

УДК 666.775-798.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОПОРОШКА НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ  $Si_3N_4-TiN$  В СИСТЕМЕ «ГАЛОГЕНИД КРЕМНИЯ – АЗИД НАТРИЯ – ГАЛОГЕНИД ТИТАНА» ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС\***

**Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон, Г.В. Бичуров, А.П. Амосов**

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

*Рассмотрена возможность получения нитридной композиции  $Si_3N_4-TiN$  из азидных систем  $Na_2SiF_6-NaN_3-Na_2TiF_6$ ,  $(NH_4)_2SiF_6-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6$ ,  $Na_2SiF_6-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6$ ,  $(NH_4)_2SiF_6-NaN_3-Na_2TiF_6$  с разным соотношением компонентов в исходной шихте по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что полученный конечный продукт представляет собой тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок сферической и равноосной формы со средним размером частиц 150–250 нм. Конечный продукт состоит не только из  $Si_3N_4$ ,  $TiN$  и  $Ti_2N$ , в его составе присутствуют побочные продукты: кремний, титан, силицид титана  $TiSi_2$  и галоидная соль – гексафтортитанат натрия  $Na_2TiF_6$ . Наличие побочных продуктов связано с тем, что температуры горения исследуемых систем недостаточны для прохождения необходимых химических реакций азотирования и получения нитридной композиции  $Si_3N_4-TiN$  без примесей.*

**Ключевые слова:** нитрид кремния, нитрид титана, нитридная композиция, азид натрия, галогенид, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок.

В настоящее время уделяется большое внимание технологиям получения нитридов и композиций на их основе. Их номенклатура все больше расширяется при применении их для изготовления изделий, обладающих высокой термостойкостью, твердостью, износостойкостью, эрозионной стойкостью, стойкостью в агрессивных средах, стабильностью физических свойств в широких температурных диапазонах. Традиционные технологии получения (печной способ и плазмохимический синтез) порошков нитридов связаны с большим энергопотреблением, длительностью синтеза, использованием сложного крупногабарит-

---

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» на выполнение НИР (код 1583).

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

Ирина Александровна Керсон, ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

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

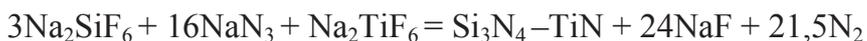
Александр Петрович Амосов (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

ного оборудования и не всегда обеспечивают требуемые характеристики продукции.

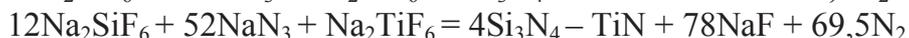
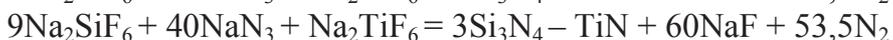
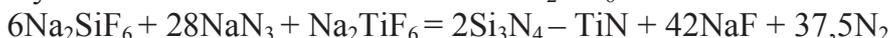
Открытый в 1967 г. российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, в том числе нитридов, позволил устранить основные недостатки традиционных технологий. В режиме классического СВС нитриды получают прямым синтезом по реакции «Элемент + азот (газ)». При горении элемента в газообразном азоте в зоне горения достигаются высокие температуры, что приводит к спеканию или расплавлению порошка элемента, а иногда и к диссоциации самого нитрида из-за высоких температур [1, 2]. Кроме этого имеют место фильтрационные затруднения, связанные с подводом внешнего азота в центр образца и препятствующие полному протеканию реакции. В результате конечный продукт может содержать в своем составе свободный непроазотированный исходный элемент, являющийся нежелательной примесью (например Ti, Si) [1, 3]. Для решения задачи получения микро- и нанопорошков нитридов перспективно использование одной из разновидностей СВС – азидной технологии СВС (СВС-Аз). Суть азидной технологии СВС состоит в том, что если в процессах СВС использовать не газообразный азот, а твердые азотсодержащие соединения (галогениды), то появляется возможность твердофазного смешивания горючего (азотируемого элемента) и окислителя (азида) до синтеза [3, 4]. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза и исчезают фильтрационные затруднения, а это говорит о том, что качество фазового и гранулометрического состава конечного продукта повышается. В конечном продукте отсутствуют побочные нежелательные примеси в виде исходных непроазотированных элементов или промежуточных продуктов реакции [5].

*Материалы и методики.* В качестве исходного сырья для проведения исследований по синтезу  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  использовались: порошок гексафтортитаната аммония, представляющий собой соль в виде кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  белого цвета ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  не менее 99,0 мас. %), порошок гексафтортитаната натрия, представляющий собой соль в виде кристаллов  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  белого цвета ( $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  не менее 98,0 мас. %), порошок гексафторсиликата аммония, представляющий собой соль в виде кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  белого цвета ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  не менее 99,1 мас. %), порошок гексафторсиликата калия, представляющий собой соль в виде бесцветных кристаллов  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$  не менее 98,43 мас. %), порошок гексафторсиликата натрия, представляющий собой соль в виде кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  белого цвета ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  не менее 99,1 мас. %) [5]. Стехиометрические уравнения химических реакций получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  в режиме СВС-Аз в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте выглядят следующим образом:

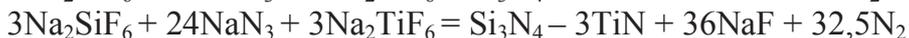
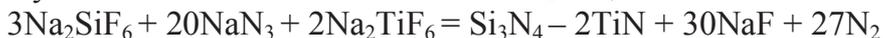
1.

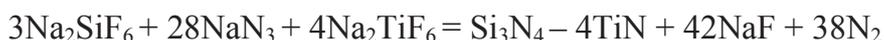


– увеличение в смеси компонента  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

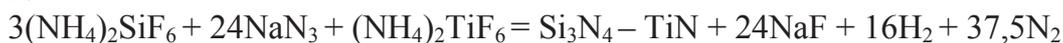


– увеличение в смеси компонента  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ :

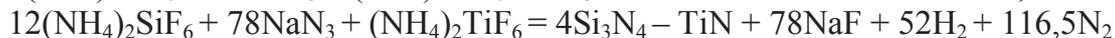
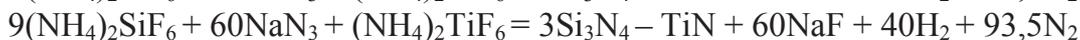
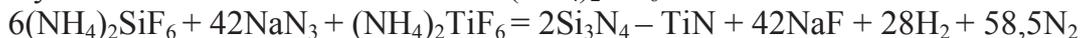




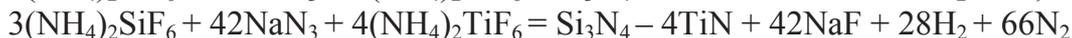
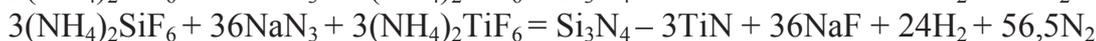
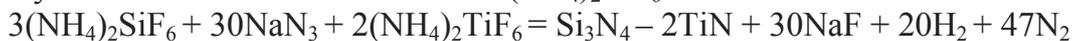
2.



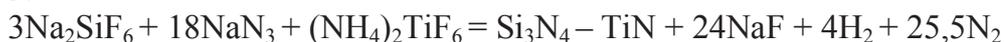
– увеличение в смеси компонента  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ :



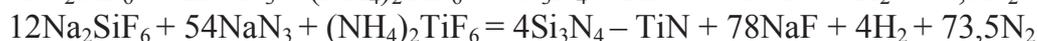
– увеличение в смеси компонента  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ :



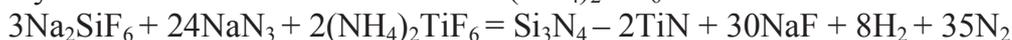
3.



– увеличение в смеси компонента  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :



– увеличение в смеси компонента  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ :



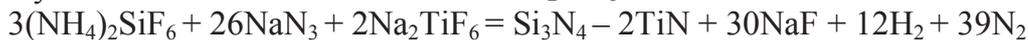
4.



– увеличение в смеси компонента  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ :



– увеличение в смеси компонента  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ :

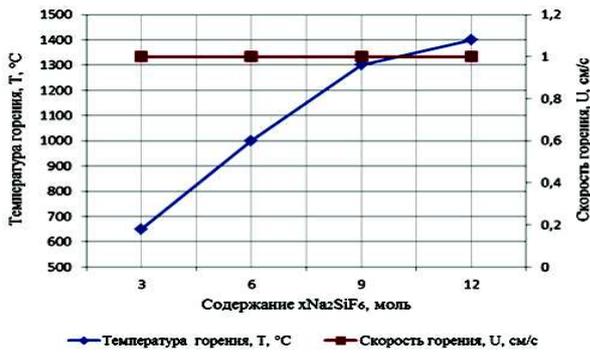


Синтез нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз. Технологические характеристики процесса СВС-Аз: давление азота в реакторе  $P = 4$  МПа, плотность исходной шихты – насыпная ( $\delta = 0,34$ ), диаметр образца  $D = 30$  мм [4]. Рентгенофазовый анализ и исследование морфологии и размера конечного продукта проводились на специализированном оборудовании – дифрактометре ARL X'trA и растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A.

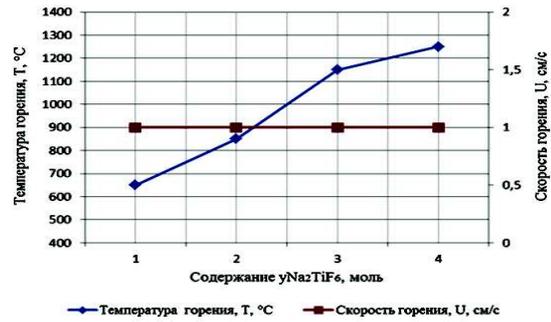
## Результаты

Результаты по синтезу нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  в зависимости от соотношения компонентов в исходной шихте представлены на рис. 1.

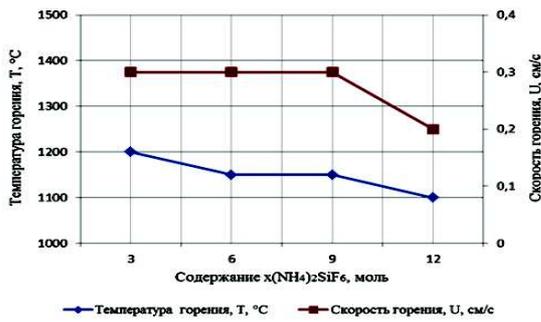
Из представленных на рис. 1, а и 1, б зависимостей видно, что с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 12 моль) в смеси  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  температура горения возрастает с 650 до 1400 °С и при увеличении содержания  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 4 моль) в смеси  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  температура горения возрастает с 650 до 1250 °С.



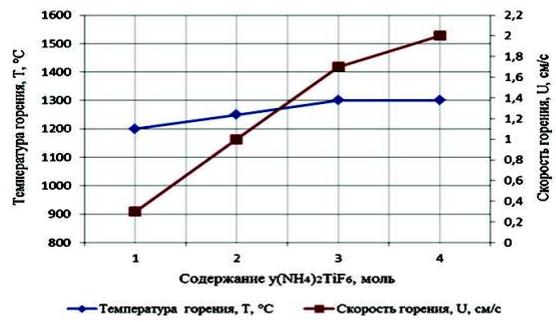
а



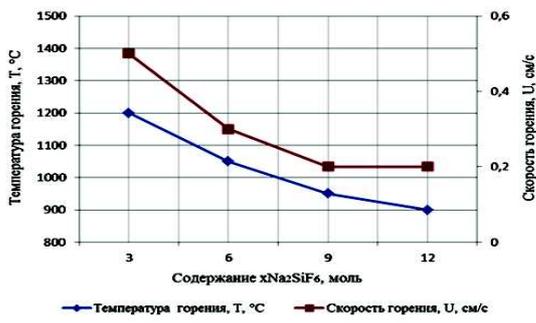
б



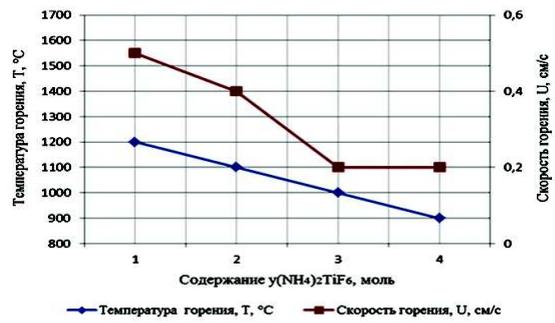
в



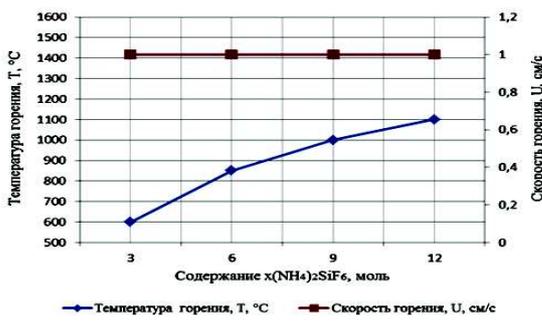
г



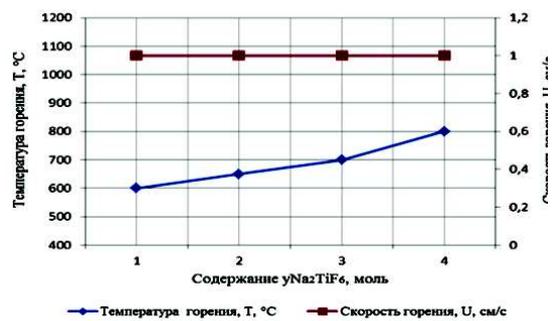
д



е



ж



з

Рис. 1. Зависимость температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах:

- а –  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--Na}_2\text{TiF}_6$ ; б –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ;  
 в –  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ; г –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ;  
 д –  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ; е –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ;  
 ж –  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--Na}_2\text{TiF}_6$ ; з –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$

Скорость горения постоянна – 1,0 см/с, кислотно-щелочной баланс промывной воды (рН) постоянен и равен 8. Из представленных на рис. 1, *в* зависимостей видно, что с увеличением содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 12 моль) в смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  скорость и температура горения снижаются с 1200 до 1100 °С и с 0,3 до 0,2 см/с (начиная с 3 до 4 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) соответственно, рН постоянен и равен 8. Снижение температуры и скорости горения происходит за счет разложения галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и выделения газообразных продуктов  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  в ходе реакции, которые, проходя между частицами, не позволяют им спекаться.

Из представленных на рис. 1, *д* и 1, *е* зависимостей видно, что с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 12 моль) или  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 4 моль) в смеси  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  скорость и температура горения снижаются с 1200 до 900 °С и с 0,5 до 0,2 см/с соответственно, кислотно-щелочной баланс промывной воды рН = 6–7. Из представленных на рис. 1, *ж* и 1, *з* зависимостей видно, что с увеличением содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 12 моль) в смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  температура горения возрастает с 600 до 1100 °С и при увеличении содержания  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 4 моль) в смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  температура горения возрастает с 600 до 800 °С. Скорость горения постоянна и равна 1,0 см/с, рН промывной воды также постоянен и равен 8. Из представленных на рис. 1, *з* зависимостей видно, что с увеличением содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 4 моль) в смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  скорость и температура горения растут с 1200 до 1300 °С и с 0,3 до 2,0 см/с соответственно, рН постоянен и равен 8.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем представлены в таблице. Результаты рентгенофазового анализа системы № 1 говорят о том, что с увеличением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество  $\text{TiN}$  (с 33 до 23 %) и  $\text{TiSi}_2$  (с 30 до 11 %) и увеличивается количество элементного  $\text{Si}$  (с 37 до 66 %).  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (650–1200 °С) недостаточны для образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а при температурах 1300–1400 °С образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газофикации продуктов в зоне реакции. С увеличением  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  количество  $\text{TiN}$  (с 33 до 36 %) и  $\text{TiSi}_2$  (с 30 до 32 %) практически не изменяется, уменьшается количество кремния (с 37 до 20 %) и образуется нитрид титана  $\text{Ti}_2\text{N}$  (12 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (650–1250 °С) недостаточны для образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Результаты рентгенофазового анализа системы № 2 говорят о том, что с увеличением  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в исходной шихте  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество  $\text{TiN}$  (с 71 до 47 %) и увеличивается количество элементного кремния (с 29 до 53 %). А с увеличением  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  в исходной шихте  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество элементного кремния (с 29 до 20 %) и увеличивается количество  $\text{TiN}$  (с 71 до 80 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (1200–1300 °С) недостаточны для образования нитрида кремния.

Результаты рентгенофазового анализа системы № 3 говорят о том, что с увеличением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество  $\text{TiN}$  (с 48 до 26 %) и увеличивается количество нитрида титана  $\text{Ti}_2\text{N}$  (с 20 до 26 %), элементного кремния (с 32 до 43 %). А с увеличением  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество кремния (с 32 до 23 %) и нитрида титана  $\text{Ti}_2\text{N}$  (с 26 до 0 %), но увеличивается количество  $\text{TiN}$  (с 48 до 77 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (900–1200 °С) недостаточны для образования нитрида кремния, а также повышение температуры синтеза ведет к переходу фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$  в фазу  $\text{TiN}$ . Образование  $\text{TiN}$  при температурах 900–1200 °С, ниже температур, при которых проводят синтез нитрида титана азотированием в печах, связано с тем, что при разложении галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (~ 150 °С) образуется активный титан без оксидной пленки.

Результаты рентгенофазового анализа системы № 4 говорят о том, что с увеличением  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в исходной шихте  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  уменьшается количество  $\text{TiN}$  (с 44 до 25 %), элементного кремния (с 42 до 7 %), образуется небольшое количество  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (от 0 до 7 %) и увеличивается количество элементного титана (с 14 до 29 %) и побочного продукта – галоидной соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (с 0 до 22 %). Это связано с тем, что температуры горения (600–1100 °С) недостаточны для образования нитрида титана и нитрида кремния, однако в конечном продукте присутствуют фазы  $\text{TiN}$  и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Образование этих фаз происходит за счет протекания химических реакций взаимодействия  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$  с  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$  на атомарном уровне. С увеличением  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  в исходной шихте  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$  увеличивается количество  $\text{TiN}$  (с 44 до 80 %), но уменьшается количество элементного  $\text{Si}$  (с 42 до 10 %) и  $\text{Ti}$  (с 14 до 10 %). Нитрид кремния в конечном продукте отсутствует, так как температуры горения (600–800 °С) недостаточны для образования нитрида кремния, а также нитрида титана, однако в конечном продукте присутствует  $\text{TiN}$ , который образуется из атомарного титана, образовавшегося при разложении в зоне горения исходного компонента – галоидной соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (~ 600 °С).

### Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения систем СВС-Аз

Количество галоидных солей (x и y) в системе, моль	Рентгенофазовый анализ, %
Система № 1 $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-yNa}_2\text{TiF}_6$	
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 33; \text{TiSi}_2 = 30; \text{Si} = 37; \text{Ti}_2\text{N} = 0$
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 23; \text{TiSi}_2 = 11; \text{Si} = 66; \text{Ti}_2\text{N} = 0$
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 36; \text{TiSi}_2 = 32; \text{Si} = 20; \text{Ti}_2\text{N} = 12$
Система № 2 $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-y}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 71; \text{Si} = 29$
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 47; \text{Si} = 53$
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 80; \text{Si} = 20$
Система № 3 $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-y}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 60; \text{Si} = 40$
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 53; \text{Si} = 47$
$x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3, y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 77; \text{Si} = 23$
Система № 4 $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-yNa}_2\text{TiF}_6$	
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 44; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0; \text{Si} = 42; \text{Ti} = 14; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0$
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$	$\text{TiN} = 25; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 7; \text{Si} = 7; \text{Ti} = 39; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 22$
$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3, y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$	$\text{TiN} = 80; \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0; \text{Si} = 10; \text{Ti} = 10; \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0$

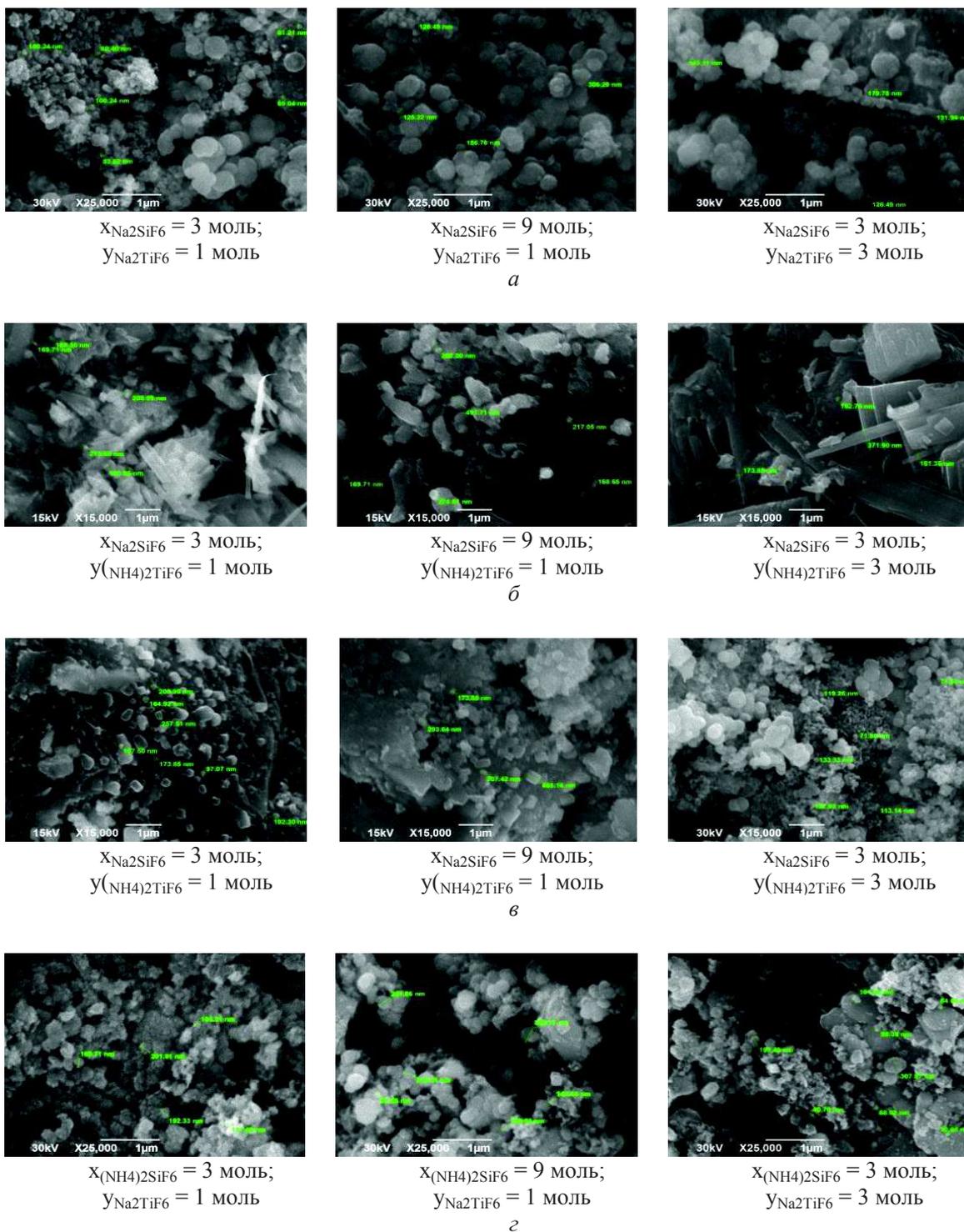


Рис. 2. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах:  
*a* –  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ; *б* –  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ;  
*в* –  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ; *з* –  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$

Морфология частиц конечного продукта при различном соотношении компонентов представлена на рис. 2. Из рис. 2, *a* видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$  при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$  моль, имеет сферическую равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 200–300 нм, а средний размер равноосных частиц – 80–100 нм. На рис. 2, *a* при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$  моль конечный

продукт имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 200–250 нм. На рис. 2, а при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$  моль конечный продукт имеет сферическую форму и средний размер частиц составляет 150–200 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрорекристаллический).

Из рис. 2, б видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$  моль, имеет игольчатую осколочную форму и средний размер частиц (диаметр частиц и игл) составляет 180–200 нм. На рис. 2, б при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$  моль конечный продукт имеет осколочную форму и средний размер частиц составляет 200–250 нм. На рис. 2, б при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$  моль конечный продукт имеет пластинчатую форму и средний размер частиц (толщина) составляет 200–300 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрорекристаллический).

Из рис. 2, в видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$  моль, имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 150–200 нм. На рис. 2, в при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 9$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$  моль конечный продукт имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 250–300 нм. На рис. 2, в при  $x_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$  моль конечный продукт имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 80–130 нм, а также сферическую форму со средним размером частиц 300–500 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрорекристаллический).

Из рис. 2, г видно, что форма частиц конечного продукта, синтезированного в системе  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$  при  $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$  моль, имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 190–230 нм.

На рис. 2, г при  $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 9$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$  моль конечный продукт имеет равноосную форму и средний размер частиц составляет 200–300 нм. На рис. 2, г при  $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} = 3$  моль и  $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$  моль конечный продукт имеет равноосную осколочную форму и средний размер частиц составляет 100–150 нм.

Таким образом, полученный композиционный порошок можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрорекристаллический).

### Заключение

Было исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системе «галогенид кремния – азид натрия – галогенид титана» на скорость и температуру горения, кислотно-щелочной баланс промывной воды, фазовый и гранулометрический состав конечного продукта. Установлено, что полученный из систем  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ,  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $x\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $x(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{--NaN}_3\text{--}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$  при  $x$  от 3 до 12 моль и/или  $y$  от 1 до 4 моль конечный продукт представляет собой тонкодисперсный (субмикрорекристаллический) порошок сферической и равноосной формы. Чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствуют побочные непроазотированные продукты Ti, Si и промежуточные продукты реакций  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ . Наличие побочных продуктов связано с тем, что температуры горения исследуе-

мых систем недостаточны для прохождения необходимых химических реакций азотирования и получения чистой нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 568 с.
2. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верецагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
3. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
4. Bichurov G. The Use of Halides in SHS Azide Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9, No. 2. P. 247–268.
5. Бичуров Г.В., Шуганова Л.А., Тутова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2016 г.

### STUDY THE POSSIBILITY OF OBTAINING MICRO- AND NANOPOWDER NITRIDE COMPOSITION $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ IN SILICON HALIDE – SODIUM AZIDE – TITANIUM HALIDE SYSTEM BY SHS AZIDE TECHNOLOGY

*L.A. Kondratieva, I.A. Kerson, G.V. Bichurov, A.P. Amosov*

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

*The possibility of obtaining a nitride of the composition  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  of assigny systems  $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$  with different ratio of components in the starting material by technology of self-propagating high-temperature synthesis. It is established that the final product obtained is a fine (submicrocrystalline) powder of spherical and equiaxed shape with average particle size of 150–250 nm. The final product consists not only of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN and  $\text{Ti}_2\text{N}$ , but it includes by-products: silicon, titanium, titanium silicide  $\text{TiSi}_2$  and halide salt – hexaferrite sodium  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ . The presence of side products is due to the fact that the combustion temperature of the systems studied are not sufficient to undergo the necessary chemical reactions nitriding and obtain the nitride of the composition  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  without impurities.*

**Keywords:** *silicon nitride, titanium nitride, nitride composition, sodium azide, halide, self-propagating high-temperature synthesis, fine (submicrocrystalline) powder.*

---

*Lydmila A. Kondratieva (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*

*Irina A. Kerson, Assistant.*

*Georgy V. Bichurov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*

*Alexander P. Amosov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*