

УДК 666.775-798.2

ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN И Si_3N_4 -AlN В РЕЖИМЕ СВС-АЗ**Л.А. Кондратьева, Г.В. Бичуров**Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Представлены результаты получения оптимальных систем для синтеза нитридных композиций «нитрид кремния – нитрид титана», «нитрид кремния – нитрид бора», «нитрид кремния – нитрид алюминия». Конечный продукт представляет собой наноструктурированный порошок, состоящий из смеси Si_3N_4 и TiN в случае получения нитридной композиции «нитрид кремния – нитрид титана»; Si_3N_4 и BN в случае получения нитридной композиции «нитрид кремния – нитрид бора». Чистую, без побочных примесей, нитридную композицию Si_3N_4 -AlN получить не удалось. В работе также рассмотрена химическая стадийность образования нитридных композиций Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN и Si_3N_4 -AlN в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азид натрия и галоидных солей. Установлено, что для получения целевых нитридов из исходных продуктов (кремния, азид натрия и галогенида титана (алюминия, бора)) в процессе горения должны пройти не только реакции азотирования элементного кремния и атомарного титана (алюминия или бора), но и реакции разложения, диссоциации, металлотермии и т. п.

Ключевые слова: химическая стадийность, нитриды, кремний, алюминий, бор, титан, азид натрия, галогенид.

В настоящее время для получения нитридных наноструктурированных композиций перспективно использовать ресурсосберегающую азидную технологию СВС (СВС-Аз). Технология СВС-Аз основана на использовании азид натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей различного состава [1, 2]. 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.

В процессе исследования химической стадийности получения конечного продукта в режиме СВС-Аз применялся метод закалки. Метод закалки в технологии СВС основан на резком сбросе давления азота в реакторе с 4 МПа до 0,1–0,2 МПа в процессе синтеза с последующей остановкой фронта горения и анализом промежуточных продуктов реакции в образовавшемся слое [3, 4].

Экспериментальные результаты синтеза нитридных композиций Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN и Si_3N_4 -AlN по технологии СВС-Аз представлены в таблице [5]. Из таблицы видно, что получить чистую, без побочных примесей (Na_3AlF_6 и Si)

Людмила Александровна Кондратьева (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Георгий Владимирович Бичуров (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

нитридную композицию, состоящую только из Si_3N_4 и AlN , не удается [5].

В ходе проведения исследований по синтезу нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ было обнаружено, что в процессе горения исходных шихт наблюдается один фронт горения. В этом фронте сначала проходит химическая реакция между компонентами окислителя, то есть между азидом натрия NaN_3 и галоидной солью, а затем реакция азотирования [4].

Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в системе $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ была произведена закалка смеси исходных продуктов внутри реактора СВС-Аз. Проведенные исследования установили, что температура горения смеси $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ составляет $1800\text{ }^\circ\text{C}$, скорость горения $0,60\text{ см/с}$ (см. таблицу). При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: TiF_4 , Ti , Si , TiN , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Na_2TiF_6 , NaF , Na , $\text{NH}_3\uparrow$, $\text{HF}\uparrow$, $\text{H}_2\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$.

**Экспериментальные результаты синтеза оптимальных систем
для получения нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$
по технологии СВС-Аз**

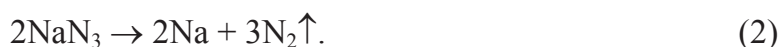
Система	Температура горения, $^\circ\text{C}$	Скорость горения, см/с	Фазовый состав, %	Форма частиц	Размер частиц, нм
$9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$	1800	0,60	$\text{TiN} - 28$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 11$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 61$	Волокнистая, столбчатая, равноосная	200–600, 100–120
$9\text{Si-3NaN}_3\text{-KBF}_4$	1200	0,70	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 20$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 76$, $\text{BN} - 4$	Волокнистая, равноосная	300–400, 250–300
$3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$	1200	1,00	$\text{AlN} - 35$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 33$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 14$, $\text{Si} - 18$	Столбчатая, равноосная	130–170, 100–120

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в системе $9\text{Si-6NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [6].

1. Разложение гексафтортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ начинается при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$:



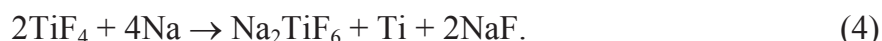
2. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$:



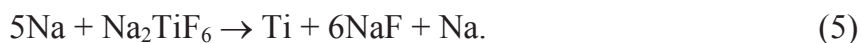
3. Далее идет реакция образования аммиака с выделением тепла ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$):



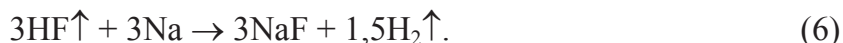
4. Идет реакция взаимодействия тетрафторида титана с натрием ($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$):



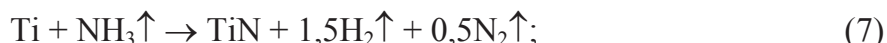
5. Параллельно часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с образовавшимся гексафтортитанатом натрия при температуре разложения Na_2TiF_6 (~600 °C):



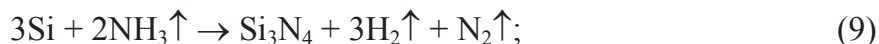
6. Параллельно идет реакция взаимодействия фторводорода с активным натрием с образованием фторида натрия:



7. При достижении температуры горения смеси (~1100 °C) титан реагирует с аммиаком и атомарным азотом с выделением тепла:



8. После этого элементный кремний вступает в реакцию с аммиаком и азотом, образуя нитрид кремния (~1200 °C):



Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли гексафтортитаната натрия состава Na_2TiF_6 , кремния и титана.

Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ в системе $9\text{Si--}3\text{NaN}_3\text{--KBF}_4$ была произведена закалка и установлено, что температура горения данной смеси составляет 1200 °C, скорость горения 0,70 см/с (см. таблицу). При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур 500–600 °C и 900–1000 °C рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Si, BN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, KF, $\text{N}_2\uparrow$.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ в системе $9\text{Si--}3\text{NaN}_3\text{--KBF}_4$.

1. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при ~300 °C:



2. В процессе горения при температуре разложения KBF_4 (~900 °C) происходит реакция металлотермии с выделением тепла:

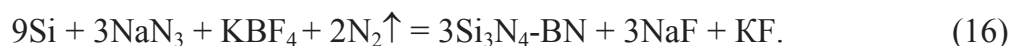


3. Далее элементный кремний и бор вступают в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния и нитрид бора (~1200 °C):





Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза чистого непроазотированного кремния.

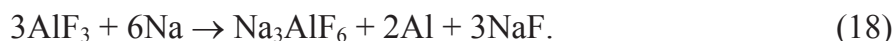
Для установления механизма образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системе $3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$ была произведена закалка и установлено, что температура горения данной смеси составляет 1200°C , скорость горения $1,00\text{ см/с}$. При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: Al, Si, AlN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Na_3AlF_6 , AlF_6 , AlF_4 , NaF, Na, $\text{F}\uparrow$, $\text{N}_2\uparrow$.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования нитридной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системе $3\text{Si-9NaN}_3\text{-3AlF}_3$:

1. Разложение азиды натрия NaN_3 происходит при $\sim 300^\circ\text{C}$:



2. Повышение температуры приводит во взаимодействие фторид алюминия с натрием, образовавшимся при разложении азиды натрия:



3. Алюминий, образовавшийся по реакции (18), реагирует с аммиаком и атомарным азотом ($\sim 800^\circ\text{C}$) с выделением тепла:



4. При температуре 1000°C часть гексафторалюмината натрия диссоциирует с поглощением тепла:



5. Следом фторид алюминия при температуре $> 1000^\circ\text{C}$ начинает разлагаться:



6. Параллельно идут реакции разложения:



7. Фтор реагирует с натрием до образования фторида натрия с большим выделением тепла:



8. Алюминий, образовавшийся по реакциям (27) и (28), реагирует с атомарным азотом:



9. Часть оставшегося гексафторалюмината натрия вступает в реакцию восстановления с натрием при температуре разложения Na_3AlF_6 (~ 1200 °C) с образованием алюминия и дальнейшим его азотированием по реакциям (19) и (25):



10. После этого элементный кремний вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид кремния (~ 1200 °C):



Суммарная реакция получения композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ имеет вид



Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза галоидной соли гексафторалюмината натрия состава Na_3AlF_6 и кремния.

В исследуемых системах «кремний – азид натрия – гексафтортитанат аммония», «кремний – азид натрия – тетрафторборат калия» и «кремний – азид натрия – фторид алюминия» образование нитрида титана, нитрида бора, нитрида алюминия становится возможным и при более низких температурах по сравнению с другими методами получения благодаря образованию активного титана, бора, алюминия по уравнениям химических реакций (4), (5), (13), (18), (22), (23) и их азотированию аммиаком и атомарным азотом по уравнениям (7), (8), (15), (19), (25). Все представленные химические реакции являются полуколичественной оценкой химической стадийности образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ в системах СВС-Аз и рассматриваются как наиболее вероятные.

В работе была построена химическая стадийность получения нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ из оптимальных систем. В процессе горения была произведена остановка фронта горения методом закалки, которая позволила установить, что перед получением конечного целевого продукта – нитридной композиции в смеси исходных компонентов в процессе горения проходит большое количество реакций по получению и разложению промежуточных продуктов синтеза. Получить конечный продукт, состоящий только из нитридов, без побочных продуктов удалось при синтезе нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$. Получить нитридную композицию, состоящую только из Si_3N_4 и AlN , не удалось, так как в конечном продукте присутствует незначительное количество побочных продуктов – Na_3AlF_6 и Si .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
2. Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей: Автореферат дис. ... докт. техн. наук. – Самара: СамГТУ, 2003. – 42 с.
3. Шиганова Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридов титана, хрома, молибдена и вольфрама с применением азидов натрия и галогенидов: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: СамГТУ, 2010. – 218 с.
4. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

5. Керсон И.А., Кондратьева Л.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П. Обзор оптимальных систем для синтеза нитридных композитов на основе TiN, AlN, BN и Si₃N₄ в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования». – 2016. – № 8. – Т. 3. – С. 6–8.
6. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридной композиции Si₃N₄-TiN в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования». – 2016. – № 8. – Т. 3. – С. 76–77.

Статья поступила в редакцию 28 августа 2016 г.

CHEMICAL STAGES FORMATION COMPOSITIONS NITRIDE Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-BN AND Si₃N₄-ALN IN THE MODE OF SHS-AZ

L.A. Kondratieva, G.V. Bichurov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The paper presents the synthesis results of optimal systems for the synthesis of nitride composition «silicon nitride - titanium nitride», «silicon nitride – boron nitride», «silicon nitride - aluminum nitride». The end product is a nanostructured powder consisting of a mixture Si₃N₄ and TiN, in the case of obtaining nitride composition is «silicon nitride - titanium nitride», and Si₃N₄ and BN and, in the case of obtaining nitride composition «silicon nitride - boron nitride». Clean, without foreign impurities, nitride composition Si₃N₄-AlN could not be obtained. Chemical stages of formation of nitride of the composition Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-BN and Si₃N₄-AlN in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using sodium azide are considered. It is established that to obtain the target nitrides of the starting materials (silica, sodium azide and halides of titanium (aluminum, boron)) in the combustion process must pass not only the nitriding reaction of elemental silicon and atomic titanium (aluminum or boron), but the decomposition, dissociation, metal-thermy etc.

Keywords: *chemical stages, nitrides, silicon, aluminum, boron, titanium, sodium azide, halide.*