

## Металлургия и материаловедение

УДК 666.775-798.2

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ ALN-TiN ИЗ СИСТЕМ «ГАЛОГЕНИДЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ» ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

*Л.А. Кондратьева*

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

*Представлены результаты исследований по получению порошковой нитридной композиции AlN-TiN из систем « $xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$ » (с различным соотношением  $x$ ,  $y$  и  $z$ ) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азиды натрия и прекурсоров, галоидных солей азотируемых элементов. Конечный продукт, синтезированный из всех исследованных систем, представлял собой однородную смесь из трех фаз: нитрид алюминия, нитрид титана и гексафторалюминат натрия. Гексафторалюминат натрия  $Na_3AlF_6$  являлся побочным продуктом синтеза, от которого не удалось избавиться водной отмывкой конечного продукта. В ходе исследований было установлено, что наилучшей по выходным данным (фазовый и количественный состав, морфология продукта) является синтезированная из системы « $AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3$ » тонкодисперсная (субмикрористаллическая) порошковая нитридная композиция AlN (6%)-TiN (82%)- $Na_3AlF_6$  (12 %).*

**Ключевые слова:** нитриды, композиция, алюминий, титан, азид натрия, галоидная соль, прекурсор.

Одним из перспективных *in-situ* методов получения порошковой нитридной композиции AlN-TiN является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) под руководством академика Мерзанова А.Г. и профессора Боровинской И.П. и известный также под названием синтеза горением. Достоинства этого метода давно известны. Для синтеза продуктов этим методом практически не требуется подача энергии извне. Он относится к простым и экономичным методам и используется для получения как различных керамических порошков, в том числе композитных, так и сразу спеченных керамических материалов [1, 2]. В Институте структурной макрокинетики и материаловедения РАН (ИСМАН), являющемся 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 не в виде композиции порошков, а в виде компактной керамики при горении в газообразном азоте высокого давления [3]. В режиме классического СВС при горении порошков в газообразном азоте возможно получение компо-

зий, 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 вводить в нее какие-либо инертные тугоплавкие добавки или компоненты целевой композиции. А это будет снижать выход и качество получаемого продукта [4]. А также композитные порошки, полученные *in-situ* методом классического СВС, не являются наноразмерными [5].

С 1970 года в Куйбышевском политехническом институте имени В.В. Куйбышева (КПТИ), ныне Самарском государственном техническом университете (СамГТУ), под руководством профессора Косолапова В.Т. были начаты работы по использованию в процессах СВС в качестве азотирующего реагента не газообразного или жидкого азота, а твердых неорганических азидов. С 1986 года исследование и разработка азидных технологий СВС в СамГТУ проводятся под руководством доктора технических наук, профессора Бичурова Г.В. Процессы СВС с применением неорганических азидов были обозначены как СВС-Аз [6]. 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 является одним из приемов уменьшения размера синтезируемых порошков в СВС [7]. С одной стороны, использование прекурсоров, галоидных солей азотируемых элементов, приводит к удешевлению компонентов исходной шихты, а с другой – азотируемый элемент, образованный из галогенида, является весьма активным, не имеет оксидной пленки.

В статье представлены результаты исследований возможности получения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азиды натрия (СВС-Аз) и галоидных солей, являющимися прекурсорами азотируемых элементов Ti и Al, из систем «галогениды алюминия и титана – азид натрия» микро- и наноразмерной порошковой нитридной композиции AlN-TiN.

Результаты по синтезу порошковой нитридной композиции AlN-TiN в зависимости от соотношения компонентов (той или иной галоидной соли) в исходной шихте «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что с увеличением в системе № 1 количества фторида алюминия  $AlF_3$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1500 °С и с 1,00 до 2,00 см/с соответственно. Кислотно-щелочной баланс промывной воды (рН) постоянен и равен 8. С увеличением в системе № 1 количества гексафтортитаната натрия  $Na_2TiF_6$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения повышаются с 1000 до 1250 °С и с 1,00 до 1,50 см/с соответственно, рН постоянен и равен 8.

С увеличением в системе № 2 количества фторида алюминия  $AlF_3$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения повышаются с 900 до 1100 °С и с 0,40 до 0,50 см/с соответственно, рН постоянен и равен 10. С увеличением количества в системе № 2 гексафтортитаната аммония  $(NH_4)_2TiF_6$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения повышаются с 900 до 1200 °С и с 0,40 до 1,50 см/с соответственно, рН постоянен и равен 10.

С увеличением количества в системе № 3 гексафторалюмината натрия  $Na_3AlF_6$  (от 1 до 3 моль) температура горения снижается с 1100 до 800 °С, скорость горения постоянна – 0,10 см/с, рН повышается с 9 до 10. С увеличением

количества в системе № 3 гексафтортитаната натрия  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения повышаются с 1100 до 1200 °С и с 0,10 до 1,00 см/с соответственно, рН постоянен и равен 9.

Таблица 1

Результаты получения композиции AlN-TiN по технологии CVC-Аз

№	Количество x, y и z, моль	Температура горения T, °С	Скорость горения U, см/с	Кислотно- щелочной баланс, рН	Цвет конечного продукта	РФА
Система № 1 « $x\text{AlF}_3 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »						
1	$x_{\text{AlF}_3} = 1$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 7$	1000	1,00	8	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
2	$x_{\text{AlF}_3} = 3$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 13$	1400	2,00	8	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
3	$x_{\text{AlF}_3} = 1$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$ $z_{\text{NaN}_3} = 15$	1200	1,20	8	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
Система № 2 « $x\text{AlF}_3 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »						
1	$x_{\text{AlF}_3} = 1$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 9$	900	0,40	10	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
2	$x_{\text{AlF}_3} = 3$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 15$	1050	0,45	10	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
3	$x_{\text{AlF}_3} = 1$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$ $z_{\text{NaN}_3} = 21$	1150	1,50	10	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
Система № 3 « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »						
1	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 1$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 7$	1100	0,10	9	темно- серый	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
2	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 3$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 1$ $z_{\text{NaN}_3} = 13$	850	0,10	10	серый	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
3	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 1$ $y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3$ $z_{\text{NaN}_3} = 15$	1150	1,00	9	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Система № 4 « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »						
1	$X_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 1$ $Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ $Z_{\text{NaN}_3} = 9$	1100	1,00	10	темно-серый	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
2	$X_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 3$ $Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 1$ $Z_{\text{NaN}_3} = 15$	1000	0,80	10	серый	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
3	$X_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 1$ $Y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3$ $Z_{\text{NaN}_3} = 21$	1200	1,00	9	черный	AlN, TiN, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

С увеличением количества в системе № 4 гексафторалюмината натрия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (от 1 до 3 моль) температура и скорость горения снижаются с 1100 до 900 °С и с 1,00 до 0,50 см/с соответственно, рН постоянен и равен 10. С увеличением количества в системе № 4 гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) температура горения повышается с 1100 до 1200 °С, скорость горения постоянна – 1,00 см/с, рН снижается с 10 до 9.

Повышенный кислотно-щелочной баланс (выше рН = 6) говорит о том, что в процессе горения остаются частицы натрия, не вступившего в реакцию с фтором, с образованием NaF. Натрий при взаимодействии с водой при водной отмывке конечного синтезированного продукта переходит в соединение  $\text{Na}_2\text{O}$ , тем самым повышая рН промывной воды.

Рентгенофазовый анализ конечного продукта проводился на автоматизированном дифрактометре ARL X'trA-138 с использованием Си-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов  $2\theta$  от 30 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин. Результаты фазового и количественного состава конечных продуктов (по результатам рентгенофазового анализа) сведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты фазового и количественного состава конечных продуктов горения систем СВС-Аз «галогениды алюминия и титана – азид натрия»**

Исходная система	Количество исходных компонентов, г	Состав конечного продукта, %
Система № 1 « $x\text{AlF}_3 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »		
$\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$	$X_{\text{AlF}_3} = 2,54; Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 6,29;$ $Z_{\text{NaN}_3} = 13,81$	AlN = 18; TiN = 64; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 18$
$3\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$	$X_{\text{AlF}_3} = 4,38; Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 3,62;$ $Z_{\text{NaN}_3} = 14,76$	AlN = 15; TiN = 62; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 23$
$\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$	$X_{\text{AlF}_3} = 1,12; Y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 8,35;$ $Z_{\text{NaN}_3} = 13,08$	AlN = 6; TiN = 82; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 12$

Система № 2 « $x\text{AlF}_3 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »		
$\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$	$x_{\text{AlF}_3} = 2,13; y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 5,02;$ $z_{\text{NaN}_3} = 14,88$	$\text{AlN} = 11; \text{TiN} = 68;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 21$
$3\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$	$x_{\text{AlF}_3} = 3,94; y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 3,10;$ $z_{\text{NaN}_3} = 15,32$	$\text{AlN} = 16; \text{TiN} = 59;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 25$
$\text{AlF}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$	$x_{\text{AlF}_3} = 0,89; z_{\text{NaN}_3} = 14,57;$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 6,33$	$\text{AlN} = 9; \text{TiN} = 68;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 23$
Система № 3 « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »		
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 5,64; y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 5,59;$ $z_{\text{NaN}_3} = 12,28$	$\text{AlN} = 7; \text{TiN} = 65;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 28$
$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 9,03; y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 2,98;$ $z_{\text{NaN}_3} = 12,14$	$\text{AlN} = 12; \text{TiN} = 52;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 36$
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 2,66; y_{\text{Na}_2\text{TiF}_6} = 7,91;$ $z_{\text{NaN}_3} = 12,40$	$\text{AlN} = 6; \text{TiN} = 75;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 19$
Система № 4 « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ »		
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 4,82; z_{\text{NaN}_3} = 13,47;$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 4,55$	$\text{AlN} = 13; \text{TiN} = 54;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 33$
$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 8,27; z_{\text{NaN}_3} = 12,83;$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 2,60$	$\text{AlN} = 20; \text{TiN} = 41;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 39$
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$	$x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 2,14; z_{\text{NaN}_3} = 13,96;$ $y_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6} = 6,06$	$\text{AlN} = 9; \text{TiN} = 75;$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 16$

Исследование морфологии и размера конечного продукта проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы Jeol приставкой Jeol JED-2200. Результаты рентгенофазового анализа и морфология частиц конечного продукта представлены на рис. 1–4.

Результаты рентгенофазового анализа системы № 1 говорят о том, что фазовый и количественный состав конечного продукта системы « $\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ » представлен AlN (18 %), TiN (64 %) и галоидной солью  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (18 %). С увеличением количества фторида алюминия  $\text{AlF}_3$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{AlF}_3 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 18 до 15 %), TiN (с 64 до 62 %) и увеличивается количество  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 18 до 23 %). С увеличением гексафтортитаната натрия  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{AlF}_3 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 18 до 6 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 18 до 12 %) и увеличивается количество TiN (с 64 до 82 %) (см. табл. 2, рис. 1). Присутствие галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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  $\text{AlF}_3$  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 азиды натрия, образует стабильное соединение –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

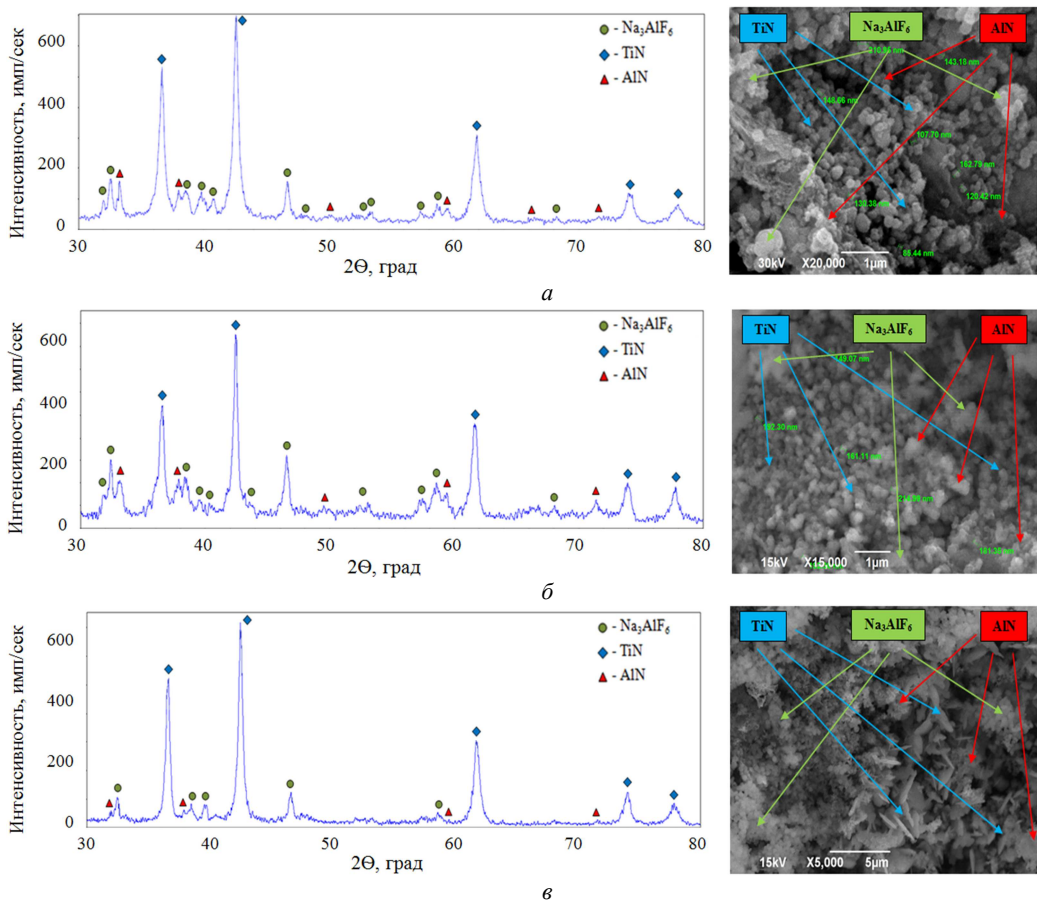


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ и морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах: а – « $\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ »; б – « $3\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$ »; в – « $\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ »

Результаты рентгенофазового анализа системы № 2 говорят о том, что фазовый и количественный состав конечного продукта системы « $\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ » представлен AlN (11 %), TiN (68 %) и галоидной солью  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (21 %). С увеличением количества фторида алюминия  $\text{AlF}_3$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{AlF}_3 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте увеличивается количество AlN (с 11 до 16 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 21 до 25 %) и уменьшается количество TiN (с 68 до 59 %). С увеличением количества гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{AlF}_3 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 11 до 9 %) и увеличивается количество  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 21 до 23 %), а количество TiN не изменяется и составляет 68 % (см. табл. 2, рис. 2).

Присутствие галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в составе конечного продукта при температурах горения (900–1200 °С) исходных систем, достаточных для образования нитрида алюминия, происходит в двух случаях. Первый случай – когда невысоки температуры (900–1000 °С) и скорости горения (0,40–0,50 см/с) исследуемых систем и образовавшееся в процессе горения промежуточное соединение  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  не успевает разложиться, так как происходят теплопотери из зоны реакции, связанные с теплоотводом к «холодным» стенкам реактора. Второй случай – когда

образование AlN затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза при разложении азида натрия и галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , приводящих к разрыхлению и газификации продуктов реакции.

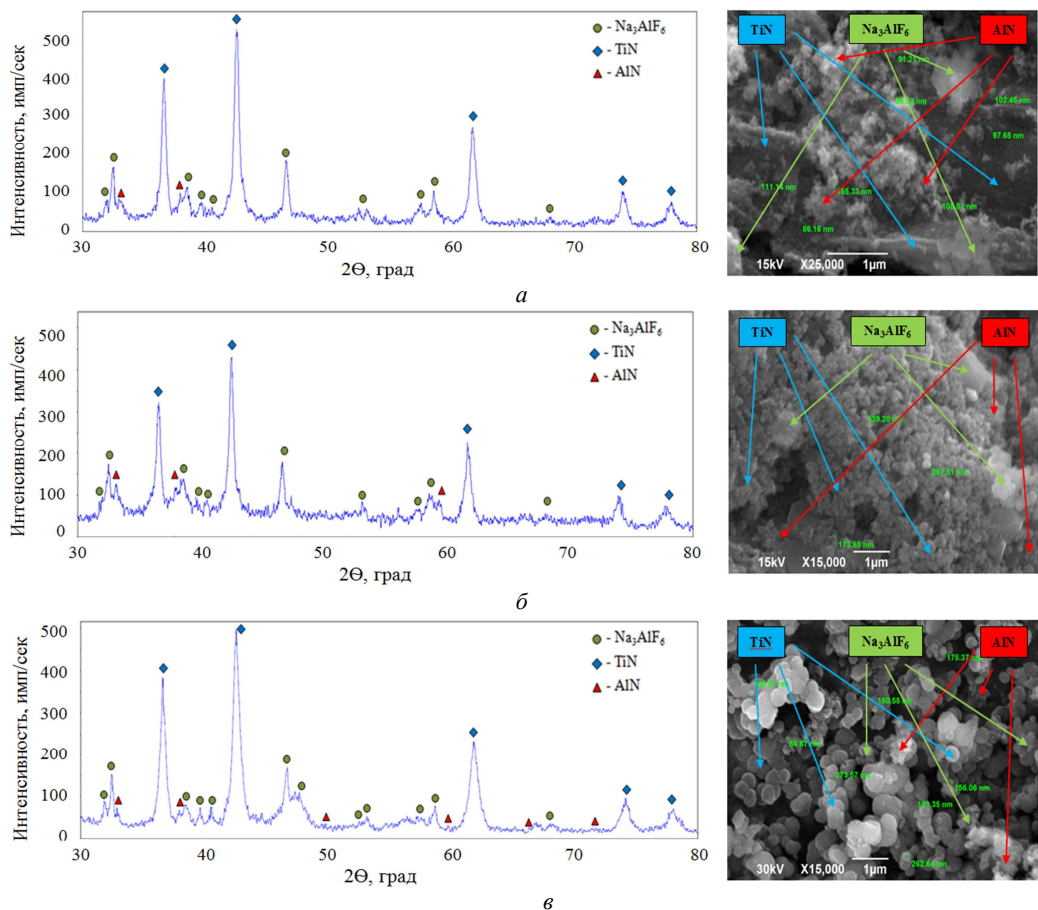


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ и морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах: *а* – « $\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ »; *б* – « $3\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ »; *в* – « $\text{AlF}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$ »

Результаты рентгенофазового анализа системы № 3 говорят о том, что фазовый и количественный состав конечного продукта системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ » представлен AlN (7 %), TiN (65 %) и галоидной солью  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (28 %). С увеличением количества гексафторалюмината натрия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 65 до 52 %) и увеличивается количество AlN (с 7 до 12 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 28 до 36 %). Увеличение количества  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в конечном продукте связано с увеличением количества этой галоидной соли в исходной шихте, приводящим к понижению температуры горения (с 1100 до 800 °С). С увеличением количества гексафтортитаната натрия  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y\text{Na}_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 7 до 6 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 28 до 19 %) и увеличивается количество TiN (с 65 до 75 %) (табл. 2, рис. 3).

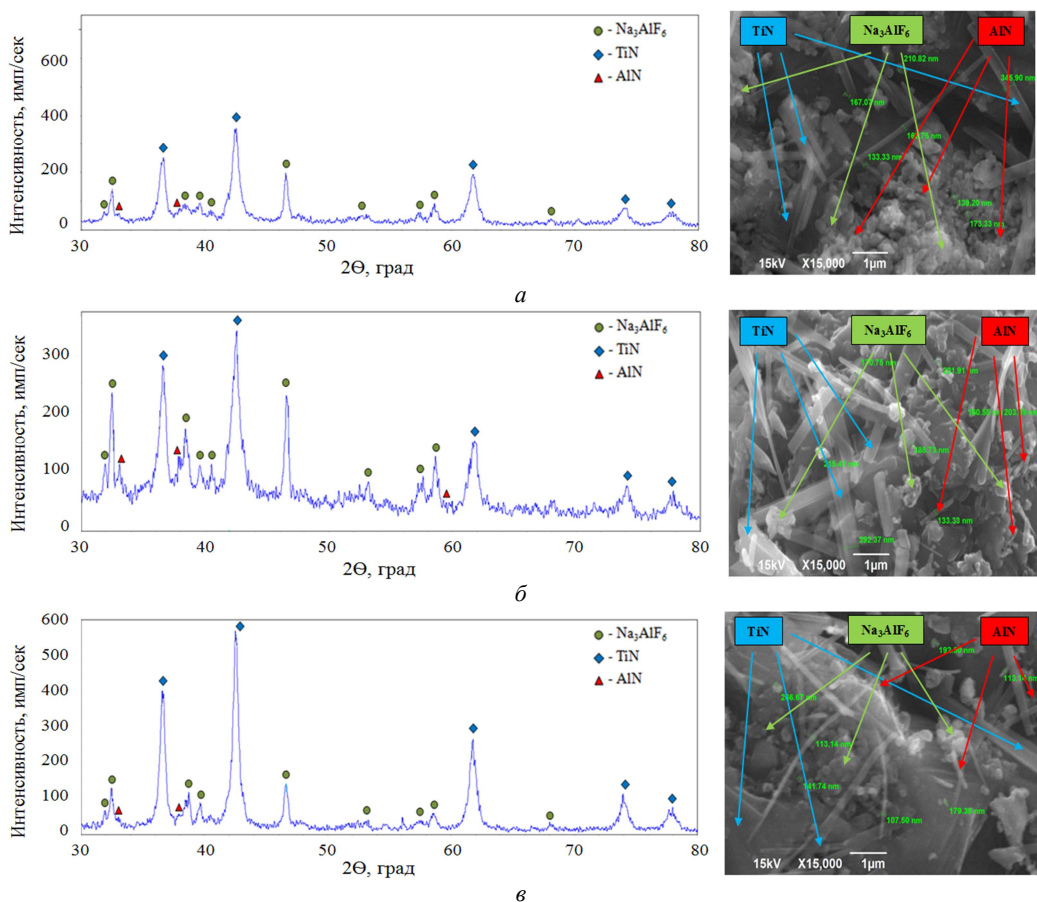


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ и морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах: *a* – « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ »; *б* – « $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$ »; *в* – « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ »

Результаты рентгенофазового анализа системы №4 говорят о том, что фазовый и количественный состав конечного продукта системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ » состоит из AlN (13 %), TiN (54 %) и галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (33 %). С увеличением количества гексафторалюмината натрия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество TiN (с 54 до 41 %) и увеличивается количество AlN (с 13 до 20 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 33 до 39 %). С увеличением количества гексафтортитаната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (от 1 до 3 моль) в исходной шихте « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6 + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$ » в конечном продукте уменьшается количество AlN (с 13 до 9 %),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (с 33 до 16 %) и увеличивается количество TiN (с 54 до 75 %) (см. табл. 2, рис. 4). Температуры горения (900–1200 °С) исходных систем достаточны для образования нитрида алюминия и нитрида титана в процессе синтеза. Однако кроме AlN и TiN в синтезированном продукте присутствует фаза галоидной соли алюминия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (до 39 %), которая в процессе горения полностью не разлагается и присутствует в конечном продукте в неизменном виде –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Цвет конечного продукта также говорит о качестве (фазовом составе и размере частиц). Известно [8], что порошок AlN – белого цвета, порошок TiN –



золотого цвета, но наноразмерный порошок TiN – черного цвета, порошок алюминия и галоидной соли  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – белого. Конечный синтезированный порошковый продукт имеет цвет от серого до черного (см. табл. 1). Это говорит о том, что в конечном продукте кроме нитридов AlN и TiN содержатся побочные продукты, которые и придают порошку темно-серый и черный цвет. Серый оттенок придает конечному продукту нитрид титана. Таким образом, чем больше количество TiN в синтезированном продукте и меньше количество AlN и побочного продукта  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , тем темнее цвет конечного порошкового продукта.

Из рис. 1а видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ », имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических и равноосных частиц составляет 150–200 нм. Из рис. 1б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $3\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$ », имеет равноосную форму и средний размер частиц 150–200 нм. Из рис. 1в видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ », имеет пластинчатую форму и средний размер частиц 250–300 нм.

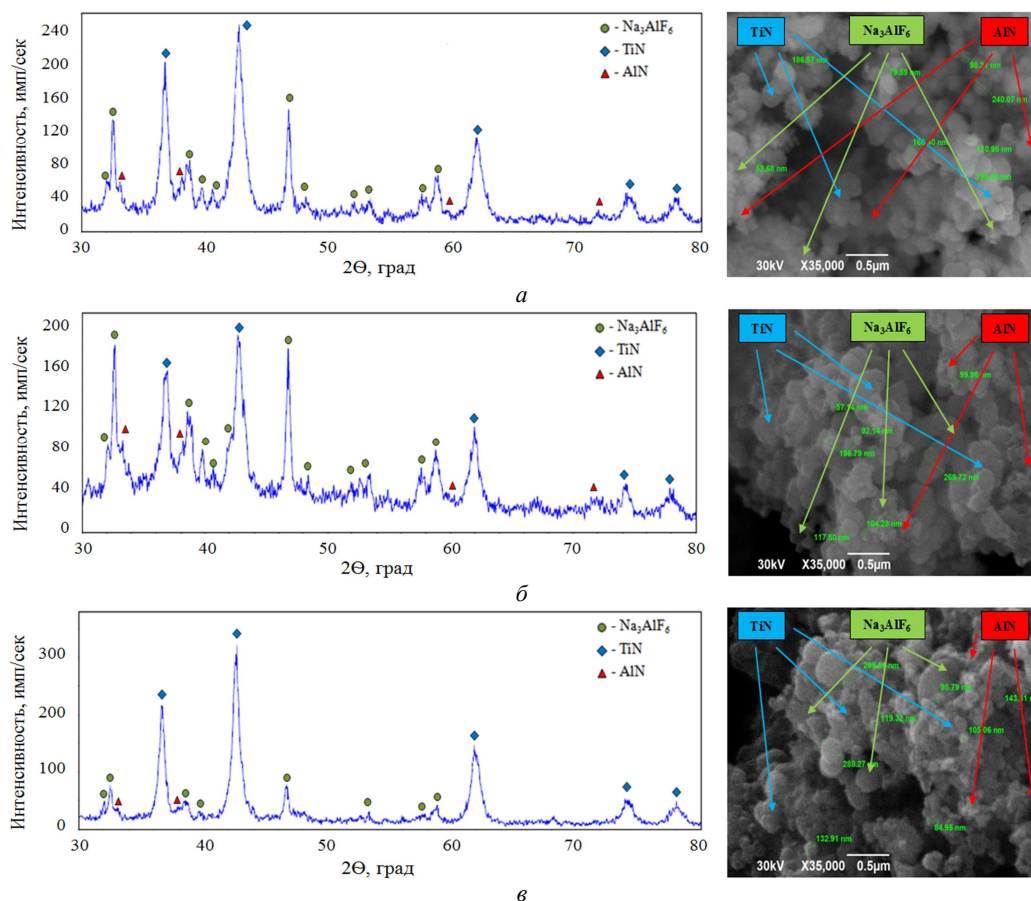


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ и морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах: *а* – « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ »; *б* – « $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ »; *в* – « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$ »

Из рис. 2а видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ », имеет сферическую и равноосную форму. Средний размер сферических частиц составляет 190–220 нм, средний размер равноосных частиц – 80–100 нм. А из рис. 2б видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $3\text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ », имеет равноосную форму и средний размер частиц 150–200 нм. Из рис. 2в видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе « $\text{AlF}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$ », имеет сферическую форму и средний размер частиц 200–300 нм.

Из рис. 3 видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 7\text{NaN}_3$ », « $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_2\text{TiF}_6 + 13\text{NaN}_3$ » и « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ », имеет равноосную и волокнистую форму. На рис. 3а средний размер равноосных частиц составляет 200–250 нм, средний размер волокон – 150–200 нм. На рис. 3б средний размер равноосных частиц составляет 100–150 нм, средний размер волокон – 200–250 нм. На рис. 3в средний размер равноосных частиц составляет 120–150 нм, средний размер волокон – 100–130 нм.

Из рис. 4а видно, что морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 9\text{NaN}_3$ », « $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ » и « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 21\text{NaN}_3$ », имеет равноосную форму. На рис. 4а средний размер частиц составляет 80–120 нм, на рис. 4б средний размер частиц составляет 90–130 нм, на рис. 4в средний размер частиц составляет 100–150 нм.

Таким образом, синтезированный во всех исследуемых системах (системы № 1 – № 4) конечный продукт можно классифицировать как тонкодисперсный (субмикрористаллический) порошок, состоящий из трех фаз: нитридов алюминия и титана, побочного соединения – гексафторалюмината натрия. Наилучшей по показателям (фазовому и количественному составу, морфологии продукта) является синтезированная из системы № 1 « $\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 15\text{NaN}_3$ » нитридная композиция  $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$ , состоящая из равноосных частиц нитрида алюминия  $\text{AlN}$  (6 %) с размером 200–250 нм, пластинчатых частиц нитрида титана  $\text{TiN}$  (82 %) с размером 250–300 нм и побочного продукта  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (12 %) с размером равноосных частиц 200–250 нм.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – № 17 (4). – pp. 242–265.
2. *Gromov A.A., Chukhlomina L.N.* Nitride Ceramics. – 2015. – pp. 358.
3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика // Сборник научных статей под ред. Е.А. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с.
4. *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.
5. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е.* Примеры регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 9–22.
6. *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.

7. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A., Kerson I.A. Nitride Nanopowders by Azide SHS Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis». – 2017. – Vol. 26. – № 1. – pp. 11–21.
8. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2017 г.

## THE PREPARATION OF POWDER NITRIDE COMPOSITION IS AlN-TiN SYSTEMS «HALIDES OF ALUMINUM AND TITANIUM – SODIUM AZIDE» AS IDEAL TECHNOLOGY OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

**L.A. Kondratieva**

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

*The paper presents the results of studies on the preparation of powder nitride composition is AlN-TiN systems « $xAlF_3+yNa_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xAlF_3+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xNa_3AlF_6+yNa_2TiF_6+zNaN_3$ », « $xNa_3AlF_6+y(NH_4)_2TiF_6+zNaN_3$ » (with different ratios  $x$ ,  $y$  and  $z$ ) in the mode of self-propagating high-temperature synthesis with the use of sodium azide precursors, halide salts of nitride elements. The final product is synthesized from all investigated systems, was a homogeneous mixture of three phases: aluminum nitride, titanium nitride and  $Na_3AlF_6$ .  $Na_3AlF_6$  was a byproduct of the synthesis, which was unable to get rid of water washing of the final product. During the research it was found that the best output (and quantitative phase composition, the morphology of the product) is synthesized from the system « $AlF_3+3Na_2TiF_6+15NaN_3$ » microfine (submicrocrystalline) nitride powder composition AlN (6%)-TiN (82 %)- $Na_3AlF_6$  (12 %).*

**Keywords:** nitrides, composition, aluminium, titanium, sodium azide, halide salt, precursor.