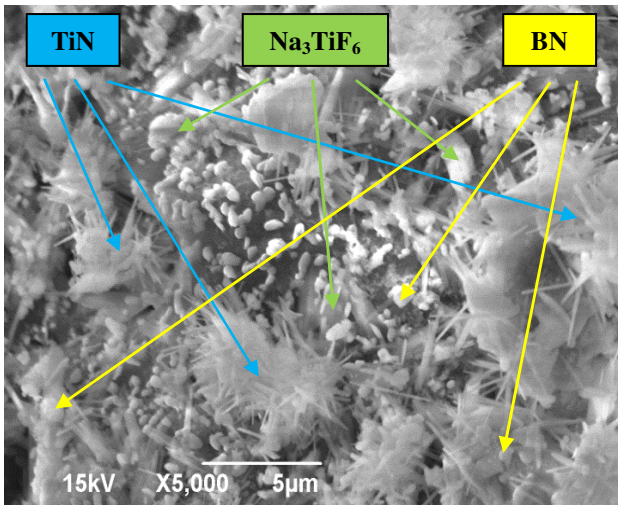


е)

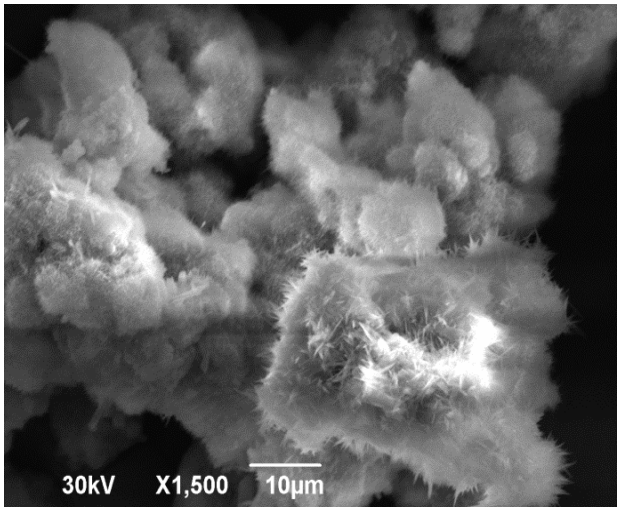
Рисунок П.93.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+10NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+22NaN_3»



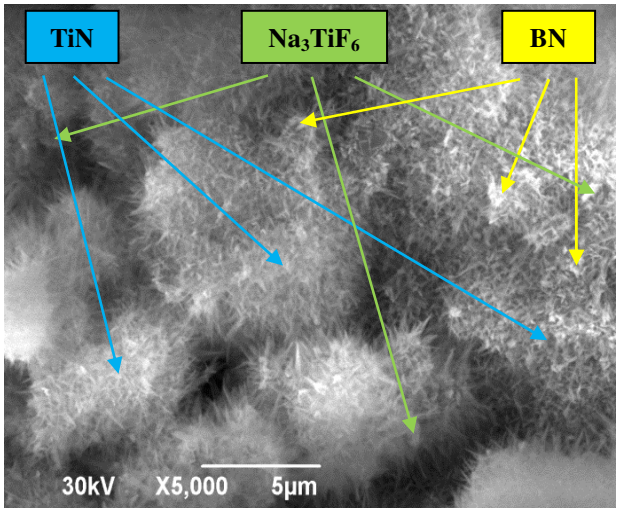
а)



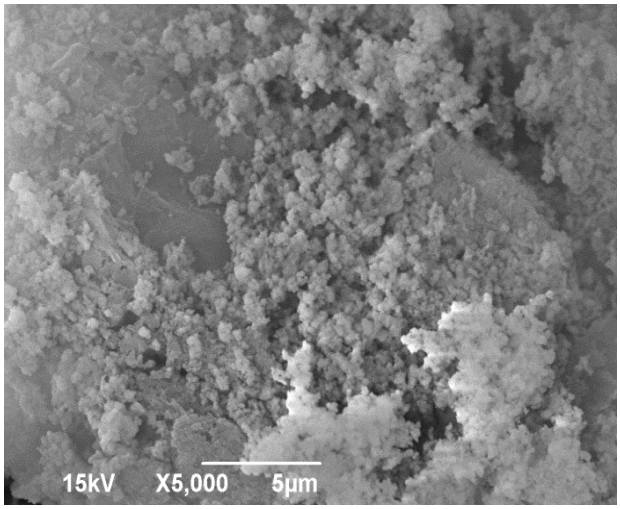
б)



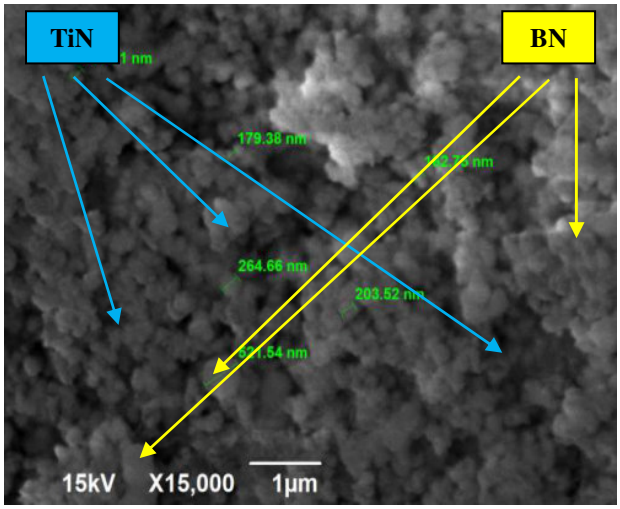
в)



г)

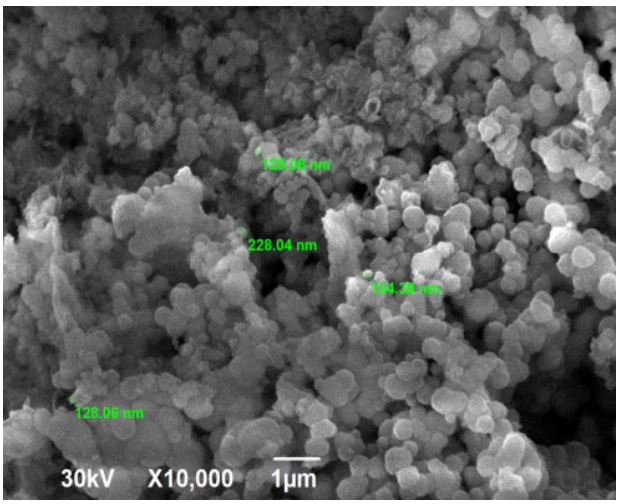


д)

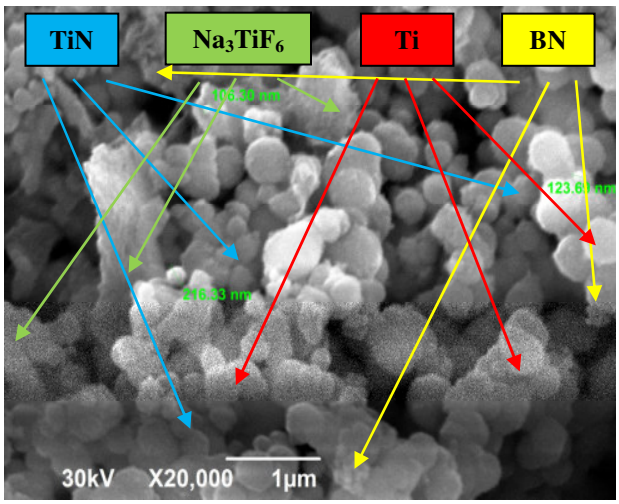


е)

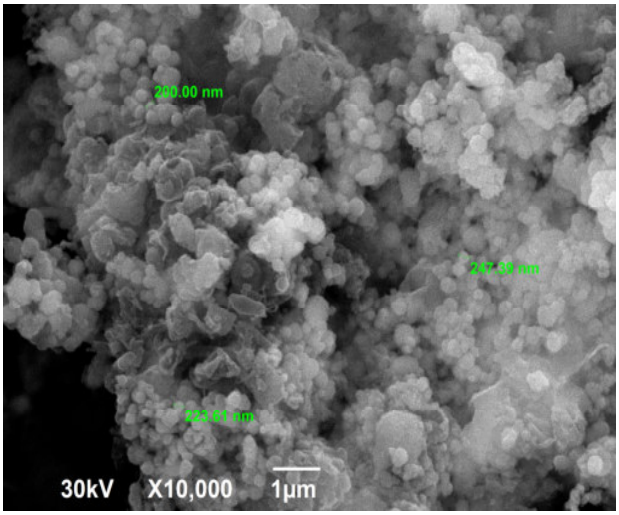
Рисунок П.93.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+Na_2TiF_6+8NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+Na_2TiF_6+16NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»



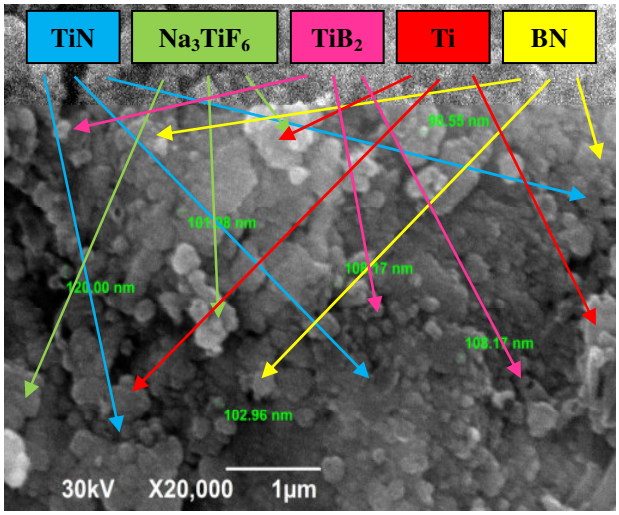
а)



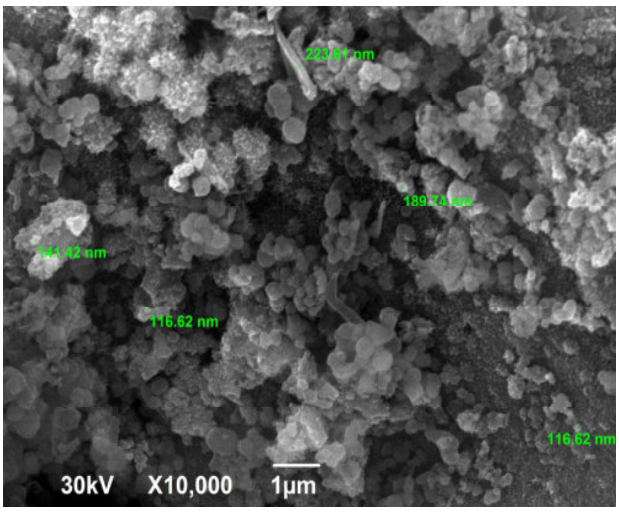
б)



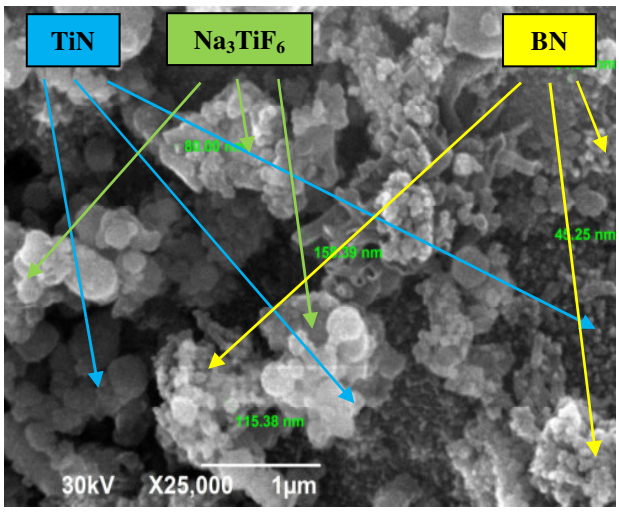
в)



г)

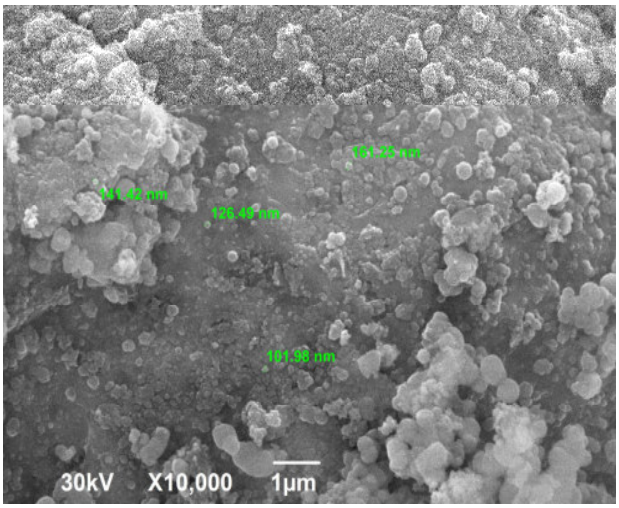


д)

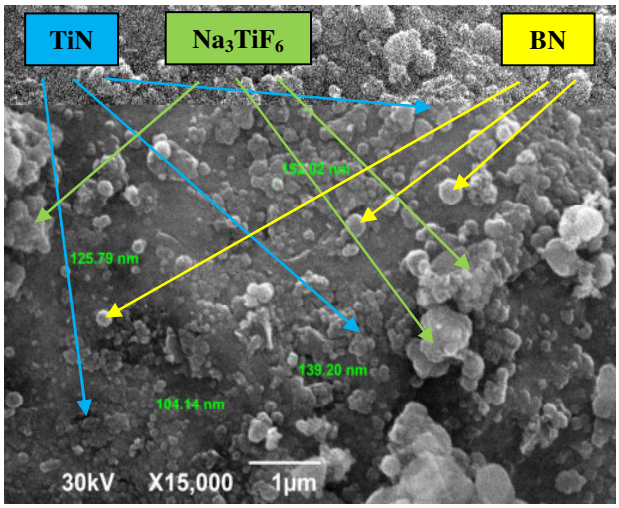


е)

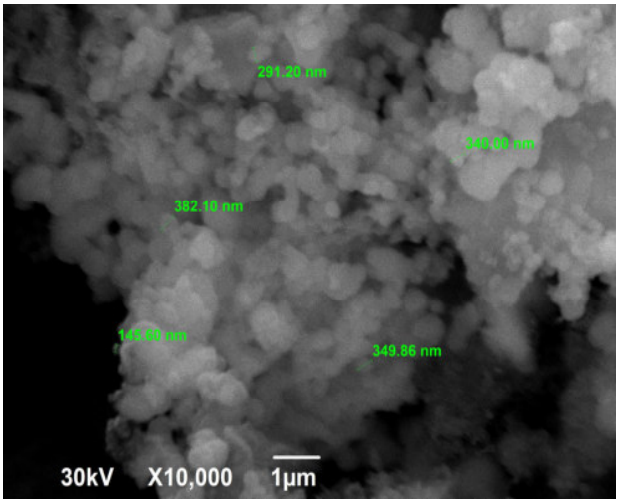
Рисунок П.93.11. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+9NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+$(NH_4)_2TiF_6$+15NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



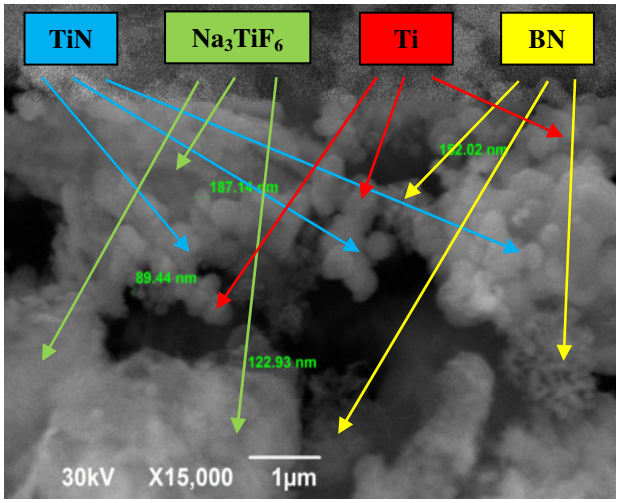
а)



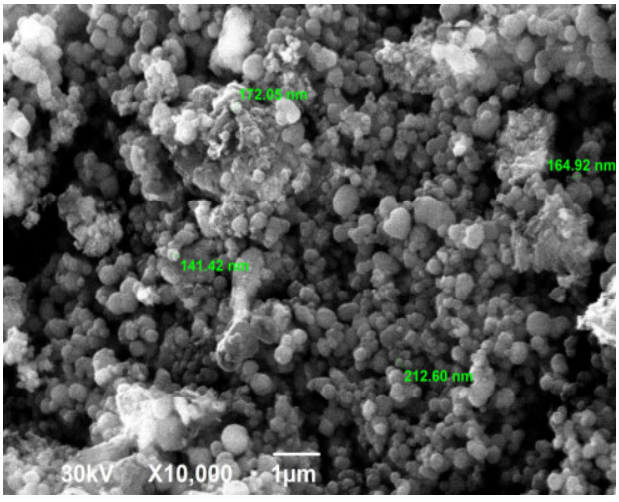
б)



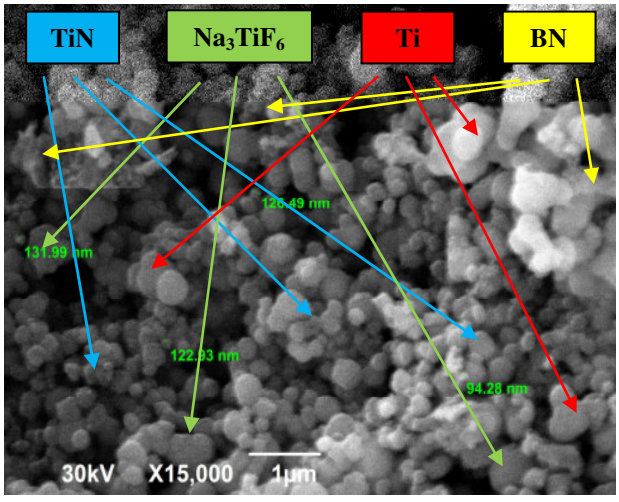
в)



г)



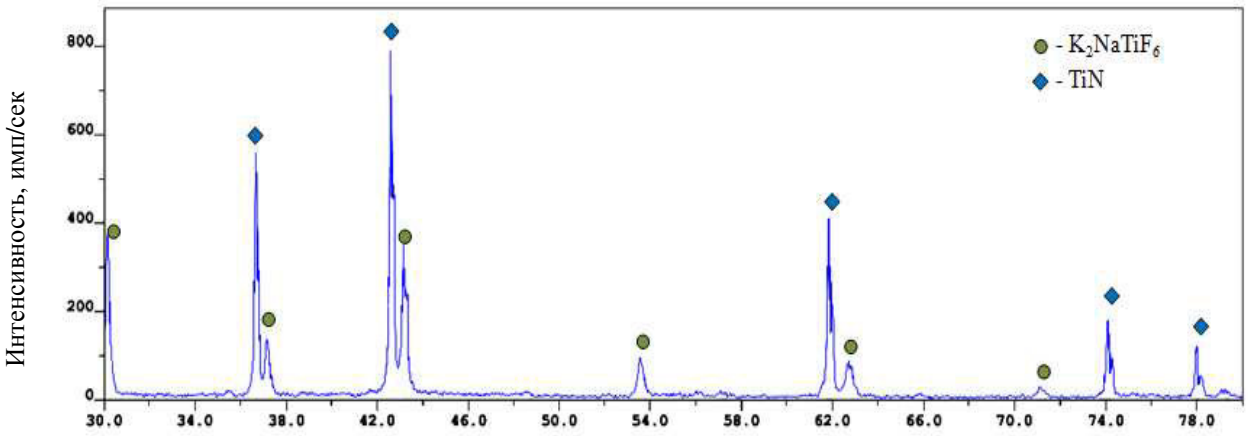
д)



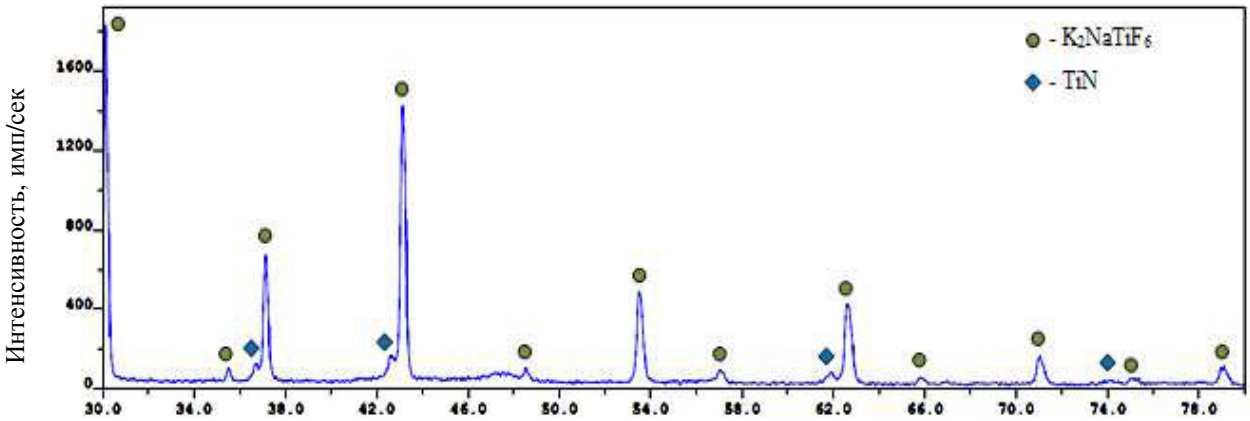
е)

Рисунок П.93.12. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+Na_2TiF_6+7NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+Na_2TiF_6+17NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+3Na_2TiF_6+15NaN_3»

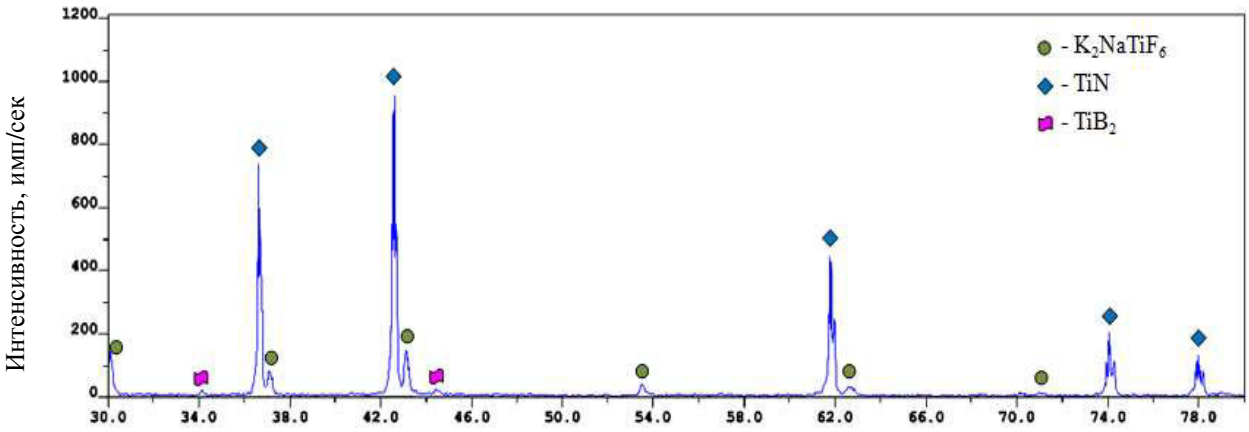
ДИФРАКТОГРАММЫ И МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРОМЫТЫХ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИСТЕЗА СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИД БОРА - ТИТАН – АЗИД НАТРИЯ» И «БОР – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ»



а)

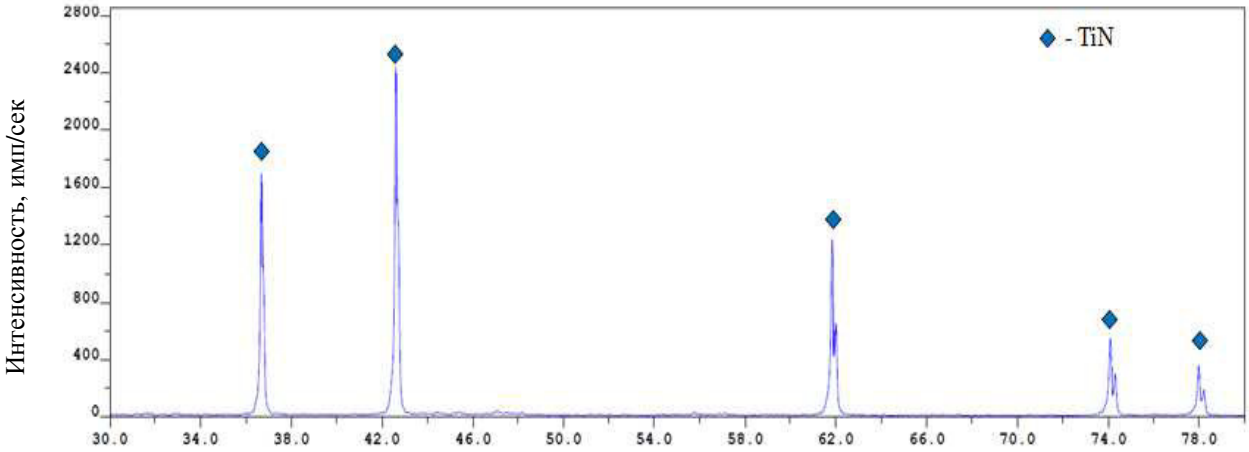


б)

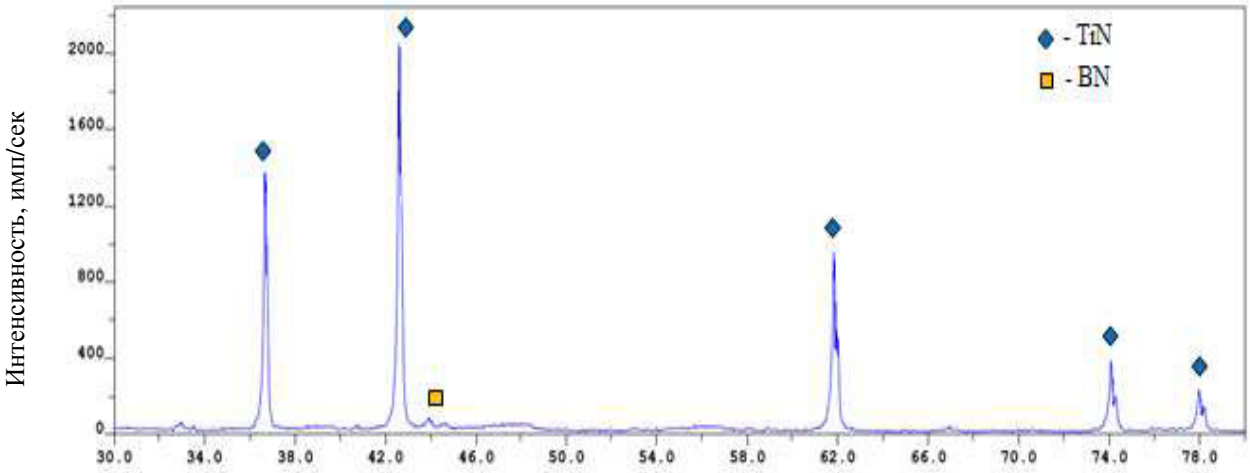


в)

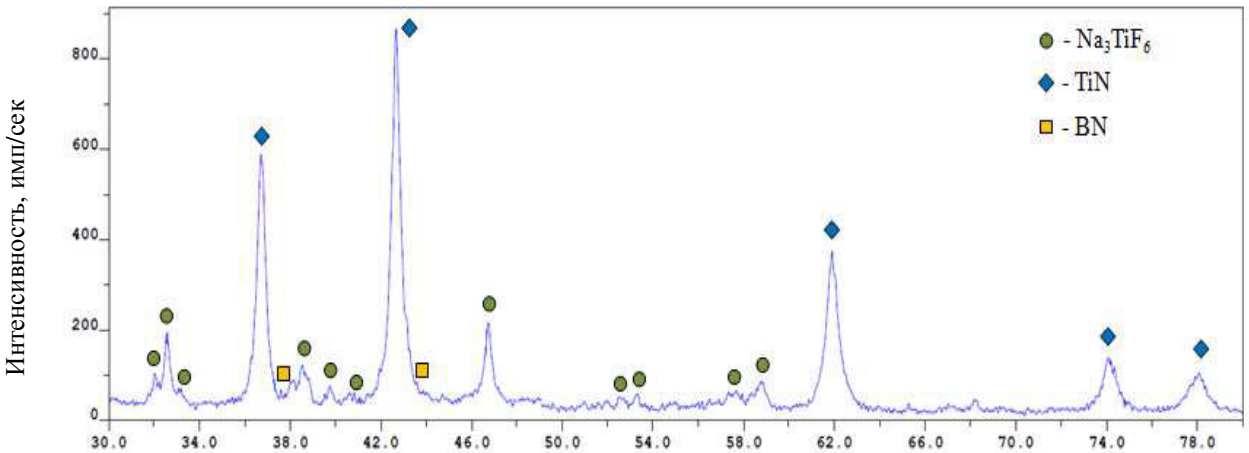
Рисунок П.94.1. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем: а) «KBF_4+Ti+3NaN_3»; б) «3KBF_4+Ti+9NaN_3»; в) «KBF_4+3Ti+3NaN_3»



а)

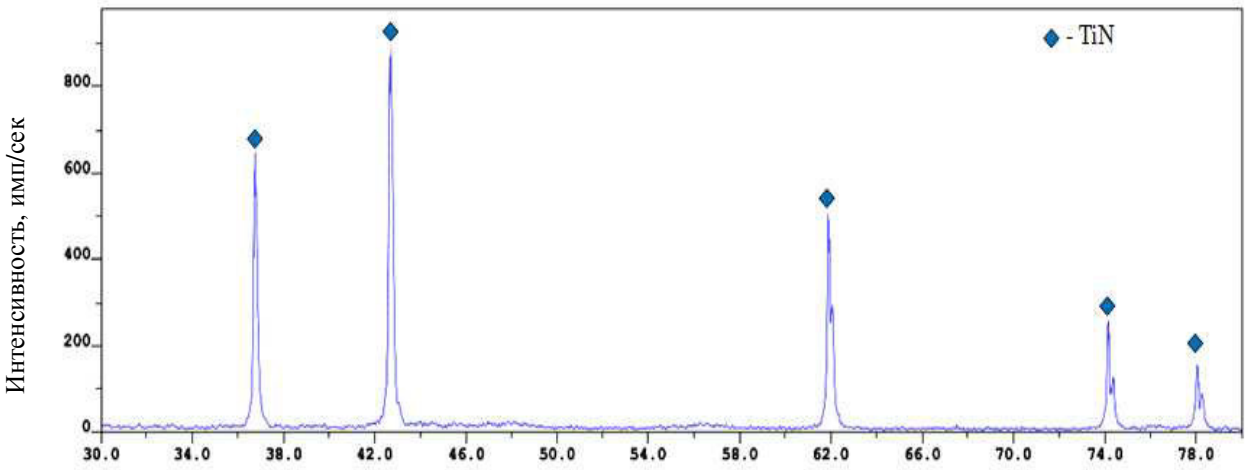


б)

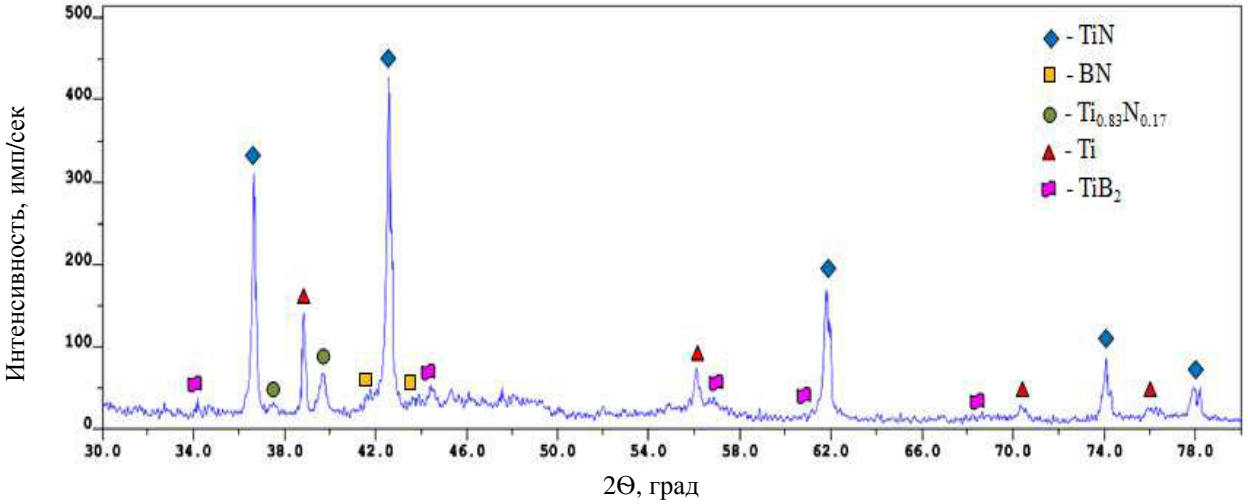


в)

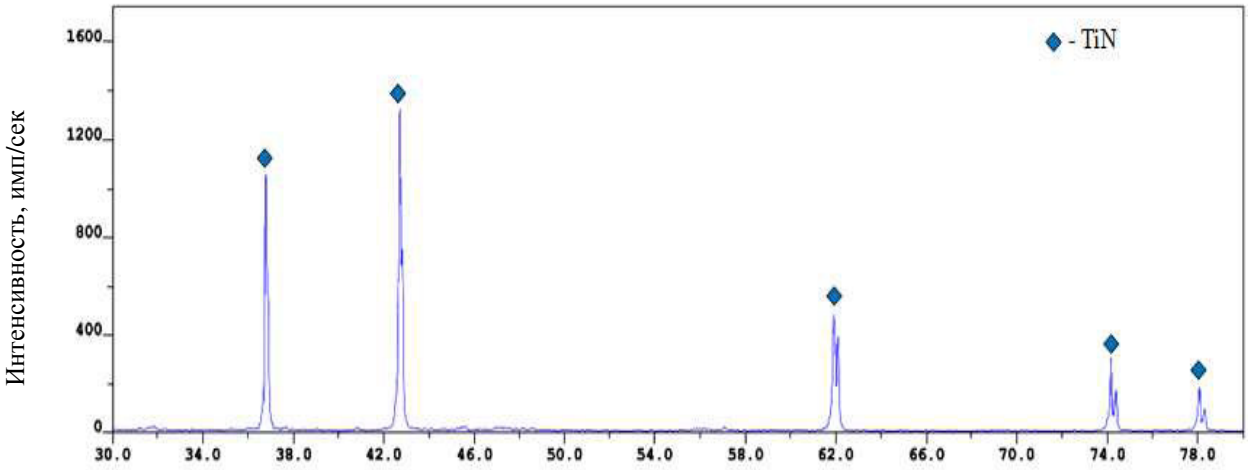
Рисунок П.94.2. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3»; б) «3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3»;
в) «NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3»



а)

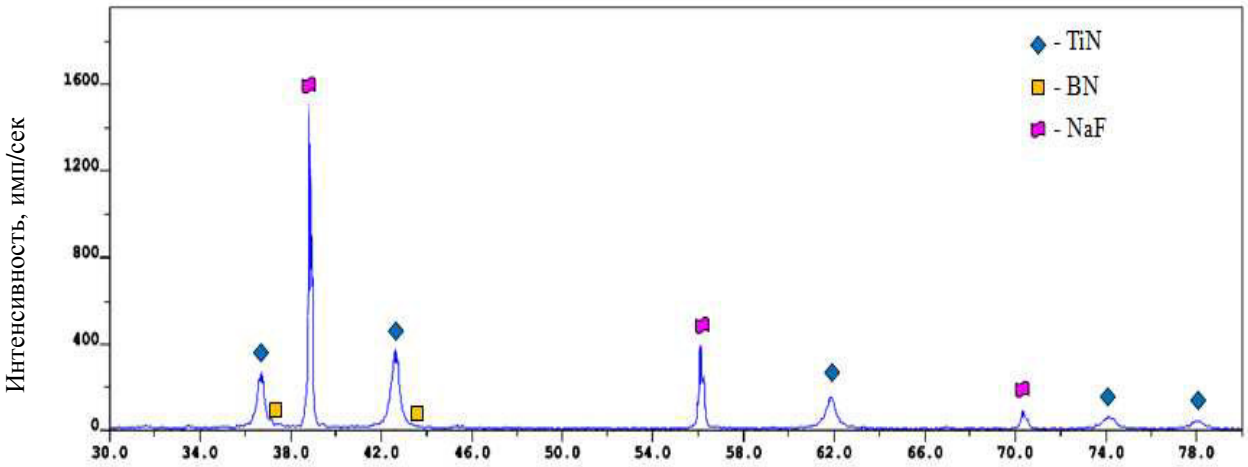


б)

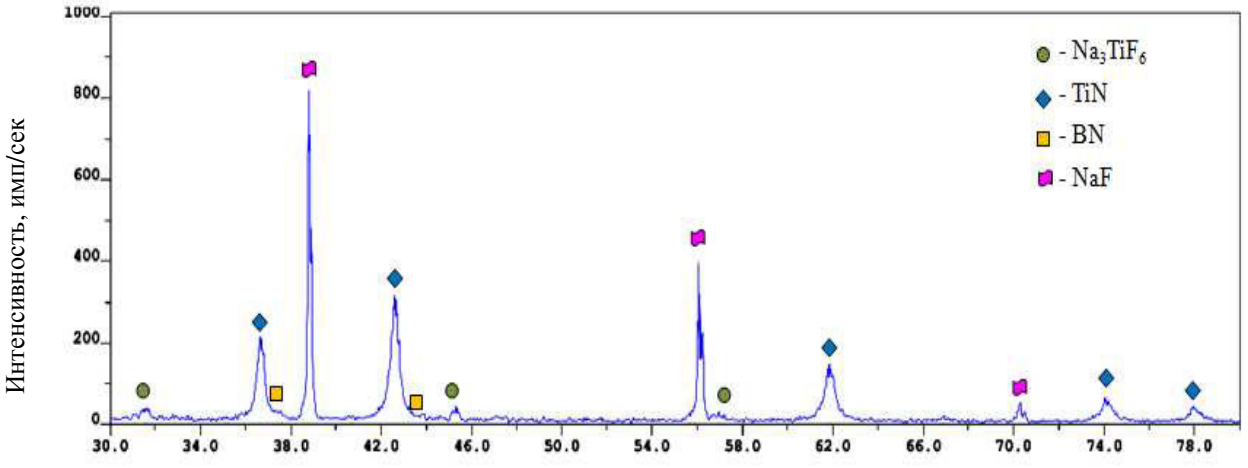


в)

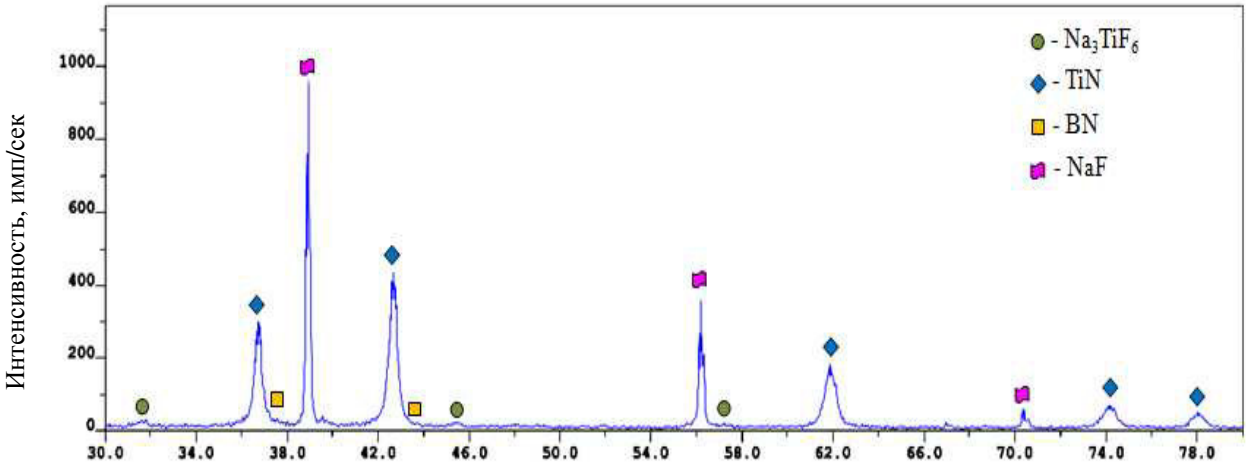
Рисунок П.94.3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$NaBF_4$+Ti+3NaN_3»; б) «3$NaBF_4$+Ti+9NaN_3»;
в) «$NaBF_4$+3Ti+3NaN_3»



а)

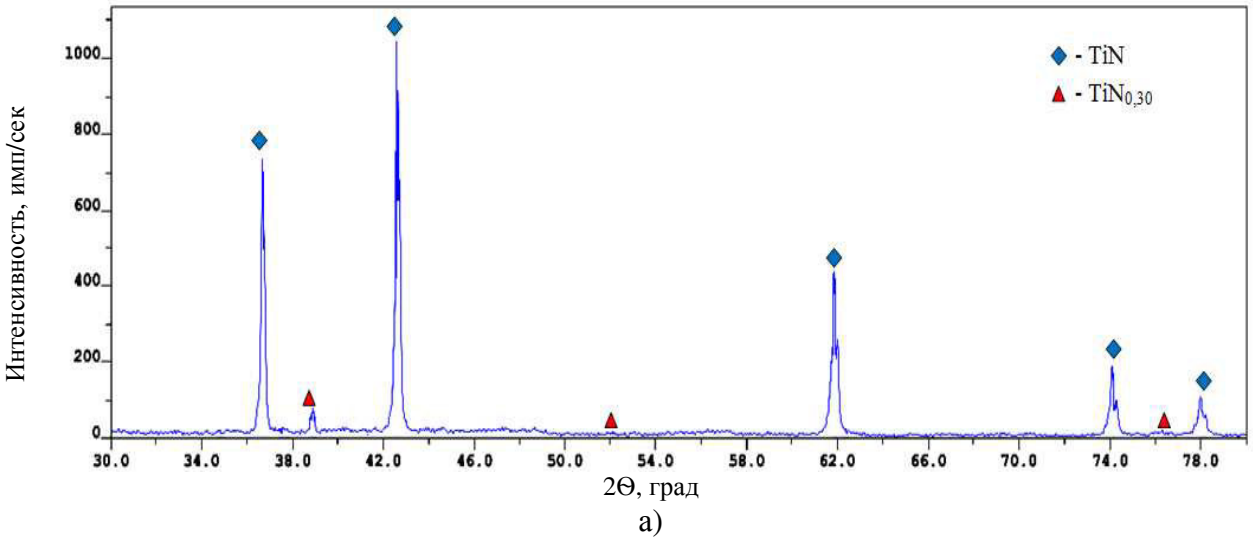


б)

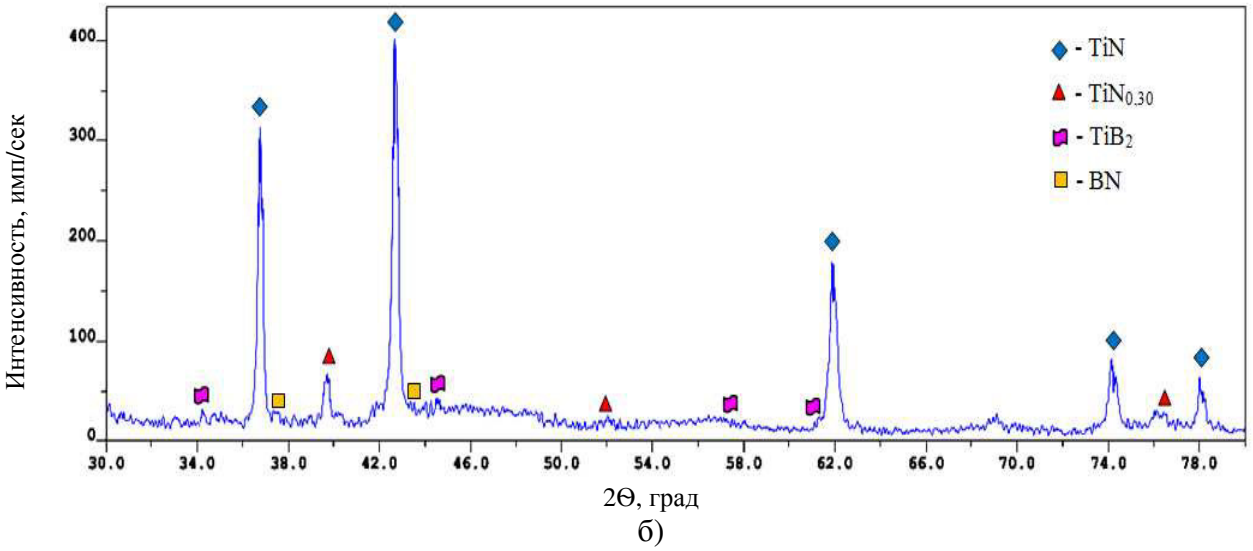


в)

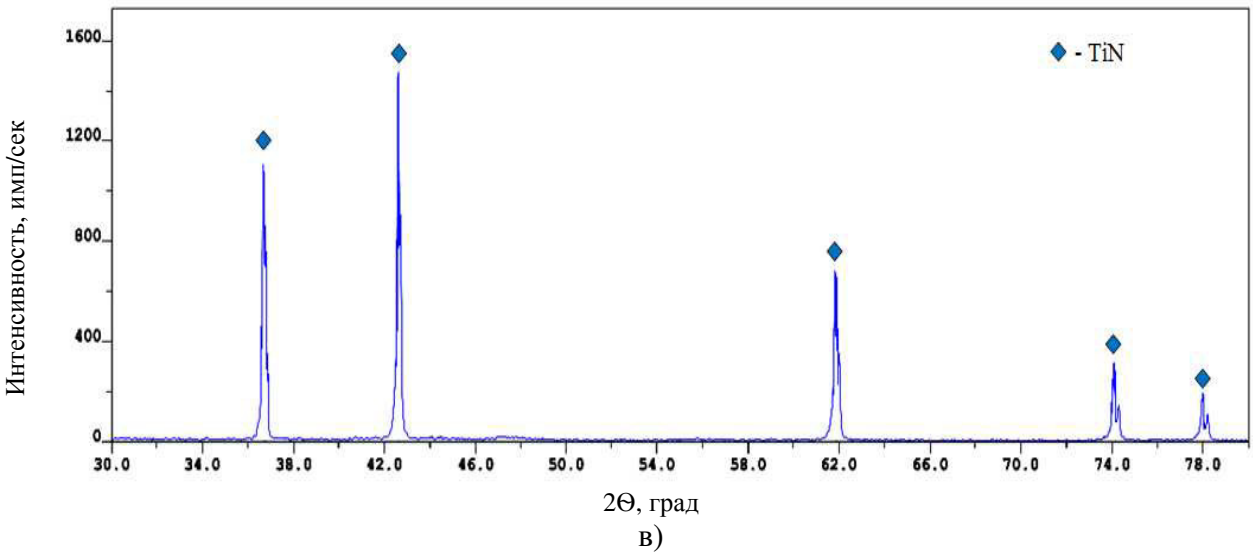
Рисунок П.94.4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «$B+Na_2TiF_6+6NaN_3$»; б) «$3B+Na_2TiF_6+6NaN_3$»;
в) «$B+3Na_2TiF_6+18NaN_3$»



а)

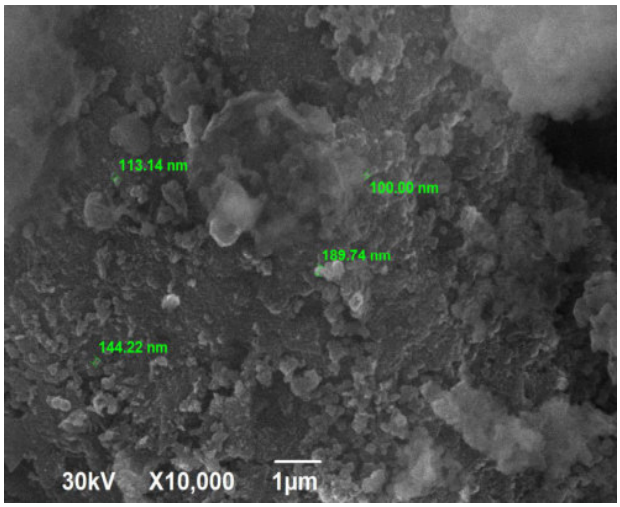


б)

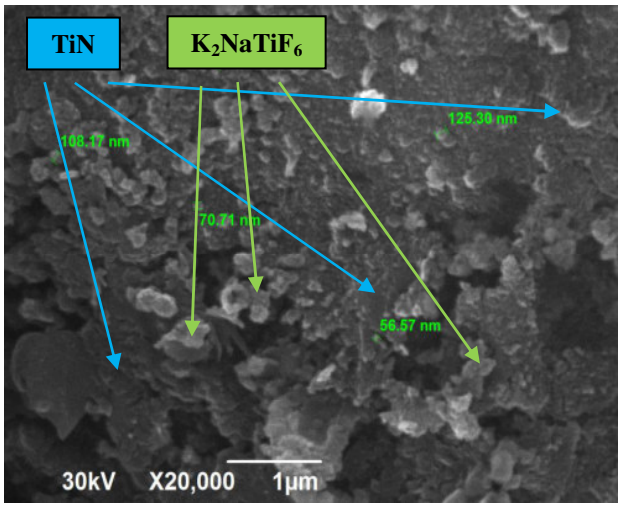


в)

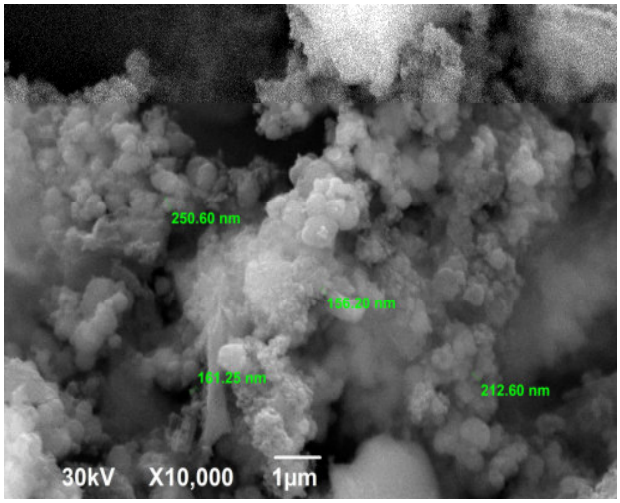
Рисунок П.94.5. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза систем:
а) «B+$(NH_4)_2TiF_6$+4NaN_3»; б) «3B+$(NH_4)_2TiF_6$+4NaN_3»;
в) «B+3$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3»



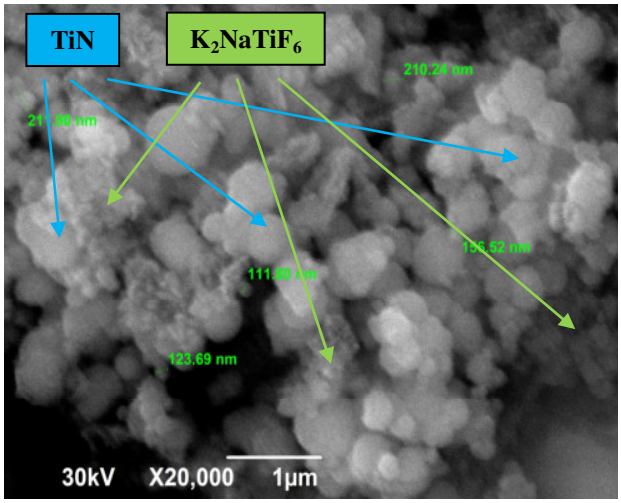
а)



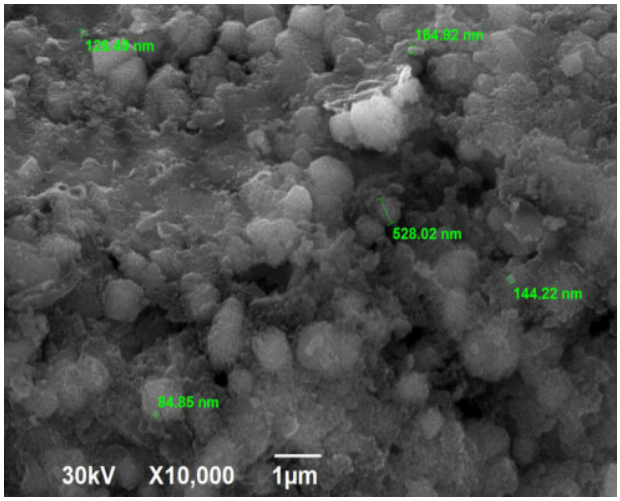
б)



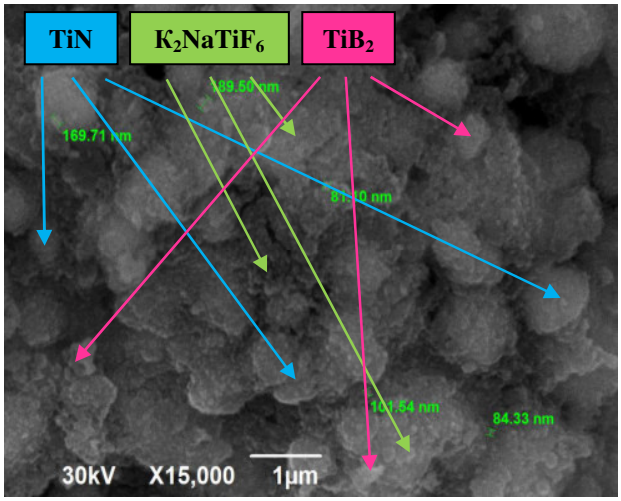
в)



г)

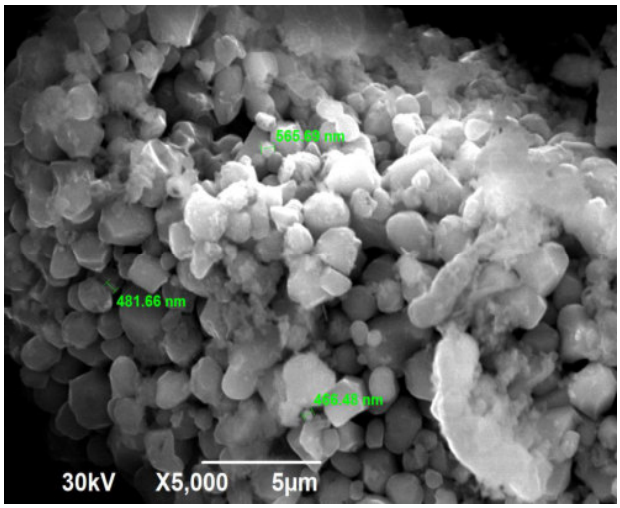


д)

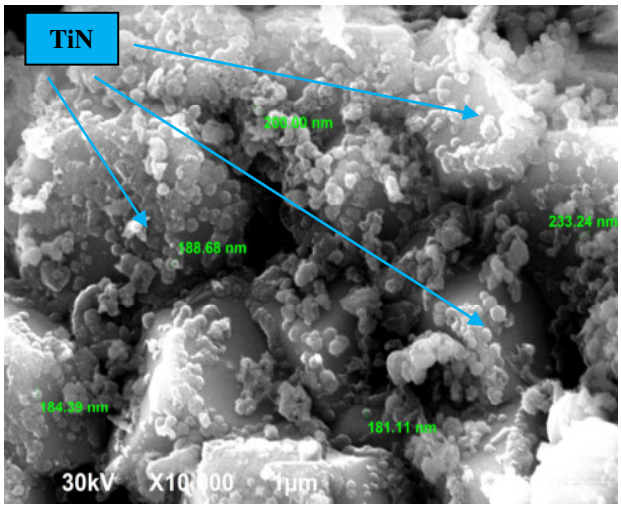


е)

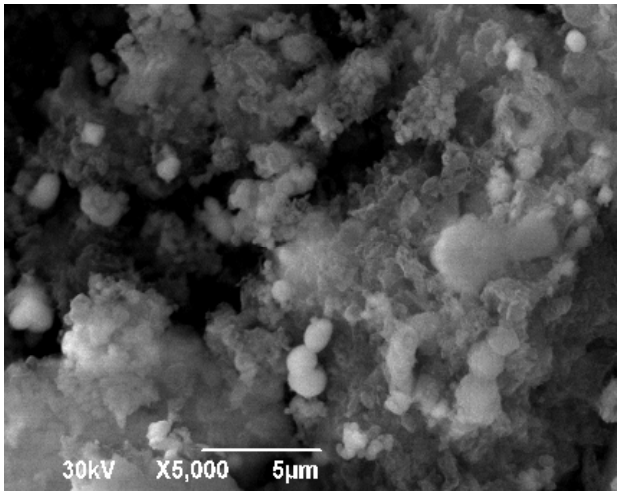
Рисунок П.94.6. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «KBF_4+Ti+3NaN_3»; в) и г) «3KBF_4+Ti+9NaN_3»; д) и е) «KBF_4+3Ti+3NaN_3»



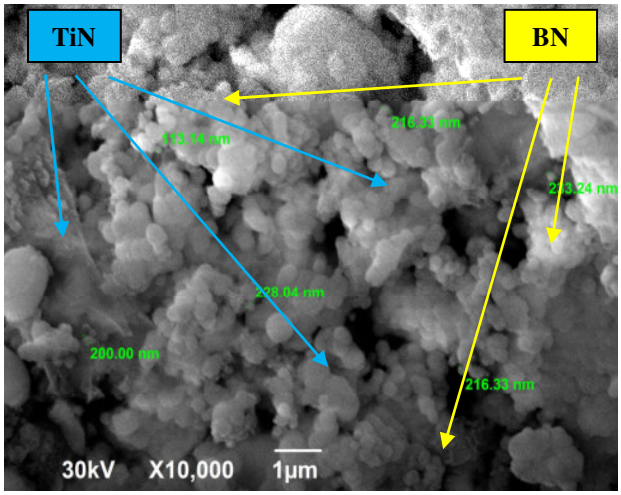
а)



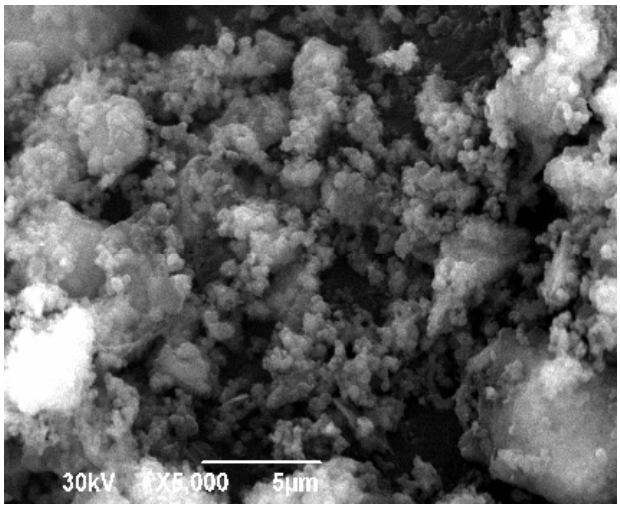
б)



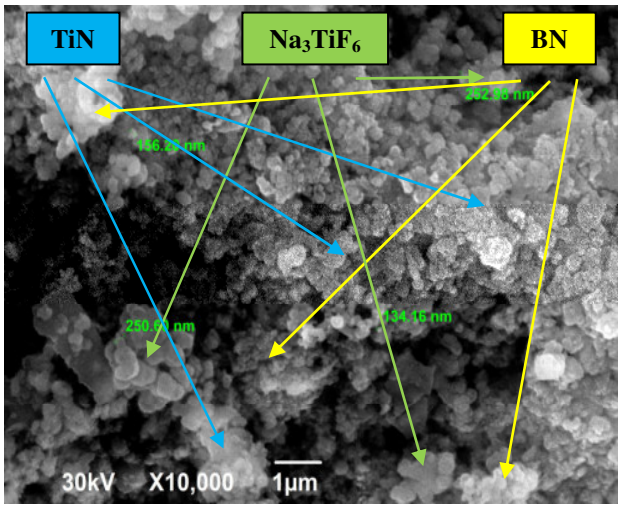
в)



г)

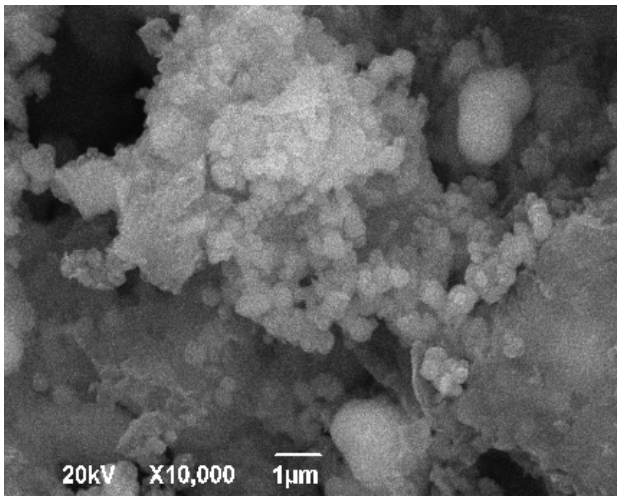


д)

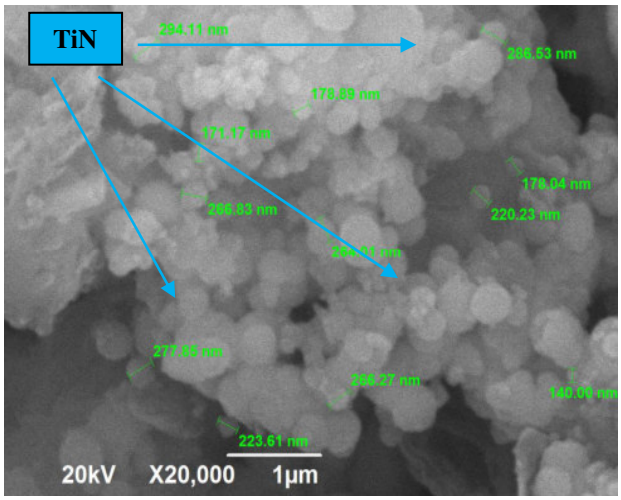


е)

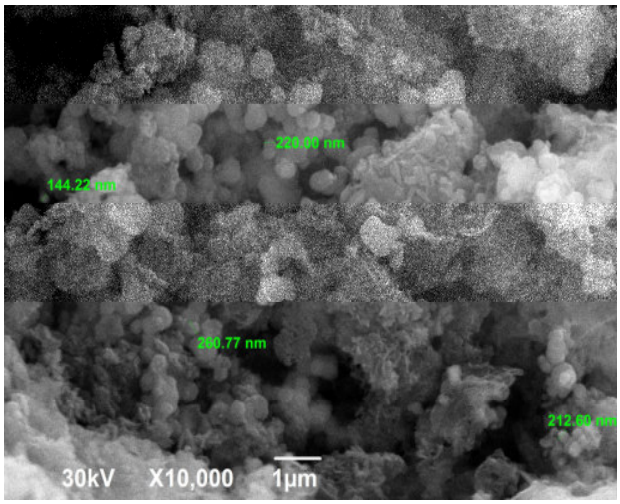
Рисунок П.94.7. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «NH_4BF_4+Ti+4NaN_3»; в) и г) «3NH_4BF_4+Ti+12NaN_3»; д) и е) «NH_4BF_4+3Ti+4NaN_3»



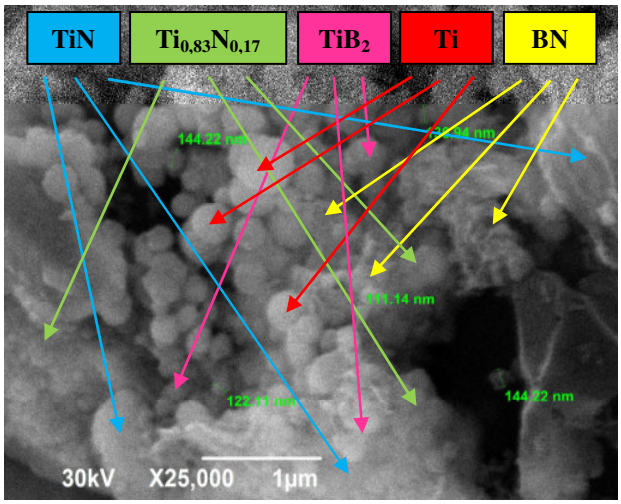
а)



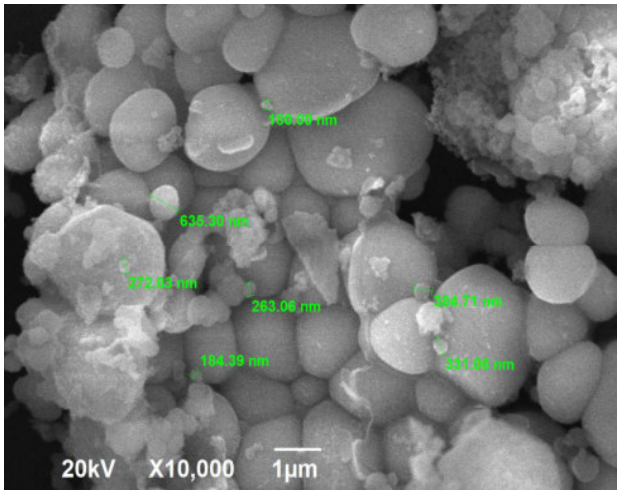
б)



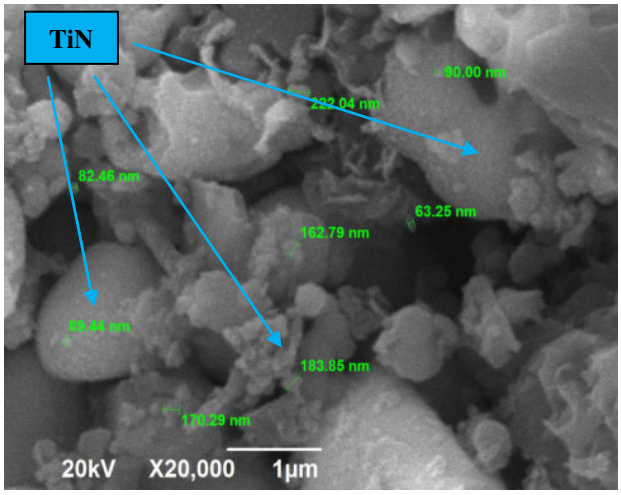
в)



г)



д)



е)

Рисунок П.94.8. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «$NaBF_4$+Ti+3NaN_3»; в) и г) «3$NaBF_4$+Ti+9NaN_3»; д) и е) «$NaBF_4$+3Ti+3NaN_3»

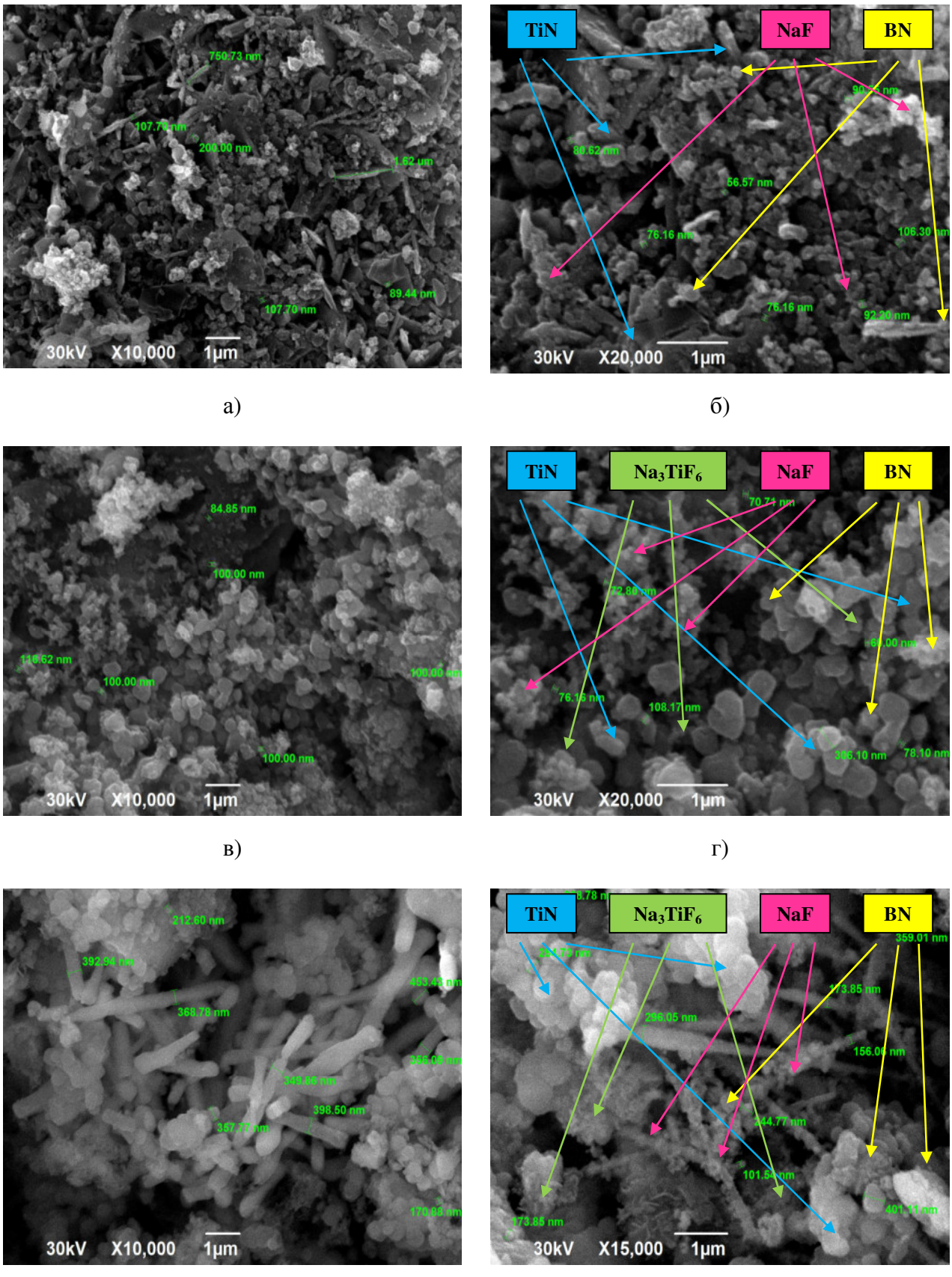
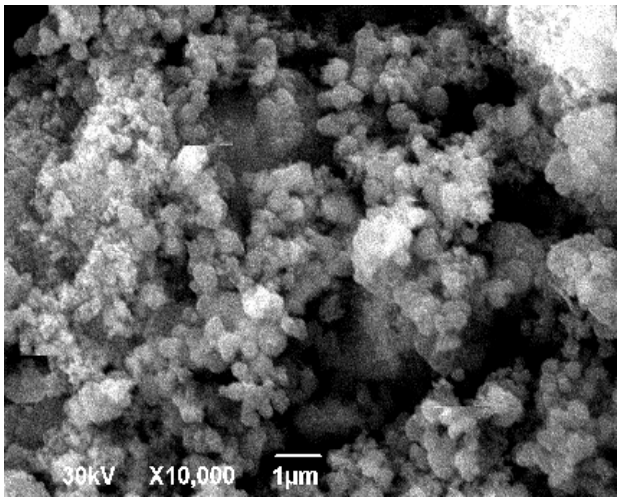
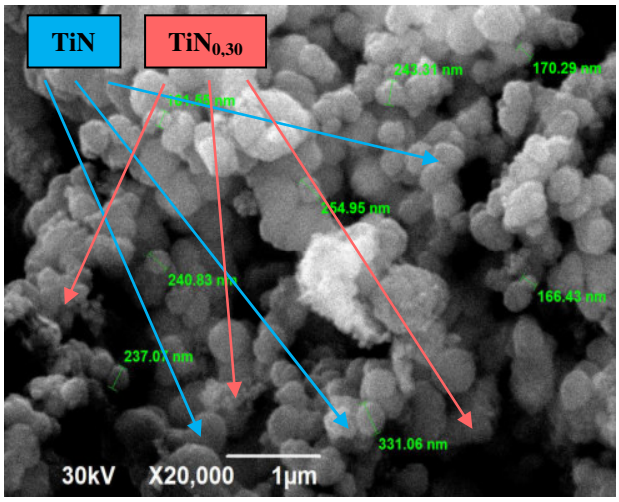


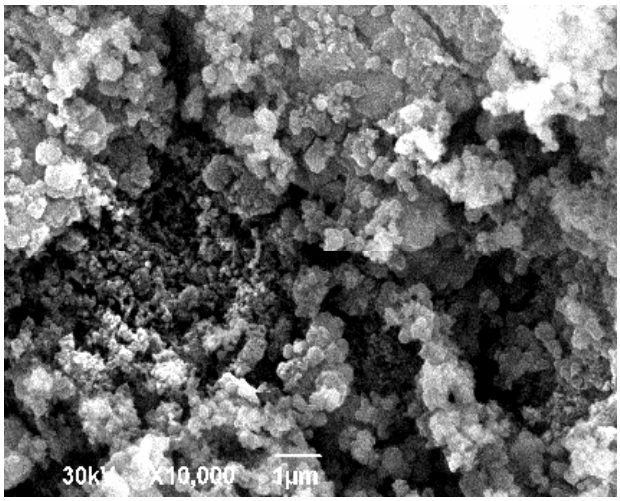
Рисунок П.94.9. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «B+Na_2TiF_6+6NaN_3»; в) и г) «3B+Na_2TiF_6+6NaN_3»; д) и е) «B+3Na_2TiF_6+18NaN_3»



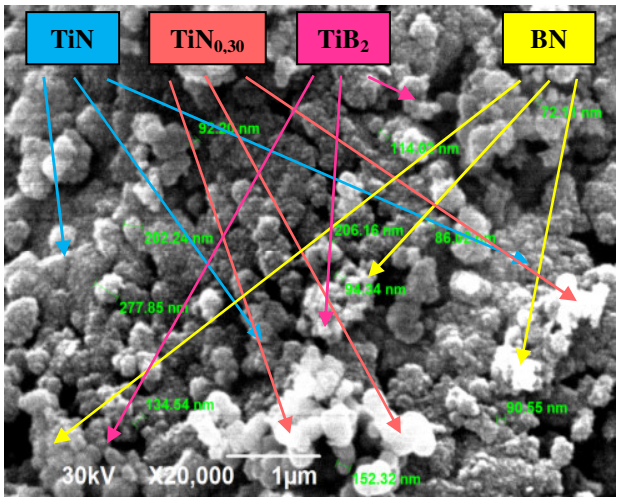
а)



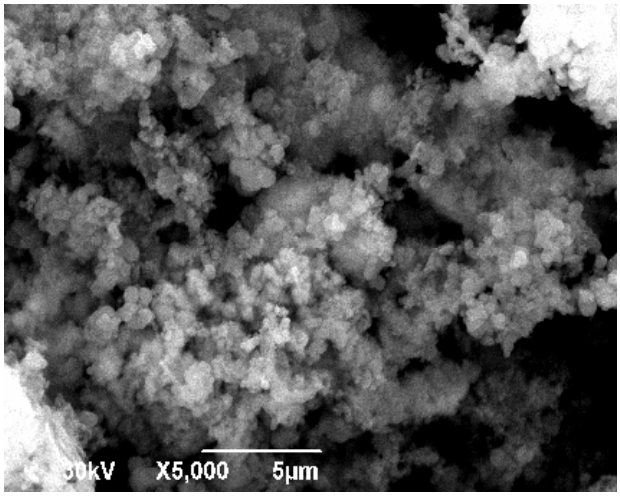
б)



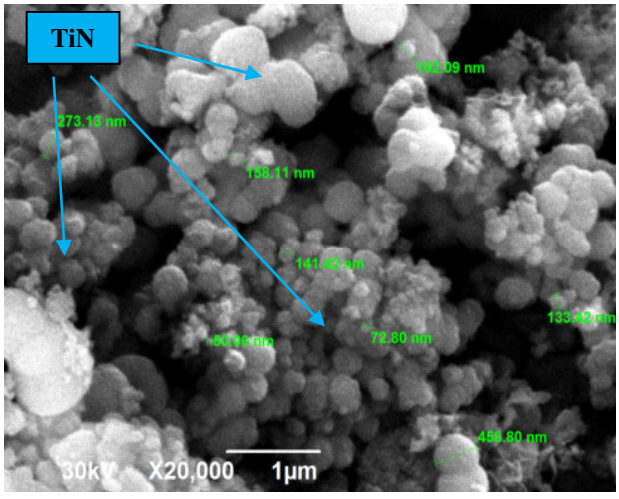
в)



г)



д)

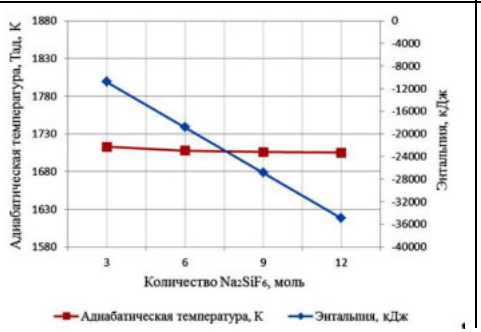
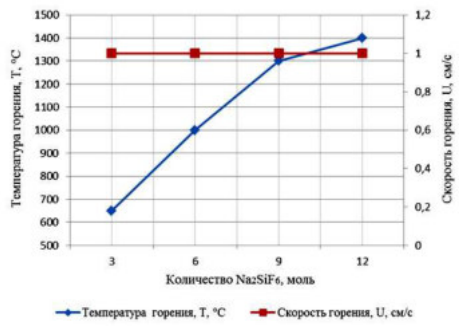
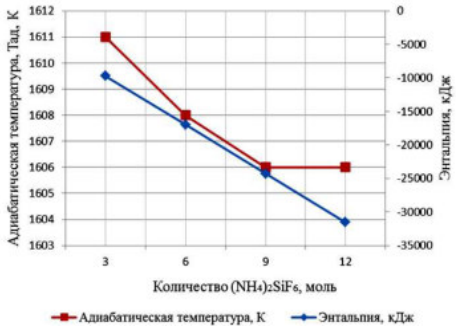
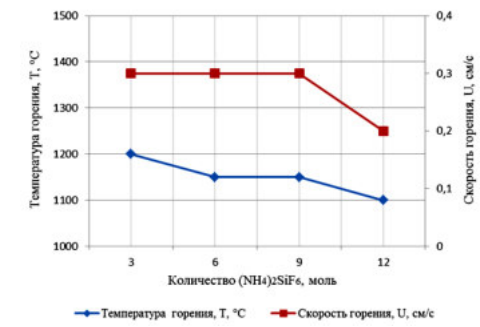
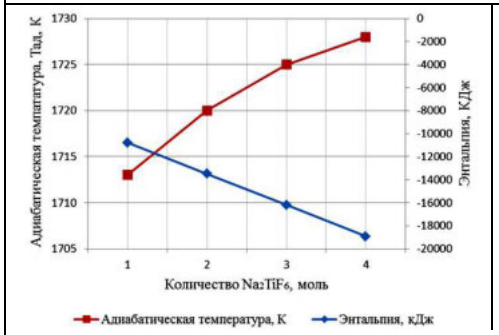
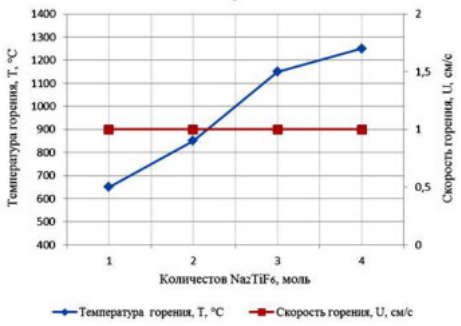
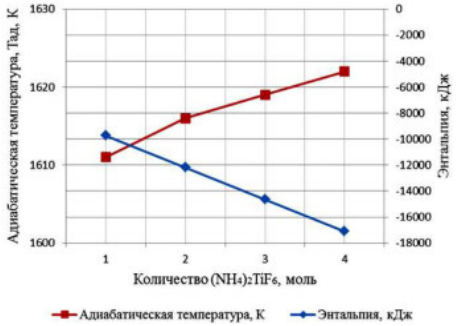
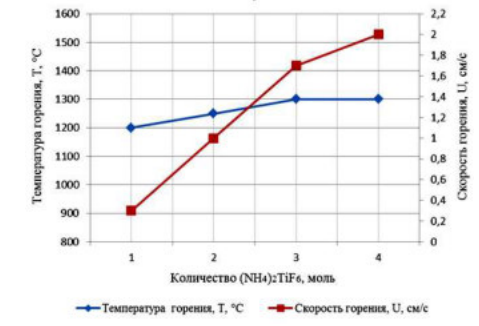


е)

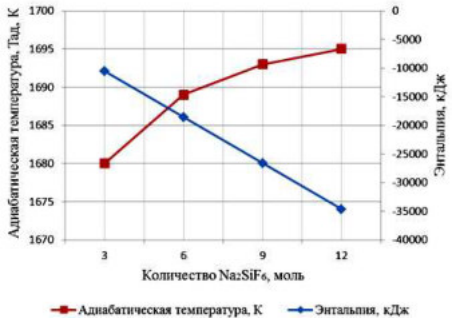
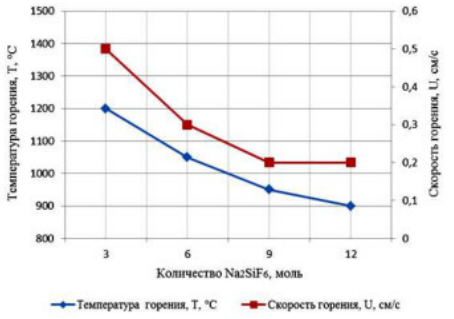
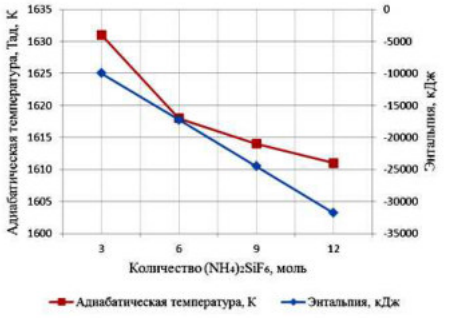
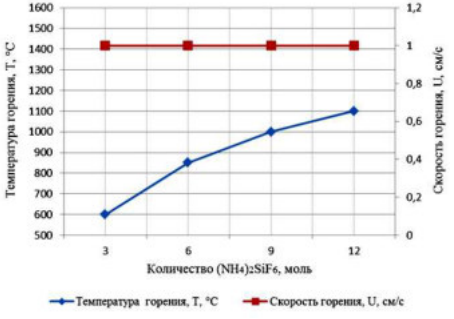
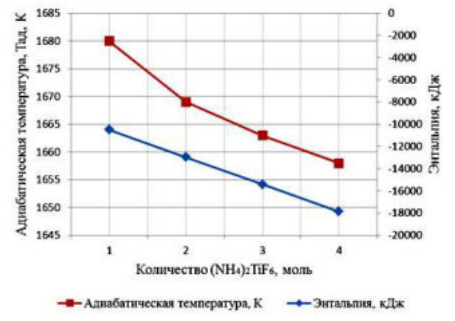
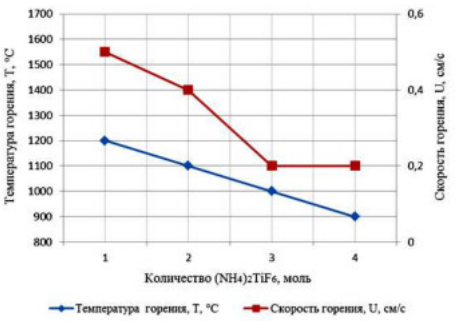
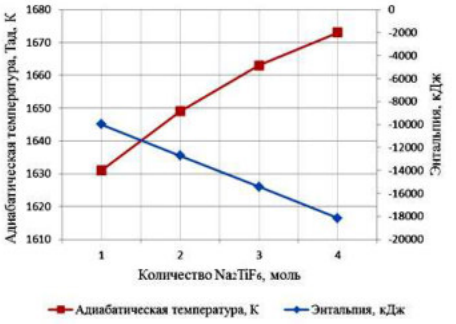
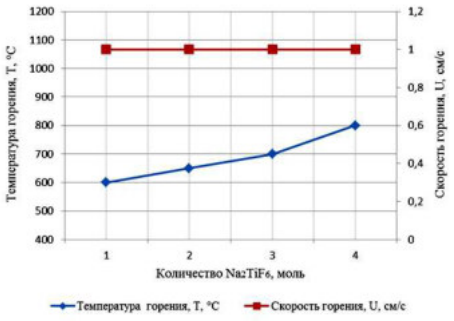
Рисунок П.94.10. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах (при разном увеличении): а) и б) «B+$(NH_4)_2TiF_6$+4NaN_3»; в) и г) «3B+$(NH_4)_2TiF_6$+4NaN_3»; д) и е) «B+3$(NH_4)_2TiF_6$+12NaN_3»

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-TiN

Таблица П.95.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид кремния – галогенид титана – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	
Система №1 «$xNa_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»		**Система №2 «$x(NH_4)_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»**	

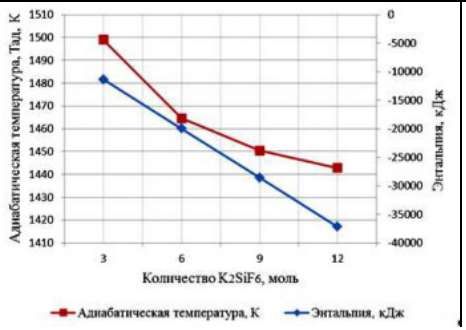
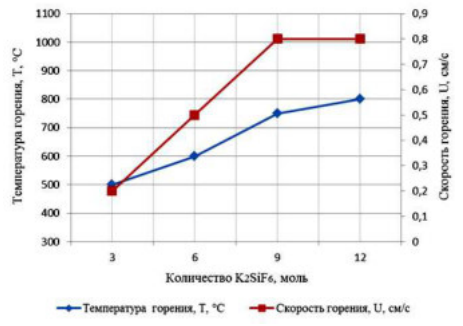
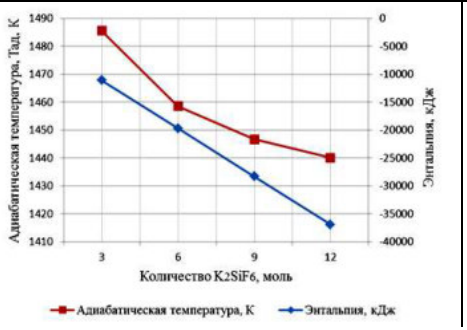
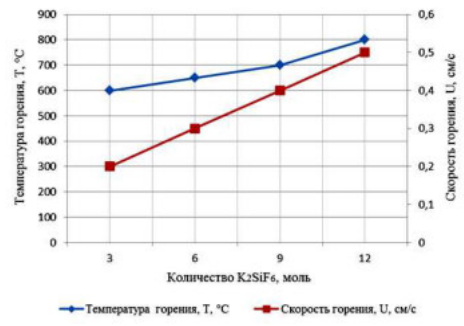
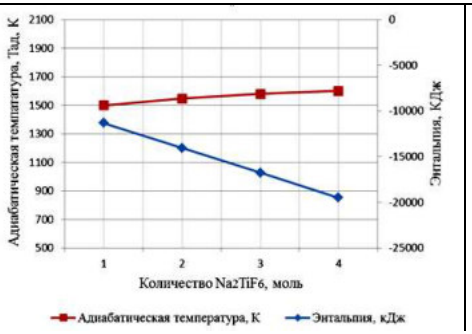
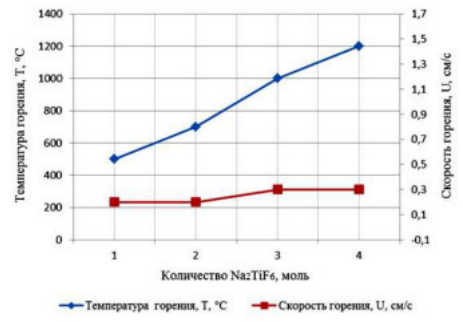
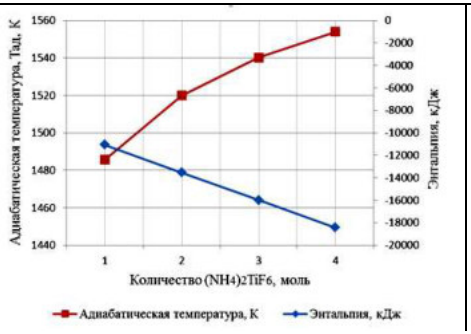
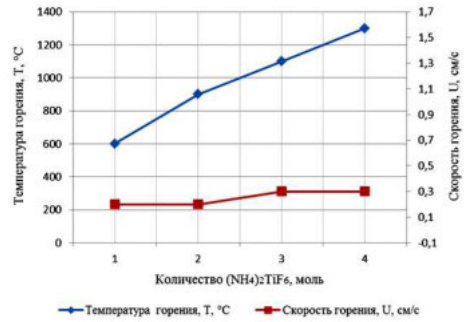
Продолжение таблицы П.95.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	
			
от количества $(NH_4)_2TiF_6$		от количества Na_2TiF_6	

Система №3 «xNa_2SiF_6+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система №4 «x$(NH_4)_2SiF_6$+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

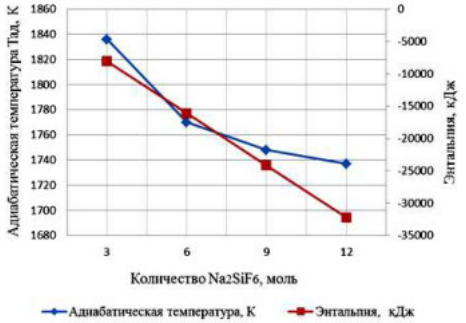
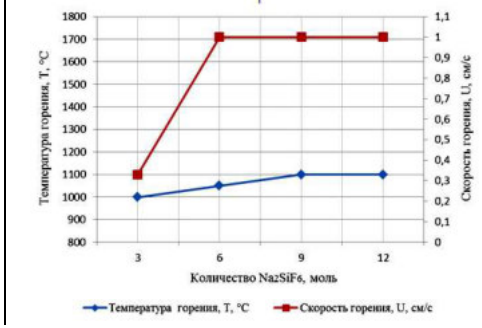
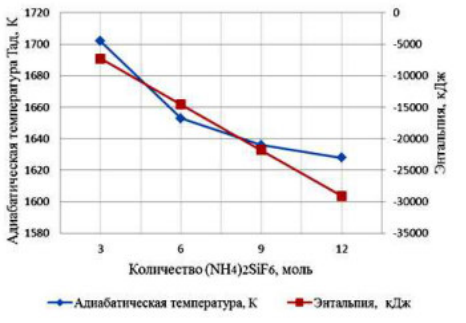
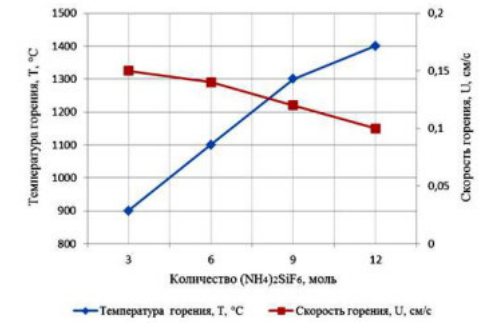
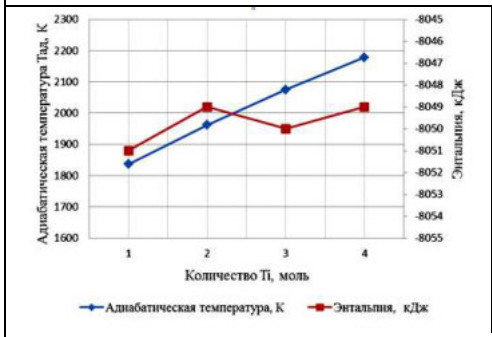
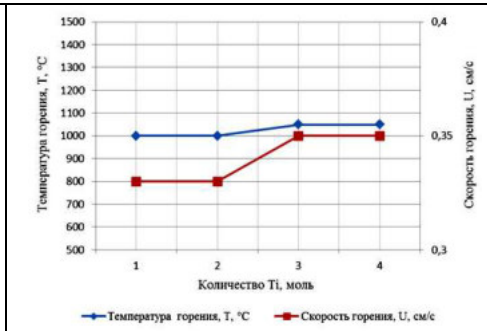
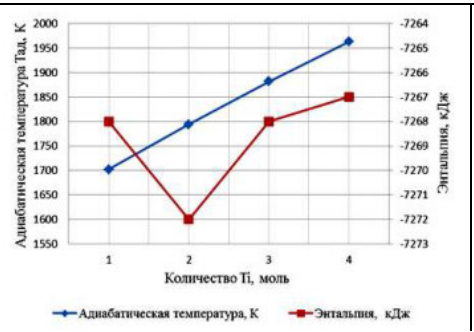
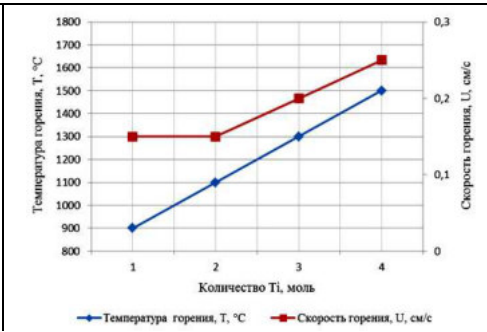
Продолжение таблицы П.95.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества K_2SiF_6		от количества K_2SiF_6	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	

Система №5 «$xK_2SiF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

Система №6 «$xK_2SiF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

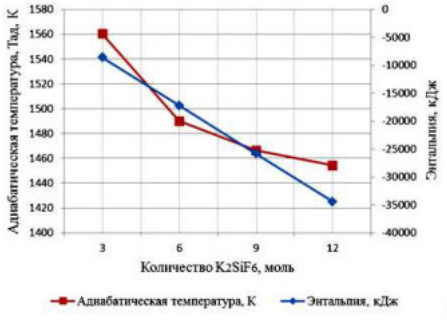
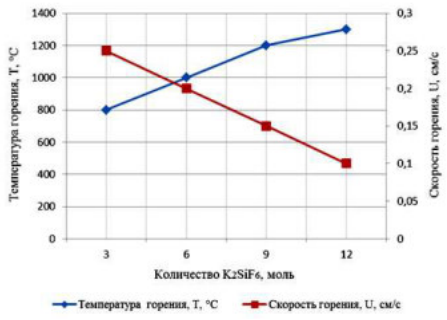
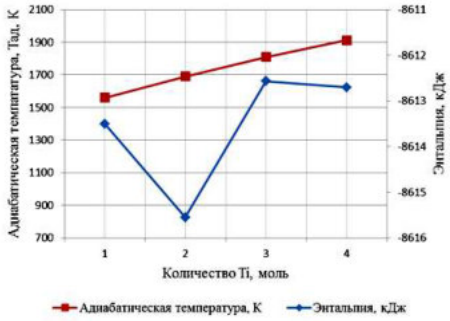
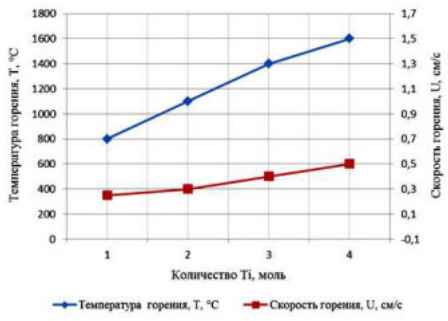
Таблица П.95.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид кремния – титан – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	
			
от количества Ti		от количества Ti	

Система №7 «xNa_2SiF_6+yTi+zNaN_3»

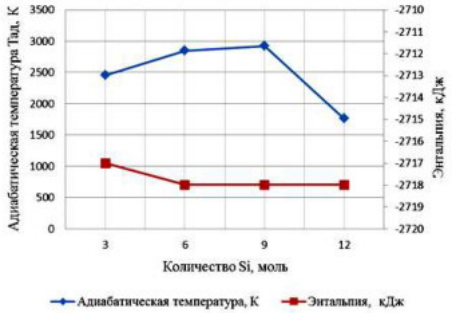
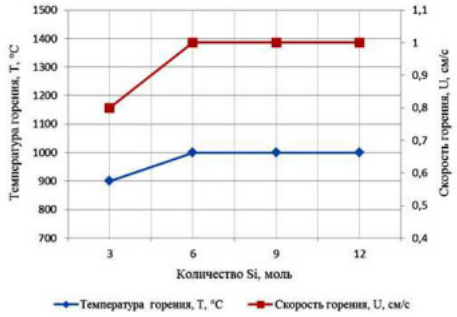
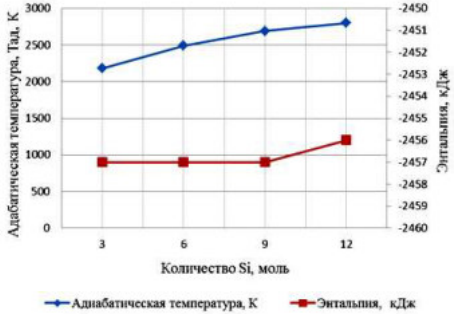
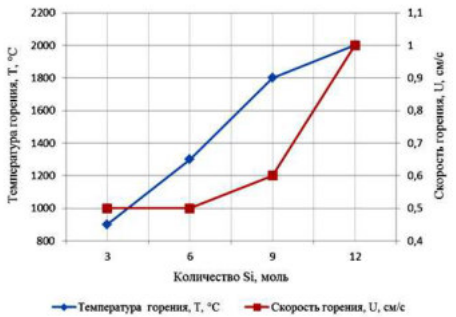
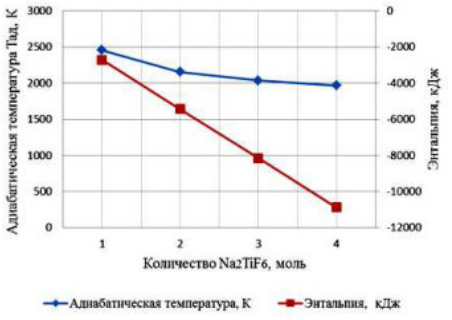
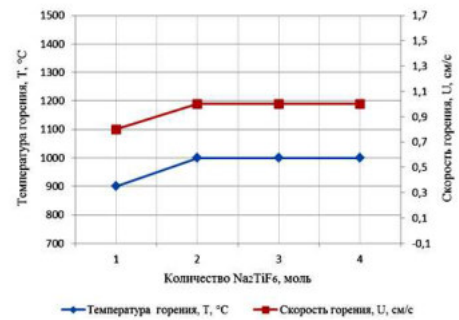
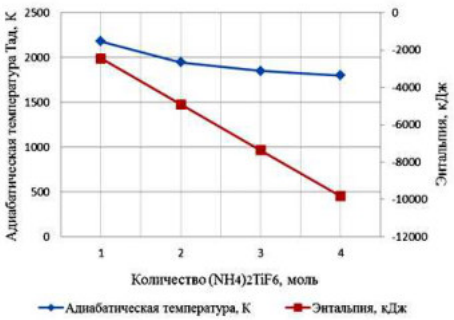
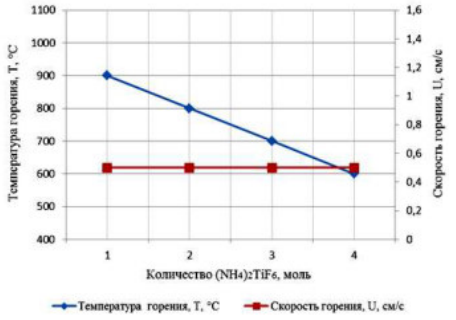
Система №8 «x$(NH_4)_2SiF_6$+yTi+zNaN_3»

Продолжение таблицы П.95.2

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
	
от количества K_2SiF_6	
	
от количества Ti	

Система №9 «$xK_2SiF_6+yTi+zNaN_3$»

Таблица П.95.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «кремний – галогенид титана – азид натрия»

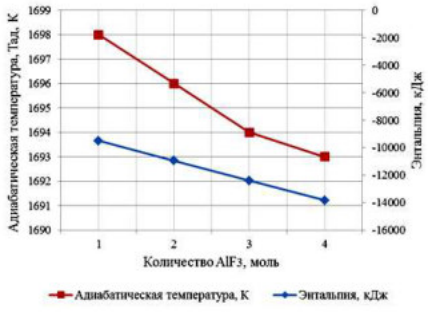
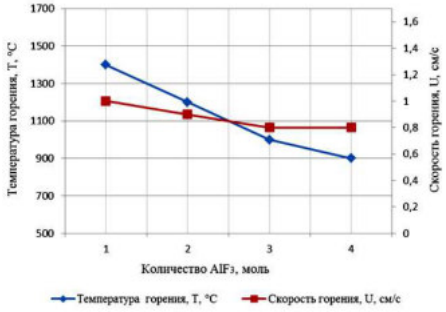
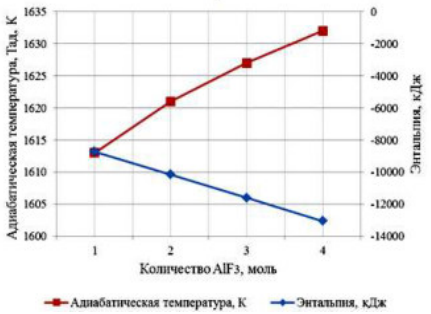
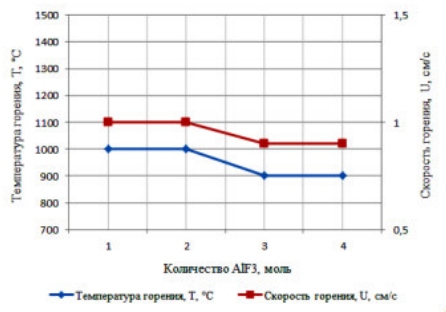
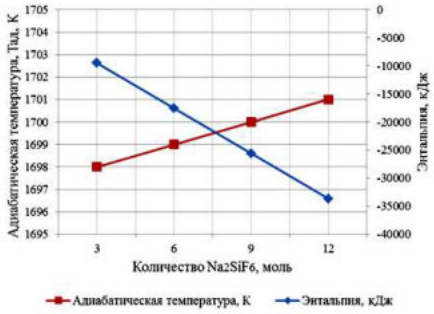
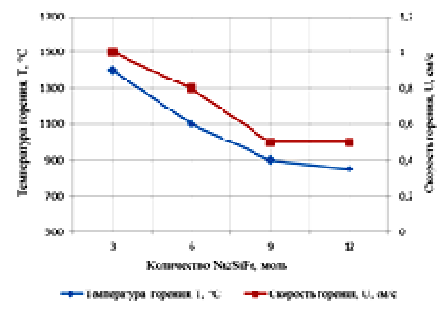
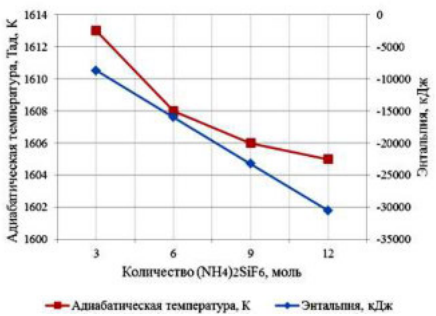
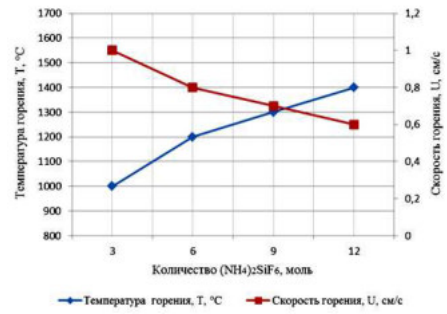
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Si		от количества Si	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	

Система№10 «xSi+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

Система №11 «xSi+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

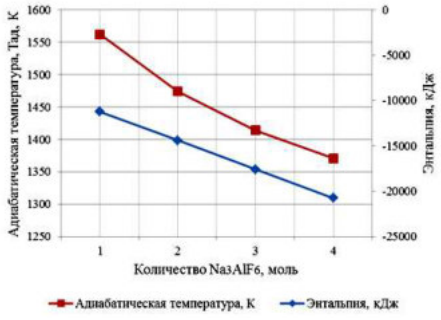
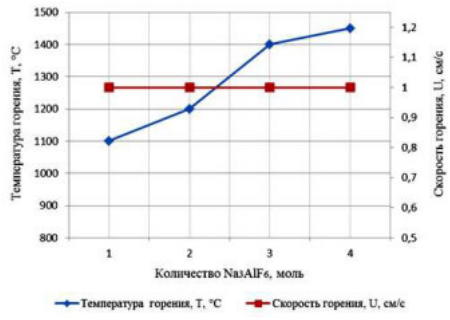
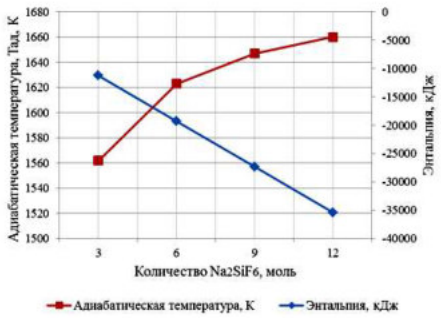
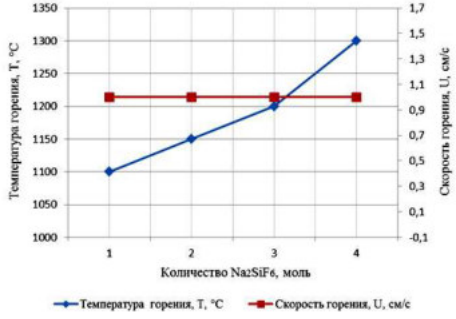
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-AlN

Таблица П.96.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – галогенид кремния – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества AlF_3	
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	

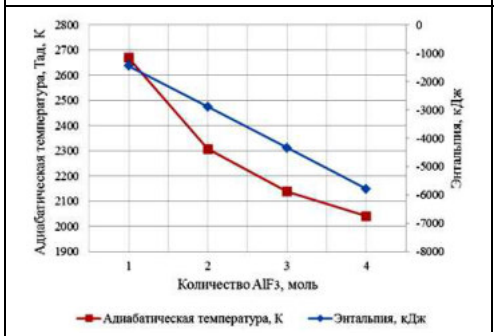
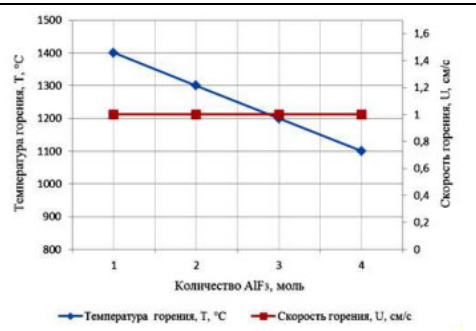
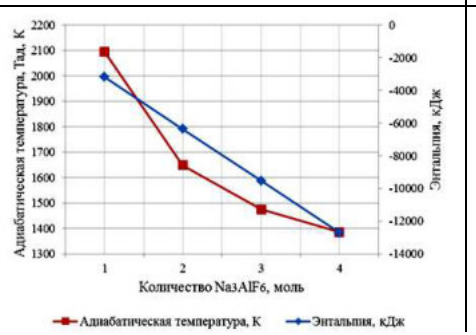
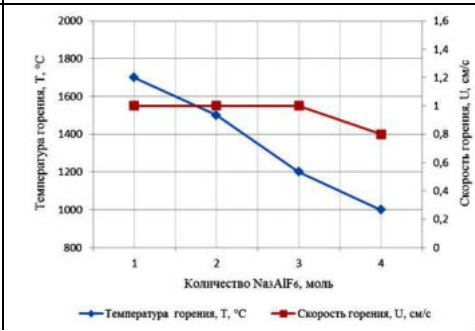
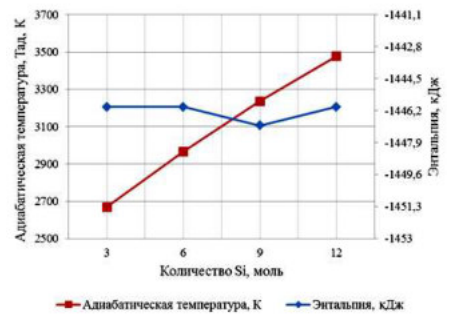
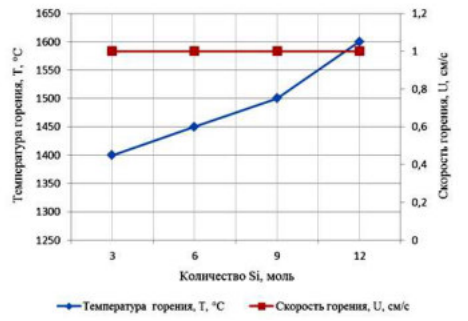
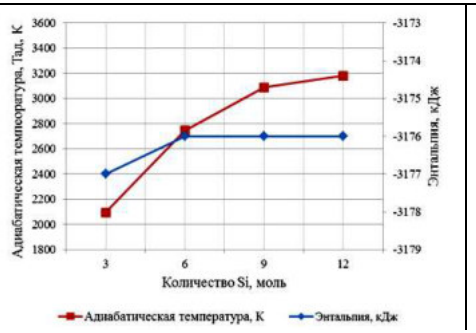
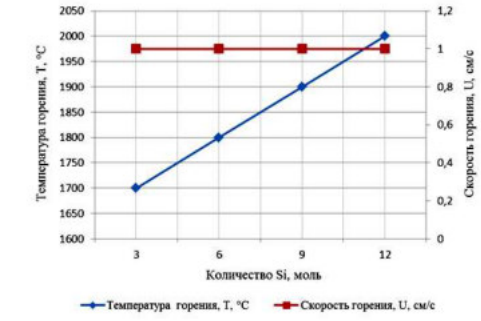
Система №1 «$xAlF_3+yNa_2SiF_6+zNaN_3$» **Система №2 «$xAlF_3+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»**

Продолжение таблицы П.96.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
	
от количества Na_3AlF_6	
	
от количества Na_2SiF_6	

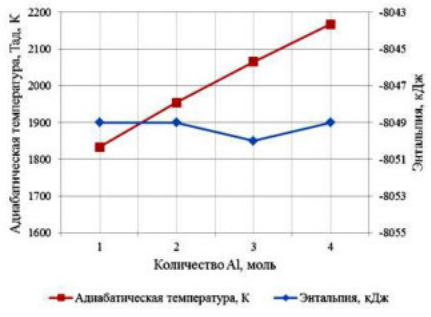
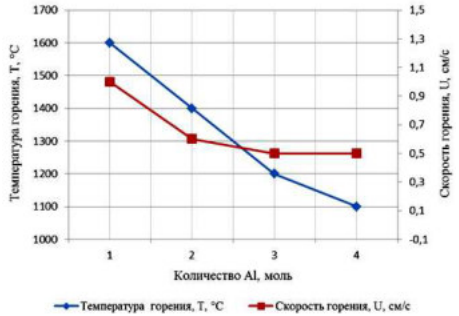
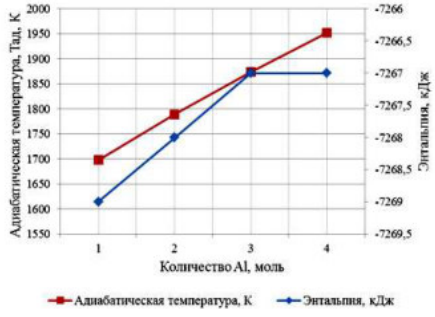
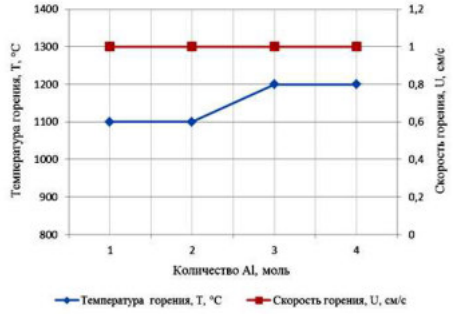
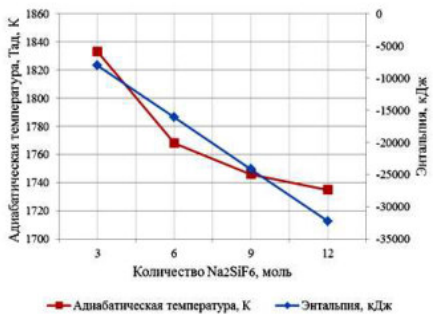
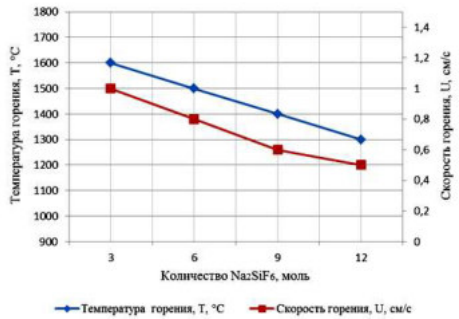
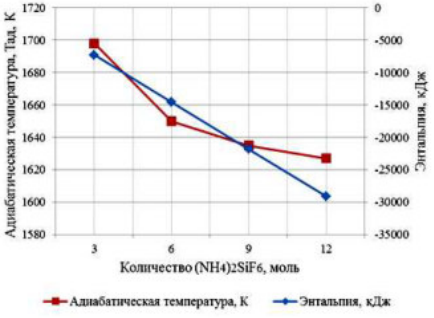
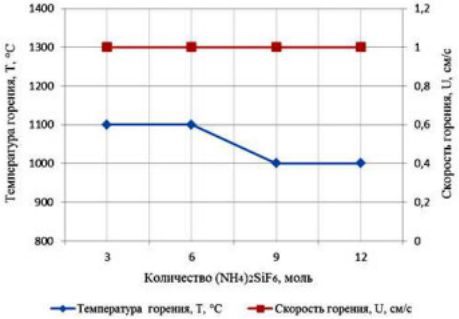
Система №3 «xNa_3AlF_6+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Таблица П.96.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – кремний – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества Na_3AlF_6	
			
от количества Si		от количества Si	

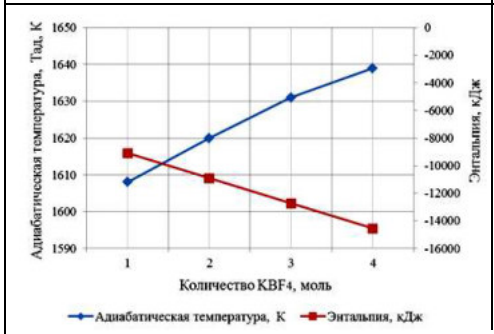
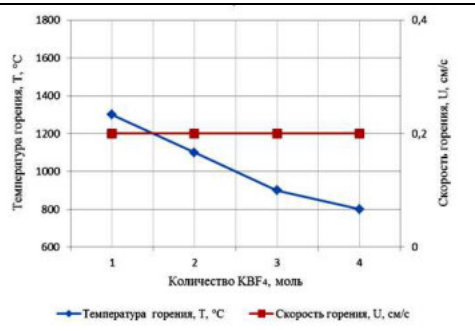
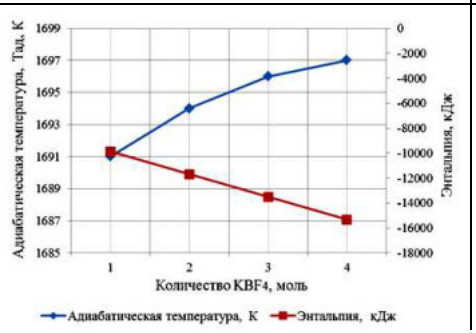
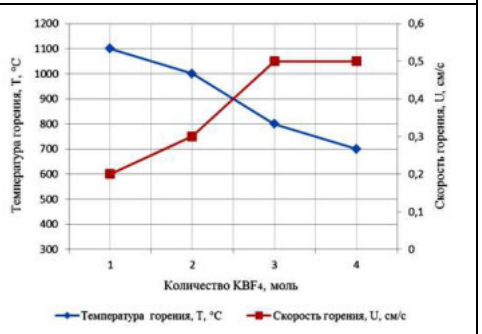
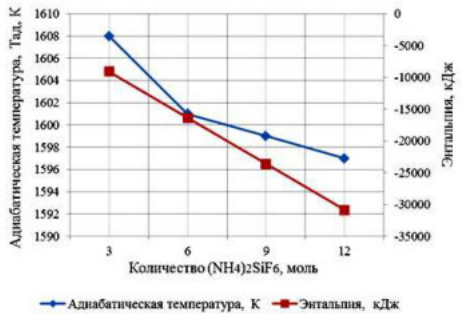
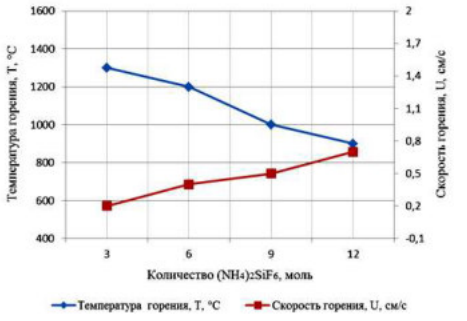
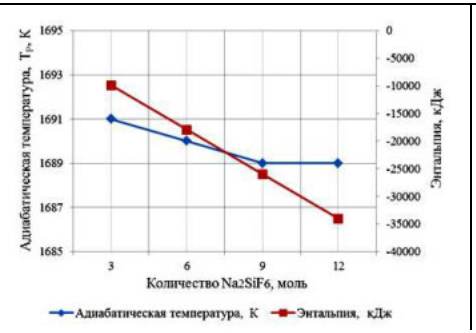
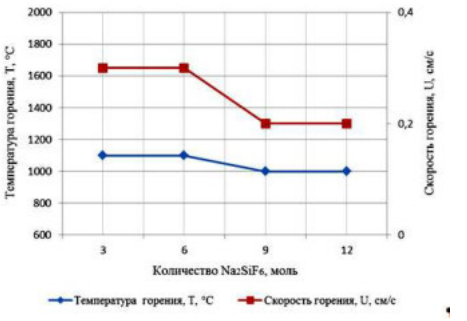
Система №4 «$xAlF_3+ySi+zNaN_3$» **Система №5 «$xNa_3AlF_6+ySi+zNaN_3$»**

Таблица П.96.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «алюминий – гадогенид кремния – азид натрия»

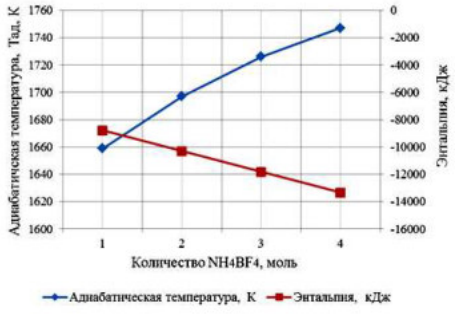
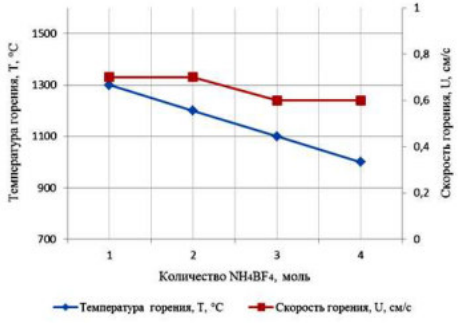
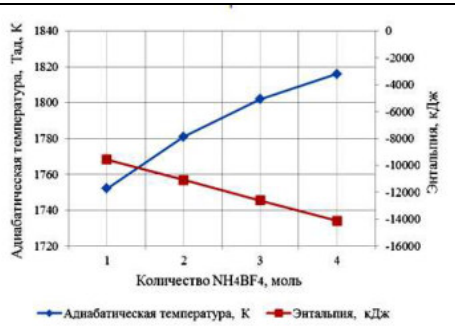
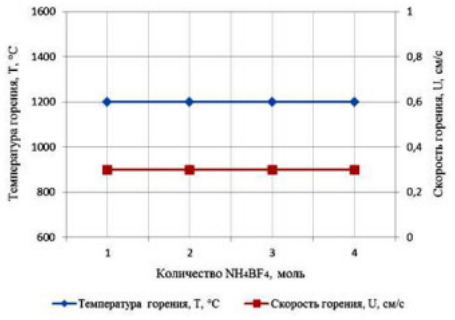
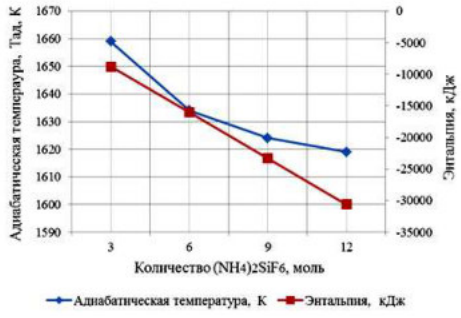
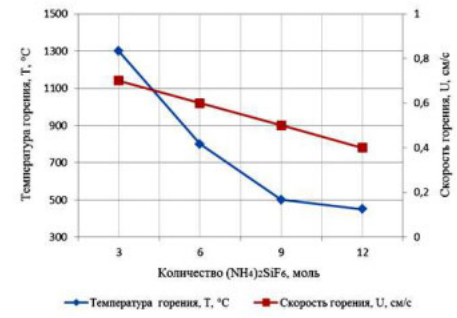
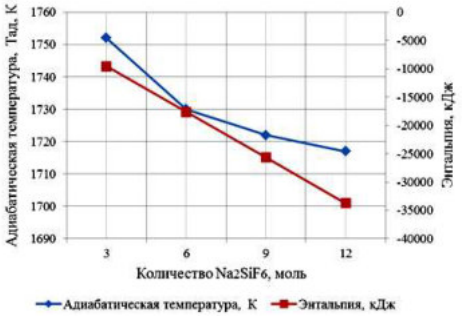
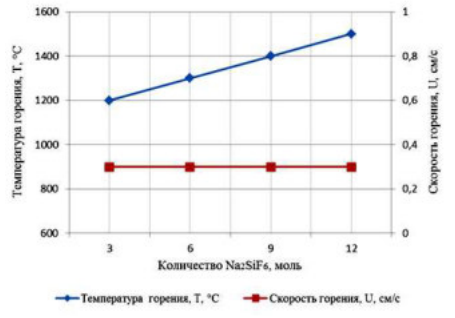
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Al		от количества Al	
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	
Система №6 «xAl+yNa_2SiF_6+zNaN_3»		**Система №7 «xAl+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»**	

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-BN

Таблица П.97.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид бора – галогенид кремния – азид натрия»

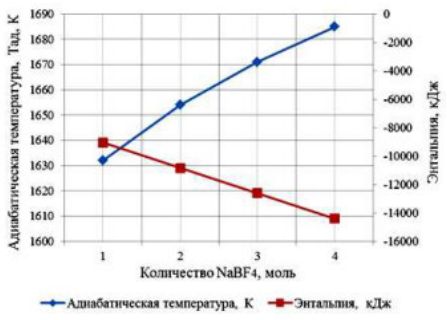
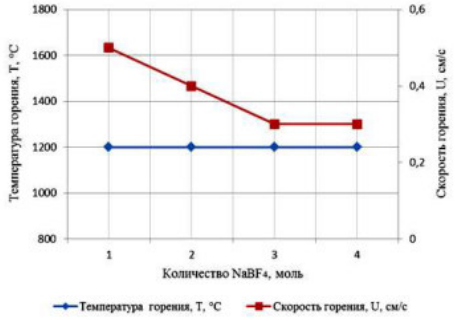
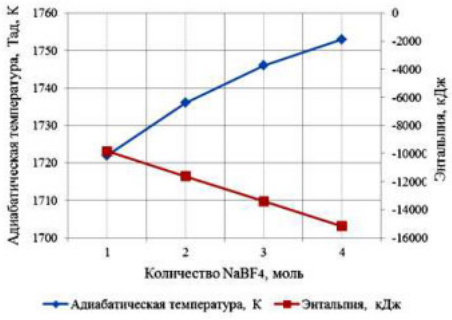
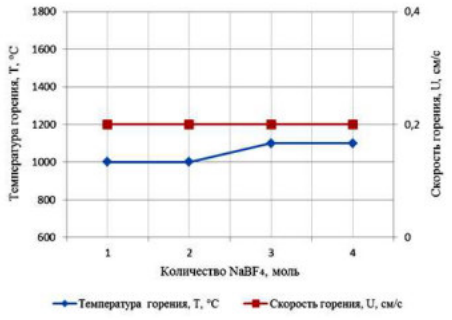
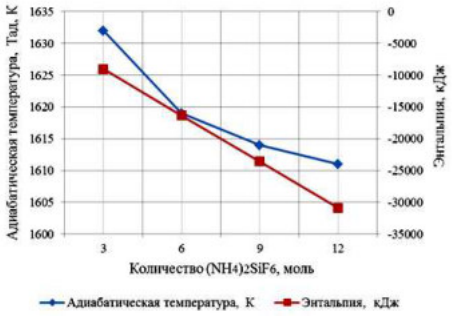
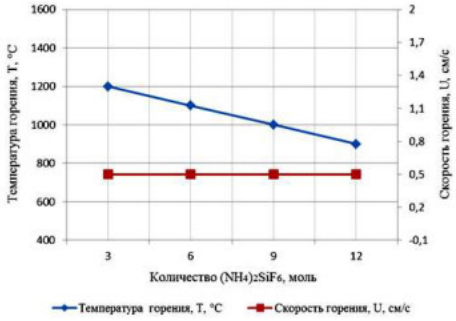
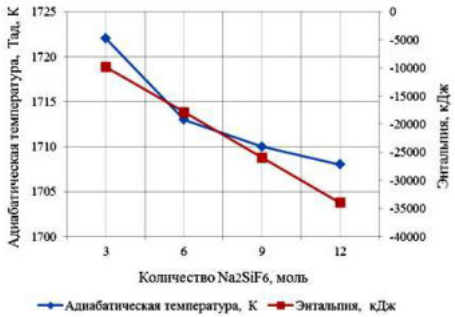
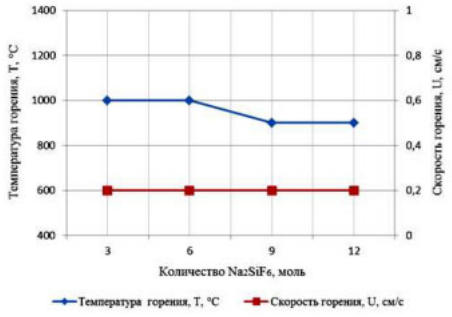
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества KBF_4		от количества KBF_4	
			
от количества $(NH_4)_2SiF_6$		от количества Na_2SiF_6	
Система №1 «$xKBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$»		**Система №2 «$xKBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»**	

Продолжение таблицы П.97.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества NH_4BF_4		от количества NH_4BF_4	
			
от количества $(NH_4)_2SiF_6$		от количества Na_2SiF_6	

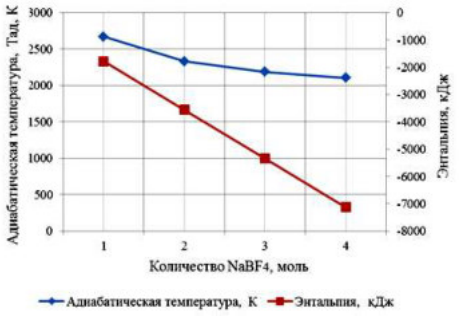
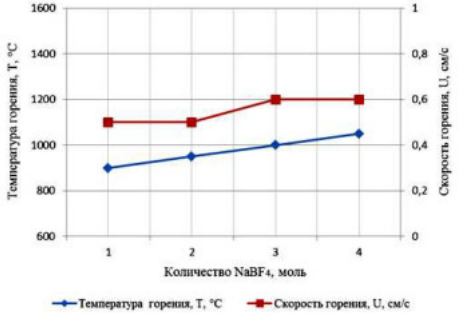
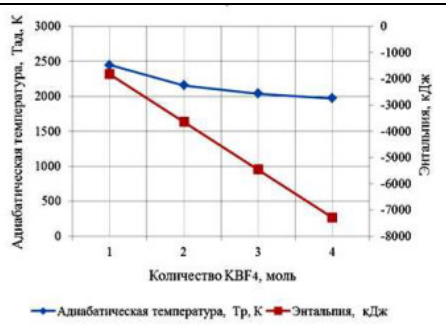
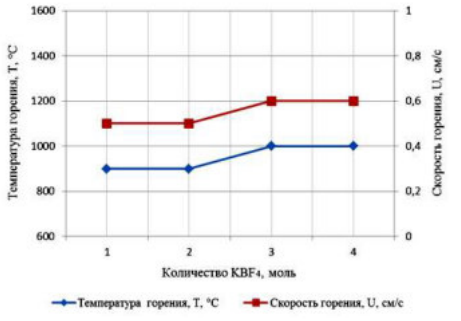
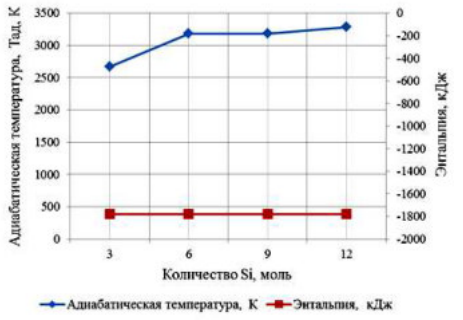
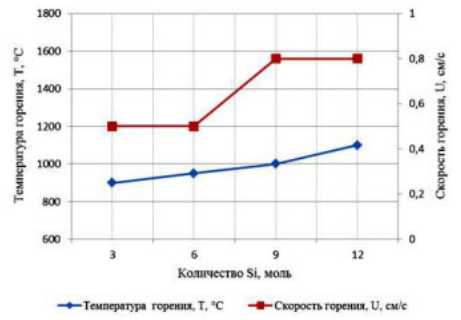
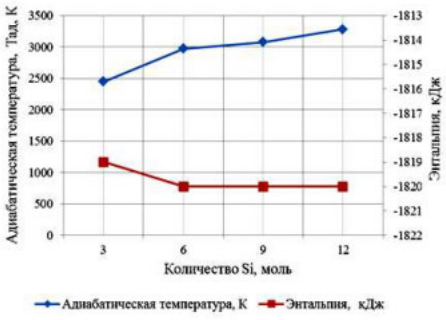
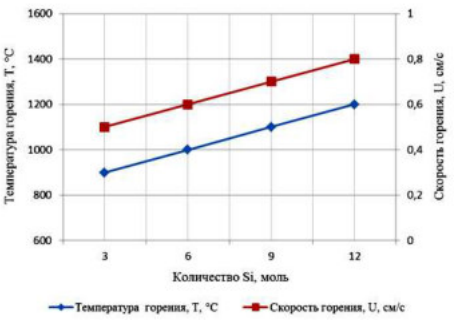
Система №3 «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» **Система №4 «$xNH_4BF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»**

Продолжение таблицы П.97.1

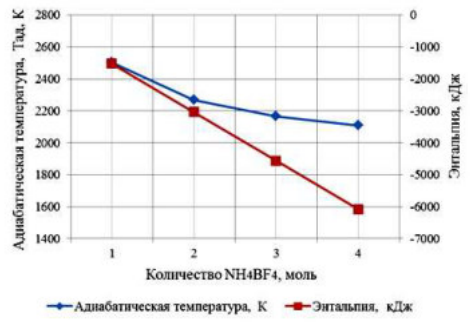
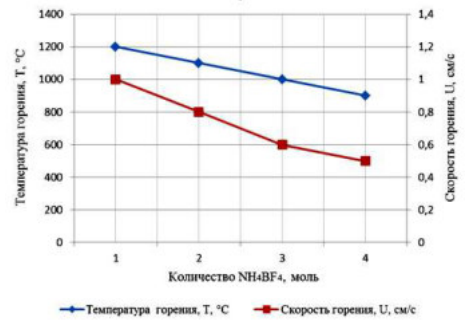
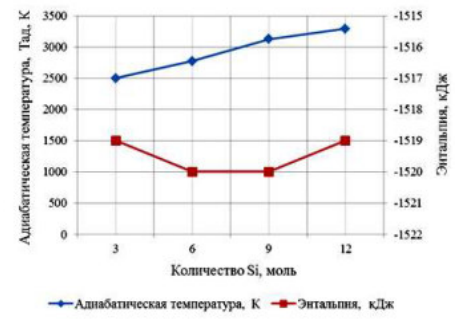
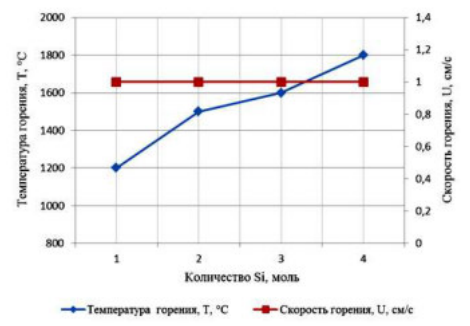
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества $NaBF_4$		от количества $NaBF_4$	
			
от количества $(NH_4)_2SiF_6$		от количества Na_2SiF_6	

Система №5 «$xNaBF_4+y(NH_4)_2SiF_6+zNaN_3$» **Система №6 «$xNaBF_4+yNa_2SiF_6+zNaN_3$»**

Таблица П.97.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид бора – кремний – азид натрия»

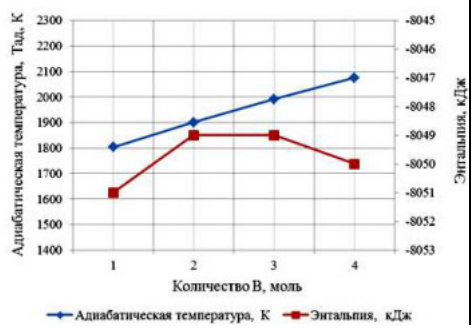
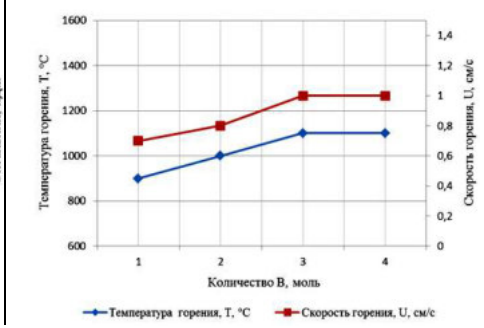
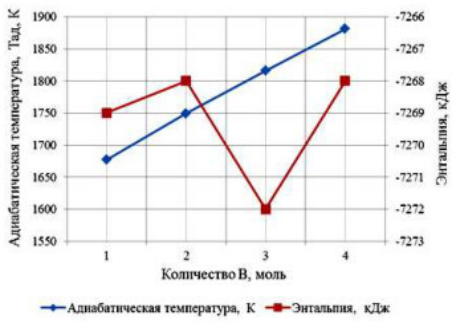
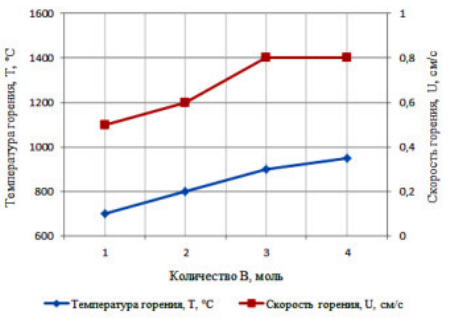
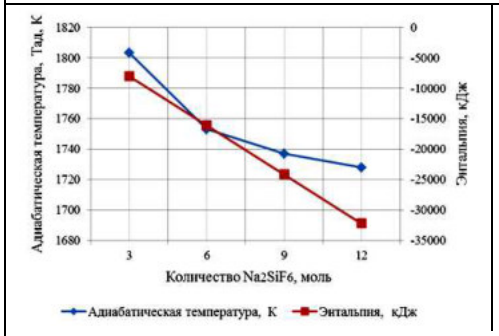
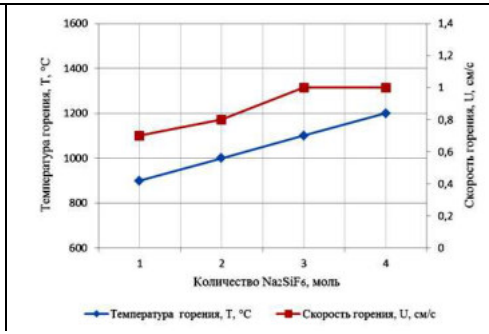
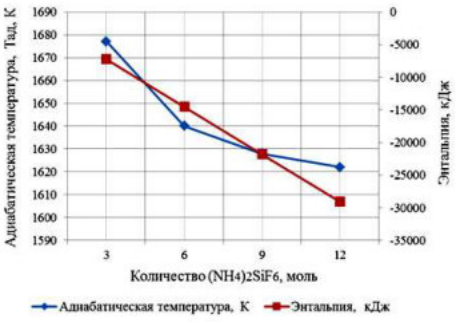
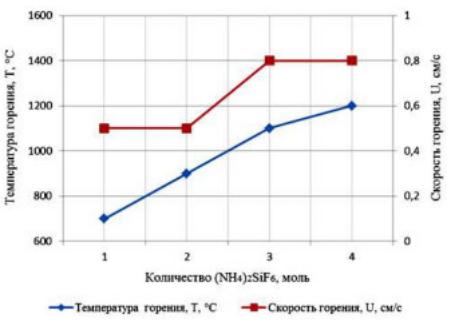
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества $NaBF_4$		от количества KBF_4	
			
от количества Si		от количества Si	

Система №7 «x$NaBF_4$+ySi+zNaN_3» **Система №8 «xKBF_4+ySi+zNaN_3»**

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
	
от количества NH_4BF_4	
	
от количества Si	

Система №9 «xNH_4BF_4+ySi+zNaN_3»

Таблица П.97.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «бор – галогенид кремния – азид натрия»

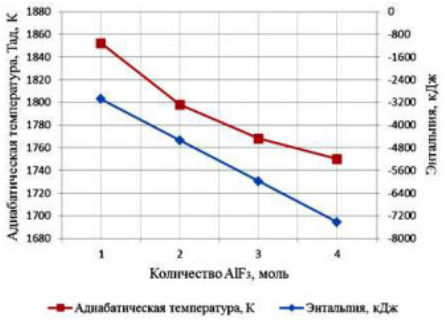
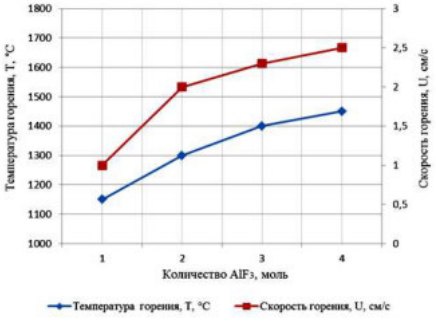
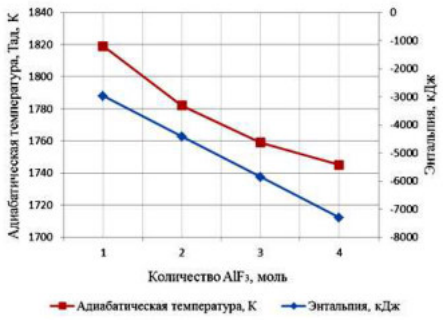
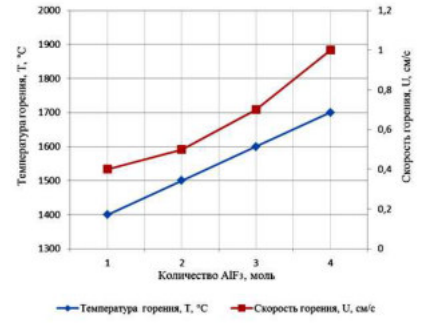
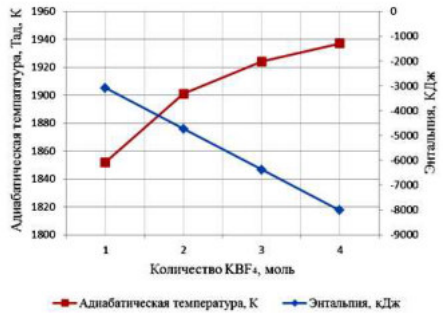
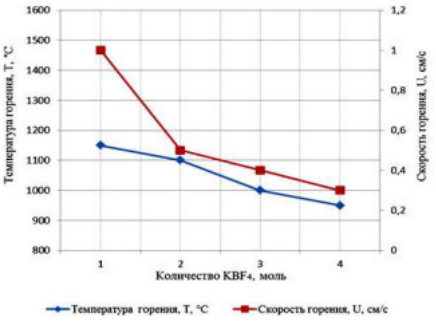
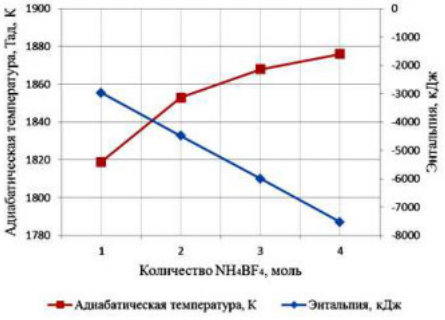
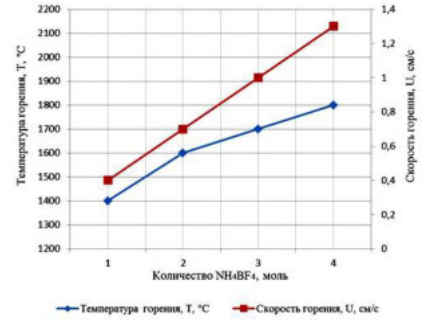
Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества B		от количества B	
			
от количества Na_2SiF_6		от количества $(NH_4)_2SiF_6$	

Система №10 «xB+yNa_2SiF_6+zNaN_3»

Система №11 «xB+y$(NH_4)_2SiF_6$+zNaN_3»

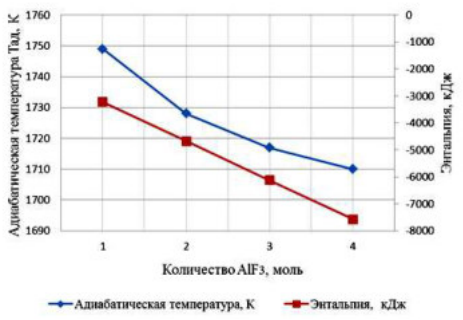
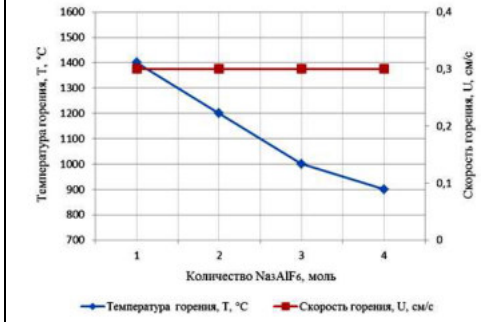
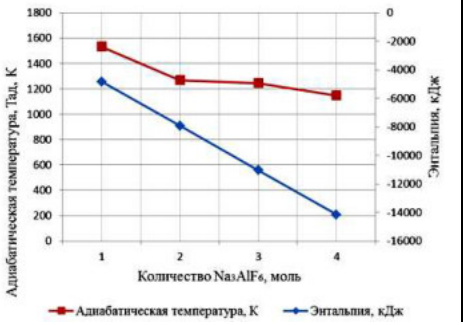
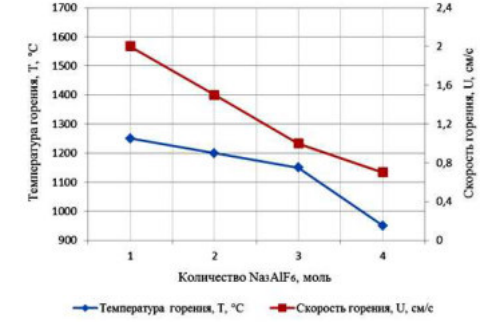
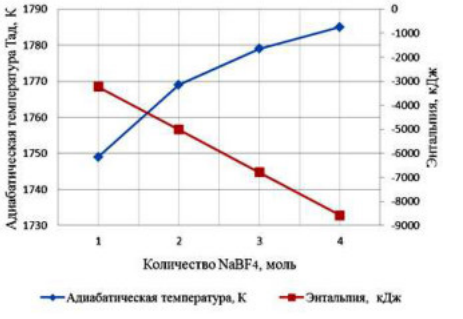
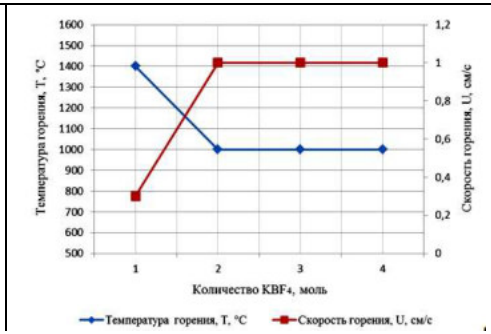
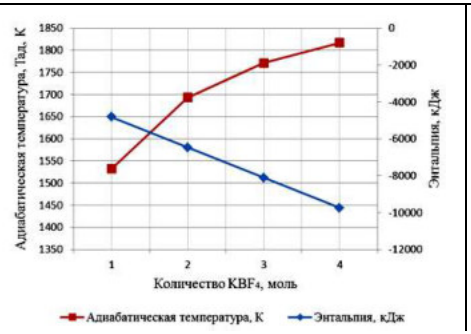
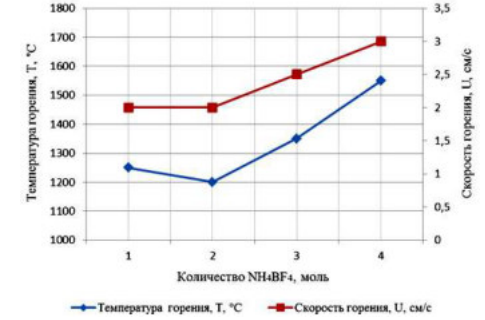
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-BN

Таблица П.98.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – галогенид бора – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества AlF_3	
			
от количества KBF_4		от количества NH_4BF_4	

Система №1 «$xAlF_3+yKBF_4+zNaN_3$» **Система №2 «$xAlF_3+yNH_4BF_4+zNaN_3$»**

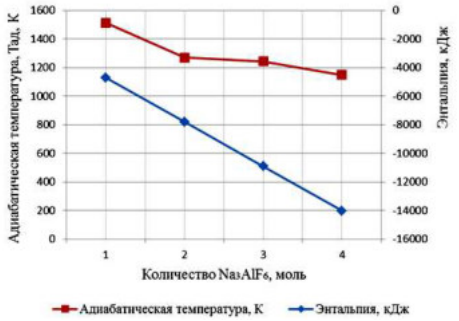
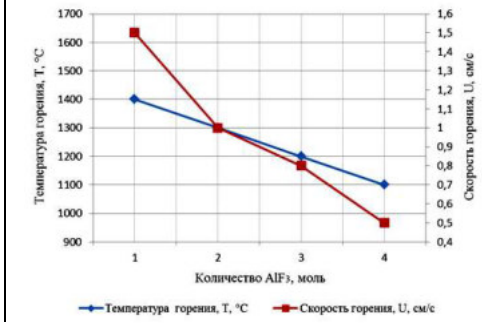
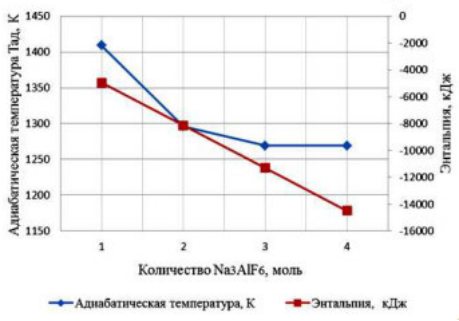
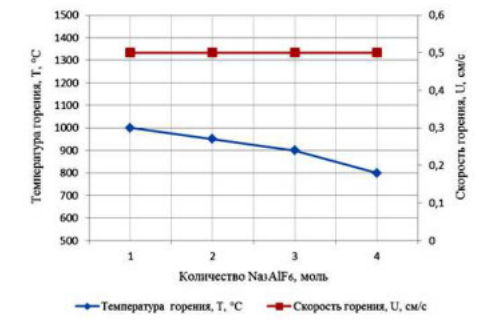
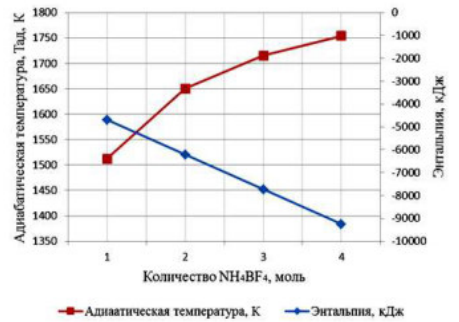
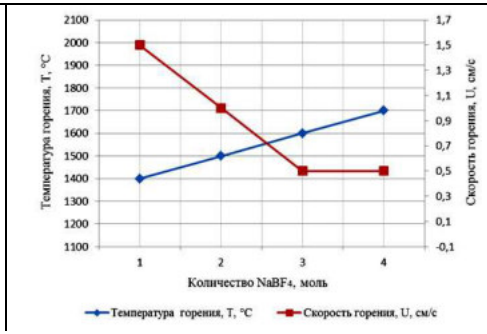
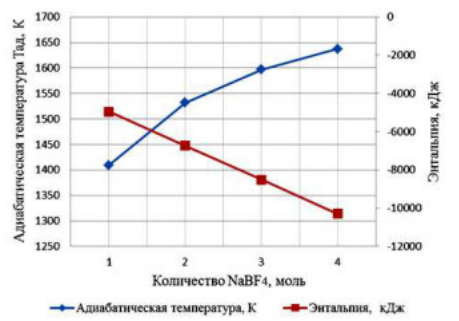
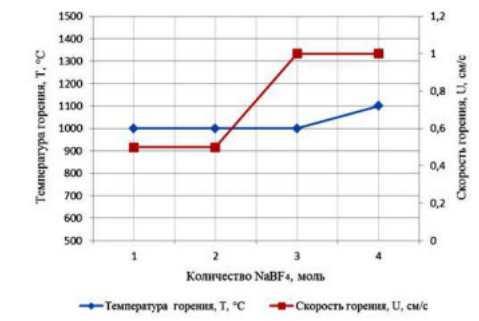
Продолжение таблицы П.98.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества Na_3AlF_6	
			
от количества $NaBF_4$		от количества KBF_4	

Система №3 «$xAlF_3+yNaBF_4+zNaN_3$»

Система №4 «$xNa_3AlF_6+yKBF_4+zNaN_3$»

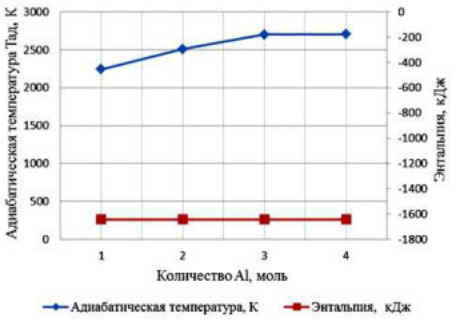
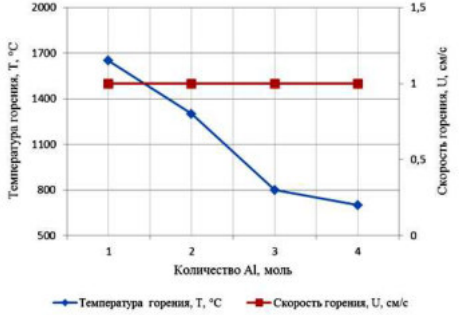
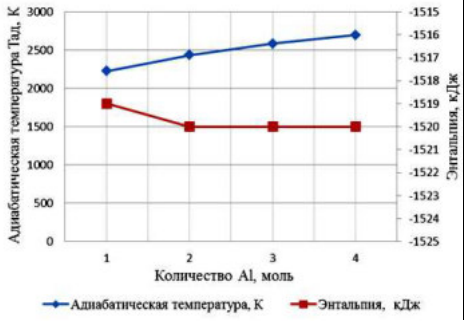
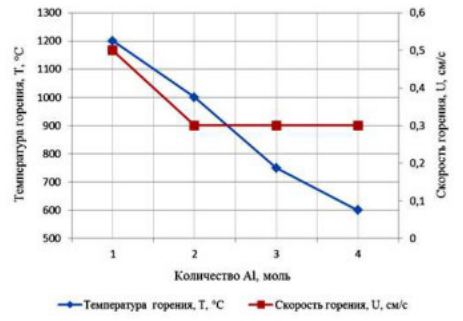
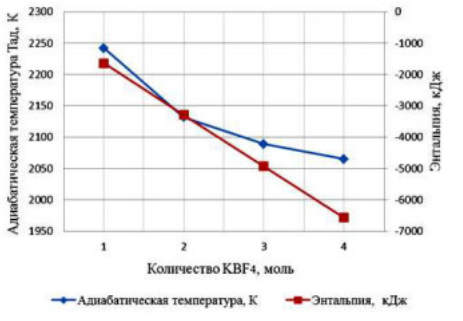
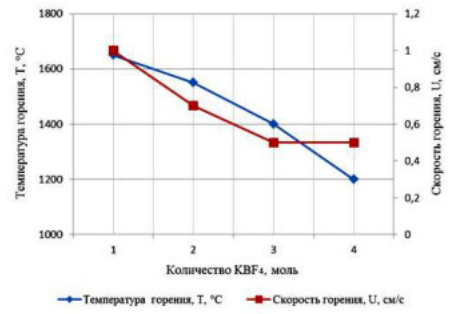
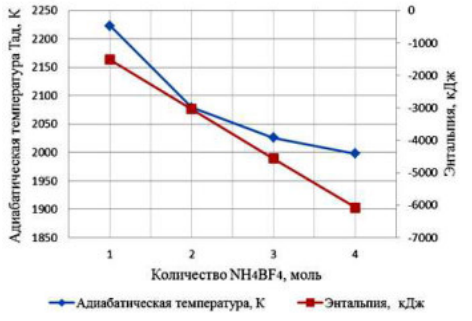
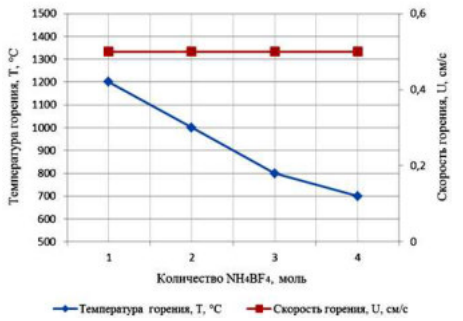
Продолжение таблицы П.98.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Na_3AlF_6		от количества Na_3AlF_6	
			
от количества NH_4BF_4		от количества $NaBF_4$	

Система №5 «$xNa_3AlF_6+yNH_4BF_4+zNaN_3$»

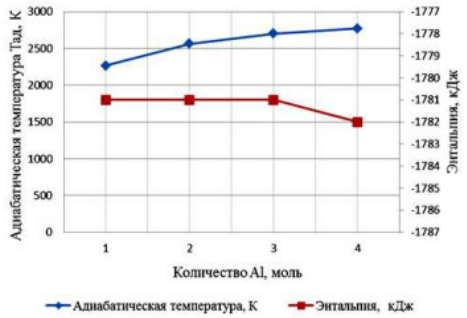
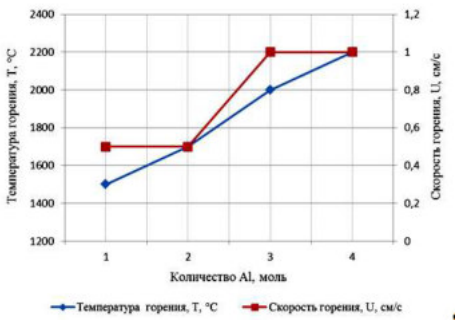
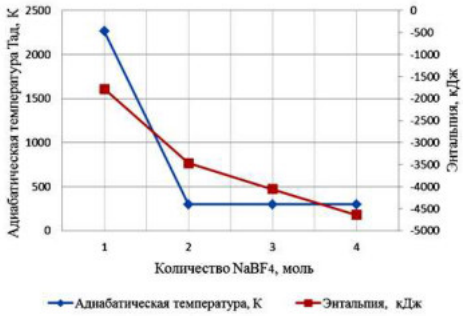
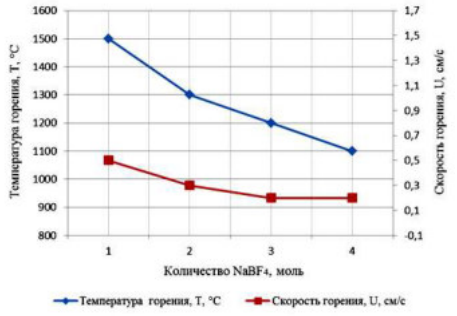
Система №6 «$xNa_3AlF_6+yNaBF_4+zNaN_3$»

Таблица П.98.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «алюминий – галогенид бора – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Al		от количества Al	
			
от количества KBF_4		от количества NH_4BF_4	

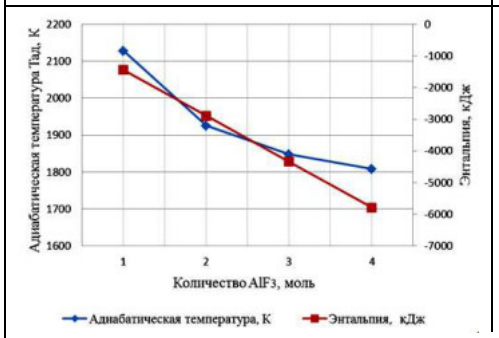
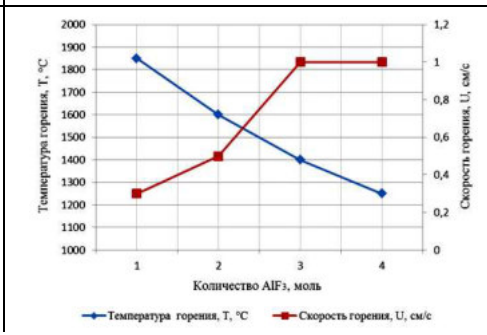
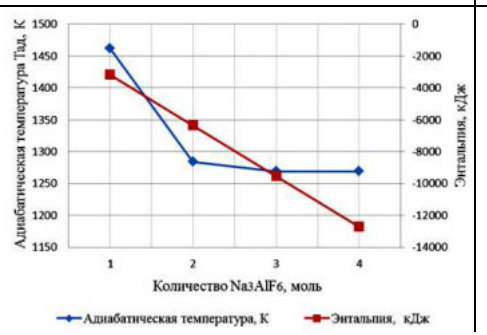
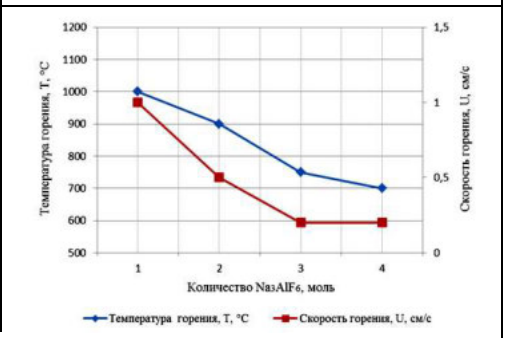
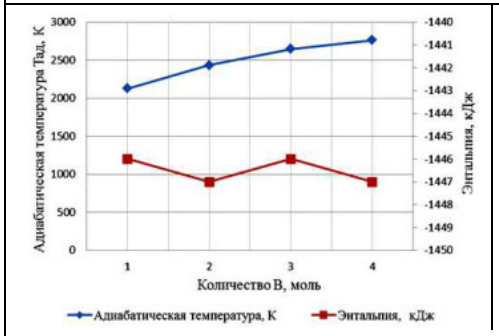
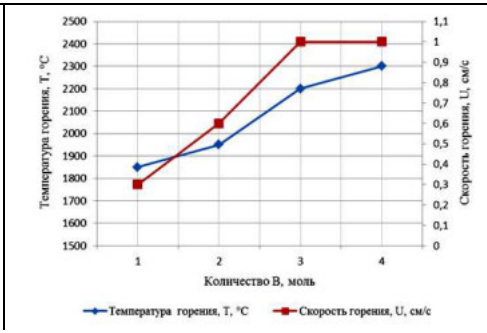
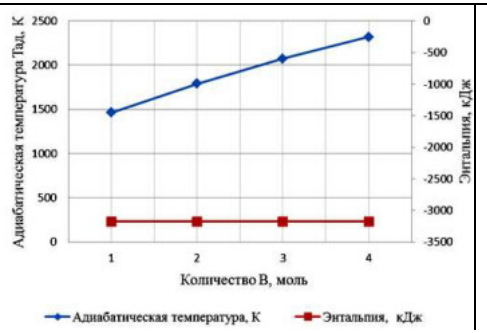
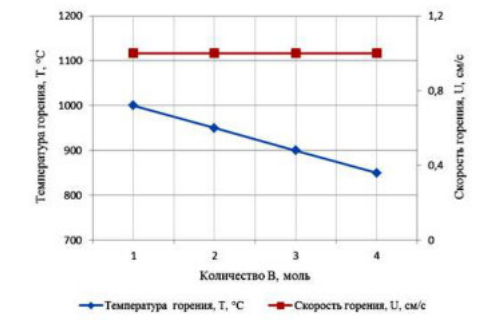
Система №7 «xAl+yKBF$_4$+zNaN$_3$» **Система №8 «xAl+yNH$_4$BF$_4$+zNaN$_3$»**

Продолжение таблицы П.98.2

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
	
от количества Al	
	
от количества $NaBF_4$	

Система №9 «xAl+y$NaBF_4$+zNaN_3»

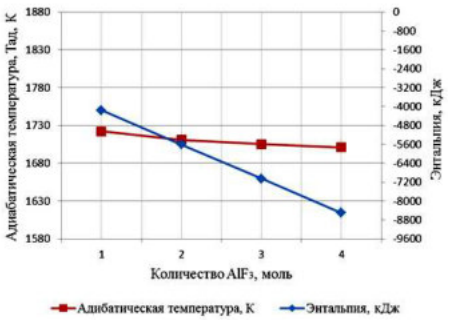
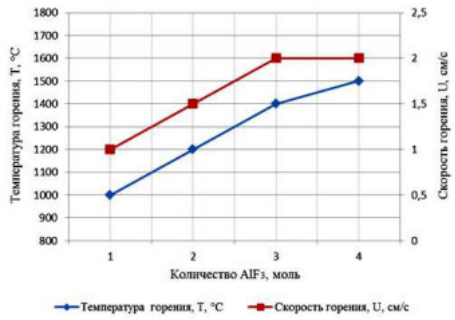
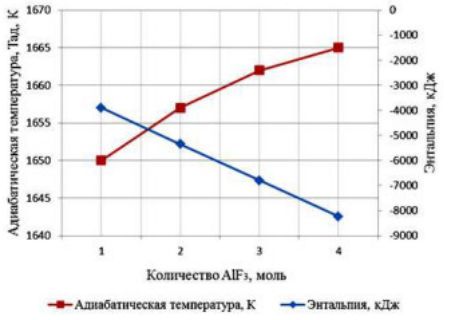
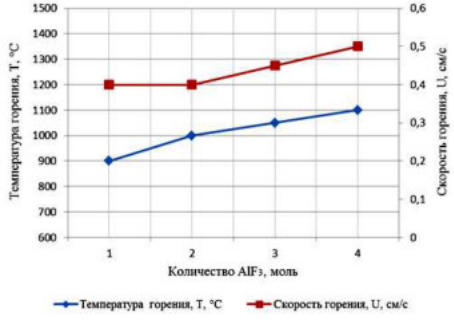
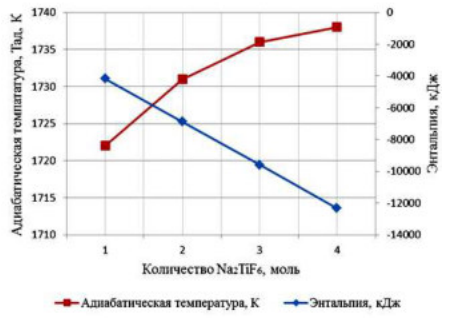
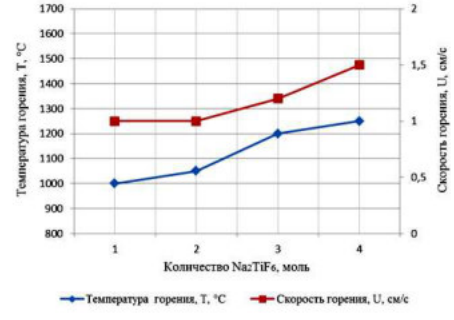
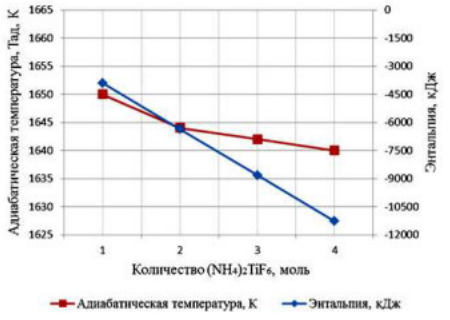
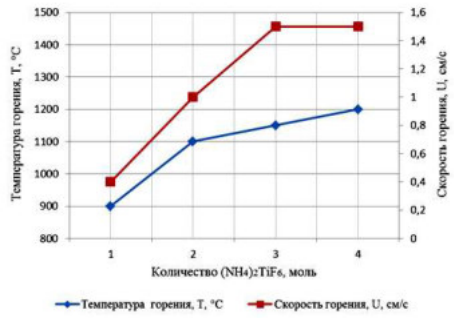
Таблица П.98.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – бор – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества Na_3AlF_6	
			
от количества B		от количества B	

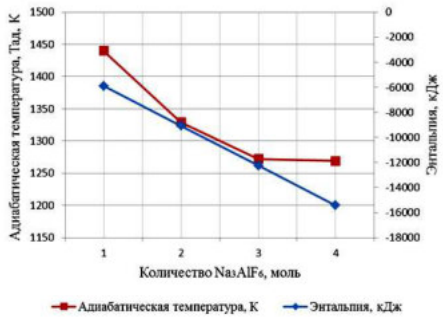
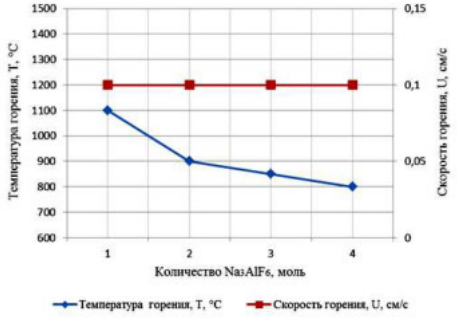
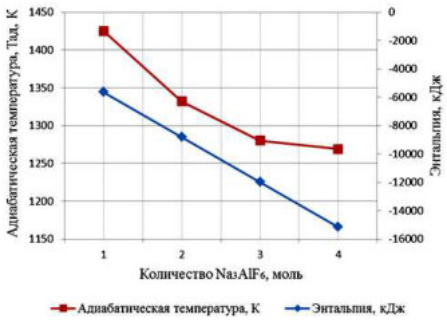
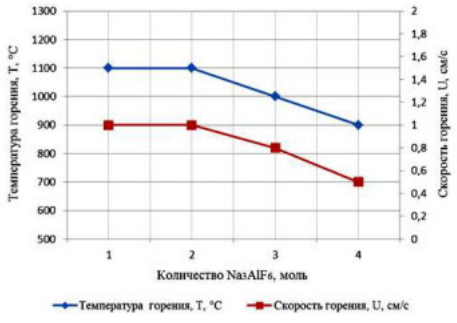
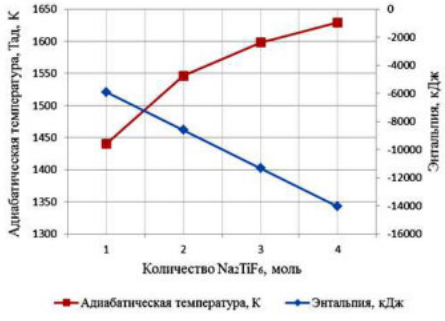
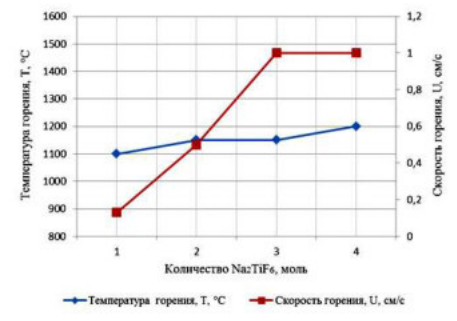
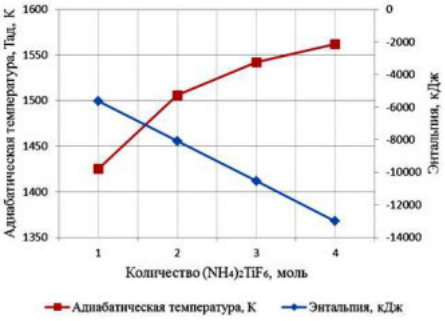
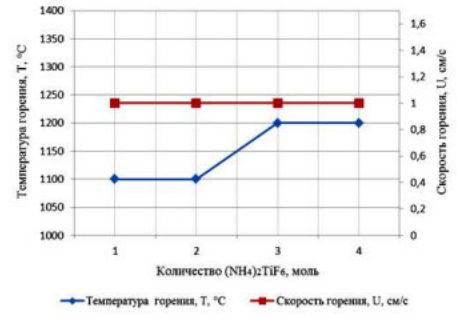
Система №10 «$xAlF_3+yB+zNaN_3$» **Система №11 «$xNa_3AlF_6+yB+zNaN_3$»**

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ AlN-TiN

Таблица П.99.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – галогенид титана – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества AlF_3	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	
Система №1 «$xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»		**Система №2 «$xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»**	

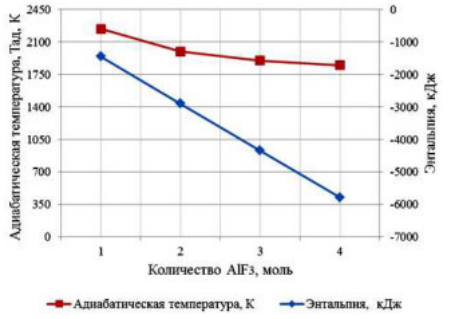
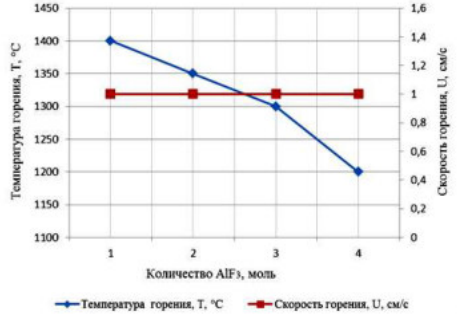
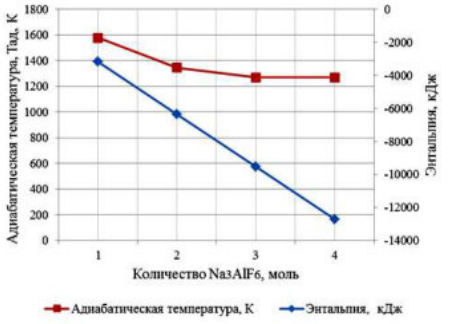
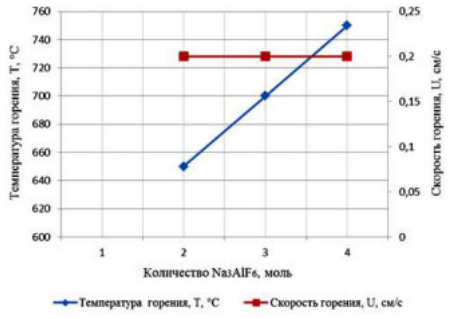
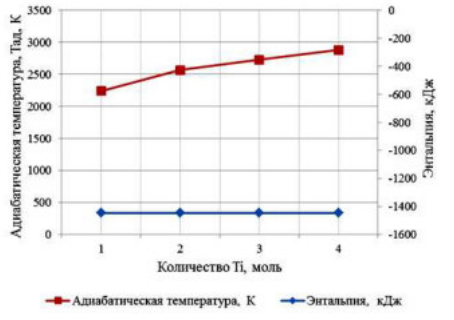
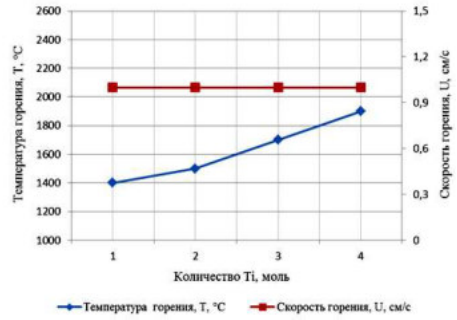
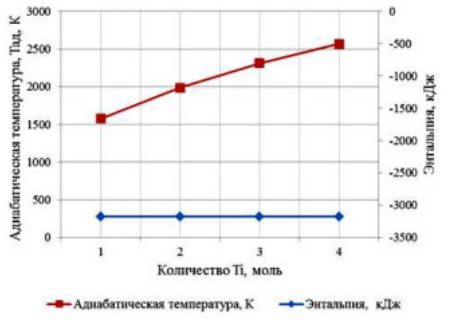
Продолжение таблицы П.99.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Na_3AlF_6		от количества Na_3AlF_6	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	

Система №3 «$xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

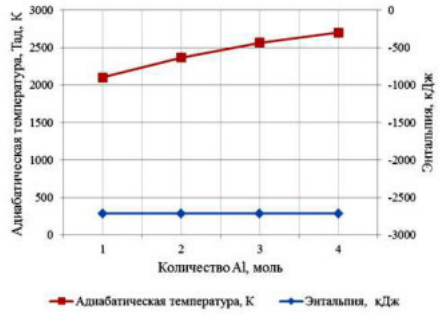
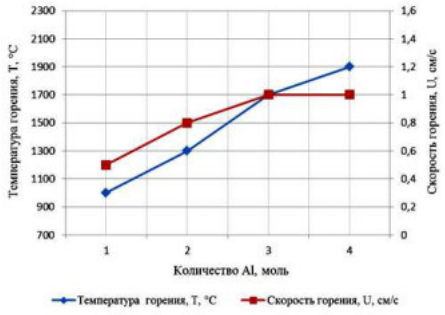
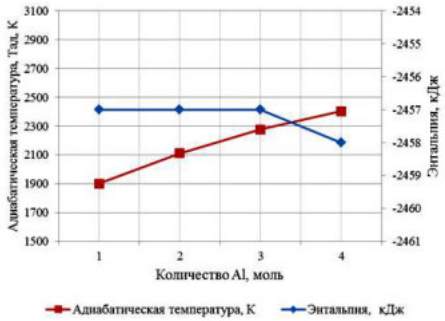
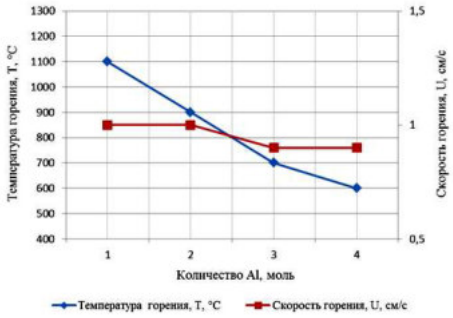
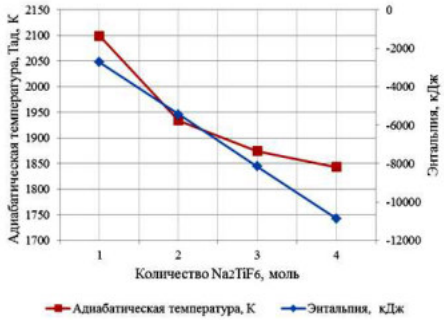
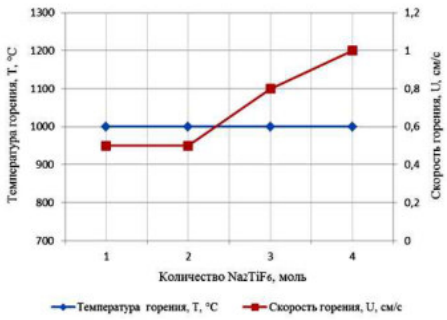
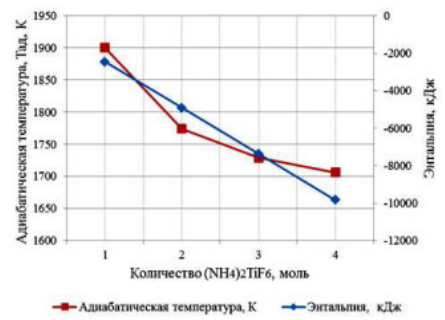
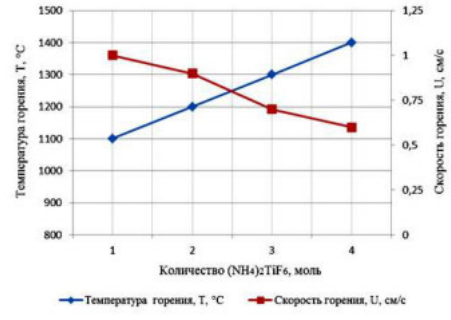
Система №4 «$xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

Таблица П.99.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид алюминия – титан – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества AlF_3		от количества Na_3AlF_6	
			не горит
от количества Ti		от количества Ti	

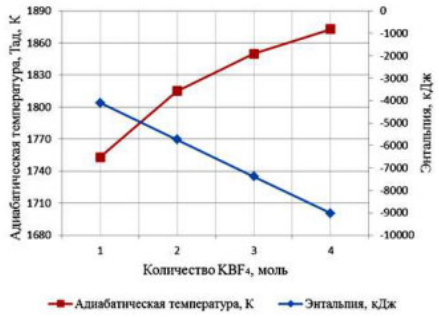
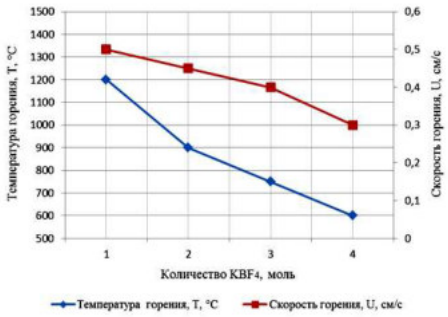
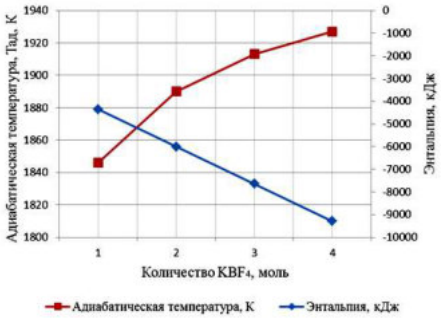
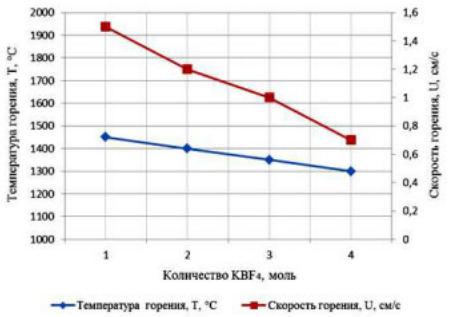
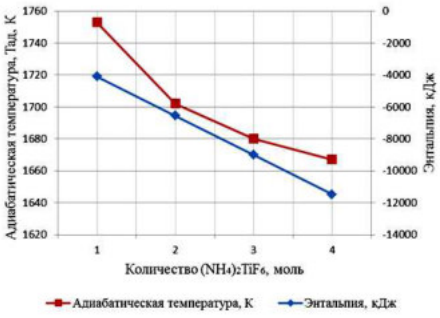
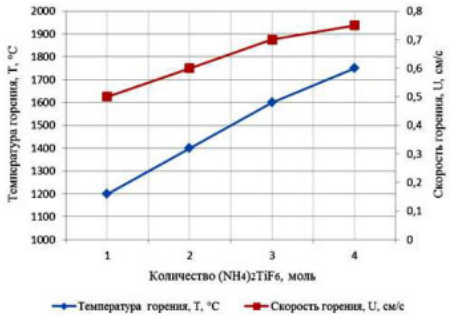
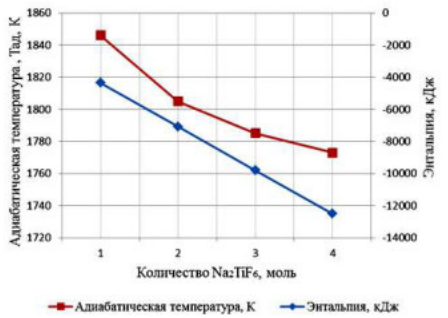
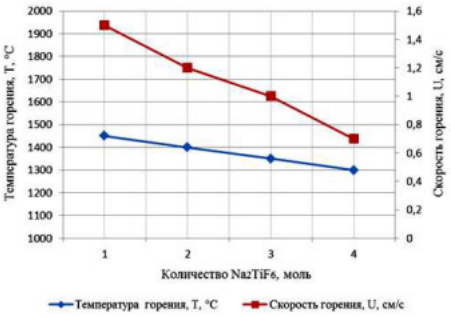
Система №5 «$xAlF_3+yTi+zNaN_3$» **Система №6 «$xNa_3AlF_6+yTi+zNaN_3$»**

Таблица П.99.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «алюминий – галогенид титана – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества Al		от количества Al	
			
от количества Na_2TiF_6		от количества $(NH_4)_2TiF_6$	
Система №7 «xAl+yNa_2TiF_6+zNaN_3»		**Система №8 «xAl+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»**	

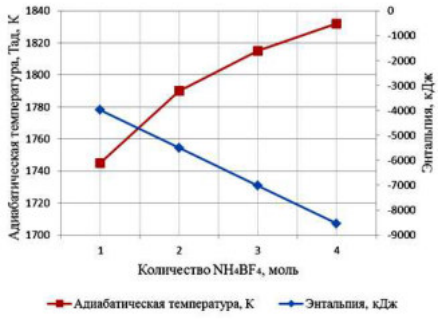
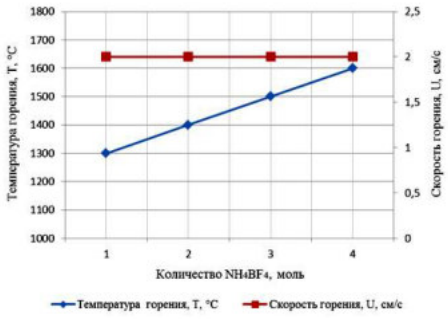
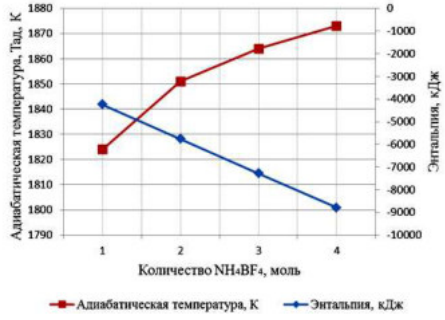
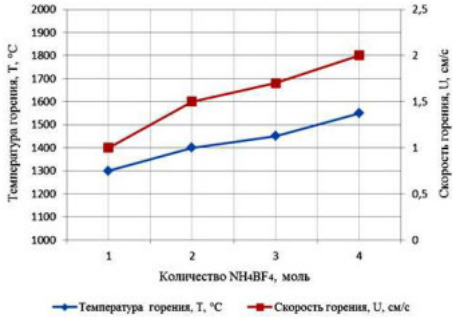
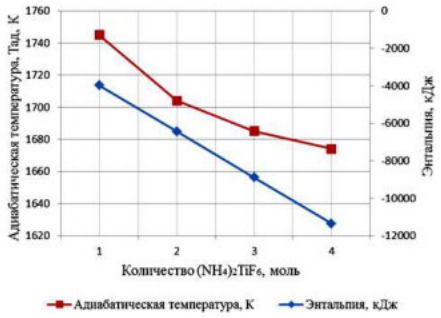
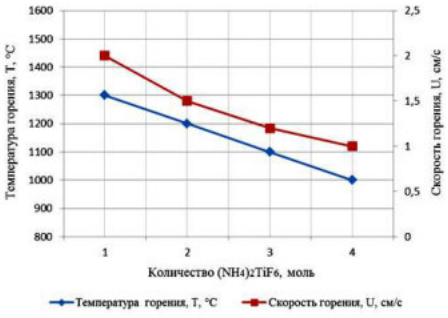
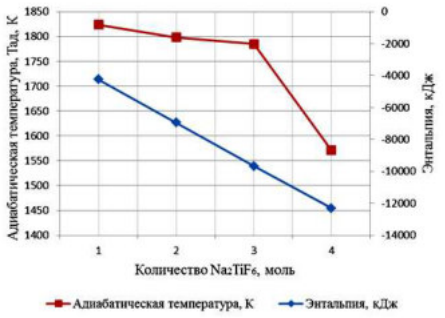
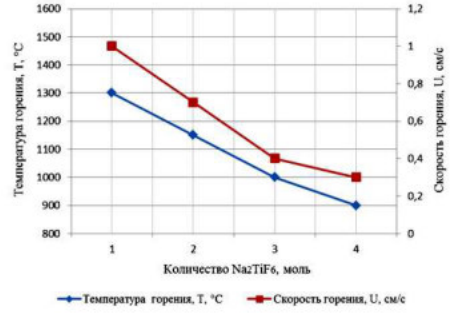
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ BN-TiN

Таблица П.100.1 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид бора – галогенид титана – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества KBF_4		от количества KBF_4	
			
от количества $(NH_4)_2TiF_6$		от количества Na_2TiF_6	

Система №1 «$xKBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» **Система №2 «$xKBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»**

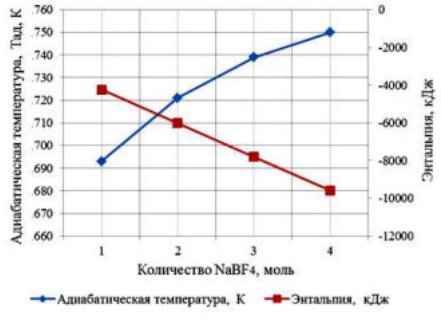
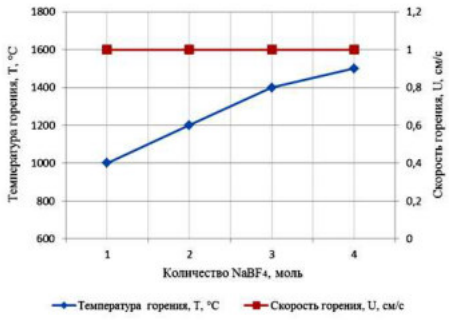
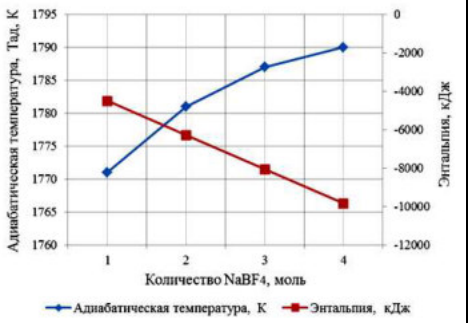
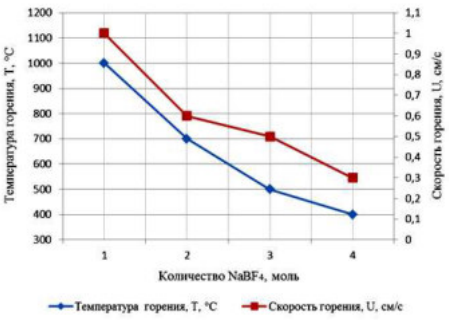
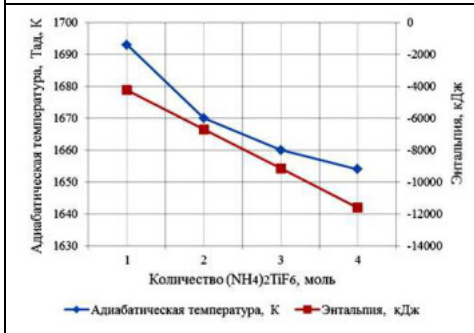
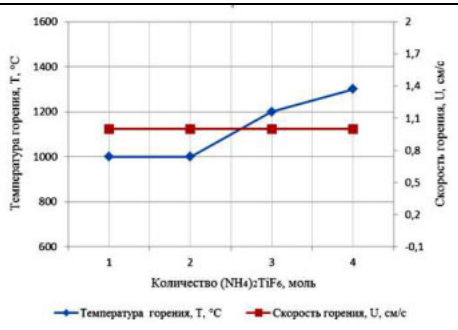
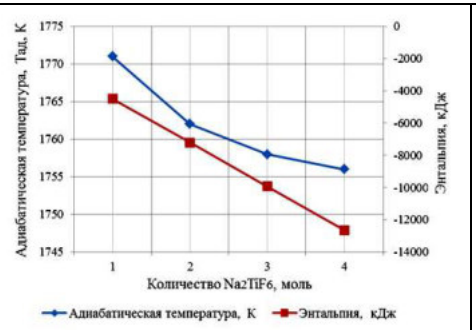
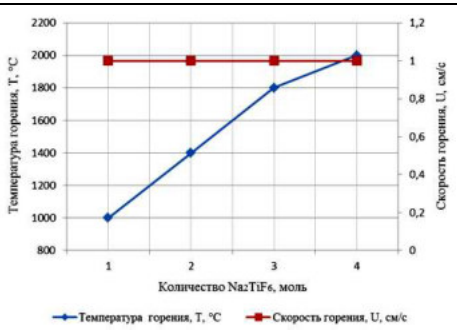
Продолжение таблицы П.100.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества NH_4BF_4		от количества NH_4BF_4	
			
от количества $(NH_4)_2TiF_6$		от количества Na_2TiF_6	

Система №3 «$xNH_4BF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$»

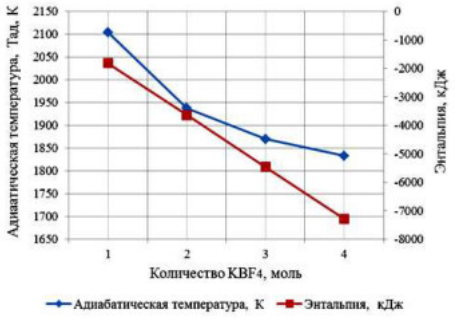
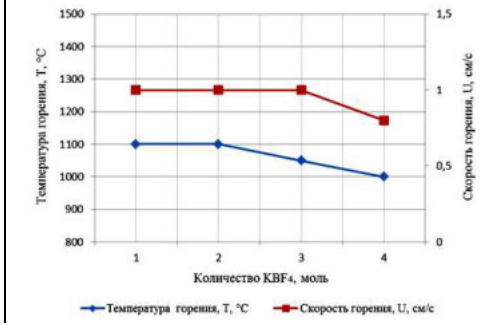
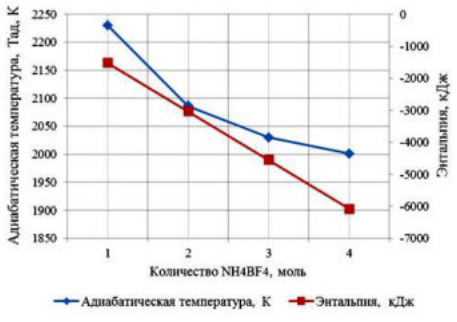
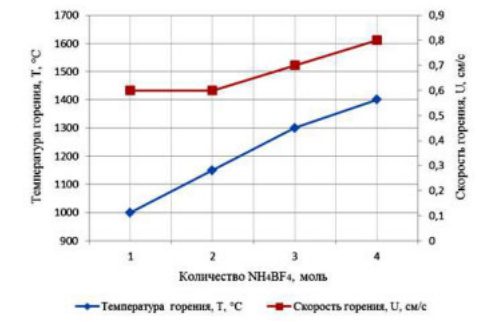
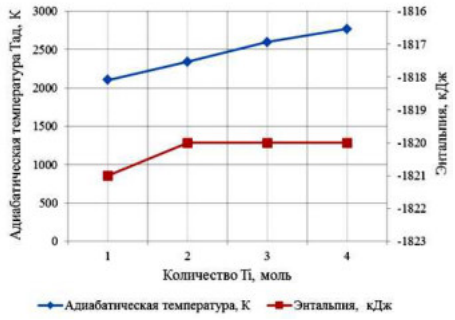
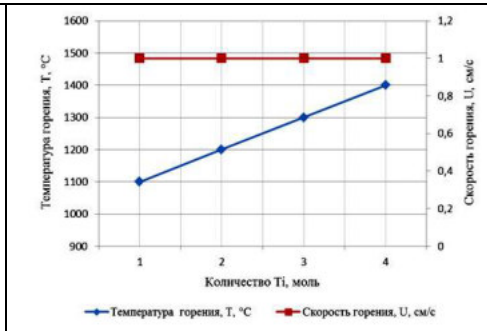
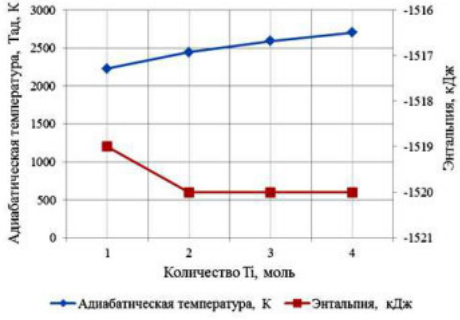
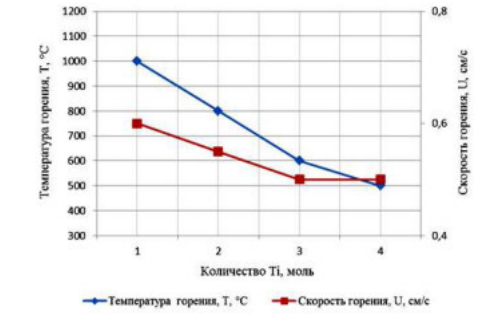
Система №4 «$xNH_4BF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»

Продолжение таблицы П.100.1

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества $NaBF_4$		от количества $NaBF_4$	
			
от количества $(NH_4)_2TiF_6$		от количества Na_2TiF_6	

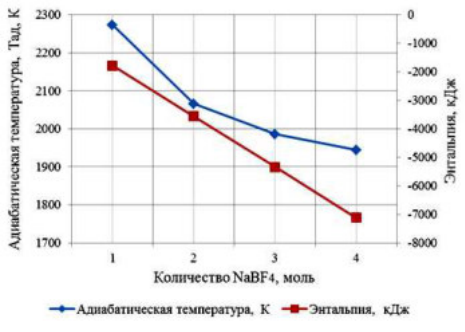
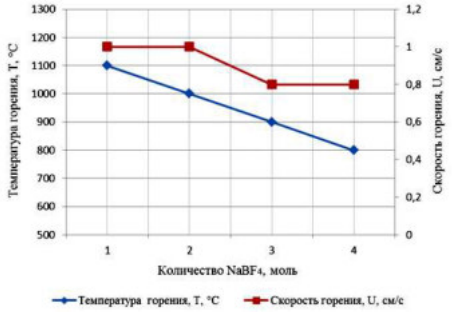
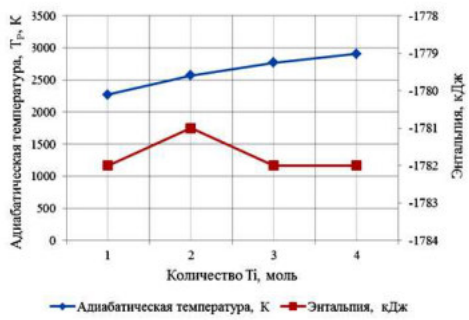
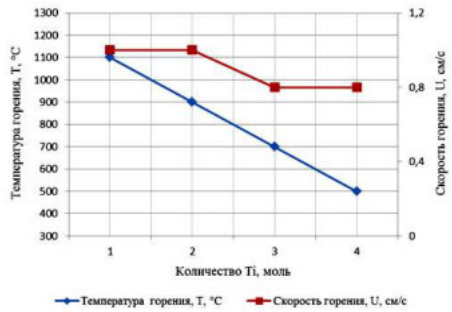
Система №5 «$xNaBF_4+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$» **Система №6 «$xNaBF_4+yNa_2TiF_6+zNaN_3$»**

Таблица П.100.2 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «галогенид бора – титан – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества KBF_4		от количества NH_4BF_4	
			
от количества Ti		от количества Ti	

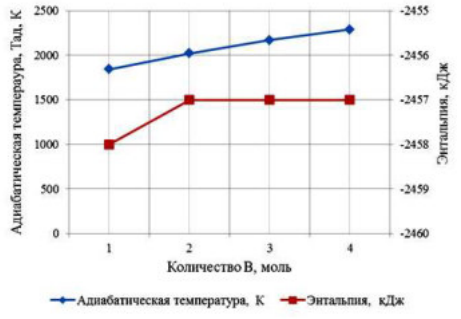
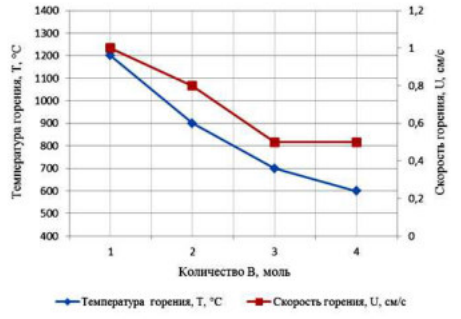
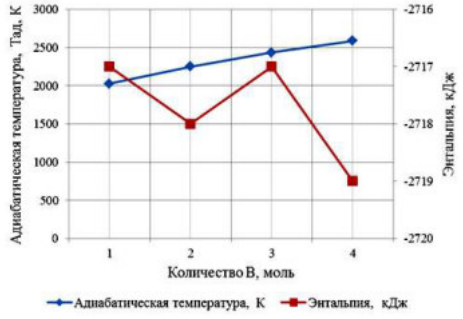
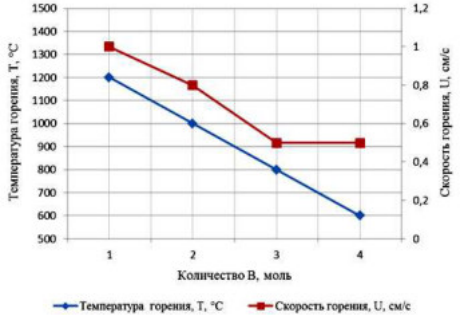
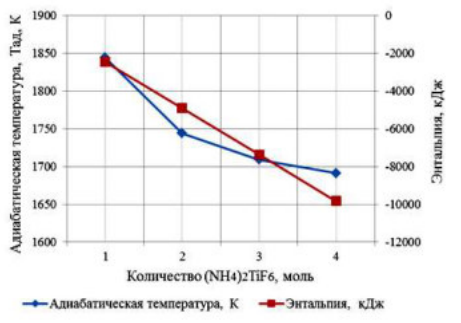
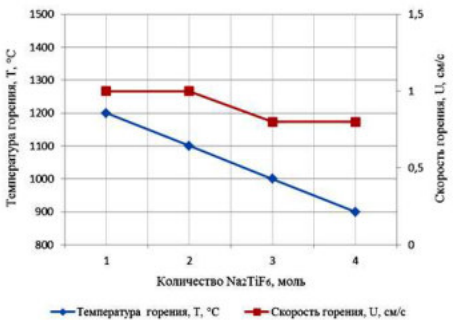
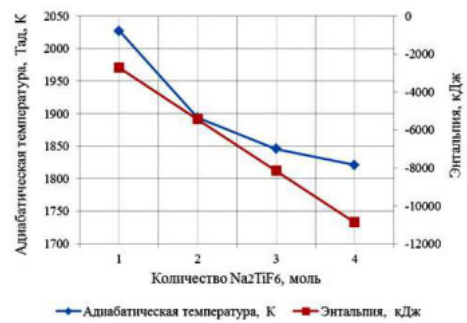
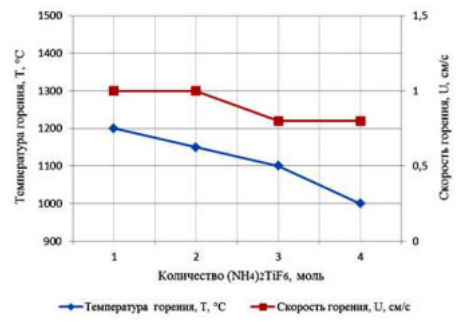
Система №7 «xKBF_4+yTi+zNaN_3» **Система №8 «xNH_4BF_4+yTi+zNaN_3»**

Продолжение таблицы П.100.2

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
	
от количества $NaBF_4$	
	
от количества Ti	

Система №9 «$xNaBF_4+yTi+zNaN_3$»

Таблица П.100.3 – Сравнительный анализ зависимостей термодинамической и экспериментальной температуры от количества компонентов в системе «бор – галогенид титана – азид натрия»

Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты	Термодинамичекий расчет	Экспериментальные результаты
			
от количества B		от количества B	
			
от количества $(NH_4)_2TiF_6$		от количества Na_2TiF_6	

Система №10 «xB+y$(NH_4)_2TiF_6$+zNaN_3»

Система №11 «xB+yNa_2TiF_6+zNaN_3»

МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СТАДИЙНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN ИЗ РАЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ В РЕЖИМЕ СВС-Аз

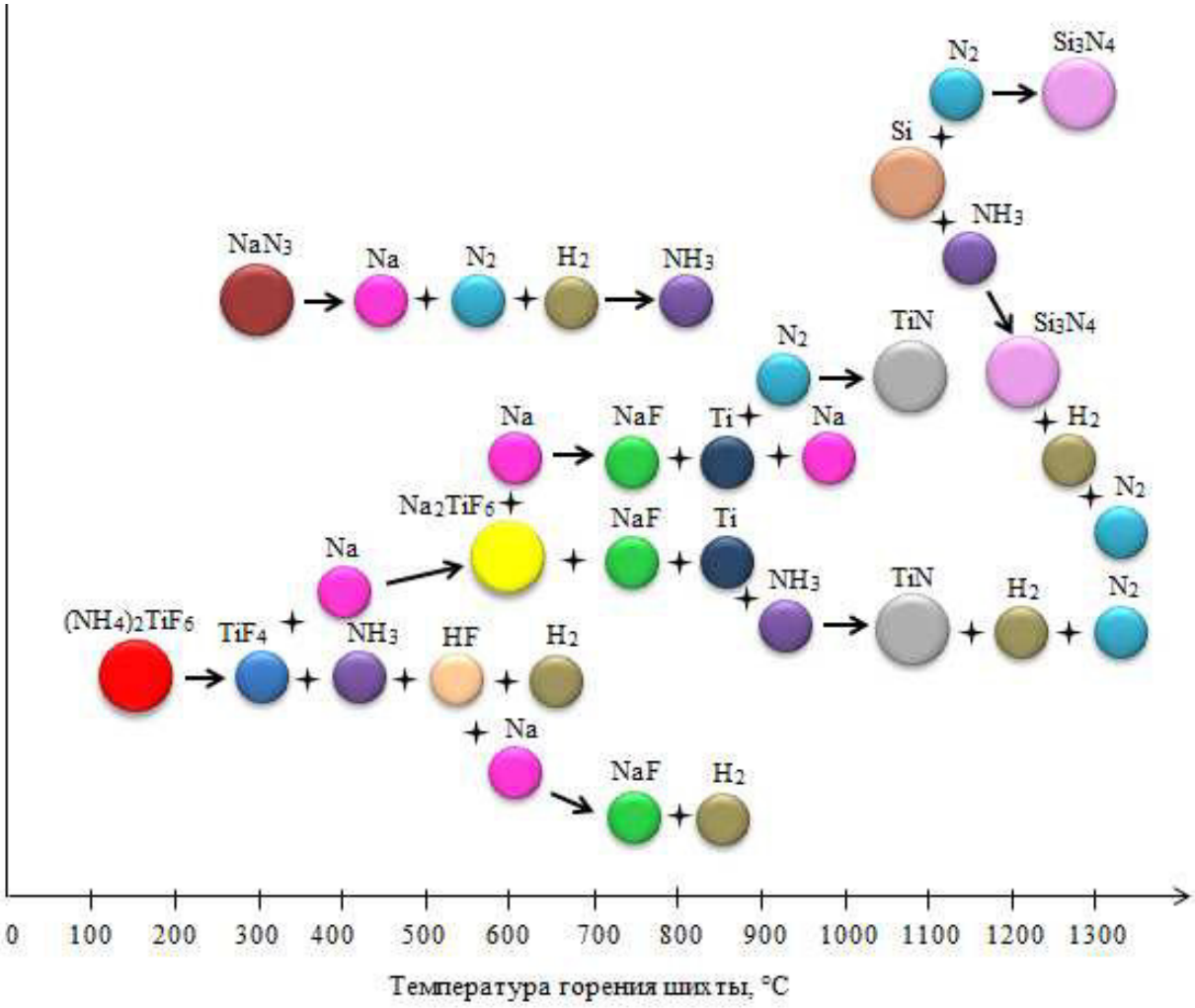


Рисунок П.101.1. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и TiN из системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$»

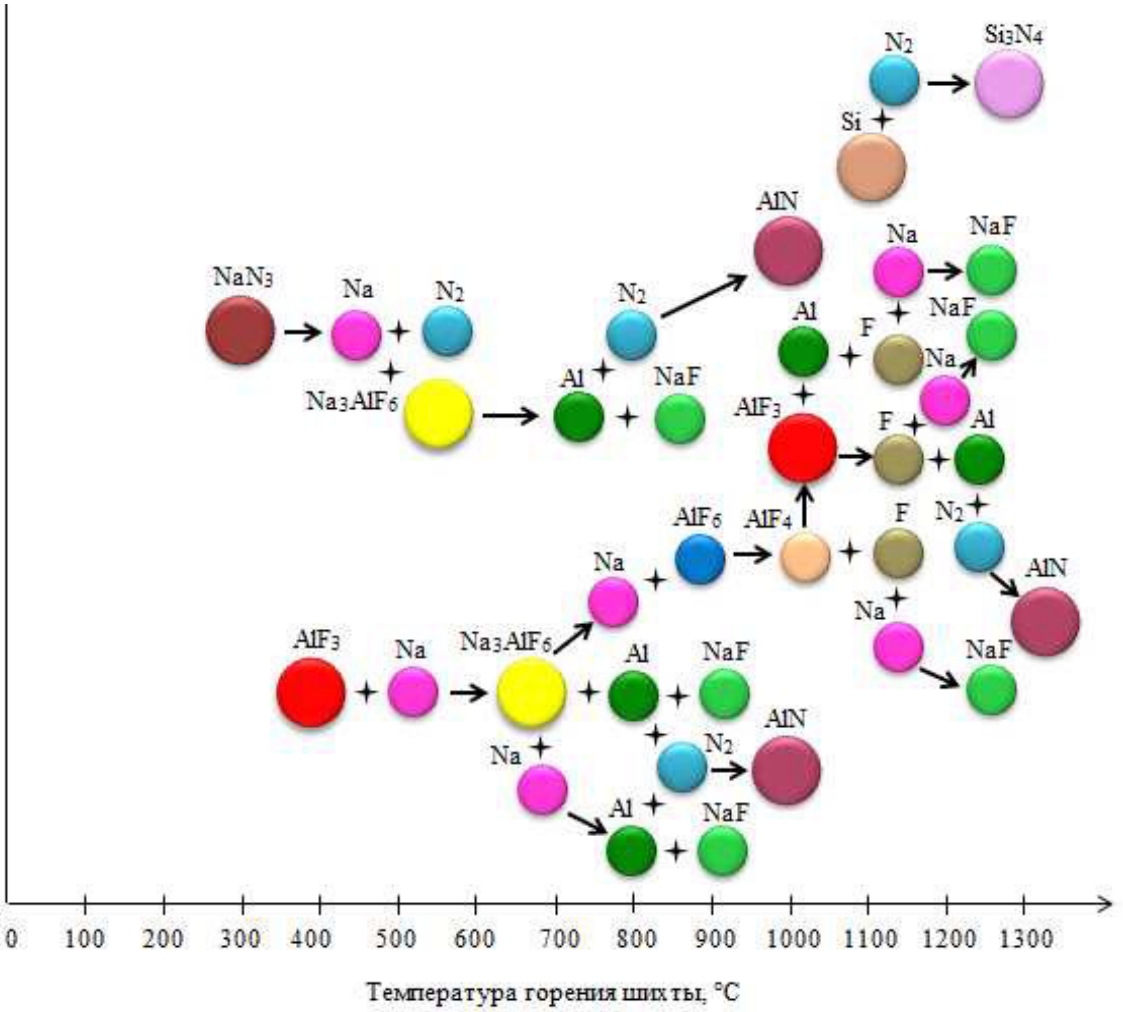


Рисунок П.101.2. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и AlN из системы «$3AlF_3$+3Si+$9NaN_3$»

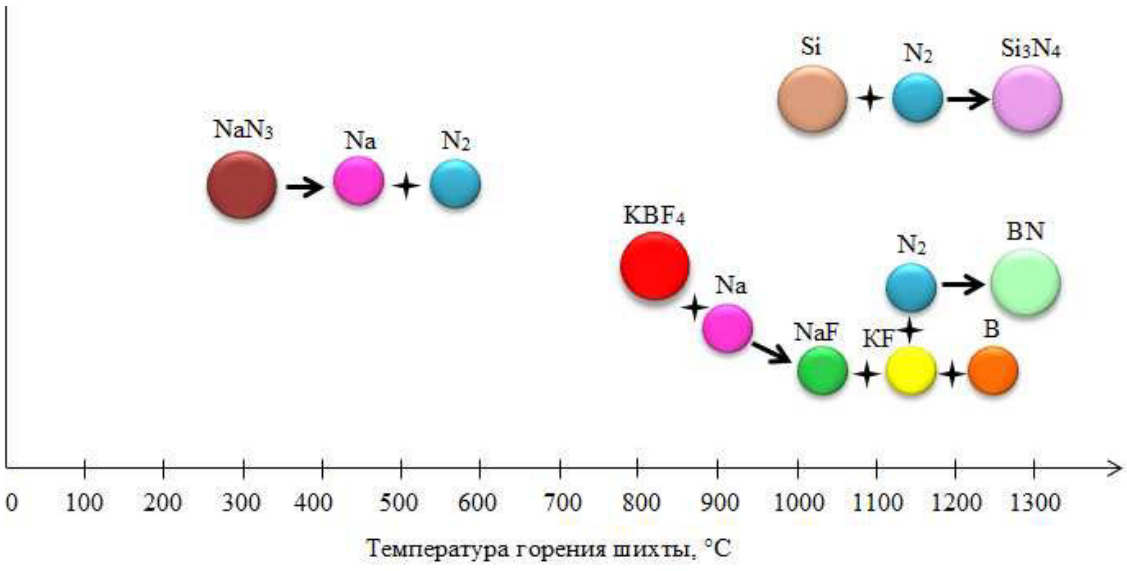


Рисунок П.101.3. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов Si_3N_4 и BN из системы «9Si+$3NaN_3$+KBF_4»

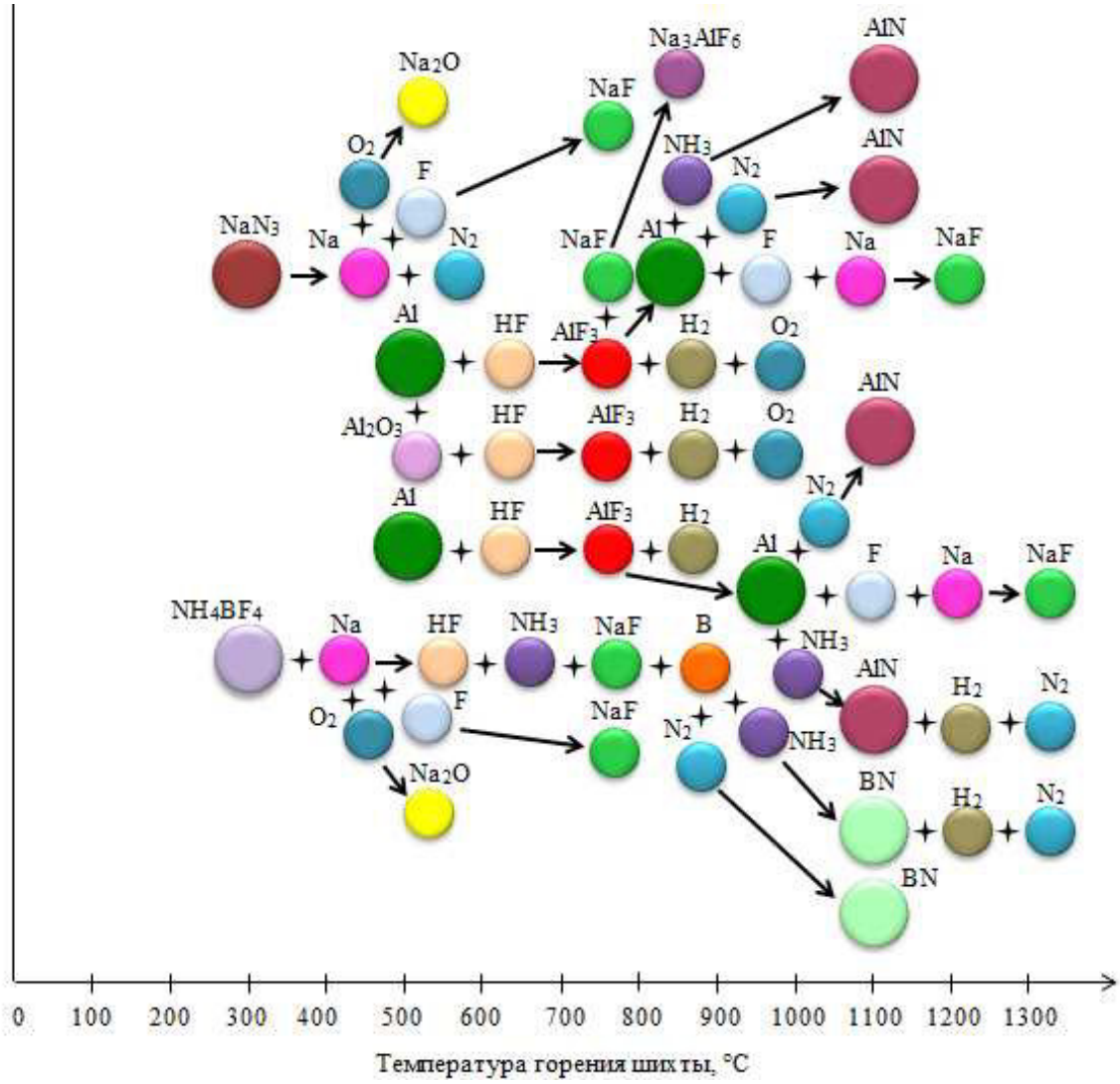


Рисунок П.101.4. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и BN из системы «3Al+NH_4BF_4+4NaN_3»

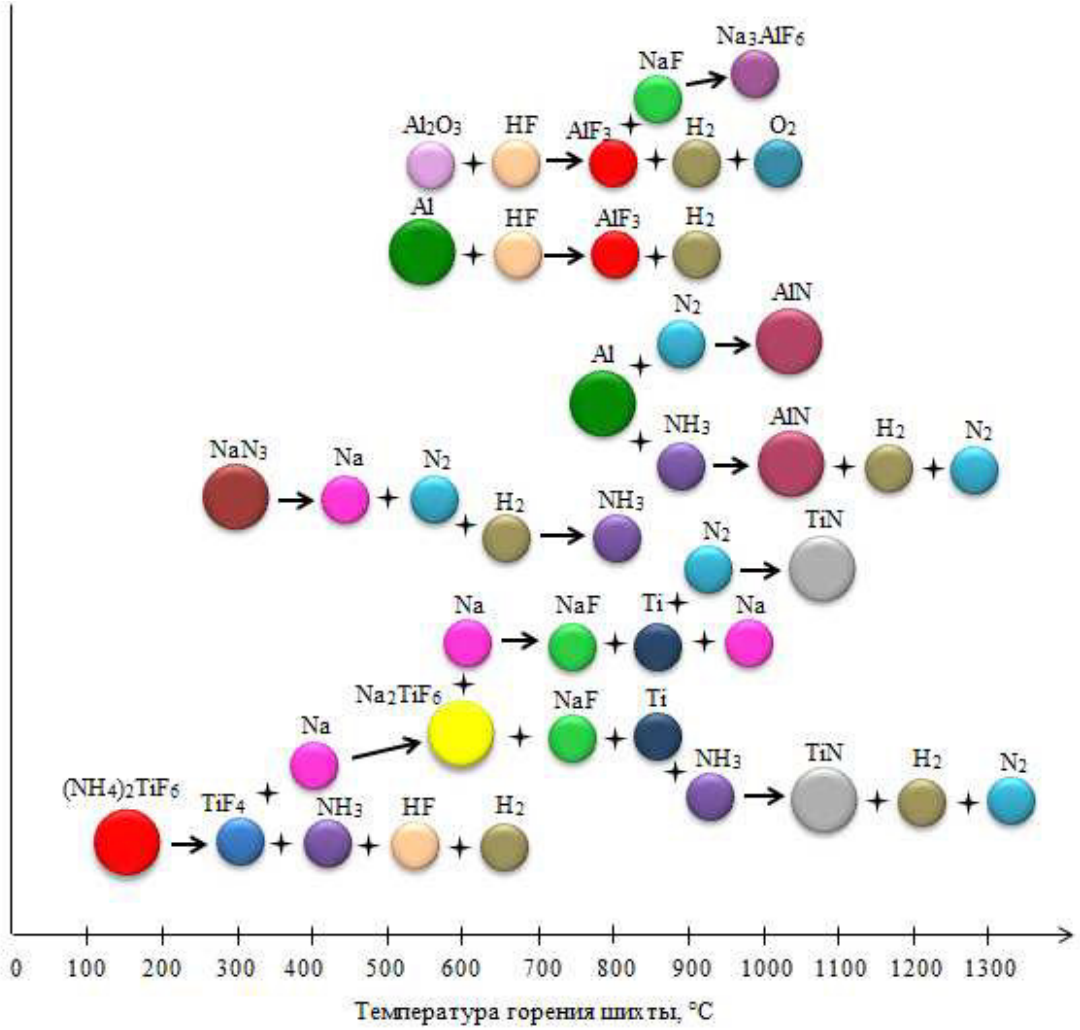


Рисунок П.101.5. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов AlN и TiN из системы «Al+3$(NH_4)_2TiF_6$+18NaN_3»

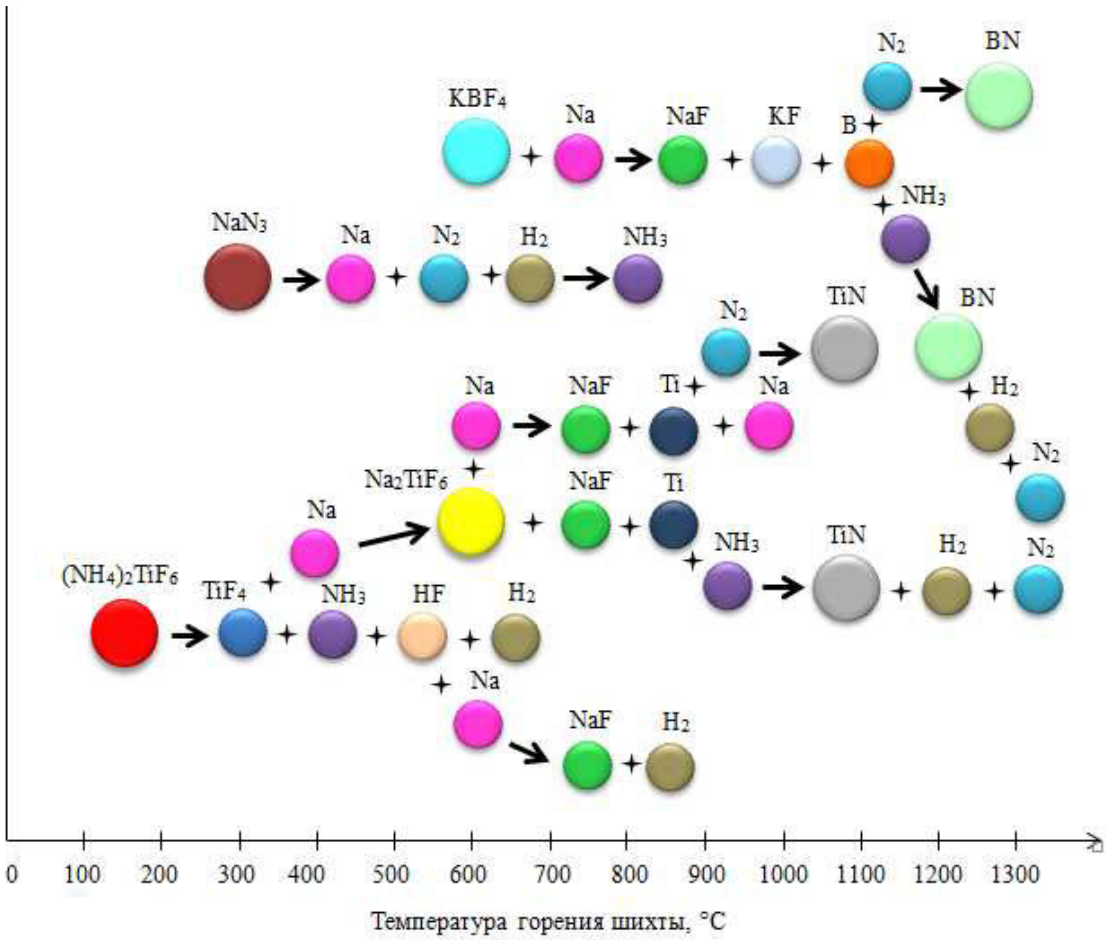


Рисунок П.101.6.– Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»

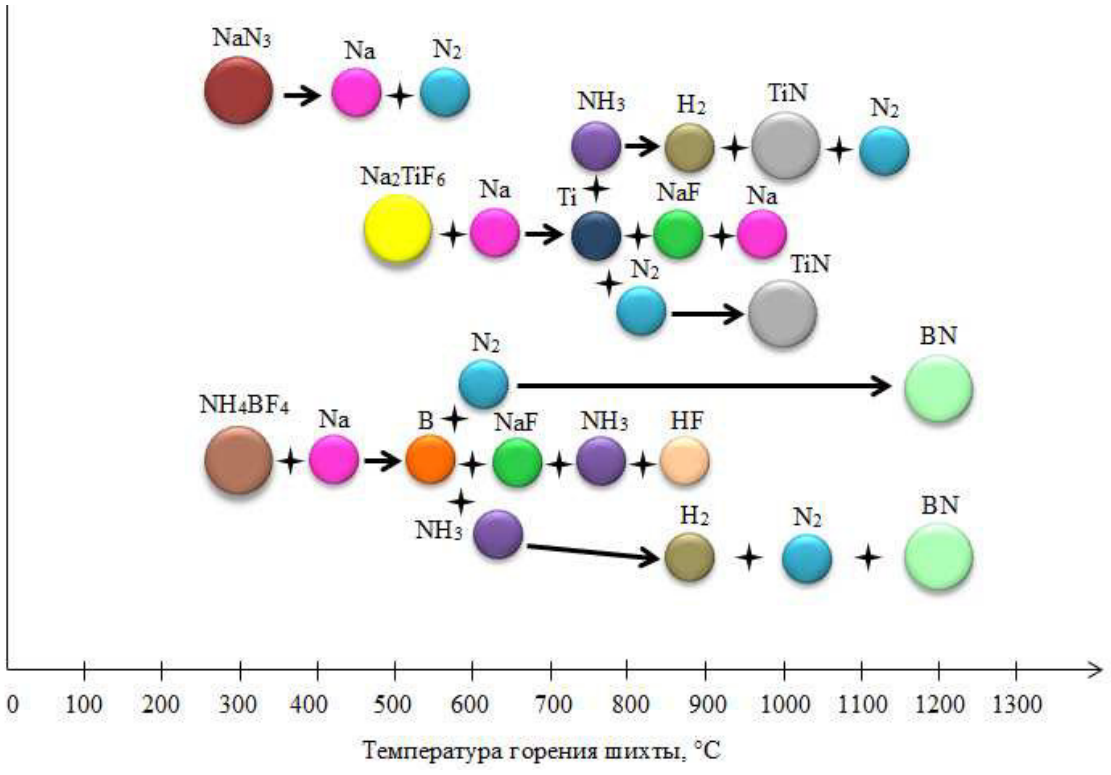
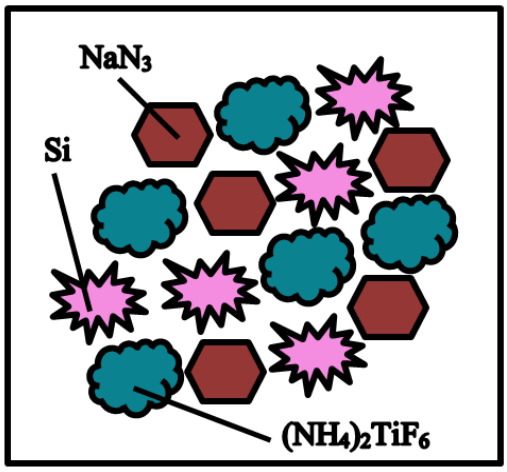
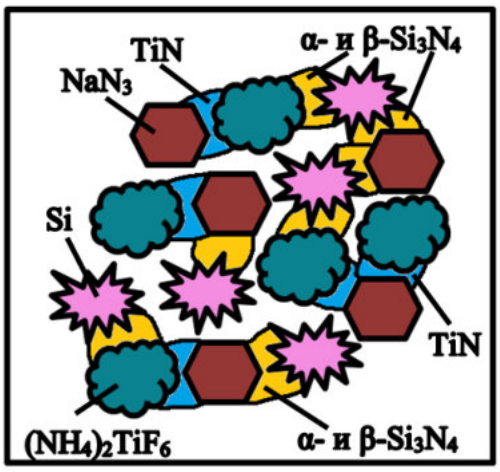


Рисунок П.101.7. Модель химической стадийности получения конечного продукта на основе нитридов BN и TiN из системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»

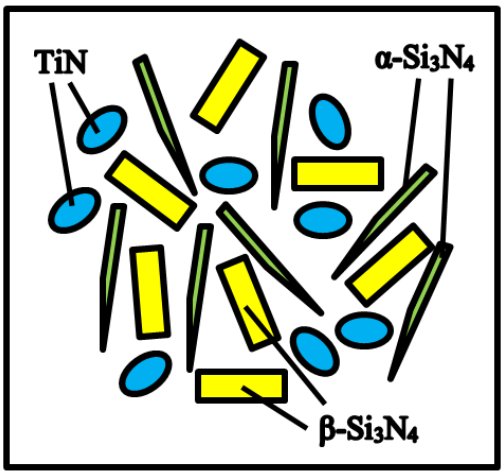
СХЕМЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN и BN-TiN ИЗ РАЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ В РЕЖИМЕ СВС-Аз



Смесь исходных порошков: кремний Si, гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$, азид натрия NaN_3

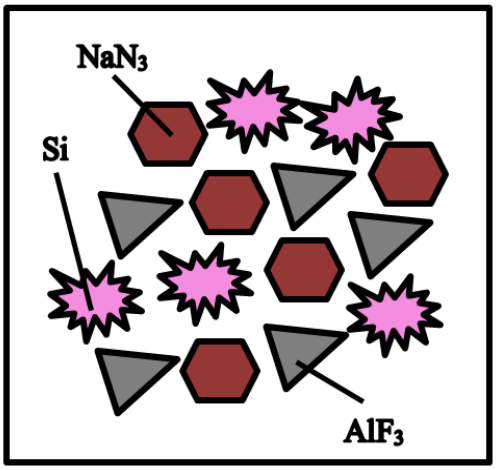


Образование фаз TiN, α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4 при взаимодействии исходных компонентов системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» в процессе горения

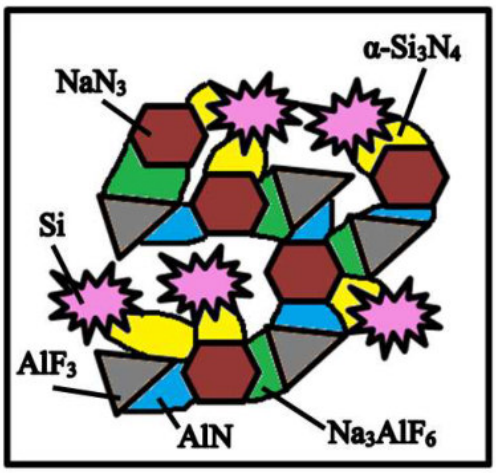


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: TiN, α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4

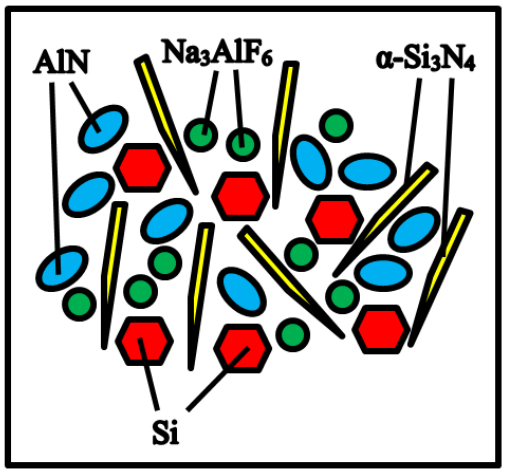
Рисунок 102.1. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$»



Смесь исходных порошков: фторид алюминия AlF_3, кремний Si, азид натрия NaN_3

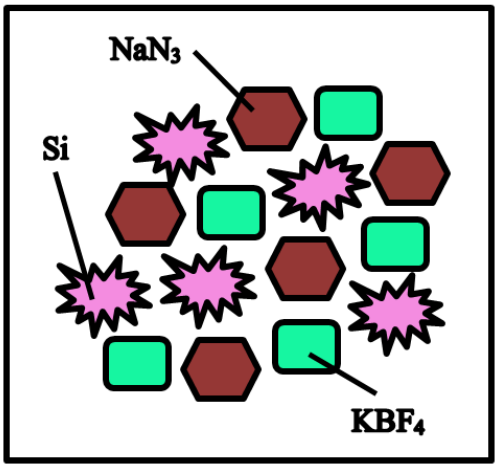


Образование фаз AlN, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6 и Si при взаимодействии исходных компонентов системы «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$» в процессе горения

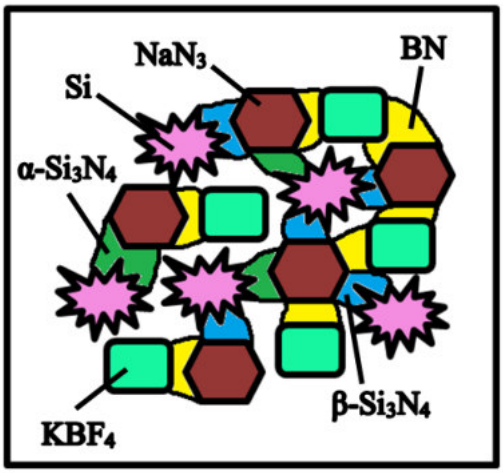


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: AlN, α-Si_3N_4, Na_3AlF_6 и Si

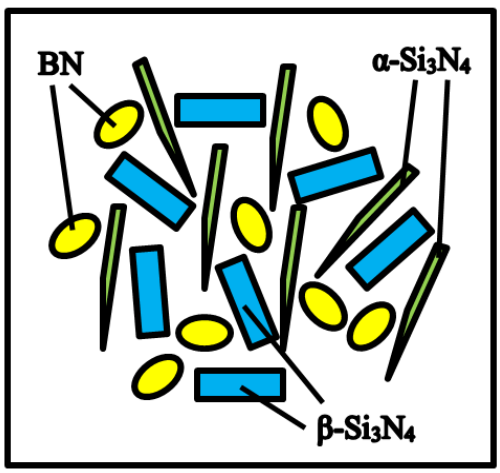
Рисунок 102.2. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$»



Смесь исходных порошков: тетрафторборат калия KBF_4, кремний Si, азид натрия NaN_3

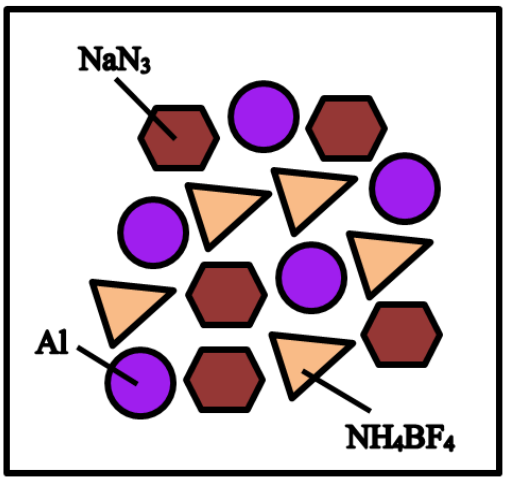


Образование фаз α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и BN при взаимодействии исходных компонентов системы «KBF_4+9Si+3NaN_3» в процессе горения

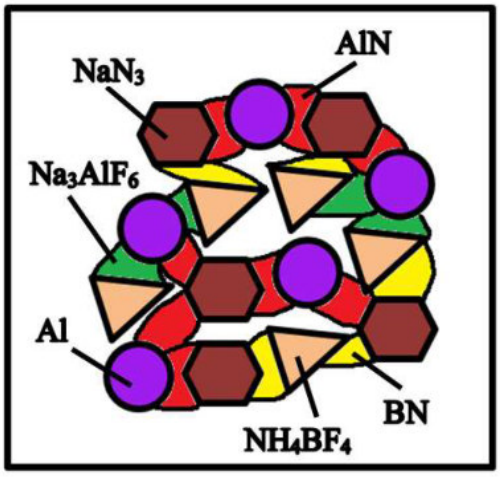


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и BN.

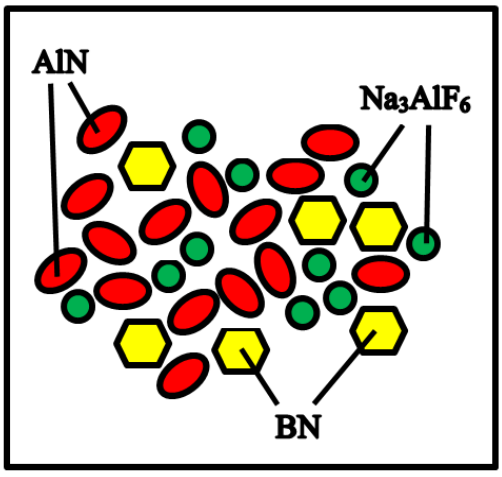
Рисунок 102.3. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «KBF_4+9Si+3NaN_3»



Смесь исходных порошков: алюминий Al, тетрафторборат аммония NH_4BF_4, азид натрия NaN_3

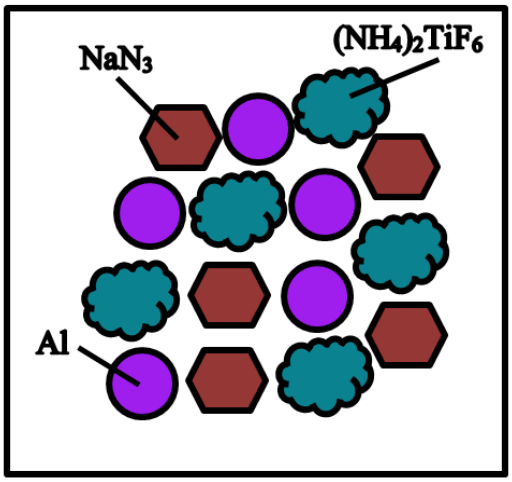


Образование фаз AlN, BN и Na_3AlF_6 при взаимодействии исходных компонентов системы «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» в процессе горения

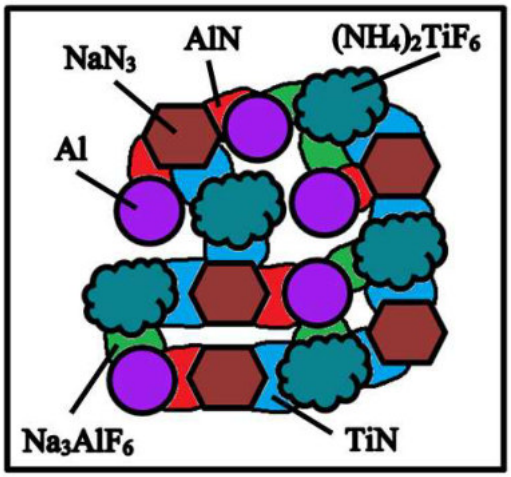


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: AlN, BN, Na_3AlF_6

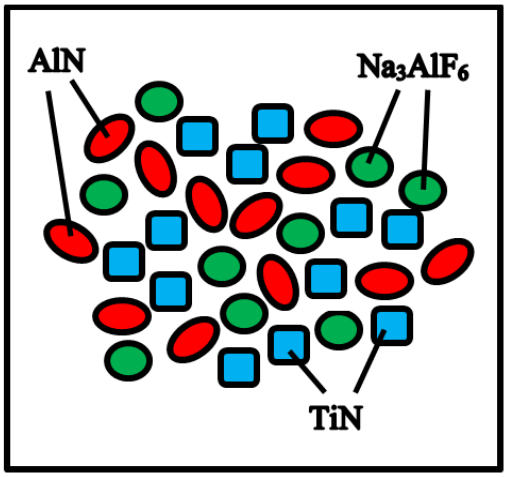
Рисунок 102.4. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$»



Смесь исходных порошков: алюминий Al, гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$, азид натрия NaN_3

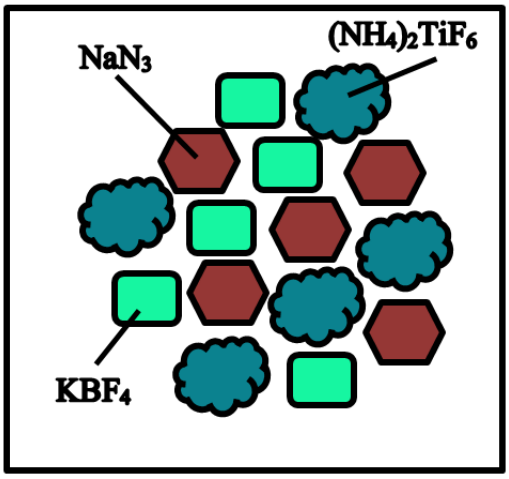


Образование фаз AlN, TiN и Na_3AlF_6 при взаимодействии исходных компонентов системы «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» в процессе горения

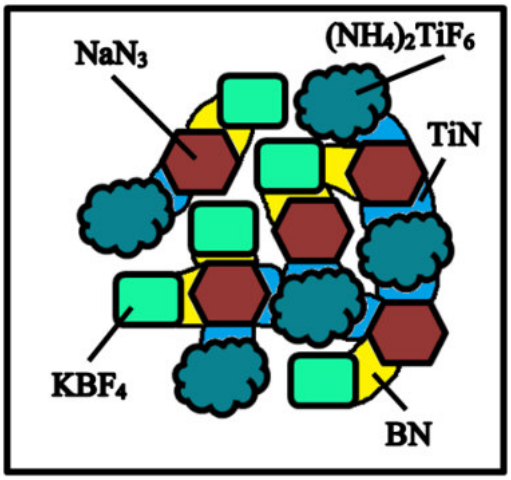


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: AlN, TiN, Na_3AlF_6

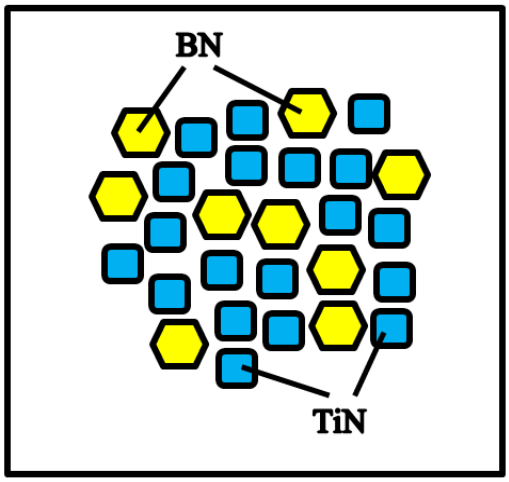
Рисунок 102.5. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$»



Смесь исходных порошков: тетрафторборат калия KBF_4, гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$, азид натрия NaN_3

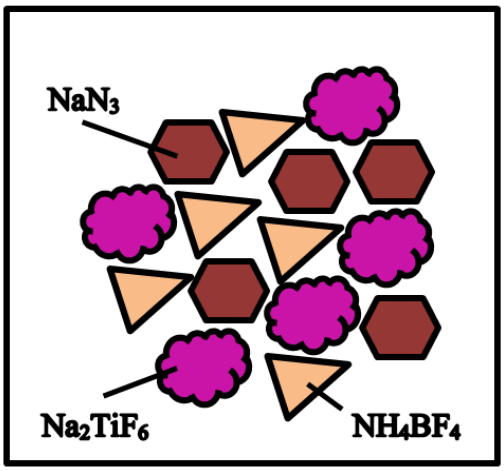


Образование фаз BN и TiN при взаимодействии исходных компонентов системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3» в процессе горения

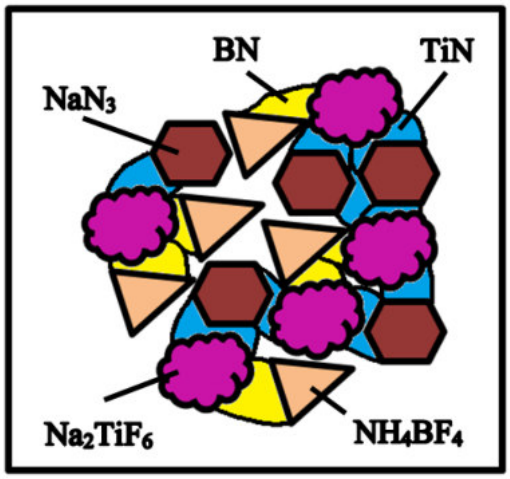


Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: BN, TiN

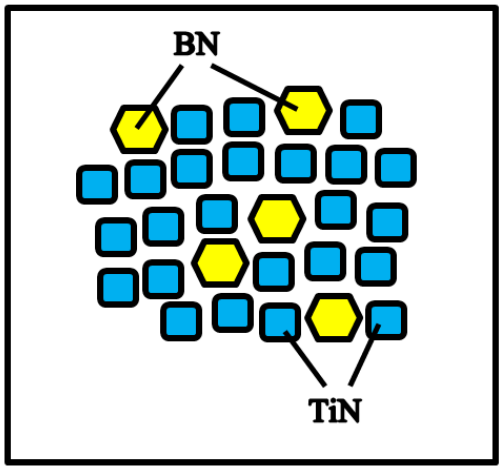
Рисунок 102.6. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «KBF_4+3$(NH_4)_2TiF_6$+21NaN_3»



Смесь исходных порошков: тетрафторборат аммония NH_4BF_4, гексафтортитанат натрия Na_2TiF_6, азид натрия NaN_3



Образование фаз BN и TiN при взаимодействии исходных компонентов системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3» в процессе горения



Кристаллизация фаз конечных продуктов синтеза: BN, TiN

Рисунок 102.7. Схема структурообразования конечного продукта при горении рациональной системы «NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3»

Приложение П.103

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Самарского государственного
технического университета,
д.п.н., профессор
О.В. Юсупова
«15» 05 2017 года

А К Т

внедрения материалов диссертационной работы
КОНДРАТЬЕВОЙ Людмилы Александровны
в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что Кондратьевой Людмилой Александровной было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN с применением азида натрия и галоидных солей» в учебный процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургия и материаловедения.

Материалы диссертации были использованы при подготовке бакалавров по направлениям 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профили «Материаловедение и технология новых материалов», «Нанотехнологии»), 22.03.02 «Металлургия» (профиль «Порошковая металлургия») и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (магистерские программы «Материаловедение и технологии материалов» и «Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых и композиционных наноматериалов и нанопокрытий»). Методики, разработанные в диссертации, использовались при подготовке курсовых и дипломных работ, вошли в лекции и лабораторные работы по дисциплинам «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», «Материалы СВС и их применение», «Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», а также для выполнения курсовых проектов и дипломных выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров.

Декан факультета машиностроения, металлургии
и транспорта СамГТУ, профессор _____ К.В. Никитин

Зав. кафедрой «Металловедение,
порошковая металлургия, наноматериалы»,
профессор _____ А.П. Амосов

Приложение П.104

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета, д.т.н.
_____ М. В. Ненашев
«15» 04 2017 года

А К Т

использования материалов диссертационной работы
КОНДРАТЬЕВОЙ Людмилы Александровны

Настоящим актом подтверждается, что в 2014-2017 годах на участке опытного производства Инженерного центра СВС учебно-производственной базы «Петра-Дубрава» была проведена наработка опытных партий микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN без побочных фаз из смесей «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$», «$KBF_4+9Si+3NaN_3$», «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» и «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$» и композиций Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, содержащих в своем составе побочные продукты – Na_3AlF_6 и Si, из смесей «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$», «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» и «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$». Все системы были разработаны и исследованы в диссертационной работе Кондратьевой Людмилы Александровны на тему «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN с применением азида натрия и галоидных солей».

Использование системы «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-TiN, состоящий из равноосных частиц нитрида титана TiN (28 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (11 %) с поперечным размером 100-120 нм и столбчатых кристаллов β-Si_3N_4 (61 %) с поперечным размером 200-300 нм.

Использование системы «$3AlF_3+3Si+9NaN_3$ в процессе СВС позволяет получить наноструктурный композитный порошок Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (35 %) с размером 100-120 нм, волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (33 %) с поперечным размером 130-170 нм и побочных продуктов Na_3AlF_6 (14 %) и Si (18 %) с размером равноосных частиц 100-120 нм.

Использование системы «$KBF_4+9Si+3NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить микронный композитный порошок Si_3N_4-BN, состоящий из волокон нитрида кремния α-Si_3N_4 (20 %) с поперечным размером 200-300 нм, волокон нитрида кремния β-Si_3N_4 (76 %) с поперечным размером 400-500 нм и нитрида бора BN (4 %) с размером равноосных частиц 250-300 нм.

Использование системы «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить наноструктурный композитный порошок AlN-BN-Na_3AlF_6, со-

стоящий из пластинчатых частиц нитрида алюминия AlN (85 %) с поперечным размером 70-100 нм, равноосных частиц нитрида бора BN (6 %) с размером 70-100 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (9 %) с размером равноосных частиц 70-100 нм.

Использование системы «$Al+3(NH_4)_2TiF_6+18NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить наноструктурный композитный порошок $AlN-TiN-Na_3AlF_6$, состоящий из равноосных частиц нитрида алюминия AlN (36 %) с размером 100-150 нм, равноосных частиц нитрида титана TiN (45 %) с размером 200-250 нм и побочного продукта Na_3AlF_6 (19 %) с размером равноосных частиц 200-250 нм.

Использование системы «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить микронный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN с размером 150-200 нм и сферических частиц BN с размером 250-300 нм. А использование системы «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$» в процессе СВС позволяет получить наноструктурный композитный порошок BN-TiN, состоящий из равноосных частиц TiN и BN с размером 170-200 нм.

В процессе исследований были даны рекомендации по технологическому процессу получения микро- и наноразмерных порошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, Si_3N_4-BN, BN-TiN, Si_3N_4-AlN-Na_3AlF_6-Si, AlN-BN-Na_3AlF_6, AlN-TiN-Na_3AlF_6, синтезированных с использованием прекурсоров – галоидных солей азотируемых элементов: Na_2TiF_6, $(NH_4)_2TiF_6$, KBF_4, $NaBF_4$, NH_4BF_4, Na_3AlF_6, AlF_3, Na_2SiF_6 и $(NH_4)_2SiF_6$.

Заведующий
учебно-производственной базой
«Петра-Дубрава», д.т.н., процессор А. Р. Самборук

Директор ИЦ СВС СамГТУ,
д.ф.-м.н., профессор А. П. Амосов

Научный консультант,
д.т.н., профессор Г. В. Бичуров

Приложение П.105

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета, д.т.н.
_____ М. В. Ненашев
«__» _____ 201_7_ года

А К Т

использования материалов диссертационной работы
КОНДРАТЬЕВОЙ Людмилы Александровны

Настоящим актом подтверждаем, что с 2014 по 2016 гг. проводилась работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» (код 1583) по проекту «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме горения».

Работа состояла из трех этапов:

1. Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошка TiN-BN в режиме горения (2014 г.).
2. Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошка AlN-BN в режиме горения (2015 г.).
3. Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошка Si_3N_4-TiN в режиме горения (2016 г.).

В процессе работы было осуществлено:

1. Разработка азидной технологии СВС перспективных тугоплавких порошков нитридных композиций.
2. Исследование закономерностей и условий синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, TiN-BN, AlN-BN-Na_3AlF_6 по азидной технологии СВС.
3. Отработка оптимальных технологических режимов получения композиционных порошков Si_3N_4-TiN, TiN-BN, AlN-BN-Na_3AlF_6 по азидной технологии СВС.
4. Анализ получаемых продуктов (РФА, размер и морфология частиц) и корректировка технологических режимов.
5. Наработка опытных партий целевых продуктов синтеза марки СВС-Аз.

На основании результатов проведенной серии экспериментов были установлены следующие оптимальные технологические условия синтеза нитридных композиций в режиме СВС-Аз: давление азота в реакторе - 4 МПа; соотношение компонентов в системе - стехиометрическое; плотность исходной шихты - 0,40 (насыпная).

Наработка опытных партий порошков нитридных композиции Si_3N_4-TiN, BN-TiN, AlN-BN-Na_3AlF_6, марки СВС-Аз, из систем содержащих галоидные соли - Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, K_2SiF_6, AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, проводилась в лабораторном реакторе постоянного давления объемом 4,5 литра в лаборатории азидной технологии СВС ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Результаты анализов опытных партий показали, что рациональной системой для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN является система «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$». В результате ее синтеза образуется наноструктурный композитный порошок, состоящий из α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и TiN, причем β-Si_3N_4 > TiN > α-Si_3N_4. Средний размер частиц нитридной композиции Si_3N_4-TiN - 150-250 нм

Рациональной системой для получения нитридной композиции AlN-BN является система «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$». В результате ее синтеза образуется наноструктурный композитный порошок, состоящий из AlN, BN и Na_3AlF_6, причем AlN > Na_3AlF_6 > BN. Средний размер частиц нитридной композиции AlN-BN-Na_3AlF_6 - 70-100 нм.

Рациональными системами для получения нитридной композиции BN-TiN являются системы «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» и «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$». В результате синтеза системы «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$» образуется микронный композитный порошок, состоящий из BN и TiN, причем TiN > BN. Средний размер частиц нитридной композиции BN-TiN - 200-250 нм. В результате синтеза системы «$NH_4BF_4+3Na_2TiF_6+16NaN_3$» образуется наноструктурный композитный порошок, состоящий из BN и TiN, причем TiN > BN. Средний размер частиц нитридной композиции BN-TiN - 170-200 нм.

Проведенные исследования обладают актуальностью, научной и практической значимостью, которая заключается в том, что до сих пор не исследована возможность получения микро- и нанопорошков нитридных композиций Si_3N_4-TiN, TiN-BN, AlN-BN по технологии СВС-Аз.

Проект соответствует целям, стратегическим задачам и приоритетным направлениям Программы развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий и наноматериалов до 2015 года: развитие высокотехнологичных секторов экономики на базе широкого внедрения нанотехнологий и наноматериалов, обеспечивающее повышение конкурентоспособности и расширение присутствия России на мировом рынке наукоемкой высокотехнологичной продукции.

Руководитель проекта,
директор ИЦ СВС СамГТУ,
д.ф.-м.н., профессор А.П. Амосов

Научный консультант,
д.т.н., профессор Г.В. Бичуров

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-
проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета, д.т.н.
М.В.Ненашев
12 2017 года

А К Т
использования материалов
докторской диссертационной работы
КОНДРАТЬЕВОЙ Людмилы Александровны

Настоящим актом подтверждаю, что с 2011 по 2014 гг. проводилась работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» (код 1583) по проекту «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме горения».

Работа заключалась в исследовании закономерностей и условий образования микро- и нанопорошка нитридных композиций TiN-BN, AlN-BN, Si_3N_4-TiN в режиме горения.

В процессе работы было осуществлено:

1. Разработка азидной технологии СВС перспективных тугоплавких порошков нитридных композиций.
2. Исследование закономерностей и условий синтеза нитридных композиций Si_3N_4-TiN, TiN-BN, AlN-BN-Na_3AlF_6 по азидной технологии СВС.
3. Отработка оптимальных технологических режимов получения композиционных порошков Si_3N_4-TiN, TiN-BN, AlN-BN-Na_3AlF_6 по азидной технологии СВС.
4. Анализ получаемых продуктов (РФА, размер и морфология частиц) и корректировка технологических режимов.
5. Наработка опытных партий целевых продуктов синтеза марки СВС-Аз.

Наработка опытных партий порошков нитридных композиции Si_3N_4-TiN, BN-TiN, AlN-BN-Na_3AlF_6, марки СВС-Аз, из систем содержащих галоидные соли - Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, K_2SiF_6, AlF_3, Na_3AlF_6, KBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$, $(NH_4)_2TiF_6$, Na_2TiF_6, проводилась в лабораторном реакторе постоянного дав-

ления объемом 4,5 литра в лаборатории азидной технологии СВС ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Результаты анализов опытных партий показали, что рациональной системой для получения нитридной композиции Si_3N_4-TiN является система «$9Si+(NH_4)_2TiF_6+6NaN_3$». В результате ее синтеза образуется наноструктурный композитный порошок, состоящий из α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и TiN, причем β-Si_3N_4 > TiN > α-Si_3N_4. Средний размер частиц нитридной композиции Si_3N_4-TiN - 150-250 нм. Рациональной системой для получения нитридной композиции AlN-BN является система «$3Al+NH_4BF_4+4NaN_3$». В результате ее синтеза образуется наноструктурный композитный порошок, состоящий из AlN, BN и Na_3AlF_6, причем AlN > Na_3AlF_6 > BN. Средний размер частиц нитридной композиции AlN-BN-Na_3AlF_6 - 70-100 нм. Рациональной системой для получения нитридной композиции BN-TiN является система «$KBF_4+3(NH_4)_2TiF_6+21NaN_3$». В результате ее синтеза образуется микронный композитный порошок, состоящий из BN и TiN, причем TiN > BN. Средний размер частиц нитридной композиции BN-TiN - 200-250 нм.

Полученные порошки марки СВС-Аз были использованы в качестве катализаторов деоксигенации возобновляемого органического сырья с целью получения моторных топлив.

Результаты можно считать положительными.

Зав.кафедрой ХТПНГ,
д.х.н., профессор _____ А.А. Пимерзин