

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

На правах рукописи

Уварова Ирина Александровна

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Самара - 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Карбид кремния и композиты на его основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC	17
1.1 Карбид кремния	17
1.2 Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	38
1.3 Композиты AlN-SiC	48
1.4 Композиты TiN-SiC	56
1.5 Выводы по разделу 1.....	65
2 Материалы, оборудование и методики проведения экспериментов.....	69
2.1 Выбор состава и уравнений реакций исходных смесей порошковых реагентов с азидом натрия и ПТФЭ, и условий их сжигания.....	69
2.2 Характеристики исходных материалов и приготовление шихт из них	77
2.3 Методики, оборудование и приборы для синтеза и анализа синтезированных нитридно-карбидных композиций.....	79
2.3.1 Методика проведения синтеза.....	79
2.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза.....	81
2.3.3 Микроструктурный анализ продуктов синтеза.....	82
2.4 Выводы по разделу 2.....	83
3 Термодинамический анализ возможности получения нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния в режиме СВС	84
3.1 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$..	85
3.2 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций AlN-SiC ...	90
3.3 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций TiN-SiC ...	95
3.4 Выводы по разделу 3.....	100
4 Экспериментальная часть	104
4.1 Условия проведения экспериментов.....	104
4.2 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	105
4.2.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	105
4.2.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт	

для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	114
4.2.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ.....	115
4.2.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ.....	120
4.2.2.2.1 Применение карбидизирующей смеси (А) «0,9C+0,05C ₂ F ₄ ».....	122
4.2.2.2.2 Применение карбидизирующей смеси (В) «0,8C+0,1C ₂ F ₄ ».....	125
4.2.2.2.3 Применение карбидизирующей смеси (С) «0,7C+0,15C ₂ F ₄ ».....	131
4.2.2.2.4 Общие итоги по синтезу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$	137
4.3 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций AlN-SiC	141
4.3.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC	141
4.3.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC	146
4.3.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ.....	147
4.3.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ.....	150
4.3.3 Общие итоги по синтезу композиций AlN-SiC	160
4.4 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций TiN-SiC	164
4.4.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций TiN-SiC	164
4.4.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт для синтеза композиций TiN-SiC	171
4.4.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ.....	171
4.4.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ.....	174
4.4.2.2.1 Применение карбидизирующей смеси (А) «0,9C+0,05C ₂ F ₄ ».....	176
4.4.2.2.2 Применение карбидизирующей смеси (В) «0,8C+0,1C ₂ F ₄ ».....	183
4.4.2.2.3 Применение карбидизирующей смеси (С) «0,7C+0,15C ₂ F ₄ ».....	188
4.4.2.2.4 Общие итоги по синтезу композиций TiN-SiC	195

4.5 Выводы по разделу 4.....	198
5 Особенности организации технологического процесса СВС композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с применением азида натрия и политетрафторэтилена.....	206
5.1 Особенности технологического процесса с применением ПТФЭ.....	206
5.2 Технологическая схема процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ.....	210
5.3 Выводы по разделу 5.....	215
Заключение	219
Список использованных источников	225
Приложения.....	244

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Еще 30 лет назад, в начале 90-х годов прошлого века высокотвердый и тугоплавкий карбид кремния SiC был относительно малоизвестной керамикой даже в сообществе производителей материалов, известный только как промышленный абразив (карборунд) и огнеупорный материал. Но в 21 веке все кардинально изменилось, что было связано в основном с разработкой различных композиционных керамических материалов на основе карбида кремния, в которых удалось преодолеть недостатки однофазной керамики из карбида кремния, и существенно расширить области применения карбида кремния, обладающего хорошими механическими, термическими, химическими, полупроводниковыми и электромагнитными свойствами. Значительное место среди этих композиционных материалов занимают композиты SiC с нитридами кремния, алюминия и титана: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC . Эти керамические композиты зачастую имеют уникальный набор полезных свойств и применяются сейчас в машиностроении, металлургии, химической промышленности, атомной энергетике, авиации, космонавтике, военном деле, электротехнике, электронике, фотонике, оптоэлектронике, оптических системах.

Производство рассматриваемых керамических композитов основано в большинстве случаев на спекании соответствующих смесей исходных керамических порошков карбида кремния с вышеуказанными нитридами, для чего необходимо уметь предварительно, до спекания, изготавливать исходные композиции (смеси) этих порошков самого различного наперед заданного состава, что является непростой и не всегда до конца решенной задачей. При этом надо иметь в виду, что для получения высокоэффективных керамических материалов требуются как можно более мелкие исходные порошки, а также их высокая чистота, в связи с чем важное значение имеет направление улучшения свойств SiC и композитов на его основе, связанное с уменьшением размеров исходных порошков, переход к использованию нанопорошков (1-100 нм) и

субмикронных порошков (0,1-1 мкм). Однако в последние годы стало отмечаться, что применение нанопорошков существенно усложняет процесс изготовления и удорожает стоимость этой керамики из-за того, что исходные нанопорошки очень дорогие и их практически невозможно однородно смешать механическими методами, поэтому больше стали проводиться исследования с применением более крупных высокодисперсных (субмикронных) порошков с размером частиц менее 1-2 мкм, стоимость которых значительно меньше стоимости нанопорошков. В случае высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex-situ* механические методы смешивания нужных композиций из приготовленных заранее керамических порошков, а *in-situ* химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных, значительно более дешевых реагентов. Но пока *in-situ* методы используются для изготовления композиционных высокодисперсных порошков в лабораторных условиях и не применяются в промышленном производстве, где по-прежнему производят только монофазные керамические порошки, а композитные керамические порошки получают традиционным *ex-situ* подходом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков. Тем не менее, *in-situ* химические методы синтеза композитных высокодисперсных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего развития, расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные композитные высокодисперсные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется как на процессе изготовления, так и на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики.

Одним из перспективных *in-situ* процессов является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разнообразных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [2]. Другие

известные методы получения нитридов и карбидов (печной способ, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы и др.) характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают высокую дисперсность порошков и их смесей. Развиваемый в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) азидный СВС (СВС-Аз) с использованием порошка азид натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и порошков газообразующих галоидных солей фторидов и хлоридов имеет такие отличительные особенности, как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволяет синтезировать высокодисперсные порошки различных нитридов и карбида кремния.

Такой процесс азидного СВС применен и для получения композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC , однако фазовые составы синтезированных высокодисперсных композиций существенно отличаются от расчетных теоретических составов значительно меньшими долями карбида кремния или его отсутствием, а также наличием большого количества примесей побочных фаз нитрида кремния Si_3N_4 и криолита Na_3AlF_6 . В то же время известно, что применение каталитической добавки порошкового фторорганического полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в процессах СВС может за счет химической активации и участия в карбидизации в значительной степени способствовать образованию карбида кремния, но этот прием в азидном СВС не использован.

В связи с этим является актуальным настоящее диссертационное исследование, посвященное исследованию процесса азидного СВС с использованием вместо традиционно применяемых газообразующих галоидных солей фторидов добавки активирующего и карбидизирующего политетрафторэтилена для значительного приближения фазового состава

синтезированных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC к задаваемому теоретическому составу за счет существенного возрастания содержания фазы SiC и исчезновения нежелательных побочных фаз нитрида кремния и криолита.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00680 по проекту «Разработка научных и технологических основ получения керамических высокодисперсных нитридно-карбидных порошковых композиций заданного состава методом СВС с применением галоидных солей и азидов натрия»; Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета (тема № FSSE-2023-0003); АО «Объединённая двигателестроительная корпорация» в рамках научной стипендии (договор № ОДК/0429/2023/643 от 10.11.2023 г.).

Степень разработанности темы исследования. Ранее в кандидатской диссертации Г.С. Беловой (СамГТУ, 2022 г.) была показана возможность традиционного применения процесса азидного СВС с использованием газообразующих галоидных солей простых и комплексных фторидов (NH_4F , AlF_3 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$) для получения высокодисперсных композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC при сжигании исходных смесей порошков (шихт) из кремния (Si), титана (Ti), алюминия (Al), технического углерода (C), азидов натрия (NaN_3) и соответствующей галоидной соли. Однако фазовые составы синтезированных композиций порошков существенно отличались от расчетных теоретических составов значительно меньшим содержанием карбида кремния или его отсутствием и большим содержанием побочных фаз.

Реакция образования SiC из смеси порошков элементов кремния и сажи ($\text{Si}+\text{C}$) является слабозэкзотермической и ее практически невозможно провести в обычных условиях в режиме СВС, так как эта смесь не горит. В 1987-2006 годах в работах Пампуха Р., Мержанова А.Г., Нерсисяна Г.А., Харатьяна С.Л., Мунира З.А., Мукасяна А.С., Пушинского Дж.А., Жанга Дж. было

разработано несколько подходов для повышения реакционной способности системы Si+C и реализации процесса ее горения с синтезом карбида кремния: предварительный подогрев шихты; наложение электрического поля; механическая активация шихты; химическая активация с использованием каталитических добавок в шихту; сжигание шихты в среде газообразного азота или воздуха. Самым простым и результативным оказался подход химической активации с применением наиболее эффективной каталитической добавки порошка органического фторсодержащего полимера политетрафторэтилена $(C_2F_4)_n$, применение которого в значительной степени способствовало образованию карбида кремния. В 2020 году в работах Закоржевского В.В. и Левашова Е.А. была описана стадийность реакций в процессах СВС карбида кремния с участием политетрафторэтилена (ПТФЭ) и ее зависимость от доли ПТФЭ в шихте и плотности шихты. В 2023 году группа ученых из Института химической физики им. А.Б. Налбандяна (Ереван, Армения) при сжигании прессованной шихты $Si+0,9C+0,05C_2F_4$ в атмосфере азота при давлении 3 МПа синтезировала частицы чистого SiC со средним размером около 200 нм.

В связи с изложенным, весьма перспективно применение активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ для синтеза карбида кремния и в процессе азидного СВС при получении высокодисперсных композиций порошков Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC, TiN-SiC с целью увеличения содержания SiC в них и приближения экспериментального состава этих композиций к расчетному теоретическому составу. Однако публикации с результатами таких исследований отсутствовали до начала работы над настоящей диссертацией.

Цель работы: совершенствование процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC, TiN-SiC за счет замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера политетрафторэтилена в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азиды натрия, для получения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой

композиции в соответствии с заданным теоретическим содержанием без примесей побочных фаз.

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

1. Выбор и обоснование состава исходных смесей порошковых реагентов с добавкой ПТФЭ (шихт) и условий их сжигания для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с различным соотношением нитридной и карбидной фаз методом азидного СВС на основе анализа научно-технической литературы.

2. Термодинамический расчет адиабатической температуры и фазового состава продуктов горения исходных шихт различного состава с ПТФЭ, предназначенных для азидного СВС нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

3. Экспериментальное исследование процессов горения исходных шихт различного состава с ПТФЭ и азидом натрия с определением температуры горения шихт и давления газа в реакторе, степени превращения исходных веществ в целевые порошковые композиции.

4. Экспериментальное исследование морфологии и фазового состава порошков нитридно-карбидных композиций, синтезированных при горении шихт с добавкой ПТФЭ, сравнение с полученными ранее результатами синтеза при горении шихт с использованием газообразующих галоидных солей фторидов.

5. Выбор вариантов шихт для разных мольных соотношений целевых фаз нитридно-карбидных композиций, которые лучше всего по экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям.

6. Определение возможности практического применения выбранных лучших вариантов шихт и условий их сжигания для получения коммерчески

доступных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ.

7. Разработка рекомендаций по организации технологического процесса азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC на основе применения опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра с учетом особенностей, связанных с использованием ПТФЭ.

Научная новизна работы

1. Впервые такой реагент как органический фторсодержащий полимер политетрафторэтилен применен в азидном СВС. Порошок ПТФЭ применен взамен неорганических газообразующих галоидных солей фторидов в качестве активирующей и карбидизирующей добавки в исходных смесях порошковых реагентов для синтеза высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

2. Впервые для нейтрализации токсичных газов фтора и фторидов кремния, выделяющихся при термическом разложении ПТФЭ и образующихся в волне горения в процессах СВС, использован азид натрия, также разлагающийся в волне горения и связывающий фтор в менее опасную твердую водорастворимую соль NaF , удаляемую из твердых продуктов горения водной промывкой.

3. Термодинамическими расчетами с применением компьютерной программы THERMO показано, что для всех составленных стехиометрических уравнений реакций образования нитридно-карбидных композиций с использованием ПТФЭ и азиды натрия адиабатические температуры намного превышают адиабатические температуры реакций с использованием галоидных солей, и они достаточны для протекания реакций в режиме горения. Отличительная особенность реакций с ПТФЭ – очень большое образование различных газовых фаз.

4. Экспериментально показано, что полное замещение технического углерода на ПТФЭ в шихтах азидного СВС нитридно-карбидных композиций

не целесообразно, только частичное замещение технического углерода политетрафторэтиленом приводит к положительным результатам: существенно увеличивается содержание карбида кремния и снижается содержание примесей побочных фаз.

5. Экспериментально найдены содержания добавок ПТФЭ в шихтах и условия их сжигания, при которых фазовые составы синтезируемых композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу согласно исходным стехиометрическим уравнениям.

6. Экспериментально подтверждено, что применение активирующей добавки ПТФЭ в шихты сопровождается очень высокими температурами и большим газовыделением при горении, которые могут приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов вследствие их разброса газами.

Практическая значимость работы

1. Показана целесообразность совершенствования процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера ПТФЭ в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азиды натрия.

2. Доказано, что введение добавки ПТФЭ при частичном замещении технического углерода существенно увеличивает содержание карбида кремния и снижает содержание примесей побочных фаз, позволяет определить лучшие варианты шихт, при сжигании которых фазовые составы синтезируемых композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу согласно исходным стехиометрическим уравнениям, чем обеспечивается возможность надежного прогнозирования результатов рассматриваемого применения

перспективного процесса азидного СВС и существенного снижения затрат по доведению этих результатов до практического использования.

3. Найдены лучшие варианты прессованных шихт массой до 40 граммов для условий их сжигания в реакторе СВС объемом 4,5 литра при давлении азота 3 МПа для синтеза композиций высокодисперсных (менее 1-2 мкм) порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с мольными соотношениями нитридно-карбидных фаз 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 с применением следующих карбидизирующих смесей в шихтах при частичной замене технического углерода на ПТФЭ:

- $0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4$ для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и TiN-SiC ;
- $0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4$ для синтеза композиций AlN-SiC .

4. Применение ПТФЭ при частичной замене технического углерода в азидной технологии СВС нитридно-карбидных композиций может значительно сокращать расход дорогого и токсичного азиды натрия (до нескольких раз).

5. Разработаны рекомендации по организации технологического процесса азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC на основе применения опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра с учетом особенностей, связанных с использованием ПТФЭ.

6. Результаты диссертационного исследования использованы в Самарском государственном техническом университете для исследования возможности изготовления новых бинарно армированных алюмоматричных композитов и новых абразивных инструментов на бакелитовой связке с синтетическими бинарными абразивными материалами, а также использованы в учебном процессе для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01. Материаловедение и технологии материалов и магистров по направлению 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Выбор и обоснование состава исходных смесей порошковых реагентов с добавкой ПТФЭ (шихт), стехиометрических уравнений реакций при их горении и условий их сжигания для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с различным соотношением нитридной и карбидной фаз методом азидного СВС. Результаты взаимодействия ПТФЭ и азиды натрия в процессе горения.

2. Результаты термодинамических расчетов с использованием компьютерной программы THERMO адиабатической температуры и фазового состава продуктов горения исходных шихт различного состава с ПТФЭ.

3. Результаты экспериментального исследования влияния содержания ПТФЭ на температуру и давление при горении шихт различного состава с азидом натрия, выход массы целевых продуктов горения по отношению к теоретическому выходу и к массе шихт, морфологию и фазовый состав целевых продуктов горения.

4. Сопоставление результатов экспериментального исследования азидного СВС с применением ПТФЭ с результатами термодинамических расчетов и с результатами экспериментального исследования азидного СВС с применением газообразующих галоидных солей.

5. Оптимальные составы шихт с ПТФЭ, горение которых приводит к синтезу целевых нитридно-карбидных композиций, фазовые составы которых лучше всего соответствуют теоретическим составам согласно исходным стехиометрическим уравнениям.

6. Результаты обсуждения возможности практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ при значительном уменьшении примесей и разброса продуктов горения газами.

7. Рекомендации по организации технологического процесса азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния

Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC на основе применения опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра с учетом особенностей, связанных с использованием ПТФЭ.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (технические науки) по пунктам 4 и 5:

4. Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения.

5. Процессы аналоги горения, детонации и взрыва; взаимодействие волн горения и взрывчатого превращения со средой, объектами и веществами; явления, порождаемые горением и взрывчатым превращением; процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для производства энергии, работы, получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция «Перспективные материалы и технологии в

авиадвигателестроении 2023» (4-6 октября 2023 г., г. Самара); Всероссийская молодёжная научная конференция с международным участием «XVII Королёвские чтения», посвящённая 35-летию со дня первого полёта МТКС «Энергия-Буран» (3-5 октября 2023 г., г. Самара); International Conference on Physics and Chemistry of Combustion (04 июля 2024 г., г. Самара); 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (16-21 сентября 2024 г., г. Томск); XVI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (9-13 сентября 2024 г., г. Ереван, Армения); Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2025)(15-19 сентября 2025 г., г. Тольятти).

Личный вклад автора

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

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемом научном журнале из Перечня ВАК, индексируемом в базах данных SCOPUS и Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 161 наименования. Диссертация изложена на 246 страницах и содержит 55 рисунков, 35 таблиц и приложения на 3 страницах.

1 КАРБИД КРЕМНИЯ И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC, TiN-SiC

1.1 Карбид кремния

Карбид кремния (SiC) относится к наиболее широко используемым неоксидным керамическим материалам благодаря малой плотности (не более 3210 кг/м^3) и высоким значениям таких характеристик как температура плавления (тугоплавкость), твердость, износостойкость, теплопроводность, термостабильность размеров, жаропрочность, жаростойкость, коррозионная стойкость, а в последнее время также благодаря его полупроводниковым и электромагнитным свойствам [1-7]. В результате область его применения расширяется от традиционных применений, таких как материалы абразивных и режущих инструментов, механических уплотнений, дисковых тормозов, компонентов турбин, носителей катализаторов, нагревательных элементов, источников углерода и кремния для производства стали, фильтров для расплавленных металлов и газов, литейных тиглей, до более современных применений, таких как композитная броня для защиты военной техники и в противопульных жилетах, детали для обработки полупроводников, материалы зеркал астрономических телескопов и других оптических систем, матрицы для частиц ядерного топлива и их оболочки, силовая электроника, устройства в фотонике и оптоэлектронике [1-7].

Карбид кремния встречается в двух основных кристаллических модификациях: α -SiC и β -SiC, которые состоят из более чем 250 разновидностей кристаллических форм, называемых политипами. Политипы идентичны в двух измерениях, но отличаются в третьем по количеству двойных слоев из Si и C, сложенных в определенной последовательности. Наиболее распространенными политипами являются: 3C, 4H, 6H и 15R, где C, H и R представляют собой три основные кристаллические формы: кубические, гексагональные и ромбоэдрические, а числа обозначают количество слоев. При этом модификация β -SiC состоит из одного политипа с кубической решеткой 3C-SiC, а модификация α -SiC состоит из гексагональных

многогранников $nH\text{-SiC}$ и ромбоэдрических многогранников $nR\text{-SiC}$, где n – число слоев. $\beta\text{-SiC}$ образуется при температурах 1400-1800 °С, а $\alpha\text{-SiC}$ образуется при температуре выше 2000 °С. При нагревании $\beta\text{-SiC}$ до температур выше 1800 °С кубическая форма 3С постепенно переходит в гексагональную 2Н, 4Н, 6Н, 8Н и ромбоэдрическую 15R, а при дальнейшем повышении температуры и времени процесса все образующиеся формы переходят в конечном итоге в гексагональный политип 6Н модификации $\alpha\text{-SiC}$ [1-7]. Политипный состав кристаллов карбида кремния зависит от условий и технологий их получения, то есть от температуры синтеза, давления и состава газовой среды, содержания примесей [2].

Политипы являются вариациями одного и того же химического соединения SiC, обладают схожими кристаллическими структурами, поэтому различные политипы могут иметь близкие значения для многих свойств, в связи с чем ранее чаще всего не указывались модификации $\alpha\text{-SiC}$ или $\beta\text{-SiC}$, а также конкретные политипы при синтезе, описании свойств и применений карбида кремния в качестве инструментальных, конструкционных и огнеупорных материалов, которые связывались главным образом со способом получения карбида кремния [1, 2]. Большую роль в этом играла также сложность определения разновидностей кристаллической структуры карбида кремния. И только в последнее время, в связи со все более широким применением карбида кремния в электронике, фотонике и оптоэлектронике стало уделяться большое внимание кристаллическим структурам, то есть модификациям и политипам SiC, так как электромагнитные и полупроводниковые свойства у них могут заметно отличаться. Это связано также со значительным повышением уровня развития методов и оборудования для исследования кристаллической структуры и электромагнитных свойств SiC [3-7].

В чистом виде однофазной керамики карбид кремния имеет ряд недостатков, препятствующих его применению [8]. Во-первых, это сравнительно низкие значения прочности при изгибе (в среднем 450 МПа),

вязкости разрушения ($2,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и сопротивления тепловому удару (500 К), что делает карбид кремния хрупким при ударных и тепловых нагрузках [9]. Вследствие этого не удалось успешно завершить и внедрить в промышленное производство результаты выполнения в 80-х и 90-х годах прошлого века нескольких проектов в США, Японии и Европе по разработке лопаток из карбида кремния для замены рабочих и сопловых лопаток из никелевых жаропрочных суперсплавов в высокотемпературных газовых турбинах [10]. Существует мнение, что повышение ударной и тепловой прочности позволило бы карбиду кремния конкурировать с конструкционными материалами на основе нитрида кремния, которые имеют хорошую прочность при изгибе (750 МПа), сравнительно высокие значения вязкости разрушения ($5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и стойкости к тепловому удару (770 К) [9, 11].

Во-вторых, тугоплавкость карбида кремния (температуры плавления 2730-2830 °С с разложением), обусловленная сильными ковалентными связями его атомов с низкой способностью их к самодиффузии, приводит к плохой спекаемости карбида кремния из порошков и необходимости применения очень высоких температур от 2100 до 2200 °С при твердофазном спекании без давления, что сопровождается более грубой микроструктурой и ухудшением механических свойств [11, 12].

В-третьих, высокое удельное электрическое сопротивление карбида кремния 10^6 - $10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, который является полупроводником, делает невозможным изготовление из него деталей сложной формы с применением недорогого метода электроэрозионной обработки вместо механической обработки высокотвердого (20-30 ГПа) карбида кремния с применением дорогого алмазного инструмента, что также ограничивает применение SiC [11, 13]. Кроме этого, при использовании керамики SiC в торцевых механических уплотнениях пар трения удельное электрическое сопротивление керамики должно быть менее $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для предупреждения накопления трибоэлектрического заряда, который образуется при трении торцов в процессе эксплуатации и может вызвать электрохимическую коррозию [14].

К настоящему времени предпринято много усилий для преодоления перечисленных недостатков однофазной керамики SiC путем введения добавок вторичных фаз, применения различных технологий обработки и спекания, использования порошков исходного карбида кремния различных модификаций (α -SiC и β -SiC) и их дисперсности, применения других подходов [6-15]. В итоге лучшим решением признано использование добавок вторичных фаз, то есть переход от однофазной керамики SiC к композиционным керамическим материалам на основе SiC, так как неоднократно доказано, что использование оксидных, карбидных, боридных и нитридных добавок приводит к улучшению спекаемости, физических и механических свойств керамики на основе SiC [12, 15].

Двумя основными методами спекания керамики SiC, основанными на использовании добавок, являются твердофазное спекание и жидкофазное спекание. Для твердофазного спекания требуются добавки, которые снижают энергетический уровень SiC и уплотняют его [12]. Углерод, бор, алюминий, карбид титана (TiC), карбид бора (B_4C) и диборид титана (TiB_2) являются одними из наиболее известных добавок в этой системе [14-19]. Но даже при использовании этих добавок температура спекания остается высокой, а уплотнение SiC остается сложной задачей [12, 15]. Кроме того, например, керамика SiC с добавлением углерода/графена не подходит для изготовления деталей для обработки полупроводников из-за вредного воздействия углерода на последующую обработку деталей методом химического вакуумного осаждения, а добавки алюминия могут попасть в готовые полупроводниковые изделия и ухудшить их эксплуатационные характеристики [13].

Жидкофазное спекание является наиболее часто используемым методом изготовления деталей из SiC. Наличие жидкой фазы ускоряет массообмен, а также сокращает время и снижает температуру спекания до уровня 1800-1900 °C [11, 12]. Конечный продукт обычно имеет однородную структуру и мелкое зерно, а его физические и механические свойства являются приемлемыми. Наиболее распространенной добавкой в этой системе является

смесь оксидов алюминия и иттрия ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$), при использовании которой образуется расплавленная фаза иттрий-алюминиевого граната YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$), улучшающая спекаемость и снижающая температуру спекания. В конечном итоге образование фазы YAG увеличивает плотность, а также улучшает механические свойства керамики на основе SiC за счет таких механизмов упрочнения как отклонение трещины, образование мостиков между трещинами, фазовое превращение, укрепление границ зерен и изменение режима разрушения с межзеренного на трансзеренный [12]. В последние годы в дополнение к смеси оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ стали использоваться другие добавки для дальнейшего улучшения механических и физических свойств, а также микроструктуры керамики на основе карбида кремния: MgO, CaO, TiO_2 , La_2O_3 и SiO_2 из группы оксидов, TiC из карбидов, TiB_2 и ZrB_2 из боридов, Si_3N_4 , AlN и TiN из нитридов [11, 12, 15]. Каждая из этих добавок придает керамике SiC особые свойства, а их использование в основном подавляет рост зерен матрицы и улучшает физико-механические свойства, активирует механизмы повышения вязкости разрушения.

Одним из перспективных направлений изготовления керамики SiC, пригодной для электроэрозионной обработки, является легирование кристаллической решетки SiC атомами азота (N-легирование) [13]. За счет N-легирования с помощью жидкой фазы удельное электрическое сопротивление, спеченной SiC-керамики может быть снижено на десять порядков ($10^8 \rightarrow 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) [20]. N-легирование может быть осуществлено как путем спекания в газообразном азоте, так и путем использования добавок нитридов в качестве источника атомов азота. Газообразный N_2 препятствует массопереносу и приводит к низкой плотности спеченной керамики SiC [21], поэтому более перспективно использование добавок нитридных фаз. При этом надо учесть, что например, добавление 1 мас.% AlN снижает электрическое сопротивление керамики SiC на четыре порядка с $1,7 \cdot 10^5 \text{ Ом см}$ до $8,3 \cdot 10^1 \text{ Ом см}$, однако приводит к появлению нежелательных примесей алюминия в керамике SiC [22]. В то же время добавление 50 об.% TiN снижает удельное электрическое

сопротивление на 9 порядков – с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) до $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см в композите SiC-50 об.% TiN благодаря совместному благоприятному действию эффекта N-легирования и электропроводящих границ зерен TiN [11, 23]. 10 об. % содержания Si_3N_4 достаточно для снижения удельного электрического сопротивления на два порядка ($1,3 \cdot 10^0 \rightarrow 9,0 \cdot 10^{-2}$ Ом·см), что связано с увеличением плотности носителей заряда ($10^{19} \rightarrow 10^{20}$ см⁻³), вызванного N-легированием из Si_3N_4 в решетке SiC [24].

Как уже отмечалось, при этом введение добавок нитридов Si_3N_4 , AlN и TiN улучшает также спекаемость, физические и механические свойства керамики на основе SiC, что будет показано более конкретно далее в следующих разделах диссертации при рассмотрении композиционных материалов Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC.

Еще одно направление улучшения свойств карбидокремниевых керамических материалов связано с уменьшением размеров исходных порошков, из которых спекаются эти материалы, так, как хорошо известно, что для получения высокоэффективных керамических материалов требуются как можно более мелкие исходные порошки: нанопорошки (1-100 нм) и субмикронные порошки (0,1-1 мкм) [1-9, 25-27]. Нано- и субмикронные порошки относятся к высокодисперсным порошкам с размером от 1 нм до 1 мкм [28] или в англоязычной литературе к «ultrafine powders» (мельче 2 мкм) [29]. Размер и форма кристаллов карбида кремния зависит от способа синтеза SiC [30].

Промышленно карбид кремния производится методом Ачесона с использованием карботермической реакции



при нагреве в течение 2-20 суток до очень высокой температуры 2200-2500 °С многотонной смеси песка с углеродом в виде кокса (до 3000 т) в электрической печи сопротивления с графитовыми электродами [5, 30]. Остывший продукт представляет собой поликристаллический спек карбида кремния с кристаллами больших размеров различных политипов и различной

загрязненностью примесями. Спек дробят и разделяют по степени чистоты, которую определяют по цвету кристаллов SiC. В центре спека находятся кристаллы светло-зеленого цвета с чистотой $\geq 99,8$ %, далее кристаллы темно-зеленого цвета с чистотой ≥ 99 %, затем кристаллы черного цвета с чистотой $\geq 98,5$ %. Эти разделенные продукты размалывают в механических мельницах, классифицируют (рассеивают) на фракции и получают порошки карбида кремния с названием «карборунд», имеющие размеры от нескольких мкм (микropорошки) до нескольких мм (крупнозернистые порошки) и применяемые в основном в абразивных и режущих инструментах, а также для изготовления керамических изделий из SiC методами шликерного литья или прессования. Внешний слой спека, состоящий из смеси кристаллов SiC с чистотой $\geq 97,5$ % и непрореагировавших реагентов SiO₂ и C, направляют на повторное использование в печи при получении SiC. Таким образом, метод Ачесона включает в себя много стадий, требует больших затрат энергии и времени, и обеспечивает невысокое качество материала [30]. При этом промышленно выпускаемые карборундовые порошки SiC имеют размеры более 1 мкм и не относятся к высокодисперсным порошкам. Получить механическим измельчением карборундовые порошки SiC с размером частиц менее 1 мкм чрезвычайно сложно технически и нецелесообразно экономически. Существует предел механического измельчения, определяемый достижением равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией [31, 32]. При измельчении хрупких материалов он не ниже 100 нм, а при измельчении высокотвердых и прочных кристаллов SiC этот предел должен быть заметно больше. Кроме того, при очень длительном и интенсивном размоле измельчаемый материал неизбежно загрязняется материалом размольных тел и кислородом, что должно быть особенно заметно при размолу высокотвердых и прочных кристаллов SiC. В связи с этим полученные механическим измельчением карборундовые порошки с размером частиц менее 1 мкм промышленно не выпускаются.

Для получения высокодисперсных порошков карбида кремния можно использовать несколько из более чем 20 альтернативных методов, разработанных для производства высокодисперсных порошков различных металлических и неметаллических материалов [30, 32, 33]. Эти методы можно разделить на две большие группы согласно принципам «сверху-вниз» или «снизу-вверх». Методы первой группы основаны на диспергировании (измельчении) исходных материалов, методы второй группы – на образовании порошков путем конденсации из атомов и молекул. Применительно к получению высокодисперсных порошков карбида кремния рассмотрим наиболее распространенные методы.

Пневоциркуляционный метод. Этот метод относится к методам пневматического измельчения за счет использования энергии высокоскоростного газового потока, увлекающего частицы порошка, размеры которых уменьшается при их взаимных многократных столкновениях или при ударах о твердую поверхность [33, 34]. Пневматические методы имеют преимущества перед методами механического измельчения и позволяют получать высокодисперсные порошки различных материалов. Для измельчения такого высокотвердого материала как SiC лучше всего подходит пневоциркуляционный метод с циркуляционным движением высокоскоростных газовых струй и взаимодействием с насыпным слоем частиц порошка в замкнутых объемах, в результате которого образуются микровихри с интенсивным взаимодействием и измельчением частиц. При этом частицы не взаимодействуют с твердой поверхностью стенок аппарата, что практически исключает намол примесей. Другим достоинством пневоциркуляционного метода является совмещение процессов измельчения и классификации в одном аппарате со своевременным удалением частиц требуемого размера и возвратом недоизмельченных частиц в рабочую зону измельчения. Например, в результате использования такого аппарата исходные микронные частицы порошка карбида кремния фракционного состава $d_{90} = 16$ мкм были измельчены в высокодисперсный порошок с

фракционным составом $d_{50} = 210$ нм и $d_{90} = 620$ нм [33]. К недостаткам пневмоциркуляционного метода следует отнести высокую энергоемкость из-за большого расхода сжатого газа для разгона частиц порошка до высоких скоростей и сложность регулирования газодинамических процессов в аппарате.

Механосинтез. Механосинтез химических соединений из твердых порошковых реагентов происходит в результате интенсивной механической обработки смесей этих реагентов, сопровождающейся измельчением и перемешиванием реагентов на атомарном уровне, что ускоряет массоперенос и химическое взаимодействие твердых реагентов при низкой температуре, иногда близкой к комнатной температуре [30, 35]. Чаще всего длительное высокоэнергетическое воздействие на смесь исходных порошков с их интенсивным механическим истиранием осуществляется в планетарных шаровых мельницах. При использовании одной из таких мельниц для синтеза наноструктурированного SiC из элементного кремния и графита, смешанных в атомном соотношении 1:1, при соотношении масс шаров диаметром 12 мм к порошку 20 к 1, был установлен следующий механизм образования SiC [36]. На ранней стадии измельчения (10 часов) частицы порошка подвергались механической активации путем смешивания частиц Si и C, образуя, таким образом, композитные частицы. Позже, примерно через 20 часов измельчения, начиналась твердофазная реакция, и при этом образовывалось значительное количество SiC. На основании уширения рефлексов рентгеновской дифрактограммы был сделан вывод о том, что состав продукта приводит к уменьшению размера кристаллитов, а также к накоплению деформации кристаллической решетки. Размер кристаллитов уменьшился до 10 нм после 40-часового измельчения для конечного продукта с рефlekсами рентгеновской дифрактограммы, соответствующими Si_5C_3 , $\alpha\text{-SiC}$ и $\beta\text{-SiC}$. При использовании вибрационной шаровой мельницы после 300-часового механосинтеза были получены чистые стехиометрические порошки $\beta\text{-SiC}$ с гладкой сферической формой частиц со средним диаметром менее 0,5 мкм [37]. Недостатки метода

механосинтеза заключаются в большой энергоемкости и длительности процесса при очень малой загрузке исходного материала по сравнению с массой шаров, а также загрязнением измельчаемых порошков материалом размольных тел и газовой атмосферы в мельнице. Несмотря на это, механосинтез рассматривается как один из наиболее перспективных методов производства нано-и субмикронных порошков с низкими затратами и в больших масштабах [30].

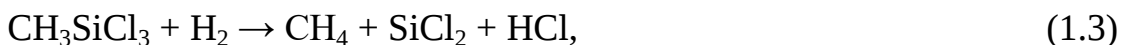
Плазмохимический синтез. Этот метод в настоящее время является самым распространенным для производства разнообразных высокодисперсных порошков тугоплавких соединений, в том числе и карбида кремния [33, 35, 38]. Плазмохимический синтез осуществляется в плазмотронах. Реагирующие вещества вводятся в струю ионизированного газа – низкотемпературной плазмы (4000-8000 К) дугового, тлеющего или сверхвысокочастотного разрядов. Физические и химические явления с реагирующим веществом протекают чрезвычайно быстро, а быстрое охлаждение парогазовой смеси приводит к образованию высокодисперсных частиц. Для синтеза SiC в качестве исходных веществ используются микрокремнезем SiO_2 , представленный частицами преимущественно сферической формы размером 0,1-0,3 мкм, объединенными в непрочные агрегаты размером до 1 мкм, микропорошки кремния и карбида кремния, а также углеводородное газовое сырье (метан) [38]. В потоке плазмообразующего газа (смеси азота с водородом) с начальной температурой 5400 К возможно полное испарение частиц диоксида кремния крупностью до 15 мкм, кремния – до 10 мкм, карбида кремния – до 3 мкм, пиролиз метана. Разработаны процессы получения высокодисперсного карбида кремния при электродуговом разряде плазменным восстановлением микрокремнезема, карбидизацией кремния метаном и плазменным модифицированием (измельчением) микропорошков карбида кремния. Соответственно этим процессам нанопорошки карбида кремния имеют рассчитанные по величине удельной поверхности размеры частиц от 58 нм и выше. Основными

недостатками плазмохимического синтеза являются высокая энергоемкость, широкий разброс частиц по размерам, а также высокое содержание примесей в порошке.

Метод газофазных реакций. Его называют также методом химического осаждения из газовой фазы [30]. В его основе лежат реакции термоллиза, восстановления, карбидизации и другие с использованием реагентов-прекурсоров в виде пара или газа при высокой температуре в вакууме или инертном газе низкого давления с образованием высокодисперсных порошков в газовой фазе и их конденсации на холодной поверхности или вблизи нее [30, 32, 33, 35]. Аморфные высокодисперсные порошки карбида кремния были получены при температуре 1100 °С с использованием газообразных прекурсоров – силана SiH₄ и ацетилен C₂H₂, а также азота в качестве газ-носителя, в соответствии с газофазной реакцией [39]:



Размер частиц порошка SiC был небольшим, в пределах 0,1-0,5 мкм, и состоял из квазисферических частиц. В другой работе использовался жидкий летучий прекурсор – метилтрихлорсилан CH₃SiCl₃ с температурой кипения 66 °С, который с помощью газа носителя H₂ подавался в реактор – печь с температурой 1050-1150 °С при нормальном атмосферном давлении газообразного аргона высокой чистоты [40]. Следующие химические уравнения описывали этапы, приводящие к образованию кристаллов SiC:



За 2 часа без использования металлического катализатора было изготовлено большое количество нанопроволок SiC с монокристаллической структурой β-SiC диаметром около 70 нм. По мере повышения температуры осаждения или уменьшения молярного отношения H₂/CH₃SiCl₃ размеры кристаллов SiC увеличивались, а их морфология изменялась от нанопроволоки к зерну. Еще несколько вариантов газофазного синтеза высокодисперсных форм карбида кремния представлено в диссертации [41]. К недостаткам метода газофазных

реакций следует отнести необходимость применения сложных высокотемпературных реакторов, длительность процесса с малой производительностью, применение дорогих взрывоопасных и токсичных реагентов.

Золь-гель синтез. Этот метод называют также методом осаждения из коллоидных растворов [33, 35]. Чаще всего SiC синтезируют золь-гель методом из алкоксидов кремния – химических соединений кремния и спирта с формулой $\text{Si}(\text{OR})_4$ и различных источников углерода. В качестве прекурсоров кремния используют такие алкооксиды кремния как тетраэтоксисилан (ТЭОС), тетраметоксисилан (ТМОС), смесь ТЭОС и ТМОС, а в качестве прекурсоров углерода – такие полимеры как фенольная и фенолформальдегидная смолы, этилцеллюлоза, полиакрилонитрил и крахмал [30, 33, 42, 43]. Золь-гель процесс состоит из двух основных стадий – гидролиза и поликонденсации. Гидролиз проводят путем смешивания алкоксида кремния с водой в таком растворителе как этанол или ацетон в присутствии катализатора и полимерного источника углерода. Гидролиз приводит к образованию силанольных групп SiOH , которые затем конденсируются с образованием силоксановых связей SiOSi , в результате чего две молекулы соединяются в одну более крупную молекулу. Четырехвалентность кремния позволяет множеству таких молекул соединяться в крупные соединения кремния и кислорода – наночастицы SiO_2 диаметром около нескольких нанометров. Так образуется взвесь наночастиц SiO_2 в жидкости – золь или коллоидный раствор. Когда наночастицы достигают критического размера, то они перестают расти и вместо этого агломерируются с другими наночастицами, образуя непрерывную сеть в коллоидном растворе с осаждением из него. Так формируется гель, структура которого может варьироваться от дискретных коллоидных частиц до непрерывных полимерных сетей, похожих на цепочки [44]. После сушки геля и карбонизации органических фрагментов полимера при 800-850 °C образуется высокодисперсная химически активная стартовая система $\text{SiO}_2\text{-C}$

[42, 43]. Последующая термическая обработка этой системы в условиях динамического вакуума в атмосфере аргона (при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при относительно низких температурах (≤ 1500 °C) за время 3-5 ч позволяет осуществить карботермический синтез нанокристаллического и субмикронного карбида кремния по реакции (1.1). Было показано, что все продукты, полученные из всех предшественников, содержат β -SiC. Основными преимуществами использования метода золь-гель синтеза являются получение продукта высокой чистоты с чрезвычайно однородной и дисперсной микроструктурой при сравнительно невысоких температурах, что недостижимо при использовании традиционных методов обработки из-за проблем, связанных с испарением, высокими температурами плавления или кристаллизации. К недостаткам следует отнести многостадийность и длительность золь-гель синтеза, а также токсичность и дороговизну алкоксидов кремния.

Подводя итог рассмотрению перечисленных наиболее распространенных методов получения высокодисперсных порошков карбида кремния, можно сделать выводы, что большинство этих методов характеризуются сложностью, многостадийностью, высокой энергозатратностью, длительностью, небольшой производительностью, а также часто дороговизной и токсичностью используемых исходных материалов (прекурсоров). В итоге полученные высокодисперсные порошки карбида кремния имеют очень высокую стоимость, особенно нанопорошки (до 3000-4000 евро/кг), что в значительной степени препятствует их промышленному производству и использованию [33, 45].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В связи с вышеперечисленным несомненный интерес для получения высокодисперсных порошков карбида кремния представляет применение изобретенного в 1967 году российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро и получившего мировую известность простого, энергосберегающего, быстрого процесса самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза разнообразных тугоплавких соединений (боридов, карбидов, нитридов, оксидов и многих других) на основе горения смесей недорогих исходных реагентов [46-51]. Процесс СВС открывает большие возможности и для синтеза карбида кремния, в том числе в виде наноразмерных и субмикронных порошков [52].

Реакция образования SiC из смеси порошков элементов кремния и сажи



является слабозкотермической, имеет относительно низкую адиабатическую температуру 1860 К и ее практически невозможно провести в обычных условиях в режиме СВС, так как эта смесь не горит [52]. Для повышения реакционной способности системы Si-C было разработано несколько подходов. Их можно разделить на пять основных групп [52]:

- а) СВС с предварительным подогревом реакционноспособной среды;
- б) СВС с дополнительным электрическим полем;
- в) химическая активация процесса СВС;
- г) СВС в системах Si-C-воздух/азот;
- д) механическая активация исходной смеси.

Рассмотрим их подробнее.

а). Сначала было показано, что предварительный подогрев стехиометрической смеси Si+C до 900 К в потоке аргона приводит к устойчивому распространению волны горения с образованием β -SiC порошка с размером зерен ~ 3 мкм [53]. Затем увеличение начальной температуры до 1300 °С привело к самовоспламенению и реализации процесса СВС в режиме объемного теплового взрыва с образованием чистых порошков β -SiC (99,6 %) с небольшими примесями 0,05 % свободного кремния, 0,1 % свободного углерода и 0,3 % кислорода, и размером кристаллитов от 145 до 200 нм [54]. Дальнейшее увеличение температуры до 1400 °С и времени выдержки при этой температуре до 8 часов смеси порошков кремния и сажи в вакууме привели к твердофазному синтезу порошков карбида кремния с однородной субмикронной микроструктурой с размером зерна менее 1 мкм [55]. Другой

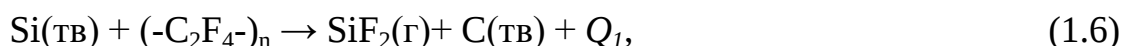
простой и менее затратный подход [56] к предварительному нагреву с использованием кислородно-ацетиленовой горелки, перемещающейся в воздухе по исходной смеси со скоростью распространения волны горения (~ 3 мм/с) привел к относительно высокому выходу (~ 94 %) целевого продукта SiC с субмикронными зернами, не отличающемуся высоким качеством [52].

б). Для предварительного нагрева применяли прямое прохождение электрического тока через образец смеси Si+C с джоулевым нагревом и достижением самовоспламенения и реализации режима объемного теплового взрыва с образованием субмикронных порошков β -SiC при использовании исходных частиц кремния размером 0,1 мкм [57, 58]. При этом было подтверждено самоочищение порошков в процессе сжигания, так как содержание кислорода в конечных продуктах (0,2-0,3 %) было значительно меньше, чем (0,5-0,7 %) в исходных смесях. Другой подход применения электрического поля включал в себя подачу напряжения поперек образца смеси реагентов, и реакция СВС в инертной атмосфере инициировалась нагревательной спиралью [59]. Было показано, что существует критическое значение напряжения приложенного электрического поля ($E \sim 6$ В/см), ниже которого фронт реакции не может самораспространяться. Увеличение E выше критического приводит к почти линейному увеличению скорости фронта горения в диапазоне 0,1-0,8 см/с, за которым при $E \sim 20$ В/см следует режим теплового взрыва. В результате СВС был получен порошок β -SiC в виде пластин толщиной ~ 2 мкм и размером ~ 20 мкм [59].

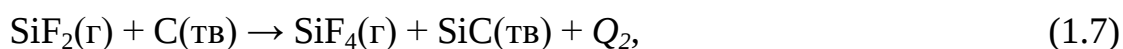
в). Еще одним универсальным подходом к повышению реакционной способности слабозэкзотермической смеси Si+C является так называемый химически активированный СВС, впервые предложенный в 1991 году при использовании политетрафторэтилена $(-C_2F_4-)_n$ в качестве добавки к порошковой смеси Si+C [60]. Были исследованы химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–политетрафторэтилен (ПТФЭ) в зависимости от соотношения исходных компонентов, давления инертной среды, температуры источника зажигания,

диаметра образцов. Показано, что в зависимости от перечисленных параметров процесс может протекать в двух стационарных режимах: низкотемпературном с образованием только фторидов кремния и высокотемпературном с последовательным образованием фторидов и карбидов кремния. Предложен следующий набор уравнений основных химических реакций, протекающих во фронте горения:

низкотемпературная реакция



промежуточная реакция



высокотемпературная реакция



В системе Si + C + ПТФЭ волна горения состоит из двух основных зон. Первая из них включает в себя, главным образом, реакцию (1.6) между кремнием и ПТФЭ, которая, с одной стороны, приводит к предварительному нагреву реакционной среды Si+C и, с другой стороны, к образованию газообразных кремнийсодержащих соединений (SiF₂, SiF₄). При реализации низкотемпературного режима газообразные фториды кремния сразу покидают горящий образец, а в твердой фазе остается часть непрореагировавшего кремния и весь свободный углерод, который обуславливает черный цвет продукта горения. Вторая стадия карбидизации протекает за счет реакций (1.7) и (1.8). Реакция (1.8) может протекать автономно, частично за счет предварительного нагрева среды теплом реакции (1.6) и дополнительного тепла, выделяющегося при реакции (1.7). В высокотемпературном режиме твердый продукт горения в основном однофазен и состоит из порошка β-SiC с характерной серо-зеленой окраской. Но реакция в газовой фазе (1.7) и реакция в конденсированной фазе (1.8) приводят к различной морфологии продукта SiC. При определенном количестве добавки ПТФЭ получены частицы кубической формы размером порядка 10 мкм, в то время как при другом количестве добавки наблюдалось образование волокон длиной ~1 мм и

толщиной 0,5 мкм. Для реализации высокотемпературного режима горения в системе кремний–углерод–ПТФЭ мольное соотношение ПТФЭ к техническому углероду должно находиться в пределах от 0,12 до 0,2, образец исходной смеси должен быть прессованным до плотности 1400-1600 кг/м³, иметь диаметр не менее 30 мм и длину не менее 25-35 мм, источник зажигания должен иметь температуру более 2370 К, давление инертного газа аргона в реакторе должно превышать 0,1 МПа [60].

ПТФЭ оказался намного более активной добавкой при получении карбидов методом СВС по сравнению с хлорсодержащими добавками поливинилхлорида, гексахлорбензола и хлоркаучука, так как минимальное содержание добавки ПТФЭ, необходимое для активации и протекания реакции горения, было в 4-5 раз меньше, чем при использовании указанных хлорсодержащих добавок [61]. ПТФЭ показал также более высокую эффективность в синтезе высокодисперсных частиц SiC по сравнению с активирующими добавками нитратов KNO₃, NaNO₃, NH₄NO₃ и BaNO₃, среди которых лучшим оказался нитрат калия KNO₃, добавка которого привела к синтезу частиц со средним размером 1 мкм [52]. Добавка же ПТФЭ с частичной заменой углерода на ПТФЭ привела к полному протеканию реакции карбидизации



в атмосфере азота при давлении 3 МПа и образованию частиц SiC со средним размером около 200 нм [62].

Применение активирующей газообразующей добавки фторсодержащей галоидной соли (NH₄)₂SiF₆ в методе азидного СВС позволило получить из шихты состава «19Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+20C» продукт, состоящий практически полностью из β-SiC – 89,4 %, с примесью α-Si₃N₄ – 5,5 % и Si – 5,1 %, представляющий собой наноразмерные частицы карбида кремния (80-150 нм), объединенных в агломераты размером до 50 мкм [63].

Следует отметить, что ПТФЭ можно использовать не только в качестве активирующей добавки, но и как карбидизирующий реагент при полной

замене технического углерода. В работе [64] было продемонстрировано, что при горении насыпной смеси Si+ПТФЭ без технического углерода в газообразном аргоне при давлении 0,5 МПа происходит синтез карбида кремния в виде волокон диаметром 100-500 нм и равноосных частиц размером 0,5-3,0 мкм, объединенных в агломераты. Однако выход по синтезу SiC оказался очень мал: только около 10 % от общей массы шихты прореагировало с образованием ватоподобного SiC, остальной продукт представлял собой черный порошок из углерода и кремния, что свидетельствует о низкотемпературном режиме горения с реализацией преимущественно реакции (1.6). Горение с участием ПТФЭ происходит с высокой скоростью и интенсивным газовыделением, что может приводить к разбросу компонентов шихты, когда частицы кремния и углерода не смогут вступить в реакцию (1.8) друг с другом, которая маловероятна в объеме газа [64]. В связи с этим шихта, содержащая ПТФЭ, должна быть не в насыпном, а в прессованном состоянии, а также сжигаться под избыточным давлением газа в СВС-реакторе, чтобы подавлять уход продуктов разложения ПТФЭ из зоны реакции [60-65]. Отметим, что в работах [64, 65] была уточнена стадийность реакций (1.6)-(1.8) с участием ПТФЭ и ее зависимость от доли ПТФЭ в шихте и плотности шихты.

г). СВС в системах Si-C-воздух/азот был предложен из-за того, что горение углерода в воздухе и реакция между кремнием и азотом являются гораздо более экзотермичными по сравнению с реакцией Si+C. Использование исходной смеси Si+C с небольшим избытком углерода и давлением воздуха в реакторе выше 3 МПа позволило получить порошок карбида кремния с примесью 5-7 % нитрида кремния и высокой удельной поверхностью до 10 м²/г [52]. Высокодисперсные порошки SiC со средним размером около 0,2 мкм были синтезированы путем сжигания смеси высокодисперсных реагентов Si (0,01 мкм) и C (0,021 мкм) в атмосфере азота при давлении от 3 до 10 МПа [66]. Термопарные измерения температуры показали, что волна горения состоит из двух стадий: сначала происходит взаимодействие азота с

кремнием с образованием некоторого количества нитрида кремния по сильноэзотермической реакции



с достижением максимальной температуры 2500 К, что приводит к предварительному нагреву остальной массы реагентов, за которым следует реакция карбидизации с падением температуры до меньшего значения 2100 К. Затем была предложена последовательность реакций



объясняющая, что сначала происходит 1-я реакция (1.10) синтеза нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих 2273 К, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует на жидкий кремний и газообразный азот, а затем 2-я слабоэзотермическая реакция (1.5) кремния с углеродом с образованием SiC, более стабильного при высоких температурах [67, 68]. Эта 2-я реакция может приводить к полному устранению нежелательной фазы нитрида кремния в синтезируемом продукте.

д). Механическая активация реакции СВС в низкоэзотермической системе Si-C выполняется при длительном высокоэнергетическом шаровом измельчении порошковой смеси в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах и других устройствах [52]. Механическая активация снижает температуру самовоспламенения, расширяет пределы воспламеняемости, способствует более полной реакции и обычно увеличивает скорость фронта волны горения [49]. После 4 часов такой механической активации смесь Si+C может воспламеняться на воздухе при давлении 1 атм и гореть с получением синтезированного порошка SiC с частицами размером около 100 нм в режиме СВС [69]. При этом проходит первая поверхностная реакция между кислородом и кремнием с образованием тонкого (~0,5 мкм) слоя фазы SiO_2 с одновременным нагревом объема смеси Si+C, вызывающим вторую волну горения с карботермической реакцией (1.1), приводящей к синтезу β -SiC с небольшим количеством фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. В работе [70] для крупномасштабного синтеза нанопорошка β -SiC использовали как механическую, так и

химическую активацию добавкой ПТФЭ при горении в атмосфере азота. При проведении механической активации с соотношением шаров к массе смеси 16 к 1 в течение 2 часов при давлении азота менее 4 МПа требуется всего 1,5 % ПТФЭ для достижения полного превращения смеси в карбид кремния с количеством других примесей менее 1 %.

Необходимо также отметить синтез карбида кремния при сжигании с помощью реакций восстановления [52]. Данный способ получения порошка SiC с использованием метода СВС включает в себя последовательность двух реакций, которые протекают во фронте горения: восстановление диоксида кремния металлом (Mg, Al) с получением чистого кремния, за которым следует реакция кремния с углеродом. Система $\text{SiO}_2 + \text{Me}(\text{Mg, Al}) + \text{C}$ является гораздо более экзотермичной по сравнению с бинарной композицией Si+C, что позволяет относительно легко запустить режим СВС в такой смеси восстановительного типа без использования каких-либо специальных улучшающих средств. Общая реакция горения для восстановительного синтеза SiC, когда в качестве восстанавливающего элемента используется магний Mg, может быть записана следующим образом:



Примесь MgO удаляется из продукта горения кислотной обработкой. Результаты применения такого способа описаны в работе [71] при использовании порошка SiO_2 трех размеров: менее 100 мкм, 10 мкм и 0,1 мкм. Три соответствующие порошковые смеси SiO_2 -Mg (44 мкм)-C (технический углерод) сжигались в атмосфере аргона с давлением 1-20 атм. Синтезированные продукты подвергались химической обработке в течение 3 часов в 36%-ном растворе соляной кислоты при комнатной температуре с последующей промывкой ионизированной водой и сушкой при температуре 100 °С в течение примерно 2 часов. Полученные порошки SiC представляли собой частицы со средними субмикронными значениями размеров соответственно: 280 нм, 150 нм и 90 нм. Таким образом, даже микроразмерные порошки оксида кремния могут приводить к образованию высокодисперсных

частиц SiC при сжигании с помощью реакции восстановления, хотя, конечно, необходимость кислотной обработки продуктов горения для удаления MgO сильно усложняет применение данного способа получения высокодисперсного порошка карбида кремния. Аналогичное применение магнийтеpmического восстановления диоксида кремния, но с использованием углеродных волокон в качестве источника углерода привело к синтезу карбида кремния преимущественно в виде частиц шестигранной формы с размерами 1-2 мкм и толщиной 0,2-0,3 мкм [72].

Совершенно другой подход использования реакции восстановления – монооксидом углерода – предложен недавно в работе [73] путем сочетания карботермического восстановления диоксида кремния и синтеза из простых веществ в индукционной печи в атмосфере азота и монооксида углерода CO при температуре синтеза 1700-1900 °C. Шихта состоит из оксида кремния, кремниевого порошка и нановолокнистого углерода (НВУ) в мольном соотношении 1:1:4 соответственно, где НВУ – новая углеродная форма в виде гранул 4-8 мм, состоящих из переплетенных нановолокон диаметром 30-100 нм. В результате синтеза получен тонкодисперсный порошок кремния β-SiC со средним размером частиц ~4 мкм и удельной поверхностью 7,7-8,4 м²/г.

Подводя итог рассмотрению возможности применения метода СВС для получения высокодисперсных порошков карбида кремния из слабоэкзотермической шихтовой смеси исходных элементных порошков Si+C, следует заключить, что одним из наиболее простых и эффективных является подход с использованием активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ с частичной заменой при этом эквивалентного количества углерода на ПТФЭ в шихтовой смеси. Убедительным примером в пользу такого заключения является полное протекание реакции карбидизации (1.9) в режиме горения с образованием частиц SiC со средним размером около 200 нм [62].

1.2 Композиты Si_3N_4 -SiC

Тугоплавкие керамические композиционные материалы системы «нитрид кремния – карбид кремния» (Si_3N_4 -SiC) обладают широким спектром ценных свойств и находят применение в различных промышленных областях. В первую очередь, эти материалы являются прекрасными огнеупорами и могут использоваться при высокой температуре до 1500°C благодаря превосходному сопротивлению окислению и ползучести, химической стабильности, низкому коэффициенту термического расширения, стойкости к тепловому удару [74]. Такие огнеупоры получают методом реакционного связывания порошка SiC частицами Si_3N_4 , синтезируемыми прямым азотированием Si в прессованной порошковой смеси SiC и Si в атмосфере азота при высоких температурах от 1300°C до 1450°C в течение нескольких часов [74, 75]. Продукт синтеза представляет собой двухфазную смесь α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 . Плотность и прочность композитов тем выше, чем больше содержание волокнистой кристаллической фазы α - Si_3N_4 . Это содержание возрастает при уменьшении размеров частиц SiC и Si, а также при наличии небольших примесей кислорода в атмосфере азота, которые приводят к интенсивному окислению Si, образованию пара SiO и газофазному синтезу α - Si_3N_4 [74, 75]. Если промышленно выпускаемые карбидокремниевые огнеупоры (без Si_3N_4 в своем составе) имеют прочность на сжатие до 100 МПа при пористости порядка 20 % [76], то, например, реакционносвязанный композит состава 46 % SiC, 50 % Si_3N_4 , 4 % Y_2O_3 показывает прочность на сжатие 319 МПа при пористости 26 % [74]. Композиционные огнеупоры Si_3N_4 -SiC получают также другими методами с применением формования полусухим прессованием (до 8 % жидкого связующего), пластическим формованием (до 24 % связующего), шликерным литьем (до 80 % воды) с последующей сушкой и спеканием при температурах до 1600°C [5, 77, 78]. В этих методах в качестве исходных используются обычно смеси полидисперсных микропорошков Si_3N_4 и SiC от тонкой фракции (1-5 мкм) до крупной фракции (50-200 мкм) для обеспечения наиболее плотной упаковки

частиц в порошковой смеси и в конечном композите. Очевидно, использование таких сравнительно крупных порошков и большая пористость порядка 20 % не позволяет достичь в огнеупорах максимально возможных значений прочности композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, в том числе при высоких температурах.

Для применения композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ в качестве конструкционных жаропрочных материалов в условиях больших механических нагрузок при высоких температурах, например, в газотурбинных двигателях, или в качестве высокотвердых инструментальных и износостойких материалов, необходимо достижение максимально возможных значений твердости, прочности и вязкости разрушения. Для этого используются другие методы изготовления композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, позволяющие приблизиться к теоретической плотности композитов, получить композиты с пористостью, не превышающей доли процента. К таким методам относятся: спекание смеси порошков Si_3N_4 и SiC при повышенных температурах до 2000 °С (в том числе с образованием жидкой фазы) без применения давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, искровое плазменное спекание, методы аддитивной технологии [5, 79-82]. При использовании этих методов неоднократно было показано, как существенно могут улучшаться механические свойства композиционной керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при повышении дисперсности компонентов композита, при переходе от компонентов микронных размеров к высокодисперсным (<1 мкм) субмикронным (0,1-1 мкм) и наноразмерным (1-100 нм) компонентам, поэтому в настоящее время особое внимание уделяется разработке наноструктурных керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ [25-27, 83, 84]. При этом у нанокompозитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ наряду с повышением механических свойств улучшается и способность к поглощению микроволнового излучения, что важно для применения этих нанокompозитов в качестве легких функциональных материалов для защиты от микроволнового излучения в авиации и космонавтике [85].

На первый взгляд, проще всего нанокompозиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ изготавливать ex-situ из заранее приготовленных нанопорошков Si_3N_4 и SiC путем их механического смешивания, компактирования и спекания. Однако нанопорошки очень дороги, так как их невозможно получить простым механическим измельчением из дешевых крупных порошков, а приходится синтезировать различными дорогостоящими химическими методами [5]. Кроме того, наночастицы обладают сильной адгезией друг к другу, образуя прочные агломераты, которые трудно разрушить при механическом смешивании, что не позволяет получить однородную смесь нанопорошков. Такая неоднородность приводит при уплотнении и спекании к образованию дефектов структуры композита в виде большой химической неоднородности, разнoзернистости, пор и трещин [26]. С этой точки зрения в случае высокодисперсных порошков лучше использовать не ex-situ механические методы смешивания приготовленных заранее керамических порошков, а in-situ химические методы прямого синтеза нужной смеси керамических порошков из исходных реагентов [26, 74]. Известно несколько методов химического синтеза субмикронных и нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$: пиролиз кремнийсодержащих полимеров, пиролиз метана и покрытие частиц Si_3N_4 высокодисперсным углеродом, карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота, газofазные реакции, плазмохимический синтез [26, 27, 85-90]. Но для этих методов характерно большое энергопотребление из-за необходимости нагрева до высоких температур и использования длительных выдержек, а также применение дорогостоящих оборудования и реагентов. Поэтому данные методы ограничиваются изготовлением композиционных порошков в лабораторных условиях и не переданы в промышленное производство, где поставщики керамических порошков по-прежнему производят только монофазные порошки, а большинство нанокompозитных керамических порошков получают традиционным способом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков [26, 27]. Тем не менее, химические

методы синтеза композитных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные нанокompозитные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики [26, 27].

Среди химических методов синтеза порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) с применением очень простого оборудования и собственного тепловыделения при горении недорогих исходных реагентов. Значительная часть работ в этом направлении основана на сжигании в газообразном азоте порошковых смесей, содержащих кремний и углерод, и использовании сильноэкзотермической реакции образования нитрида кремния (1.10) и ее тепловыделения как собственно для формирования этой фазы в целевой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, так и для обеспечения образования фазы карбида кремния по слабозэкзотермической реакции (1.5) [66, 67, 91-93]. При этом большое значение имеют как возможность получения любого взаимного содержания в композиции целевых фаз Si_3N_4 и SiC от 0 до 100 %, так и размер частиц синтезируемых порошков Si_3N_4 и SiC . Существенную роль в этом играет размер частиц исходных порошков Si и C в шихте. Как отмечалось выше, при сжигании смеси высокодисперсных реагентов Si (0,01 мкм) и C (0,021 мкм) в атмосфере азота при давлении от 3 до 10 МПа и реализации последовательности реакций (1.11) сначала образуется нитрид кремния, а затем, после его диссоциации – карбид кремния в виде высокодисперсного порошка со средним размером около 0,2 мкм [66]. Очевидно, если в этой исходной смеси высокодисперсных реагентов порошка кремния взять в избытке, т.е. в большем количестве, чем необходимо для полного превращения Si_3N_4 в SiC , то при давлении азота не менее 3 МПа можно осуществить в режиме горения синтез композиции порошков нитрида и

карбида кремния. Подобное исследование было осуществлено в работе [91] с проведением процесса CBC композиции порошков Si_3N_4 -SiC при давлении азота 3 МПа в соответствии с уравнением

$$(3x + y)\text{Si} + y\text{C} + 2x\text{N}_2 = x\text{Si}_3\text{N}_4 + y\text{SiC}. \quad (1.13)$$

Порошок исходного кремния был двух видов – с удельной поверхностью 0,5 м²/г (крупный) и 8 м²/г (мелкий), и очень мелкий технический углерод (90 м²/г). При использовании соотношений C/Si от 10 до 40,5 об. % были получены композиции с содержанием от 36,8 до 100 об. % SiC, температуры горения составили при этом от 1440 до 1880 °С. Шихты с большим соотношением C/Si не горели. Продукты горения содержали только фазы β - Si_3N_4 и β -SiC без примеси свободного кремния. Их удельная поверхность составляла от 3,5 м²/г при 36,8 об. % SiC до 10,7 м²/г при 100 об. % SiC. Частицы SiC были значительно более мелкими, чем Si_3N_4 , и состояли в свою очередь из двух частей: более мелких субмикронных и более крупных микронных. Такие результаты были объяснены наличием промежуточной стадии между 1-й и 2-й реакциями, на которой появляется расплавленный кремний (температура плавления 1414 °С), участвующий одновременно в реакциях азотирования и карбидизации, и приводящий к появлению более мелких частиц SiC, чем при последующем превращении Si_3N_4 в более крупные частицы SiC.

В газообразном азоте при давлении 3 МПа сжигалась также смесь порошков Si+C с нитридом кремния Si_3N_4 по реакции [92]

$$(3(1 - x) + y)\text{Si} + x\text{Si}_3\text{N}_4 + y\text{C} + 2(1 - x)\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + y\text{SiC}. \quad (1.14)$$

Нитрид кремния β - Si_3N_4 вводился в состав шихты, чтобы легче инициировать реакцию взаимодействия кремния с азотом и разбавлять шихту для снижения температуры горения и образования большего количества Si_3N_4 . Однако при этом не удалось инициировать горение шихт с содержанием технического углерода более 30 % и синтезировать композиции с содержанием β -SiC более 50 %. Нитрид кремния в продукте горения состоял в основном из β - Si_3N_4 и небольших количеств α - Si_3N_4 . Композиция порошков с содержанием 17 об. %

β -SiC оказалась наиболее удачной – она полностью уплотнилась при горячем прессовании за 1 час при 1700 °C и показала более высокие механические характеристики по сравнению с керамикой из Si_3N_4 и композитом Si_3N_4 -SiC аналогичного состава, спеченным из механической смеси порошков Si_3N_4 и SiC. Похожие результаты были получены и в другой работе [93] при сжигании в азоте под давлением 10 МПа смесей Si (2-3 мкм) – C (0,02 мкм) – Si_3N_4 (0,1 мкм) согласно уравнению (1.14). Были получены методом СВС композиции порошков от $(3\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC})$ с содержанием 8,7 об. % β -SiC до $(\text{Si}_3\text{N}_4+3\text{SiC})$ с содержанием 46 об. % β -SiC.

В работе [94] решалась задача получения в режиме горения композиции порошков α - Si_3N_4 -SiC, в которых порошок нитрида кремния был бы в виде α -модификации, а не в виде β -модификации, так как композиции β - Si_3N_4 -SiC на основе β -модификации нитрида кремния не нашли широкого применения для изготовления конструкционной керамики из-за плохой спекаемости β - Si_3N_4 . При этом со ссылкой на публикации [95, 96] утверждалось, что наилучшие свойства композиционной керамики Si_3N_4 -SiC достигаются при содержании 5-10 % SiC. В связи с этим содержание технического углерода в шихте для сжигания было ограничено 0,5-3,5 %. Также в шихте содержалось 36-42 % кремния (0,4-3 мкм), 50-56 % α - Si_3N_4 (менее 15 мкм) и 5-10 % добавки двух газообразующих солей NH_4Cl и NH_4F . Сжигание шихты проводилось в насыпном виде в количестве 4-6 кг в реакторе СВС-30 в газообразном азоте при давлении 5-9 МПа. В результате сжигания были получены композиции порошков α - Si_3N_4 - β -SiC, с содержанием α -модификации более 90 % в нитриде кремния, со средним диаметром 300-400 нм частиц равноосной формы и содержанием фазы β -SiC до 10 %.

Другой способ был использован для получения композиции нанопорошков Si_3N_4 -SiC на основе применения горения смеси газов силана, ацетилена и аммиака в сферическом реакторе объемом 9,3 литра при общем давлении газов 0,1 МПа [97]. Продукт горения представлял собой композицию порошков Si_3N_4 -SiC с массовым соотношением этих фаз от 0,2 до 2 и

примесями избыточного углерода или кремния. Порошки были аморфными и нанокристаллическими со средним размером частиц около 40 нм. Следует отметить большую сложность реализации и малую производительность этого способа.

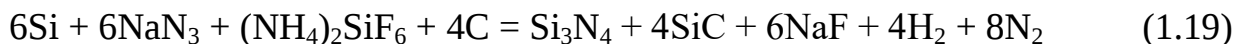
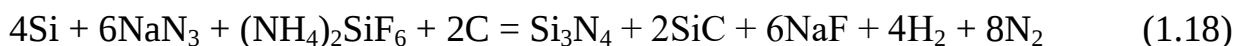
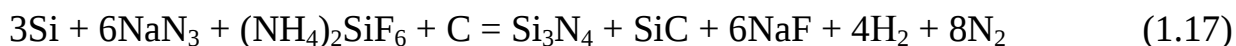
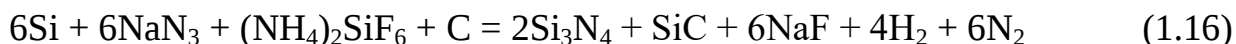
В самом простом случае сжигания насыпной смеси порошков кремния марки КР1 (размер частиц менее 15 мкм) и технического углерода марки П-803 (менее 1 мкм) в газообразном азоте при давлении 1-7 МПа, то есть в системе Si- n C-N₂, горение удастся инициировать при содержании сажи не более $n = 0,8$, и продукт горения представляет собой композицию порошков Si₃N₄-SiC с содержанием 5-60 % SiC, остальное – Si₃N₄ с доминирующим содержанием β -модификации и небольшое количество непрореагировавшего Si [98]. Основную часть продукта горения составляют частицы с размером 2-3 мкм, хотя присутствуют и более крупные с размером до 15 мкм в виде столбчатых кристаллов или агломератов из мелких частиц. Применение активирующей добавки порошкового политетрафторэтилена ПТФЭ марки ФТ-4 (размер частиц менее 10 мкм) в небольшом количестве 5-15 % расширяет пределы горения системы Si-C-N₂ и дает возможность получить композиты с любым соотношением компонентов Si₃N₄ и SiC от 0 до 100 % с микронными размерами частиц и малой долей α -Si₃N₄ [98]. (При меньшем количестве добавки ПТФЭ невозможно инициировать горение, при большем – невыгодно, поскольку это приводит к образованию значительных количеств фторидов.) Для получения чистого SiC сжигались цилиндрические образцы из прессованной шихты диаметром 30-50 мм с относительной плотностью 0,4-0,65, когда затрудняется фильтрация азота к внутренним слоям образца. В этом случае при давлении азота менее 3 МПа горение вообще не инициировалось. Таким образом, применяя активирующую добавку ПТФЭ, можно в одностадийном режиме горения получать не только композиции порошков Si₃N₄-SiC с большим содержанием SiC, но и практически чистый карбид кремния. Подчеркнем, что эти порошки не были высокодисперсными и

содержание α -модификации в нитриде кремния было малым, так как преимущественно синтезировалась модификация β - Si_3N_4 .

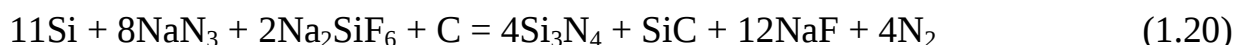
В связи с этим внимание авторов работ [99-101] было обращено на возможность применения такой разновидности СВС, как азидный СВС, для получения композиций порошков Si_3N_4 - SiC , отличающихся от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью, так и большим содержанием α - Si_3N_4 . Процесс азидного СВС нитридов основан на использовании такого азотирующего и активирующего реагента как порошок азиды натрия NaN_3 , элементных реагентов и различных газообразующих галоидных солей фторидов и хлоридов, что приводит к относительно низким температурам горения, что важно для синтеза α - Si_3N_4 , образованию большого количества промежуточных парогазовых продуктов реакции, а также конечных побочных продуктов из конденсированных и газообразных фаз, разделяющих частицы целевых порошков и не позволяющих им сливаться в более крупные частицы [47, 102-104]. Обобщение результатов исследований применения азидного СВС для получения композиций порошков Si_3N_4 - SiC выглядит следующим образом [99-101].

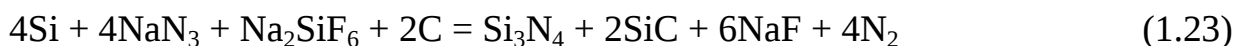
Исследовался азидный СВС 5 мольных соотношений целевых фаз нитрида и карбида кремния Si_3N_4 : SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями с использованием газообразующих галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 и NH_4F .

Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

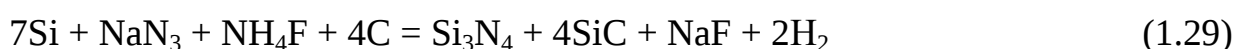
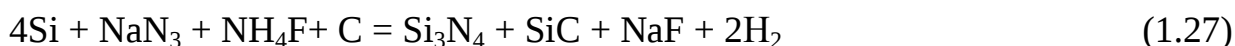
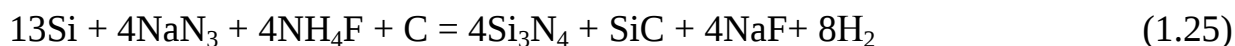


Галоидная соль Na_2SiF_6





Галоидная соль NH_4F



Смеси исходных реагентов (шихты) уравнений (1.15)-(1.29) сжигались в насыпном виде с относительной плотностью 0,4 в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм в реакторе азидного СВС объемом 4,5 л с давлением газообразного азота в нем 4 МПа. Температуры горения смесей измерялись вольфрам-рениевыми термопарами ВР-5/20 диаметром 100 мкм. Охлажденные продукты горения извлекались из реактора, разрушались до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывались водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). Результаты измерения максимальных температур горения T_r и сопоставления фазового состава промытых твердых продуктов горения шихт (1.15)-(1.29), найденного экспериментально, с теоретическим составом целевых фаз, ожидаемым в соответствии со стехиометрическими уравнениями (1.15)-(1.29), представлены в таблице 1.1 и на рисунке 1.1.

Таблица 1.1 – Максимальные температуры горения T_r , теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых продуктов азидного СВС композиций Si_3N_4 -SiC [101]

Уравнение реакции	Si ₃ N ₄ : SiC (моль)	T _r , °C	Содержание, мас. %						
			Теория		Эксперимент				
			Si ₃ N ₄	SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	β-SiC	Si	C
Галоидная соль (NH ₄) ₂ SiF ₆									
(1.15)	4 : 1	2458	93,3	6,7	15,7	80,3	3,7	0,3	-
(1.16)	2 : 1	1984	87,5	12,5	16,9	72,4	10,2	0,5	-
(1.17)	1 : 1	1649	77,8	22,2	57,6	22,1	17,0	1,3	2,0
(1.18)	1 : 2	1610	63,6	36,4	50,2	17,4	24,6	3,7	4,1
(1.19)	1 : 4	1543	46,7	53,3	33,3	27,1	29,2	5,3	5,1

Галоидная соль Na_2SiF_6									
(1.20)	4 : 1	2251	93,3	6,7	78,1	13,6	7,6	0,7	-
(1.21)	2 : 1	2187	87,5	12,5	72,3	17,8	9,1	0,8	-
(1.22)	1 : 1	1849	77,8	22,2	79,6	7,5	12,3	0,6	-
(1.23)	1 : 2	1837	63,6	36,4	54,7	30,5	14,1	0,7	-
(1.24)	1 : 4	1800	46,7	53,3	47,6	34,2	17,3	0,9	-
Галоидная соль NH_4F									
(1.25)	4 : 1	2235	93,3	6,7	69,3	28,1	1,6	1,0	-
(1.26)	2 : 1	2203	87,5	12,5	68,4	27,4	3,6	0,6	-
(1.27)	1 : 1	1955	77,8	22,2	70,2	19,4	9,7	0,7	-
(1.28)	1 : 2	1910	63,6	36,4	50,9	19,5	23,9	5,7	-
(1.29)	1 : 4	1902	46,7	53,3	38,2	17,6	41,8	2,4	-

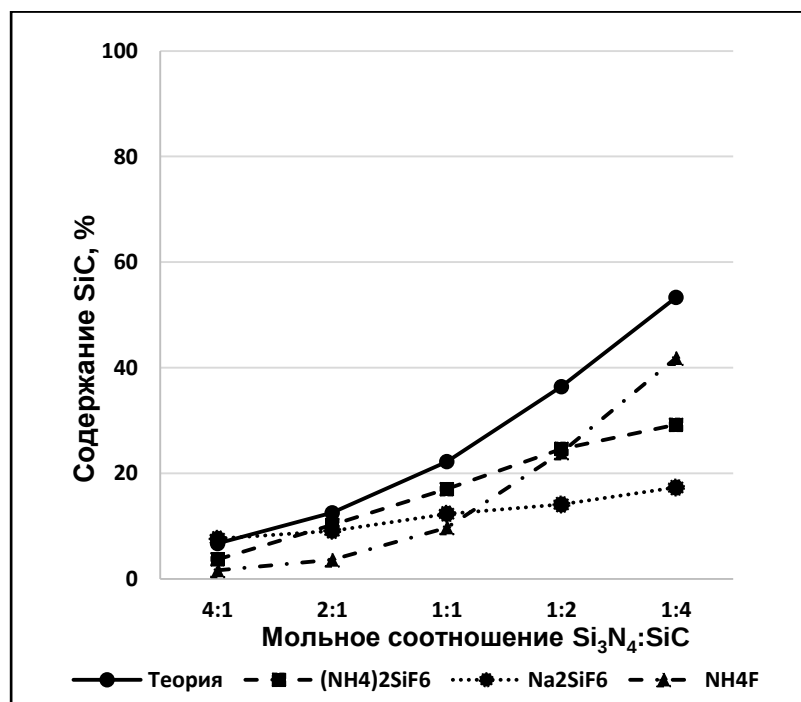


Рисунок 1.1 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных шихт с галоидными солями от мольного соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$

Из таблицы 1.1 следует, что температуры горения зависят от вида галоидной соли и мольного соотношения целевых фаз $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$. Все температуры находятся в пределах от 1543 до 2458 °C и убывают по мере увеличения доли фазы SiC для каждой галоидной соли. Продукты азидного СВС в результате горения шихт с каждой из использованных галоидных солей состоят из четырех фаз: нитрида кремния двух модификаций $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбида кремния $\beta\text{-SiC}$, а также небольших примесей непрореагировавших кремния Si и углерода C. (Как было показано выше, наличие небольших примесей Si и C характерно и для других случаев применения процесса горения для получения композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.) Из таблицы 1.1 и

рисунка 1.1 видно, что найденное в экспериментах содержание карбидной фазы β -SiC составляет от 1,6 до 41,8 %, что в целом заметно меньше теоретического содержания 6,7 до 53,3 %, а в большинстве случаев намного меньше (до двух-четырех раз), что является главным недостатком традиционного применения азидного СВС с указанными галоидными солями. В таблице 1.1 также видно, что в целом суммарное содержание нитрида кремния двух модификаций α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄ заметно больше теоретического содержания Si₃N₄. При этом в подавляющем числе случаев, кроме реакций (1.15) и (1.16), количество α -Si₃N₄ значительно (до 10 раз) превосходит содержание β -Si₃N₄, что является одним из достоинств применения азидного СВС. К другим достоинствам относятся высокая дисперсность синтезированных порошков, состоящих в основном из частиц равноосной формы размером 100-500 нм в виде отдельных частиц и агломератов, а также волокон диаметром 150-500 нм и длиной до 5 мкм, и близость практического выхода промытых продуктов горения к исходной массе шихт с разницей, например, от 2,8 до 8,5 % в случае использования соли NH₄F, что свидетельствует о небольшом разбросе твердых продуктов горения газами, выделяющимися при горении [99-101].

Таким образом, для более успешного применения процесса азидного СВС для получения высокодисперсных порошковых композиций Si₃N₄-SiC необходимо решить задачу увеличения содержания фазы SiC в продуктах горения, приблизить при этом содержание каждой из целевых фаз к теоретическому, чтобы можно было заранее надежно прогнозировать результаты применения этого перспективного процесса СВС и существенно снизить затраты по доведению этих результатов до практического использования.

1.3 Композиты AlN-SiC

Нитрид алюминия (AlN) является одним из лучших материалов в технической керамике [2]. Он обладает превосходным набором физических,

электрических и химических свойств: малой плотностью, высокими значениями температуры плавления (разложения), теплопроводности, электрического сопротивления, твердости, прочности, износостойкости и жаропрочности, а также стойкостью к тепловому удару, действию кислот и расплавов металлов и стабильностью при высоких температурах в различных газовых средах. Благодаря этим характеристикам нитрид алюминия сравнительно давно нашел применение в различных отраслях промышленности, в первую очередь для работы в области высоких температур. Он широко используется в качестве огнеупорного материала футеровок ванн, электролизеров и резервуаров в металлургии и химическом машиностроении, а также для изготовления соломки для защиты металлических термопар и производства тиглей. Керамика из AlN является одним из самых распространенных электроизоляционных материалов. Нитрид алюминия также нашел применение в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах, и режущего инструмента [105]. Интенсивные исследования по улучшению его физико-механических характеристик проводятся до сих пор [106].

Однако в настоящее время из-за уникальности физических свойств AlN наблюдается революционный рост его применения в электронике и фотонике [107, 108]. В электронике это обусловлено обеспечением отличного теплоотвода от электронных устройств, благодаря уникально высокой теплопроводности при наличии высоких электрического сопротивления и коэффициента теплового расширения (КТР) нитрида алюминия, близкого к КТР кремния. Здесь при выпуске электронных компонентов переходят на использование нитрида алюминия практически во всех областях, где раньше традиционно применялся высокотоксичный оксид бериллия [107]. В фотонике это обусловлено широкой запрещенной зоной нитрида алюминия, широким окном прозрачности, охватывающим диапазон от ультрафиолетового до среднего инфракрасного излучения, и значительным нелинейно-оптическим эффектом 2-го порядка. Кроме того, AlN также обладает пьезоэлектрическими

и пьезоэлектрическими эффектами, которые позволяют использовать его в оптико-механических устройствах и пьезоэлектрических фотоприемниках соответственно [108]. Однако и в этих областях, и в случае его применения в качестве конструкционного материала при высоких температурах использование нитрида алюминия ограничено его хрупкостью, т.е. сравнительно малыми вязкостью разрушения и термостойкостью [109].

В связи с этим большое внимание привлекает разработка композиционной керамики нитрида алюминия с карбидом кремния SiC, который наряду с хорошими теплопроводностью и жаростойкостью обладает значительно лучшими механическими характеристиками (твердостью, вязкостью разрушения, термостойкостью, сопротивлением ползучести) [110, 111]. Карбид кремния привлекателен также тем, что он имеет кристаллическую структуру, подобную нитриду алюминия, и может образовывать с ним однофазный гомогенный твердый раствор, обуславливая улучшение прочности на изгиб и вязкости разрушения, т.е. уменьшение хрупкости [112, 113]. Кроме того, в двухфазном состоянии спеченных, пространственно разделенных порошкообразных компонентов AlN и SiC композиты AlN-SiC обладают значительно лучшими вязкостью и термостойкостью [111, 114]. Регулируя размер зерен AlN и SiC, можно получать материал AlN-SiC с высокой теплопроводностью [115]. При этом следует отметить, что уменьшение размера зерна является еще одним важным направлением улучшения практически всех характеристик керамики AlN и керамического композита AlN-SiC в целом [26, 116].

Композиционная керамика AlN-SiC оказалась перспективной для применения не только в металлургии и машиностроении в качестве огнеупорного и конструкционного материала с повышенными свойствами, но и, как было отмечено выше, в электронике и фотонике для создания соответствующих разнообразных высокоэффективных устройств [107, 108, 117].

Известны традиционные энергоемкие способы получения керамики AlN-SiC: спекание без давления керамических порошков SiC и AlN или их горячее прессование и инжекционное формование, которые требуют температуру на уровне 2000 °C и длительное время выдержки до нескольких часов [118-121]. К более современным и менее энергоемким методам относятся электроискровое плазменное спекание, микроволновый нагрев, аддитивные технологии 3D-печати, но для их реализации необходимо дорогостоящее оборудование [122-124].

И в тех, и других методах в качестве исходного материала необходимо использовать композицию (смесь) порошков AlN и SiC, причем для обеспечения наилучших свойств полученной керамики AlN-SiC они должны быть как можно мельче: высокодисперсными (субмикронными) с размером частиц $d < 1$ мкм или даже наноразмерными с $d < 100$ нм (0,1 мкм) [25, 26]. При изготовлении смесей порошков AlN и SiC используются два подхода: ex-situ и in-situ. Процессы in-situ для изготовления композитной керамики заключаются в химическом синтезе частиц порошковых компонентов AlN и SiC в объеме композита из смеси исходных, гораздо более дешевых реагентов при хорошем перемешивании синтезированных частиц, поэтому эти технологии являются более предпочтительными для получения смесей высокодисперсных и наноразмерных порошков AlN и SiC [25, 26].

Хорошо известные традиционные in-situ методы получения смесей порошковых компонентов AlN и SiC или их твердого раствора (печной метод, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы и т. д.) характеризуются высоким энергопотреблением, сложным оборудованием и не всегда позволяют получить наноразмерные порошки и нанопорошковые композиции [26, 113, 116, 118, 125-127]. In-situ метод СВС выгодно отличается от перечисленных методов своей экономичностью, так как синтез AlN-SiC происходит за счет собственного тепловыделения при горении с использованием очень простого оборудования и из дешевых исходных реагентов, чаще всего порошков Al, Si, C (сажи), Si₃N₄ и

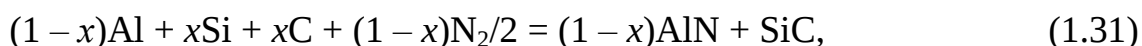
газообразного N_2 . В связи с этим его развитию уделяется большое внимание, исследуются различные варианты сжигания смесей различных порошков для получения композиции AlN-SiC.

Применение синтеза горением для получения AlN-SiC было начато в работе [128] с уравнением реакции для смеси реагентов



в которой порошок нитрида кремния Si_3N_4 использовался в качестве твердого источника азота. Эта сильноэзотермическая реакция должна была обеспечить режим горения, но его не удавалось инициировать без приложения электрического поля напряженностью $E=8$ В/см и более. В интервале от 8 до 25 В/см продукты горения состояли из двух фаз AlN и SiC, а при большей напряженности представляли собой однофазный твердый раствор AlN-SiC с примесями кремния и углерода. Микроволновой нагрев смеси реагентов уравнения (1.30) позволил реализовать режим горения без приложения электрического поля с максимальными температурами горения от 1027 до 1889 °С в зависимости от массы смеси от 0,5 до 16 г [129]. При минимальных значениях этих температур в продуктах горения наряду с фазами AlN и SiC содержались примеси исходных компонентов Si_3N_4 , Al и C, а при максимальных значениях – только примеси Al и C. Так как температуры горения были ниже критического значения 1960 °С, разделяющего области двухфазного композита и однофазного твердого раствора, то твердого раствора AlN-SiC получить не удалось.

В работе [130] в качестве источника азота использовался газообразный азот N_2 при давлениях 3, 8 или 12 МПа для синтеза AlN-SiC по реакции:



где x варьировалось от 0 до 0,85. Твердый раствор AlN-SiC без примеси непрореагировавших Al и Si синтезировался в режиме горения только при больших давлениях азота: 12 МПа для $x = 0,3$ и 8 МПа для $x = 0,5$ или 0,6. Еще более высокие давления азота 50 и 70 МПа потребовались для синтеза твердого раствора из других компонентов [131]:

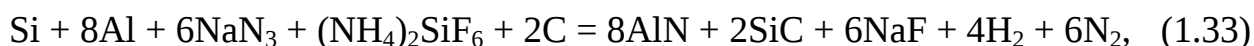


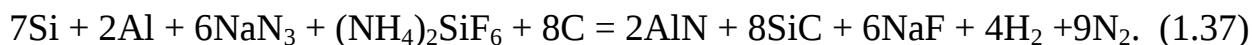
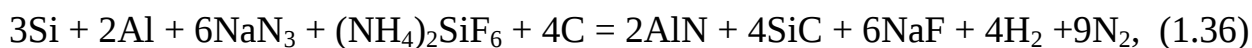
При давлении 50 МПа температура горения была 1400 °С, и в продукте горения наряду с твердым раствором $\text{AlN}_{0,7}\text{SiC}_{0,3}$ содержалось большое количество непрореагировавших Al (до 12 %) и Si. При давлении 70 МПа температура горения поднялась до 2050 °С, а содержание примеси Al упало до 0,5 %.

При низком давлении газообразного азота (0,3-0,5) МПа по реакции (1.31) температура горения составила 1972-2287 К для молярного соотношения компонентов Al/Si в исходной смеси от 0,5 до 2,5, что соответствовало значениям x от 0,665 до 0,286 [132]. При соотношениях компонентов Al/Si от 1 до 2 синтезировался твердый раствор AlN-SiC с остаточным Si. Почти чистый и более однородный твердый раствор AlN-SiC был получен путем добавления дополнительного количества технического углерода (20 %) к исходным порошкам. При меньших температурах горения продукт СВС представлял собой композит из фаз AlN и SiC, более загрязненный примесями непрореагировавших исходных порошков. Подчеркнем, что во всех перечисленных выше случаях применения СВС синтезированные композиции AlN-SiC представляла собой порошки с частицами микронных размеров.

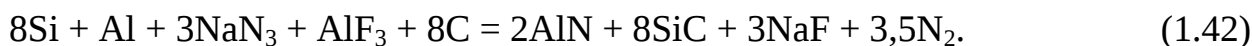
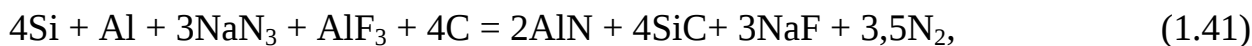
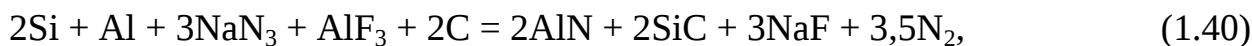
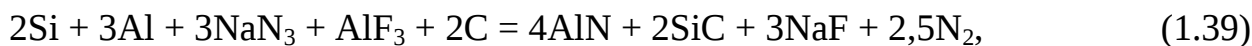
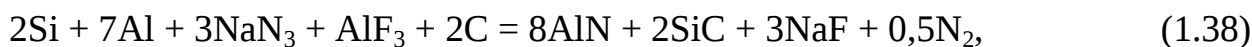
Для получения композиции высокодисперсных (< 1 мкм) порошков AlN-SiC было исследовано применение такой разновидности синтеза, как азидный СВС [100, 101, 133, 134]. Исследовался синтез 5 мольных соотношений целевых фаз нитрида алюминия и карбида кремния $\text{AlN}:\text{SiC} = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2$ и 1:4 в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями с использованием газообразующих галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

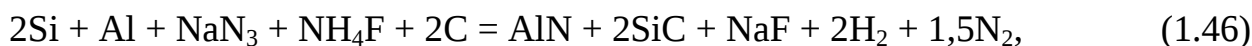
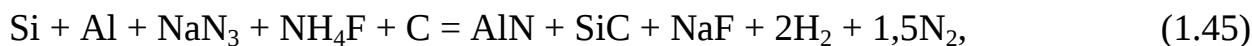




Галоидная соль AlF_3



Галоидная соль NH_4F



Сжигание смесей исходных реагентов уравнений (1.33)-(1.47) и обработка продуктов горения проводилась так же, как изложено в предыдущем п. 1.2 при азидном СВС порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. В большинстве случаев продукт горения представлял собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде субмикронных частиц равноосной формы размером 100 нм – 1 мкм и волокон диаметром 50-500 нм, длиной до 5 мкм с тенденцией увеличения доли более мелких частиц при повышении содержания SiC в композиции AlN-SiC. Результаты определения максимальных температур горения T_r и сопоставления фазового состава промытых твердых продуктов горения шихт уравнений (1.33)-(1.47), найденного экспериментально, с теоретическим составом целевых фаз, ожидаемым в соответствии с этими уравнениями, представлены в таблице 1.2 и на рисунке 1.2.

Таблица 1.2 – Максимальные температуры горения T_r , теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного СВС порошковых композиций AlN-SiC [101]

Уравнение реакции	AlN : SiC (моль)	$T_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$	Содержание, мас. %						
			Теория		Эксперимент				
			AlN	SiC	AlN	β -SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Na ₃ AlF ₆
<i>Галоидная соль (NH₄)₂SiF₆</i>									
(1.33)	4 : 1	2015	80,4	19,6	69,3	8,5	8,0	7,0	7,2
(1.34)	2 : 1	1690	67,2	32,8	54,6	10,3	13,2	12,1	9,8
(1.35)	1 : 1	1468	50,6	49,4	38,0	19,2	22,1	13,2	7,5
(1.36)	1 : 2	1472	33,8	66,2	29,9	28,0	21,4	14,0	6,7
(1.37)	1 : 4	1788	20,4	79,6	18,5	42,1	19,6	15,2	4,6
<i>Галоидная соль AlF₃</i>									
(1.38)	4 : 1	2723	80,4	19,6	73,6	8,2	5,7	8,4	4,1
(1.39)	2 : 1	2394	67,2	32,8	58,0	17,9	11,2	7,4	5,5
(1.40)	1 : 1	1842	50,6	49,4	47,0	24,6	13,0	9,1	6,3
(1.41)	1 : 2	1814	33,8	66,2	23,9	34,8	19,7	15,0	6,6
(1.42)	1 : 4	1768	20,4	79,6	13,5	47,2	21,4	12,6	5,3
<i>Галоидная соль NH₄F</i>									
(1.43)	4 : 1	2531	80,4	19,6	72,5	7,9	8,2	7,1	4,3
(1.44)	2 : 1	2113	67,2	32,8	64,0	12,9	9,6	8,5	5,0
(1.45)	1 : 1	1645	50,6	49,4	39,0	25,0	18,1	11,9	6,0
(1.46)	1 : 2	1632	33,8	66,2	25,4	33,5	21,2	13,6	6,3
(1.47)	1 : 4	1624	20,4	79,6	14,4	46,2	21,9	12,3	5,2

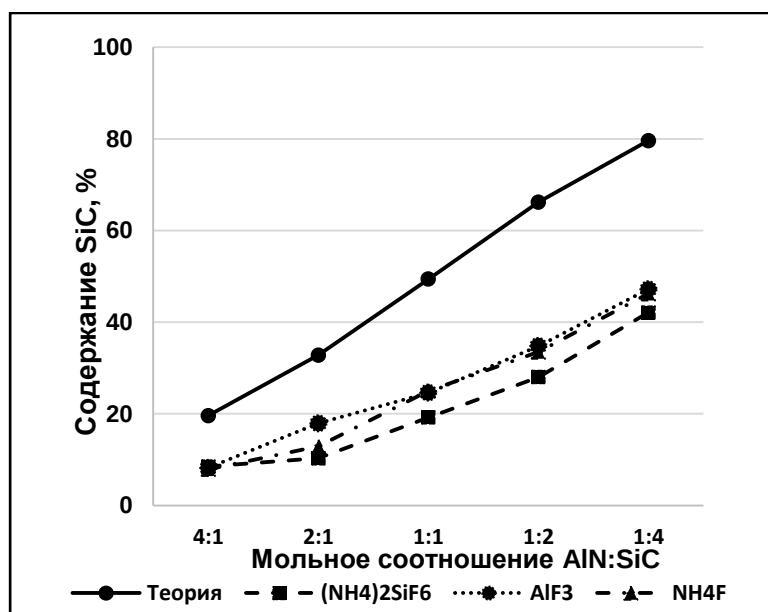


Рисунок 1.2 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных шихт с галоидными солями от мольного соотношения AlN:SiC

Как видно из таблицы 1.2, температуры горения зависят от вида галоидной соли и мольного соотношения целевых фаз AlN:SiC. Все температуры находятся в пределах от 1468 до 2723 °С. Для каждой галоидной соли наибольшие значения температур достигаются при максимальной доле

фазы AlN и убывают по мере увеличения доли фазы SiC, кроме соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, при применении которой T_f возрастает при соотношениях фаз 1:2 и 1:4. Из таблицы 1.2 и рисунка 1.2 видно, что экспериментальный фазовый состав продуктов азидного СВС существенно отличается от ожидаемого теоретического состава композиций порошков AlN-SiC. Во-первых, содержание целевых фаз AlN и β -SiC меньше теоретического, особенно фазы β -SiC, количество которой в среднем в 2 раза меньше теоретического. Во-вторых, в значительных количествах присутствует нежелательная побочная фаза нитрида кремния α - и β -модификаций (до 22,1 и 15,2 % соответственно). В-третьих, заметно содержание (от 4,1 до 9,8 %) также нежелательной водонерастворимой примеси соли криолита Na_3AlF_6 .

Таким образом, для успешного применения процесса азидного СВС для получения высокодисперсных порошковых композиций AlN-SiC необходимо решить задачу увеличения содержания фазы SiC в продуктах горения, а также избавления от побочной фазы нитрида кремния α - и β -модификаций и примеси соли криолита Na_3AlF_6 , чтобы приблизить при этом содержание каждой из целевых фаз AlN и SiC к теоретическому.

1.4 Композиты TiN-SiC

Как показано в п. 1.1 настоящего литературного обзора, карбид кремния SiC относится к наиболее широко применяемым неоксидным керамическим материалам благодаря целому комплексу ценных свойств: малой плотности, тугоплавкости, твердости, износостойкости, жаростойкости, коррозионной стойкости и ряду других. Однако керамика из однофазного карбида кремния имеет ряд недостатков, препятствующих его более широкому использованию. Во-первых, карбид кремния является хрупким при ударных и тепловых нагрузках, во-вторых, тугоплавкость карбида кремния приводит к низкой спекаемости карбида кремния из порошков и необходимости применения очень высоких температур для спекания, в-третьих, высокое удельное электрическое сопротивление карбида кремния делает невозможным

изготовление из него деталей сложной формы с помощью недорогого метода электроэрозионной обработки вместо механической обработки с использованием дорогого алмазного инструмента. В результате многих исследований по преодолению перечисленных недостатков однофазной керамики SiC лучшим решением признано использование добавок вторичных фаз, т.е. переход от однофазной керамики SiC к композиционным керамическим материалам на основе SiC, так как неоднократно доказано, что применение оксидных, карбидных, боридных и нитридных добавок приводит к улучшению спекаемости, физических и механических свойств керамики на основе SiC. Значительное место среди этих добавок занимают нитриды кремния, алюминия и титана. Композиты Si_3N_4 -SiC и AlN-SiC рассмотрены в предыдущих пунктах 1.2 и 1.3. В настоящем пункте 1.4 рассматриваются композиты TiN-SiC.

Подобно карбиду кремния, нитрид титана имеет высокую температуру плавления 2950 °С, хорошую коррозионную стойкость, довольно высокую твердость 20 ГПа, однако коренным образом отличается от SiC малым удельным электрическим сопротивлением $22 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [135]. Последнее отличие и предопределило главный интерес в применении электропроводной керамической фазы TiN в качестве добавки в неэлектропроводную керамическую фазу карбида кремния – существенно снизить его высокое удельное электрическое сопротивление 10^6 - 10^{11} Ом·см до уровня менее 10^3 Ом·см, улучшив при этом спекаемость, физические и механические свойства керамики на основе SiC [12, 13, 15].

Одни из первых работ в этом направлении были посвящены исследованию влияния добавки нанопорошка TiN на характеристики спекания, микроструктуру и механические свойства керамики из карбида кремния [136, 137]. Смесь порошков α -SiC (размер частиц 0,5-1,0 мкм) в качестве матрицы, от 0 до 15 мас. % наночастиц TiN (средний размер частиц 20 нм) в роли упрочняющей фазы и 10 мас. % ($5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) в качестве спекающих добавок прессовалась методом холодного изостатического

прессования при давлении 250 МПа в прямоугольные образцы и жидкофазно спекалась при температуре 1950 °С за время 15 мин, а затем при 1850 °С (1 час) [136]. Было показано, что добавление наночастиц TiN замедляет рост зерен керамики, а реакции TiN с SiC и Al₂O₃ с образованием новых фаз TiC и AlN в определенном диапазоне добавки улучшают свойства керамики из карбида кремния. Содержание 5 % нано-TiN приводит к наиболее однородной микроструктуре, наиболее высокой плотности и прочности при изгибе 686 МПа. Положительное влияние добавки нанопорошка TiN было показано также и в работе [137] на примере керамики на основе SiC, изготовленной методом спекания без давления. Введение наночастиц TiN привело к повышению твердости по Виккерсу с 18 до 26 ГПа, прочность при изгибе варьировалась от 416 до 1120 МПа, а наивысшее значение трещиностойкости составило 8,7 МПа·м^{1/2}.

Однако в последующих работах было отмечено, что применение нанопорошков при изготовлении керамики на основе карбида кремния усложняет процесс изготовления и удорожает стоимость этой керамики из-за высокой цены исходных нанопорошков [11, 19, 138], поэтому стали проводиться исследования с использованием более крупных и дешевых высокодисперсных порошков TiN с размером частиц до 1 мкм. Образцы керамики на основе SiC изготавливались методом горячего прессования при температуре 2000 °С за время 3 часа и давлении газа азота 40 МПа из смеси порошков β-SiC (~0,5 мкм) и 2 или 4 об. % TiN (~1,0 мкм), а также спекающей добавки 2 об. % Y₂O₃ [138]. При исследовании фазового состава и структуры спеченных образцов были обнаружены в основном зерна β-SiC и следы кластеров α-SiC и Ti₂CN между зернами β-SiC. Высокопроводящие кластеры in-situ образовавшейся фазы Ti₂CN способствовали существенному снижению удельного электрического сопротивления образцов SiC до 2,4·10⁻³ и 1,8·10⁻⁴ Ом·см при содержании 2 и 4 об. % TiN соответственно. В другой работе этих же авторов [23] содержание добавки TiN в смеси тех же самых порошков было увеличено (0, 3, 12, 20 и 25 об. %) и спекание было

произведено без приложения давления при 1950 °С в атмосфере азота. Также все образцы керамических композитов были спечены до плотности ≥ 98 % от теоретической, а их удельное электрическое сопротивление уменьшалось с повышением исходного содержания TiN и достигало минимальной величины $8,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 25 об. % TiN. Высокая электропроводность композитов была обусловлена in-situ синтезом электропроводящей фазы Ti₂CN и ростом зерен SiC, легированных азотом, в процессе спекания без давления. Прочность при изгибе, вязкость разрушения и твердость по Виккерсу композита, изготовленного с 25 об. % TiN, составили 430 МПа, 4,9 МПа·м^{1/2} и 23,1 ГПа соответственно при комнатной температуре.

В работе [11] методом горячего прессования при 1900 °С изготавливались керамические композиты на основе SiC (~0,7 мкм) с еще большим различным содержанием TiN (0-50 мас. %, 0,8-1,2 мкм) с использованием добавок для спекания Al₂O₃ и Y₂O₃. При этом была достигнута плотность образцов композитов более 98 % от теоретической плотности. Удельное электрическое сопротивление уменьшалось с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) по мере увеличения доли TiN и выходило на плато уровня $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 40-50 мас. % TiN. Прочность при изгибе при этом постепенно увеличивалась с повышением содержания TiN и достигла максимального значения 921 МПа при 40 мас. % TiN по сравнению с 616 МПа для исходного SiC (0 % TiN).

Другие результаты по применению добавки TiN были получены при изготовлении керамики на основе SiC методом твердофазного спекания без давления в графитовой печи сопротивления при значительно более высокой температуре 2100 °С в течение 2 часов в потоке газа аргона из предварительно спрессованных смесей порошков α -SiC (~0,5 мкм) + 1-10 мас.% TiN (~1 мкм) + 2,5 % C + 0,7 % B₄C (~0,5 мкм) [13]. Содержание TiN до 1 мас. % приводило к относительной плотности >97 %, тогда как дальнейшее увеличение доли нитрида приводило к большим остаточным порам и очень низкой относительной плотности. Например, относительная плотность резко

снизилась до 60 % при содержании нитрида ≥ 5 мас. %, предположительно из-за отрицательного действия повышенного газовыделения N_2 при разложении нитрида титана. N-легирование, полученное из TiN, привело к уменьшению удельного электрического сопротивления всего на один порядок – до значения $9,0 \cdot 10^6$ Ом·см при содержании TiN, составляющем 1 мас. %.

Таким образом, результаты по применению добавки TiN при изготовлении керамики на основе SiC зависят от метода изготовления этой керамики, состава смесей исходных порошков и количества добавки TiN. Положительные результаты по существенному снижению удельного электрического сопротивления SiC и повышению механических свойств были получены при использовании методов горячего прессования и спекания без давления в атмосфере азота при температуре не выше 2000 °C из смесей высокодисперсных порошков SiC и TiN с размером частиц не более 1-2 мкм со спекающими добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 при содержании порошка TiN от 1 до 50 мас. %.

В приведенных выше работах для получения керамических композитов SiC-TiN использовался самый простой и распространенный ex-situ подход, заключающийся в механическом смешивании готовых порошков SiC и TiN, их уплотнении и спекании. Методы получения порошков SiC различного вида и дисперсности представлены выше в п. 1.1. Рассмотрим теперь методы получения порошков TiN. В промышленности порошки нитрида титана с размером частиц до 50 мкм получают при температуре выше 1000 °C из порошка или стружки титана прямым азотированием их в среде азота или диссоциированного аммиака, или карботермическим восстановлением порошка оксида титана в атмосфере азота по реакции [139, 140]



Нанопорошки и субмикронные порошки получают методом плазмохимического синтеза из легкокипящей (136 °C) ядовитой жидкости $TiCl_4$ или порошка титана, которые подают в струю азотной плазмы в СВЧ-плазмотроне, а также восстановлением аммиаком NH_3 паров $TiCl_4$ при 900-

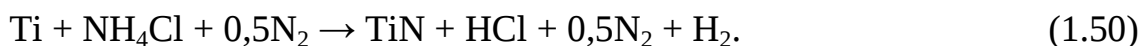
1000 °C [141, 142]. Четыреххлористый титан TiCl_4 используется также для синтеза нанопорошков TiN с размером от 15 до 50 нм в автоклаве при температуре 500 °C из смеси с NH_4Cl и Na в атмосфере азота или из смеси с NaNH_2 , а также при 350-380 °C из смеси с NaN_3 в среде бензола [143-145]. Нанокристаллические порошки нитрида титана получают и восстановлением из оксида титана TiO_2 магнием в присутствии хлористого аммония в автоклаве при 650 °C или прямым азотированием в токе NH_3 при 700-1100 °C [146, 147]. В заключение отметим, что перечисленным методам получения порошков TiN присущи высокая энергоемкость и сложность оборудования, а также токсичность некоторых реагентов.

В связи с этим для получения порошков TiN весьма привлекателен простой энергосберегающий метод СВС. Этот метод впервые был использован при простом сжигании порошка титана в атмосфере азота по реакции [47]:



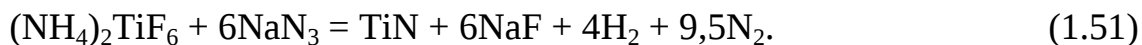
Эта реакция чрезвычайно экзотермическая, ее адиабатическая температура, согласно термодинамическому расчету, составляет 4351 °C, а экспериментально измеренная максимальная температура горения равна 2700 °C. В этом методе подвод газообразного азота в зону реакции происходит за счет фильтрации по порам исходного вещества или продукта горения, если они сохраняют пористость. При очень высоких температурах синтеза 2200-2500 °C как исходное вещество, так и продукт спекаются, фильтрация нарушается и нитрид титана формируется в виде пористых спеков крупных кристаллов размером до 100 мкм недоазотированного нестехиометрического продукта TiN_x , где $x < 1$. В связи с этим для снижения температуры горения и сохранения фильтрации исходный порошок титана разбавляют крупнодисперсным порошком конечного продукта TiN в количестве от 30 до 50 %. Давление газа азота также важно для обеспечения фильтрации, и для образования стехиометрического TiN оно должно составлять 3-4 МПа. В этих условиях полученный стехиометрический TiN состоит из спеченных кристаллитов размером 10-30 мкм [148].

Затем для еще большего снижения температуры горения и размеров получаемых кристаллов TiN вместо нитрида титана в состав исходной шихты вводили порошок газообразующей галоидной соли хлористого аммония NH₄Cl в количестве от 50 до 60 % [148, 149]. В этом случае горение порошка титана с добавкой NH₄Cl в азоте описывается следующим уравнением реакции:



В результате этого температуру горения при начальном давлении азота 0,6 МПа удалось существенно снизить до уровня 600 °С и получить наноструктурированные частицы нитрида титана, повторяющие форму частиц исходного титана, но состоящие из зерен нитрида титана равноосной формы размером 50-500 нм. Измельчение этого продукта в шаровой мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 часов позволило получить субмикронные частицы TiN со средним размером значительно меньше 1,0 мкм [148].

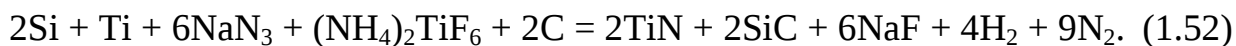
Другой подход в рамках азидного СВС к организации низкотемпературного газофазного горения для получения порошка наноструктурированного нитрида титана был предложен в работах [150, 151]. Здесь в качестве исходных реагентов вместо порошка титана использовался порошок титансодержащей галоидной соли гексафтортитаната аммония (NH₄)₂TiF₆, а также порошок азотирующего реагента азиды натрия NaN₃. При разложении (NH₄)₂TiF₆ должны были появляться атомы титана, а при разложении азиды натрия – атомы азота, взаимодействие между которыми в газовой фазе должно было приводить к синтезу наночастиц TiN. Стехиометрическое уравнение такой реакции выглядело следующим образом:



Насыпная смесь реагентов сжигалась в реакторе объемом 4,5 литра с газообразным азотом под давлением 4 МПа. Измеренная термпарой температура горения составила 1080 °С, продукт горения состоял из чистого нитрида титана с водорастворимой солью NaF, которая удалялась водной промывкой. Промытый порошок нитрида титана получался в виде наноструктурированных частиц, которые имели нановолокнистую структуру с

диаметром волокон 50-100 нм и нанокристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 100-200 нм.

Метод азидного СВС был применен для получения композиций высокодисперсных порошков TiN-SiC из исходных смесей порошков кремния Si, титана Ti, технического углерода C, азиды натрия NaN₃ и газообразующих галоидных солей фторидов (NH₄)₂TiF₆, (NH₄)₂SiF₆ и Na₂SiF₆ [100, 101]. Как и в предыдущих пунктах 1.2 и 1.3 для азидного СВС композиций Si₃N₄-SiC и AlN-SiC, в рассматриваемом случае для синтеза композиций TiN-SiC с 5 мольными соотношениями целевых фаз TiN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 были составлены соответствующие стехиометрические уравнения вида



Из 15 стехиометрических уравнений здесь для краткости показано только одно уравнение с использованием галоидной соли (NH₄)₂TiF₆ для мольного соотношения целевых фаз TiN:SiC = 1:1. В большинстве случаев продукт горения представлял собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде смеси субмикронных (0,1-1,0 мкм) частиц равноосной формы и волокон. Максимальные температуры горения T_г и фазовый состав промытых продуктов горения представлены в таблице 1.3 и на рисунке 1.3 в сравнении с теоретическим составом композиций целевых фаз TiN-SiC при разных мольных соотношениях этих фаз согласно этим 15 стехиометрическим уравнениям.

Таблица 1.3 – Максимальные температуры горения T_г, теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного СВС композиций TiN-SiC [101]

TiN : SiC (моль)	T _г , °C	Содержание, мас. %							
		Теория		Эксперимент					
		TiN	SiC	TiN	β-SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Si	C
Галоидная соль (NH ₄) ₂ TiF ₆									
4 : 1	2251	86,1	13,9	87,7	—	5,6	6,7	—	—
2 : 1	1946	75,6	24,4	80,0	—	14,0	6,0	—	—
1 : 1	1653	60,7	39,3	45,8	—	49,8	4,4	—	—
1 : 2	1677	43,6	56,4	41,2	6,4	43,9	7,6	0,9	—
1 : 4	1698	27,9	72,1	28,8	19,9	42,5	7,4	1,4	—
Галоидная соль (NH ₄) ₂ SiF ₆									
4 : 1	2112	86,1	13,9	61,0	4,0	27,0	7,0	1,0	—
2 : 1	1649	75,6	24,4	71,0	—	18,0	9,0	1,2	0,8

1 : 1	1528	60,7	39,3	54,7	16,0	17,4	11,9	-	—
1 : 2	1641	43,6	56,4	40,0	31,0	19,0	9,0	1,0	—
1 : 4	1646	27,9	72,1	24,2	49,4	21,1	5,0	0,3	—
Галоидная соль Na_2SiF_6									
4 : 1	2283	86,1	13,9	76,0	—	19,0	5,0	—	—
2 : 1	1776	75,6	24,4	64,0	10,0	17,0	9,0	—	—
1 : 1	1634	60,7	39,3	54,0	20,0	15,0	11,0	—	—
1 : 2	1644	43,6	56,4	42,0	34,0	16,0	8,0	—	—
1 : 4	1646	27,9	72,1	23,0	49,0	21,0	6,0	1,0	—

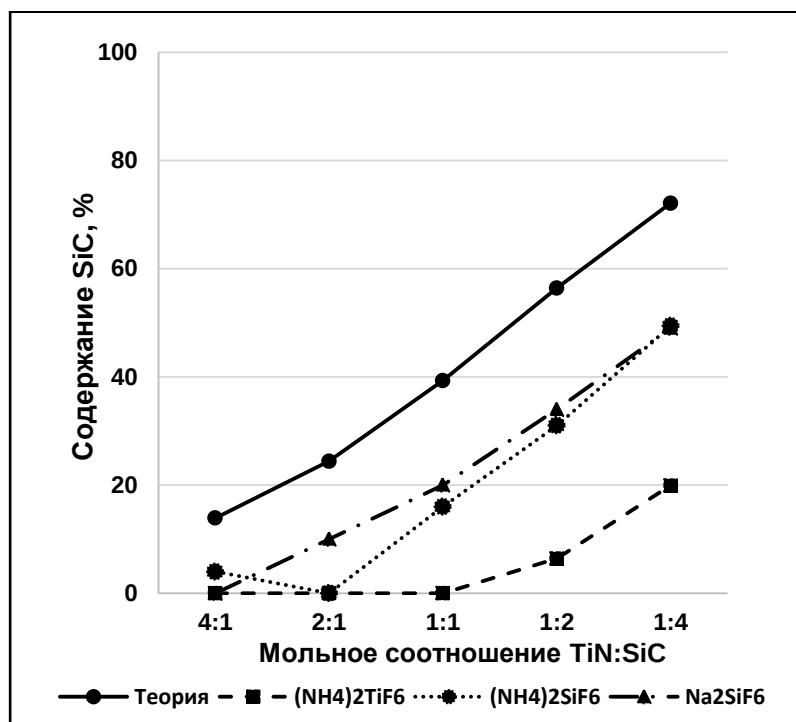


Рисунок 1.3 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных шихт с галоидными солями от мольного соотношения TiN:SiC

Как видно из таблицы 1.3, температуры горения находятся в пределах от 1634 до 2283 °С и зависят от вида галоидной соли значительно слабее, чем в случае синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и AlN-SiC . Эти температуры имеют наибольшие значения при больших содержаниях фазы TiN, и наименьшие, примерно одинаковые значения при больших содержаниях фазы SiC. Из таблицы 1.3 и рисунка 1.3 видно, что фазовые составы синтезированных композиций существенно отличаются от расчетных теоретических составов композиций TiN-SiC значительно меньшей долей карбида кремния или его отсутствием совсем (от 0 до 49,4 мас. % SiC вместо 13,9-72,1 мас. % согласно стехиометрическим уравнениям), а также наличием большого количества примеси побочной фазы нитрида кремния (от 12,3 до 54,2 мас. %)

модификаций α и β , отсутствующих в теоретическом составе композиций TiN-SiC. Особенно мало образуется SiC или не образуется вовсе при использовании галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Следует также отметить наличие в полученном продукте азидного CBC сравнительно небольшого количества примесей свободных кремния и углерода (не более 1,4 %) или полное отсутствие этих примесей.

Таким образом, здесь так же, как и в пункте 1.3 для азидного CBC композиций AlN-SiC, для успешного применения процесса азидного CBC для получения высокодисперсных порошковых композиций TiN-SiC необходимо решить задачу увеличения содержания фазы SiC в продуктах горения, а также избавления от побочной фазы нитрида кремния α - и β -модификаций, чтобы приблизить при этом содержание каждой из целевых фаз TiN и SiC к теоретическому.

1.5 Выводы по разделу 1

1. Такое тугоплавкое высокотвердое полупроводниковое керамическое соединение как карбид кремния SiC обладает многими ценными свойствами, но в виде однофазного керамического материала имеет и недостатки, препятствующие его более широкому применению. Эти недостатки преодолеваются при использовании добавок нитридов и создании таких композиционных керамических материалов как Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC. Для обеспечения максимальных свойств этих композитов необходимо их изготавливать из смесей высокодисперсных порошков (субмикронных и нанопорошков) соответствующих нитридов и карбида кремния.

2. В настоящее время при изготовлении рассматриваемых нитридно-карбидных композитов такие смеси получают ex-situ механическим смешиванием готовых порошков, что в случае высокодисперсных порошков представляет большие сложности в достижении однородности и приводит к высокой стоимости смесей высокодисперсных порошков, особенно в виде нанопорошков, что препятствует широкому практическому использованию

керамических композиционных материалов из них. Более перспективны *in-situ* химические методы прямого синтеза нужных смесей высокодисперсных порошков из исходных реагентов, однако известные *in-situ* методы характеризуются большим энергопотреблением и применением дорогостоящих оборудования и реагентов, в связи с чем пока эти методы ограничиваются лабораторными условиями и не переданы в промышленное производство.

3. Среди *in-situ* методов выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с применением очень простого оборудования и собственного тепловыделения при горении недорогих исходных реагентов. Недавно было показано, что применение такой разновидности СВС как азидный СВС позволяет получать композиции высокодисперсных керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в широких диапазонах соотношений между нитридной и карбидной фазами в этих композициях при сжигании исходных смесей порошков из соответствующих элементов, азида натрия и газообразующих галоидных солей простых и комплексных фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , NH_4F , AlF_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Однако фазовые составы полученных композиций существенно отличаются от расчетных теоретических составов значительно меньшей долей карбида кремния или даже его отсутствием совсем, наличием большого количества примеси побочной фазы нитрида кремния в композициях AlN-SiC и TiN-SiC , где его не должно быть, и значительного количества примеси водонерастворимой соли криолита в композиции AlN-SiC .

4. Для более успешного применения процесса азидного СВС для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC необходимо решить общую задачу увеличения содержания фазы SiC и избавления от нежелательных примесей в продуктах горения, приблизить при этом содержание каждой из целевых фаз к теоретическому, чтобы можно было заранее надежно прогнозировать результаты применения этого

перспективного процесса СВС и существенно снизить затраты по доведению этих результатов до практического использования.

5. Неоднократно было показано, что наиболее простым и эффективным приемом увеличения количества высокодисперсного порошка карбида кремния в продуктах горения смесей исходных порошковых реагентов является использование активирующей и карбидизирующей добавки порошка фторорганического полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) в исходных смесях реагентов.

6. Этот прием и общая задача определили цель и конкретные задачи настоящего диссертационного исследования.

Цель работы: совершенствование процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера политетрафторэтилена в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азида натрия, для получения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой композиции в соответствии с заданным теоретическим содержанием при минимальном содержании примесей.

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

1. Выбор и обоснование состава исходных смесей порошковых реагентов с добавкой ПТФЭ (шихт) и условий их сжигания для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с различным соотношением нитридной и карбидной фаз методом азидного СВС на основе анализа научно-технической литературы.

2. Термодинамический расчет адиабатической температуры и фазового состава продуктов горения исходных шихт различного состава, предназначенных для синтеза нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

3. Экспериментальное исследование процессов горения исходных шихт различного состава с определением температуры горения шихт и давления газа в реакторе, степени превращения исходных веществ в целевые порошковые композиции.

4. Экспериментальное исследование морфологии и фазового состава порошков нитридно-карбидных композиций, синтезированных при горении шихт с добавкой ПТФЭ, сравнение с полученными ранее результатами синтеза при горении шихт с газообразующими галоидными солями фторидов.

5. Выбор вариантов шихт для разных мольных соотношений целевых фаз нитридно-карбидных композиций, которые лучше всего по экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, разработка рекомендаций для продолжения исследований и определения возможности практического применения выбранных лучших вариантов шихт и условий их сжигания для получения коммерчески доступных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ.

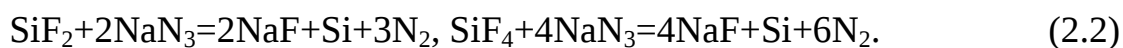
2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Выбор состава и уравнений реакций исходных смесей порошковых реагентов с азидом натрия и ПТФЭ, и условий их сжигания

Целью настоящей работы было стремление приблизить экспериментальный состав целевых композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC к теоретическому в соответствии со стехиометрическими уравнениями азидного СВС за счет изменения традиционного состава исходных реагентов, подробно исследованного в работах [99-101], путем исключения из реагентов газообразующих галоидных солей и включения вместо них активирующей и карбидизирующей добавки ПТФЭ. Как описано в главе 1, применение ПТФЭ в процессах СВС карбида кремния и композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ на его основе проводилось в работах [60-62, 64, 65, 98] путем сжигания шихт с ПТФЭ, но без азид натрия в них. Настоящая диссертация посвящена исследованию совместного применения ПТФЭ и азид натрия для повышения содержания карбида кремния и приближения состава нитридно-карбидных композиций в продуктах горения к соответствующим целевым теоретическим значениям. При составлении исходных стехиометрических уравнений нового варианта азидного СВС с применением ПТФЭ сразу возникает вопрос, как должны соотноситься между собой количества азид натрия и ПТФЭ. Наиболее целесообразно, чтобы азид натрия присутствовал в шихте в количестве, необходимом для нейтрализации токсичного газообразного фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и связывания фтора в значительно менее вредное соединение NaF по реакции



В этом случае, даже если фтор, выделяющийся при разложении ПТФЭ, будет расходоваться на образование газообразных токсичных фторидов кремния по реакциям (1.6) и (1.7), то азид натрия будет связывать фтор и в них в NaF по реакциям



Большая вероятность протекания реакций (2.1) и (2.2) определяется тем, что ПТФЭ и азид натрия имеют низкие температуры начала термического разложения (260 и 275 °С соответственно [102, 152]) и совместно разлагаются при нагреве в волне горения с выделением очень активных атомов фтора и натрия соответственно, что приводит в итоге к реакциям их связывания в NaF. Водорастворимая соль NaF является привычной в азидном СВС и легко удаляется из продуктов горения водной промывкой. Такое применение ПТФЭ совместно с азидом натрия повышает безопасность использования ПТФЭ в процессах горения за счет нейтрализации токсичных продуктов разложения ПТФЭ и может быть рекомендовано и в других процессах СВС, не только в азидном СВС. В настоящее время при проведении исследований СВС с применением ПТФЭ выделяющиеся газы фтора и фторидов могут нейтрализовать, например, путем барботирования через наполненную водой емкость для гидролиза газообразных фторидов с последующей нейтрализацией образовавшейся плавиковой кислоты добавлением CaCO_3 [65].

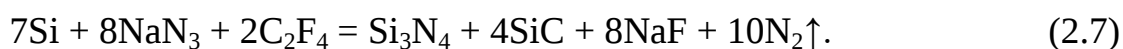
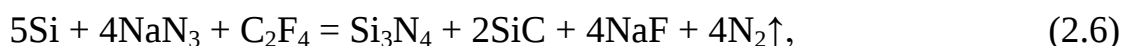
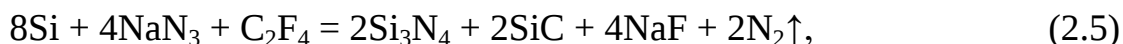
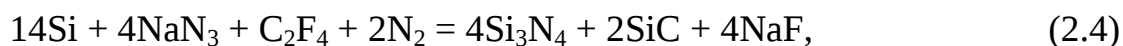
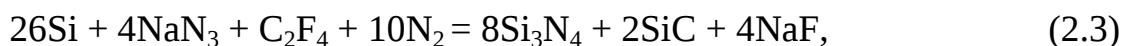
При этом надо иметь в виду, что азид натрия относится к вредным веществам 1 класса опасности (чрезвычайно опасным) с предельно допустимой концентрацией (ПДК) в рабочей зоне 0,01 мг/м³ [47], а ПТФЭ относится к малоопасным вредным веществам 4 класса опасности с ПДК = 30 мг/м³ [152]. В связи с этим, если применение ПТФЭ в шихтах азидного СВС для получения рассматриваемых нитридно-карбидных композиций будет сопровождаться уменьшением расхода азиды натрия, то это будет приводить к увеличению безопасности работы с такими шихтами. Кроме того, уменьшение расхода азиды натрия в шихтах будет также приводить к уменьшению себестоимости изготовления нитридно-карбидных композиций, так как цена азиды натрия 17700 руб/кг намного больше, чем цена 1619 руб/кг порошкового ПТФЭ марки ПН-40.

Реакции (2.2) также показывают, что взаимодействие азида натрия приводит не только к нейтрализации газообразных токсичных фторидов кремния и исключения их из вредных газообразных выбросов, но и к образованию атомарного кремния, последующие реакции азотирования и карбидизации которого могут приводить к синтезу очень мелких частиц нитридов и карбидов кремния. Это является еще одним положительным результатом от применения ПТФЭ вместе с азидом натрия, так как может повышать дисперсность продуктов СВС на основе кремния.

Как показано в разделе 1, активирующая и карбидизирующая добавка ПТФЭ применялась как для полного, так и частичного замещения технического углерода в процессах СВС. В работе [64] насыпная смесь Si+ПТФЭ без технического углерода, то есть при полной замене его на ПТФЭ, сжигалась в аргоне при давлении 0,5 МПа. Однако выход по синтезу SiC оказался очень мал: только около 10 % от общей массы шихты прореагировало с образованием ватоподобного SiC, остальной продукт представлял собой черный порошок из углерода и кремния, что свидетельствовало о низкотемпературном режиме горения с реализацией преимущественно реакции (1.6). Такой результат был объяснен тем, что горение с участием ПТФЭ происходит с высокой скоростью и интенсивным газовыделением, которое приводит к разбросу компонентов шихты, когда частицы кремния и углерода не смогут вступить в реакцию (1.8) друг с другом, которая маловероятна в объеме газа [64]. Шихта, содержащая ПТФЭ, должна быть не в насыпном, а в прессованном состоянии, а также сжигаться под избыточным давлением газа в СВС-реакторе, чтобы подавлять уход продуктов разложения ПТФЭ из зоны реакции [60-62, 64, 65]. В связи с этим необходимо было исследовать, как скажется такая полная замена технического углерода на ПТФЭ, если в шихту вместе с ПТФЭ добавить азид натрия, ее спрессовать и сжечь в азоте при давлении 3 МПа. И такое исследование было проведено в рамках выполнения настоящей диссертационной работы [153].

Исходные стехиометрические уравнения реакций для азидного СВС целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с мольным соотношением фаз 4:1, 1:1, 1:2 и 1:4 из порошков кремния, азида натрия и ПТФЭ в отсутствие технического углерода при сжигании в атмосфере азота имеют следующий вид:

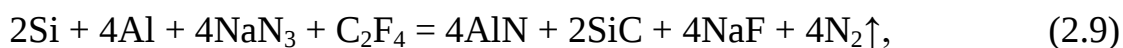
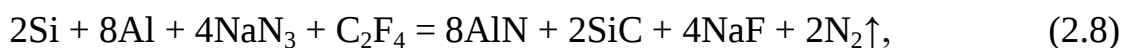
Синтез композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

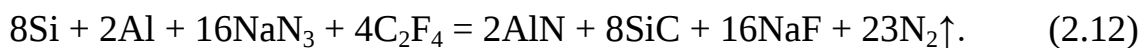
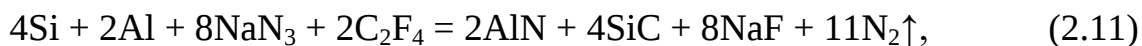
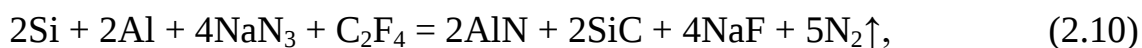


В этих уравнениях кремний берется в количестве молей, необходимом для получения целевой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с заданным мольным соотношением нитридной и карбидной фаз, ПТФЭ – в количестве, необходимом для получения карбидной фазы SiC, азид натрия – для полного связывания фтора, содержащегося в ПТФЭ, газообразный азот – в качестве дополнительного источника вместе с азотом в азиде натрия для получения нитридной фазы Si_3N_4 . Как видно из уравнений (2.5)-(2.7), при меньших количествах нитридной фазы в целевой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ количество азота в азиде натрия может быть вполне достаточным или даже превышать количество, необходимое для синтеза нитридной фазы, тогда избыточное количество азота азида натрия образуется и фигурирует в виде газообразного азота в продуктах реакции.

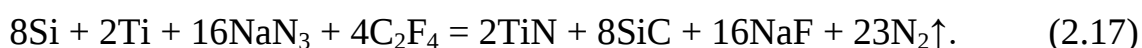
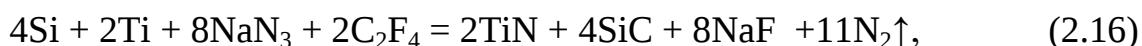
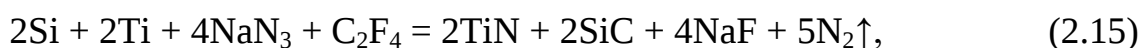
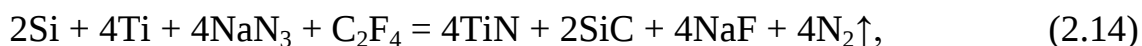
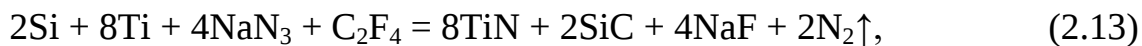
Аналогичные исследования с полной заменой технического углерода на ПТФЭ были также проведены в рамках выполнения настоящей диссертационной работы для получения композиций AlN-SiC и TiN-SiC с мольным соотношением нитридной и карбидной фаз 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 с использованием следующих стехиометрических уравнений [154, 155]:

Синтез композиций AlN-SiC





Синтез композиций TiN-SiC



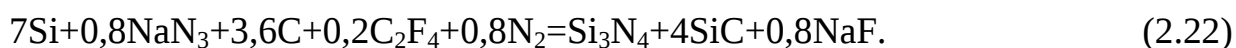
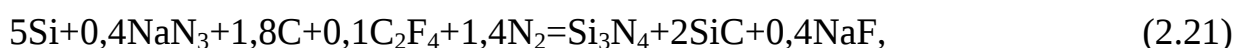
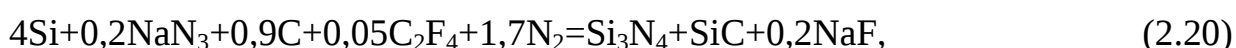
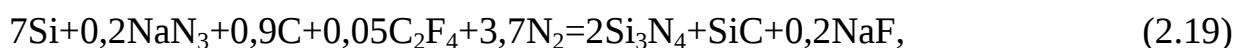
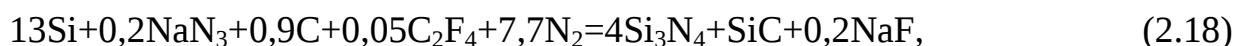
Рассмотрим теперь составление исходных стехиометрических уравнений для азидного СВС нитридно-карбидных композиций порошков Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC при сжигании шихт из порошков азотируемого элемента (Si, Al, Ti), кремния для образования SiC, азида натрия, технического углерода (сажи) и ПТФЭ при частичном замещении технического углерода для образования SiC. Еще в первых работах [60, 98] с применением ПТФЭ для СВС чистого карбида кремния из порошка кремния было показано, что в карбидизирующей смеси ПТФЭ-сажа с одним молем суммарного содержания реагирующего углерода должно находиться от 0,05 до 0,15 молей ПТФЭ и соответственно от 0,9 до 0,7 молей сажи. При меньшем содержании ПТФЭ шихта Si+C+ПТФЭ не горит, а при большем содержании горение приводит к образованию избыточного количества фторидов, что невыгодно. В связи с этим в исследованиях, проведенных в рамках выполнения настоящей диссертационной работы по азидному СВС нитридно-карбидных композиций порошков при частичном замещении технического углерода на ПТФЭ для образования SiC, были использованы следующие три карбидизирующие смеси различного состава, эквивалентные 1 молю карбидизирующего углерода [156-158]:



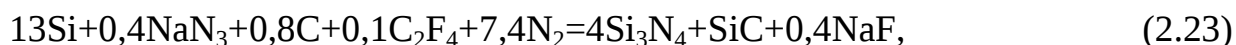
Смесь (А) содержит минимальное количество ПТФЭ, смесь (С) – максимальное количество ПТФЭ, а смесь (В) – промежуточное количество ПТФЭ. С использованием этих карбидирующих смесей исходные стехиометрические уравнения для синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с мольным соотношением нитридной и карбидной фаз 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 при сжигании в азоте шихт из порошков азотируемого элемента (Si, Al, Ti), кремния для образования SiC, азида натрия, технического углерода и ПТФЭ при частичном замещении технического углерода получают следующий вид [156-158]:

Синтез композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

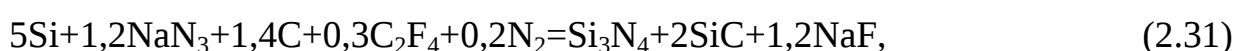
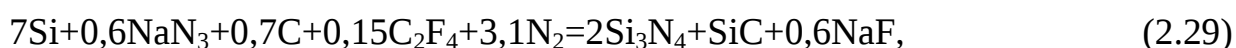
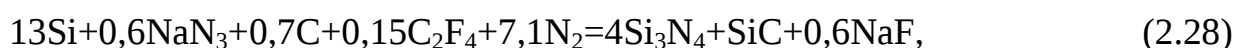
Для карбидизирующей смеси (А):



Для карбидизирующей смеси (В):

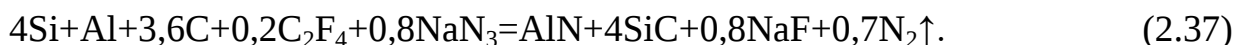
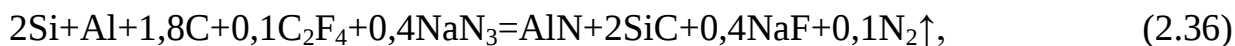
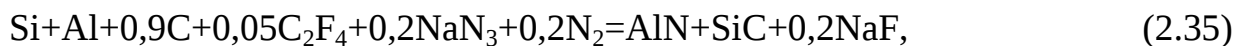
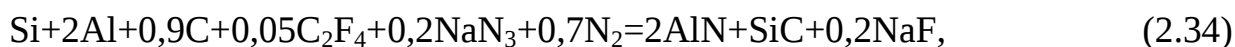
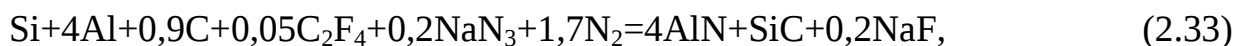


Для карбидизирующей смеси (С):

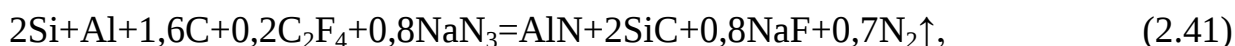
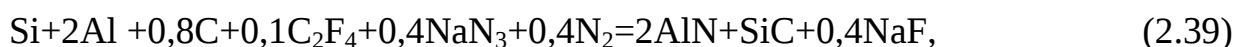
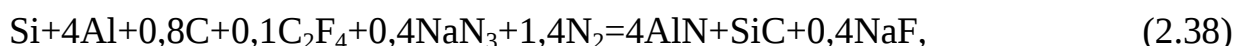


Синтез композиций AlN-SiC

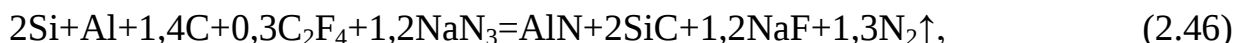
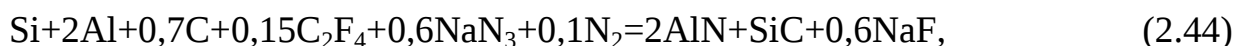
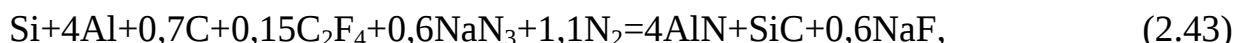
Для карбидизирующей смеси (A):



Для карбидизирующей смеси (B):

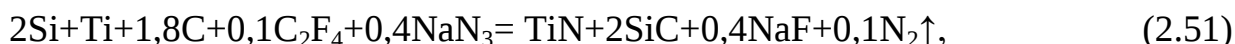
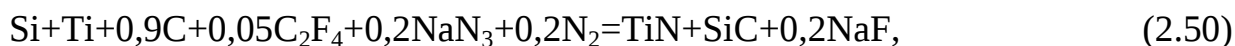
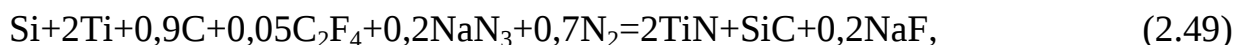
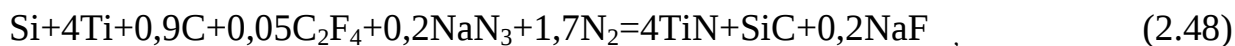


Для карбидизирующей смеси (C):

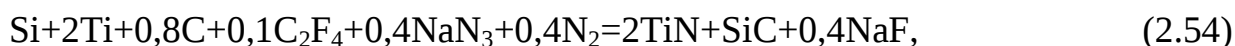
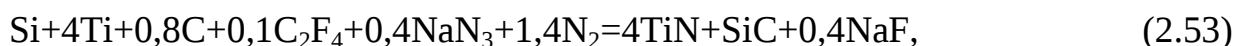


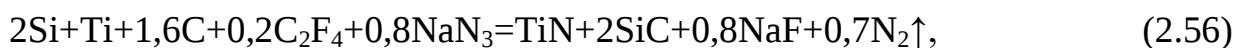
Синтез композиций TiN-SiC

Для карбидизирующей смеси (A):

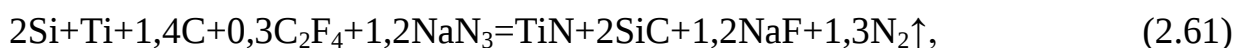
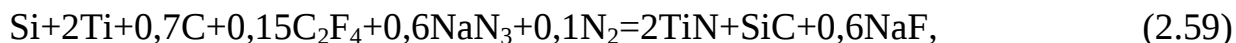
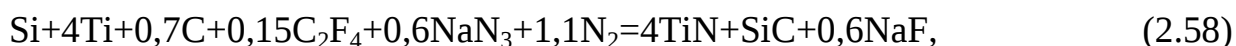


Для карбидизирующей смеси (B):





Для карбидизирующей смеси (C):



Представленные выше уравнения (2.3)-(2.62) являлись объектами исследования данной диссертационной работы и использовались как для приготовления шихт для сжигания (левые части уравнений), так и для анализа продуктов горения (правые части уравнений), которые отражают расчетные составы продуктов горения, включая расчетные теоретические составы (теоретический выход) целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , а также содержание примеси побочной фазы водорастворимой соли NaF , которая удаляется из продуктов горения водной промывкой.

Теперь необходимо рассмотреть условия сжигания приготовленных шихт для совершенствования процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет замены галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку ПТФЭ в сжигаемых шихтах для увеличения содержания фазы SiC и избавления от нежелательных примесей в продуктах горения. В первых работах по применению ПТФЭ в процессе СВС для получения повышенного содержания или даже чистого карбида кремния из смеси порошка кремния с сажей без использования азидов натрия было показано, что шихты должны быть прессованными до относительной плотности 0,4-0,65, иметь диаметр не менее 30 мм, при сжигании в азоте его давление должно быть не менее 3 МПа, источник зажигания должен быть высокотемпературным с температурой более 2370 К [61, 98]. В недавней работе [62] было подтверждено, что при

сжигании в атмосфере азота при давлении 3 МПа прессованной под давлением 7 МПа шихты $\text{Si}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4$ с относительной плотностью 0,55 прошла полная реакция карбидизации и были синтезированы частицы чистого SiC со средним размером около 200 нм. На основании этих результатов в настоящей диссертационной работе были приняты следующие условия для сжигания шихт с азидом натрия, соответствующих левым частям стехиометрических уравнений (2.3)-(2.62):

- сжигание в реакторе СВС-Аз с внутренним объемом 4,5 литра [102];
- газовая атмосфера в реакторе – азот под давлением 3 МПа;
- прессованные цилиндрические образцы шихты с относительной плотностью 0,6 массой от 20 г до 40 г диаметром 30 мм, высотой от 20 до 25 мм, прессованные давлением 7 МПа;
- насыпные образцы шихты с относительной плотностью 0,34 массой от 20 г до 40 г в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм;
- зажигание раскаленной электрической вольфрамовой спиралью с температурой более 2370 К.

Использование наряду с прессованными образцами насыпных образцов шихты связано с исследованием возможности получения хороших результатов по синтезу рассматриваемых нитридно-карбидных композиций из насыпных шихт с ПТФЭ вследствие присутствия в них азидов натрия, что могло бы упростить изготовление целевых порошковых композиций.

2.2 Характеристики исходных материалов и приготовление шихт из них

При исследовании процессов синтеза высокодисперсных нитридно-карбидных порошковых композиций по азидной технологии СВС использовались порошки веществ, свойства которых отражаются на технологических параметрах горения и качестве полученного целевого продукта. В данном подразделе рассматриваются основные характеристики исходных материалов, которые оказывают наибольшее влияние на процессы

горения при исследовании закономерностей протекания реакций и синтезе целевых продуктов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики исходных материалов

№ п/п	Наименование	ГОСТ	Характеристика	Производитель
1.	Порошок кремния, Кр00	2169-69	Равноосный порошок серо-коричневого цвета. Содержание основного вещества – 99,12 масс.%, средний размер частиц $d = 40$ мкм.	ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск
2.	Порошок алюминия, ПА-4	6058-73	Сферический порошок светло-серого цвета. Содержание основного вещества – 98 масс.%, средний размер частиц $d = 100$ мкм.	АО «РУСАЛ УРАЛ», г. Волгоград
3.	Порошок титана, ПТОМ-1	14-22-57-92	Мелкодисперсный порошок серого цвета. Содержание основного вещества – 99,1 масс.%, средний размер частиц $d = 30$ мкм.	АО «Полема», г. Тула
4.	Порошок политетрафторэтилена, ПН-40	2213-021-13693708	Содержание основного вещества – 99,5 масс.%, средний размер частиц $d = 40$ мкм. Плотность – 2,2 г/см ³ .	ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», г. Киров
5.	Порошок азидата натрия, ХЧ	84-1420-77	Содержание основного вещества – 98,71 масс. %, средний размер частиц $d = 100$ мкм. Плотность – 1,846 г/см ³ .	ООО «СКМ», г. Гатчина
6.	Порошок углерода технического (сажа), П701	7885-86	Содержание основного вещества – 89-99 масс. %, средний размер частиц $d = 70$ нм в виде агломератов до 1 мкм.	ООО «ГРАДАР», г. Санкт-Петербург
7.	Азот, ОСЧ- 1 сорт	9293-74	Содержание основного вещества – 99,99 %.	ПАО «Куйбышев Азот», г. Тольятти
8.	Вольфрамовая проволока, ВА1 Ø1мм	48-1939-73	Содержание основного вещества – 99,5 масс. %, диаметр 1 мм.	ОАО «Московский электроламповый завод», г. Москва
9.	Термопарная проволока, ВР5/20 Ø 0,2 мм	48-1941-73	Сплав вольфрам-рений ВР-5: вольфрам – 94,24 %; рений – 5,75±0,5 %. Диаметр 0,2 мм. Сплав вольфрам-рений ВР-20: вольфрам – 79,15 %; рений – 20,75±0,5 %. Диаметр 0,1 мм.	

Расчет содержания компонентов исходных смесей порошков (шихт) для синтеза нитридно-карбидных композиций проводился по соответствующим стехиометрическим уравнениям реакций (2.3)-(2.62), объему цилиндрических образцов и относительной плотности смесей, используя банк данных, содержащий значения атомных или молекулярных масс и плотностей химических элементов и соединений, применяемых в процессах СВС-Аз. В расчетах учитывалась чистота исходных реагентов в соответствии с ГОСТ, по которым они производятся.

Компоненты шихт взвешивались в соответствии с расчетом на электронных весах марки «ВК-150.1» с точностью до 0,01 г и перемешивались в течение 10 минут в лабораторном смесителе Шатца «пьяная бочка». Такое перемешивание позволяло получать однородные сыпучие смеси в отличие от перемешивания пестиком в фарфоровой ступке, где из-за пластичности ПТФЭ происходило слипание порошков и налипание на пестик и ступку, поэтому перемешивание с ПТФЭ в ступке не использовалось.

2.3 Методики, оборудование и приборы для синтеза и анализа синтезированных нитридно-карбидных композиций

2.3.1 Методика проведения синтеза

Исследование возможности получения и условий синтеза нитридно-карбидных композиций на основе SiC проводилось с использованием лабораторного реактора СВС-Аз с внутренним объемом 4,5 литра, подробно описанного ранее в работах [101, 102]. Приготовленная шихта в насыпном виде в кальковом стаканчике или в виде прессованного брикета помещалась вертикально в реактор на предметный столик. В центр шихтового образца вводилась термопара для измерения максимальной температуры горения. Электрические сигналы от термопары и датчика давления газа в реакторе регистрировались с помощью компьютера, включенного в цепь с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) «ОВЕН», разработанного специально для реактора СВС-Аз. К верхнему торцу шихтового образца

подводилась вольфрамовая спираль для инициирования горения. Реактор вакуумировался и заполнялся азотом до рабочего давления 3 МПа. Для инициирования горения на электроконтакты кратковременно подавалось напряжение постоянного тока 28-30 В при силе тока 50-80 А. Об инициировании горения судили по показаниям термопары и скачку давления, отражаемым на компьютере, включенном в цепь с АЦП «ОВЕН». Обычно воспламенение происходило через 5-10 секунд (в насыпных шихтах раньше, в прессованных шихтах позже в пределах этого интервала времени), а горение продолжалось 1-2 секунды. Регистрировались максимальная температура T_z и максимальное давление газа P_{max} в реакторе во время горения. После завершения горения и выдержки в течение 15 минут остывший продукт горения, оставшийся на предметном столике, извлекался из реактора и разрушался до сыпучего порошкообразного состояния пестиком в фарфоровой ступке. Подчеркнем, что часто масса оставшегося на предметном столике продукта горения была значительно меньше массы шихтового образца из-за большого разброса продукта горения с предметного столика на стенки реактора газами, выделяющимися при интенсивном горении шихт с такими активными газообразующими реагентами как ПТФЭ и азид натрия. Разбросанный продукт горения не собирался, и его масса не учитывалась. Полученные измельченные продукты горения отмывались дистиллированной водой. Известно, что при горении азидных систем СВС, в первую очередь, необходимо добиться нейтрализации атомарного натрия, образующегося при разложении азидов натрия [102]. В связи с тем, что реакции в режиме горения могут проходить с неполным превращением, часть металлического натрия может оставаться в свободном виде. Кроме того, в продукте горения находится побочный продукт – фторид натрия NaF. В связи с этим проводились замеры кислотно-щелочного баланса (pH) промывной воды и продукт промывался до нейтрального показателя $pH=7$, что свидетельствовало об отсутствии атомарного натрия и NaF в конечном промытом продукте.

По разнице между рассчитанным теоретическим выходом целевого продукта m_m (суммарной массой нитридной и карбидной фаз согласно стехиометрическому уравнению) и конечной массой отмытого целевого продукта m_k определялась потеря массы целевого продукта по отношению к теоретическому выходу целевой нитридно-карбидной композиции

$$\Delta m_m = \frac{(m_m - m_k)}{m_m} \cdot 100\% \quad (2.63)$$

Эта потеря массы целевого продукта отражает потерю за счет неполного превращения исходных реагентов в целевые продукты и разброса твердых целевых продуктов реакции газами, выделяющимися при интенсивном горении. По потере массы целевого продукта можно судить о полноте полезного использования шихты в конкретных условиях горения. Чем меньше потеря массы целевого продукта, тем больше полнота полезного использования шихты. При нулевой потере целевого продукта достигается полное полезное использование шихты в данных условиях горения.

По разнице между исходной массой шихты m_0 и конечной массой отмытого целевого продукта m_k определялась потеря массы шихты

$$\Delta m_0 = \frac{(m_0 - m_k)}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.64)$$

Эта потеря отражает потерю массы шихты за счет образования и удаления газообразных и конденсированных побочных продуктов реакции, а также за счет разброса твердых целевых продуктов реакции газами, выделяющимися при интенсивном горении. По потере массы шихты можно судить об эффективности применения шихты в конкретных условиях горения. Чем при меньшей массе шихты можно получить заданное количество целевого продукта, тем эффективнее применение шихты.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'trA-138 фирмы «Thermo Fisher Scientific». Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ ($20 \dots 80$)° со

скоростью 2°/мин. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт.

Количественный фазовый анализ производился методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) при помощи программы HighScore Plus с использованием базы кристаллографических данных COD-2024.

2.3.3 Микроструктурный анализ продуктов синтеза

Исследование морфологии и размера частиц синтезированных порошковых композиций проводилось на сканирующих электронных микроскопах JSM-6390A фирмы «Jeol» и VEGA 3 фирмы «TESCAN».

2.4 Выводы по разделу 2

1. Выбраны исходные реагенты и составлены стехиометрические уравнения химических реакций для получения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC по азидной технологии CBC с применением активирующего и карбидизирующего реагента ПТФЭ как при полном, так и частичном замещении технического углерода в шихте.

2. Азид натрия закладывается в шихте в количестве, необходимом для нейтрализации токсичного фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и связывания фтора в значительно менее вредное соединение - водорастворимую соль фторида натрия NaF , удаляемую из твердых продуктов горения водной промывкой.

3. Рассмотрены основные характеристики исходного сырья, предназначенного для получения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC . Все рассмотренные материалы производятся на территории Российской Федерации и являются общедоступными.

4. Определены методики проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций на основе карбида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с применением азиды натрия и ПТФЭ, измерения максимальных температур и давлений горения исследуемых систем.

5. Выбранные методики анализа продуктов синтеза (рентгенофазовый, микроструктурный) являются общепринятыми в материаловедческой практике и выполнялись на современном аттестованном оборудовании Центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РЕЖИМЕ СВС

Термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе синтеза химических соединений при горении, позволяет выполнить расчет адиабатической температуры процесса (в предположении отсутствия теплотерь из области протекания реакций) и равновесного состава продуктов реакций. Применительно к исследованию процессов СВС в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) разработан программный комплекс THERMO для проведения соответствующих компьютерных расчетов [49]. В нем для многих веществ и химических соединений, которые могут быть вовлечены в процессы СВС, содержатся термодинамические функции (свободная энергия, энтальпия, энтропия) и тепловые свойства (температура и тепловые эффекты плавления и испарения или диссоциации, теплоемкость и ее зависимость от температуры). Недостающие сведения по запросу программы пополняются самими пользователями. При расчетах задается содержание и температура исходных веществ, а также предполагаемые химические соединения, которые могут образовываться в процессе СВС. Чтобы определить конечное равновесное состояние продуктов СВС, программа выполняет поиск минимума термодинамического потенциала (свободной энергии) системы, учитывающего вклад термодинамических потенциалов всех соединений. Такой расчет может быть выполнен для двух режимов: 1) режима постоянного давления с поиском минимальной свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала G) и 2) режима постоянного объема с поиском минимальной свободной энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала F). Практика термодинамических расчетов показала, что минимумы функций G и F для систем СВС очень близки [49]. В связи с этим не имеет большого значения для какого режима (постоянного давления или

постоянного объема) проводить термодинамические расчеты процессов СВС, тем более учитывая идеальность, в первую очередь, равновесность, модели процесса СВС в этих расчетах и неидеальность реального процесса СВС в эксперименте, что может часто приводить к заметным расхождениям теоретических и экспериментальных результатов, особенно в случае синтеза нитридов в результате горения [49].

На этом основании в настоящей диссертационной работе термодинамические расчеты по программе THERMO выполнялись для режима постоянного давления, как и в предыдущей диссертационной работе [101] для СВС порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей. Это позволило также сравнивать полученные результаты термодинамических расчетов азидного СВС указанных композиций с применением ПТФЭ с результатами с применением галоидных солей. Для термодинамических расчетов по запросу программы были использованы стандартные энтальпии образования азидов натрия $\Delta H^\circ_{298} = 21,3$ кДж/моль [159] и ПТФЭ $\Delta H^\circ_{298} = -829,59$ кДж/моль [160]. Давление газа азота принималось равным 3 МПа. В качестве предполагаемых продуктов реакций наряду с целевыми нитридами и карбидом кремния закладывались также фториды и другие продукты промежуточных стадий взаимодействия ПТФЭ с кремнием (1.6) и (1.7) и с другими компонентами шихты.

3.1 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры $T_{\text{ад}}$ и состава продуктов реакций при горении шихт уравнений (2.3)-(2.6) с полной заменой углерода на ПТФЭ для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.3)-(2.6) при полной замене углерода на ПТФЭ

Уравнение реакции	$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiC}$ (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{K}$	Состав продуктов горения, моль								
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{NaF}_\text{ж}$	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiC}_\text{ТВ}$	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{ТВ}}$
(2.3)	4 : 1	2965	3,71	2,56	-	2,95	0,29		1,85	2,00	6,53
(2.4)	2 : 1	2862	3,59	0,81	-	1,73	0,41	-	1,78	2,00	3,13
(2.5)	1 : 1	2594	3,04	0,02	0,06	2,99	0,95	-	1,39	2,00	1,50
(2.6)	1 : 2	2395	2,12	-	0,20	4,57	1,21	0,65	0,65	2,00	0,71
(2.7)	1 : 4	2348	3,15	-	0,36	10,80	1,94	2,89	0,83	4,00	0,59

Как видно из таблицы 3.1, адиабатическая температура имеет максимальное значение 2965 К при мольном соотношении $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=4:1$ и монотонно убывает по мере уменьшения этого соотношения до значения 2348 К при соотношении 1: 4. Такая зависимость объясняется уменьшением доли нитридной фазы Si_3N_4 , которая образуется по высокоэкзотермической реакции (1.10) с большим тепловыделением, и увеличением доли карбидной фазы SiC, которая образуется по слабоэкзотермической реакции (1.5) с небольшим тепловыделением. Также из таблицы видно, что карбидная фаза SiC образуется в полном количестве в соответствии с правыми частями стехиометрических уравнений (2.3)-(2.7), но количество нитридной фазы Si_3N_4 заметно меньше, чем по уравнениям (2.3)-(2.7). Такая разница объясняется высокими значениями адиабатических температур, которые превышают температуру диссоциации фазы Si_3N_4 , составляющей примерно 1900 °С при давлении газа азота 0,1 МПа и увеличивающейся при повышении давления азота [47, 49, 102]. В связи с этим при самых больших значениях $T_{\text{ад}}$ расчетные продукты горения в таблице содержат продукты диссоциации Si_3N_4 в виде свободных элементов Si_Γ и $\text{N}_{2\Gamma}$, которых нет в правых частях уравнений (2.3)-(2.4). Кроме того, для всех мольных соотношений $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$ теоретические продукты горения в таблице при адиабатических температурах содержат промежуточные продукты реакций (1.6) и/или (1.7) с ПТФЭ в виде фторидов $\text{SiF}_{2\Gamma}$ и $\text{SiF}_{4\Gamma}$ с суммарным содержанием 1 моль и более, которых тоже нет в правых частях стехиометрических уравнений (2.3)-(2.7). В связи с этим, когда

атомы фтора связаны с кремнием, их не хватает для связывания атомов натрия, образующихся при разложении азиды натрия NaN_3 , которые присутствуют при $T_{\text{ад}}$ в атомарном газовом состоянии, поэтому содержание соли фторида натрия NaF в жидком и газовом состоянии (из-за превышения $T_{\text{ад}}$ температур плавления и кипения этой соли 997°C и 1695°C соответственно [161]) значительно меньше, чем в правых частях уравнений (2.3)-(2.7).

Результаты термодинамических расчетов реакций синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении шихт уравнений (2.18)-(2.32) с частичной заменой углерода на ПТФЭ представлены в таблицах 3.2-3.4 при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) соответственно:



Таблица 3.2 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.18)-(2.22) при использовании карбидизирующей смеси (А)

Уравнение реакции	$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiC}$ (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{K}$	Состав продуктов горения, моль						
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{ТВ}}$
(2.18)	4 : 1	3088	0,19	1,64	1,16	0,01	0,09	0,99	3,41
(2.19)	2 : 1	3068	0,19	0,75	0,56	0,01	0,09	1,00	1,71
(2.20)	1 : 1	3028	0,18	0,31	0,27	0,01	0,09	1,00	0,86
(2.21)	1 : 2	2946	0,36	0,21	0,25	0,03	0,18	2,00	0,87
(2.22)	1 : 4	2762	0,69	0,05	0,26	0,11	0,34	4,00	0,86

Таблица 3.3 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.23)-(2.27) при использовании карбидизирующей смеси (В)

Уравнение реакции	$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiC}$ (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{K}$	Состав продуктов горения, моль							
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{ТВ}}$
(2.23)	4 : 1	3070	0,38	1,60	-	1,20	0,01	0,19	0,99	3,39
(2.24)	2 : 1	3035	0,38	0,71	-	0,60	0,01	0,18	1,00	1,69
(2.25)	1 : 1	2972	0,37	0,28	-	0,31	0,02	0,18	1,00	0,84
(2.26)	1 : 2	2852	0,72	0,15	-	0,34	0,08	0,36	2,00	0,83
(2.27)	1 : 4	2576	1,20	0,01	0,02	0,79	0,39	0,54	4,00	0,80

Таблица 3.4 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.28)-(2.32) при использовании карбидизирующей смеси (С)

Уравнение реакции	$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiC}$ (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{ К}$	Состав продуктов горения, моль							
			NaF	SiF	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_{Γ}	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{ТВ}}$
(2.28)	4 : 1	3054	0,57	1,57	-	1,23	0,02	0,28	0,99	3,38
(2.29)	2 : 1	3007	0,56	0,68	-	0,64	0,03	0,28	1,00	1,67
(2.30)	1 : 1	2925	0,55	0,24	-	0,34	0,04	0,27	1,00	0,82
(2.31)	1 : 2	2769	1,03	0,08	-	0,40	0,16	0,51	2,00	0,79
(2.32)	1 : 4	2433	1,56	-	0,12	2,04	0,83	0,54	4,00	0,77

Как видно из этих таблиц, адиабатические температуры в них на 100-400 К выше, чем при полной замене углерода на ПТФЭ (таблица 3.1), так как в последнем случае образуется больше побочных продуктов – фторидов и тепловой эффект реакции образования целевой нитридно-карбидной композиции тратится и на нагрев этих побочных продуктов до адиабатической температуры. Например, если при синтезе композиции $4\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с соотношением фаз 4:1 по стехиометрическому уравнению (2.3) с полной заменой углерода на ПТФЭ в правой части уравнения на эту композицию приходится побочный продукт в количестве 2NaF , то в случае синтеза этой композиции $4\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по уравнению (2.18) для карбидизирующей смеси (А) с заменой 10 % углерода на ПТФЭ в правой части уравнения на эту композицию приходится всего $0,2\text{NaF}$ в качестве побочного продукта, то есть в 10 раз меньше. Аналогичный вывод получается и при сравнении результатов термодинамических расчетов для композиции $4\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по таблицам 3.1. и 3.2, только в них к побочному продукту фторида натрия добавляются побочные продукты фторидов кремния. При этом содержание фторидов кремния значительно превышает содержание фторидов натрия, в связи, с чем наблюдается большое количество газообразного атомарного натрия. По мере увеличения количества ПТФЭ в шихте при переходе от карбидизирующей смеси (А) к смеси (С) адиабатические температуры уменьшаются при переходе от таблицы 3.2 к таблице 3.4. Внутри этих таблиц $T_{\text{ад}}$ уменьшаются по мере уменьшения соотношения фаз $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}$ от 4:1 до 1:4 по двум

причинам: первая причина – аналогично таблице 3.1 по мере уменьшения доли фазы Si_3N_4 с высоким тепловым эффектом образования и увеличения доли фазы SiC с невысоким тепловым эффектом образования; вторая причина – увеличение количества ПТФЭ при переходе к соотношениям фаз 1:2 и 1:4. При этом содержание NaF_Γ также увеличивается, но из-за большого содержания фторидов кремния остается значительно меньшим, чем в правых частях стехиометрических уравнений (2.18)-(2.32).

Как и в случае таблицы 3.1, карбидная фаза SiC в таблицах 3.2-3.4 присутствует в полном количестве в соответствии с правыми частями стехиометрических уравнений (2.18)-(2.32), но количество нитридной фазы Si_3N_4 заметно меньше, чем по уравнениям (2.18)-(2.32). Последнее так же можно объяснить превышением адиабатической температуры над температурой диссоциации Si_3N_4 , в связи с чем при самых высоких $T_{\text{ад}}$ для соотношений целевых фаз 4:1 и 2:1 наблюдаются значительные количества продуктов диссоциации в виде свободных элементов Si_Γ и $\text{N}_{2\Gamma}$, которых нет в правых частях соответствующих стехиометрических уравнений. При переходе к меньшим соотношениям фаз от 1:1 до 1:4 и меньшим $T_{\text{ад}}$ содержание Si_Γ значительно уменьшается и доходит до нулевого значения в таблице 3.4. Содержание промежуточных продуктов реакций (1.6) и/или (1.7) с ПТФЭ в виде фторидов $\text{SiF}_{2\Gamma}$ и $\text{SiF}_{4\Gamma}$ в таблицах 3.2-3.4 также значительно меньше чем в таблице 3.1 из-за меньшего содержания ПТФЭ в соответствующих шихтах, но заметно увеличивается при переходе от соотношения целевых фаз 4:1 к 1:4 и от карбидизирующей смеси (А) к смеси (С) с большим содержанием ПТФЭ.

Интересно посмотреть, как влияет процент замены углерода на ПТФЭ в шихте и заданное соотношение целевых фаз в исходных стехиометрических уравнениях на термодинамический выход фазы Si_3N_4 (%) при адиабатической температуре по сравнению со стехиометрическим выходом согласно уравнениям (2.3)-(2.7) и (2.18)-(2.32). Используя данные по термодинамическому количеству Si_3N_4 в таблицах 3.1-3.4, получим результаты, представленные в таблице 3.5, по термодинамическому выходу.

Таблица 3.5 – Термодинамический выход фазы Si_3N_4 (%) при $T_{\text{ад}}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiC}$ (моль)	Процент замены углерода на ПТФЭ (карбидизирующая смесь)			
	100 %	10 % (А)	20 % (В)	30 % (С)
4 : 1	81,6	85,3	84,8	84,5
2 : 1	78,3	85,5	84,5	83,5
1 : 1	75,0	86,0	84,0	82,0
1 : 2	71,0	87,0	83,0	79,0
1 : 4	59,0	86,0	80,0	77,0

Из таблицы 3.5 видно, что наименьший термодинамический выход целевой фазы Si_3N_4 наблюдается при полной замене углерода на ПТФЭ, особенно для наименьшего соотношения фаз 1:4, когда он составляет 59 % от стехиометрического количества согласно уравнению (2.7). При увеличении соотношения фаз до 4:1 термодинамический выход Si_3N_4 возрастает до 81,6 % для случая полной замены углерода на ПТФЭ. Наибольший термодинамический выход для всех соотношений фаз наблюдается при наименьшей замене 10 % углерода на ПТФЭ, то есть при использовании карбидизирующей смеси (А). При соотношении фаз 4:1 термодинамический выход равен в среднем 85 % для всех карбидизирующих смесей. Для смеси (А) термодинамический выход остается на уровне 86-87 % для всех остальных соотношений фаз, но убывает до уровня 80 % для смеси (В) и 77 % для смеси (С) при соотношении фаз 1:4.

В заключение отметим, что в целом адиабатические температуры (2348-3088 К) в рассмотренных реакциях синтеза всех композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с применением ПТФЭ значительно превышают (на 450-600 К) адиабатические температуры (1750-2640 К) в реакциях синтеза этих композиций с применением галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 и NH_4F [101].

3.2 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций AlN-SiC

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры $T_{\text{ад}}$ и состава продуктов реакций при горении шихт уравнений (2.8)-(2.12) с полной заменой углерода на ПТФЭ для синтеза композиций AlN-SiC представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.8)-(2.12) при полной замене углерода на ПТФЭ

Уравнение реакции	AlN-SiC (моль)	$T_{ад}$, К	Состав продуктов горения, моль									
			Al _Г	Na _Г	AlF _{3Г}	NaF _Г	N _{2Г}	NaF _Ж	Na ₃ AlF _{6Ж}	AlN _Ж	AlN _{ТВ}	SiC _{ТВ}
(2.8)	4 : 1	3071	0,53	3,10	1,03	0,89	2,78	-	-	6,42	-	1,99
(2.9)	2 : 1	2699	0,02	2,79	0,93	1,20	4,48	-	-	2,18	0,85	1,99
(2.10)	1 : 1	2520	-	2,23	0,53	1,14	5,37	-	0,21	-	1,25	1,99
(2.11)	1 : 2	2432	-	3,78	0,45	1,80	11,63	-	0,81	-	0,73	3,99
(2.12)	1 : 4	2373	-	5,99	0,17	4,36	24,00	0,15	1,82	-	-	7,99

Как видно из таблицы 3.6, адиабатическая температура имеет максимальное значение 3071 К при мольном соотношении AlN:SiC=4:1 и монотонно убывает по мере уменьшения этого соотношения до значения 2373 К при соотношении 1:4. Эти значения $T_{ад}$ при соотношении 4:1 больше примерно на 100 К чем в таблице 3.1 для синтеза композиции Si₃N₄-SiC при таком же соотношении нитридной и карбидной фаз, и больше на 25 К при соотношении 1:4. Такие превышения $T_{ад}$ можно объяснить тем, что адиабатические температуры реакций синтеза ($2Al+N_2=2AlN$) и ($3Si+2N_2=Si_3N_4$) составляют соответственно 3639 К и 2430 К, то есть в случае синтеза AlN значительно выше, чем в случае синтеза Si₃N₄ [49]. Кроме того, температуры разложения AlN за счет диссоциации находятся в интервале от 2200 до 2700 °С [2], а у Si₃N₄ они составляют 1900 °С и выше [47, 49, 102].

Уменьшение $T_{ад}$ при уменьшении соотношения фаз AlN:SiC в таблице 3.6 от 4:1 до 1:4 происходит за счет уменьшения доли нитридной фазы AlN, образующейся по более высокоэкзотермической реакции, чем карбидная фаза SiC. Также из таблицы видно, что карбидная фаза SiC образуется практически в полном количестве в соответствии с правыми частями стехиометрических уравнений (2.8)-(2.12), но количество нитридной фазы AlN значительно меньше, чем по уравнениям (2.8)-(2.12). Такая разница для уравнений (2.8) и (2.9) объясняется высокими значениями адиабатических температур, которые превышают температуру диссоциации фазы AlN, в связи с чем расчетные

продукты реакции в таблице содержат продукты диссоциации AlN в виде свободных элементов Al_Γ , которого нет в правых частях уравнений (2.8) и (2.9), и N_2 , содержащегося в избыточном количестве по сравнению с правыми частями уравнений (2.8) и (2.9). Кроме того, в случае этих уравнений в продуктах присутствует значительное количество (примерно 1 моль) побочной соли фторида алюминия $\text{AlF}_{3\Gamma}$. Однако для реакций (2.10)-(2.11) с заметно меньшей $T_{\text{ад}}$ значительно меньшее количество фазы AlN или даже ее полное отсутствие для реакции (2.12) связано не с термической диссоциацией AlN , а с образованием наряду с $\text{AlF}_{3\Gamma}$ еще и другой побочной фазы – соли криолита $\text{Na}_3\text{AlF}_{6\text{Ж}}$, которой образуется тем больше, чем ниже $T_{\text{ад}}$ и чем больше ПТФЭ в шихте для соотношений 1:2 и 1:4 нитридной и карбидной фаз в уравнениях (2.11) и (2.12). Подчеркнем, что в отличие от таблицы 3.1, для всех мольных соотношений $\text{AlN}:\text{SiC}$ термодинамические продукты горения в таблице 3.6 при адиабатических температурах не содержат промежуточные продукты реакций (1.6) и/или (1.7) с ПТФЭ в виде фторидов $\text{SiF}_{2\Gamma}$ и $\text{SiF}_{4\Gamma}$, а содержат побочные фторидные соли $\text{AlF}_{3\Gamma}$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_{6\text{Ж}}$, которых нет в правых частях стехиометрических уравнений (2.8)-(2.12). Наличие этих фторидных солей с суммарным количеством от 1 до 2 молей приводит к значительно меньшему содержанию (примерно в 4 раза) соли NaF_Γ при адиабатических температурах по сравнению с правыми частями стехиометрических уравнений (2.8)-(2.12) и присутствию значительных количеств газообразного атомарного натрия Na_Γ от 2,23 до 5,99 молей.

Результаты термодинамических расчетов реакций синтеза композиций AlN-SiC при горении шихт уравнений (2.33)-(2.47) с частичной заменой углерода (от 10 до 30 %) на ПТФЭ представлены в таблицах 3.7-3.9 при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) соответственно.

Таблица 3.7 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.33)-(2.37) при использовании карбидизирующей смеси (А)

Уравнение реакции	AlN-SiC (моль)	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль								
			Al _Г	Na _Г	AlF _{3Г}	NaF _Г	N _{2Г}	Na ₃ AlF _{6Ж}	AlN _Ж	AlN _{ТВ}	SiC _{ТВ}
(2.33)	4 : 1	3348	0,34	0,17	0,05	0,02	0,20	-	3,59	-	0,99
(2.34)	2 : 1	3259	0,08	0,06	-	0,07	0,05	0,01	1,89	-	0,99
(2.35)	1 : 1	3102	0,02	0,07	-	0,05	0,02	0,02	0,95	-	0,99
(2.36)	1 : 2	2772	0,01	0,28	0,09	0,11	0,15	-	0,89	-	1,99
(2.37)	1 : 4	2569	-	0,46	0,11	0,22	0,77	0,03	-	0,84	4,00

Таблица 3.8 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.38)-(2.42) при использовании карбидизирующей смеси (В)

Уравнение реакции	AlN-SiC (моль)	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль									
			Al _Г	Na _Г	AlF _{3Г}	NaF _Г	N _{2Г}	Na ₃ AlF _{6Ж}	AlN _Ж	AlN _{ТВ}	SiC _{ТВ}	SiC _Ж
(2.38)	4 : 1	3286	0,35	0,33	0,11	0,67	0,23	-	3,52	-	-	0,99
(2.39)	2 : 1	3111	0,09	0,31	0,11	0,08	0,09	-	1,80	-	-	0,99
(2.40)	1 : 1	3002	0,03	0,31	0,10	0,09	0,16	-	0,86	-	0,99	-
(2.41)	1 : 2	2699	0,01	0,55	0,18	0,24	0,79	-	0,08	0,72	1,99	-
(2.42)	1 : 4	2489	-	0,81	0,14	0,39	2,03	0,12	-	0,72	4,00	-

Таблица 3.9 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.43)-(2.47) при использовании карбидизирующей смеси (С)

Уравнение реакции	AlN-SiC (моль)	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль									
			Al _Г	Na _Г	AlF _{3Г}	NaF _Г	N _{2Г}	Na ₃ AlF _{6Ж}	AlN _Ж	AlN _{ТВ}	SiC _{ТВ}	SiC _Ж
(2.43)	4 : 1	3241	0,36	0,49	0,16	0,11	0,26	-	3,47	-	-	0,99
(2.44)	2 : 1	3102	0,12	0,47	0,15	0,12	0,14	-	1,71	-	0,46	0,53
(2.45)	1 : 1	2839	0,01	0,43	0,14	0,16	0,47	-	0,84	-	0,99	-
(2.46)	1 : 2	2566	-	0,75	0,13	0,38	1,43	0,20	-	0,67	2,00	-
(2.47)	1 : 4	2449	-	1,15	0,15	0,55	3,29	0,23	-	0,62	4,00	-

В этих таблицах адиабатические температуры на 80-280 К выше, чем в таблице 3.6 при полной замене углерода на ПТФЭ из-за значительно меньшего образования побочных продуктов – фторидов, и меньших затрат теплового эффекта реакции образования целевой нитридно-карбидной композиции AlN-SiC на нагрев этих побочных продуктов до адиабатической температуры.

Количество фторидов $\text{AlF}_{3\Gamma}$, NaF_{Γ} и $\text{Na}_3\text{AlF}_{6\text{Ж}}$ на порядок меньше, чем в таблице 3.6 при полной замене углерода на ПТФЭ. Особенно важно, что в половине случаев полностью отсутствует трудно удаляемая водонерастворимая примесь соли криолита $\text{Na}_3\text{AlF}_{6\text{Ж}}$. При переходе от таблицы 3.7 к таблице 3.9, то есть при увеличении процента замены углерода на ПТФЭ с 10 до 30 %, пропорционально увеличивается количество перечисленных фторидов, но оно остается небольшим. Также небольшим является содержание газообразного атомарного натрия Na_{Γ} от 0 до 0,36 молей. Карбидная фаза SiC образуется практически в полном количестве в соответствии с правыми частями стехиометрических уравнений (2.33)-(2.47), но количество нитридной фазы AlN несколько меньше, чем по этим уравнениям, но заметно больше, чем в случае уравнений (2.8)-(2.12) при полной замене углерода на ПТФЭ. Наглядно это видно из таблицы 3.10 по термодинамическому выходу фазы AlN (%) при адиабатической температуре по сравнению со стехиометрическим выходом согласно уравнениям (2.8)-(2.12) и (2.33)-(2.47).

Таблица 3.10 – Термодинамический выход фазы AlN (%) при $T_{\text{ад}}$

AlN: SiC (моль)	Процент замены углерода на ПТФЭ (карбидизирующая смесь)			
	100 %	10 % (A)	20 % (B)	30 % (C)
4 : 1	80,2	89,8	88,0	86,8
2 : 1	75,8	94,5	90,0	85,5
1 : 1	62,5	95,0	86,0	84,0
1 : 2	36,5	89,0	80,0	67,0
1 : 4	0	84,0	72,0	62,0

Наибольший термодинамический выход фазы AlN (84,0-89,8 %) при адиабатической температуре наблюдается при использовании карбидизирующей смеси (A) с минимальной заменой (10 %) углерода на ПТФЭ. Этот термодинамический выход фазы AlN уменьшается при увеличении содержания ПТФЭ в шихте как за счет перехода к карбидизирующим смесям (B) и (C), при которых выход принимает значения (72,0-88,0 %) и (62,0-86,8 %) соответственно, так и за счет уменьшения соотношения целевых нитридно-карбидных фаз от 4:1 до 1:4.

В заключение отметим, что в целом адиабатические температуры (2373-3348 K) в рассмотренных реакциях синтеза всех композиций AlN-SiC с применением ПТФЭ значительно превышают (на 260-290 K) адиабатические температуры (2134-3067 K) в реакциях синтеза этих композиций с применением галоидных солей фторидов AlF_3 и NH_4F [101].

3.3 Термодинамический анализ реакций синтеза композиций TiN-SiC

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры $T_{ад}$ и состава продуктов реакций при горении шихт уравнений (2.13)-(2.17) с полной заменой углерода на ПТФЭ для синтеза композиций TiN-SiC представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.13)-(2.17) при полной замене углерода на ПТФЭ

Уравнение реакции	TiN-SiC (моль)	$T_{ад}, K$	Состав продуктов горения, моль											
			Na _Г	Si _Г	TiF _{3Г}	N _{2Г}	NaF _Г	SiF _{2Г}	SiF _{4Г}	NaF _Ж	TiC _{ТВ}	TiN _{ТВ}	SiC _{ТВ}	Si ₃ Ti _{5Ж}
(2.13)	4 : 1	2916	2,80	0,03	0,38	4,15	1,19	0,78	0,02	-	2,00	3,68	-	0,38
(2.14)	2 : 1	2704	2,65	0,01	0,19	4,58	1,34	0,88	0,07	-	0,97	2,83	1,02	-
(2.15)	1 : 1	2448	1,83	-	0,14	5,32	1,60	0,31	0,18	0,56	-	1,34	1,49	-
(2.16)	1 : 2	2401	2,72	-	0,21	11,46	2,49	0,41	0,3	2,77	0,73	1,06	3,26	-
(2.17)	1 : 4	2370	4,53	-	0,33	23,76	4,26	0,62	0,57	7,20	1,19	0,47	6,80	-

Как видно из таблицы 3.11, адиабатическая температура имеет максимальное значение 2916 K при мольном соотношении Ti:SiC=4:1 и монотонно убывает по мере уменьшения этого соотношения до значения 2370 K при соотношении 1:4. Эти значения $T_{ад}$ при соотношении 4:1 меньше примерно на 150 K чем в таблице 3.6 для синтеза композиции AlN-SiC при таком же соотношении нитридной и карбидной фаз, и совпадают при соотношении 1:4. Меньшие значения $T_{ад}$ можно объяснить тем, что адиабатические температуры реакций синтеза ($2Al+N_2=2AlN$) и ($2Ti+N_2=2TiN$) составляют соответственно 3639 K и 3322 K, то есть в случае синтеза TiN значительно меньше, чем в случае синтеза AlN [49]. В то же время нитрид титана является самым тугоплавким с температурой плавления 2950 °C в

сравнении с нитридами кремния и алюминия (1900 °C и 2200 °C соответственно) [47, 49, 102].

Уменьшение $T_{ад}$ при уменьшении соотношения фаз TiN:SiC в таблице 3.11 от 4:1 до 1:4 происходит за счет уменьшения доли нитридной фазы TiN, образующейся по более высокоэкзотермической реакции, чем карбидная фаза SiC. Также из таблицы видно, что в отличие от синтеза композиций Si_3N_4 -SiC и AlN-SiC, при котором карбидная фаза SiC образовывалась практически в полном количестве в соответствии с правыми частями соответствующих стехиометрических уравнений (2.3)-(2.12), в рассматриваемом случае синтеза композиций TiN-SiC по уравнениям (2.13)-(2.17) количество синтезированной карбидной фазы $SiC_{ТВ}$ значительно меньше, чем по уравнениям (2.13)-(2.17), причем в случае уравнения (2.13) эта фаза SiC полностью отсутствует в продуктах реакции. В последнем случае уравнения (2.13) для соотношения 4:1 с самой высокой $T_{ад}$ вместо фазы SiC образовались фазы $Si_3Ti_{5Ж}$ и фториды кремния $SiF_{2Г}$ и $SiF_{4Г}$. В случаях меньших соотношений от 2:1 до 1:4 с меньшими адиабатическими температурами вместо фазы $Si_3Ti_{5Ж}$ образовывалась целевая фаза $SiC_{ТВ}$ вместе с заметным количеством фторидов кремния, в связи с чем количество синтезированной фазы $SiC_{ТВ}$ было заметно меньшим по сравнению с правыми частями уравнений (2.14)-(2.17).

Из таблицы 3.11 также видно, что количество синтезированной целевой нитридной фазы $TiN_{ТВ}$ значительно меньше, чем по уравнениям (2.13)-(2.17), а вместо фазы TiN образовывалось значительное количество побочной фазы $TiC_{ТВ}$ (до 2-х молей) и небольшое количество побочной фазы $TiF_{3Г}$ (до 0,38 моля). В отличие от предыдущих случаев синтеза композиций Si_3N_4 -SiC и AlN-SiC, в рассматриваемом случае синтеза композиций TiN-SiC, меньшее количество целевой нитридной фазы TiN уже нельзя объяснить ее диссоциацией при высоких температурах, так как здесь $T_{ад}$ меньше температуры плавления 2950 °C фазы TiN. Поэтому в продуктах синтеза в таблице 3.11 нет газообразного атомарного титана. Наличие заметных количеств фторидных солей кремния и титана со связыванием в них

значительных количеств атомов фтора приводит к значительно меньшему (примерно на 2-4 моля) суммарному содержанию соли NaF_Γ и $\text{NaF}_\text{Ж}$ при адиабатических температурах по сравнению с правыми частями стехиометрических уравнений (2.13)-(2.17) и присутствию значительных количеств газообразного атомарного натрия Na_Γ от 1,83 до 4,53 молей.

Результаты термодинамических расчетов реакций синтеза композиций TiN-SiC при горении шихт уравнений (2.48)-(2.62) с частичной заменой углерода (от 10 до 30 %) на ПТФЭ представлены в таблицах 3.12-3.14 при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) соответственно.

Таблица 3.12 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.48)-(2.52) при использовании карбидизирующей смеси (А)

Уравнение реакции	TiN-SiC (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{ K}$	Состав продуктов горения, моль											
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{TiF}_{3\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{NaF}_\text{Ж}$	$\text{TiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{TiN}_{\text{ТВ}}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{Ti}_{5\text{Ж}}$
(2.48)	4 : 1	3065	0,15	0,01	0,02	2,29	0,04	0,04	-	-	1,00	1,40	-	0,31
(2.49)	2 : 1	2866	0,15	-	0,02	0,64	0,04	0,06	-	-	0,47	0,52	-	0,15
(2.50)	1 : 1	2820	0,14	-	-	0,27	0,05	0,06	-	-	0,24	0,45	0,75	0,05
(2.51)	1 : 2	2765	0,27	-	0,01	0,25	0,12	0,09	0,01	-	0,17	0,68	1,82	0,02
(2.52)	1 : 4	2497	0,42	-	0,03	0,77	0,34	0,08	0,03	0,02	0,12	0,84	3,87	-

Таблица 3.13 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.53)-(2.7) при использовании карбидизирующей смеси (В)

Уравнение реакции	TiN-SiC (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{ K}$	Состав продуктов горения, моль											
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{TiF}_{3\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{NaF}_\text{Ж}$	$\text{TiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{TiN}_{\text{ТВ}}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{Ti}_{5\text{Ж}}$
(2.53)	4 : 1	3058	0,03	0,01	0,04	1,28	0,09	0,07	-	-	1,00	1,42	-	0,30
(2.54)	2 : 1	2831	0,29	-	0,01	0,64	0,10	0,11	-	-	0,44	0,55	-	0,14
(2.55)	1 : 1	2789	0,28	-	0,01	0,34	0,11	0,10	-	-	-	0,25	0,74	0,04
(2.56)	1 : 2	2642	0,50	-	0,03	0,81	0,29	0,15	0,02	-	0,17	0,78	1,82	-
(2.57)	1 : 4	2439	0,64	-	0,05	2,01	0,56	0,11	0,06	0,38	0,17	0,77	3,82	-

Таблица 3.14 – Адиабатические температуры и продукты реакций (2.58)-(2.62) при использовании карбидизирующей смеси (С)

Уравнение реакции	TiN-SiC (моль)	$T_{\text{ад}}, \text{ K}$	Состав продуктов горения, моль											
			Na_Γ	Si_Γ	$\text{TiF}_{3\Gamma}$	$\text{N}_{2\Gamma}$	NaF_Γ	$\text{SiF}_{2\Gamma}$	$\text{SiF}_{4\Gamma}$	$\text{NaF}_\text{Ж}$	$\text{TiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{TiN}_{\text{ТВ}}$	$\text{SiC}_{\text{ТВ}}$	$\text{Si}_3\text{Ti}_{5\text{Ж}}$
(2.58)	4 : 1	3046	0,44	0,01	0,07	1,27	0,15	0,10	-	-	1,00	1,44	-	0,29
(2.59)	2 : 1	2805	0,42	-	0,02	0,64	0,17	0,16	0,01	-	0,72	0,71	0,42	0,13

(2.60)	1 : 1	2797	0,42	-	0,02	0,58	0,17	0,15	0,01	-	0,23	0,63	0,76	0,02
(2.61)	1 : 2	2476	0,65	-	0,05	1,42	0,54	0,12	0,05	-	0,18	0,75	1,81	-
(2.62)	1 : 4	2414	0,85	-	0,06	3,24	0,77	0,13	0,09	0,77	0,23	0,70	3,76	-

В этих таблицах адиабатические температуры примерно на 50-150 К выше, чем в таблице 3.11 при полной замене углерода на ПТФЭ из-за значительно меньшего образования побочных продуктов – фторидов кремния и титана, и меньших затрат теплового эффекта реакции образования целевой нитридно-карбидной композиции TiN-SiC на нагрев этих побочных продуктов до адиабатической температуры. Количество фторидов $TiF_{3Г}$, $SiF_{2Г}$, $SiF_{4Г}$, $NaF_{Г}$ и $NaF_{Ж}$ на порядок меньше, чем в таблице 3.11 при полной замене углерода на ПТФЭ. При переходе от таблицы 3.12 к таблице 3.14, то есть при увеличении процента замены углерода на ПТФЭ с 10 до 30 %, пропорционально увеличивается количество перечисленных фторидов, но оно остается в большинстве случаев небольшим, кроме соотношений 1:2 и 1:4, для которых суммарное содержание $NaF_{Г}$ и $NaF_{Ж}$ существенно увеличивается до 1,54 моля. Также увеличивается содержание газообразного атомарного натрия $Na_{Г}$ до 0,85 молей.

Согласно таблицам 3.12-3.14 при использовании всех карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) карбидная фаза SiC при больших соотношениях 4:1 и 2:1 не образуется совсем, вместо нее образуется побочная фаза $Si_3Ti_{5Ж}$, но при меньших соотношениях 1:1, 1:2 и 1:4 целевая фаза SiC образуется в среднем в количествах 0,75; 1,82 и 3,82 молей, что несколько меньше 1, 2 и 4 молей согласно правым частям соответствующих стехиометрических уравнений. Количество целевой нитридной фазы TiN при использовании всех карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) при больших соотношениях 4:1, 2:1 и 1:1 в 2-4 раза меньше, чем по соответствующим стехиометрическим уравнениям, но с образованием при этом побочных фаз $TiC_{ТВ}$ и $Si_3Ti_{5Ж}$, а при малых соотношениях 1:2 и 1:4 доля фазы $SiC_{ТВ}$ увеличивается и ее содержание составляет в среднем 0,8 моля вместо 1 моля согласно стехиометрическим уравнениям. Полученные результаты термодинамических расчетов по содержанию целевых фаз TiN и SiC наглядно видны в таблице 3.15 по

термодинамическому выходу этих фаз (%) при адиабатической температуре по сравнению с их стехиометрическим выходом согласно уравнениям (2.13)-(2.17) и (2.48)-(2.62).

Таблица 3.15 – Термодинамический выход фаз TiN и SiC (%) при $T_{ад}$

TiN : SiC (моль)	Процент замены углерода на ПТФЭ (карбидизирующая смесь)							
	100 %		10 % (A)		20 % (B)		30 % (C)	
	TiN	SiC	TiN	SiC	TiN	SiC	TiN	SiC
4 : 1	46,0	0	35,0	0	35,5	0	36,0	0
2 : 1	70,8	51,0	26,0	0	27,5	0	35,5	42,0
1 : 1	67,0	74,5	45,0	75,0	25,0	74,0	63,0	76,0
1 : 2	53,0	81,5	68,0	91,0	78,0	91,0	75,0	90,5
1 : 4	23,5	85,0	84,0	96,8	77,0	95,5	70,0	94,0

Из таблицы 3.15 видно, что в целом при полной замене в шихте углерода на ПТФЭ (100 %) наблюдается наименьший термодинамический выход обоих целевых фаз TiN и SiC при адиабатических температурах, а наибольший термодинамический выход этих целевых фаз TiN и SiC наблюдается при использовании карбидизирующей смеси (A) с минимальной заменой в шихте 10 % углерода на ПТФЭ. При этом худшие результаты как по выходу TiN, так и по SiC получаются при больших заданных соотношениях 4:1 и 2:1 целевых фаз TiN:SiC для всех вариантов замены углерода на ПТФЭ, когда фаза SiC может совсем не образовываться. При уменьшении заданных соотношений до значений 1:2 и 1:4 термодинамические выходы обеих целевых фаз увеличиваются (за исключением фазы TiN, выход которой уменьшается при полной замене углерода на ПТФЭ) и принимают лучшие максимальные значения 84 % для TiN и 96,8 % для SiC для соотношения 1:4 при использовании карбидизирующей смеси (A). При использовании карбидизирующих смесей (B) и (C) термодинамические выходы фаз TiN и SiC несколько меньше.

В заключение отметим, что в целом адиабатические температуры (2370-3065 K) в рассмотренных реакциях синтеза всех композиций TiN-SiC с применением ПТФЭ значительно превышают (на 760-800 K) адиабатические температуры (1665-2302 K) в реакциях синтеза этих композиций с

применением галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 [101].

3.4 Выводы по разделу 3

1. С применением компьютерной программы THERMO выполнены термодинамические расчеты адиабатических температур и состава продуктов реакций стехиометрических уравнений (2.3)-(2.62) для синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из порошковых шихт кремния, алюминия, титана, углерода, азиды натрия (NaN_3) и ПТФЭ (C_2F_4) в атмосфере азота при постоянном давлении 3 МПа для пяти заданных мольных соотношений целевых нитридных и карбидных фаз в композициях: 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 с использованием четырех вариантов замены в шихтах углерода на ПТФЭ: 100 % – полная замена, 10 % – с карбидизирующей смесью (А) состава $0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4$, 20 % – с карбидизирующей смесью (В) состава $0,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4$, 30 % – с карбидизирующей смесью (С) состава $0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4$.

2. Наибольшие адиабатические температуры наблюдаются для всех вариантов замены углерода на ПТФЭ при соотношении целевых фаз 4:1 и достигают максимума при использовании карбидизирующей смеси (А), составляя 3348 К при синтезе композиции 4AlN-SiC , 3088 К при синтезе композиции $4\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, 3065 К при синтезе композиции 4TiN-SiC . Величины $T_{\text{ад}}$ уменьшаются при увеличении содержания ПТФЭ в шихте как за счет уменьшения соотношения целевых нитридных и карбидной фаз, так и за счет перехода к карбидизирующим смесям (В) и (С), достигая минимума при полной замене углерода на ПТФЭ: 2373 К при синтезе композиции AlN-4SiC , 2348 К при синтезе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-4SiC}$, 2370 К при синтезе композиции TiN-4SiC . Такие высокие значения максимальных и минимальных адиабатических температур свидетельствуют о возможности протекания всех реакций (2.3)-(2.62) в режиме горения с образованием нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

3. В случаях реакций (2.3)-(2.47) с образованием нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и AlN-SiC , карбидная фаза SiC образуется в полном количестве в соответствии с правыми частями этих стехиометрических уравнений, но количество нитридных фаз Si_3N_4 и AlN заметно меньше, чем по этим уравнениям (2.3)-(2.47). Такая разница объясняется высокими значениями адиабатических температур, которые превышают температуры диссоциации нитридных фаз Si_3N_4 и AlN . В связи с этим при самых больших значениях $T_{\text{ад}}$ расчетные продукты горения в таблице содержат продукты диссоциации Si_3N_4 и AlN в виде свободных элементов Si_Γ , Al_Γ и $\text{N}_{2\Gamma}$, которых нет в правых частях соответствующих стехиометрических уравнений. Наряду с диссоциацией заметную роль в уменьшении количеств этих нитридных фаз играет образование газообразных фторидов кремния и алюминия, а при уменьшении $T_{\text{ад}}$ и увеличении содержания ПТФЭ на уменьшении фазы AlN начинает сказываться также образование примеси жидкой соли криолита Na_3AlF_6 , особенно заметное при полной замене углерода на ПТФЭ. Наибольший выход нитридных фаз Si_3N_4 и AlN при адиабатических температурах наблюдается при использовании карбидизирующей смеси (А), а наименьший – при полной замене углерода на ПТФЭ.

4. В случаях реакций (2.13)-(2.77) и (2.48)-(2.62) с образованием нитридно-карбидных композиций TiN-SiC , карбидная фаза SiC или совсем не образуется при больших соотношениях целевых фаз 4:1 и 2:1, (вместо нее образуется побочная фаза $\text{Si}_3\text{Ti}_{5\text{Ж}}$), или образуется при меньших соотношениях целевых фаз TiN:SiC , но в меньших количествах, чем в правых частях соответствующих стехиометрических уравнений, достигая наибольших значений для соотношения 1:4. Нитридная фаза TiN образуется в значительно меньших количествах, чем по стехиометрическим уравнениям, но не из-за ее диссоциации при $T_{\text{ад}}$, а из-за образования вместо нее фазы карбида титана $\text{TiC}_{\text{ТВ}}$. Наибольший выход целевых фаз TiN и SiC при адиабатических температурах наблюдается для соотношения 1:4 при использовании карбидизирующей смеси (А).

5. Образование фторидов при протекании рассматриваемых реакций оказывает большое влияние на адиабатическую температуру и состав продуктов этих реакций. Особенно много фторидов образуется при полной замене в шихте углерода на ПТФЭ, заметно снижая адиабатическую температуру этих реакций по сравнению с реакциями с частичной заменой углерода на ПТФЭ. Образование газообразных фторидов элементов Si, Al и Ti, а также примеси соли жидкого криолита Na_3AlF_6 уменьшает выход как целевых нитридов этих элементов, так и газообразной и жидкой соли фторида натрия NaF, что в последнем случае может приводить к образованию значительных количеств газообразного атомарного натрия в продуктах рассматриваемых реакций при адиабатических температурах. При полной замене углерода на ПТФЭ выход целевых нитридных и карбидной фаз меньше, чем при частичной замене. Наличие ПТФЭ при частичной замене углерода играет значительную роль, обеспечивая возможность достижения полного образования карбидной фазы SiC и близкого к стехиометрическому содержания нитридных фаз при адиабатических температурах.

6. В целом результатами проведенных термодинамических расчетов показано, что для всех составленных стехиометрических уравнений реакций с использованием ПТФЭ адиабатические температуры (2348-3348 K) намного превышают адиабатические температуры реакций с использованием галоидных солей фторидов (1665-3067 K), и они достаточны для протекания реакций в режиме горения. Рассчитанные составы продуктов реакций с ПТФЭ при адиабатических температурах показали также намного большее образование различных газовых фаз, частичное образование целевых нитридных фаз из-за их диссоциации и образования побочных фаз, и полное или частичное образование целевой фазы карбида кремния. Отметим, что намного большее образование различных газовых фаз в реакциях с ПТФЭ, по сравнению с продуктами реакций с галоидными солями, может быть причиной значительно большего разброса продуктов реакций с ПТФЭ газами, выделяющимися при горении, чем ранее с галоидными солями.

7. Следует подчеркнуть, что приведенные выводы характеризуют рассчитанный термодинамически состав продуктов реакций шихт стехиометрических уравнений (2.3)-(2.62) при очень высоких значениях адиабатических температур от 2348 К до 3348 К. Этот состав может существенно измениться за счет продолжения взаимодействия компонентов продуктов при их остывании до комнатной температуры, что необходимо учитывать при сравнении результатов термодинамических расчетов при адиабатических температурах с результатами экспериментов по определению состава продуктов соответствующих реакций при комнатной температуре.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В разделе содержатся данные о параметрах горения шихт исходных стехиометрических уравнений (2.3)-(2.62) для получения порошков нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , а также о результатах исследования состава и структуры синтезированных продуктов.

4.1 Условия проведения экспериментов

Относительная плотность насыпных образцов шихт составляла 0,34, масса – 20-40 г, диаметр – 30 мм и высота до 45 мм. Прессованные образцы шихты с относительной плотностью 0,6, массой 20-40 г представляли собой цилиндры диаметром 30 мм и высотой 20-25 мм, спрессованные под давлением 7 МПа. Начальное давление газообразного азота в реакторе для всех образцов составляло 3 МПа. Максимальную температуру горения T_r измеряли вольфрам-рениевой термопарой диаметром 200 мкм, вставленной в шихту. После завершения горения и выдержки в течение 15 минут остывший продукт горения, оставшийся на предметном столике, извлекался из реактора и разрушался до сыпучего порошкообразного состояния пестиком в фарфоровой ступке. Полученные измельченные продукты горения отмывались дистиллированной водой до $pH = 7$ от атомарного натрия, образующегося при разложении азидов натрия, и побочного продукта NaF . Горение шихт в азидной технологии СВС обычно происходит с выделением большого количества газообразных продуктов, поэтому фиксировался скачок давления, то есть определялось максимальное давление газа в реакторе P_{max} . Газообразные продукты оказывают положительное влияние на процесс синтеза, так как они позволяют получать целевые продукты в высокодисперсном состоянии. С другой стороны, возможен унос из образца с исходной порошковой смесью газообразными продуктами, как части самой исходной смеси, так и части конечного продукта синтеза. В связи с этим, в конце экспериментов проводилось взвешивание с определением конечной массы m_k полученного промытого продукта горения и сравнение ее с теоретическим выходом

целевого продукта нитридно-карбидной композиции m_T , а также с массой исходной шихты m_0 . По разнице $(m_T - m_K)$ определялась потеря массы целевого продукта по отношению к теоретическому выходу $(m_T - m_K)/m_T \cdot 100\% = \Delta m_T, \%$, а по разнице $(m_0 - m_K)$ определялась потеря массы шихты в сравнении с массой промытого продукта $(m_0 - m_K)/m_0 \cdot 100\% = \Delta m_0, \%$.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований получения поочередно целевых порошковых нитридо-карбидных композиций на основе карбида кремния Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC путем исследования сначала параметров процесса горения шихт уравнений (2.3)-(2.62) с определением максимальной температуры T_T и максимального давления P_{max} при горении, а также характеристик потерь масс целевых продуктов по отношению к теоретическому выходу $\Delta m_T, \%$ и потерь масс их шихт в сравнении с массами промытых продуктов $\Delta m_0, \%$. Затем приводятся результаты исследований фазового состава и микроструктуры промытых продуктов горения с применением рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Результаты экспериментальных исследований приводятся как средние значения из трех экспериментов для каждой шихты.

4.2 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций Si_3N_4 -SiC

4.2.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC

Зависимости параметров горения от соотношения компонентов в исходных системах (шихтах) «Si-NaN₃-C₂F₄» уравнений (2.3)-(2.7) *с полной заменой углерода на ПТФЭ для насыпных и прессованных* образцов шихт представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.3)-(2.7) *при полной замене углерода на C₂F₄* для получения композиций Si_3N_4 -SiC

Шихта уравнения реакции	Si_3N_4 : SiC (моль)	T_T , К	P_{max} , МПа	$\Delta m_T, \%$	$\Delta m_0, \%$
Насыпные шихты					
(2.3) $26Si + 4NaN_3 + C_2F_4 + 10N_2$	4 : 1	2810	4,07	53,1	29,1
(2.4) $14Si + 4NaN_3 + C_2F_4 + 2N_2$	2 : 1	2780	4,97	35,2	44,8

(2.5) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 1	2280	5,51	84,0	90,1
(2.6) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 2	2570	4,66	62,6	83,5
(2.7) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 4	2630	4,86	59,6	83,8
Прессованные шихты					
(2.3) $26\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+10\text{N}_2$	4 : 1	2630	3,91	56,0	33,6
(2.4) $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$	2 : 1	2570	4,69	99,2	98,5
(2.5) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 1	2170	4,24	96,0	94,7
(2.6) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 2	2250	4,11	99,0	99,0
(2.7) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 4	2460	4,32	95,0	96,6

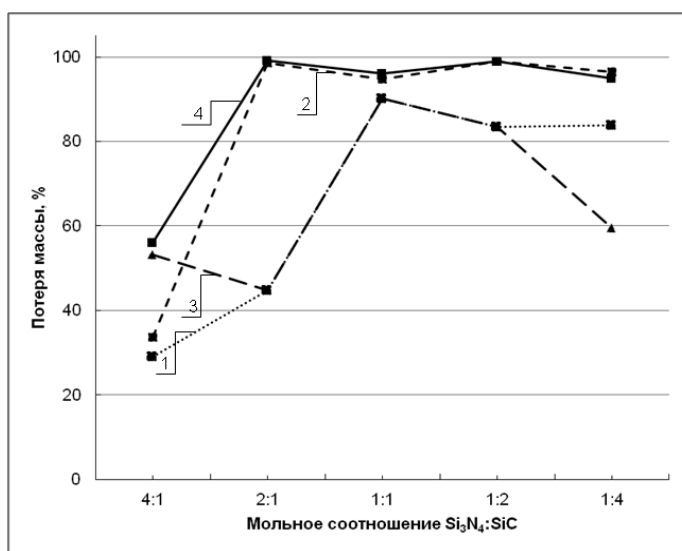


Рисунок 4.1 – Потери массы при горении насыпных и прессованных шихт *при полной замене углерода на C_2F_4* для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при различных мольных соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$:

1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;

3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_t , %;

4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_t , %

Представленные в таблице и на рисунке результаты свидетельствуют об интенсивном горении с высокими значениями температуры горения до 2810 К, скачками максимального давления газа в реакторе от начального давления 3 МПа до 5,51 МПа, очень большими потерями массы целевого продукта и шихты до 99,2 и 99,0 % соответственно. Такие результаты объясняются высоким содержанием активных газообразующих реагентов: азиды натрия от 4 до 8 молей и ПТФЭ от 1 до 2 молей в шихтах уравнений (2.3)-(2.7). Наибольшая температура горения 2810 К достигается у *насыпной шихты* (2.3) с наибольшим содержанием кремния (26 молей). При уменьшении содержания кремния до 14 и 8 молей в насыпных шихтах уравнений (2.4) и (2.5) температура горения снижается до значений 2780 и 2280 К. Указанные значения T_r меньше адиабатических температур $T_{ад}$ для уравнений (2.3)-(2.5) в

таблице 3.1, и уменьшение T_r при переходе от уравнения (2.3) к уравнению (2.5) соответствует уменьшению $T_{ад}$ при переходе от уравнения (2.3) к уравнению (2.5) в таблице 3.1, объясняемому уменьшением в продукте горения доли нитридной фазы Si_3N_4 , которая образуется по высокоэкзотермической реакции (1.10) с большим тепловыделением. Наименьшая величина повышения давления $P_{max} = 4,07$ МПа при горении шихты (2.3) с наибольшей $T_r = 2810$ К связана с наибольшим поглощением азота ($10N_2$), закачанного в реактор СВС-Аз. С этим поглощением азота и вхождением Si_3N_4 в состав твердых промытых продуктов горения также связаны сравнительно малые значения потерь масс целевого продукта $\Delta m_T = 53,1$ % и шихты $\Delta m_0 = 29,1$ %. Величина потерь масс целевого продукта и шихты зависит и от максимального давления, то есть от скачка давления газа в реакторе при горении, вызванного газовыделением при горении, которое приводит к разбросу как шихты, так и твердых продуктов горения с предметного столика реактора, на котором размещаются исходные образцы шихты. Чем меньше газовыделение при горении, тем меньше максимальное давление, тем меньше разброс шихты и продуктов, тем меньше потери масс шихты и продуктов. Это наглядно видно в таблице 4.1 на примере насыпных шихт уравнений (2.3) и (2.5), где шихте (2.3) соответствуют минимальные значения $P_{max} = 4,07$ МПа, $\Delta m_T = 53,1$ % и $\Delta m_0 = 29,1$ %, а шихте (2.5) – максимальные значения $P_{max} = 5,51$ МПа, $\Delta m_T = 84,0$ % и $\Delta m_0 = 90,1$ %.

Если вернуться к сравнению полученных экспериментально данных по температурам горения с результатами термодинамических расчетов, то в случаях насыпных шихт для уравнений (2.6) и (2.7) а также прессованной шихты для уравнения (2.7), их экспериментальные температуры горения 2570 К, 2630 К и 2460 К в таблице 4.1 не соответствуют результатам расчета адиабатических температур 2395 К, 2348 К и 2348 в таблице 3.1 для этих уравнений. Во-первых, эти экспериментальные температуры горения выше адиабатических температур, а во-вторых, температура горения повышается при переходе от уравнения (2.6) с содержанием ПТФЭ 1 моль C_2F_4 к содержанию 2 моль C_2F_4 в уравнении (2.7), в то время как адиабатическая

температура понижается при переходе от уравнения (2.6) к уравнению (2.7). Такое несоответствие может быть объяснено кардинальным несоответствием фазового состава продуктов реакций при полной замене углерода на ПТФЭ в термодинамических расчетах и в эксперименте, как будет показано ниже в п. 4.2.2.

Похожие выводы получаются и при анализе параметров горения **прессованных шихт** уравнений (2.3)-(2.7). Только здесь температуры горения и максимальные давления получаются заметно ниже, а потери масс заметно выше, чем при горении насыпных шихт (таблица 4.1 и рисунок 4.1). Таким образом, потери масс зависят не только от максимальных температур и давлений газа в реакторе при горении, но и от плотности шихты и давления газа внутри нее. В большинстве случаев прессованных шихт для уравнений (2.4)-(2.7) потери масс целевых продуктов и шихт особенно велики и превышают 95 % что свидетельствует об очень большом разбросе продуктов горения за счет интенсивного газовыделения при горении и, вероятно, возникновения скачка давления внутри образца прессованной шихты, разрушающего этот образец.

Результаты исследования параметров горения от соотношения компонентов в исходных системах (шихтах) «Si-NaN₃-C-C₂F₄» уравнений (2.18)-(2.22) **с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (А) для насыпных и прессованных образцов шихт** представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.18)-(2.22) **с карбидизирующей смесью (А)** для получения композиций Si₃N₄-SiC

Шихта уравнения реакции	Si ₃ N ₄ : SiC (моль)	T _г , К	P _{max} , МПа	Δm _г , %	Δm ₀ , %
Насыпные шихты					
(2.18) 13Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +7,7N ₂	4 : 1	Нет горения			
(2.19) 7Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +3,7N ₂	2 : 1	Нет горения			
(2.20) 4Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +1,7N ₂	1 : 1	Нет горения			
(2.21) 5Si+0,4NaN ₃ +1,8C+0,1C ₂ F ₄ +1,4N ₂	1 : 2	Нет горения			
(2.22) 7Si+0,8NaN ₃ +3,6C+0,2C ₂ F ₄ +0,8N ₂	1 : 4	2530	3,19	36,6	38,9
Прессованные шихты					
(2.18) 13Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +7,7N ₂	4 : 1	Нет горения			
(2.19) 7Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +3,7N ₂	2 : 1	Нет горения			
(2.20) 4Si+0,2NaN ₃ +0,9C+0,05C ₂ F ₄ +1,7N ₂	1 : 1	Нет горения			

(2.21) $5\text{Si}+0,4\text{NaN}_3+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+1,4\text{N}_2$	1 : 2	2790	3,29	23,6	15,0
(2.22) $7\text{Si}+0,8\text{NaN}_3+3,6\text{C}+0,2\text{C}_2\text{F}_4+0,8\text{N}_2$	1 : 4	2690	3,00	6,5	10,0

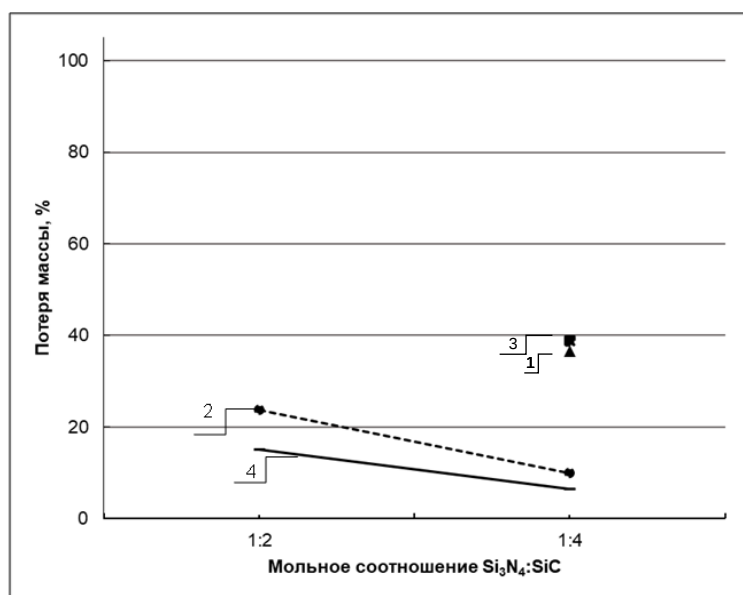


Рисунок 4.2 – Потери массы при горении насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при различных мольных соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$:

- 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;
3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_T , %;
4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_T , %

Как видно из таблицы 4.2, здесь, при использовании карбидизирующей смеси (А), в подавляющем числе случаев не удалось инициировать горение как насыпных, так и прессованных шихт. Такой результат можно объяснить очень малым количеством активных газообразующих реагентов в шихтах уравнений (2.18)-(2.20): 0,2 моля азиды натрия и 0,05 моля ПТФЭ по сравнению со случаями полной замены углерода на ПТФЭ в шихтах уравнений (2.3)-(2.5): 4 моля азиды натрия и 1 моль ПТФЭ при очень большом содержании малоактивного порошка кремния в шихтах (от 4 до 13 молей). И только при увеличении содержания азиды натрия до 0,4-0,8 моля и ПТФЭ до 0,1-0,2 моля при уменьшенном содержании кремния до 5-7 молей удалось инициировать горение шихт уравнений (2.21) и (2.22). Но это горение проходило не интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе всего до 3,29 МПа и заметно меньшими потерями массы целевого продукта и шихты: 36,6 % и 38,9 % соответственно в случае насыпной шихты и до 23,6 % и 15,0 % в случае прессованных шихт. (Совпадающая с величиной начального давления 3,00 МПа величина максимального давления $P_{\max} =$

3,00 МПа при горении шихты уравнения (2.22) может быть объяснена тем, что одновременно с повышением давления газа азота в реакторе за счет повышения температуры при горении происходит уменьшение массы газообразного азота за счет его значительного поглощения при образовании нитрида кремния.)

Результаты исследования горения систем (шихт) «Si-NaN₃-C-C₂F₄» уравнений (2.23)-(2.27) с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (В) для насыпных и прессованных образцов шихт представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.23)-(2.27) с карбидизирующей смесью (В) для получения композиций Si₃N₄-SiC

Шихта уравнения реакции	Si ₃ N ₄ : SiC (моль)	T _г , К	P _{max} , МПа	Δm _г , %	Δm ₀ , %
Насыпные шихты					
(2.23) 13Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +7,4N ₂	4 : 1	Нет горения			
(2.24) 7Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +3,4N ₂	2 : 1	2730	4,02	88,4	84,1
(2.25) 4Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +1,4N ₂	1 : 1	2650	4,02	53,4	46,8
(2.26) 5Si+0,8NaN ₃ +1,6C+0,2C ₂ F ₄	1 : 2	2570	3,70	15,4	19,6
(2.27) 7Si+1,6NaN ₃ +3,2C+0,4C ₂ F ₄	1 : 4	2490	3,50	22,4	38,4
Прессованные шихты					
(2.23) 13Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +7,4N ₂	4 : 1	Нет горения			
(2.24) 7Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +3,4N ₂	2 : 1	2810	3,33	90,1	86,6
(2.25) 4Si+0,4NaN ₃ +0,8C+0,1C ₂ F ₄ +1,4N ₂	1 : 1	2750	3,29	66,6	61,9
(2.26) 5Si+0,8NaN ₃ +1,6C+0,2C ₂ F ₄	1 : 2	2730	3,27	54,1	56,4
(2.27) 7Si+1,6NaN ₃ +3,2C+0,4C ₂ F ₄	1 : 4	2560	3,00	64,9	72,2

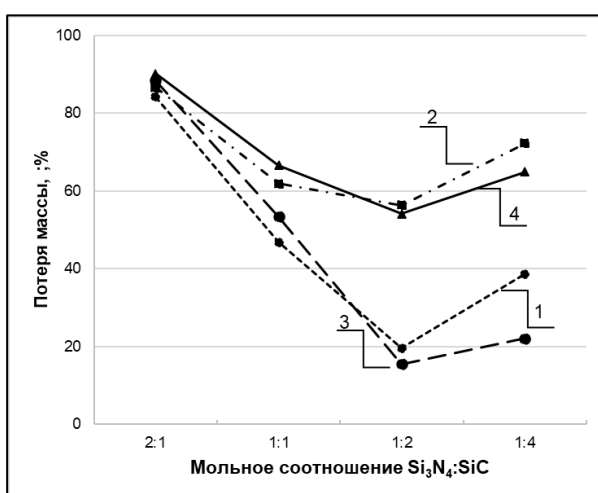


Рисунок 4.3 – Потери массы при горении насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В) для получения композиций Si₃N₄-SiC при различных мольных соотношениях Si₃N₄:SiC:

- 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm₀, % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm₀, %;
3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_г, %; 4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_г, %

Как видно из таблицы 4.3, при использовании карбидизирующей смеси (В) с большим содержанием, чем при использовании карбидизирующей смеси (А), активных газообразующих реагентов NaN_3 и C_2F_4 в шихтах уравнений (2.23)-(2.27), все шихты горят как в насыпном, так и в прессованном виде, за исключением шихт уравнения (2.23) с минимальным количеством активных газообразующих реагентов: 0,4 моля азиды натрия и 0,1 моля ПТФЭ при максимальном содержании малоактивного порошка кремния в этих шихтах (13 молей). За счет большего содержания азиды натрия до 0,4-1,6 моля и ПТФЭ до 0,1-0,4 моля в шихтах уравнений (2.24)-(2.27) горение проходило более интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе до 4,02 МПа и заметно большими потерями массы целевого продукта и шихты: 88,4 % и 84,1 % соответственно в случае насыпной шихты и до 90,1 % и 86,6 % в случае прессованной шихты уравнения (2.24) для получения композиции с соотношением 2:1 нитридной и карбидной фаз. При горении шихт этой композиции 2:1 температура горения была наибольшей и составила 2730 К для насыпной шихты и 2810 К для прессованной шихты. При переходе к шихтам уравнений (2.25)-(2.27) для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с меньшим содержанием нитридной фазы и большим содержанием карбидной фазы (1:1, 1:2, 1:4) температуры горения, максимальные давления и потери массы уменьшались, и только в случае горения насыпной и прессованной шихт для композиции 1:4 потери масс увеличились (рисунок 4.3). Интересно отметить, что в случае горения прессованной шихты для синтеза композиции 1:4 при максимальном содержании активных газообразующих реагентов NaN_3 и C_2F_4 (1,6 и 0,4 моля соответственно) потери масс заметно увеличились при одновременном уменьшении температуры горения и максимального давления в реакторе из-за большего образования газов при меньшей температуре. В целом потери масс при горении прессованных шихт составляли от 55 до 85 % и были значительно больше, чем при горении насыпных шихт (кроме композиции 2:1, при которой эти потери масс при горении как насыпной, так и прессованной шихт были велики и практически равны). Следует отметить, что все температуры горения шихт в таблице 4.3 при использовании

карбидизирующей смеси (В) были меньше соответствующих адиабатических температур в таблице 3.3 и также закономерно уменьшались при горении шихт, предназначенных для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (2:1, 1:1, 1:2, 1:4) с меньшим содержанием целевой фазы Si_3N_4 в них.

Результаты исследования горения систем (шихт) « $\text{Si-NaN}_3\text{-C-C}_2\text{F}_4$ » уравнений (2.28)-(2.32) с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (С) для насыпных и прессованных образцов шихт представлены в таблице 4.4 и на рисунке 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.28)-(2.32) с карбидизирующей смесью (С) для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Шихта уравнения реакции	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{: SiC}$ (моль)	T_r , К	P_{max} , МПа	Δm_m , %	Δm_0 , %
Насыпные шихты					
(2.28) $13\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+7,1\text{N}_2$	4 : 1	2790	4,23	69,9	57,7
(2.29) $7\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+3,1\text{N}_2$	2 : 1	2670	4,13	65,4	57,2
(2.30) $4\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+1,1\text{N}_2$	1 : 1	2590	3,89	75,5	74,7
(2.31) $5\text{Si}+1,2\text{NaN}_3+1,4\text{C}+0,3\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{N}_2$	1 : 2	2500	3,50	77,0	80,9
(2.32) $7\text{Si}+2,4\text{NaN}_3+2,8\text{C}+0,6\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 4	2460	3,19	72,4	81,4
Прессованные шихты					
(2.28) $13\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+7,1\text{N}_2$	4 : 1	2750	4,16	40,7	16,6
(2.29) $7\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+3,1\text{N}_2$	2 : 1	2640	4,04	34,4	18,8
(2.30) $4\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+1,1\text{N}_2$	1 : 1	2590	3,81	15,4	12,6
(2.31) $5\text{Si}+1,2\text{NaN}_3+1,4\text{C}+0,3\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{N}_2$	1 : 2	2480	3,48	25,1	37,8
(2.32) $7\text{Si}+2,4\text{NaN}_3+2,8\text{C}+0,6\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 4	2410	3,14	71,0	80,5

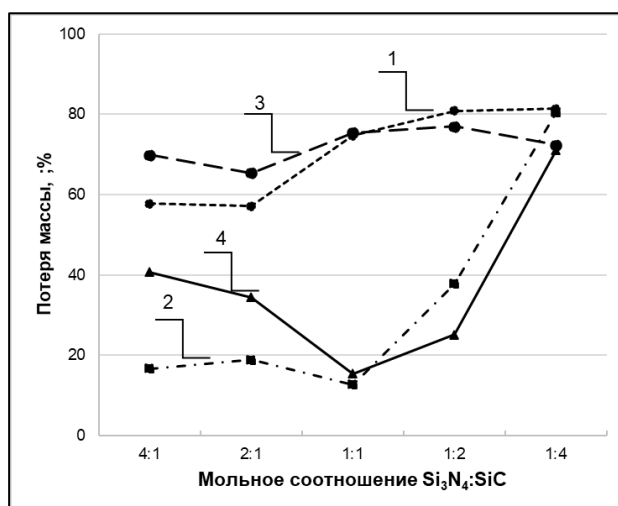


Рисунок 4.4 – Потери массы при горении насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С) для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при различных мольных соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}$:

1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;
3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_t , %; 4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_t , %

Как видно из таблицы 4.4, при использовании карбидизирующей смеси (С) с наибольшим содержанием, чем при использовании карбидизирующих смесей (А) и (В), активных газообразующих реагентов NaN_3 (от 0,6 до 2,4 молей) и C_2F_4 (от 0,15 до 0,6 моля) в шихтах уравнений (2.28)-(2.32), все эти шихты горят как в насыпном, так и в прессованном виде. За счет большего содержания азидов натрия и ПТФЭ горение проходило наиболее интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе до 4,23 МПа. При переходе от шихт для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC с большим содержанием фазы Si_3N_4 к шихтам для синтеза композиций с большим содержанием фазы SiC, то есть при переходе от соотношения целевых фаз 4:1 к соотношению 1:4, температуры горения и максимальные давления равномерно снижались как для насыпных шихт, так и для прессованных, причем для прессованных шихт эти величины $T_{\text{г}}$ и P_{max} были несколько меньше, чем для насыпных шихт. При этом все температуры горения шихт в таблице 4.4 при использовании карбидизирующей смеси (С) были меньше соответствующих адиабатических температур в таблице 3.4 и также закономерно уменьшались при горении шихт, предназначенных для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) с меньшим содержанием целевой фазы Si_3N_4 в них, то есть с большим содержанием фазы SiC.

Однако из рисунка 4.4 наглядно видно, что потери масс целевого продукта и шихты, наоборот, в целом возрастали при переходе от соотношения целевых фаз 4:1 к соотношению 1:4 у насыпных шихт, а у прессованных шихт они уменьшались до соотношения 1:1, а затем возрастали. При этом у насыпных шихт потери масс были значительно больше (от 57,2 до 81,4 %), чем у прессованных шихт (от 12,6 до 40,7 %, кроме соотношения целевых фаз 1:4, при котором потери масс прессованных шихт резко возрастали до значений 71,0 и 80,5 %, то есть практически совпадали с потерями масс для насыпных шихт). Интересно снова отметить, что в случае горения прессованной шихты для синтеза композиции 1:4 при максимальном содержании активных газообразующих реагентов NaN_3 и C_2F_4 (2,4 и 0,6 моля

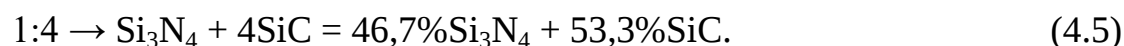
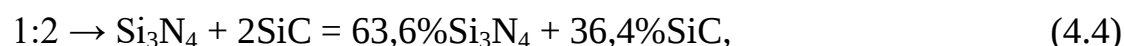
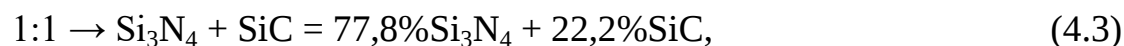
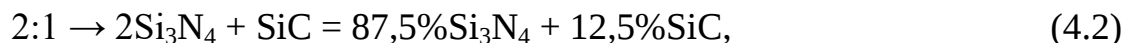
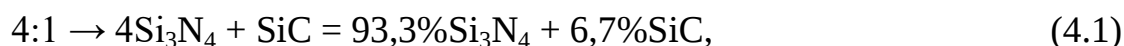
соответственно) потери масс резко увеличились в 2 раза при одновременном уменьшении температуры горения и максимального давления в реакторе из-за большего образования газов по уравнению (2.32), но меньшего их давления при меньшей температуре (таблица 4.4).

Из рисунка 4.4 также наглядно видно, что при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с большим относительным содержанием фазы Si_3N_4 при соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}=4\text{:}1$ и $2\text{:}1$ потери масс целевых продуктов превышают потери масс шихт, а при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с малым содержанием фазы Si_3N_4 при соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}=1\text{:}2$ и $1\text{:}4$, наоборот, потери масс шихт превышают потери масс целевых продуктов. Такие результаты объясняется тем, что синтез больших относительных содержаний фазы Si_3N_4 происходит в основном за счет поглощения больших количеств газообразного азота в реакторе, а не за счет азота азиды натрия в шихте, что и уменьшает разницу между массой шихты и массой промытого продукта горения, тем самым относительные потери массы шихты за счет образования побочных конденсированных и газообразных продуктов и разброса выделяющимися газами при горении становятся меньше относительных потерь массы целевых продуктов за счет разброса продуктов выделяющимися газами при горении.

4.2.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Исследование состава и структуры твердых продуктов горения шихт стехиометрических уравнений (2.3)-(2.7) и (2.18)-(2.32) для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ проводили после операции промывки твердых продуктов горения в дистиллированной воде, то есть после удаления водорастворимого побочного продукта – фторида натрия. В указанных стехиометрических уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, а в эксперименте он определялся в массовых процентах. При переходе от мольных соотношений нитрида кремния с карбидом кремния к массовым процентам получают следующие соотношения для теоретического состава

пяти целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций (2.3)-(2.7) и (2.18)-(2.32):



4.2.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) промытых твердых продуктов горения системы (шихт) « $\text{Si-NaN}_3\text{-C}_2\text{F}_4$ » уравнений (2.4)-(2.7) с **полным замещением углерода на ПТФЭ** представлены в таблице 4.11 и на рисунках 4.11 и 4.12.

Таблица 4.11 – Фазовые составы промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.4)-(2.7) при полной замене углерода на ПТФЭ для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Уравнение реакции	Si ₃ N ₄ :SiC (моль)	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		Si ₃ N ₄	SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	SiC	Si	C
Насыпные шихты								
(2.4)	2:1	87,5	12,5	8,0	-	4,0	-	88,0
(2.5)	1:1	77,8	22,2	5,0	-	29,7	-	65,3
(2.6)	1:2	63,6	36,4	28,0	-	4,0	-	68,0
(2.7)	1:4	46,7	53,3	6,0	-	5,0	-	89,0
Прессованные образцы								
(2.4)	2:1	87,5	12,5	36,4	18,2	19,2	26,3	-
(2.5)	1:1	77,8	22,2	38,0	7,0	17,0	38,0	-
(2.6)	1:2	63,6	36,4	37,4	22,2	17,2	23,2	-
(2.7)	1:4	46,7	53,3	37,0	29,0	23,0	11,0	-

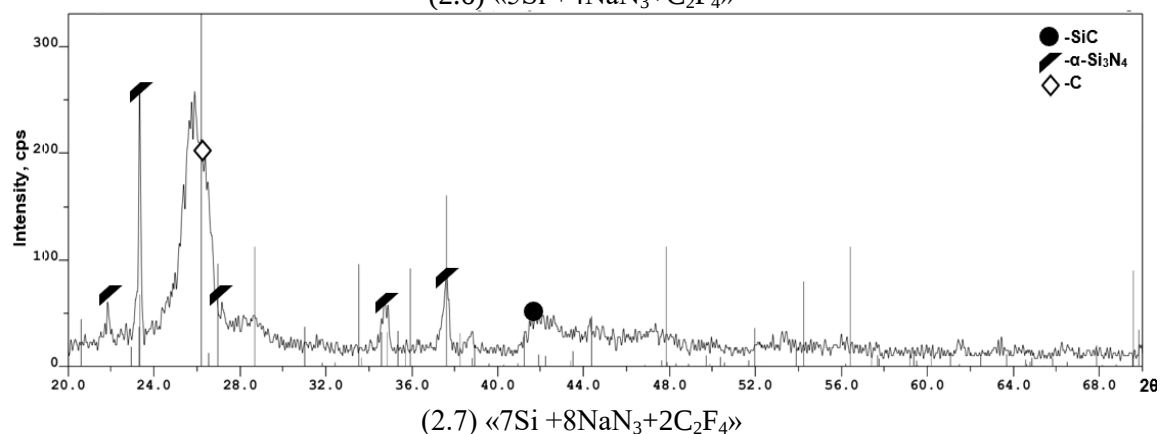
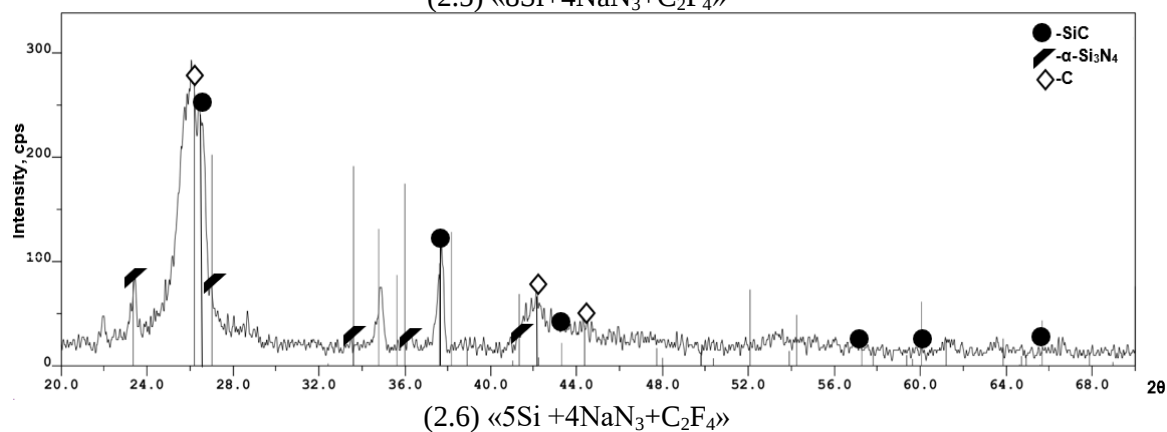
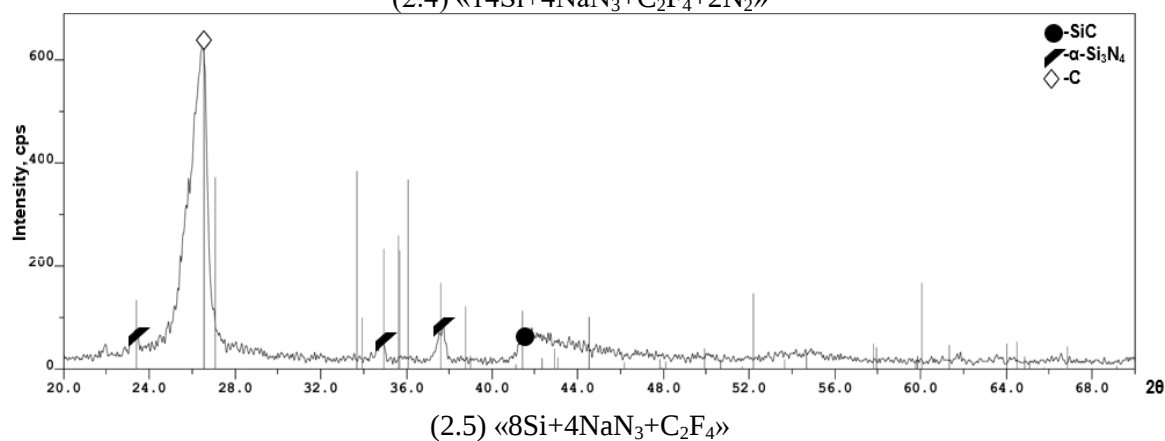
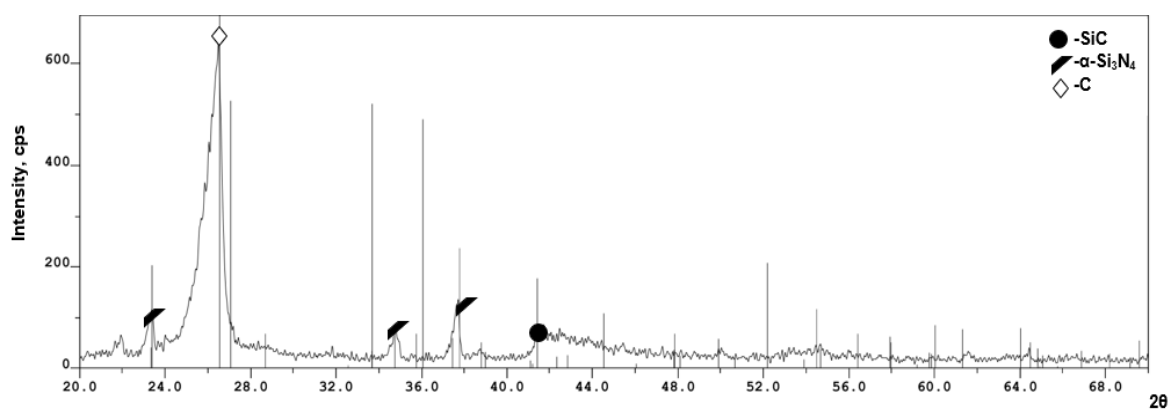


Рисунок 4.11 – Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения насыпных шихт (2.4)-(2.7) при полной замене углерода на ПТФЭ

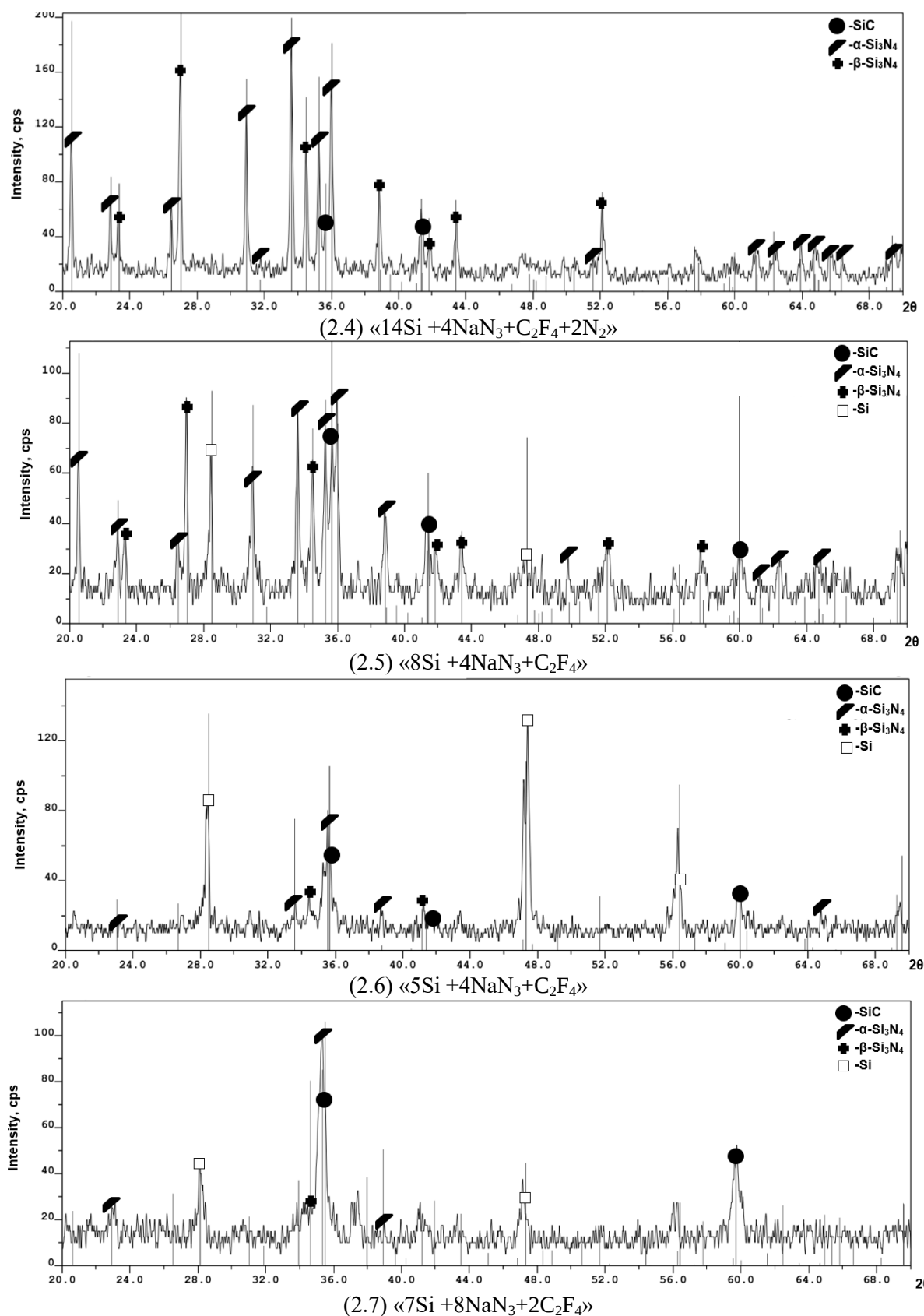


Рисунок 4.12 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (2.4)-(2.7) при полной замене углерода на ПТФЭ

Из таблицы 4.11 и рисунка 4.11 видно, что в случае насыпных шихт целевые фазы Si₃N₄ и SiC образуются в очень малом количестве, а основным

продуктом горения является свободный углерод (от 65,3 до 89 %). Такой результат соответствует результатам работы [64] и объясняется реализацией только низкотемпературного режима горения с прохождением преимущественно только реакции (1.6) разложения ПТФЭ и образования газообразных фторидов кремния и свободного углерода. Ввиду разброса шихты частицы кремния не могут вступить в реакцию с частицами углерода (1.8), а реакция между ними в объеме газа маловероятна. Образование большого количества газообразных фторидов кремния затрудняет прохождение и реакции синтеза нитрида кремния по реакции (1.10) между свободными частицами кремния, которых остается мало, и азотом. Из таблицы 4.11 и рисунка 4.12 следует, что в случае прессованных шихт значительная часть частиц кремния успевает вступить в реакции (1.8) с частицами углерода и (1.10) с азотом, поэтому целевые фазы Si_3N_4 и SiC образуются в большом количестве, но из-за наблюдающегося и здесь разброса шихты заметная часть кремния (от 11 до 38 %) остается непрореагировавшей. В результате и здесь количество синтезированных фаз Si_3N_4 и SiC заметно меньше теоретического количества согласно стехиометрическим уравнениям (1)-(4).

Приведенные в таблице 4.11 и на рисунках 4.11 и 4.12 результаты РФА подтверждают, что *экспериментальные* фазовые составы продуктов горения шихт уравнений (2.4)-(2.7) с полным замещением углерода на ПТФЭ кардинально отличаются от *теоретических* фазовых составов продуктов реакций (2.4)-(2.7) с полным замещением углерода на ПТФЭ согласно результатам термодинамических расчетов, приведенным в таблице 4.1. В эксперименте основным продуктом горения насыпных шихт оказался свободный углерод (от 65,3 до 89 %), который совершенно отсутствует в продуктах реакций (2.4)-(2.7) согласно термодинамическим расчетам, а в случае прессованных шихт экспериментальные продукты горения содержат значительную часть свободного кремния (от 11 до 28 %), которого нет в продуктах термодинамического расчета, а содержание целевой фазы SiC значительно меньше расчетного. Таким кардинальным отличием может быть

объяснен тот факт, что в случаях насыпных шихт для уравнений (2.6) и (2.7), а также прессованной шихты для уравнения (2.7), их экспериментальные температуры горения 2570 К, 2630 К и 2460 К в таблице 4.1 не соответствуют результатам расчета адиабатических температур 2395 К, 2348 К и 2348 в таблице 3.1 для этих уравнений. Во-первых, эти экспериментальные температуры горения выше адиабатических температур, а во-вторых, экспериментальная температура горения повышается при переходе от уравнения (2.6) с содержанием ПТФЭ 1 моль C_2F_4 к содержанию 2 моль C_2F_4 в уравнении (2.7), в то время как адиабатическая температура понижается при переходе от уравнения (2.6) к уравнению (2.7).

Микроструктура промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.4)-(2.7) представлены на рисунках 4.13 и 4.14.

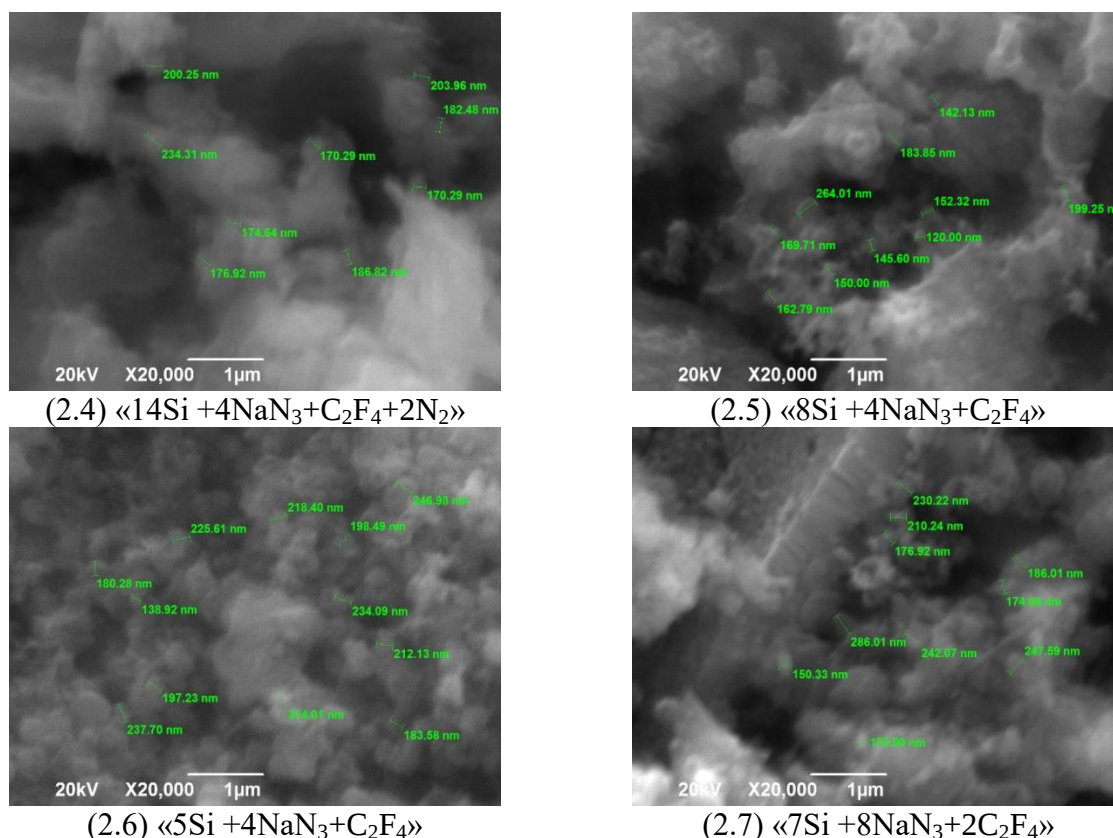
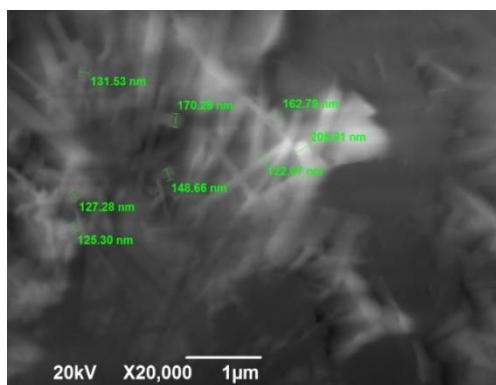
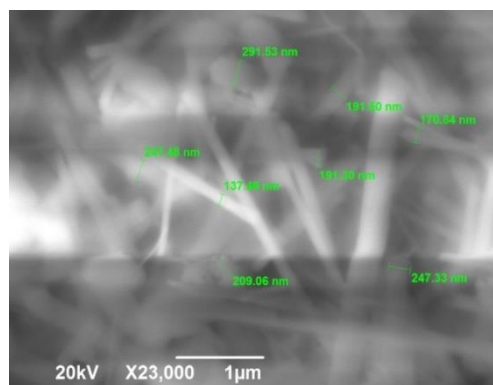


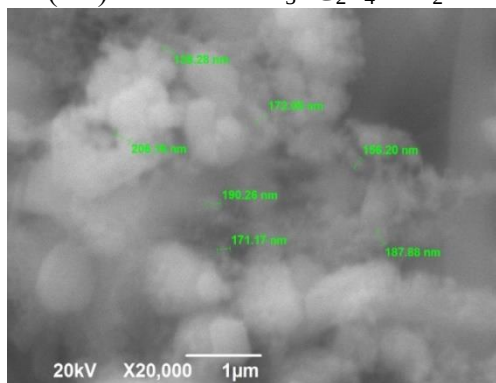
Рисунок 4.13 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.4)-(2.7) при полной замене углерода на ПТФЭ



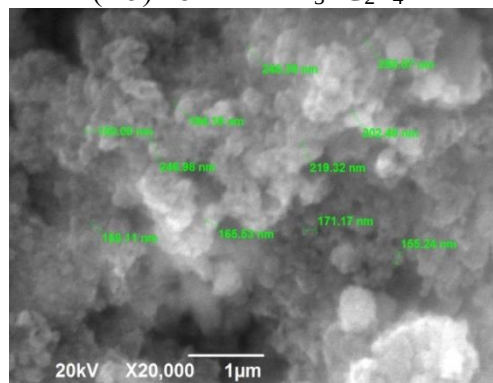
(2.4) « $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$ »



(2.5) « $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$ »



(2.6) « $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$ »



(2.7) « $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$ »

Рисунок 4.14 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (2.4)-(2.7) при полной замене углерода на ПТФЭ

Из рисунка 4.13 видно, что продукты горения всех насыпных шихт являются очень мелкими и состоят из агломератов равноосных частиц с размером частиц от 100 до 300 нм. Из рисунка 4.14 видно, что продукты горения прессованных шихт уравнений (2.4) и (2.5) для композиций Si_3N_4 -SiC с увеличенным содержанием нитридной фазы представляют собой волокна диаметром 120-300 нм и длиной до 3 мкм, а уравнений (2.6) и (2.7) для синтеза композиций с увеличенным содержанием карбидной фазы – агломераты высокодисперсных равноосных частиц с размером частиц от 130 до 250 нм.

4.2.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ

Рассмотрим теперь результаты исследования состава и микроструктуры продуктов горения системы (шихт) « $\text{Si}-\text{NaN}_3-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$ » уравнений (2.18)-(2.32) с *частичной заменой углерода на ПТФЭ при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С)*, предназначенных для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC. В таблице 4.12 представлены обобщенные результаты

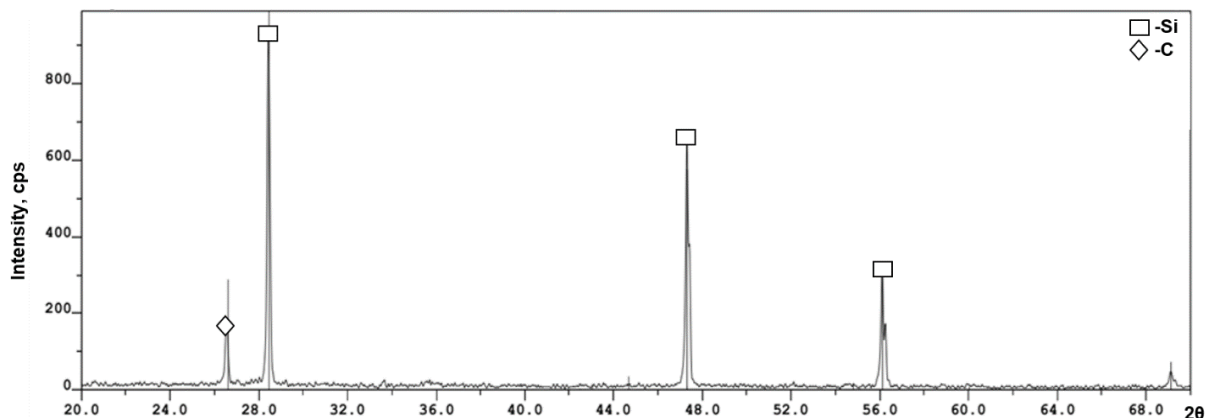
рентгеноспектрального определения фазовых составов промытых твердых продуктов горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.18)-(2.32) при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С).

Таблица 4.12 – Фазовые составы промытых твердых продуктов горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.18)-(2.32) при частичной замене углерода на ПТФЭ для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Уравнение реакции	Si ₃ N ₄ :SiC (моль)	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		Si ₃ N ₄	SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	SiC	Si	C
Насыпные шихты								
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C + 0,05C ₂ F ₄ »								
(2.18)	4:1	Нет горения						
(2.19)	2:1	Нет горения						
(2.20)	1:1	Нет горения						
(2.21)	1:2	Нет горения						
(2.22)	1:4	46,7	53,3	-	-	-	56,0	44,0
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C + 0,1C ₂ F ₄ »								
(2.23)	4:1	Нет горения						
(2.24)	2:1	87,5	12,5	30,0	59,0	8,0	-	-
(2.25)	1:1	77,8	22,2	18,0	56,0	23,0	3,0	-
(2.26)	1:2	63,6	36,4	19,0	52,0	27,0	2,0	-
(2.27)	1:4	46,7	53,3	22,0	24,0	52,0	2,0	-
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C + 0,15C ₂ F ₄ »								
(2.28)	4:1	93,3	6,7	40,1	50,7	5,2	4,0	-
(2.29)	2:1	87,5	12,5	35,0	51,4	9,6	4,0	-
(2.30)	1:1	77,8	22,2	23,3	53,6	20,5	2,6	-
(2.31)	1:2	63,6	36,4	20,9	44,8	30,6	3,7	-
(2.32)	1:4	46,7	53,3	20,9	29,1	49,0	1,0	-
Прессованные шихты								
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C + 0,05C ₂ F ₄ »								
(2.18)	4:1	Нет горения						
(2.19)	2:1	Нет горения						
(2.20)	1:1	Нет горения						
(2.21)	1:2	63,6	36,4	58,0	-	35,0	7,0	-
(2.22)	1:4	46,7	53,3	33,0	26,0	37,0	4,0	-
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C + 0,1C ₂ F ₄ »								
(2.23)	4:1	Нет горения						
(2.24)	2:1	87,5	12,5	34,2	60,4	5,4	-	-
(2.25)	1:1	77,8	22,2	29,0	49,0	16,0	-	6,0
(2.26)	1:2	63,6	36,4	25,0	44,0	31,0	-	-
(2.27)	1:4	46,7	53,3	22,1	37,6	40,3	-	-
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C + 0,15C ₂ F ₄ »								
(2.28)	4:1	93,3	6,7	43,6	49,1	6,3	1,0	-
(2.29)	2:1	87,5	12,5	30,2	59,5	10,3	-	-
(2.30)	1:1	77,8	22,2	27,9	48,5	21,6	2,0	-
(2.31)	1:2	63,6	36,4	23,0	45,0	32,0	1,0	-
(2.32)	1:4	46,7	53,3	23,6	27,9	48,5	-	-

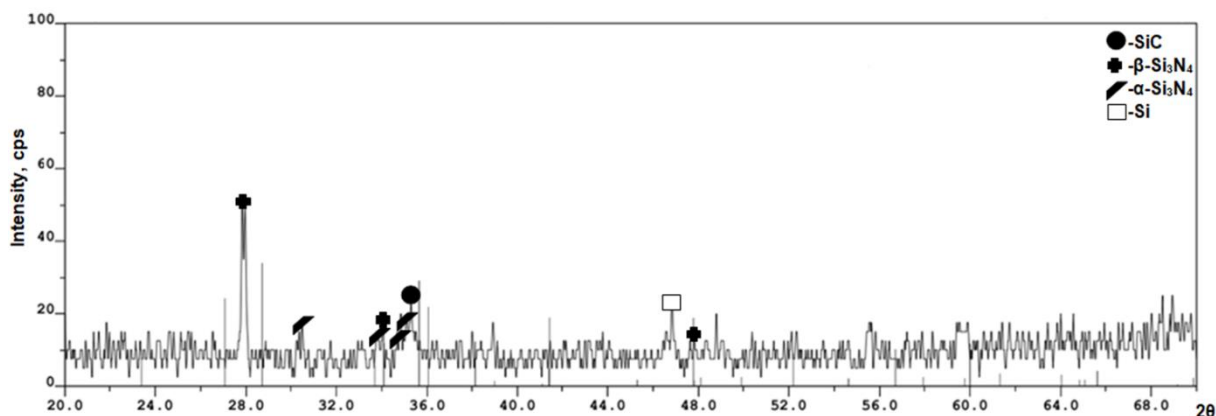
4.2.2.2.1 Применение карбидизирующей смеси (А) «0,9C+0,05C₂F₄»

Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (А) дополним соответствующие результаты таблицы 4.12 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представленными на рисунках 4.15 и 4.16.

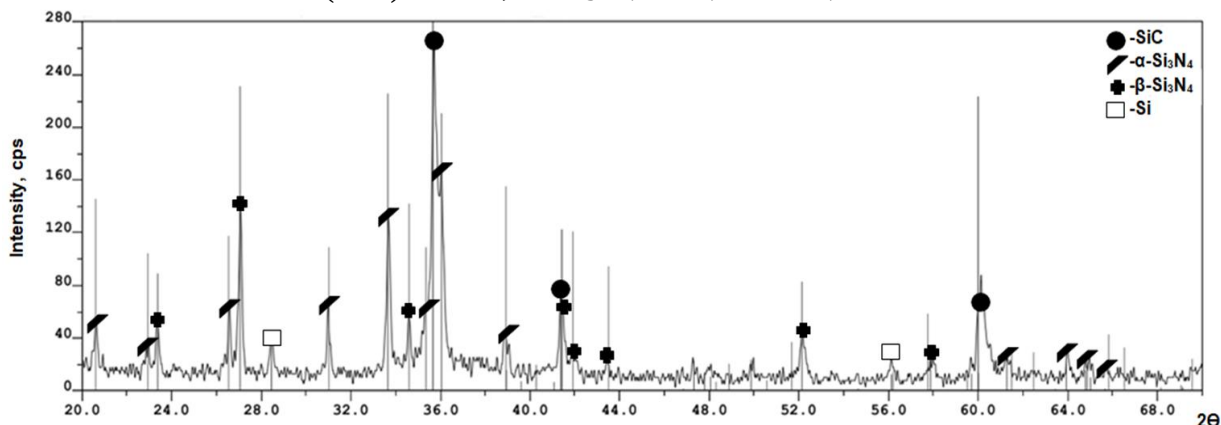


(2.22) «7Si+0,8NaN₃+3,6C+0,2C₂F₄+0,8N₂»

Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпной шихты (2.22) с карбидизирующей смесью (А)



(2.21) «5Si+0,4NaN₃+1,8C+0,1C₂F₄+1,4N₂»



(2.22) «7Si+0,8NaN₃+3,6C+0,2C₂F₄+0,8N₂»

Рисунок 4.16 – Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения прессованных шихт (2.21)-(2.22) с карбидизирующей смесью (А)

Как следует из таблицы 4.12 и рисунка 4.15, при использовании *карбидизирующей смеси (А)* насыпные шихты уравнений (2.18)-(2.21) не горят (это уже отмечалось в п. 4.1.2), а горение шихты уравнения (2.22) не приводит к образованию целевых фаз Si_3N_4 и SiC , так как продукты горения представляют собой только смеси свободных элементов кремния и углерода. На спектрах РФА рисунка 4.15 видны сильные рефлексы свободных элементов Si и C, а рефлексы целевых фаз нитрида кремния и карбида кремния отсутствуют. Такие результаты можно объяснить тем, что карбидизирующая смесь (А) содержит минимальное количество активирующей добавки политетрафторэтилена ($0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в одном моле карбидизирующего углерода). В связи с этим в шихтах уравнений (2.18)-(2.20) содержится очень малые количества активных газообразующих реагентов: 0,2 моля азиды натрия и 0,05 моля ПТФЭ при очень большом содержании малоактивного порошка кремния в шихтах (от 4 до 13 молей). Так же и с шихтой уравнения (2.21), в которой содержится $0,4\text{NaN}_3$ и $0,1\text{C}_2\text{F}_4$. И только шихта уравнения (2.22) с наибольшим количеством политетрафторэтилена ($0,2\text{C}_2\text{F}_4$) и азиды натрия ($0,8\text{NaN}_3$) горит, однако продукты горения содержат только Si и C, что согласно работе [64] свидетельствует о реализации только реакции (1.6) первой стадии экзотермического разложения ПТФЭ.

Из таблицы 4.12 и рисунка 4.16 также видно, что прессованные шихты уравнений (2.18)-(2.20) с содержанием $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ добавки ПТФЭ не горят, а шихты уравнений (2.18)-(2.20) с добавками $0,1\text{C}_2\text{F}_4$ и $0,2\text{C}_2\text{F}_4$ горят, но состав их продуктов заметно отличается от теоретического состава наличием значительных примесей свободного кремния (до 7 %) и меньшим содержанием SiC . На спектрах РФА рисунка 4.16 видны сильные рефлексы целевых фаз Si_3N_4 и SiC , а также слабые рефлексы свободного Si, нитрид кремния представлен двумя модификациями: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Как уже отмечалось в п. 4.1.2, небольшие значения максимальных давлений газа в реакторе $P_{\text{max}} = 3,00$ и $3,29$ МПа, которые не отличались или были близки к

начальному давлению 3,00 МПа, а также относительно небольшие потери масс целевого продукта и шихты: (36,6 % и 38,9 % соответственно в случае насыпной шихты и до 23,6 % и 15,0 % в случае прессованных шихт) свидетельствуют о неинтенсивном горении шихт с применением карбидизирующей смеси (А).

Микроструктура синтезированных и промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представлена на рисунках 4.17 и 4.18.

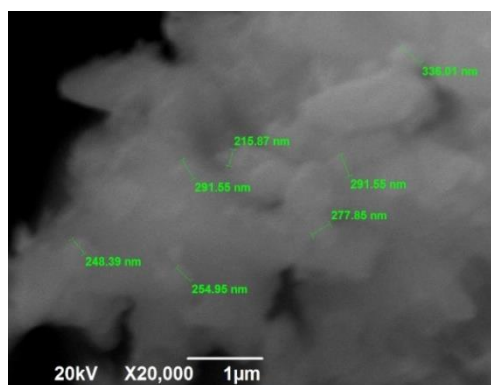
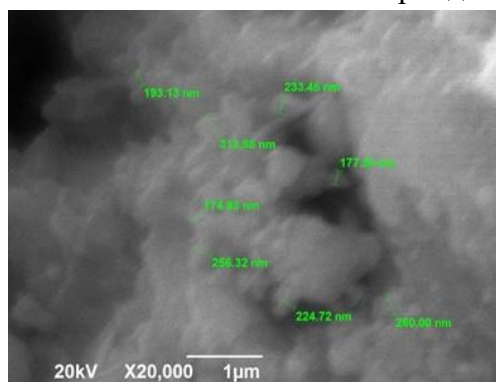
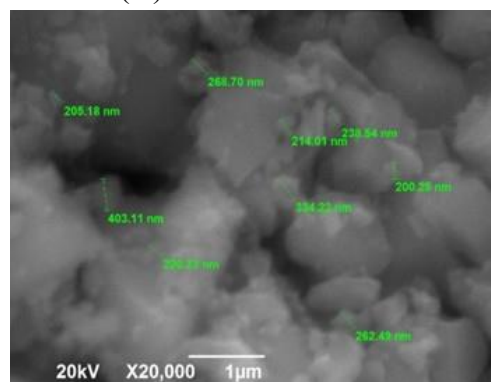


Рисунок 4.17 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт уравнения (2.22) с карбидизирующей смесью (А)



(2.21) « $5\text{Si}+0,4\text{NaN}_3+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+1,4\text{N}_2$ »



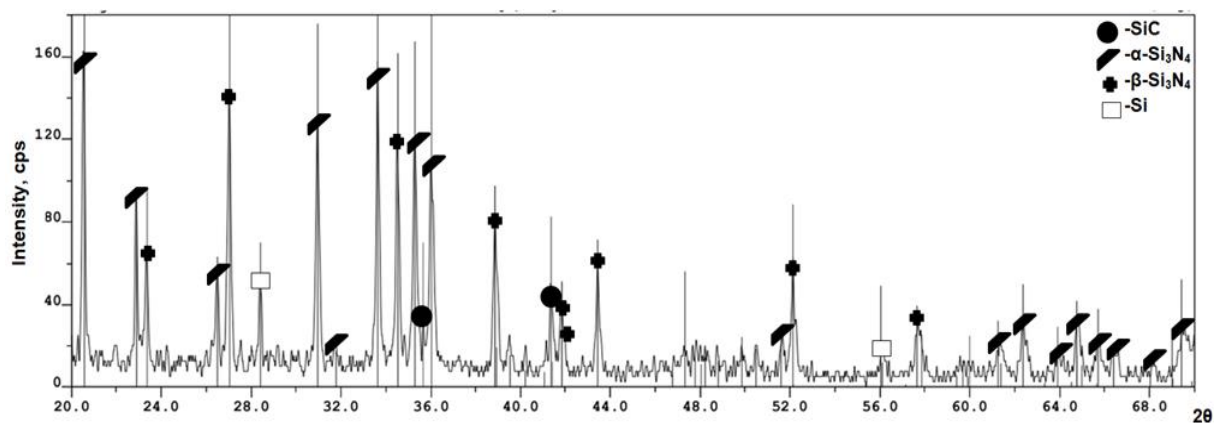
(2.22) « $7\text{Si}+0,8\text{NaN}_3+3,6\text{C}+0,2\text{C}_2\text{F}_4+0,8\text{N}_2$ »

Рисунок 4.18 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт уравнений (2.21)-(2.22) с карбидизирующей смесью (А)

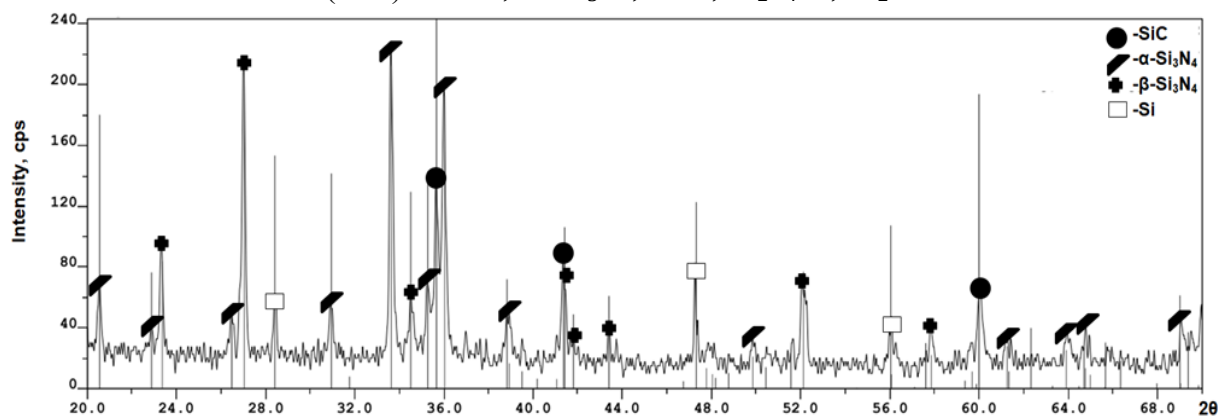
Из этих рисунков видно, что в результате горения насыпных шихт образуются агломераты из высокодисперсных равноосных частиц размером 200-300 нм, а продукты горения прессованных шихт представляют собой агломераты высокодисперсных равноосных частиц с размером от 170 до 400 нм.

4.2.2.2.2 Применение карбидизирующей смеси (В) «0,8C+0,1C₂F₄»

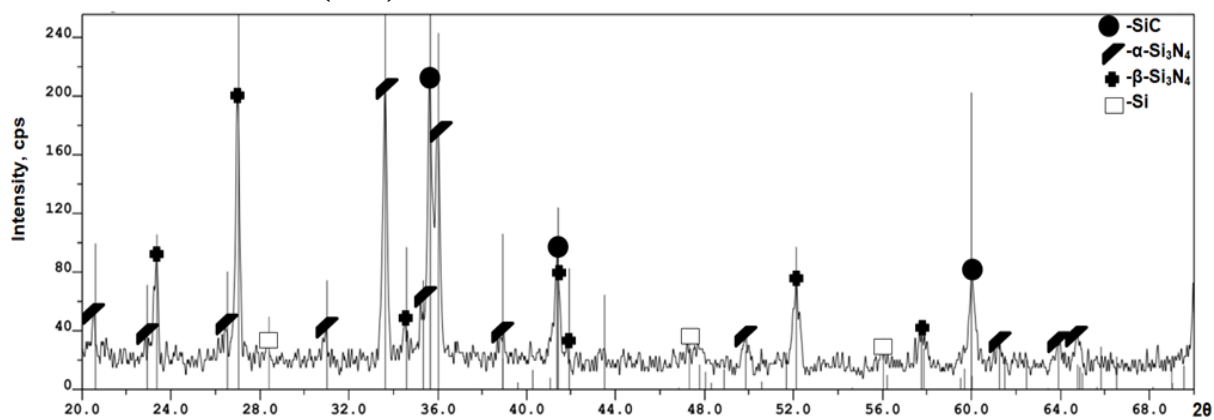
Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (В) дополним соответствующие результаты таблицы 4.12 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В), представленными на рисунках 4.19 и 4.20.



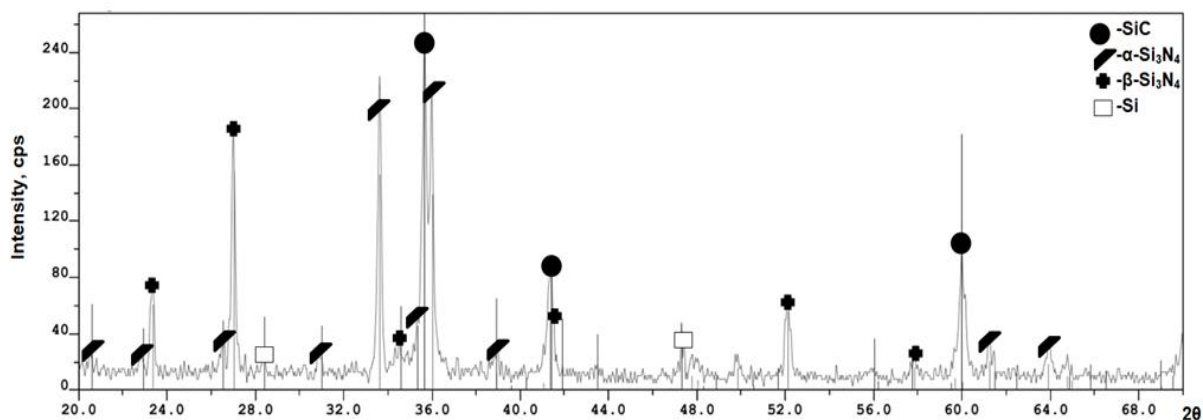
(2.24) «7Si+0,4NaN₃+0,8C+0,1C₂F₄+3,4N₂»



(2.25) «4Si+0,4NaN₃+0,8C+0,1C₂F₄+1,4N₂»

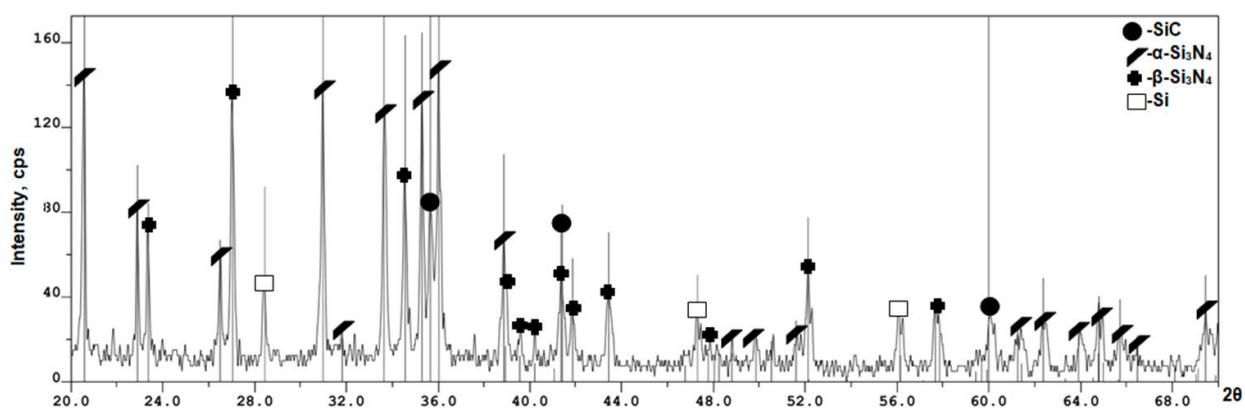


(2.26) «5Si+0,8NaN₃+1,6C+0,2C₂F₄»

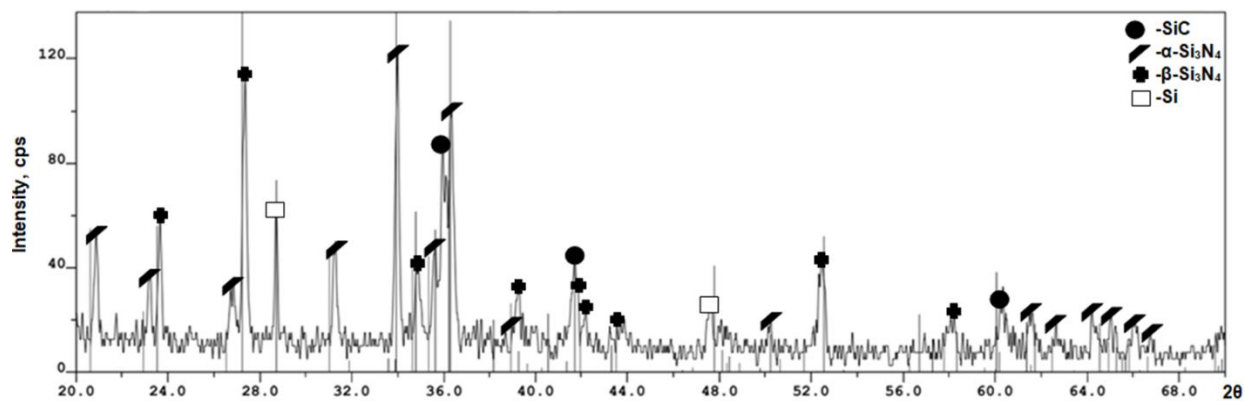


(2.27) «7Si+1,6NaN₃+3,2C+0,4C₂F₄»

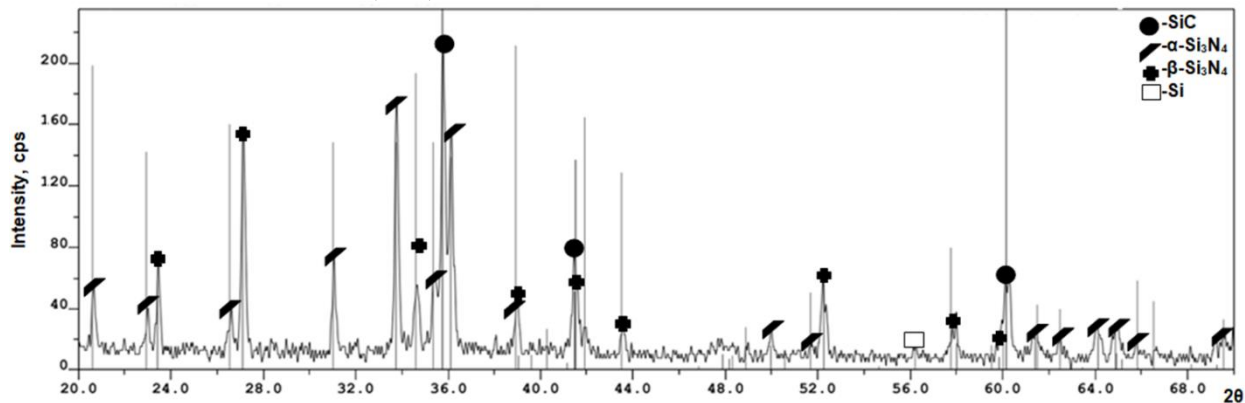
Рисунок 4.19 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (2.24)-(2.27) с карбидизирующей смесью (В)



(2.24) «7Si+0,4NaN₃+0,8C+0,1C₂F₄+3,4N₂»



(2.25) «4Si+0,4NaN₃+0,8C+0,1C₂F₄+1,4N₂»



(2.26) «5Si+0,8NaN₃+1,6C+0,2C₂F₄»

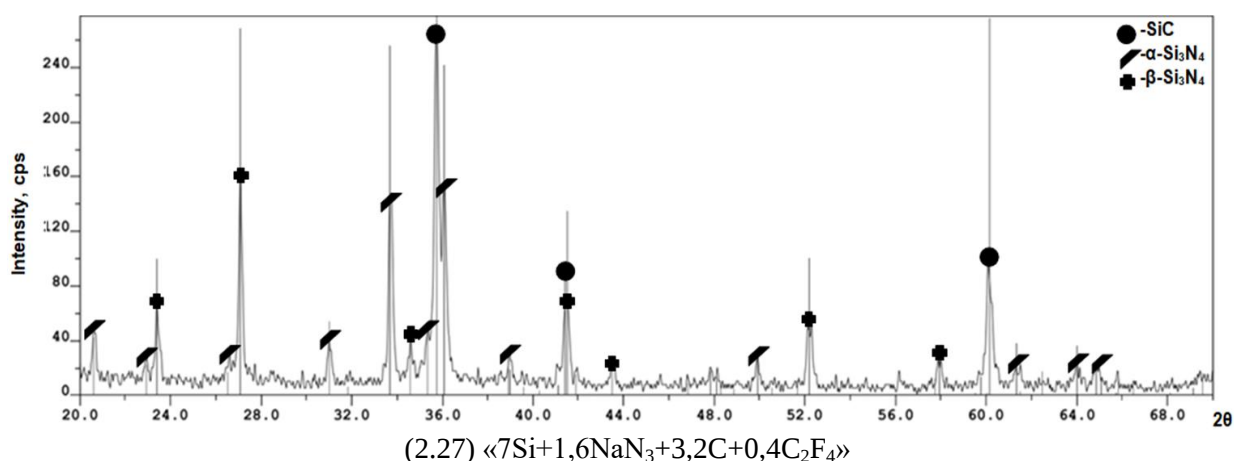


Рисунок 4.20 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт уравнений (2.24)-(2.27) с карбидизирующей смесью (В)

В случае использования карбидизирующей смеси (В) с увеличенным до $0,1\text{C}_2\text{F}_4$ количеством активирующей добавки ПТФЭ в 1 моле карбидизирующего углерода для шихт уравнений (2.24)-(2.27), не горят только шихты уравнения (2.22) как в насыпном, так и прессованном виде, из-за наличия в этих шихтах самого большого количества (13 молей) малоактивного порошка кремния. В остальных уравнениях (2.24)-(2.27) это количество кремния снижается до 4-7 молей, и шихты этих уравнений горят. Как было показано в п. 4.2.1 в таблице 4.3 на рисунке 4.3, за счет большего содержания азида натрия до 0,4-1,6 моля и ПТФЭ до 0,1-0,4 моля в шихтах уравнений (2.24)-(2.27) горение проходило более интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе до 4,02 МПа и заметно большими потерями массы целевого продукта и шихты: 88,4 % и 84,1 % соответственно в случае насыпной шихты и до 90,1 % и 86,6 % в случае прессованной шихты уравнения (2.24). В целом потери масс при горении прессованных шихт составляли от 55 до 85 % и были значительно больше, чем при горении насыпных шихт. Из таблицы 4.12 видно, что фазовый состав целевых продуктов для большинства мольных соотношений $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}$, кроме соотношения 1:2, в продуктах горения насыпных шихт ближе к теоретическому, чем в случае горения прессованных шихт, но содержит до 3 % примеси свободного кремния. На спектрах РФА рисунков 4.19 и 4.20 видны сильные рефлексы целевых фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и SiC, а также слабые

рефлексы примеси свободного Si. Из рисунка 4.19 и таблицы 4.12 следует, что в продуктах горения насыпных шихт содержание α -фазы Si_3N_4 примерно в 2-3 раза меньше содержания β -фазы Si_3N_4 , но содержание этих фаз примерно одинаково при мольных соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC} = 1:4$. Из рисунка 4.20 и таблицы 4.12 также следует, что в продуктах горения прессованных шихт содержание α - Si_3N_4 примерно в 1,5-2 раза меньше содержания β - Si_3N_4 . Таким образом, нитрид кремния в основном представляет собой β -модификацию в составе синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, но от 25 до 50 % может быть представлено α -модификацией.

На рисунке 4.21 представлена зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (B) от мольного соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$.

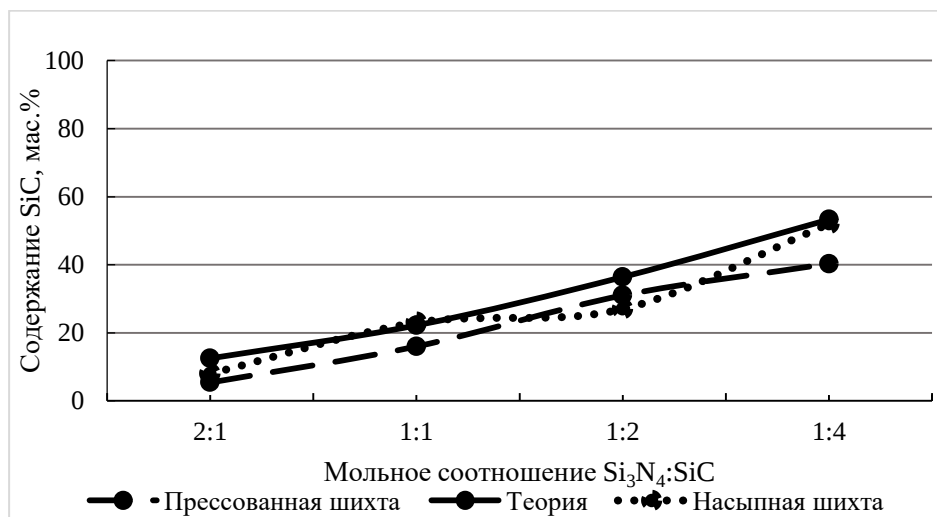


Рисунок 4.21 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (B) от мольного соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$

Из рисунка видно, что экспериментальное содержание фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (B) довольно близко к целевому теоретическому содержанию этой фазы SiC согласно стехиометрическим уравнениям (2.24)-(2.27). Но при этом надо учесть очень высокие потери масс при горении прессованных шихт для всех соотношений $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$ и насыпной шихты для

соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=2:1$ (от 55 до 85 % на рисунке 4.3), и значительно меньшие потери масс у насыпных шихт (менее 20 и 38 %) для соотношений 1:2 и 1:4.

Микроструктура синтезированных композиций из насыпных шихт с карбидизирующей смесью (В), представлена на рисунке 4.22.

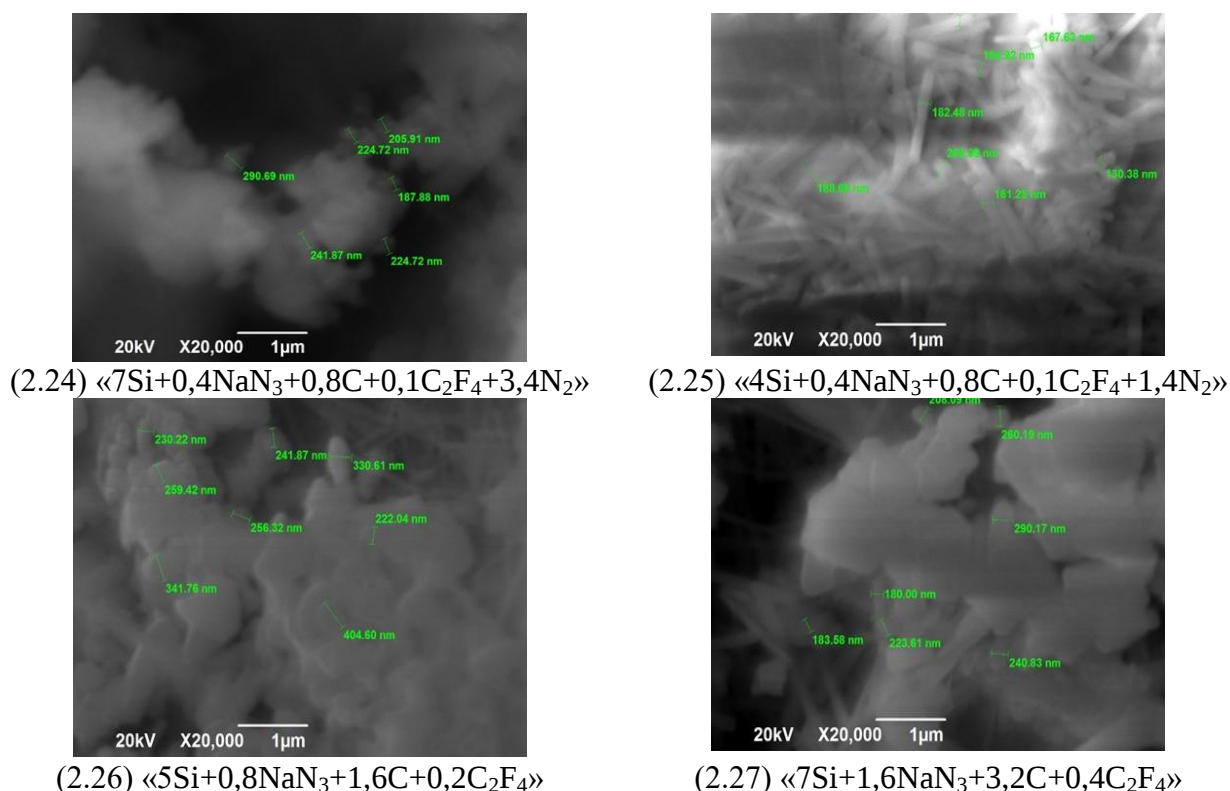


Рисунок 4.22 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт уравнений (2.24)-(2.27) с карбидизирующей смесью (В)

Из рисунка 4.22 видно, что продукты горения всех насыпных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм. В продукте горения шихты уравнения (2.24) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=2:1$ наблюдаются мелкие частицы агломератов размером 150-300 нм. В продукте горения шихты уравнения (2.25) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:1$ отмечены волокна диаметром 150-200 нм и длиной до 3 мкм. Продукт горения шихты уравнения (2.26) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:2$ представляет собой агломераты размером 200-300 нм и небольшой долей нановолокон. Продукт горения шихты уравнения (2.27) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:4$ состоит в основном из агломератов сравнительно

мелких равноосных частиц с размером от 180 нм до 300 нм и небольшой долей нановолокон.

Микроструктура синтезированных композиций прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В), представлена на рисунке 4.23.

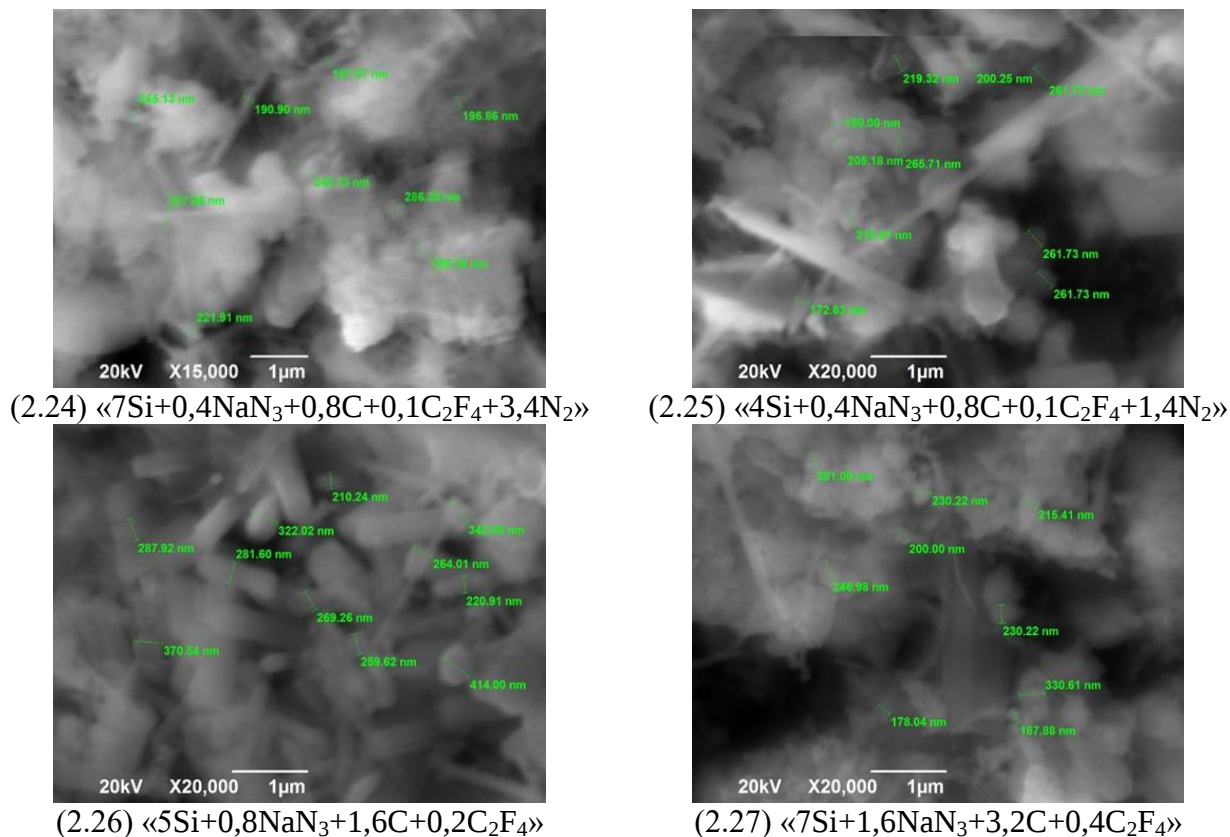


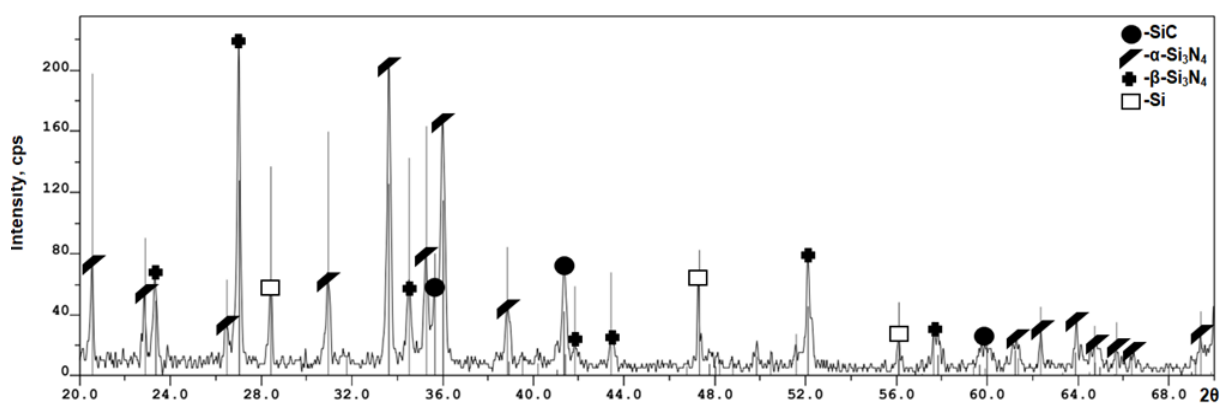
Рисунок 4.23 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт уравнений (2.24)-(2.27) с карбидизирующей смесью (В)

Из рисунка 4.23 видно, что продукты горения всех прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц. Продукт горения шихты уравнения (2.24) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=2:1$ состоит из волокон диаметром до 200 нм и длиной до 3 мкм, а также частиц размером 100-300 нм. В продукте горения шихты уравнения (2.25) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:1$ наблюдаются частицы размером 150-300 нм и волокна длиной до 3 мкм. Продукт горения шихты уравнения (2.26) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:2$ представляет собой волокна размером 200-400 нм и длиной до 3 мкм. Продукт горения шихты уравнения (2.27) для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:4$ состоит в основном из агломератов сравнительно мелких

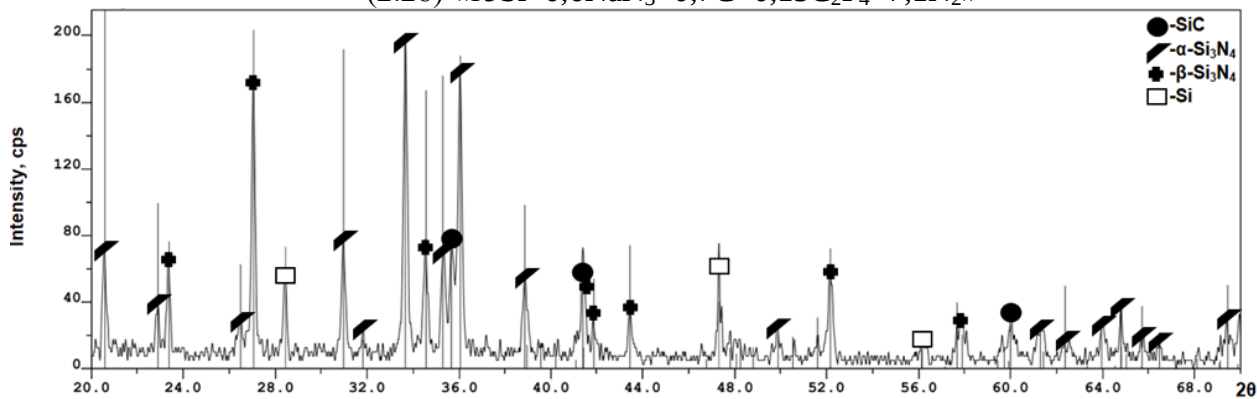
равноосных частиц с размером от 150 нм до 200 нм и небольшой долей нановолокон.

4.2.2.2.3 Применение карбидизирующей смеси (C) «0,7C+0,15C₂F₄»

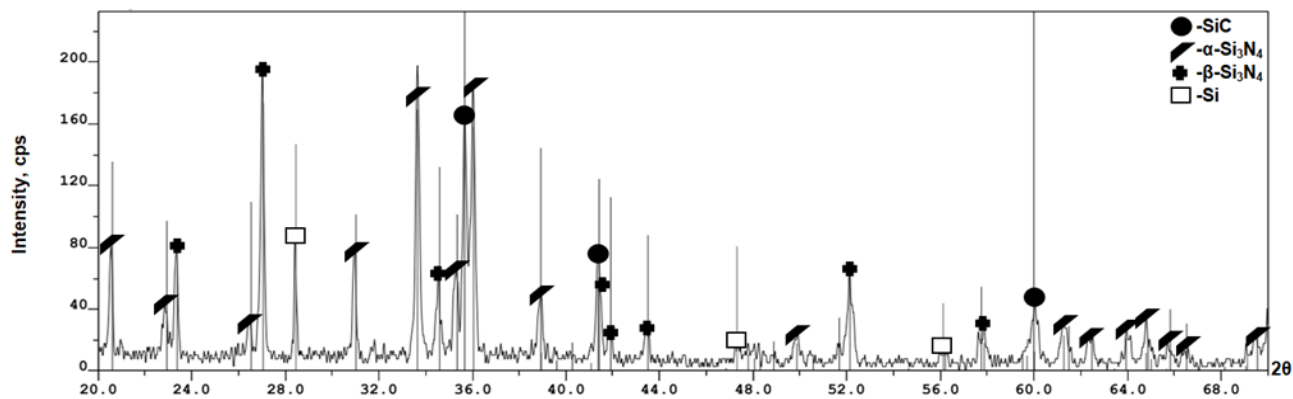
Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (C) дополним соответствующие результаты таблицы 4.12 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (C) уравнений (2.28)-(2.32), представленными на рисунках 4.24 и 4.25.



(2.28) «13Si+0,6NaN₃+0,7C+0,15C₂F₄+7,1N₂»



(2.29) «7Si+0,6NaN₃+0,7C+0,15C₂F₄+3,1N₂»



(2.30) «4Si+0,6NaN₃+0,7C+0,15C₂F₄+1,1N₂»

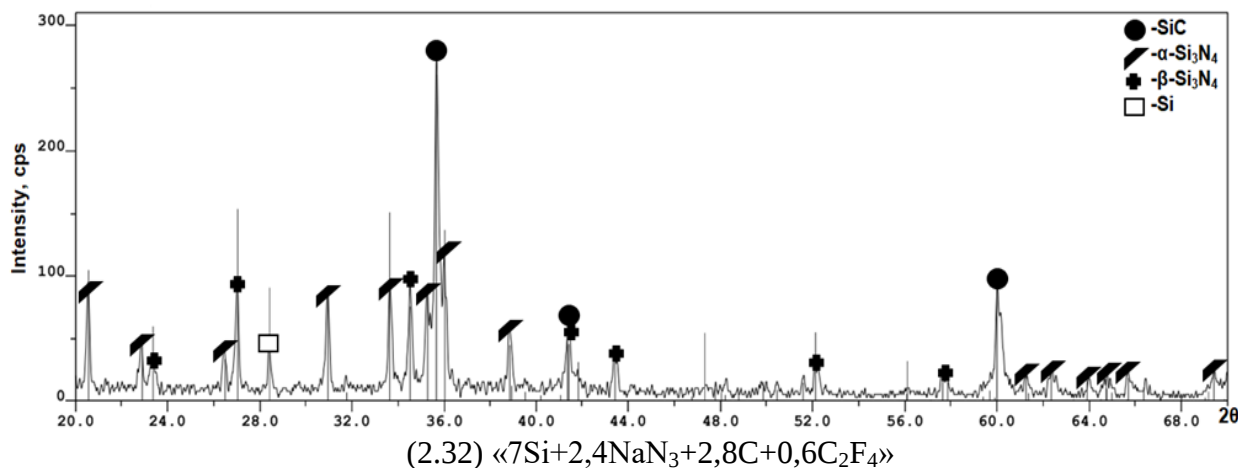
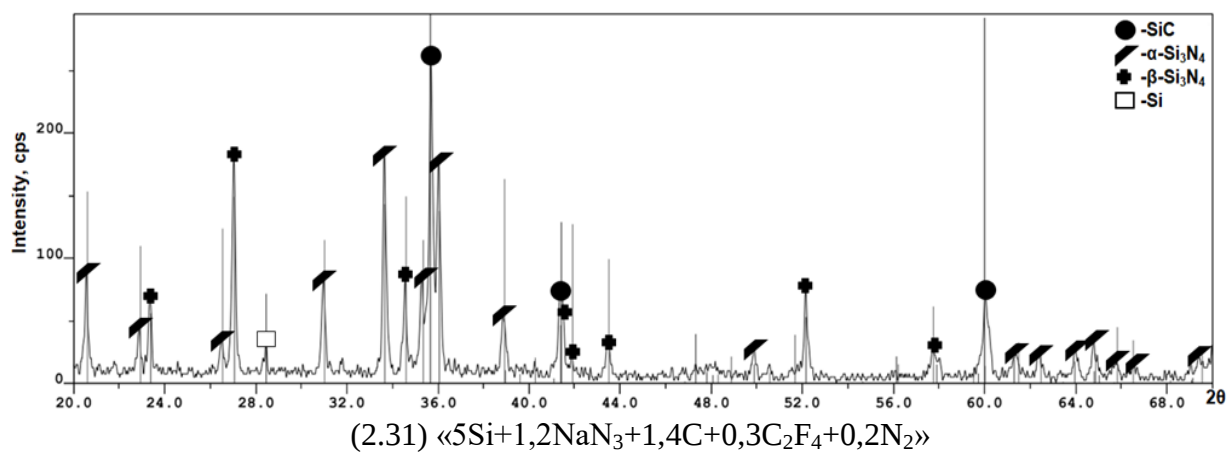
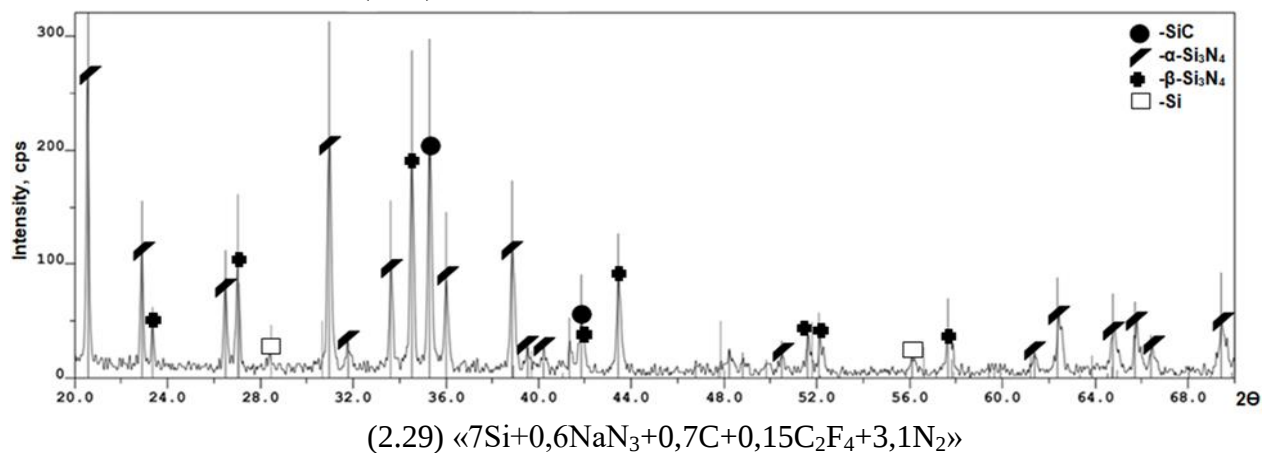
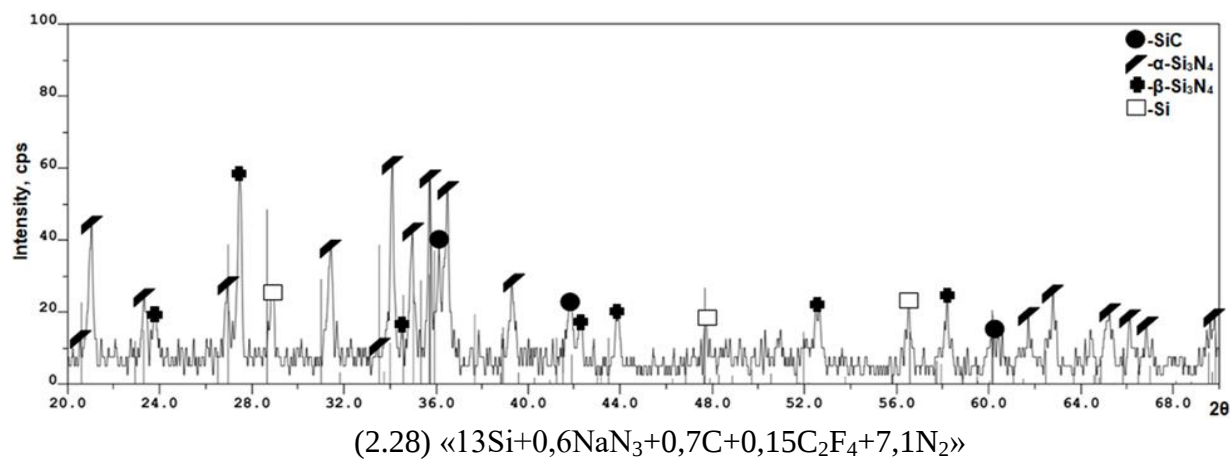
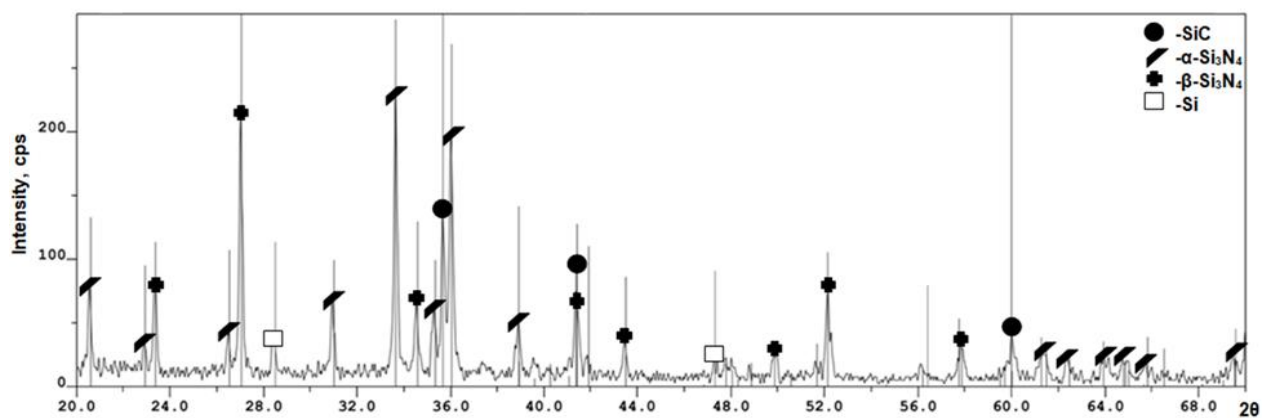
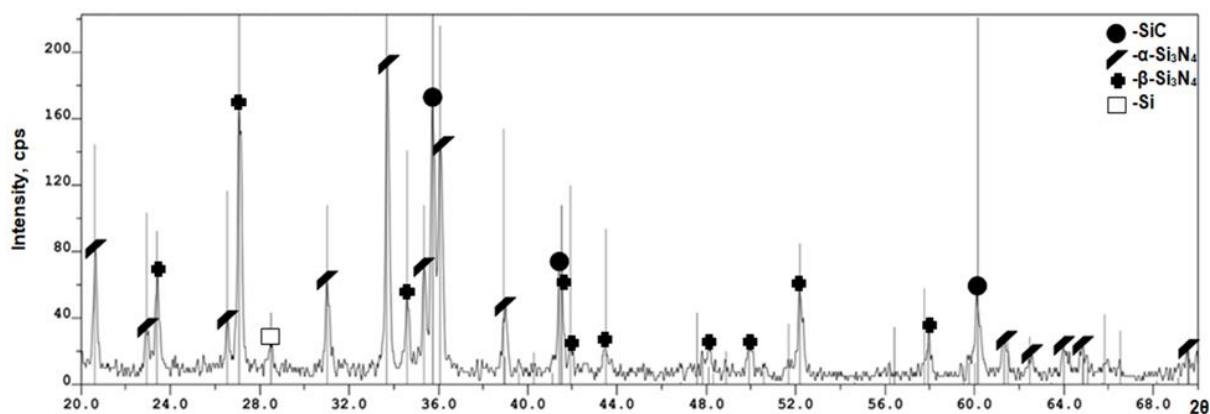


Рисунок 4.24 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт уравнений (2.28)-(2.32) с карбидизирующей смесью (С)

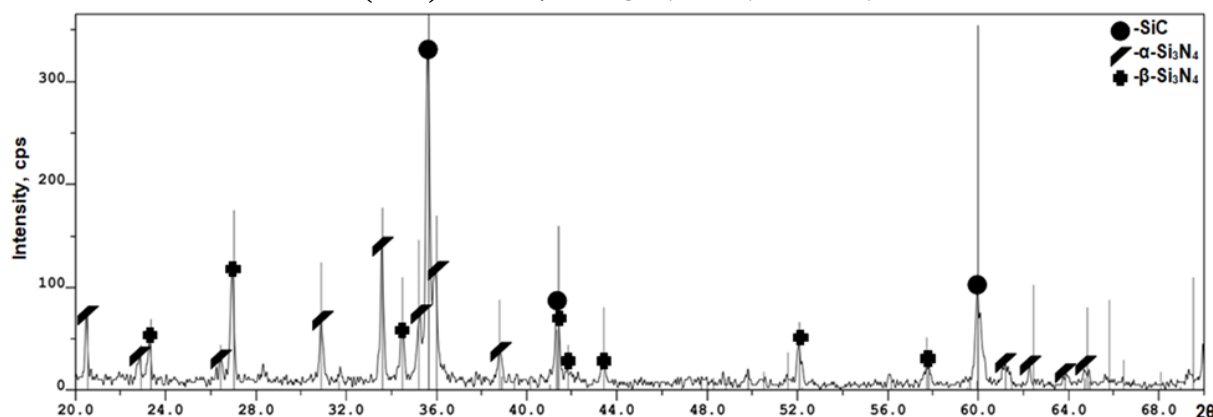




(2.30) «4Si+0,6NaN₃+0,7C+0,15C₂F₄+1,1N₂»



(2.31) «5Si+1,2NaN₃+1,4C+0,3C₂F₄+0,2N₂»



(2.32) «7Si+2,4NaN₃+2,8C+0,6C₂F₄»

Рисунок 4.25 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт уравнений (2.28)-(2.32) с карбидизирующей смесью (С)

Как видно из таблицы 4.12 и рисунков 4.24 и 4.25, а также из данных по параметрам горения в таблице 4.4 и на рисунке 4.4, при использовании карбидизирующей смеси (С) с наибольшим количеством (0,15C₂F₄) активирующей добавки ПТФЭ в 1 моле карбидизирующего углерода для уравнений (2.28)-(2.32), все шихты этих уравнений интенсивно горят как в насыпном, так и в прессованном виде. На спектрах РФА видны сильные рефлекссы целевых фаз нитрида и карбида кремния, а также слабые рефлекссы

примеси свободного Si или отсутствие последних. Нитрид кремния представлен модификациями α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 . Содержание этих модификаций примерно одинаково при мольных соотношениях $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC} = 4:1$ и $1:4$, а при остальных соотношениях содержание α -фазы примерно в 2 раза меньше содержания β -фазы. В целом состав промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт хорошо соответствует теоретическому составу по содержанию фаз Si_3N_4 и SiC при всех соотношениях этих фаз $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$ с содержанием примесей свободного кремния до 4,0 % в продуктах горения насыпных шихт и до 2,0 % – прессованных шихт. В графическом виде это отражено на рисунке 4.26.

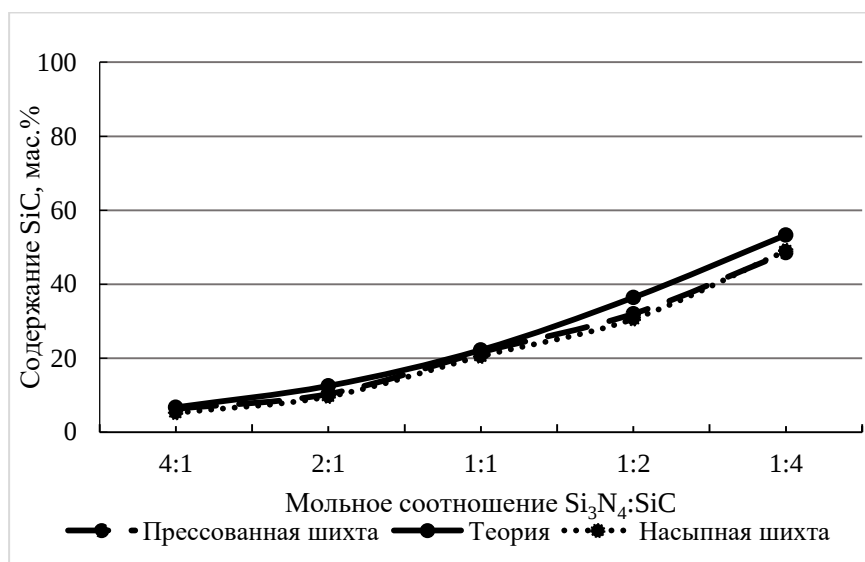
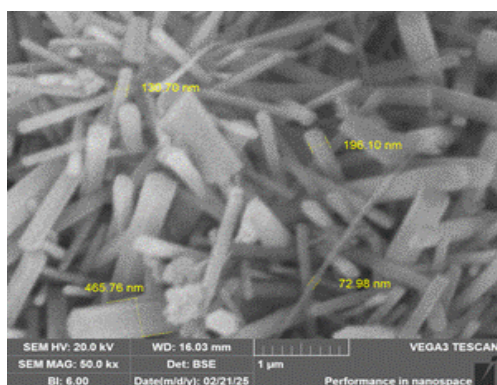


Рисунок 4.26 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (C) от мольного соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$

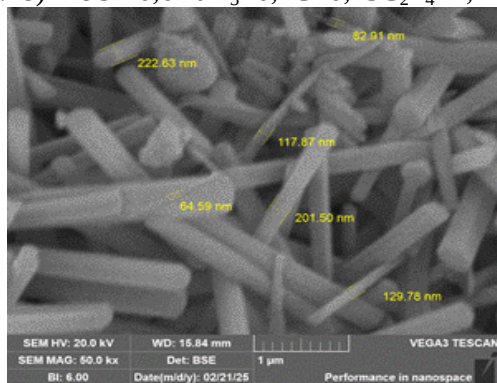
Однако надо учесть также и параметры горения шихт с карбидизирующей смесью (C), представленные в таблице 4.4 и на рисунке 4.4. Как следует из них, горение шихт с карбидизирующей смесью (C) проходит наиболее интенсивно с максимальным повышением давления газа в реакторе до 4,23 МПа. При этом у насыпных шихт потери масс целевого продукта и шихты значительно больше (от 57,2 до 81,4 %), чем у прессованных шихт (от 12,6 до 40,7 %, кроме соотношения целевых фаз $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC} = 1:4$, при котором потери масс прессованных шихт резко возрастают до значений 71,0 и 80,5 % для целевого продукта и шихты, то есть практически совпадают с потерями

масс для насыпных шихт. Однако эксперименты с проведением горения такой прессованной смеси для соотношения 1:4 при повышенном с 3 до 4 МПа начальном давлении азота в реакторе показали скачок давления до 6,37 МПа и существенное снижение потерь массы целевых продуктов и массы шихты до 11,8 и 40,4 % соответственно при близком фазовом составе промытого продукта горения: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 21,0 \%$; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 30,0 \%$; $\text{SiC} = 47,0 \%$; $\text{Si} = 2,0 \%$. Но при повышенном до 4,5 МПа начальном давлении азота скачок давления был еще больше – до 7,5 МПа с уже возросшими потерями масс до 30,3 и 52,9 % при небольшом ухудшении фазового состава промытого продукта горения: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 22,0 \%$; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 30,0 \%$; $\text{SiC} = 45,0 \%$; $\text{Si} = 3,0 \%$. Таким образом, повышать начальное давление азота в реакторе выше 4 МПа не следует.

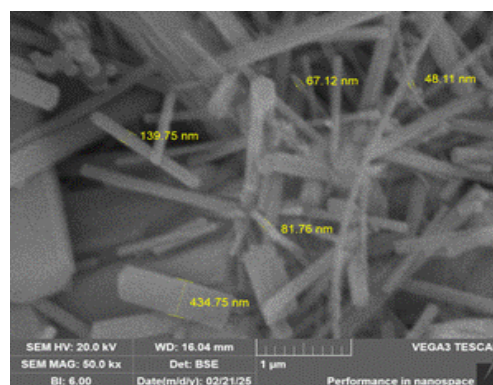
Микроструктуры синтезированных композиций насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С), представлены на рисунках 4.27-4.28.



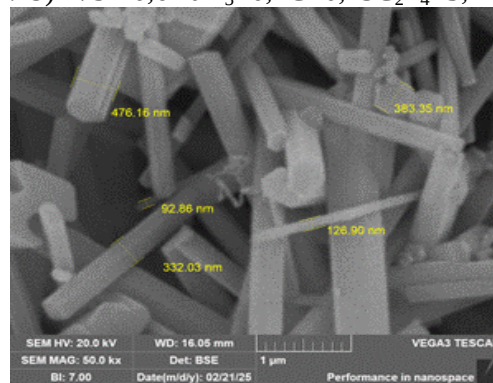
(2.28) « $13\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+7,1\text{N}_2$ »



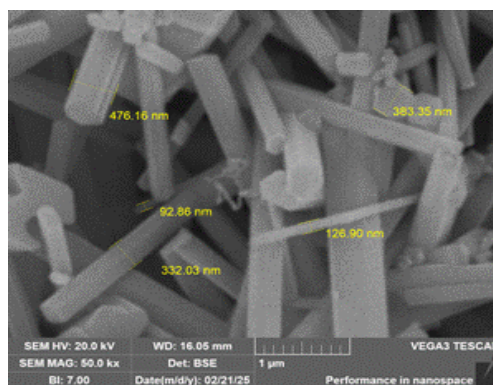
(2.30) « $4\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+1,1\text{N}_2$ »



(2.29) « $7\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+3,1\text{N}_2$ »

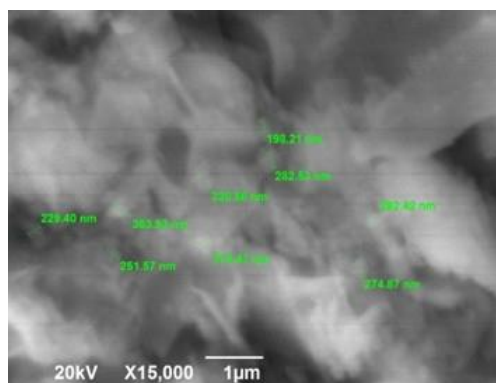


(2.31) « $5\text{Si}+1,2\text{NaN}_3+1,4\text{C}+0,3\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{N}_2$ »

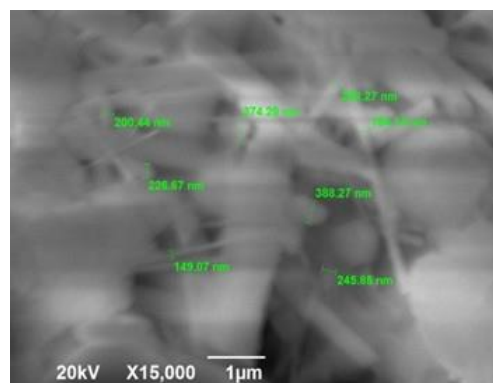


(2.32) $\langle 7\text{Si}+2,4\text{NaN}_3+2,8\text{C}+0,6\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

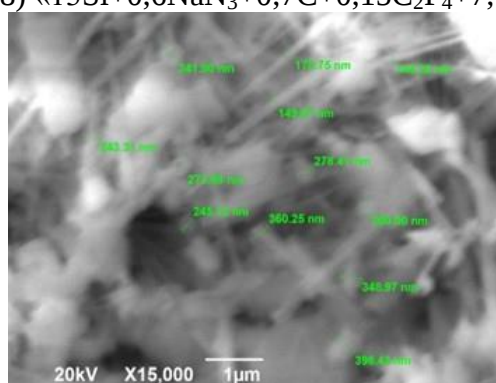
Рисунок 4.27 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт уравнений (2.28)-(2.32) с карбидизирующей смесью (С)



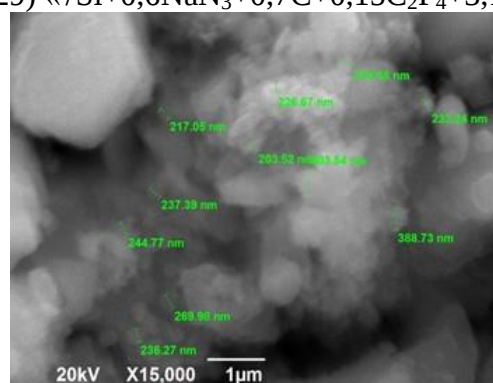
(2.28) $\langle 13\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+7,1\text{N}_2 \rangle$



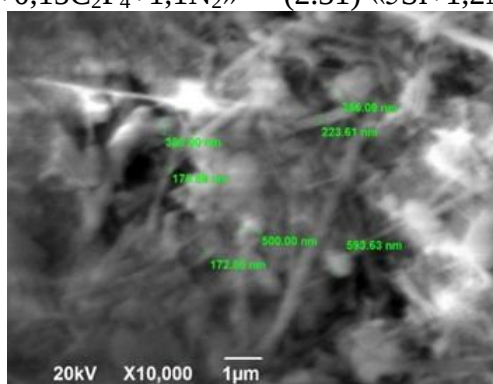
(2.29) $\langle 7\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+3,1\text{N}_2 \rangle$



(2.30) $\langle 4\text{Si}+0,6\text{NaN}_3+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+1,1\text{N}_2 \rangle$



(2.31) $\langle 5\text{Si}+1,2\text{NaN}_3+1,4\text{C}+0,3\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{N}_2 \rangle$



(2.32) $\langle 7\text{Si}+2,4\text{NaN}_3+2,8\text{C}+0,6\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

Рисунок 4.28 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт уравнений (2.28)-(2.32) с карбидизирующей смесью (С)

Из рисунка 4.27 видно, что продукты горения всех насыпных шихт представляют собой смеси тонких волокон диаметром 50-100 нм с более крупными столбчатыми кристаллами с поперечным размером от 100 до 500 нм и длиной до 3 мкм. Как следует из рисунка 4.28, продукты горения всех прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси также тонких волокон с диаметром до 250 нм, но с более крупными равноосными частицами размером до 2 мкм.

4.2.2.2.4 Общие итоги по синтезу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

Подведем итоги применения ПТФЭ в разных вариантах для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по азидной технологии СВС. Как видно из таблицы 4.11, *при полной замене углерода на ПТФЭ* основным продуктом горения насыпных шихт является свободный углерод (от 65,3 до 89 %), а целевые фазы Si_3N_4 и SiC образуются в очень малом количестве. В случае же горения прессованных шихт целевые фазы Si_3N_4 и SiC образуются в большем количестве, но заметная часть кремния (от 11 до 38 %) остается непрореагировавшей, в связи, с чем содержание целевых фаз значительно меньше теоретического содержания согласно стехиометрическим уравнениям (2.4)-(2.7). На основе этих результатов можем заключить, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах, приводящая к тому же к большому расходу недешевых активирующих реагентов – ПТФЭ и азиды натрия, нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, и этот прием не следует рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.

Результаты синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ *при частичной замене углерода на ПТФЭ* представлены в общем виде в таблице 4.12 и на рисунках 4.21 и 4.26, а соответствующие параметры горения – в таблицах 4.2-4.4 и на рисунках 4.2-4.4. Интересно их сравнить с приведенными в таблице 1.1 и на рисунке 1.1 результатами синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по азидной технологии СВС с использованием галоидных солей NH_4F , Na_2SiF_6 и

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. При использовании галоидных солей температуры горения находились в пределах от 1543 до 2458 °С и убывали по мере увеличения доли фазы SiC для каждой галоидной соли. При использовании ПТФЭ температуры горения в большинстве случаев заметно выше и составляют от 2137 до 2537 °С, что приводит к заметно меньшему содержанию модификации $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ по сравнению с модификацией $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в синтезированных композициях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, чем в случаях применения галоидных солей. Кроме того, более высокие температуры горения шихт с ПТФЭ приводят также к несколько более крупным размерам синтезируемых порошков, хотя они и остаются в категории высокодисперсных порошков с размерами менее 1-2 мкм. При использовании ПТФЭ во многих случаях велики потери масс целевого продукта и шихты, составляющие десятки процентов и доходящие даже до 90 %, вследствие интенсивного газовыделения при горении, в то время как при использовании галоидных солей такие потери масс целевого продукта и шихты были небольшими и составляли соответственно от 2,8 до 8,5 % и от 4,2 до 10,4 % в случае использования соли NH_4F [99]. Более высокие температуры горения и потери масс свидетельствует о том, применение активирующей и газифицирующей добавки ПТФЭ в шихты для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ приводит к более интенсивному горению шихт по сравнению с горением шихт азидного СВС с добавками газифицирующихся галоидных солей NH_4F , Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Но, как следует из данных таблицы 1.1 и рисунка 1.1, главный недостаток азидного СВС с использованием галоидных солей заключался в том, что в целом найденное в экспериментах суммарное содержание нитрида кремния двух модификаций $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в продукте горения было заметно больше теоретического содержания Si_3N_4 согласно стехиометрическим уравнениям, а содержание фазы SiC, наоборот, в целом было заметно меньше теоретического содержания, а в большинстве случаев намного меньше (до двух-четырех раз).

Замена галоидных солей в процессе азидного СВС на ПТФЭ в настоящей работе имела целью увеличение содержания фазы SiC в продуктах горения с приближением при этом содержания каждой из целевых фаз Si_3N_4 и SiC к теоретическому содержанию согласно стехиометрическим уравнениям. Но, как видно из таблицы 4.12, достижение этой цели в сильной степени зависело от количества активирующей добавки ПТФЭ в шихту. При минимальном содержании ПТФЭ в количестве $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода смеси (А) большая часть насыпных и прессованных шихт, предназначенных для синтеза целевых фаз с различным соотношением $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}$, не горела, а состав продуктов горения сгоревших шихт был далек от теоретического состава. При увеличении в два раза содержания ПТФЭ до $0,1\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода смеси (В) не горели только насыпная и прессованная шихты для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=4:1$ с максимальным содержанием 13 молей порошка малоактивного кремния в этих шихтах. Продукты горения остальных насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В) и количеством кремния, сниженном до 4-7 моль, по фазовому составу уже больше соответствовали в таблице 4.12 и на рисунке 4.21 теоретическому составу, чем продукты горения соответствующих шихт с галоидными солями в таблице 1.1 и на рисунке 1.1. Но также из таблицы 4.12 и рисунка 4.26 видно, что ближе всего к теоретическому фазовому составу находятся продукты горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С), содержащей максимальное количество ПТФЭ $0,15\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода. При этом состав промытых продуктов горения прессованных шихт заметно лучше, чем насыпных шихт, соответствует теоретическому составу как по содержанию фаз Si_3N_4 и SiC при всех соотношениях этих фаз, так и по меньшему содержанию примесей свободного кремния – до 2,0 % по сравнению с 4,0 % для насыпных шихт. Из таблицы 4.4 и рисунка 4.4 видно, что потери масс целевого продукта и шихты при горении прессованных смесей значительно меньше (от 12,6 до 40,7 %), чем в случае насыпных смесей

(от 57,2 до 81,4 %), и только при соотношении $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:4$ практически совпадают и очень велики: 80,4 и 81,4 %. Однако эксперименты с проведением горения такой прессованной шихты для соотношения 1:4 при повышенном с 3 до 4 МПа начальном давлении азота в реакторе показали существенное снижение потерь массы целевого продукта и массы шихты до 11,8 и 40,4 % соответственно при близких фазовых составах промытых продуктов горения. Продукты горения прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм. На основании изложенных результатов исследований можно рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ применять метод азидного СВС с карбидизирующей смесью (С), содержащей добавку ПТФЭ в количестве $0,15\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода в прессованных шихтах, фазовый состав промытых продуктов горения которых намного ближе к теоретическому составу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, чем полученные ранее результаты по традиционному азидному СВС с использованием добавок галоидных солей (особенно наглядно это видно из сравнения рисунков 4.26 и 1.1 по содержанию фазы SiC). Для уменьшения потерь масс целевых продуктов и шихты при синтезе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=1:4$ рекомендуется использовать прием увеличения давления газа азота в реакторе с 3 до 4 МПа. Рекомендованный вариант содержания ПТФЭ в прессованных шихтах массой 20-40 граммов при сжигании в лабораторном реакторе объемом 4,5 литра с начальным давлением азота 3 МПа обеспечивает в синтезируемых композициях $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с заданными мольными соотношениями нитридной и карбидной фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) наименьшее суммарное содержание всех примесей в промытом продукте горения, а также наименьшие величины показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов: примеси (только Si): 1,0; 0; 2,0; 1,0; 0 %; потери массы: 40,7; 34,4; 15,4; 25,1; 13,8 % (последнее значение для давления азота 4 МПа). Еще одним важным преимуществом применения

ПТФЭ в азидной технологии СВС для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ является существенное снижение расхода такого дорогого и токсичного компонента как азид натрия. Действительно при использовании карбидизирующей смеси (С) согласно уравнениям (2.28)-(2.32) для получения всех пяти композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}=4\text{:}1, 2\text{:}1, 1\text{:}1, 1\text{:}2$ и $1\text{:}4$ расходуется от 0,15 до 0,6 молей ПТФЭ и от 0,6 до 2,4 молей азиды натрия, в то время как при использовании галоидных солей согласно уравнениям (1.15)-(1.29) расходуется от 1 до 8 молей азиды натрия. При этом следует отметить, что экспериментально найденные составы промытых твердых продуктов горения шихт с карбидизирующей смесью (С) при комнатной температуре в таблице 4.12 близки к теоретическим составам этих продуктов согласно стехиометрическим уравнениям (2.28)-(2.32), однако значительно отличаются от результатов термодинамических расчетов составов продуктов горения этих шихт, представленных в таблице 3.4, с меньшим содержанием твердой фазы Si_3N_4 и большим содержанием различных газообразных фаз при очень высоких адиабатических температурах.

4.3 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций AlN-SiC

4.3.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC

Зависимости параметров горения от соотношения компонентов в исходных системах (шихтах) « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-C}_2\text{F}_4$ » уравнений (2.8)-(2.12) с *полной заменой углерода на ПТФЭ для насыпных шихт* представлены в таблице 4.13 и на рисунке 4.29.

Таблица 4.13 – Параметры горения насыпных шихт уравнений (2.8)-(2.12) *при полной замене углерода на C_2F_4* для получения композиций AlN-SiC

Шихта уравнения реакции	$\text{AlN} : \text{SiC}$ (моль)	T_r , К	$P_{\max}$, МПа	Δm_r , %	Δm_0 , %
(2.8) $2\text{Si}+8\text{Al}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	4 : 1	2860	7,05	60,2	74,3
(2.9) $2\text{Si}+4\text{Al}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	2 : 1	2540	6,95	74,0	87,9
(2.10) $2\text{Si}+2\text{Al}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 1	2340	6,45	61,1	86,6
(2.11) $4\text{Si}+2\text{Al}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 2	2290	6,58	61,5	86,9
(2.12) $8\text{Si}+2\text{Al}+16\text{NaN}_3+4\text{C}_2\text{F}_4$	1 : 4	2120	6,69	44,3	88,4

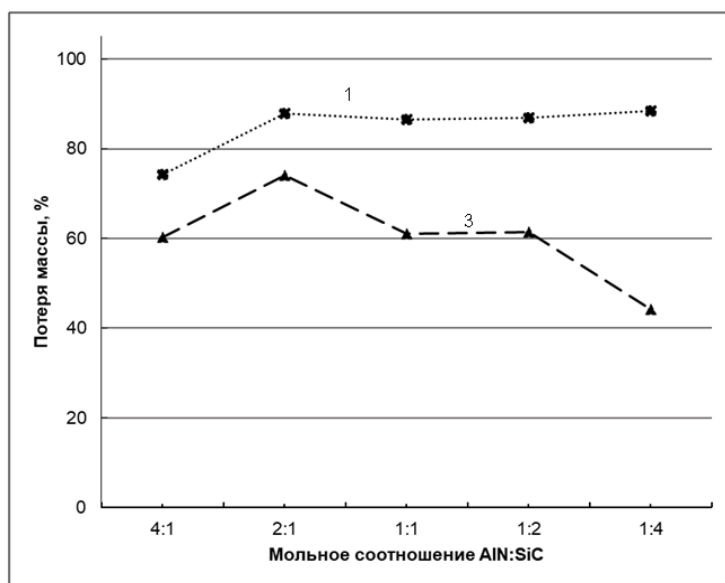


Рисунок 4.29 – Потери массы при горении насыпных шихт *при полной замене углерода на C_2F_4* для получения композиций AlN-SiC при различных мольных соотношениях AlN:SiC:
1 – потеря массы шихты, Δm_0 , % ; 3 – потеря массы целевого продукта, Δm_r , %

Представленные в таблице 4.13 и на рисунке 4.29 результаты свидетельствуют об интенсивном горении с высокими значениями температуры горения до 2860 К, скачками максимального давления газа в реакторе от начального давления 3 МПа до 7,05 МПа, очень большими потерями массы целевого продукта и шихты до 74,0 и 88,4 % соответственно. Такие результаты объясняются высоким содержанием активных газообразующих реагентов: азиды натрия от 4 до 16 молей и ПТФЭ от 1 до 4 молей в шихтах уравнений (2.8)-(2.12). Наибольшая температура горения 2860 К достигается у шихты уравнения (2.8) с наибольшим содержанием порошка алюминия (8 молей), реакция азотирования которого ($2Al + N_2 = 2AlN$) протекает с очень большим тепловыделением и имеет адиабатическую температуру $T_{ад} = 3639$ К. При уменьшении содержания алюминия до 4 и 2 молей в шихтах уравнений (2.9) и (2.10) температура горения снижается до значений 2540 и 2340 К. Дальнейшее снижение T_r для шихт уравнений (2.11) и (2.12) до значений 2290 и 2120 К связано с увеличением доли SiC с менее экзотермичным образованием ($T_{ад} = 1860$ К) по сравнению с образованием AlN и увеличением количества побочных продуктов реакций NaF и N_2 с увеличением затрат тепла на их нагрев. Указанные значения T_r меньше адиабатических температур $T_{ад} = 3071$ -2373 К для уравнений (2.8)-(2.12) в

таблице 3.6, и уменьшение T_r при переходе от уравнения (2.8) к уравнению (2.12) соответствует уменьшению $T_{ад}$ при переходе от уравнения (2.8) к уравнению (2.12) в таблице 3.6. Наибольшая величина повышения давления $P_{max} = 7,05$ МПа наблюдается при горении шихты (2.3) с наибольшей $T_r = 2860$ К. Величина потерь масс целевого продукта и шихты зависит от максимального давления, то есть от скачка давления газа в реакторе при горении, вызванного газовыделением при горении, которое приводит к разбросу как шихты, так и твердых продуктов горения. В свою очередь, величина P_{max} зависит от температуры и количества образующихся газов при горении. При переходе от уравнения (2.8) к уравнению (2.12) температура уменьшается от 2860 К до 2120 К, а количество молей образующегося газа азота в правой части этих уравнений увеличивается при этом с $2N_2$ до $23N_2$. В итоге такой компенсации величина P_{max} изменяется не сильно, и так же не сильно изменяется потеря массы шихты в таблице 4.13 и на рисунке 4.29, оставаясь на высоком уровне 87 %, в то время как потеря целевого продукта уменьшается от значения 74 % до 44 %. Такая разница объясняется очень большими и возрастающими потерями массы шихты на образование побочных продуктов NaF и N_2 , как это видно по правым частям уравнений при переходе от уравнения (2.8) с минимальным содержанием азидов натрия и ПТФЭ к уравнению (2.12) с максимальным содержанием азидов натрия и ПТФЭ, а также по результатам термодинамических расчетов в таблице 3.6. При этом NaF при высоких температурах горения находится в газообразном состоянии, как следует из результатов термодинамических расчетов, поэтому он удаляется из зоны горения вместе с образующимся азотом, увеличивая тем самым потери массы шихты и одновременно увеличивая долю сохраняющегося целевого продукта AlN-SiC, то есть, уменьшая потерю его массы при горении.

При полной замене углерода на ПТФЭ параметры горения *прессованных шихт* для синтеза композиций AlN-SiC не изучались, так как проведенные выше (п. 4.2.1, рисунок 4.1) аналогичные исследования

параметров горения шихт для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при полной замене углерода на ПТФЭ показали, что потери масс при горении прессованных шихт еще больше, чем при горении насыпных шихт.

Результаты исследования параметров горения насыпных и прессованных шихт системы « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-C-C}_2\text{F}_4$ » уравнений (2.33)-(2.37) с *частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (А)* представлены в таблице 4.14 и на рисунке 4.30.

Таблица 4.14 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.33)-(2.37) с *карбидизирующей смесью (А)* для получения композиций AlN-SiC

Шихта уравнения реакции	AlN:SiC (моль)	T_r , К	$P_{\max}$, МПа	Δm_r , %	Δm_0 , %
Насыпные шихты					
(2.33) $\text{Si}+4\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+1,7\text{N}_2$	4 : 1	3270	4,38	19,5	0,38
(2.34) $\text{Si}+2\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+0,7\text{N}_2$	2 : 1	3270	4,20	9,3	0,24
(2.35) $\text{Si}+\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+0,2\text{N}_2$	1 : 1	2870	4,14	23,6	26,3
(2.36) $2\text{Si}+\text{Al}+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+0,4\text{NaN}_3$	1 : 2	2790	4,19	27,8	38,0
(2.37) $4\text{Si}+\text{Al}+3,6\text{C}+0,2\text{C}_2\text{F}_4+0,8\text{NaN}_3$	1 : 4	2620	4,09	12,2	30,6
Прессованные шихты					
(2.33) $\text{Si}+4\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+1,7\text{N}_2$	4 : 1	3180	3,89	19,2	0,11
(2.34) $\text{Si}+2\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+0,7\text{N}_2$	2 : 1	3120	3,61	9,2	0,12
(2.35) $\text{Si}+\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+0,2\text{N}_2$	1 : 1	2720	3,51	26,4	33,4
(2.36) $2\text{Si}+\text{Al}+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+0,4\text{NaN}_3$	1 : 2	2690	3,81	9,1	22,0
(2.37) $4\text{Si}+\text{Al}+3,6\text{C}+0,2\text{C}_2\text{F}_4+0,8\text{NaN}_3$	1 : 4	2550	3,71	2,2	22,7

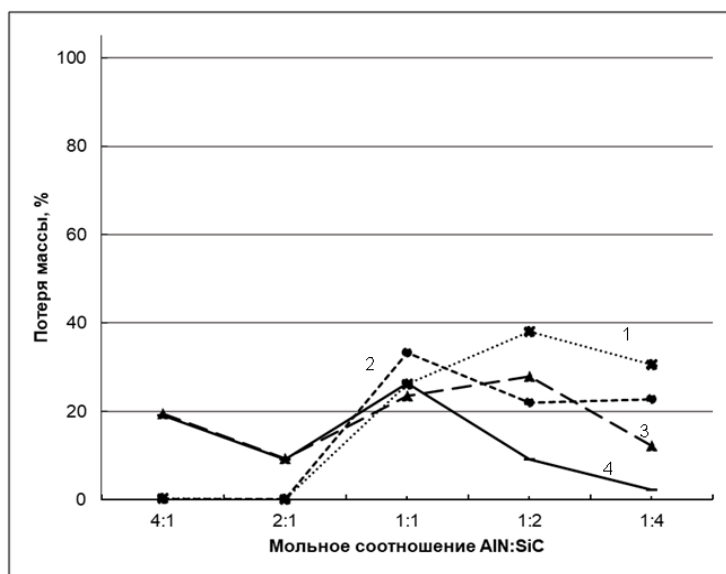


Рисунок 4.30 – Потери массы при горении насыпных и прессованных шихт с *карбидизирующей смесью (А)* для получения композиций AlN-SiC при различных молярных соотношениях AlN:SiC :

- 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;
- 3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_r , %;
- 4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_r , %

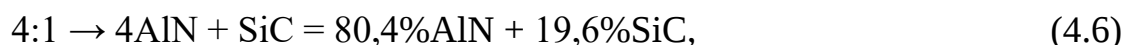
Из сравнения результатов таблицы 4.14 и 4.2 видно существенное различие этих результатов по применению карбидизирующей смеси (А) с минимальным содержанием активирующей добавки ПТФЭ в количестве $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода для синтеза композиций AlN-SiC и Si_3N_4 -SiC. Если большая часть шихт со смесью (А) для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC не горела, то в случае синтеза композиций AlN-SiC все шихты со смесью (А) для различных соотношений AlN-SiC сгорели. Такое различие объясняется тем, что шихты для синтеза композиций Si_3N_4 -SiC содержали большое количество малоактивного порошка кремния (от 4 до 13 молей), в то время как шихты для синтеза композиций AlN-SiC содержат всего от 1 до 4 молей порошка Si и от 1 до 4 молей высокоактивного порошка Al. Как уже отмечалось в п. 3.2, реакция азотирования алюминия ($2\text{Al}+\text{N}_2=2\text{AlN}$) протекает с очень большим тепловыделением и имеет адиабатическую температуру $T_{ад} = 3639$ К, а реакция азотирования кремния ($3\text{Si}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4$) протекает со значительно меньшим тепловыделением и имеет $T_{ад} = 2430$ К. Кроме того, температуры разложения AlN за счет диссоциации находятся в интервале 2200 до 2700 °С, а у Si_3N_4 они составляют 1900 °С и выше. По этой причине температуры горения в таблице 4.14 при синтезе композиций AlN-SiC очень высокие, достигающие 3270 К при горении насыпных шихт и 3180 К при горении прессованных шихт. Как показано в п. 4.2.1, температуры горения при синтезе композиций Si_3N_4 -SiC с использованием карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) значительно ниже.

Несмотря на высокие температуры горения (таблица 4.14) шихт при синтезе композиций AlN-SiC с применением карбидизирующей смеси (А), которые превосходят температуры горения шихт с полной заменой углерода на ПТФЭ (таблица 4.13), горение шихт со смесью (А) со значительно меньшим содержанием газообразующих добавок ПТФЭ и азиды натрия проходит не так интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе всего до 4,38 МПа в случае насыпных шихт и до 3,89 МПа в случае прессованных шихт по сравнению с 7,05 МПа при горении насыпных шихт с

полной заменой углерода на ПТФЭ и большим содержанием газообразующих реагентов ПТФЭ и азиды натрия (таблица 4.13). Соответственно этому значительно меньшими являются потери масс целевого продукта и шихты со смесью (А): от 9,3 до 27,8 % и от 0,24 до 38,0 % соответственно в случае насыпной шихты и от 9,1 до 26,4 % и от 0,11 до 33,4 % в случае прессованных шихт. Особенно наглядно это различие потерь масс видно при сравнении рисунков 4.29 и 4.30. Отметим, что очень малые потери масс шихт со смесью (А) при большом содержании алюминия согласно уравнениям (2.33) и (2.34) объясняются поглощением газообразного азота при образовании нитрида алюминия, что увеличивает его содержание в конечном твердом целевом продукте по сравнению образованием AlN только за счет азота в NaN_3 в шихте. Из рисунка 4.30 видно, что потери масс является самыми высокими при синтезе композиции AlN-SiC=1:1 из прессованной шихты и при синтезе композиции AlN-SiC=1:2 из насыпной шихты.

4.3.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC

Исследование состава и структуры твердых продуктов горения шихт стехиометрических уравнений (2.8)-(2.12), (2.33)-(2.37), (2.42) и (2.47) для синтеза композиций AlN-SiC проводили после операции промывки твердых продуктов горения в дистиллированной воде, то есть после удаления водорастворимого побочного продукта – фторида натрия. В указанных стехиометрических уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, а в эксперименте он определялся в массовых процентах. При переходе от мольных соотношений нитрида алюминия с карбидом кремния к массовым процентам получают следующие соотношения для теоретического состава пяти целевых композиций AlN-SiC (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций указанных выше уравнений:



$$2:1 \rightarrow 2\text{AlN} + \text{SiC} = 67,2\%\text{AlN} + 32,8\%\text{SiC}, \quad (4.7)$$

$$1:1 \rightarrow \text{AlN} + \text{SiC} = 50,6\%\text{AlN} + 49,4\%\text{SiC}, \quad (4.8)$$

$$1:2 \rightarrow \text{AlN} + 2\text{SiC} = 33,9\%\text{AlN} + 66,1\%\text{SiC}, \quad (4.9)$$

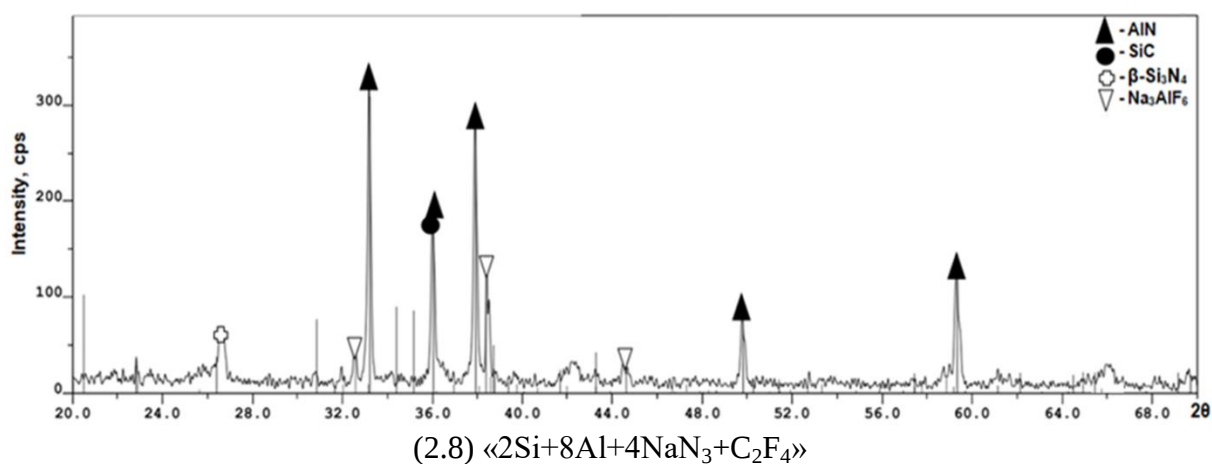
$$1:4 \rightarrow \text{AlN} + 4\text{SiC} = 20,4\%\text{AlN} + 79,6\%\text{SiC}. \quad (4.10)$$

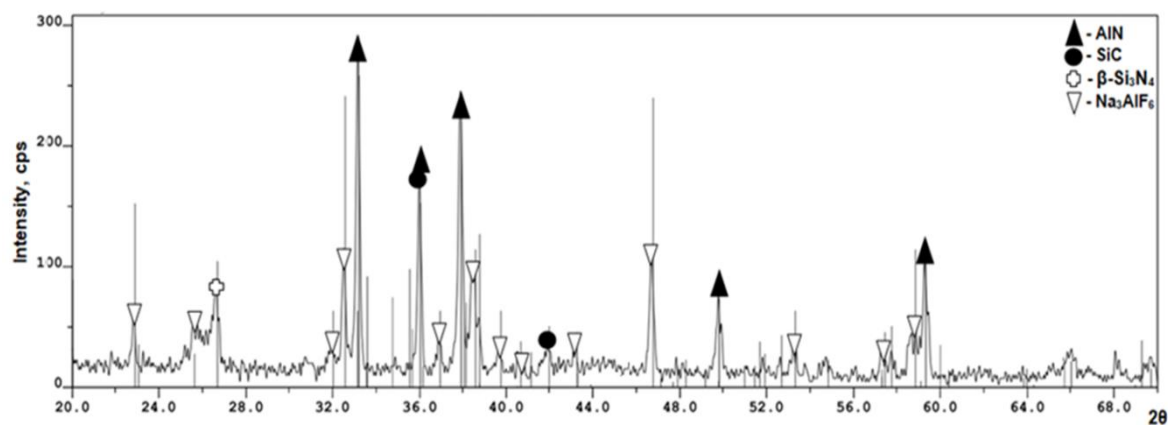
4.3.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) промытых твердых продуктов горения насыпных шихт системы «Si-Al-Na₃N₃-C₂F₄» уравнений (2.8)-(2.12) с *полным замещением углерода на ПТФЭ* представлены в таблице 4.15 и на рисунке 4.31.

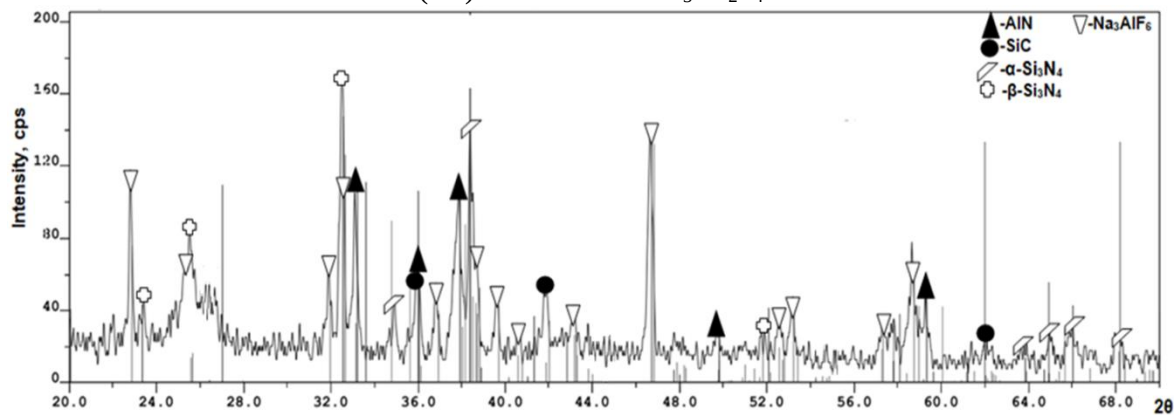
Таблица 4.15 – Фазовые составы промытых продуктов горения насыпных шихт уравнений (2.8)-(2.12) при полной замене углерода на ПТФЭ для получения композиций AlN-SiC

Уравнение реакции	AlN : SiC (моль)	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %						
		Теория		Эксперимент				
		AlN	SiC	AlN	SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Na ₃ AlF ₆
(2.8)	4:1	80,4	19,6	75,0	19,0	-	3,0	4,0
(2.9)	2:1	67,2	32,8	63,0	28,5	-	3,5	5,0
(2.10)	1:1	50,6	49,4	19,0	11,5	21,5	27,0	21,0
(2.11)	1:2	33,9	66,1	17,0	15,5	16,5	27,0	24,0
(2.12)	1:4	20,4	79,6	15,0	13,2	21,5	26,0	24,3

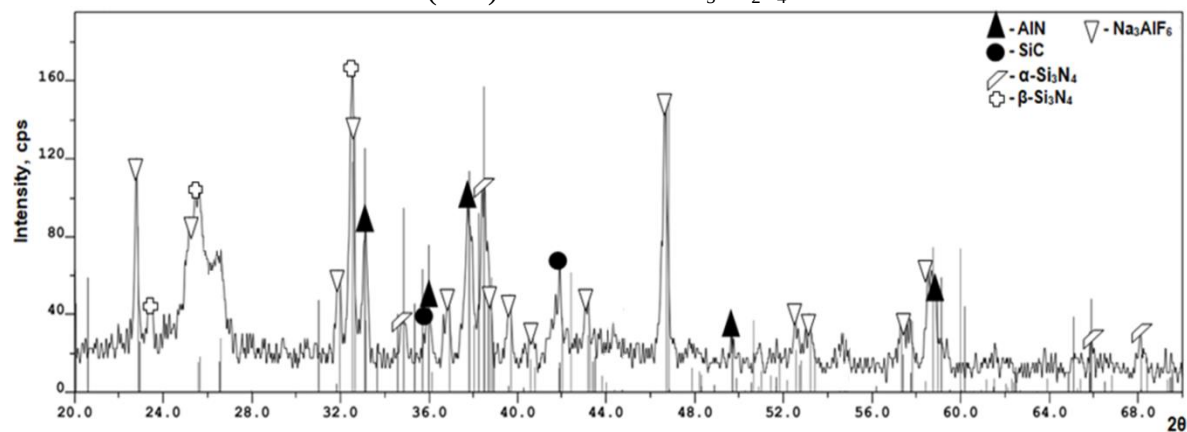




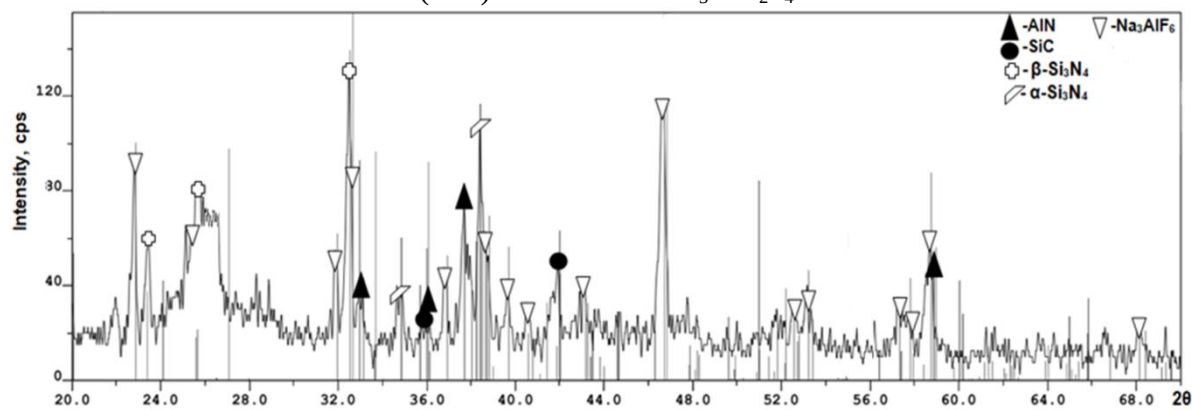
(2.9) $\langle 2\text{Si} + 4\text{Al} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.10) $\langle 2\text{Si} + 2\text{Al} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.11) $\langle 4\text{Si} + 2\text{Al} + 8\text{NaN}_3 + 2\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

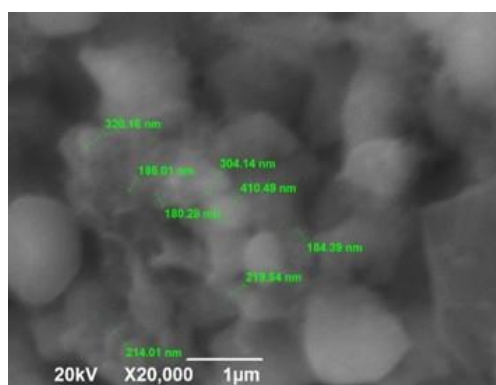


(2.12) $\langle 8\text{Si} + 2\text{Al} + 16\text{NaN}_3 + 8\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

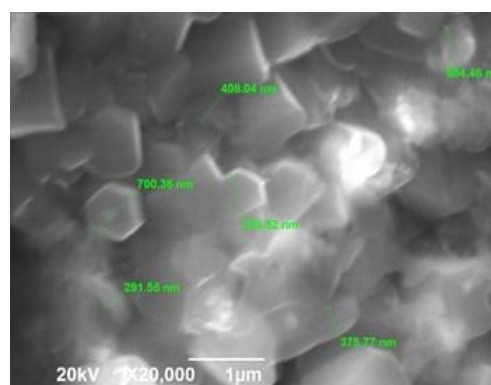
Рисунок 4.31 – Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения насыпных шихт (2.8)-(2.12) при полной замене углерода на ПТФЭ

Из таблицы 4.15 видно, что по содержанию целевых фаз AlN и SiC ближе всего к теоретическому содержанию продукты горения шихт уравнений (2.8) и (2.9) с наибольшим содержанием алюминия и наименьшим содержанием ПТФЭ и азида натрия. В этих продуктах наблюдается примеси 3,0 и 3,5 % нежелательной побочной фазы нитрида кремния β -Si₃N₄, которого не должно быть в композициях AlN-SiC, а также 3,5 и 5,0 % нежелательной побочной водонерастворимой примеси соли криолита Na₃AlF₆. При уменьшении содержания алюминия и увеличения содержания кремния, а также ПТФЭ и азида натрия, в шихтах уравнений (2.10)-(2.12) в продуктах их горения резко увеличивается содержание побочных фаз: до 43,5-47,5 % нитрида кремния (α - и β -модификаций) и до 21,0-24,3 % соли криолита, а содержание целевых фаз резко уменьшается, особенно фазы SiC – до 13,2 % вместо 79,6 % согласно стехиометрическому уравнению (2.12). Эти закономерности можно проследить на рисунке 4.31, рентгенограммы которого показывают, что рефлексы целевых AlN и SiC являются самыми сильными для продуктов реакций (2.8) и (2.9), но значительно более слабыми для продуктов реакций (2.11) и (2.12).

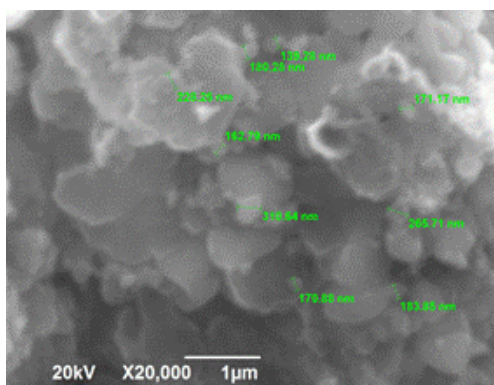
Микроструктура синтезированных промытых продуктов горения насыпных шихт *с полным замещением углерода на ПТФЭ* представлена на рисунке 4.32.



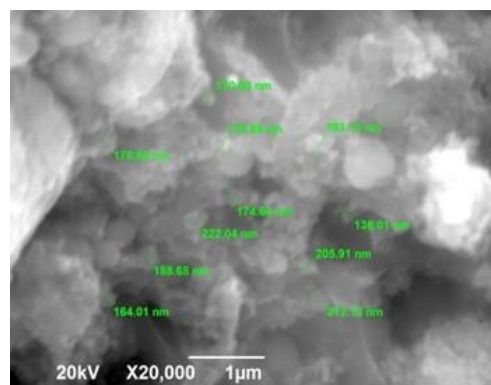
(2.8) «2Si+8Al+4NaN₃+C₂F₄»



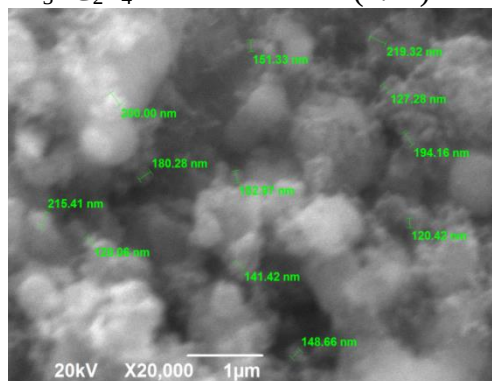
(2.9) «2Si+4Al+4NaN₃+C₂F₄»



(2.10) $\langle 2\text{Si}+2\text{Al}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.11) $\langle 4\text{Si}+2\text{Al}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.12) $\langle 8\text{Si}+2\text{Al}+16\text{NaN}_3+4\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

Рисунок 4.32 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.8)-(2.12) при полной замене углерода на ПТФЭ

Из рисунка 4.32 видно, что продукты горения шихт уравнений (2.8) и (2.9) с максимальными температурами горения и наибольшим количеством целевой фазы AlN представляют собой наиболее крупные ограниченные частицы с максимальным размером до 2 мкм. При переходе к шихтам уравнений (2.10)-(2.12) с меньшими температурами горения и малым содержанием целевых фаз в продуктах горения размеры синтезируемых частиц уменьшаются, и в случае уравнения (2.12) они образуют агломераты самых мелких частиц с размером от 100 до 300 нм и отдельные равноосные частицы размером 100-400 нм.

4.3.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ

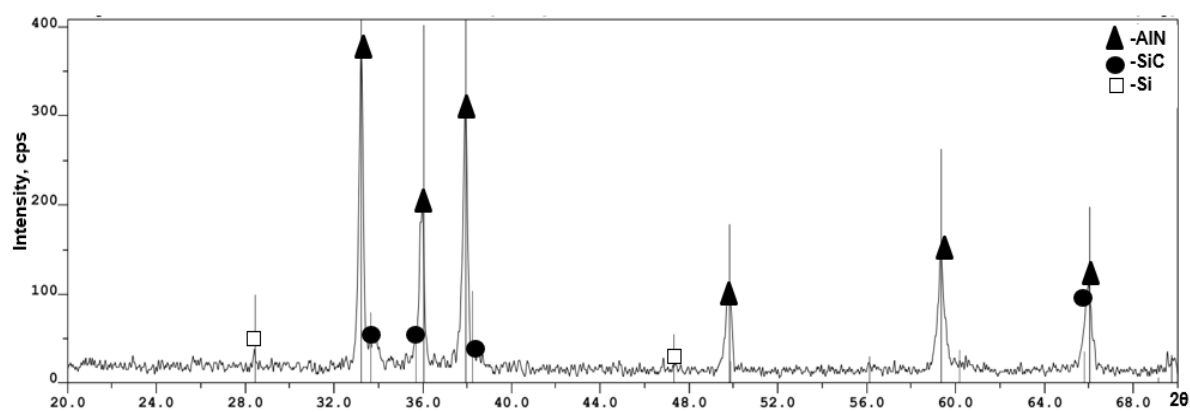
Перейдем к результатам исследования состава и микроструктуры продуктов горения системы (шихт) $\langle \text{Si-Al-NaN}_3\text{-C-C}_2\text{F}_4 \rangle$ уравнений (2.33)-(2.37), (2.42) и (2.47) с *частичной заменой углерода на ПТФЭ при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С)*, предназначенных для синтеза композиций AlN-SiC. В таблице 4.16 представлены обобщенные

результаты рентгеноспектрального определения фазовых составов промытых твердых продуктов горения насыпных и прессованных шихт указанных выше уравнений при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С).

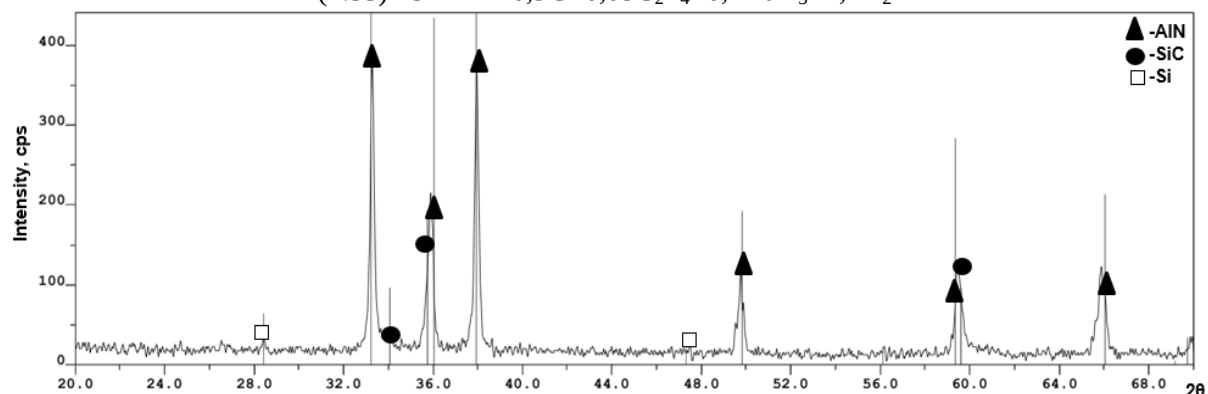
Таблица 4.16 – Фазовые составы промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт при частичной замене углерода на ПТФЭ для синтеза композиций AlN-SiC

Уравнение реакции	AlN : SiC (моль)	Содержание, мас. %							
		Теория		Эксперимент					
		AlN	SiC	AlN	SiC	Si ₃ N ₄	Si	C	Na ₃ AlF ₆
Насыпные шихты									
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C+0,05C ₂ F ₄ »									
(2.33)	4: 1	80,4	19,6	81,0	15,0	—	4,0	—	—
(2.34)	2: 1	67,2	32,8	62,0	36,0	—	2,0	—	—
(2.35)	1: 1	50,6	49,4	47,5	51,5	—	1,0	—	—
(2.36)	1: 2	33,8	66,2	20,0	65,0	15,0	—	—	—
(2.37)	1: 4	20,4	79,6	33,7	49,5	15,9	—	0,9	—
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C+0,1C ₂ F ₄ »									
(2.42)	1: 4	20,4	79,6	6,1	46,4	36,5	3,0	4,0	4,0
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C+0,15C ₂ F ₄ »									
(2.47)	1: 4	20,4	79,6	11,1	42,4	34,4	4,0	—	8,1
Прессованные шихты									
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C+0,05C ₂ F ₄ »									
(2.33)	4: 1	80,4	19,6	80,0	20,0	—	—	—	—
(2.34)	2: 1	67,2	32,8	66,0	32,0	—	2,0	—	—
(2.35)	1: 1	50,6	49,4	51,0	49,0	—	—	—	—
(2.36)	1: 2	33,8	66,2	38,0	62,0	—	—	—	—
(2.37)	1: 4	20,4	79,6	18,0	67,0	15,0	—	—	—
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C+0,1C ₂ F ₄ »									
(2.42)	1: 4	20,4	79,6	19,0	46,4	27,6	3,0	4,0	7,0
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C+0,15C ₂ F ₄ »									
(2.47)	1: 4	20,4	79,6	17,0	42,4	31,6	4,0	—	5,0

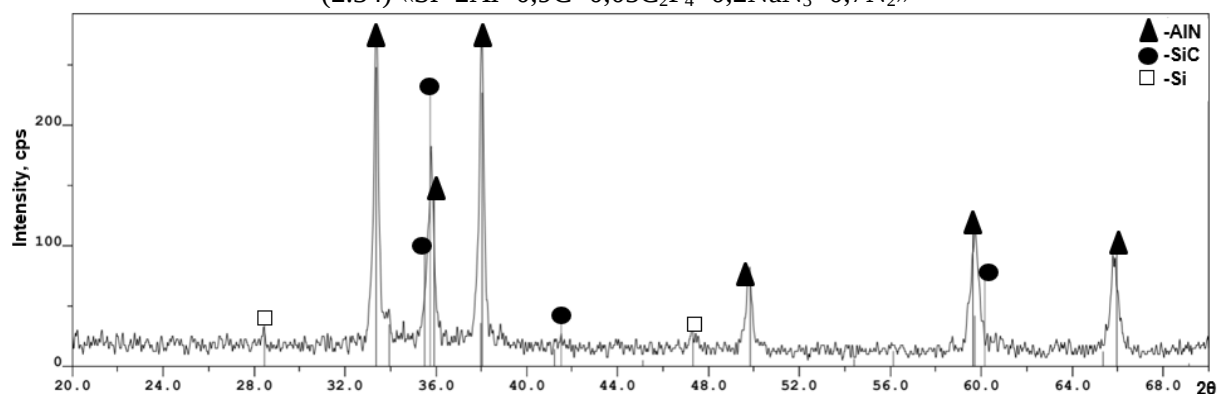
Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (А) дополним соответствующие результаты таблицы 4.16 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представленными на рисунках 4.33 и 4.34.



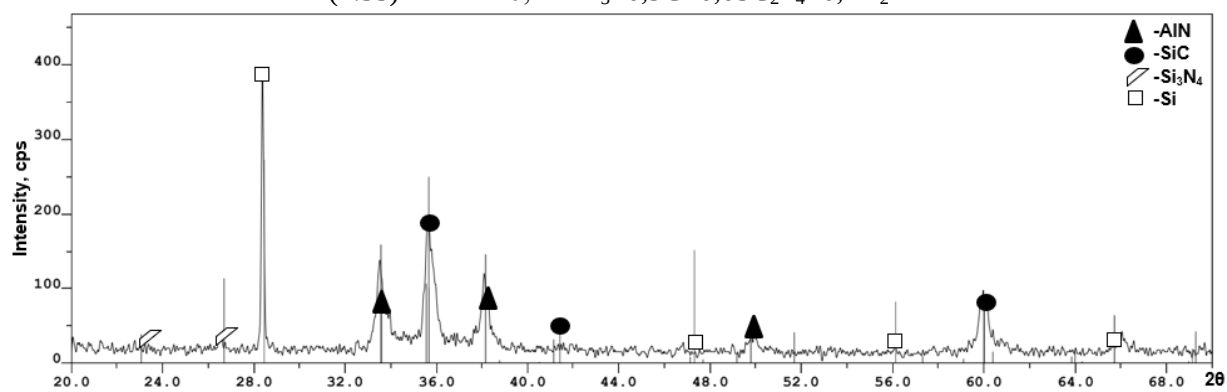
(2.33) «Si+4Al+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+1,7N₂»



(2.34) «Si+2Al+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+0,7N₂»



(2.35) «Si+Al+0,2NaN₃+0,9C+0,05C₂F₄+0,2N₂»



(2.36) «2Si+Al+0,4NaN₃+1,8C+0,1C₂F₄»

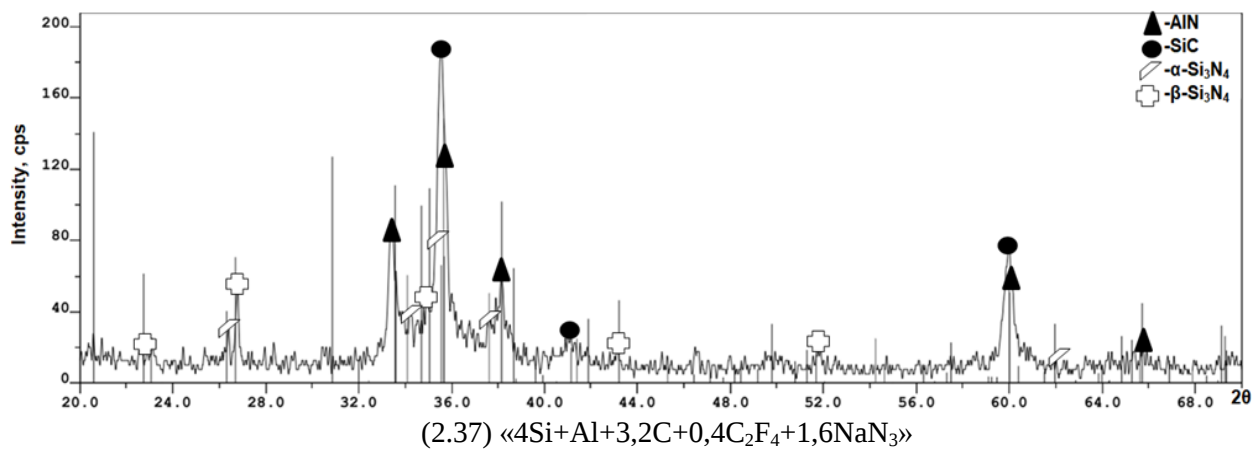
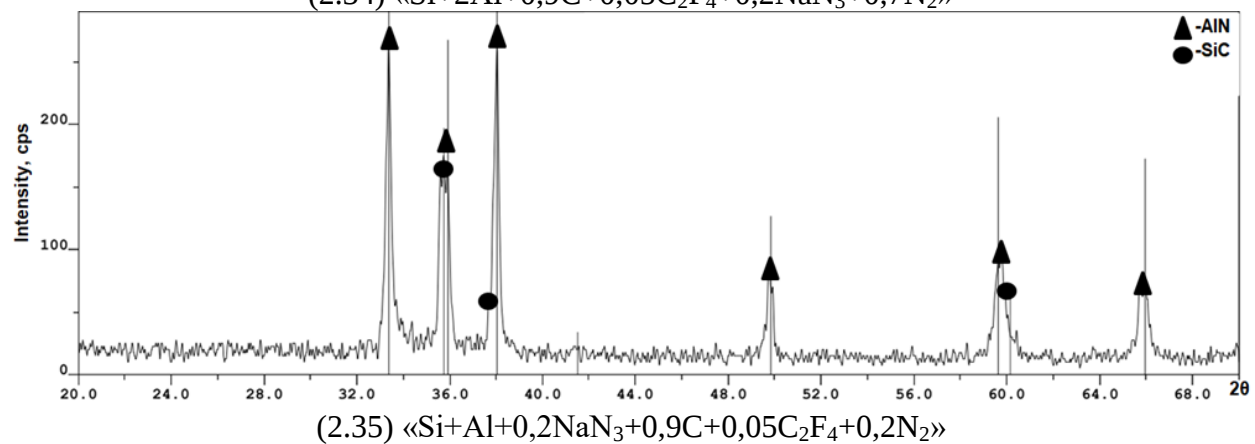
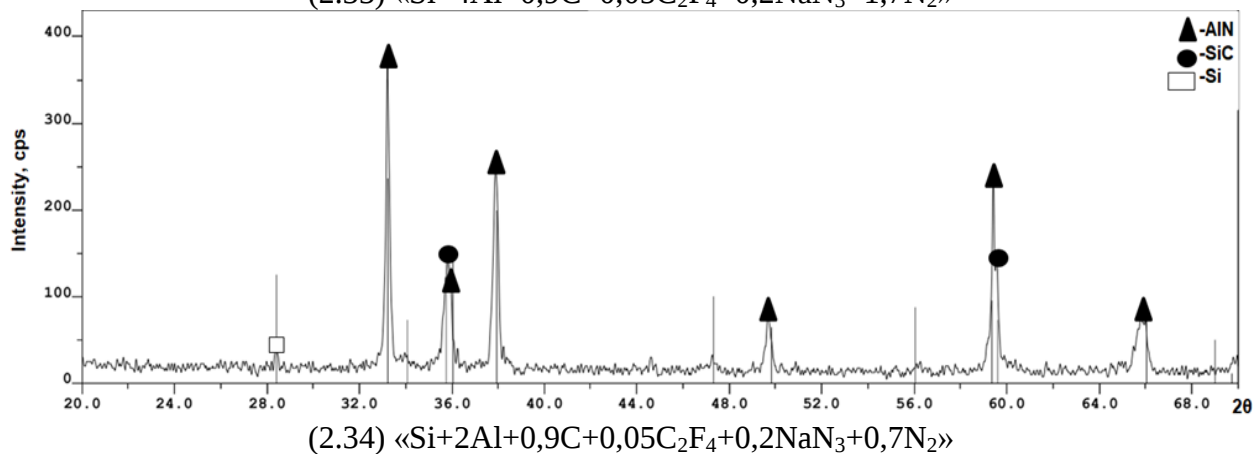
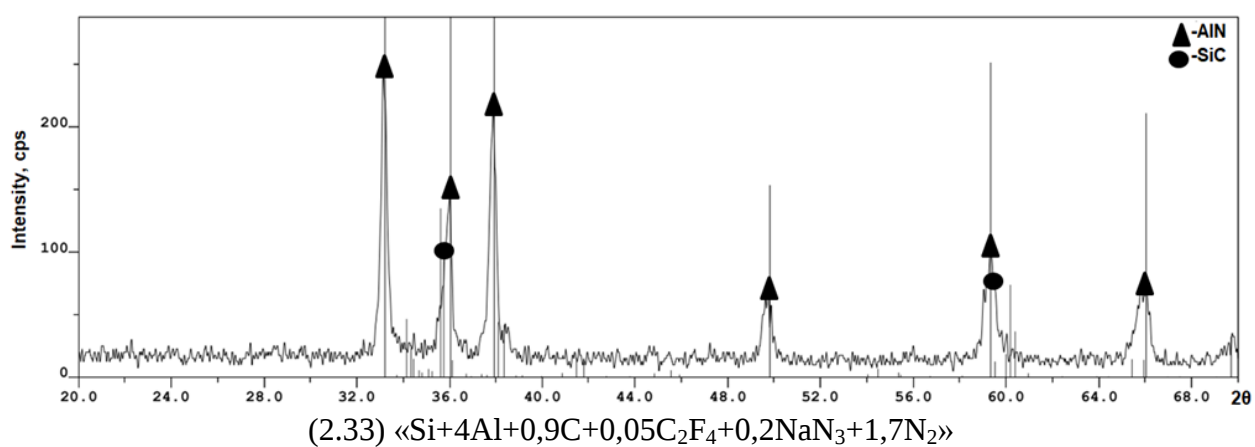
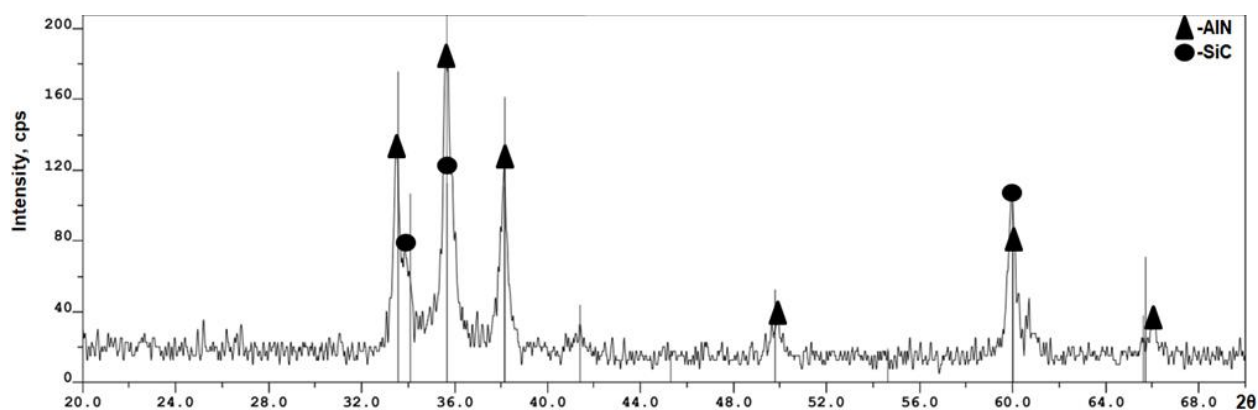
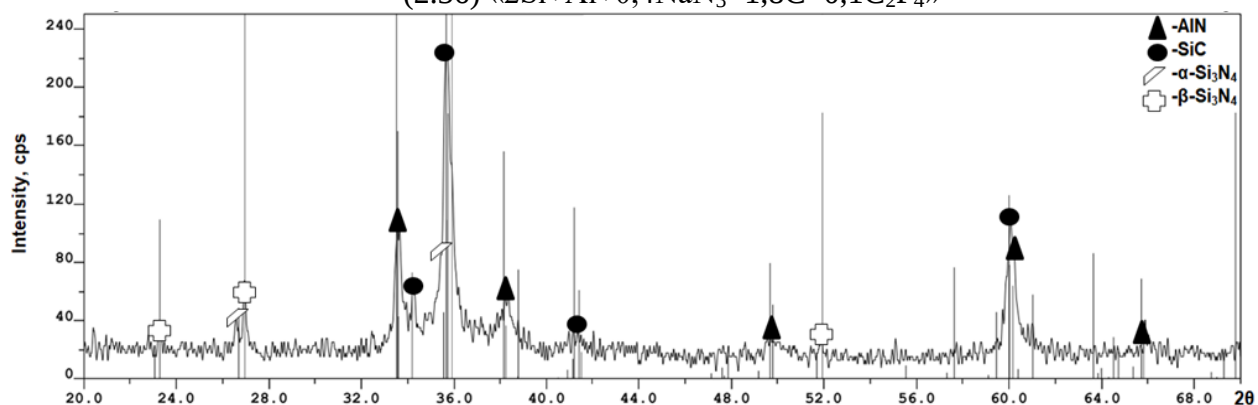


Рисунок 4.33 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (2.33)-(2.37) с карбидизирующей смесью (А)





(2.36) « $2\text{Si}+\text{Al}+0,4\text{NaN}_3+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4$ »



(2.37) « $4\text{Si}+\text{Al}+3,2\text{C}+0,4\text{C}_2\text{F}_4+1,6\text{NaN}_3$ »

Рисунок 4.34 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (2.33)-(2.37) с карбидизирующей смесью (А)

Сравнение результатов таблиц 4.15 и 4.16 показывает, что переход от шихт с полной заменой углерода на ПТФЭ в стехиометрических уравнениях (2.8)-(2.12) с наибольшим содержанием ПТФЭ (1-4 моля) к шихтам с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (А) с минимальным содержанием ПТФЭ ($0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода) в уравнениях (2.33)-(2.37) благоприятно сказывается на фазовом составе продуктов горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC. Полностью исчезает из продуктов сгорания насыпных и прессованных шихт нежелательная, нерастворимая в воде примесь криолитовой соли Na_3AlF_6 , что является большим достижением. Нежелательная побочная фаза Si_3N_4 полностью исчезает или ее содержание резко снижается до 15 % (при соотношениях AlN:SiC=1:2 и 1:4 в насыпной шихте и AlN:SiC=1:4 в прессованной). Содержание примесей свободного кремния и углерода снижается, или они отсутствуют, особенно для прессованной шихты, где обнаружено 2 % свободного кремния, только при

соотношении $\text{AlN}:\text{SiC}=2:1$. Из рисунка 4.33 видно, что спектры РФА промытых продуктов горения насыпных шихт для синтеза композитов $\text{AlN}-\text{SiC}$ с повышенным и равным молярным содержанием фазы AlN , т.е. при соотношениях $\text{AlN}:\text{SiC}=4:1$, $2:1$ и $1:1$, содержат сильные рефлексы только целевых фаз AlN и SiC , а также слабые рефлексы примеси свободного кремния. У продуктов горения с повышенным содержанием фазы SiC , т.е. при соотношениях $\text{AlN}:\text{SiC}=1:2$ и $1:4$, наряду с рефлексами AlN , SiC и Si появляются явные пики нежелательной побочной фазы Si_3N_4 . Из рисунка 4.34 видно, что продукты горения прессованных содержат только целевые фазы AlN и SiC для четырех соотношений $\text{AlN}:\text{SiC}=4:1$, $2:1$, $1:1$ и $1:2$ (с примесью Si для $\text{AlN}:\text{SiC}=2:1$) и появление Si_3N_4 в одном случае $\text{AlN}:\text{SiC}=1:4$ при максимальном содержании SiC . Таким образом, в случаях применения карбидизирующей смеси (А) экспериментальное содержание целевых фаз AlN и SiC для большинства их соотношений близко к их теоретическому содержанию, особенно для прессованных шихт, за исключением соотношений $\text{AlN}:\text{SiC}=1:2$ и $1:4$ для насыпной шихты и $\text{AlN}:\text{SiC}=1:4$ для прессованной. Наглядно это видно на рисунке 4.35 в сравнении теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) от мольного соотношения $\text{AlN}:\text{SiC}$.

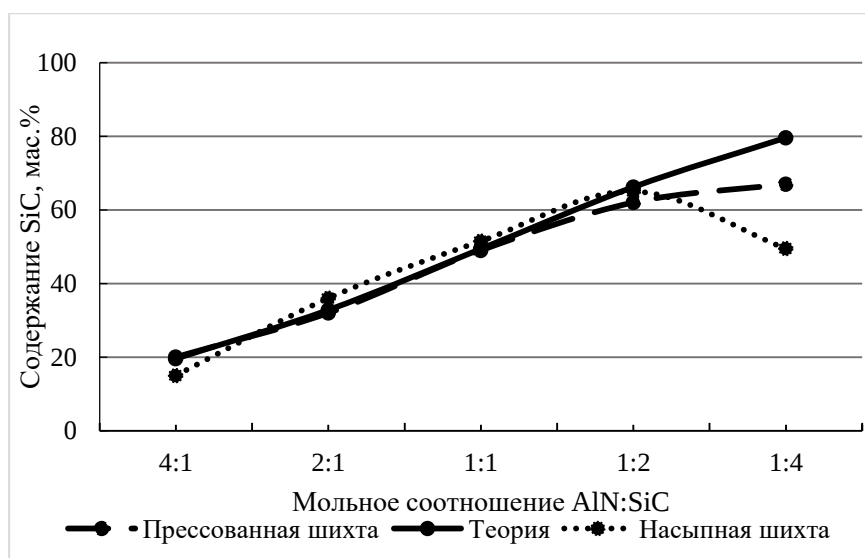
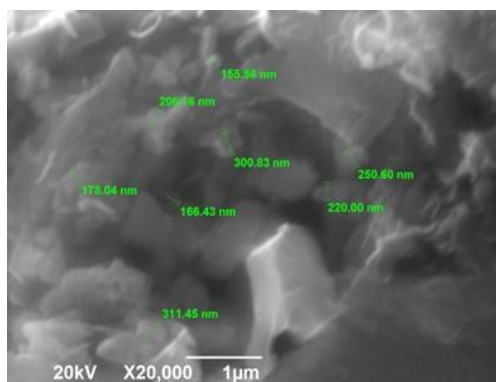
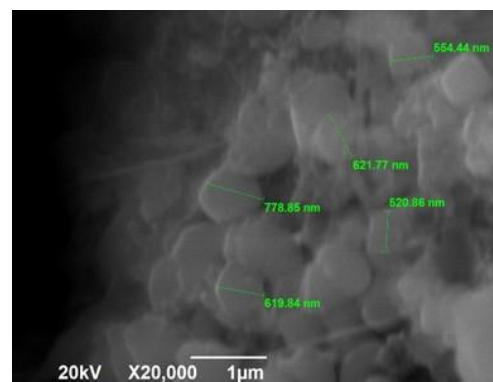


Рисунок 4.35 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) от мольного соотношения AlN:SiC

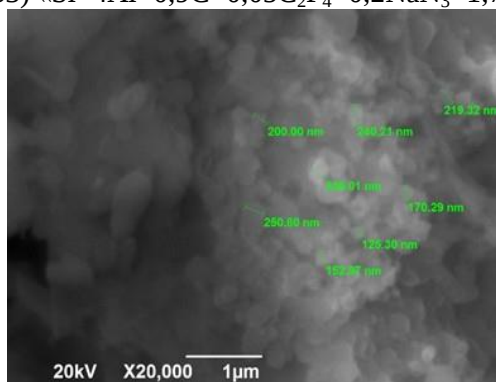
Микроструктура синтезированных композиций AlN-SiC в результате горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представлена на рисунках 4.36 и 4.37.



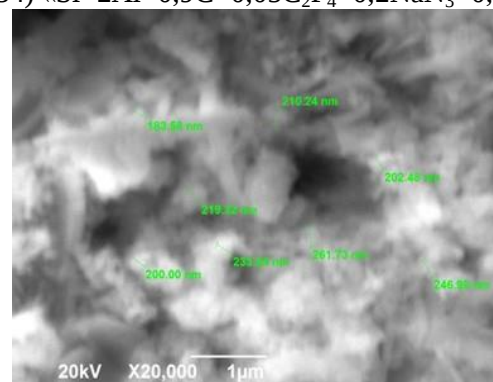
(2.33) «Si+4Al+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+1,7N₂»



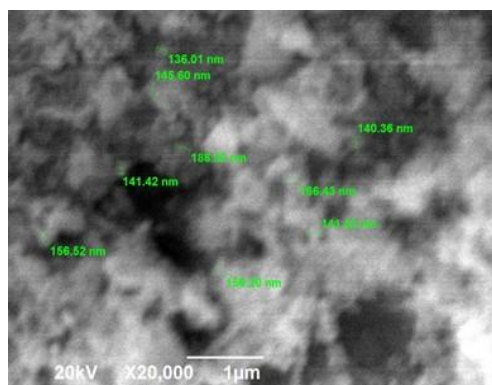
(2.34) «Si+2Al+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+0,7N₂»



(2.35) «Si+Al+0,2NaN₃+0,9C+0,05C₂F₄+0,2N₂»

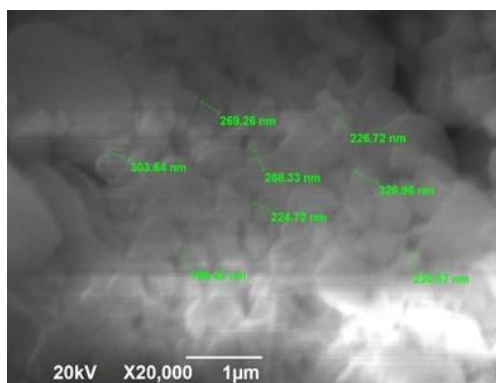


(2.36) «2Si+Al+0,4NaN₃+1,8C+0,1C₂F₄»

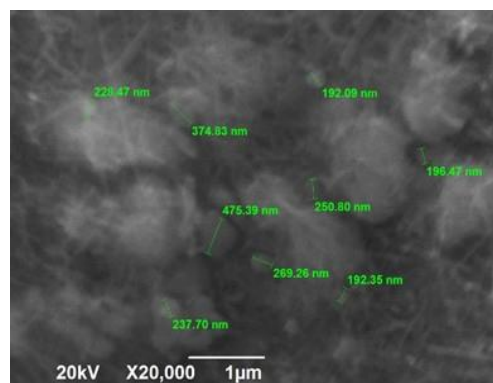


(2.37) « $4\text{Si}+\text{Al}+3,2\text{C}+0,4\text{C}_2\text{F}_4+1,6\text{NaN}_3$ »

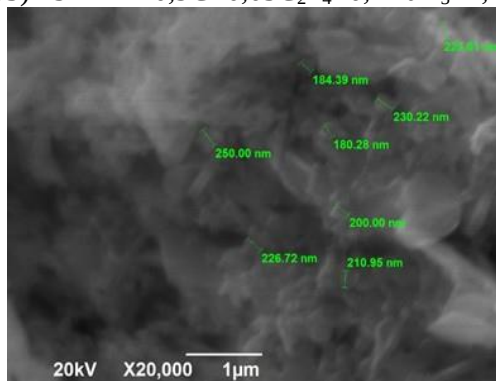
Рисунок 4.36 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.33)-(2.37) с карбидизирующей смесью (А)



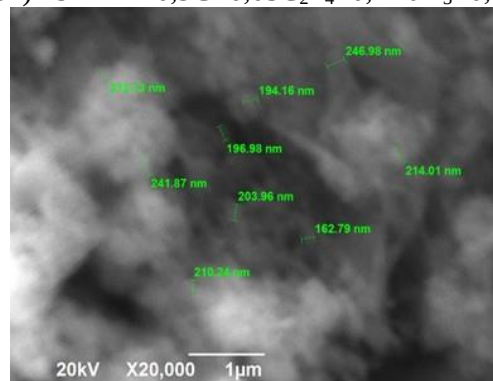
(2.33) « $\text{Si}+4\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+1,7\text{N}_2$ »



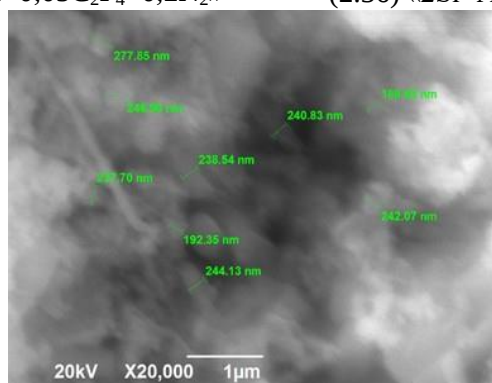
(2.34) « $\text{Si}+2\text{Al}+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{NaN}_3+0,7\text{N}_2$ »



(2.35) « $\text{Si}+\text{Al}+0,2\text{NaN}_3+0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4+0,2\text{N}_2$ »



(2.36) « $2\text{Si}+\text{Al}+0,4\text{NaN}_3+1,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4$ »



(2.37) « $4\text{Si}+\text{Al}+3,2\text{C}+0,4\text{C}_2\text{F}_4+1,6\text{NaN}_3$ »

Рисунок 4.37 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (2.33)-(2.37) с карбидизирующей смесью (А)

Из рисунка 4.36 видно, что продукты горения насыпных шихт уравнений (2.33) и (2.34) с наибольшей температурой горения 3270 К (таблица 4.14) и наибольшим количеством целевой фазы AlN представляют собой наиболее крупные ограненные частицы с максимальным размером до 2 мкм. При переходе к шихтам уравнений (2.35)-(2.37) с меньшими температурами горения размеры синтезируемых частиц уменьшаются, и в случае уравнения (2.37) они образуют агломераты самых мелких частиц с размером в основном от 100 до 200 нм.

Из рисунка 4.37 видно, что продукты горения прессованных шихт в целом более мелкие, чем насыпных шихт, из-за меньших температур горения (примерно на 100 К в таблице 4.14). Продукт горения шихты уравнения (2.33) для соотношения AlN:SiC = 4:1 представляет собой частицы размером до 400 нм. В продукте горения шихты уравнения (2.34) для соотношения AlN:SiC=2:1 наблюдаются в основном агломераты из смесей мелких частиц размером от 200 нм до 500 нм. Продукты горения шихт уравнений (2.35)-(2.37) состоят в основном из агломератов сравнительно мелких равноосных частиц с размером до 250 нм.

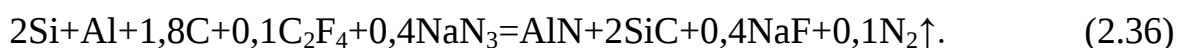
Таким образом, продукты горения всех насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) для синтеза композиций AlN-SiC представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером от 100-200 нм до 1-2 мкм.

Как видно из таблицы 4.16 и рисунка 4.35, в случаях применения карбидизирующей смеси (А), экспериментальное содержание целевых фаз AlN и SiC наиболее сильно отличается от теоретического содержания для соотношения AlN:SiC= 1:4 как для насыпной, так и в для прессованной шихт. В связи с этим была предпринята попытка уменьшить это отличие, приблизить экспериментальные результаты для соотношения AlN:SiC= 1:4 насыпной и прессованной шихт за счет применения карбидизирующих смесей (В) и (С) с увеличенным содержанием ПТФЭ согласно уравнениям (2.42) и (2.47). Результаты такого применения представлены в таблице 4.16. Согласно этим

результатам, увеличение количества ПТФЭ в карбидизирующих смесях (В) и (С) с одновременным повышением доли азида натрия NaN_3 для нейтрализации фтора приводит к появлению в продуктах горения насыпных и прессованных шихт примеси нежелательной соли криолита Na_3AlF_6 (от 4 до 8 %), значительно (с 15 до 36,5 %) увеличивает содержание нежелательной побочной фазы Si_3N_4 и, соответственно, значительно снижает долю целевых фаз AlN и SiC по сравнению с их теоретическим содержанием. Таким образом, за счет увеличения содержания ПТФЭ и азида натрия в шихтах для получения композиции $\text{AlN}:\text{SiC}=1:4$ не удалось приблизить экспериментальное содержание этих целевых фаз в продуктах горения к теоретическому содержанию.

Для приближения к теоретическому содержанию фазового состава продуктов горения прессованных шихт для соотношений $\text{AlN}:\text{SiC}=1:2$ и $1:4$ был использован также противоположный прием – уменьшение содержания ПТФЭ и азида натрия путем замены на карбидизирующую смесь (А) не всех молей углерода в шихте, а только части этих молей.

Ранее для соотношения $\text{AlN}:\text{SiC}=1:2$ в шихте уравнения (2.36) оба моля углерода были заменены на карбидизирующую смесь (А):

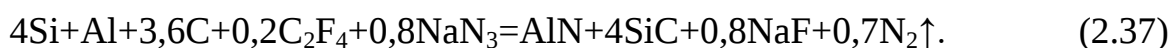


Теперь заменим только один моль и получим уравнение

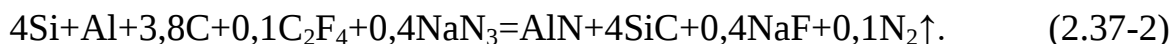


в котором для получения композиции $\text{AlN}-2\text{SiC}$ используется в два раза меньше ПТФЭ и азида натрия, чем в уравнении (2.36).

Аналогично поступим и для соотношения $\text{AlN}:\text{SiC}=1:4$ в шихте уравнения (2.37), в котором ранее все четыре моля углерода были заменены на карбидизирующую смесь (А):



Теперь заменим только один моль, а затем только два моля и получим два соответствующих уравнения с уменьшенными в четыре и два раза содержаниями ПТФЭ и азида натрия:



Однако наши попытки зажечь шихты указанных уравнений (2.36-1), (2.37-1) и (2.37-2) с уменьшенными содержаниями ПТФЭ и азиды натрия оказались безуспешными, эти шихты не горели.

Таким образом, ни увеличение, ни уменьшение содержания ПТФЭ и азиды натрия в шихтах для получения композиций $\text{AlN}:\text{SiC}=1:4$ и $1:2$ не позволили приблизить экспериментальное содержание этих целевых фаз в продуктах горения к теоретическому содержанию.

4.3.3 Общие итоги по синтезу композиций AlN-SiC

Подведем итоги применения ПТФЭ в разных вариантах для получения композиций AlN-SiC по азидной технологии СВС. Как видно из таблицы 4.15, **при полной замене углерода на ПТФЭ** по содержанию целевых фаз AlN и SiC ближе всего к теоретическому содержанию продукты горения шихт уравнений (2.8) и (2.9) с наибольшим содержанием алюминия и наименьшим содержанием ПТФЭ и азиды натрия. В этих продуктах наблюдается сравнительно небольшие примеси от 3,0 до 5,0 % нежелательных побочных фаз нитрида кремния Si_3N_4 и соли криолита Na_3AlF_6 . Но при уменьшении содержания алюминия и увеличении содержания кремния, а также ПТФЭ и азиды натрия в шихтах уравнений (2.10)-(2.12), в продуктах их горения резко увеличивается содержание побочных фаз: до 43,5-47,5 % нитрида кремния и до 21,0-24,3 % соли криолита, а содержание целевых фаз резко уменьшается, особенно фазы SiC – до 13,2 % вместо 79,6 % согласно стехиометрическому уравнению (2.12).

Если обратиться к параметрам горения шихт для получения композиций AlN-SiC при полной замене углерода на ПТФЭ, приведенным в таблице 4.13 и на рисунке 4.29, то эти параметры свидетельствуют об интенсивном горении с высокими значениями температуры горения до 2860 К, скачками максимального давления газа в реакторе от начального давления 3 МПа до

7,05 МПа, очень большими потерями массы целевого продукта и шихты до 74,0 и 88,4 % соответственно. Такие результаты объясняются высоким содержанием активных газообразующих реагентов: азиды натрия от 4 до 16 молей и ПТФЭ от 1 до 4 молей в шихтах уравнений (2.8)-(2.12). Как следует из правых частей стехиометрических уравнений (2.8)-(2.12) и результатов термодинамических расчетов в таблице 3.6, это приводит к образованию очень большого количества различного рода нецелевых, в основном газообразных продуктов, приводящих к интенсивному разбросу и очень большим потерям масс целевого продукта и шихты, что значительно ухудшает и удорожает процесс азидного СВС.

На основе всех приведенных результатов можем заключить, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков AlN-SiC, и этот прием не следует рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций AlN-SiC.

Результаты синтеза композиций AlN-SiC *при частичной замене углерода на ПТФЭ* представлены в общем виде в таблице 4.16 и на рисунке 4.35, а соответствующие параметры горения – в таблице 4.14 и на рисунке 4.30. Сравним их с приведенными в таблице 1.2 и на рисунке 1.2 результатами синтеза композиций AlN-SiC по традиционной азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . Если традиционный подход азидного СВС с использованием азиды натрия и активирующих добавок галоидных солей позволил получить из смеси элементных порошков алюминия, кремния и углерода высокодисперсные композиции порошков AlN-SiC с размером частиц менее 1 мкм, что было достоинством применения указанной технологии, то фазовый состав этих композиций имел существенные недостатки. Он должен был совпадать с различными заданными теоретическими соотношениями целевых фаз нитрида алюминия и карбида кремния в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями. Однако содержания экспериментально

полученных целевых фаз AlN и SiC были существенно меньше теоретических значений, особенно фазы SiC, количество которой в среднем было в 2 раза меньше теоретического. Также в значительных количествах присутствовали нежелательные побочные фазы нитрида кремния (до 37,3 %) и водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 (от 4,1 до 9,8 %).

Из результатов таблицы 4.16 и рисунка 4.35 следует, что применение шихт с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующей смеси (А) с минимальным содержанием ПТФЭ ($0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода) в уравнениях (2.33)-(2.37) существенно улучшило фазовый состав продуктов горения шихт для синтеза композиций AlN-SiC. Полностью исчезла из продуктов сгорания насыпных и прессованных шихт нежелательная, нерастворимая в воде примесь криолитовой соли Na_3AlF_6 . Нежелательная побочная фаза Si_3N_4 также полностью исчезла или ее содержание резко снизилось до 15 % (при соотношениях AlN:SiC=1:2 и 1:4 в насыпной шихте и AlN:SiC=1:4 в прессованной). Содержание примесей свободного кремния и углерода или снизилось, или полностью исчезло, особенно для прессованной шихты, где обнаружено 2 % свободного кремния только при соотношении AlN:SiC=2:1. Экспериментальное содержание целевых фаз AlN и SiC для большинства их соотношений стало близко к их теоретическому содержанию, особенно для прессованных шихт, за исключением соотношений AlN:SiC=1:2 и 1:4 для насыпной шихты и AlN:SiC=1:4 для прессованной.

Несмотря на высокие температуры горения (таблица 4.14) шихт при синтезе композиций AlN-SiC с применением карбидизирующей смеси (А), которые превосходят температуры горения шихт с полной заменой углерода на ПТФЭ (таблица 4.13), горение шихт со смесью (А) со значительно меньшим содержанием газообразующих добавок ПТФЭ и азиды натрия проходит не так интенсивно, с максимальным повышением давления газа в реакторе всего до 4,38 МПа в случае насыпных шихт и до 3,89 МПа в случае прессованных шихт по сравнению с 7,05 МПа при горении насыпных шихт с полной заменой углерода на ПТФЭ и большим содержанием газообразующих

реагентов ПТФЭ и азиды натрия (таблица 4.13). Соответственно этому значительно меньшими являются потери масс целевого продукта и шихты со смесью (А): от 9,3 до 27,8 % и от 0,24 до 38,0 % соответственно в случае насыпной шихты и от 9,1 до 26,4 % и от 0,11 до 33,4 % в случае прессованных шихт. Особенно наглядно это различие потерь масс видно при сравнении рисунков 4.29 и 4.30.

Продукты горения насыпных и прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм, при этом в случае сжигания прессованных шихт они заметно мельче. На основании изложенных результатов исследований можно рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций AlN-SiC применять метод азидного СВС с карбидизирующей смесью (А), содержащей добавку ПТФЭ в минимальном количестве $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода в прессованных шихтах, фазовый состав промытых продуктов горения которых намного ближе к теоретическому составу композиций AlN-SiC, чем полученные ранее результаты по традиционному азидному СВС с использованием добавок галоидных солей (особенно наглядно это видно из сравнения рисунков 4.35 и 1.2 по содержанию фазы SiC). Рекомендованный вариант содержания ПТФЭ в прессованных шихтах массой 20-40 граммов при сжигании в лабораторном реакторе объемом 4,5 литра с начальным давлением азота 3 МПа обеспечивает в синтезируемых композициях AlN-SiC с заданными мольными соотношениями нитридной и карбидной фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) наименьшее суммарное содержание всех примесей в промытом продукте горения, а также наименьшие величины показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов: примеси: 0; 2,0 (Si); 0; 0; 15,0 % (Si_3N_4); потери массы: 19,2; 9,2; 26,4; 9,1; 2,2 %. Следует также отметить, что минимизация количества ПТФЭ (от 0,05 до 0,2 молей) с одновременным уменьшением доли азиды натрия NaN_3 (от 0,2 до 0,8 молей) в шихтах уравнений (2.33)-(2.37) с карбидизирующей смесью

(А) по сравнению с шихтами с карбидизирующими смесями (В) и (С) (с содержанием от 0,1 до 0,6 молей ПТФЭ и от 0,4 до 2,4 молей азида натрия), а также по сравнению с шихтами уравнений (1.33)-(1.47) с галоидными солями (с содержанием от 1 до 6 молей азида натрия) делает процесс азидного СВС композиций AlN-SiC менее затратным и вредным.

4.4 Параметры и продукты горения шихт для получения нитридно-карбидных композиций TiN-SiC

4.4.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций TiN-SiC

Зависимости параметров горения от соотношения компонентов в исходных системах (шихтах) «Si-Ti-NaN₃-C₂F₄» уравнений (2.13)-(2.17) с *полной заменой углерода на ПТФЭ для насыпных образцов шихт* представлены в таблице 4.17 и на рисунке 4.38.

Таблица 4.17 – Параметры горения насыпных шихт уравнений (2.13)-(2.17) *при полной замене углерода на C₂F₄* для получения композиций TiN-SiC

Шихта уравнения реакции	TiN: SiC (моль)	T _г , K	P _{max} , МПа,	Δm _г , %	Δm ₀ , %
(2.13) 2Si+8Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄ =8TiN+2SiC+4NaF+2N ₂	4 : 1	2580	5,69	87,2	90,8
(2.14) 2Si+4Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄ =4TiN+2SiC+4NaF+4N ₂	2 : 1	2410	5,51	84,3	91,5
(2.15) 2Si+2Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄ =2TiN+2SiC+4NaF+5N ₂	1 : 1	2140	6,18	78,6	91,4
(2.16) 4Si+2Ti+8NaN ₃ +2C ₂ F ₄ =2TiN+4SiC+8NaF+11N ₂	1 : 2	2100	5,61	42,2	82,5
(2.17) 8Si+2Ti+16NaN ₃ +4C ₂ F ₄ =2TiN+8SiC+16NaF+23N ₂	1 : 4	1960	5,56	39,6	84,8

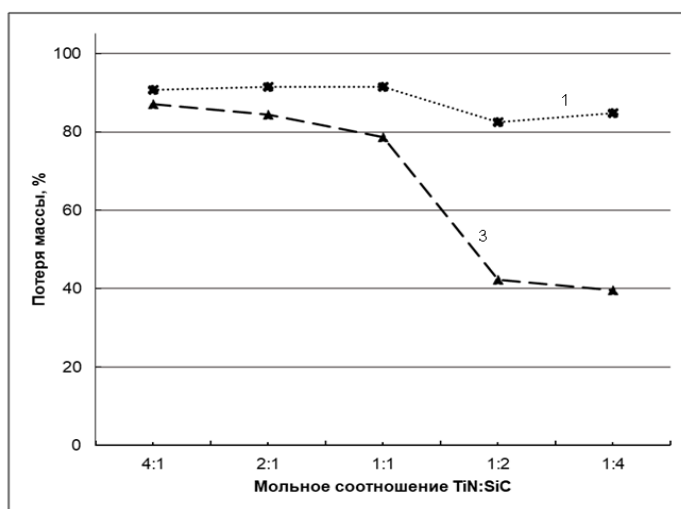


Рисунок 4.38 – Потери массы при горении насыпных шихт с *полной заменой углерода на C₂F₄* для получения композиций TiN-SiC при различных мольных соотношениях TiN:SiC:

- 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm₀, % ;
3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_г, %

Представленные в таблице 4.17 и на рисунке 4.38 результаты свидетельствуют об интенсивном горении с высокими значениями температуры горения до 2580 К, скачками максимального давления газа в реакторе от начального давления 3 МПа до 6,18 МПа, очень большими потерями массы целевого продукта и шихты до 87,2 и 91,5 % соответственно. Такие результаты объясняются высоким содержанием активных газообразующих реагентов: азиды натрия от 4 до 16 молей и ПТФЭ от 1 до 4 молей в шихтах уравнений (2.13)-(2.17). Наибольшая температура горения 2580 К достигается у шихты уравнения (2.13) с наибольшим содержанием порошка титана (8 молей), но она меньше наибольшей температуры горения 2860 К соответствующей шихты уравнения (2.8) с наибольшим содержанием порошка алюминия (8 молей) при синтезе композиции 4AlN-SiC (таблица 4.13). Такая разница объясняется меньшей экзотермичностью образования TiN по сравнению с AlN. Как уже пояснялось в п. 3.3, реакция азотирования $2\text{Al} + \text{N}_2 = 2\text{AlN}$ протекает с очень большим тепловыделением и имеет адиабатическую температуру $T_{\text{ад}} = 3639$ К, в то время как у реакции азотирования $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$ заметно меньшее тепловыделение и меньшая адиабатическая температура $T_{\text{ад}} = 3322$ К. При уменьшении содержания титана до 4 и 2 молей в шихтах уравнений (2.14) и (2.15) температура горения снижается до значений 2410 и 2140 К. Дальнейшее снижение $T_{\text{г}}$ для шихт уравнений (2.16) и (2.17) до значений 2100 и 1960 К связано с увеличением доли SiC с менее экзотермичным образованием ($T_{\text{ад}} = 1860$ К) по сравнению с образованием TiN и увеличением количества побочных продуктов реакций NaF и N_2 и с увеличением затрат тепла на их нагрев. Указанные значения $T_{\text{г}}$ меньше адиабатических температур $T_{\text{ад}} = 2916\text{-}2370$ К для уравнений (2.13)-(2.17) в таблице 3.11, и уменьшение $T_{\text{г}}$ при переходе от уравнения (2.13) к уравнению (2.17) соответствует уменьшению $T_{\text{ад}}$ при переходе от уравнения (2.13) к уравнению (2.17) в таблице 3.11.

Рисунок 4.38 потери массы при горении насыпных шихт с полной заменой углерода на C_2F_4 для получения композиций TiN-SiC при различных

мольных соотношениях TiN:SiC похож на аналогичный рисунок 4.29 потери массы при получении композиции AlN-SiC и свидетельствует о небольшом изменении и нахождении потеря массы шихты на высоком уровне 82-91 % при всех соотношениях TiN:SiC, в то время как потеря массы целевого продукта уменьшается от значения 87,2 до 39,6 % при переходе от соотношения нитридной и карбидной фаз 4:1 к 1:4.

При полной замене углерода на ПТФЭ параметры горения *прессованных шихт* для синтеза композиций TiN-SiC не изучались, так как проведенные выше (п. 4.2.1, рисунок 4.1) аналогичные исследования параметров горения шихт для синтеза композиций Si₃N₄-SiC при полной замене углерода на ПТФЭ показали, что потери масс при горении прессованных шихт еще больше, чем при горении насыпных шихт.

Результаты исследования параметров горения от соотношения компонентов в исходных системах (шихтах) «Si-Ti-NaN₃-C-C₂F₄» уравнений (2.48)-(2.62) *с частичной заменой углерода на ПТФЭ и использованием карбидизирующих смесей (А), (В), (С) для насыпных и прессованных образцов шихт* представлены в таблицах 4.18-4.20 и на рисунках 4.39-4.41.

Таблица 4.18 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.48)-(2.52) *с карбидизирующей смесью (А)* для получения композиций TiN-SiC

Шихта уравнения реакции	TiN: SiC (моль)	T _г , К	P _{max} , МПа	Δm _г , %	Δm ₀ , %
Насыпные шихты					
(2.48) Si+4Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +1,7N ₂	4 : 1	2740	5,49	77,8	73,6
(2.49) Si+2Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +0,7N ₂	2 : 1	2510	5,33	79,1	77,2
(2.50) Si+Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +0,2N ₂	1 : 1	2480	5,18	62,6	63,5
(2.51) 2Si+Ti+1,8C+0,1C ₂ F ₄ +0,4NaN ₃	1 : 2	2450	4,60	81,5	83,5
(2.52) 4Si+Ti+3,6C+0,2C ₂ F ₄ +0,8NaN ₃	1 : 4	2180	4,44	73,0	78,1
Прессованные шихты					
(2.48) Si+4Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +1,7N ₂	4 : 1	2730	5,30	47,4	37,6
(2.49) Si+2Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +0,7N ₂	2 : 1	2500	5,15	41,5	36,3
(2.50) Si+Ti+0,9C+0,05C ₂ F ₄ +0,2NaN ₃ +0,2N ₂	1 : 1	2460	4,76	14,6	16,8
(2.51) 2Si+Ti+1,8C+0,1C ₂ F ₄ +0,4NaN ₃	1 : 2	2440	4,58	31,2	38,7
(2.52) 4Si+Ti+3,6C+0,2C ₂ F ₄ +0,8NaN ₃	1 : 4	2160	4,58	47,2	57,2

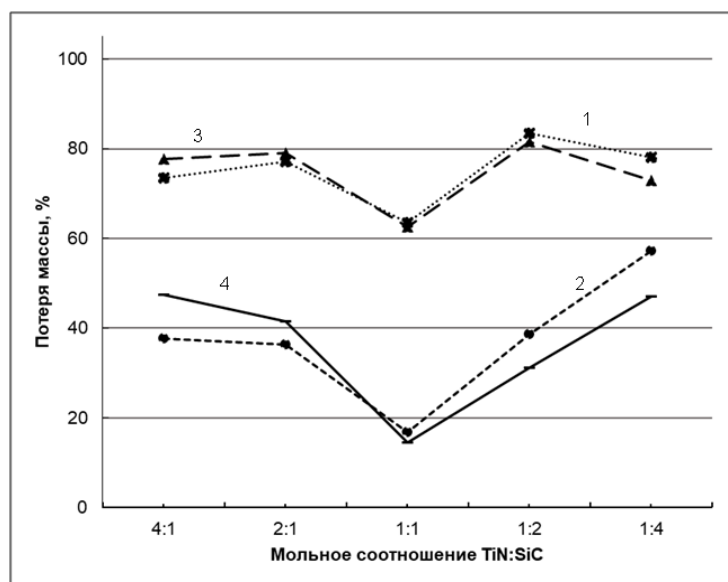


Рисунок 4.39 – Потери массы при горении насыпных шихт с *карбидизирующей смесью (А)* для получения композиций TiN-SiC при различных мольных соотношениях TiN:SiC:

1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;

3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_t , %;

4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_t , %

Таблица 4.19 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.53)-(2.57) с *карбидизирующей смесью (В)* для получения композиций TiN-SiC

Шихта уравнения реакции	TiN: SiC (моль)	T_r , К	P_{max} , МПа	Δm_t , %	Δm_0 , %
Насыпные шихты					
(2.53) $Si+4Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3+1,4N_2$	4 : 1	2700	5,75	60,4	57,0
(2.54) $Si+2Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3+0,4N_2$	2 : 1	2530	5,71	56,9	58,3
(2.55) $Si+Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3$	1 : 1	2480	5,62	78,5	81,9
(2.56) $2Si+Ti+1,6C+0,2C_2F_4+0,8NaN_3$	1 : 2	2330	5,49	80,0	85,5
(2.57) $4Si+Ti+3,2C+0,4C_2F_4+1,6NaN_3$	1 : 4	2130	5,25	80,9	87,6
Прессованные шихты					
(2.53) $Si+4Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3+1,4N_2$	4 : 1	2680	5,67	53,6	49,7
(2.54) $Si+2Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3+0,4N_2$	2 : 1	2520	5,58	45,6	47,4
(2.55) $Si+Ti+0,8C+0,1C_2F_4+0,4NaN_3$	1 : 1	2460	5,45	20,2	33,0
(2.56) $2Si+Ti+1,6C+0,2C_2F_4+0,8NaN_3$	1 : 2	2300	5,47	30,4	49,3
(2.57) $4Si+Ti+3,2C+0,4C_2F_4+1,6NaN_3$	1 : 4	2110	5,23	60,3	74,2

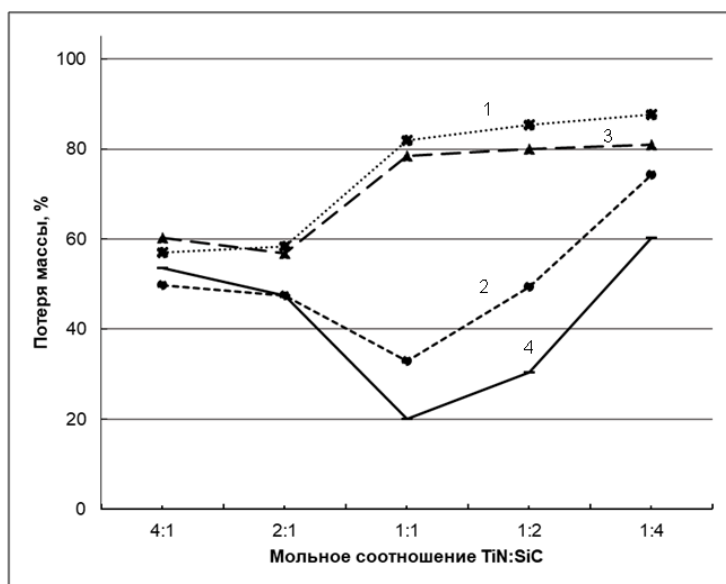


Рисунок 4.40 – Потери массы при горении насыпных шихт с *карбидизирующей смесью (В)* для получения композиций TiN-SiC при различных мольных соотношениях TiN:SiC:
 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , %; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;
 3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_t , %;
 4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_t , %

Таблица 4.20 – Параметры горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.58)-(2.62) с *карбидизирующей смесью (С)* для получения композиций TiN-SiC

Шихта уравнения реакции	TiN: SiC (моль)	T_t , К	P_{max} , МПа	Δm_t , %	Δm_0 , %
Насыпные шихты					
(2.58) $Si+4Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3+1,1N_2$	4 : 1	2740	5,87	43,2	42,0
(2.59) $Si+2Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3+0,1N_2$	2 : 1	2490	5,87	72,1	75,4
(2.60) $Si+Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3$	1 : 1	2460	5,87	84,7	88,7
(2.61) $2Si+Ti+1,4C+0,3C_2F_4+1,2NaN_3$	1 : 2	2170	5,78	51,2	69,5
(2.62) $4Si+Ti+2,8C+0,6C_2F_4+2,4NaN_3$	1 : 4	2100	4,91	59,9	78,3
Прессованные шихты					
(2.58) $Si+4Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3+1,1N_2$	4 : 1	2730	5,75	30,9	29,5
(2.59) $Si+2Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3+0,1N_2$	2 : 1	2470	5,74	23,5	32,6
(2.60) $Si+Ti+0,7C+0,15C_2F_4+0,6NaN_3$	1 : 1	2430	5,67	12,7	35,6
(2.61) $2Si+Ti+1,4C+0,3C_2F_4+1,2NaN_3$	1 : 2	2150	5,54	12,8	50,2
(2.62) $4Si+Ti+2,8C+0,6C_2F_4+2,4NaN_3$	1 : 4	2080	5,51	58,6	77,5

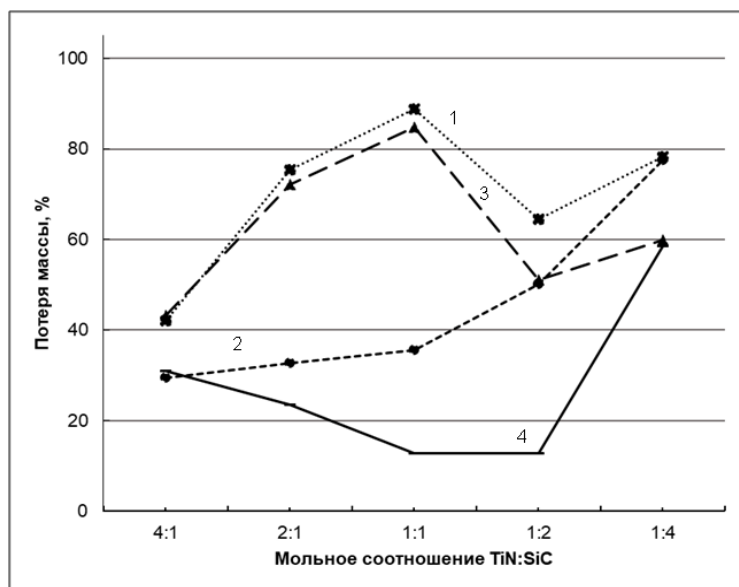


Рисунок 4.41 – Потери массы при горении насыпных шихт с *карбидизирующей смесью (С)* для получения композиций TiN-SiC при различных мольных соотношениях TiN:SiC:
 1 – потеря массы насыпной шихты, Δm_0 , % ; 2 – потеря массы прессованной шихты, Δm_0 , %;
 3 – потеря массы целевого продукта насыпной шихты, Δm_t , %;
 4 – потеря массы целевого продукта прессованной шихты, Δm_t , %

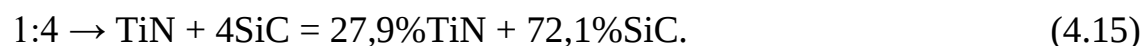
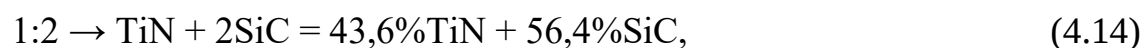
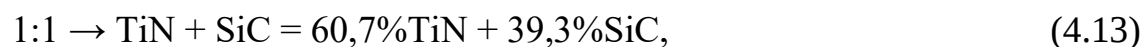
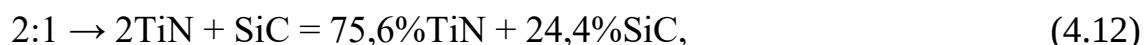
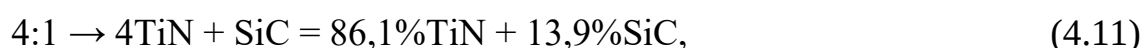
Из сравнения результатов таблиц 4.18-4.20 и 4.2-4.4 видно существенное различие этих результатов по применению карбидизирующих смесей (А), (В), (С) для синтеза композиций TiN-SiC и Si₃N₄-SiC. Если большая часть шихт со смесью (А) и две шихты (насыпная и прессованная) со смесью (В) соотношения Si₃N₄:SiC=4:1 для синтеза композиций Si₃N₄-SiC не горели, то в случае синтеза композиций TiN-SiC все шихты со всеми смесями (А), (В), (С) для всех соотношений TiN-SiC сгорели. Такое различие объясняется тем, что шихты для синтеза композиций Si₃N₄-SiC содержали большое количество малоактивного порошка кремния (от 4 до 13 молей), в то время как шихты для синтеза композиций TiN-SiC содержат всего от 1 до 4 молей порошка Si и от 1 до 4 молей более высокоактивного порошка Ti. Как уже отмечалось в п. 3.2, реакция азотирования титана ($2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$) протекает с большим тепловыделением и имеет адиабатическую температуру $T_{\text{ад}} = 3322$ К, а реакция азотирования кремния ($3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$) протекает со значительно меньшим тепловыделением и имеет $T_{\text{ад}} = 2430$ К. Кроме того, температура диссоциации TiN при плавлении 3220 К значительно превышает температуру диссоциации Si₃N₄ (1900 °С и выше). Из-за больших температур при синтезе

твердого TiN и отсутствия затрат тепла на его плавление, так как адиабатические температуры (таблицы 3.12-3.14) и экспериментальные температуры горения (таблицы 4.18-4.20) меньше температуры его плавления 3322 К, шихты для синтеза композиций TiN-SiC легче зажигаются и горят, чем шихты для синтеза композиций Si₃N₄-SiC. В то же время из сравнения результатов пп. 3.1 и 3.3 следует, что адиабатические температуры для реакций синтеза композиций TiN-SiC и Si₃N₄-SiC близки для соответствующих соотношений нитридной и карбидной фаз этих композиций, но экспериментальные температуры горения при синтезе этих композиций (таблицы 4.18-4.20 и 4.2-4.4) близки между собой только при большом соотношении нитридной и карбидной фаз (4:1) этих композиций, и значительно отличаются при остальных соотношениях (2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) тем, что при синтезе композиций TiN-SiC эти температуры меньше на 200-400 К. В целом, при синтезе обеих композиций температуры горения и максимальные давления газа в реакторе снижаются при увеличении доли SiC в них так же, как и адиабатические температуры.

Из рисунков 4.39-4.41 видно, что при синтезе композиций TiN-SiC потери масс целевого продукта и шихты в случае насыпных шихт значительно (в среднем в 2 раза) превышают потери этих масс при горении прессованных шихт. При этом потери масс прессованных шихт убывают по мере уменьшения доли нитридной фазы TiN при переходе от соотношения фаз TiN:SiC=4:1 к 1:1, а затем резко возрастают при увеличении доли карбидной фазы SiC при переходе к соотношениям фаз 1:2 и особенно 1:4. Такое резкое возрастание потерь масс соответствует увеличению количества активных газообразующих добавок ПТФЭ и азиды натрия в шихтах: в два раза при переходе к соотношению фаз 1:2 и еще в два раза при переходе к соотношению 1:4.

4.4.2 Исследование состава и структуры продуктов горения шихт для синтеза композиций TiN-SiC

Исследование состава и структуры твердых продуктов горения шихт стехиометрических уравнений (2.13)-(2.17) и (2.48)-(2.62) для синтеза композиций TiN-SiC проводили после операции промывки твердых продуктов горения в дистиллированной воде, то есть после удаления водорастворимого побочного продукта – фторида натрия. В указанных стехиометрических уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, а в эксперименте он определялся в массовых процентах. При переходе от мольных соотношений нитрида кремния с карбидом кремния к массовым процентам получают следующие соотношения для теоретического состава пяти целевых композиций TiN-SiC (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций (2.13)-(2.17) и (2.48)-(2.62):

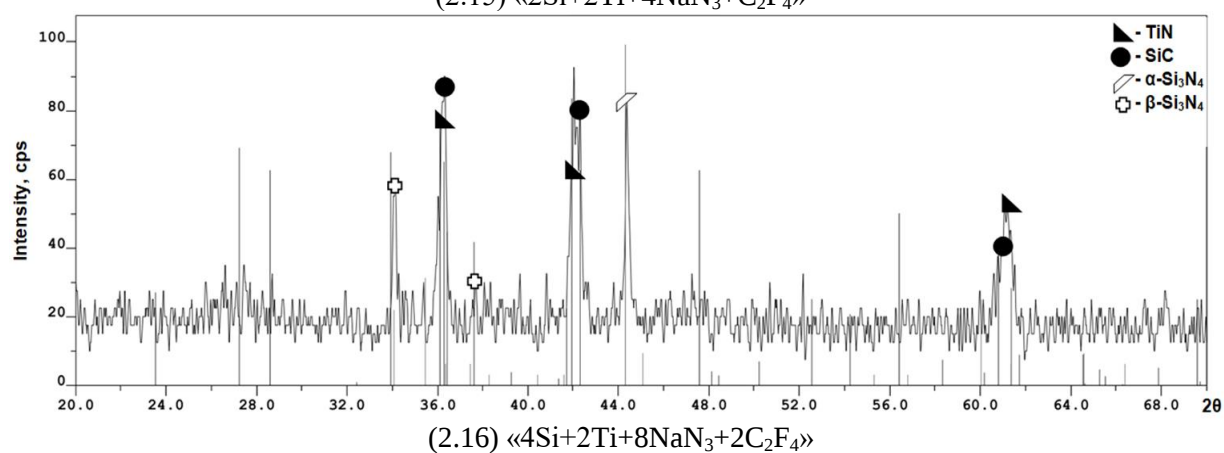
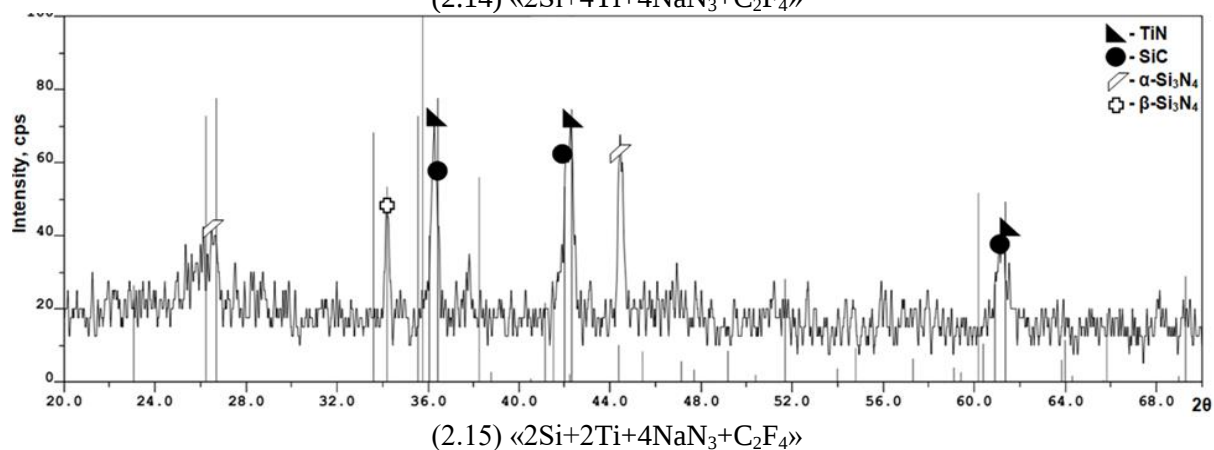
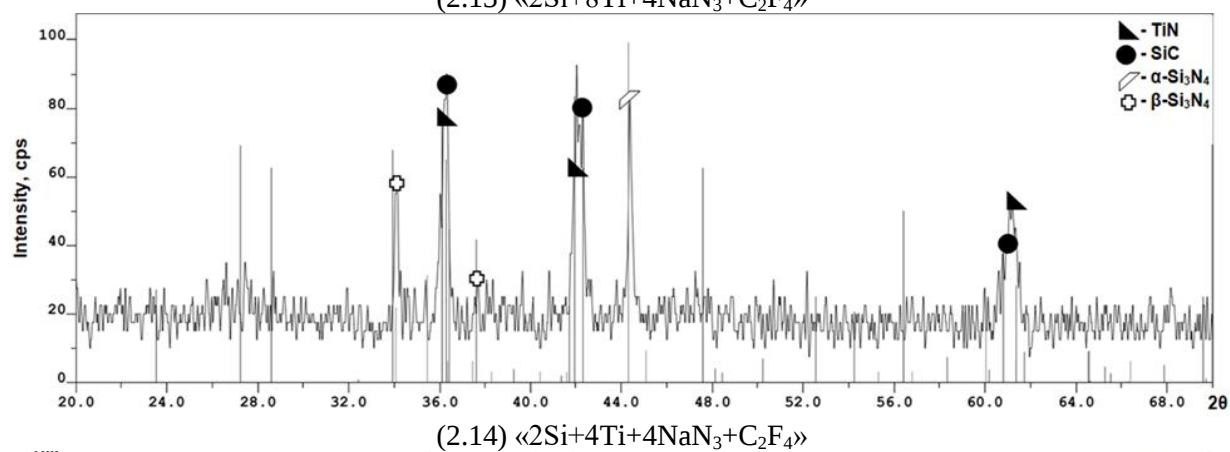
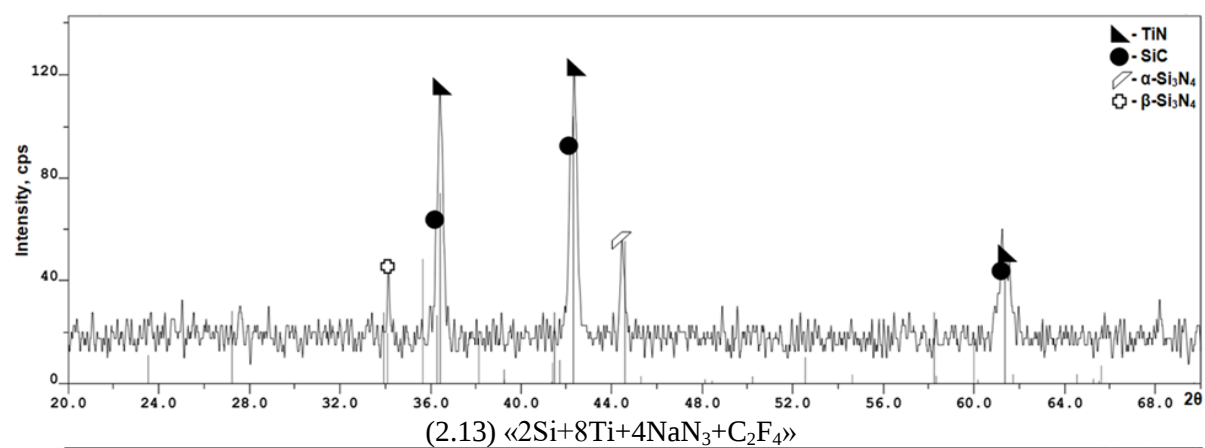


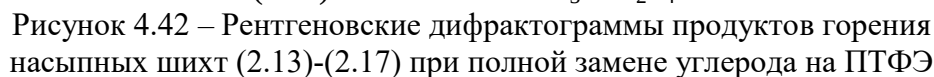
4.4.2.1 Полная замена углерода на ПТФЭ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) промытых твердых продуктов горения насыпных шихт «Si-Ti-Na₃F₄» уравнений (2.13)-(2.17) с полным замещением углерода на ПТФЭ представлены в таблице 4.21 и на рисунке 4.42.

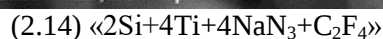
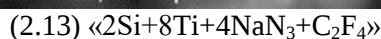
Таблица 4.21 – Фазовые составы промытых продуктов горения насыпных шихт уравнений (2.13)-(2.17) при полной замене углерода на ПТФЭ для получения композиций TiN-SiC

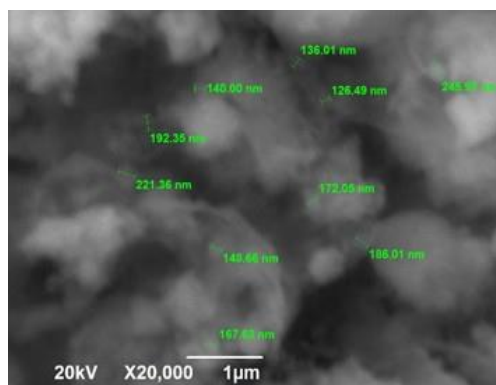
Уравнение реакции	TiN : SiC (моль)	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %					
		Теория		Эксперимент			
		TiN	SiC	TiN	SiC	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄
(2.13)	4:1	86,1	13,9	75,4	11,9	6,6	6,1
(2.14)	2:1	75,6	24,4	50,5	15,8	15,5	8,2
(2.15)	1:1	60,7	39,3	50,0	26,0	12,0	12,0
(2.16)	1:2	43,6	56,4	40,0	43,0	6,0	11,0
(2.17)	1:4	27,9	72,1	23,6	53,5	12,9	10,0



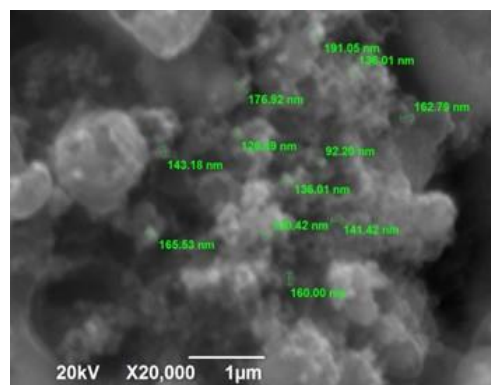


Микроструктура синтезированных композиций представлена на рисунке 4.43.

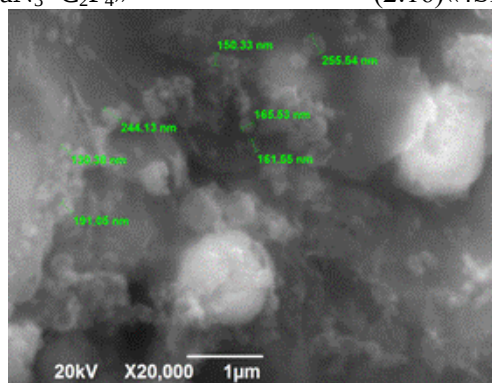




(2.15) $\langle 2\text{Si}+2\text{Ti}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.16) $\langle 4\text{Si}+2\text{Ti}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$



(2.17) $\langle 8\text{Si}+2\text{Ti}+16\text{NaN}_3+4\text{C}_2\text{F}_4 \rangle$

Рисунок 4.43 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.13)-(2.17) при полной замене углерода на ПТФЭ

Из рисунка 4.43 видно, что продукты горения шихт уравнений (2.13) и (2.14) с максимальными температурами горения и наибольшим количеством целевой фазы TiN представляют собой наиболее крупные округлые частицы с максимальным размером до 1 мкм. При переходе к шихтам уравнений (2.15)-(2.17) с меньшими температурами горения и малым содержанием целевых фаз в продуктах горения наряду с крупными частицами появляется все больше мелких частиц с размером от 100 до 250 нм, которые образуют агломераты этих мелких частиц.

4.4.2.2 Частичная замена углерода на ПТФЭ

Рассмотрим теперь результаты исследования состава и микроструктуры продуктов горения системы (шихт) $\langle \text{Si-Ti-NaN}_3\text{-C-C}_2\text{F}_4 \rangle$ уравнений (2.48)-(2.62) с *частичной заменой углерода на ПТФЭ при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С)*, предназначенных для синтеза композиций TiN-SiC. В таблице 4.22 представлены обобщенные результаты рентгеноспектрального определения фазовых составов промытых твердых

продуктов горения насыпных и прессованных шихт уравнений (2.48)-(2.62) при использовании карбидизирующих смесей (А), (В) и (С), а также потери масс целевых продуктов и шихт, которые здесь включены для сравнительного анализа далее различных вариантов шихт не только по фазовому составу целевых продуктов, но и по потери масс целевых продуктов и шихт.

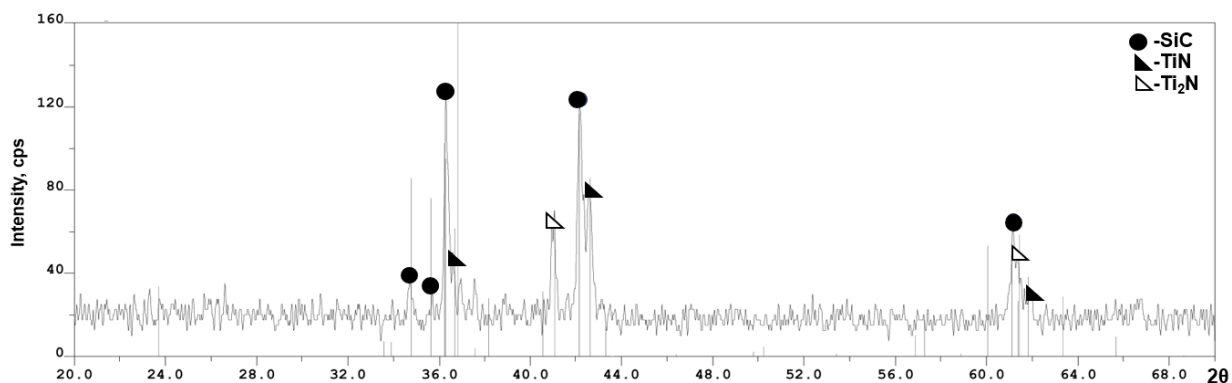
Таблица 4.22 – Фазовые составы промытых твердых продуктов горения для насыпных и прессованных шихт уравнений (2.48)-(2.62) для получения композиций TiN-SiC, и потери их масс

Уравнение реакции	TiN : SiC (моль)	$\Delta m_{т}$, %	Δm_0 , %	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %							
				Теория		Эксперимент					
				TiN	SiC	TiN	SiC	α - Si ₃ N ₄	β - Si ₃ N ₄	Si	Другое
Насыпные шихты											
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C + 0,05C ₂ F ₄ »											
(2.48)	4 : 1	77,8	73,5	86,1	13,9	71,3	13,0	–	–	–	15,7 Ti ₂ N
(2.49)	2 : 1	79,1	77,1	75,6	24,4	74,1	23,3	–	–	0,4	2,2 Ti
(2.50)	1 : 1	62,6	63,5	60,7	39,3	59,4	37,3	–	–	3,3	–
(2.51)	1 : 2	81,5	83,5	43,6	56,4	28,0	55,0	10,0	6,0	1,0	–
(2.52)	1 : 4	73,0	78,1	27,9	72,1	29,0	51,0	13,0	5,0	2,0	–
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C + 0,1C ₂ F ₄ »											
(2.53)	4 : 1	60,4	57,0	86,1	13,9	86,5	13,5	–	–	–	–
(2.54)	2 : 1	56,9	57,6	75,6	24,4	75,0	22,0	–	–	3,0	–
(2.55)	1 : 1	78,5	81,9	60,7	39,3	59,5	33,3	–	6,3	0,9	–
(2.56)	1 : 2	80,0	85,4	43,6	56,4	38,9	53,3	2,3	5,0	0,5	–
(2.57)	1 : 4	80,9	87,6	27,9	72,1	17,0	72,0	4,8	6,0	0,2	–
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C + 0,15C ₂ F ₄ »											
(2.58)	4 : 1	43,2	42,0	86,1	13,9	81,7	15,2	3,1	–	–	–
(2.59)	2 : 1	72,1	69,5	75,6	24,4	75,8	22,1	2,1	–	–	–
(2.60)	1 : 1	84,7	88,7	60,7	39,3	57,3	34,0	5,0	3,3	0,4	–
(2.61)	1 : 2	51,2	69,5	43,6	56,4	37,2	55,7	4,0	3,1	–	–
(2.62)	1 : 4	59,9	78,2	27,9	72,1	25,0	69,0	4,0	2,0	–	–
Прессованные шихты											
Карбидизирующая смесь (А) «0,9C + 0,05C ₂ F ₄ »											
(2.48)	4 : 1	47,4	38,3	86,1	13,9	88,7	11,3	–	–	–	–
(2.49)	2 : 1	41,5	36,3	75,6	24,4	72,3	17,3	10,1	–	0,3	–
(2.50)	1 : 1	14,6	17,7	60,7	39,3	60,4	30,0	9,6	–	–	–
(2.51)	1 : 2	31,2	39,2	43,6	56,4	23,0	65,0	10,0	2,0	–	–
(2.52)	1 : 4	47,2	58,6	27,9	72,1	25,0	61,5	11,0	2,5	–	–
Карбидизирующая смесь (В) «0,8C + 0,1C ₂ F ₄ »											
(2.53)	4 : 1	53,6	49,7	86,1	13,9	84,5	15,5	–	–	–	–
(2.54)	2 : 1	45,6	48,1	75,6	24,4	72,7	27,0	–	–	0,3	–
(2.55)	1 : 1	20,2	32,9	60,7	39,3	60,4	33,1	6,0	–	0,5	–
(2.56)	1 : 2	30,4	49,3	43,6	56,4	40,0	53,0	4,0	3,0	–	–
(2.57)	1 : 4	60,3	74,2	27,9	72,1	21,9	67,6	6,5	4,0	–	–

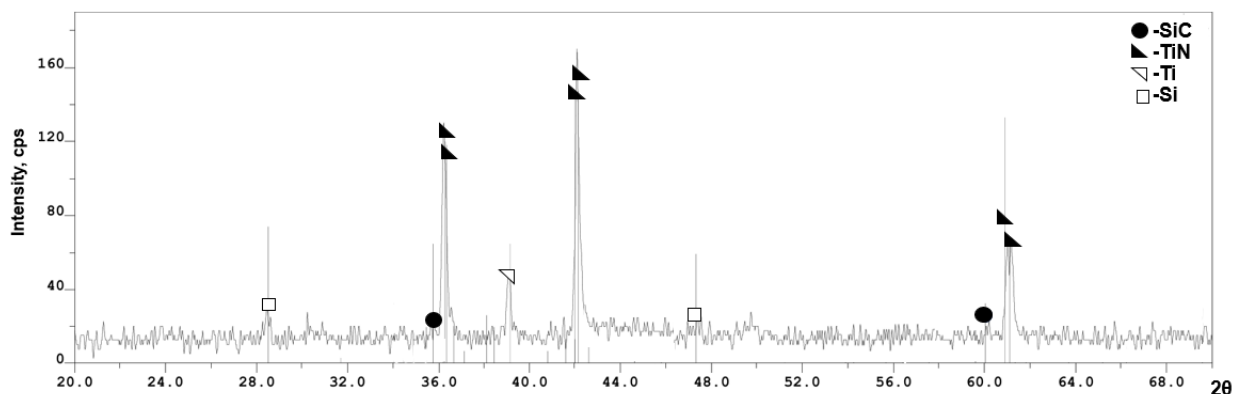
Карбидизирующая смесь (С) «0,7C + 0,15C₂F₄»											
(2.58)	4 : 1	30,9	29,5	86,1	13,9	83,0	14,0	3,0	—	—	—
(2.59)	2 : 1	23,5	32,6	75,6	24,4	73,4	22,5	4,3	—	—	—
(2.60)	1 : 1	12,7	35,5	60,7	39,3	56,7	34,0	7,3	—	0,2	—
(2.61)	1 : 2	12,8	45,5	43,6	56,4	39,8	55,5	5,3	—	—	—
(2.62)	1 : 4	58,6	77,5	27,9	72,1	26,2	69,9	3,6	—	—	—

4.4.2.2.1 Применение карбидизирующей смеси (А) «0,9C+0,05C₂F₄»

Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (А) дополним соответствующие результаты таблицы 4.22 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представленными на рисунках 4.44 и 4.45.



(2.48) «Si+4Ti+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+1,7N₂»



(2.49) «Si+2Ti+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+1,7N₂»

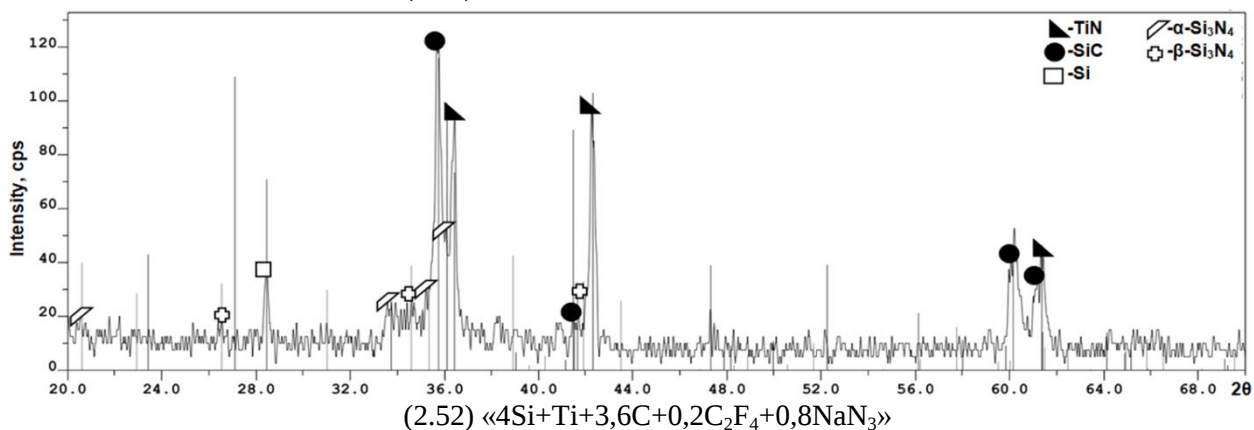
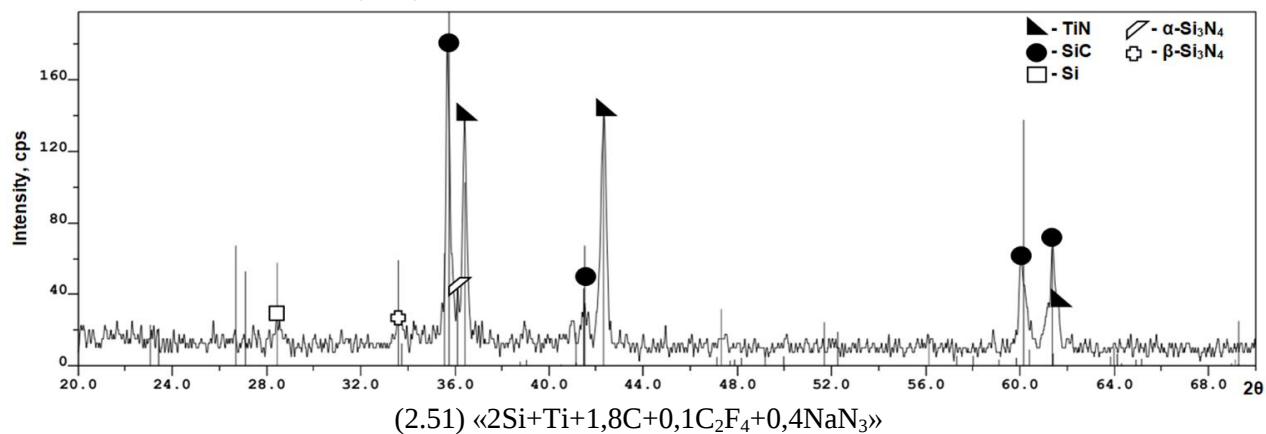
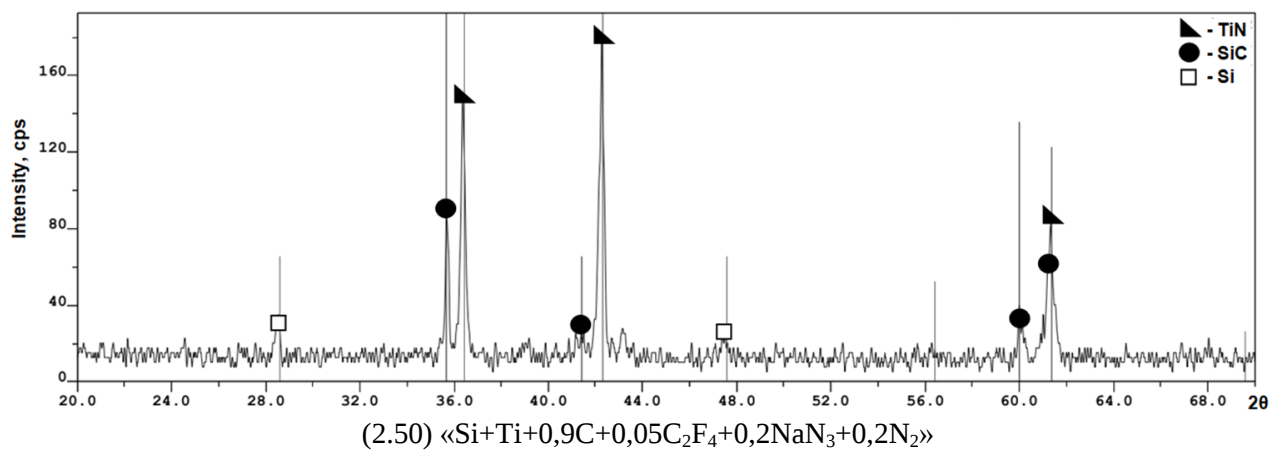
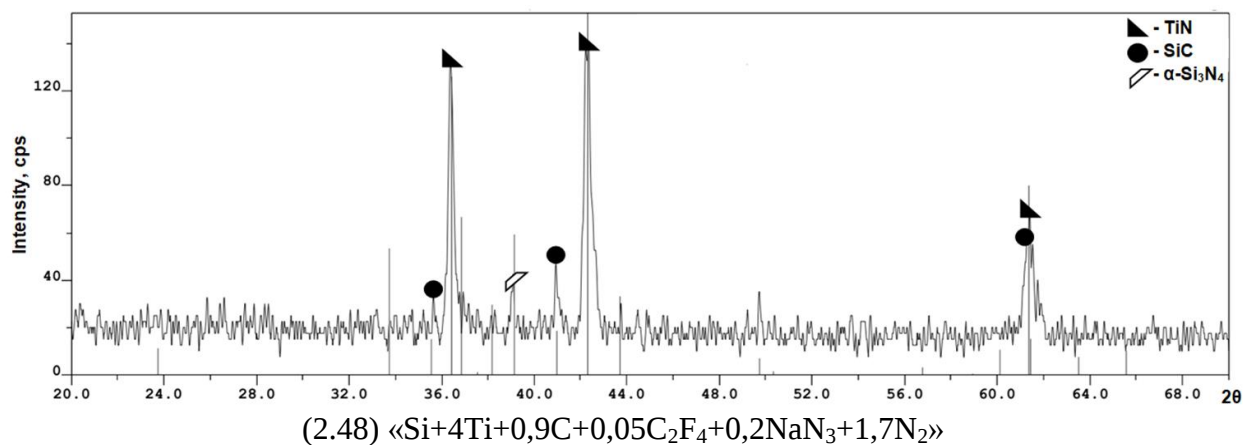


Рисунок 4.44 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (2.48)-(2.52) с карбидизирующей смесью (А)



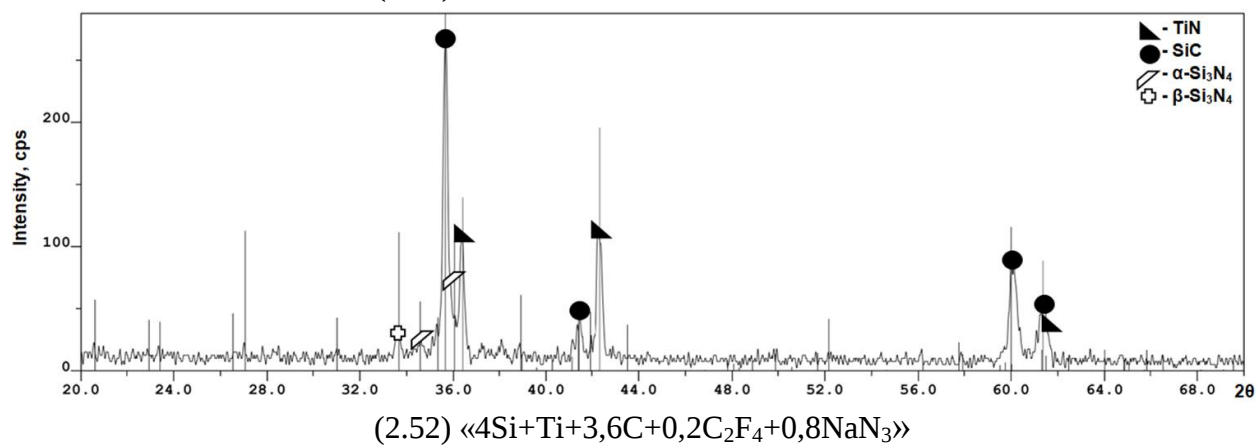
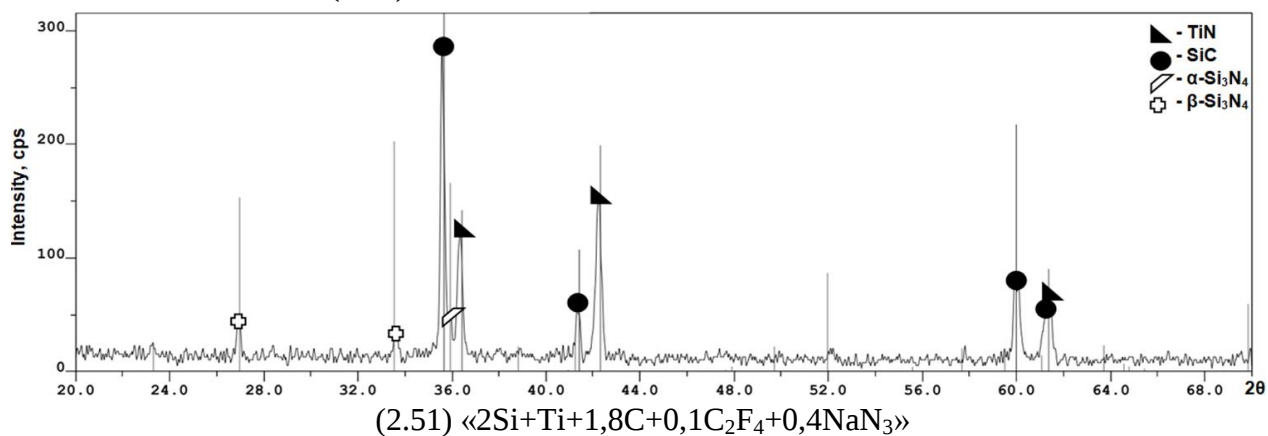
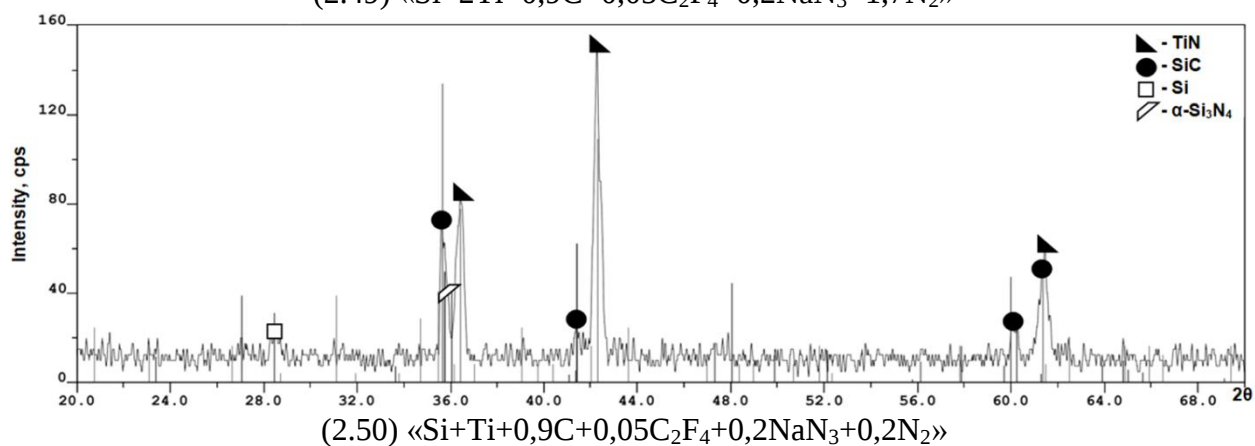
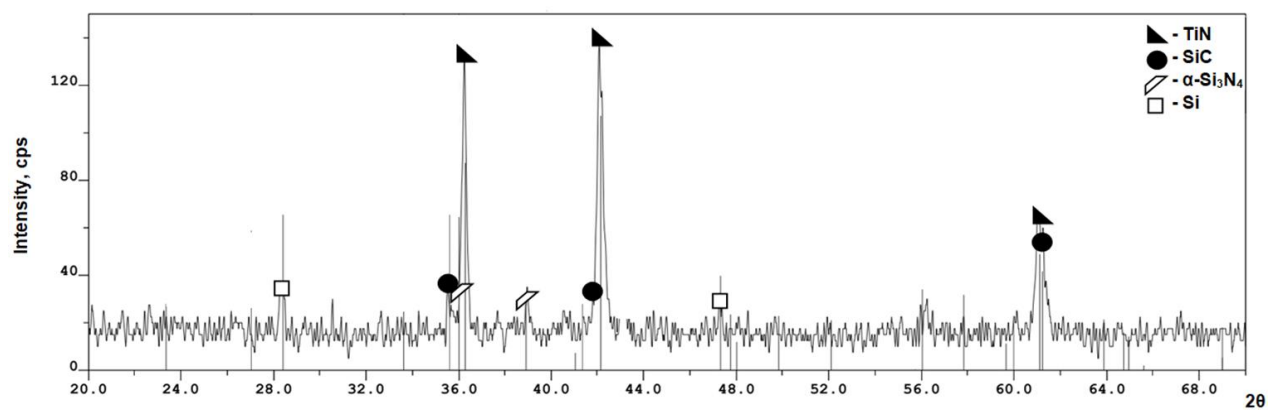


Рисунок 4.45 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (2.48)-(2.52) с карбидизирующей смесью (А)

Из таблицы 4.22 и рисунка 4.44 для насыпных шихт с карбидизирующей смесью (А) видно, что продукт горения шихты уравнения (2.48) содержит фазу SiC в количестве 13,9 %, близком к теоретическому количеству 13,0 %, но нитридная часть содержит 71,3 % целевой фазы TiN и 15,7 % побочной фазы Ti₂N вместо теоретического количества 86,1 % целевой фазы TiN. При переходе к шихте уравнения (2.49) в продукте ее горения побочная фаза Ti₂N исчезает, экспериментальные количества целевых фаз TiN и SiC (74,1 и 23,3 %) становятся близкими к теоретическим количествам 75,6 и 24,45 % соответственно при небольших примесях 0,45 % Si и 2,2 % Ti. Так же близкими к теоретическим являются в продукте горения шихты уравнения (2.50) целевые фазы TiN и SiC при 3,4 % примеси Si. Но в продуктах горения шихт уравнений (2.51) и (2.52) содержание побочных фаз и примесей значительно возрастает: до 10,0 и 13,0 % фазы α-Si₃N₄, до 6,0 и 5,0 % фазы β-Si₃N₄, до 1,0 и 2,0 % свободного кремния Si. Аналогичная картина содержания в среднем 10 % побочной фазы α-Si₃N₄ наблюдается в продуктах горения прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) уравнений (2.49)-(2.52), и только в продукте горения прессованной шихты уравнения (2.48) нет примесей побочных фаз, содержатся только целевые фазы TiN и SiC с отличием на 2,6 % от теоретического содержания.

Описанные различия в содержании фаз наглядно показаны на рисунке 4.46 на примере сравнения теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) от мольного соотношения TiN:SiC.

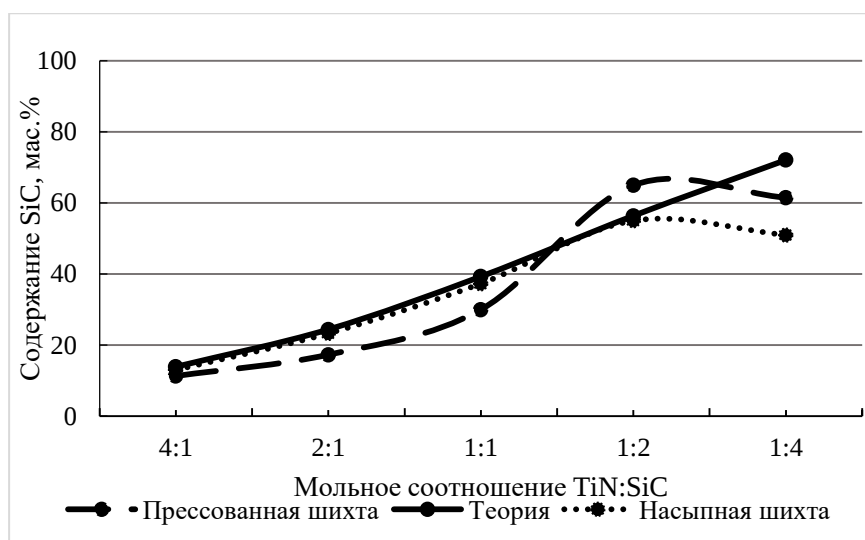
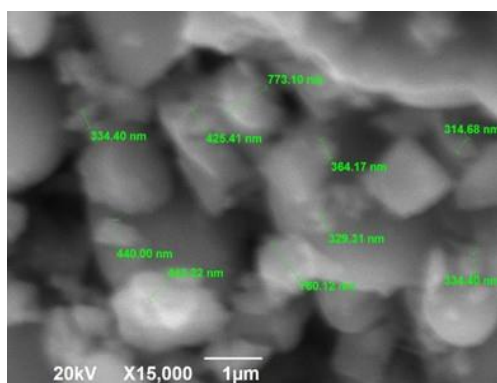


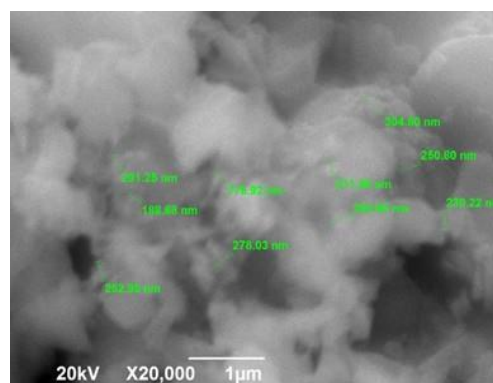
Рисунок 4.46 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А) от мольного соотношения TiN:SiC

Из этого рисунка и таблицы 4.22 видно, что ближе всего к теоретическим результатам по содержанию фазы SiC находятся продукты сжигания насыпных шихт уравнений (2.48)-(2.51) для синтеза композиций TiN-SiC с мольными соотношениями 4:1, 2:1, 1:1 и 1:2. Эти шихты обладают наибольшим содержанием порошка титана по отношению к порошку кремния. И только при переходе к использованию шихты уравнения (2.52) с наименьшим содержанием порошка титана по отношению к порошку кремния, то есть шихты с наибольшими содержаниями порошка кремния, а также ПТФЭ и азиды натрия, экспериментальный результат по содержанию фазы SiC в продукте горения (51,0 %) заметно меньше теоретического (72,1 %).

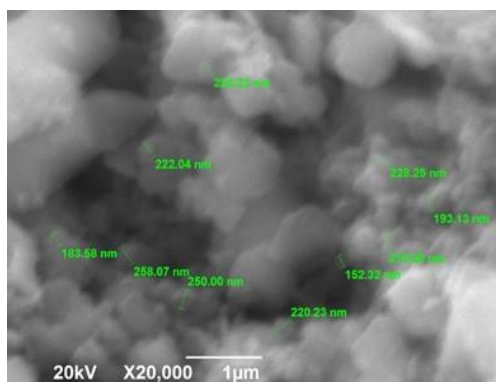
Микроструктура синтезированных композиций насыпных шихт с карбидизирующей смесью (А) представлена на рисунке 4.47.



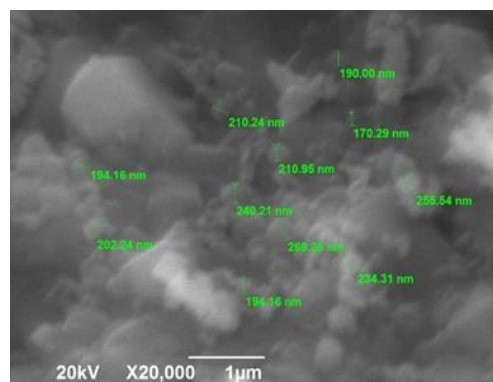
(2.48) «Si+4Ti+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+1,7N₂»



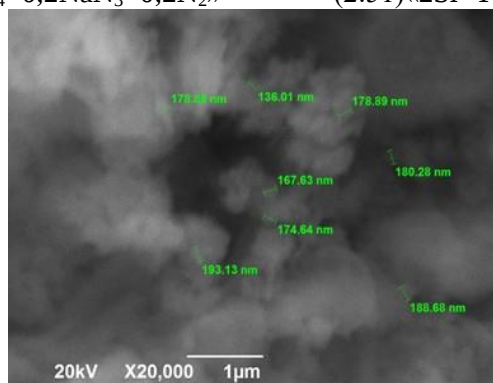
(2.49) «Si+2Ti+0,9C+0,05C₂F₄+0,2NaN₃+0,7N₂»



(2.50) $\text{«Si+Ti+0,9C+0,05C}_2\text{F}_4\text{+0,2NaN}_3\text{+0,2N}_2\text{»}$



(2.51) $\text{«2Si+Ti+1,8C+0,1C}_2\text{F}_4\text{+0,4NaN}_3\text{»}$

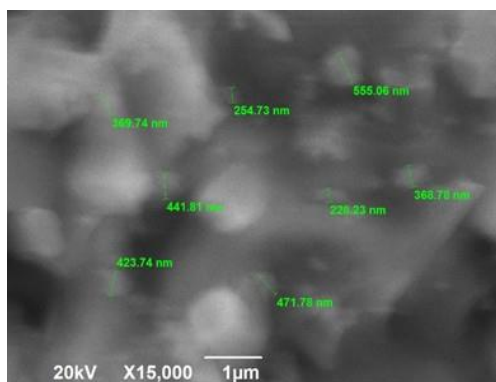


(2.52) $\text{«4Si+Ti+3,6C+0,2C}_2\text{F}_4\text{+0,8NaN}_3\text{»}$

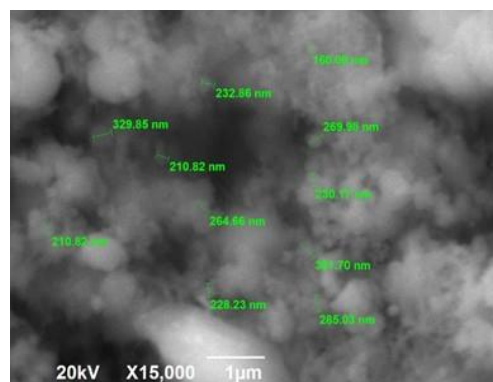
Рисунок 4.47 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.48)-(2.52) с карбидизирующей смесью (А)

Из рисунка 4.47 видно, что продукты горения всех насыпных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером от 100 нм до 1 мкм. Продукты горения уравнения (2.48) для соотношения $\text{TiN:SiC} = 4:1$ содержат наиболее крупные равноосные частицы размером от 300 нм до 1000 нм. Продукты горения шихты уравнения (2.49) для соотношения $\text{TiN:SiC} = 2:1$ представляют собой смесь таких крупных равноосных частиц с агломератами из более мелких частиц размером от 150 нм до 300 нм. Продукты горения шихт уравнений (2.50)-(2.52) для соотношений TiN:SiC от 1:1 до 4:1 представляют собой также смеси таких крупных равноосных частиц с агломератами из все более мелких частиц с максимальным размером от 250 до 180 нм.

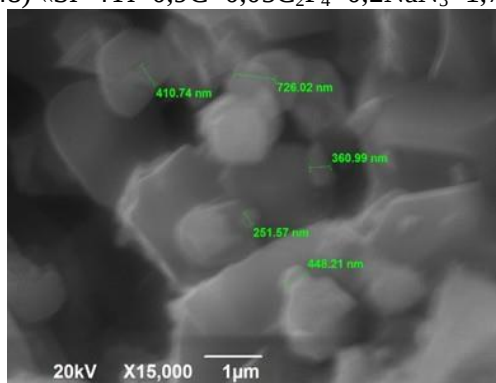
Микроструктура синтезированных композиций прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представлена на рисунке 4.48.



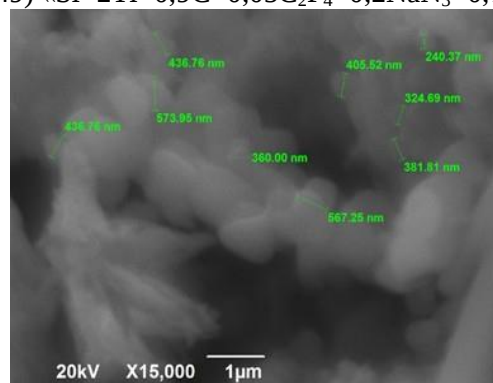
(2.48) $\langle \text{Si} + 4\text{Ti} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3 + 1,7\text{N}_2 \rangle$



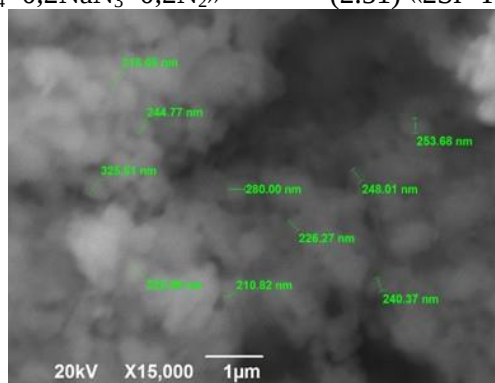
(2.49) $\langle \text{Si} + 2\text{Ti} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3 + 0,7\text{N}_2 \rangle$



(2.50) $\langle \text{Si} + \text{Ti} + 0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4 + 0,2\text{NaN}_3 + 0,2\text{N}_2 \rangle$



(2.51) $\langle 2\text{Si} + \text{Ti} + 1,8\text{C} + 0,1\text{C}_2\text{F}_4 + 0,4\text{NaN}_3 \rangle$



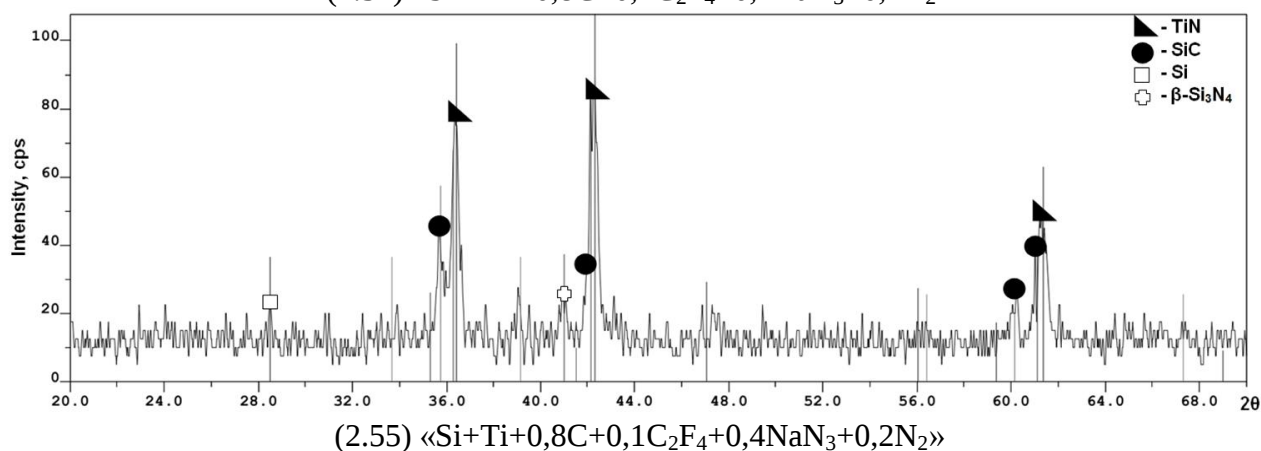
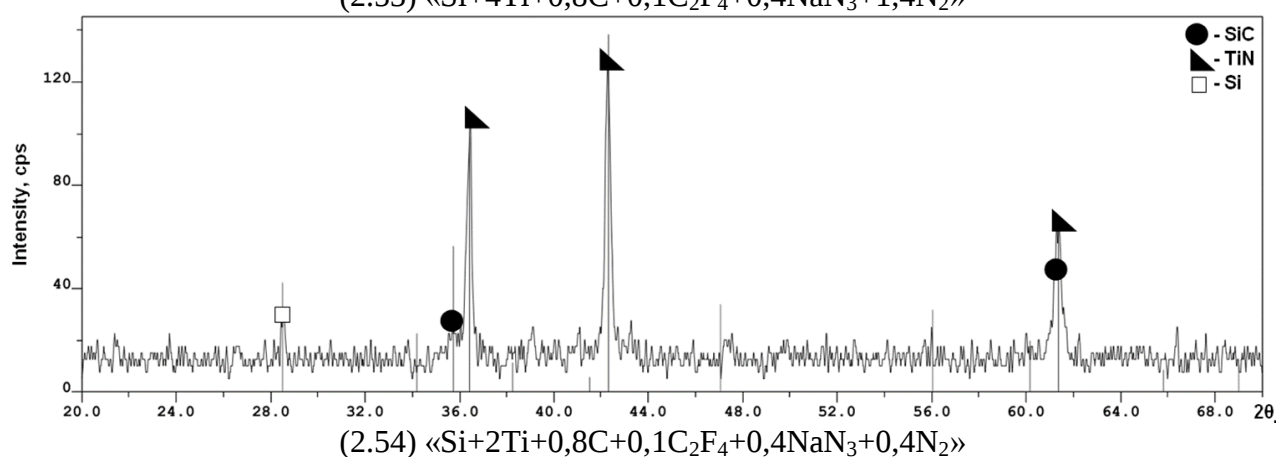
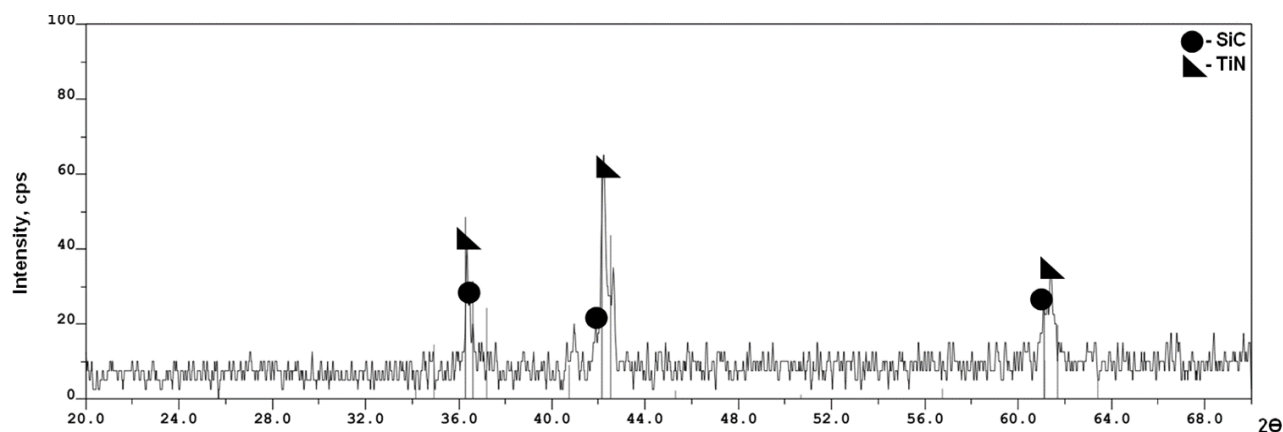
(2.52) $\langle 4\text{Si} + \text{Ti} + 3,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{NaN}_3 \rangle$

Рисунок 4.48 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (2.48)-(2.52) с карбидизирующей смесью (А)

Из рисунка 4.48 видно, что продукты горения всех прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси несколько более крупных высокодисперсных частиц с размером от 200 нм до 2 мкм, чем в случае насыпных шихт на рисунке 4.47. И только в продуктах горения прессованных шихт уравнений (2.49) и (2.52) наблюдаются агломераты более мелких равноосных частиц размером от 150 нм до 350 нм.

4.4.2.2.2 Применение карбидизирующей смеси (В) «0,8C+0,1C₂F₄»

Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (В) дополним соответствующие результаты таблицы 4.22 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (А), представленными на рисунках 4.49 и 4.50.



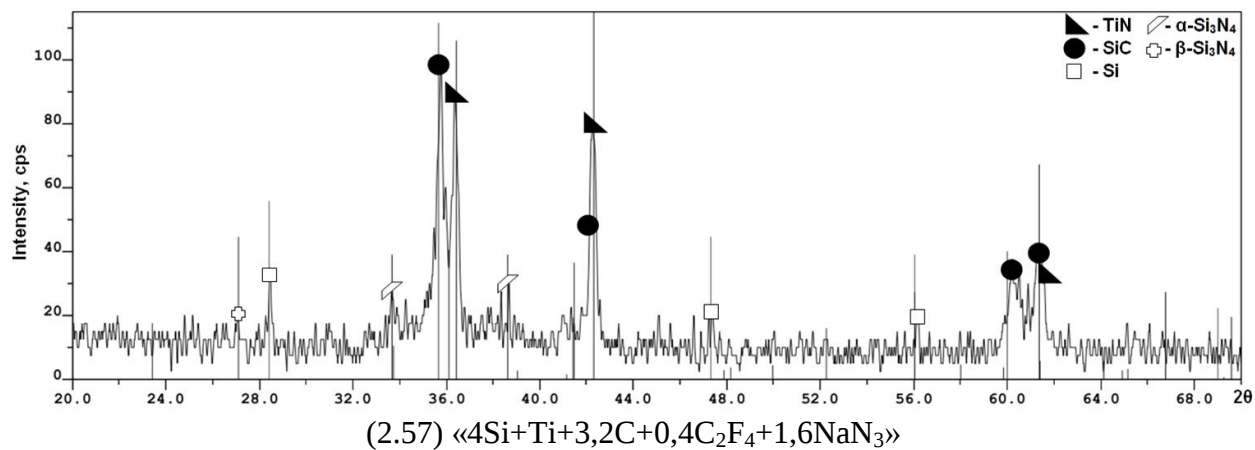
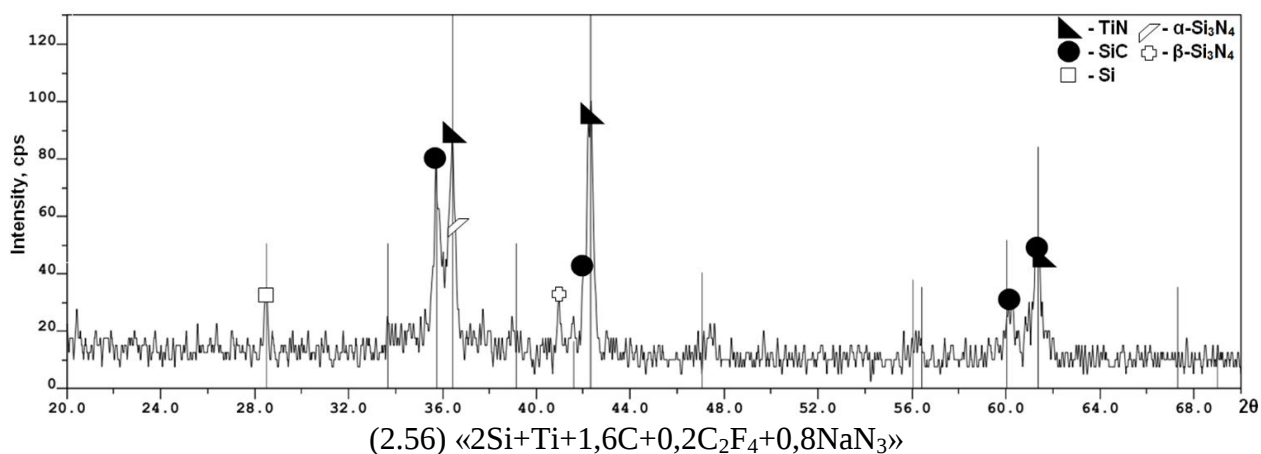
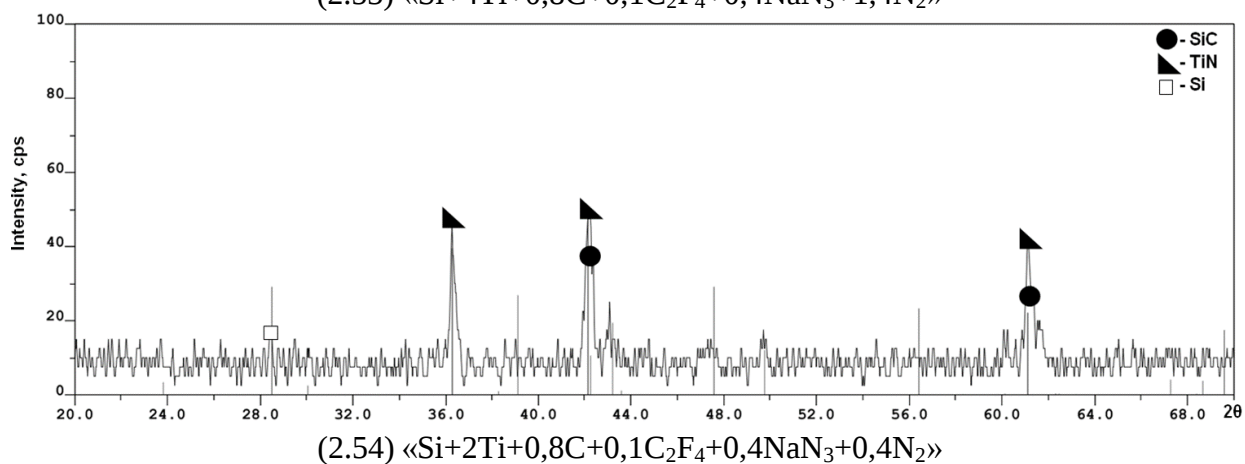
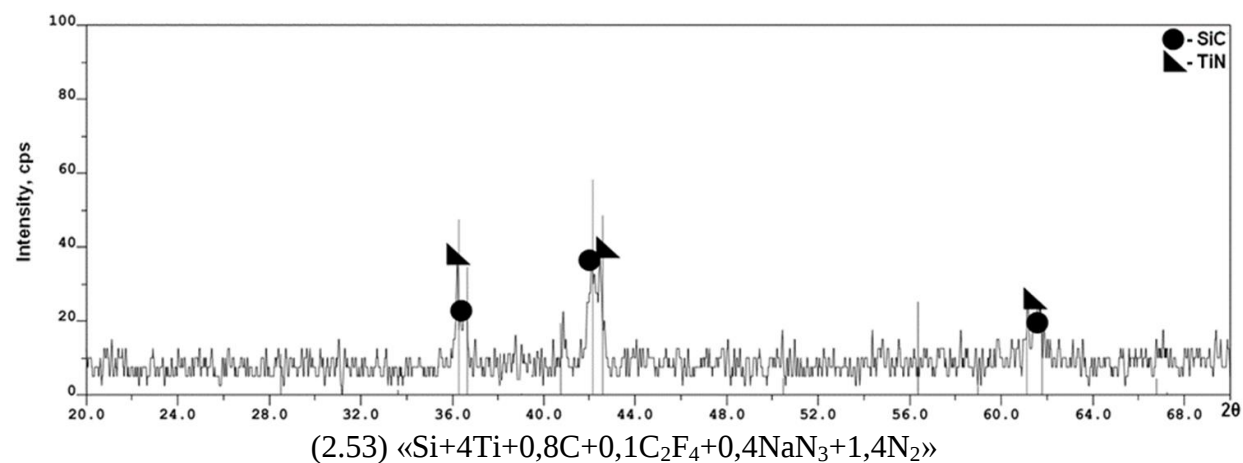
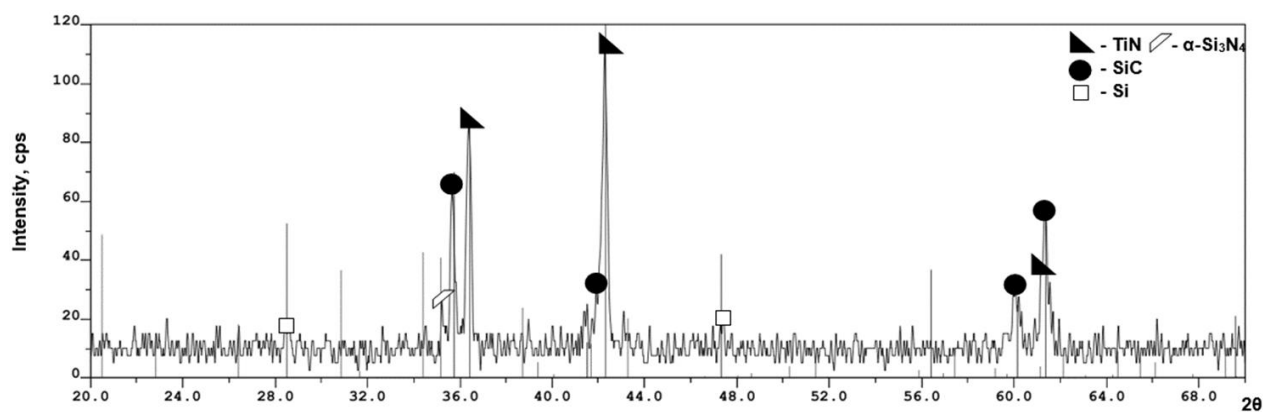
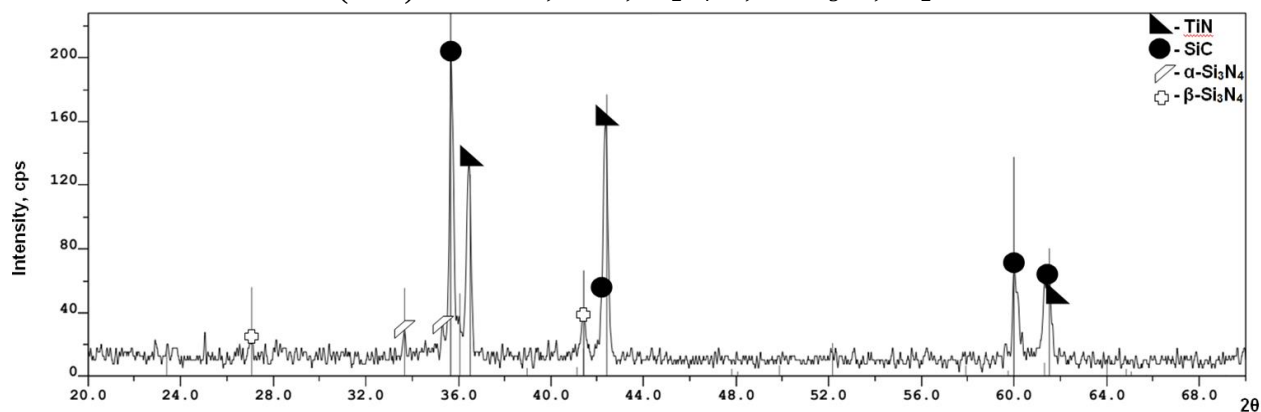


Рисунок 4.49 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (2.53)-(2.57) с карбидизирующей смесью (В)

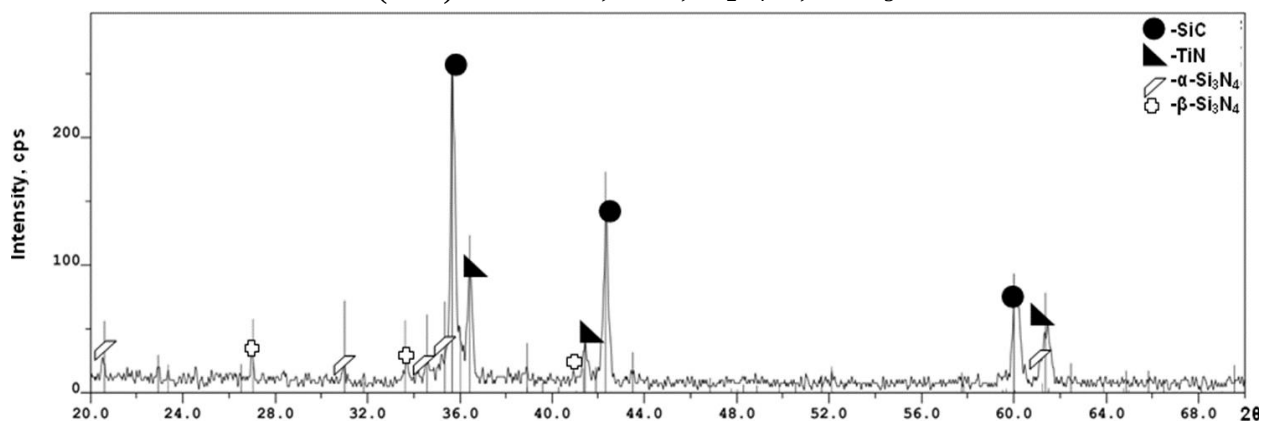




(2.55) $\langle \text{Si} + \text{Ti} + 0,8\text{C} + 0,1\text{C}_2\text{F}_4 + 0,4\text{NaN}_3 + 0,2\text{N}_2 \rangle$



(2.56) $\langle 2\text{Si} + \text{Ti} + 1,6\text{C} + 0,2\text{C}_2\text{F}_4 + 0,8\text{NaN}_3 \rangle$



(2.57) $\langle 4\text{Si} + \text{Ti} + 3,2\text{C} + 0,4\text{C}_2\text{F}_4 + 1,6\text{NaN}_3 \rangle$

Рисунок 4.50 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (2.53)-(2.57) с карбидизирующей смесью (B)

Из таблицы 4.22 и рисунков 4.49 и 4.50 видно, что в продуктах горения как насыпных, так и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (B) отсутствуют такие побочные фазы как Ti_2N и Ti , которые наблюдались при использовании карбидизирующей смеси (A). Содержание примеси свободного кремния аналогичное: от 0,2 до 3,0 % в продуктах горения насыпных шихт, и от 0,3 до 0,5 % – прессованных шихт. Содержание примесей побочных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ несколько меньшее – от 6,0 до 10,8 % суммарно.

На рисунке 4.51 представлена зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В) от мольного соотношения TiN:SiC.

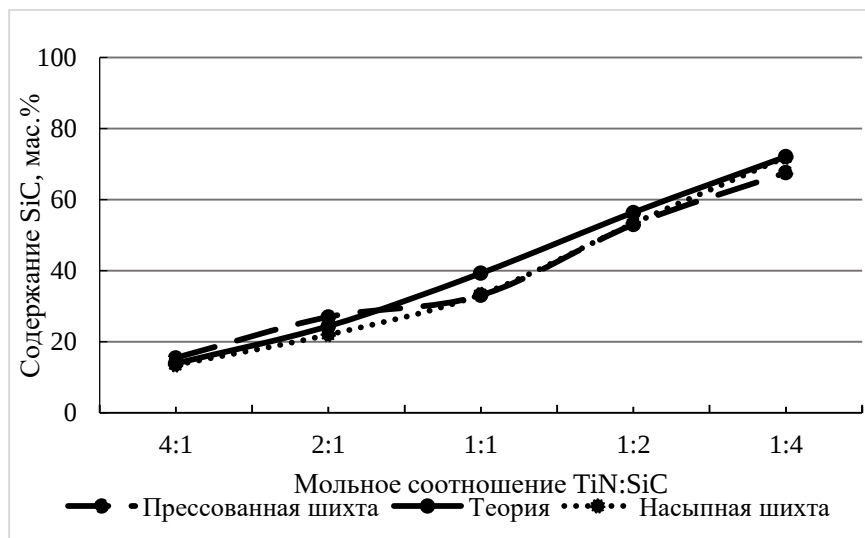
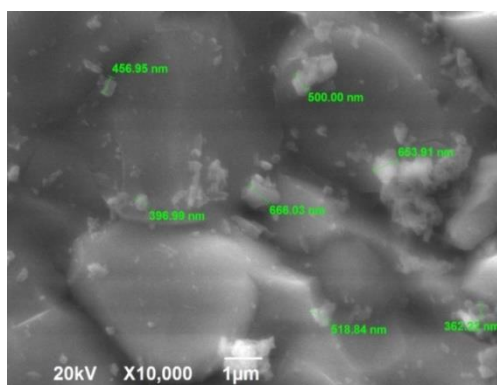


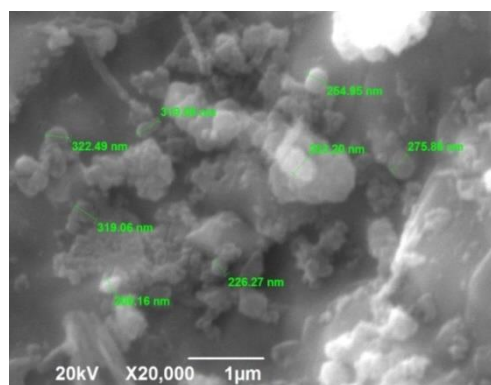
Рисунок 4.51 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В) от мольного соотношения TiN:SiC

Из таблицы 4.22 и сравнения результатов рисунков 4.46 и 4.51 видно, что фазовые составы продуктов горения шихт с карбидизирующей смесью (В) в целом заметно лучше соответствуют теоретическим значениям целевых фаз TiN и SiC согласно стехиометрическим уравнениям (2.53)-(2.57), чем продукты горения шихт с карбидизирующей смесью (А).

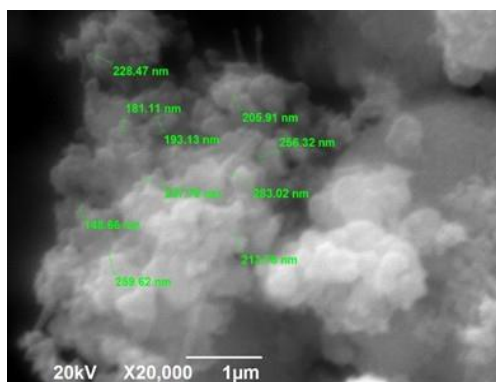
Микроструктура синтезированных композиций насыпных шихт с карбидизирующей смесью (В), представлена на рисунке 4.52.



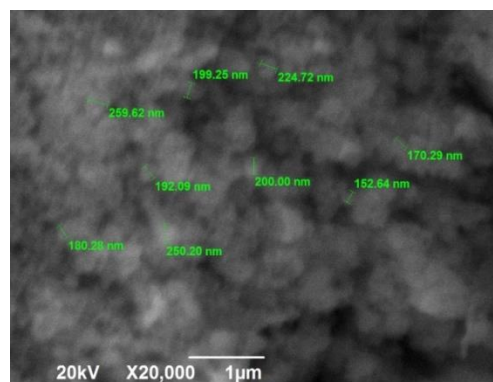
(2.53) «Si+4Ti+ 0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+1,4N₂»



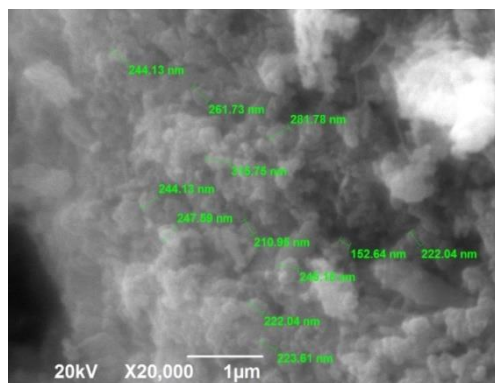
(2.54) «Si+2Ti+ 0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,4N₂»



(2.55) «Si+Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,2N₂»



(2.56) «2Si+Ti+1,6C+0,2C₂F₄+0,8NaN₃»

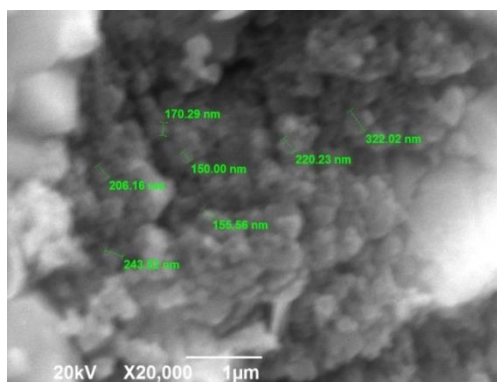


(2.57) «4Si+Ti+3,2C+0,4C₂F₄+1,6NaN₃»

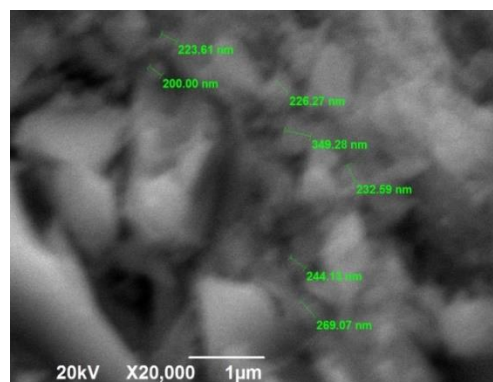
Рисунок 4.52 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.53)-(2.57) с карбидизирующей смесью (В)

Из рисунка 4.52 видно, что продукты горения шихты уравнения (2.53) для соотношения TiN:SiC = 4:1 представляют собой смесь наиболее крупных равноосных частиц размером до 5 мкм с высокодисперсными частицами размером от 100 нм до 600 нм. В продуктах горения шихты уравнения (2.4) для соотношения TiN:SiC=2:1 размер частиц уменьшается и увеличивается количество как отдельных мелких частиц размером до 320 нм, так и агломератов из них. Продукты горения шихт уравнений (2.55)-(2.57) состоят уже только из агломератов все более мелких частиц размером от 150 нм до 250 нм.

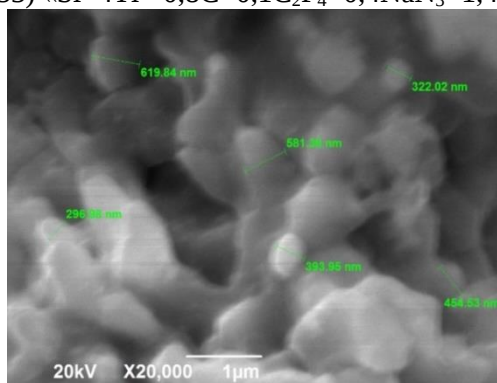
Микроструктура синтезированных композиций прессованных шихт с карбидизирующей смесью (В), представлена на рисунке 4.53.



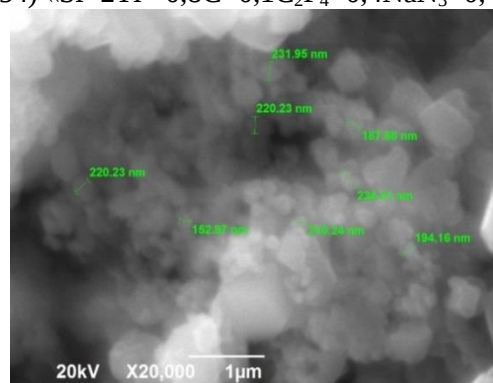
(2.53) «Si+4Ti+ 0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+1,4N₂»



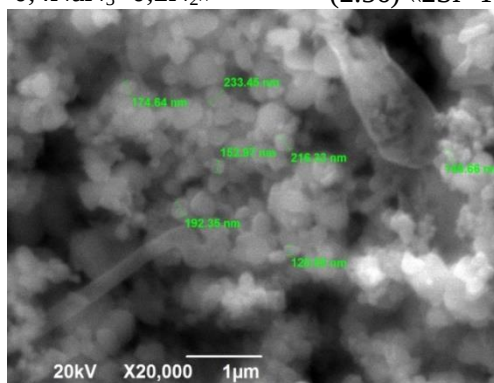
(2.54) «Si+2Ti+ 0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,4N₂»



(2.55) «Si+Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,2N₂»



(2.56) «2Si+Ti+1,6C+0,2C₂F₄+0,8NaN₃»



(2.57) «4Si+Ti+3,2C+0,4C₂F₄+1,6NaN₃»

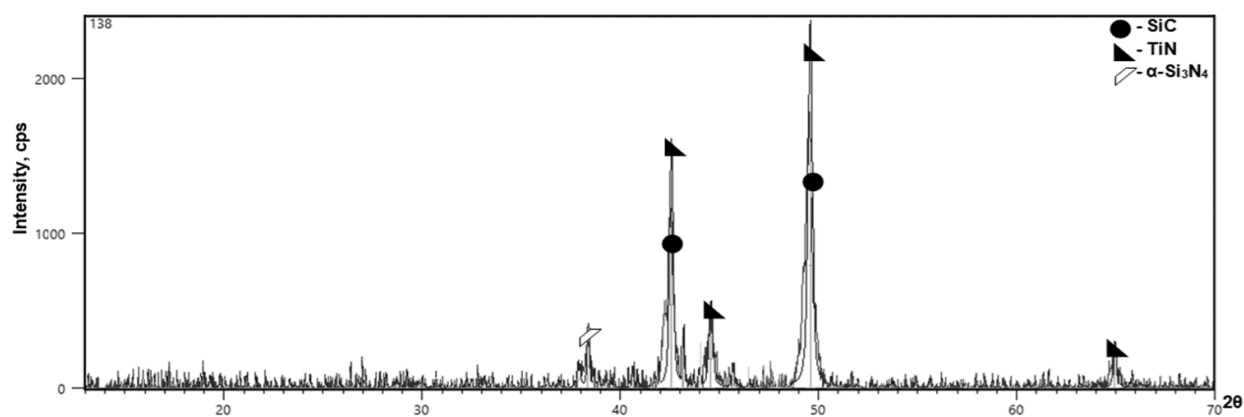
Рисунок 4.53 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (2.53)-(2.57) с карбидизирующей смесью (В)

Из рисунка 4.53 видно, что продукты горения прессованных шихт представляют собой агломераты как более мелких частиц размером от 150 нм до 300 нм (для уравнений (2.53), (2.56) и (2.57)), так и более крупных частиц размером до 1 мкм (для уравнений (2.54) и (2.55)).

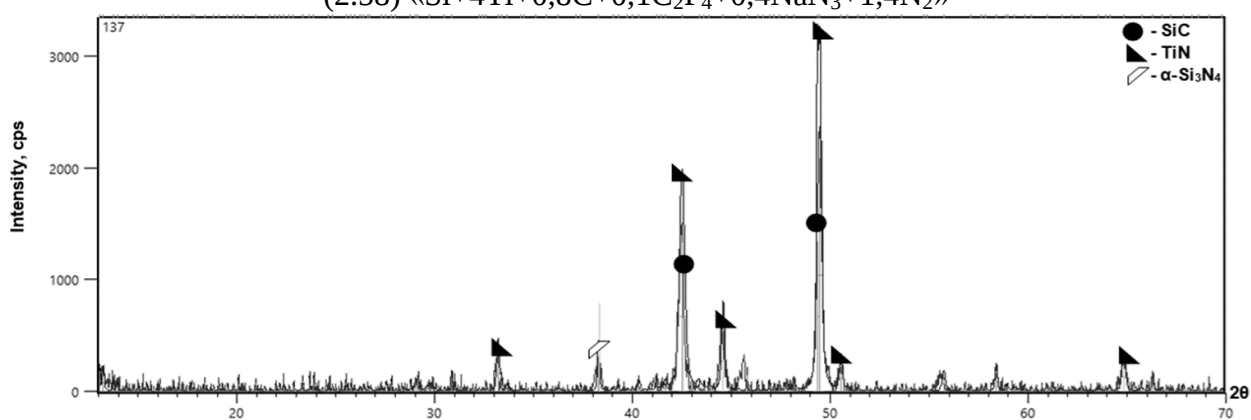
4.4.2.2.3 Применение карбидизирующей смеси (С) «0,7C+0,15C₂F₄»

Для обсуждения результатов применения карбидизирующей смеси (С) дополним соответствующие результаты таблицы 4.22 спектрами рентгеновских дифрактограмм промытых продуктов горения насыпных и

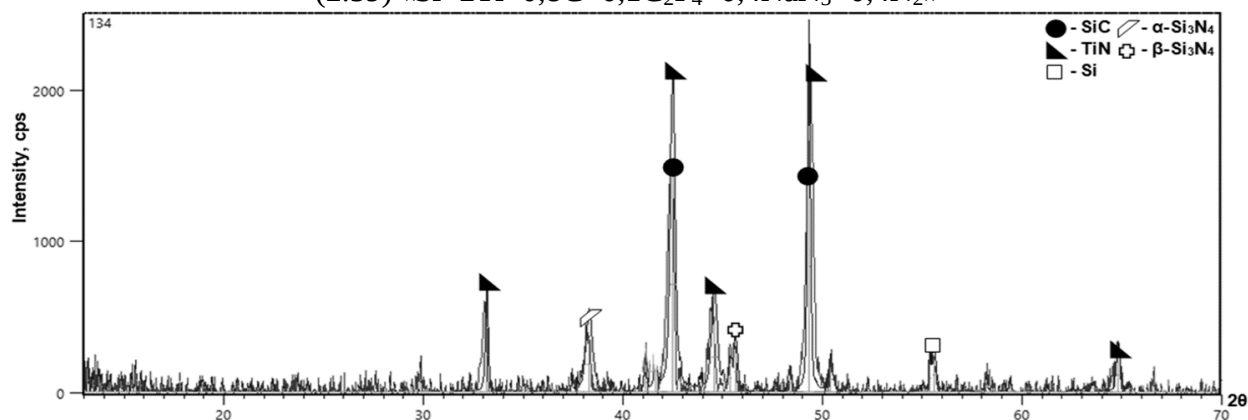
прессованных шихт с карбидизирующей смесью (C), представленными на рисунках 4.54 и 4.55.



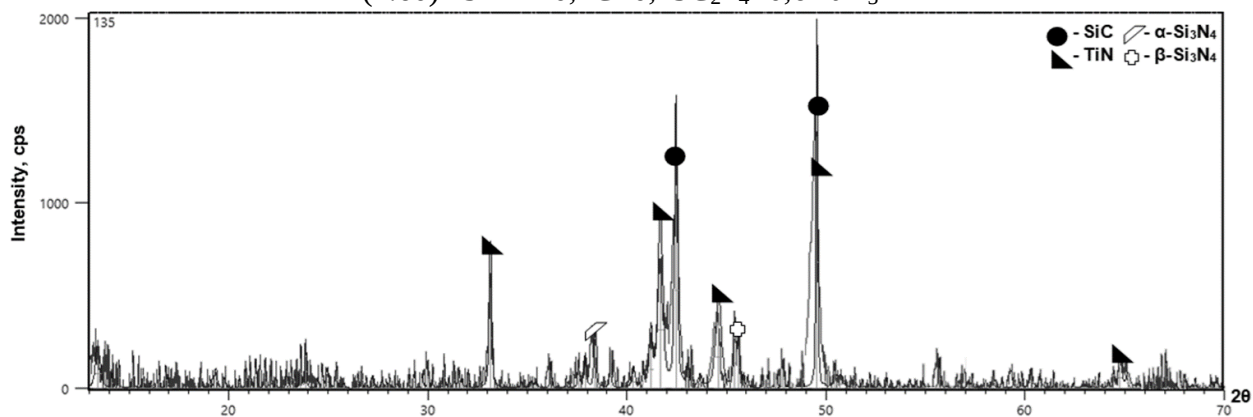
(2.58) «Si+4Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+1,4N₂»



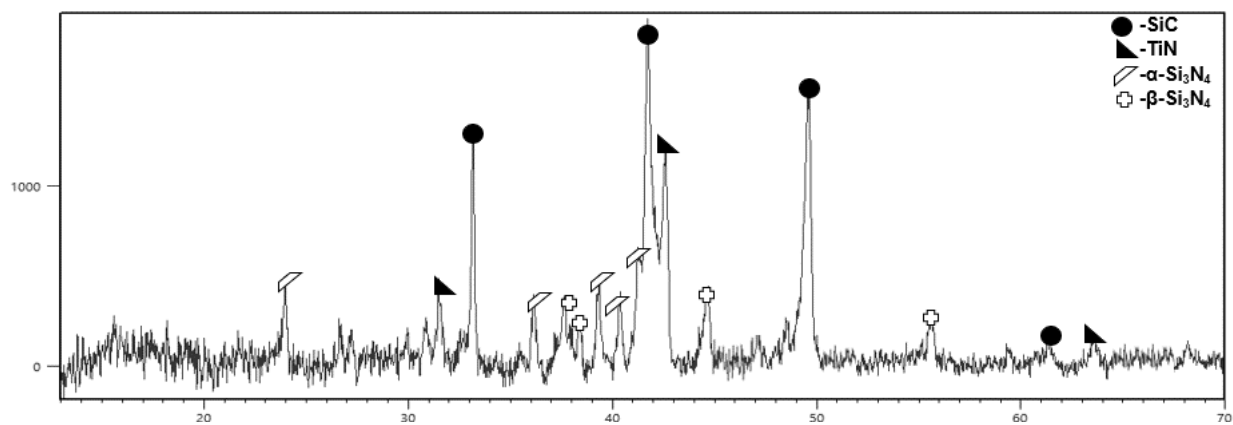
(2.59) «Si+2Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,4N₂»



(2.60) «Si+Ti+0,7C+0,15C₂F₄+0,6NaN₃»

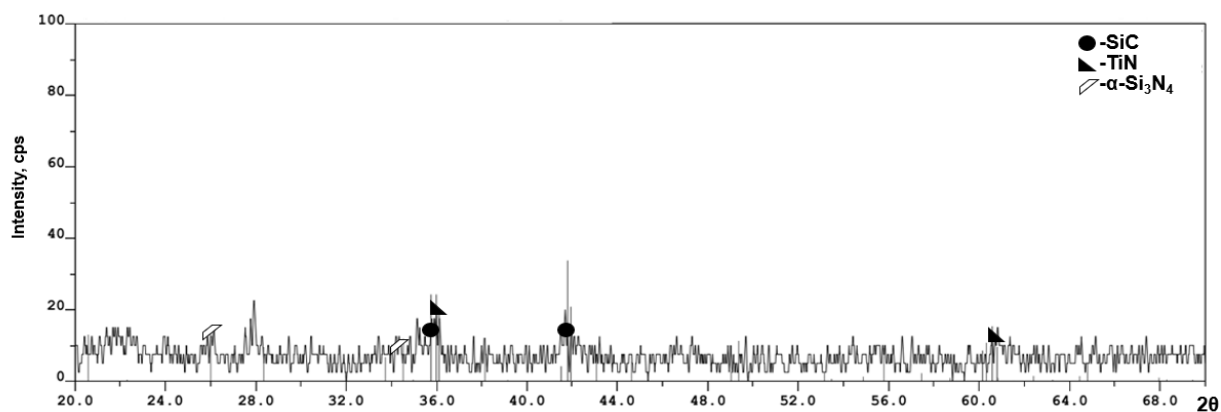


(2.61) «2Si+Ti+1,4C+0,3C₂F₄+1,2NaN₃»

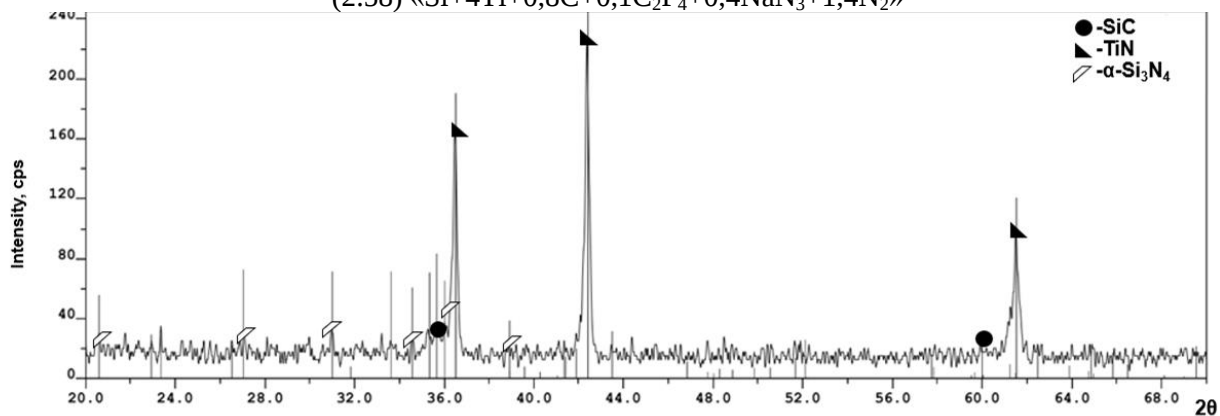


(2.62) «4Si+Ti+3,2C+0,4C₂F₄+1,6NaN₃»

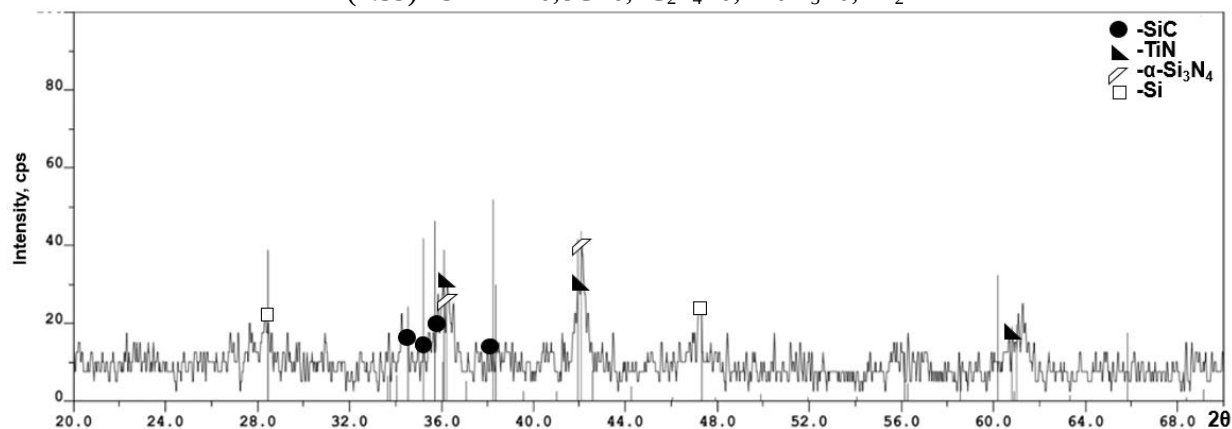
Рисунок 4.54 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения насыпных шихт (2.58)-(2.62) с карбидизирующей смесью (С)



(2.58) «Si+4Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+1,4N₂»



(2.59) «Si+2Ti+0,8C+0,1C₂F₄+0,4NaN₃+0,4N₂»



(2.60) «Si+Ti+0,7C+0,15C₂F₄+0,6NaN₃»

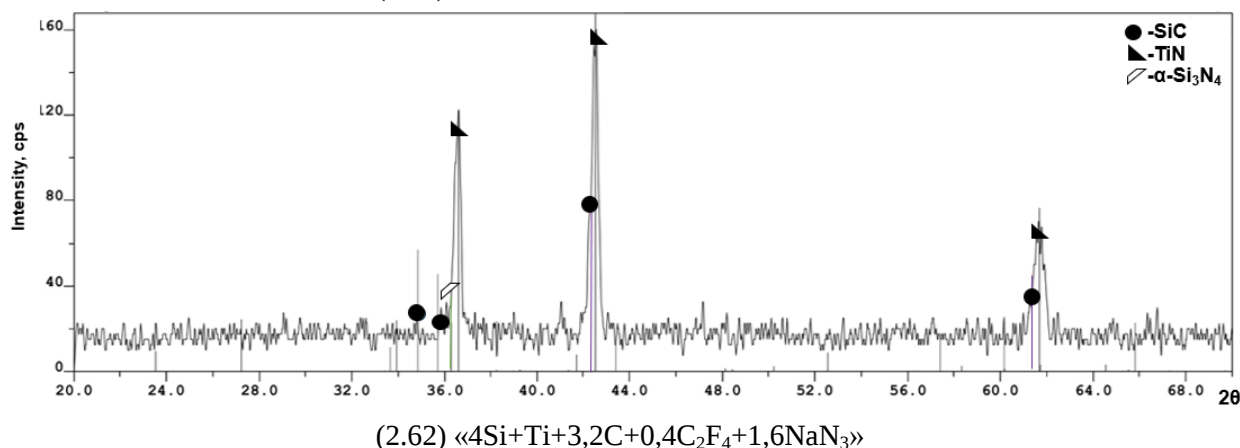
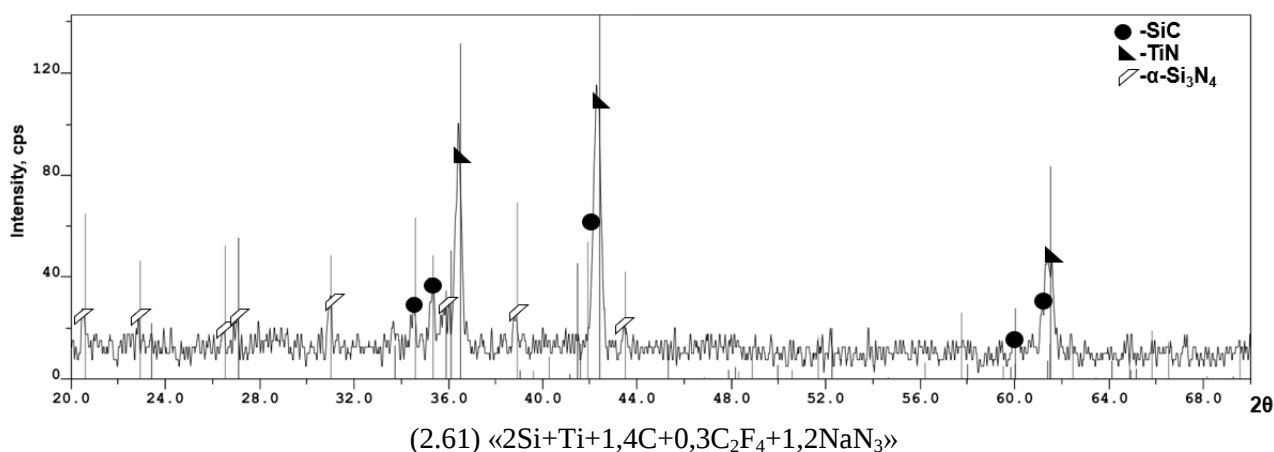


Рисунок 4.55 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (2.58)-(2.62) с карбидизирующей смесью (С)

Из таблицы 4.22 и рисунков 4.54 и 4.55 видно, что в продуктах горения как насыпных, так и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С) еще меньше примесей побочных фаз, которые наблюдались при использовании карбидизирующей смеси (В). Наибольшее количество примесей содержится в продуктах горения насыпных и прессованных шихт уравнения (2.60) для соотношения целевых фаз $\text{TiN}:\text{SiC}=1:1$. Только для этого соотношения наблюдается содержание примеси свободного кремния: 0,4 и 0,2 % соответственно, а суммарное содержание побочных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ является максимальным: 8,3 и 7,3 % соответственно, то есть в продуктах горения прессованных шихт примесей несколько меньше. Для других соотношений целевых фаз $\text{TiN}:\text{SiC}$ экспериментальные составы этих фаз в продуктах горения как насыпных, так и прессованных шихт наиболее близки к теоретическим составам. Наглядно это видно на рисунке 4.56 зависимости теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых

продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С) от мольного соотношения TiN:SiC.

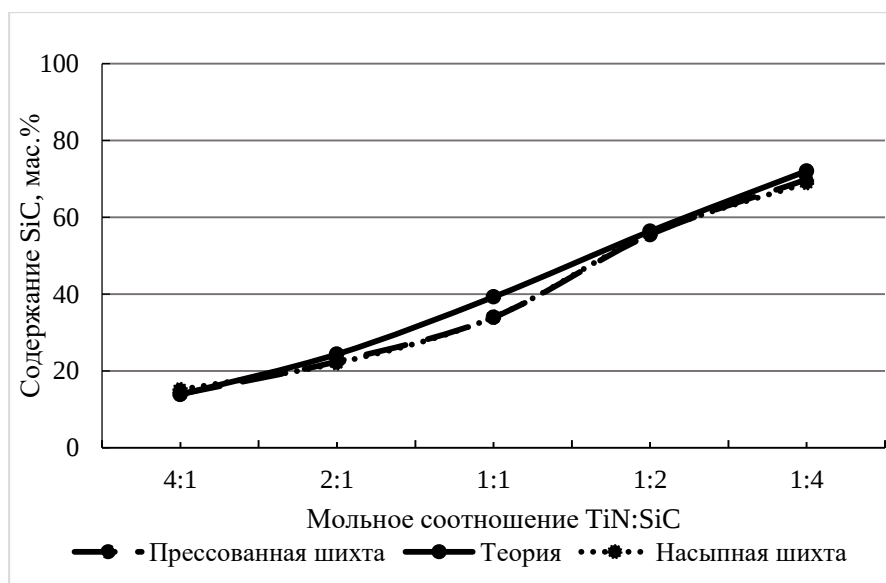


Рисунок 4.56 – Зависимость теоретического и экспериментального содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С) от мольного соотношения TiN:SiC

Однако, если рассмотреть представленные на рисунке 4.41 потери масс при горении насыпных и прессованных шихт, то они значительно различаются – при горении прессованных шихт они примерно в два раза меньше, и только при соотношении TiN:SiC=1:4 они значительно увеличиваются и достигают практически значений потерь для насыпных шихт 58,6 и 77,5 %. В связи с этим, как и в аналогичном случае синтеза композиции Si₃N₄:SiC=1:4 с применением карбидизирующей смеси (С), была предпринята попытка уменьшить потери масс при горении прессованной шихты для соотношении TiN:SiC=1:4 за счет повышения начального давления газа азота в реакторе. Повышение начального давления азота с 3 до 4 МПа привело к заметному уменьшению потерь массы целевых продуктов и массы шихты до 37,1 и 65,8 %, но дальнейшее повышение начального давления до 5 МПа резко усилило потери масс до 81,3 и 89,9 %. Таким образом, как и в случае синтеза композиции Si₃N₄:SiC=1:4 с применением карбидизирующей смеси (С), в рассматриваемом случае синтеза композиции TiN:SiC=1:4 из прессованной

шихты с карбидизирующей смесью (С) не следует повышать начальное давление азота в реакторе выше 4 МПа.

Микроструктура синтезированных композиций насыпных шихт с карбидизирующей смесью (С), представлена на рисунке 4.57.

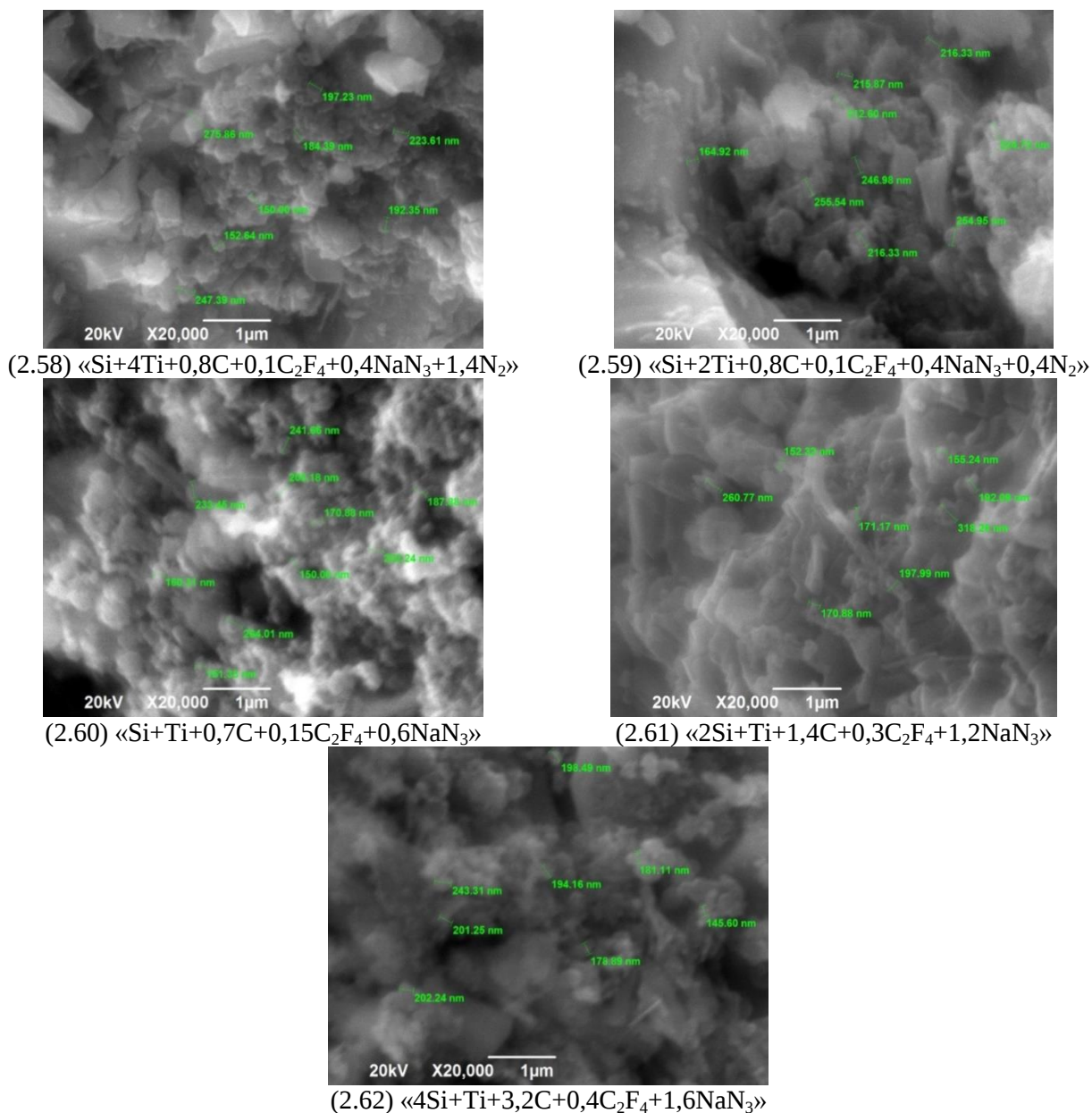
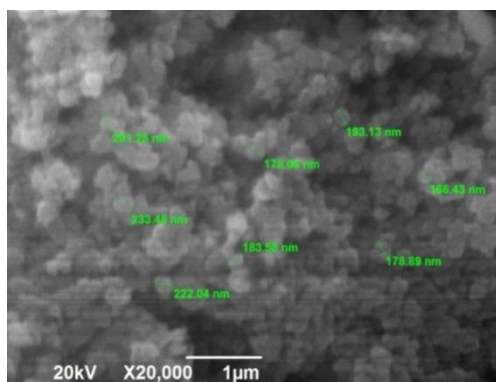


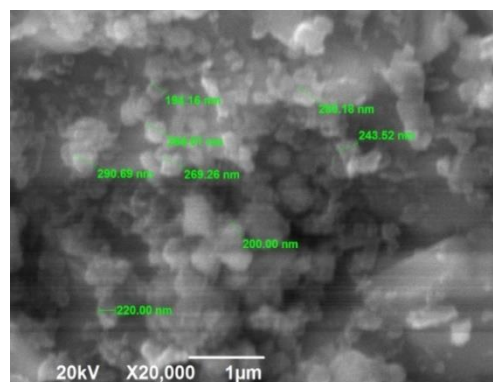
Рисунок 4.57 – Микроструктура продуктов горения насыпных шихт (2.58)-(2.62) с карбидизирующей смесью (С)

Из рисунка 4.57 видно, что продукты горения всех насыпных шихт представляют собой смеси крупных равноосных частиц с размером до 1 мкм с агломератами мелких равноосных частиц от 100 до 300 нм.

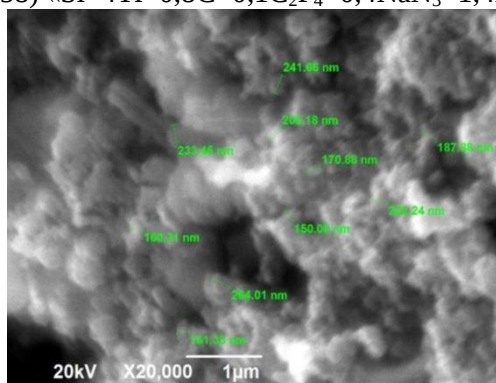
Микроструктура синтезированных композиций прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С), представлена на рисунке 4.58.



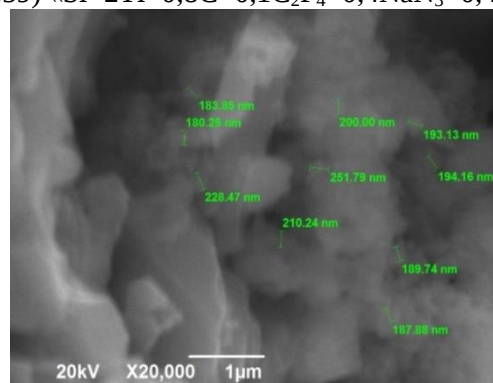
(2.58) $\langle \text{Si}+4\text{Ti}+0,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+0,4\text{NaN}_3+1,4\text{N}_2 \rangle$



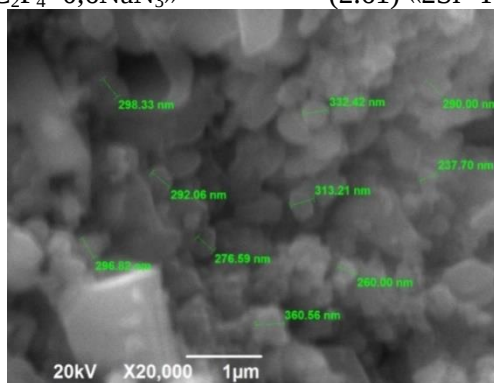
(2.59) $\langle \text{Si}+2\text{Ti}+0,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4+0,4\text{NaN}_3+0,4\text{N}_2 \rangle$



(2.60) $\langle \text{Si}+\text{Ti}+0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4+0,6\text{NaN}_3 \rangle$



(2.61) $\langle 2\text{Si}+\text{Ti}+1,4\text{C}+0,3\text{C}_2\text{F}_4+1,2\text{NaN}_3 \rangle$



(2.62) $\langle 4\text{Si}+\text{Ti}+3,2\text{C}+0,4\text{C}_2\text{F}_4+1,6\text{NaN}_3 \rangle$

Рисунок 4.58 – Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (2.58)-(2.62) с карбидизирующей смесью (С)

Из рисунка 4.58 видно, что продукты горения прессованных шихт уравнений (2.58)-(2.60) для соотношений целевых фаз $\text{TiN}:\text{SiC}=4:1$, $2:1$ и $1:1$ представляют собой агломераты мелких равноосных частиц с размером от 150 нм до 300 нм, в то время как продукты горения прессованных шихт уравнений (2.61) и (2.62) для соотношений целевых фаз $\text{TiN}:\text{SiC}=1:2$ и $1:4$ представляют собой агломераты более крупных частиц размером от 200 нм до 2 мкм.

4.4.2.2.4 Общие итоги по синтезу композиций TiN-SiC

Подведем итоги применения ПТФЭ в разных вариантах для получения композиций TiN-SiC по азидной технологии СВС. Как видно из таблицы 4.21, **при полной замене углерода на ПТФЭ**, содержание целевых фаз TiN и SiC в продуктах горения насыпных шихт заметно меньше теоретического, так как в значительных количествах присутствует побочная фаза нитрида кремния α - и β -модификаций с суммарным содержанием этих модификаций от 12,7 % при сгорании шихты уравнения (2.13) для синтеза композиции TiN:SiC=4:1 до 24,0 % при сгорании шихты уравнения (2.15) для синтеза композиции TiN:SiC=1:1. Из таблицы 4.17 и рисунка 4.38 следует, что потери масс насыпных шихт при полной замене углерода на ПТФЭ находятся на очень высоком уровне 82,5-91,5 % при всех соотношениях TiN:SiC, в то время как потери масс целевого продукта хотя и уменьшаются от значения 87,2 до 39,6 % при переходе от соотношения нитридной и карбидной фаз 4:1 к 1:4, являются тоже высокими. На основе этих результатов можем заключить, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах, приводящая к тому же к большому расходу недешевых активирующих реагентов – ПТФЭ и азиды натрия, нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков TiN-SiC, и этот прием не следует рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций TiN-SiC.

Результаты синтеза композиций TiN-SiC **при частичной замене углерода на ПТФЭ** представлены в общем виде в таблице 4.22 и на рисунках 4.46, 4.51 и 4.56, а соответствующие параметры горения – в таблицах 4.18-4.20 и на рисунках 4.39-4.41. Из сравнения с приведенными в таблице 1.3 и на рисунке 1.3 результатами синтеза композиций TiN-SiC по азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 видно существенное различие этих результатов. Таблица 4.22 показывает, что частичное замещение технического углерода активирующей карбидизирующей добавкой ПТФЭ приводит к синтезу значительного большего количества карбида кремния SiC (от 13 до 72 %), чем в случае

использования галоидных солей (в таблице 1.3 от 0 до 49,4 % SiC). Если в таблице 1.3 видны случаи полного отсутствия SiC в продуктах синтеза (0 %), то в таблице 4.22 таких случаев нет. При этом особенно важно то, что в таблице 4.22 экспериментальное количество карбида кремния (от 13 до 72 %) очень близко к расчетному теоретическому содержанию (от 13,9 до 72,1 %). Такое же существенное отличие и в содержании нежелательной побочной фазы нитрида кремния Si_3N_4 α - и β -модификаций. Если суммарное количество этих модификаций Si_3N_4 в таблице 1.3 может быть очень большим (от 12,3 до 54,2 %), то в таблице 4.16 оно значительно меньше (от 0 до 18 %), то есть в некоторых случаях в таблице 4.22 оно отсутствует совсем, что соответствует расчетам по стехиометрическим уравнениям. В таблице 4.22 полностью отсутствует примесь углерода свободного, а примесь свободного кремния Si в большинстве случаев или отсутствует, или составляет доли процента, и только в четырех случаях из тридцати содержание Si находится в пределах от 1 до 3,3 %. Подводя итоги сравнения результатов таблиц 1.3 и 4.22, можно утверждать, что результаты по экспериментальному содержанию целевых фаз TiN и SiC в продуктах синтеза азидного СВС с применением ПТФЭ значительно лучше соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, чем результаты таблицы 1.3 для традиционного азидного СВС с применением галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 .

Однако приведенные в таблицах 4.18-4.20 и на рисунках 4.39-4.41 соответствующие параметры горения показывают, что применение ПТФЭ может приводить к существенным потерям масс шихт и синтезированных целевых продуктов (до 88,7 и 84,7 % соответственно) вследствие разброса части реагентов и продуктов газами, интенсивно выделяющимися при горении. В случаях же традиционного азидного СВС с применением галоидных солей эти показатели были намного меньше, например, потери масс целевых продуктов и шихт не превышали 8,5 и 10,4 % соответственно

при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из насыпных шихт с галоидной солью NH_4F [99].

В связи с этим необходимо из 30 вариантов в таблице 4.22 выбрать конкретные варианты шихт для разных мольных соотношений целевых фаз TiN:SiC , которые лучше всего по экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям и в то же время приводят к наименьшим потерям вследствие разброса при горении, чтобы рекомендовать эти варианты для продолжения исследований и определения возможности практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ. В основу такого выбора положим сравнение эффективности применения насыпных и прессованных шихт с различными карбидизирующими смесями (А, В, С) по меньшим величинам показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов согласно исходным стехиометрическим уравнениям ($\Delta m_{\text{т}}$, %) и суммарного содержания всех примесей к целевым фазам в промытых продуктах горения (примеси, %). Из данных таблицы 4.22 для всех вариантов вычислим, что средние значения этих показателей для насыпных и прессованных шихт составляют соответственно: $\Delta m_{\text{т}} = 69,4$ и $35,4$ %, примеси = $7,6$ и $6,2$ %. Таким образом, в целом применение насыпных шихт приводит к значительно большим потерям целевых продуктов, и эти продукты более загрязнены примесями, чем в случае прессованных шихт. В связи с этим дальнейший поиск лучших вариантов проводим среди прессованных шихт с использованными карбидизирующими смесями. По результатам применения этих смесей (А, В и С) в таблице 4.22 вычислим средние значения показателей соответственно: $\Delta m_{\text{т}} = 36,4$; $42,0$ и $27,7$ %, примеси = $9,1$; $4,9$ и $4,7$ %. Сравнение этих значений показывает, что у смеси (С) минимальные значения как показателя потерь ($27,7$ %), так и содержания примесей ($4,7$ %), поэтому отдаем предпочтение смеси (С). В связи с этим самой эффективной по

результатам использования прессованных шихт следует признать карбидизирующую смесь (С). Продукты горения прессованных шихт со смесью (С) представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм.

В итоге такого рассмотрения лучшими вариантами для получения композиций высокодисперсных порошков TiN-SiC всех 5 мольных соотношений фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) следует назвать варианты для прессованных шихт с применением карбидизирующей смеси (С) по 5 уравнениям (2.58)-(2.62) при сжигании первых четырех шихт при начальном давлении азота в реакторе 3 МПа, а пятой шихты для соотношения 1:4 при 4 МПа. Действительно, при таком содержании ПТФЭ в прессованных шихтах массой 20-40 граммов при сжигании в лабораторном реакторе объемом 4,5 литра с начальным давлением азота 3 МПа большинство из этих вариантов имеют одни из самых низких показателей потерь массы целевых продуктов: 30,9; 23,5; 12,7; 12,8 и 37,1 % и содержания примесей: 3,0; 4,3; 7,5; 5,3 и 3,6 %. Эти варианты приводят также к существенному снижению расхода азидов натрия до 0,2-2,4 моля согласно уравнениям (2.58)-(2.62) по сравнению с 4-6 молями согласно уравнениям вида (1.52) при получении композиций TiN-SiC по традиционной азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 . Найденные лучшие варианты можно рекомендовать для продолжения исследований и определения возможности их практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ.

4.5 Выводы по разделу 4

1. Впервые выполнены экспериментальные исследования по применению активирующего и карбидизирующего реагента – порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов в сжигаемых исходных смесях

порошков (шихтах) в процессе азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с целью приближения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой композиции к заданному теоретическому содержанию в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями за счет устранения основных недостатков продукции традиционного азидного СВС с использованием галоидных солей, которая существенно по фазовому составу отличается от расчетных теоретических составов: значительно меньшей долей карбида кремния SiC или даже его отсутствием совсем, наличием большого количества примеси побочной фазы нитрида кремния в композициях AlN-SiC и TiN-SiC , где ее не должно быть, и значительным количеством примеси водонерастворимой соли криолита в композициях AlN-SiC .

2. Экспериментально исследованы параметры горения (максимальные температура и давление, потери масс целевых продуктов и шихты), фазовые составы и микроструктура продуктов горения шихт 60 исходных стехиометрических уравнений без галоидных солей для синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из порошковых шихт, состоящих из кремния, алюминия, титана, углерода, азиды натрия (NaN_3) и ПТФЭ (C_2F_4), в атмосфере азота при начальном давлении 3 МПа для пяти заданных мольных соотношений целевых нитридных и карбидных фаз в композициях: 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 с использованием четырех вариантов применения ПТФЭ в шихтах: 1) с полной заменой углерода на ПТФЭ; 2) с заменой 10 % углерода на ПТФЭ, то есть применением карбидизирующей смеси (А) состава $0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4$; 3) с заменой 20 % углерода, то есть применением карбидизирующей смеси (В) состава $0,8\text{C}+0,1\text{C}_2\text{F}_4$; 4) с заменой 30 % углерода, то есть применением карбидизирующей смеси (С) состава $0,7\text{C}+0,15\text{C}_2\text{F}_4$.

3. При синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с полной заменой углерода на ПТФЭ основным продуктом горения насыпных шихт является свободный углерод (от 65,3 до 89 %), а в продуктах горения прессованных шихт целевые

фазы Si_3N_4 и SiC образуются в большем количестве, но заметная часть кремния (от 11 до 38 %) остается непрореагировавшей, в связи с чем содержание целевых фаз значительно меньше теоретического содержания согласно соответствующим стехиометрическим уравнениям. В связи с высоким содержанием активных газообразующих реагентов: ПТФЭ от 1 до 2 молей и азид натрия от 4 до 8 молей в шихтах этих уравнений, горение большинства шихт протекает очень интенсивно со скачками давления газов в реакторе от начального давления 3 МПа до 5,51 МПа и с очень большими потерями масс целевого продукта и шихты до 80 % и выше, что свидетельствует об очень большом разбросе продуктов горения. На основе этих результатов можем заключить, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах, приводящая к тому же к большому расходу такого дорогого и вредного реагента как азид натрия, нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.

4. При синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с частичной заменой углерода на ПТФЭ, при минимальном содержании ПТФЭ в количестве $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода смеси (А) большая часть насыпных и прессованных шихт, предназначенных для синтеза целевых фаз с различным соотношением $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}$, не горела, а состав продуктов горения сгоревших шихт был далек от теоретического состава. При увеличении в два раза содержания ПТФЭ до $0,1\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода смеси (В) не горели только насыпная и прессованная шихты для соотношения $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}=4\text{:}1$ с максимальным содержанием 13 молей порошка малоактивного кремния в этих шихтах. Продукты горения остальных шихт со смесью (В) уже больше соответствовали теоретическим фазовым составам. Но лучше всего теоретическому фазовому составу соответствуют продукты горения насыпных и прессованных шихт с карбидизирующей смесью (С), содержащей максимальное по сравнению с другими смесями (А) и (В) количество ПТФЭ $0,15\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода. При этом состав промытых продуктов горения прессованных шихт заметно лучше, чем насыпных шихт,

соответствует теоретическому составу как по содержанию фаз Si_3N_4 и SiC при всех соотношениях этих фаз. Потери масс целевого продукта и шихты при горении прессованных смесей значительно меньше (от 12,6 до 40,7 %), чем в случае насыпных смесей (от 57,2 до 81,4 %), и только при соотношении $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC} = 1:4$ практически совпадают и очень велики: 80,4 и 81,4 %. Однако эксперименты с проведением горения такой прессованной шихты для соотношения 1:4 при повышенном с 3 до 4 МПа начальном давлении азота в реакторе показали существенное снижение потерь массы целевого продукта и массы шихты до 11,8 и 40,4 % соответственно при близких фазовых составах промытых продуктов горения. Продукты горения прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм. При использовании карбидизирующей смеси (С) при синтезе всех пяти композиций $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiC}=4:1, 2:1, 1:1, 1:2$ и $1:4$ расходуется от 0,15 до 0,6 молей ПТФЭ и от 0,6 до 2,4 молей азиды натрия, в то время как при использовании галоидных солей расходуется от 1 до 8 молей азиды натрия, то есть наблюдается существенное снижение расхода такого дорогого и токсичного компонента как азид натрия. На основании этих результатов исследований рекомендуется для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ применять метод азидного СВС с карбидизирующей смесью (С) в прессованных шихтах, фазовый состав промытых продуктов горения которых намного ближе к теоретическому составу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, чем полученные ранее результаты по традиционному азидному СВС с использованием добавок галоидных солей.

5. При синтезе композиций AlN-SiC с полной заменой углерода на ПТФЭ наблюдается очень интенсивное горение с еще большими скачками максимального давления газа в реакторе от начального давления 3 МПа до 7,05 МПа и очень большими потерями массы целевого продукта и шихты до 74,0 и 88,4 % соответственно, чем в случае синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Такие результаты объясняются как более высокой химической активностью порошка Al по сравнению с порошком Si , так и более высоким содержанием

активных газообразующих реагентов: азиды натрия от 4 до 16 молей и ПТФЭ от 1 до 4 молей в шихтах, что приводит к образованию очень большого количества различного рода нецелевых, в основном газообразных продуктов, приводящих к интенсивному разбросу твердых целевых продуктов, что значительно удорожает и ухудшает процесс азидного СВС, так как в продуктах горения шихт с наибольшим содержанием ПТФЭ и азиды натрия резко увеличивается содержание побочных фаз: до 43,5-47,5 % нитрида кремния и до 21,0-24,3 % соли криолита, а содержание целевых фаз резко уменьшается. Таким образом, полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах азидного СВС нецелесообразна и для получения композиций порошков AlN-SiC.

6. При синтезе композиций AlN-SiC с частичной заменой углерода на ПТФЭ в шихтах из-за более высокой химической активности порошка Al по сравнению с порошком Si уже при минимальном содержании ПТФЭ в количестве $0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в 1 моле карбидизирующего углерода смеси (А) фазовый состав продуктов горения шихт существенно улучшился по сравнению с синтезом композиций AlN-SiC по традиционной азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . Полностью исчезла из продуктов сгорания насыпных и прессованных шихт нежелательная, нерастворимая в воде примесь криолитовой соли Na_3AlF_6 . Нежелательная побочная фаза Si_3N_4 также полностью исчезла или ее содержание резко снизилось до 15 % (при соотношениях AlN:SiC=1:2 и 1:4 в насыпной шихте и AlN:SiC=1:4 в прессованной). Содержание примесей свободного кремния и углерода или снизилось, или полностью исчезло, особенно для прессованной шихты, где обнаружено 2 % свободного кремния только при соотношении AlN:SiC=2:1. Экспериментальное содержание целевых фаз AlN и SiC для большинства их соотношений стало близко к их теоретическому содержанию, особенно для прессованных шихт, за исключением соотношения AlN:SiC=1:4. Горение шихт со смесью (А) с минимальным содержанием газообразующих добавок ПТФЭ и азиды натрия проходит не так интенсивно, с максимальным

повышением давления газа в реакторе всего до 3,89 МПа в случае прессованных шихт, соответственно этому значительно меньшими являются потери масс целевого продукта и шихты от 9,1 до 26,4 % и от 0,11 до 33,4 %. Продукты горения насыпных и прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм, при этом в случае сжигания прессованных шихт они заметно мельче. Минимизация количества ПТФЭ (от 0,05 до 0,2 молей) с одновременным уменьшением доли азидна натрия NaN_3 (от 0,2 до 0,8 молей) в шихтах с карбидизирующей смесью (А) по сравнению с шихтами с карбидизирующими смесями (В) и (С) (с содержанием от 0,1 до 0,6 молей ПТФЭ и от 0,4 до 2,4 молей азидна натрия), а также по сравнению с шихтами с галоидными солями (с содержанием от 1 до 6 молей азидна натрия) делает процесс азидного СВС композиций AlN-SiC менее затратным и вредным. На основании изложенных результатов исследований рекомендуется для получения высокодисперсных порошковых композиций AlN-SiC применять метод азидного СВС с заменой 10 % углерода на ПТФЭ путем применением карбидизирующей смеси (А) состава $0,9\text{C}+0,05\text{C}_2\text{F}_4$ в прессованных шихтах.

7. При синтезе композиций TiN-SiC с полной заменой углерода на ПТФЭ содержание целевых фаз TiN и SiC в продуктах горения шихт заметно меньше теоретического, так как в значительных количествах присутствует побочная фаза нитрида кремния α - и β -модификаций с суммарным содержанием этих модификаций от 12,7 до 24,0 %. Потери масс шихт находятся на очень высоком уровне 82,5-91,5 % при всех соотношениях TiN:SiC , в то время как потери масс целевого продукта хотя и уменьшаются от значения 87,2 до 39,6 % при переходе от соотношения нитридной и карбидной фаз 4:1 к 1:4, являются тоже высокими. На основе этих результатов можем заключить, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах, приводящая к тому же к большому расходу недешевых активирующих реагентов – ПТФЭ и азидна натрия, нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков TiN-SiC , и этот прием не следует

рекомендовать для получения высокодисперсных порошковых композиций TiN-SiC.

8. При синтезе композиций TiN-SiC с частичной заменой углерода на ПТФЭ все шихты с использованием всех трех карбидизирующих смесей (А), (В) и (С) горят, и продукты их горения существенно отличаются в лучшую сторону от продуктов синтеза композиций TiN-SiC по азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 . Добавки ПТФЭ приводят к синтезу значительного большего количества карбида кремния SiC (от 13 до 72 %), чем в случае использования галоидных солей (от 0 до 49,4 % SiC), где SiC может отсутствовать совсем. При этом особенно важно, что при использовании ПТФЭ полученное содержание SiC очень близко к расчетному теоретическому содержанию (от 13,9 до 72,1 %). Такое же существенное отличие и в содержании нежелательной побочной фазы нитрида кремния Si_3N_4 α - и β -модификаций. При использовании ПТФЭ суммарное количество этих модификаций Si_3N_4 значительно меньше (от 0 до 18 %), то есть в некоторых случаях они отсутствуют полностью, что соответствует расчетам по стехиометрическим уравнениям, в то время как при использовании галоидных солей их содержание может быть очень большим (от 12,3 до 54,2 %). В продуктах горения шихт с ПТФЭ полностью отсутствует примесь углерода свободного, а примесь свободного кремния Si в большинстве случаев или отсутствует, или составляет доли процента, и только в четырех случаях из тридцати содержание Si находится в пределах от 1 до 3,3 %. Продукты горения всех шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм. Однако применение ПТФЭ может приводить к существенным потерям масс шихт и синтезированных целевых продуктов (до 88,7 и 84,7 % соответственно) вследствие разброса части реагентов и продуктов газами, интенсивно выделяющимися при горении. В связи с этим проведен сравнительный анализ эффективности применения насыпных и прессованных шихт с различными карбидизирующими смесями (А), (В) и (С) по меньшему суммарному

содержанию всех примесей к целевым фазам в промытом продукте горения, а этим самым по наибольшему совпадению фазового состава целевых продуктов синтеза с расчетным теоретическим составом, а также по меньшим величинам показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов согласно исходным стехиометрическим уравнениям. В результате такого анализа установлено, что лучшими вариантами для получения композиций высокодисперсных порошков TiN-SiC всех 5 мольных соотношений фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) следует назвать варианты для прессованных шихт с применением карбидизирующей смеси (С) при сжигании первых четырех шихт при начальном давлении азота в реакторе 3 МПа, а пятой шихты для соотношения 1:4 – при 4 МПа. Эти варианты характеризуются сравнительно низкими показателями потерь массы целевых продуктов: 30,9; 23,5; 12,7; 12,8 и 37,1 % и содержания примесей в них: 3,0; 4,3; 7,3; 5,3 и 3,6 %. Их использование приводит также к существенному снижению расхода азидов натрия до 0,2-2,4 моля по сравнению с 4-6 молями при получении композиций TiN-SiC по традиционной азидной технологии СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и Na_2SiF_6 . В итоге указанные варианты для прессованных шихт с применением карбидизирующей смеси (С) рекомендованы для получения композиций высокодисперсных порошков TiN-SiC.

5 ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СВС КОМПОЗИЦИЙ ПОРОШКОВ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Организация технологического процесса традиционного азидного СВС для получения композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из смесей элементных порошков кремния, алюминия, титана и технического углерода, а также порошков азиды натрия и неорганических галоидных солей фторидов была обсуждена в работе [101]. Предлагается положить этот технологический процесс в основу рассматриваемого технологического процесса, но при этом внести изменения с учетом особенностей, связанных с применением ПТФЭ.

5.1 Особенности технологического процесса с применением ПТФЭ

Политетрафторэтилен представляет собой органический фторполимер с хорошо выраженными пластическими свойствами и низким коэффициентом трения. Наш опыт получения исходных смесей реагентов (шихт) с ПТФЭ перемешиванием пестиком в фарфоровой ступке показал, что из-за пластичности ПТФЭ в местах контакта с повышенным давлением происходит слипание порошков и налипание на пестик и ступку, поэтому перемешивание с ПТФЭ в ступке не использовалось, а исходные смеси готовились перемешиванием в течение 10 минут в лабораторном смесителе Шатца «пьяная бочка». В связи с такой особенностью не следует применять в технологическом процессе для получения смесей исходных порошков с ПТФЭ распространенные в опытно-промышленной практике СВС барабанные шаровые смесители из-за слипания порошков и налипания на шары и стенки барабана, а рекомендовать применять смесители типа «пьяная бочка».

Следующая особенность заключается в том, что к практическому применению рекомендованы для сжигания в реакторе СВС-Аз прессованные шихты с ПТФЭ, а не насыпные шихты, как это делается в традиционном азидном СВС с применением шихт с галоидными солями. Поэтому в

технологическом процессе с применением ПТФЭ появляется дополнительная стадия изготовления прессованных брикетов шихт с ПТФЭ. Эти брикеты цилиндрической формы должны иметь диаметр не менее 30 мм и относительную плотность 0,6, достигаемую при сравнительно небольшом давлении прессования 7 МПа в пресс-форме. Наш опыт показывает, что такие брикеты массой от 20 до 40 г легко получаются при прессовании на ручном лабораторном прессе в недорогих простых неразборных пресс-формах диаметром 30 мм с загрузкой в них насыпной смеси исходных порошков высотой 45 мм с относительной плотностью 0,3. Из-за пластичности и низкого коэффициента трения ПТФЭ прессование и распрессовка идут легко, без заклинивания пуансона в матрице, в отличие от прессования порошковых смесей СВС без ПТФЭ, когда приходится применять дорогие и громоздкие разборные пресс-формы или неразборные пресс-формы со сложной конструкцией дорогого пуансона [47].

Горение насыпных и прессованных шихт с ПТФЭ также обладает своими особенностями по сравнению с горением азидных насыпных шихт с галоидными солями. Как следует из результатов термодинамических расчетов (раздел 3) и экспериментальных исследований параметров горения (раздел 4), горение шихт с ПТФЭ происходит более интенсивно со значительно более высокими значениями максимальных температур и количеств образующихся газовых фаз различного состава, приводящих к более высоким скачкам давления в реакторе, чем в случаях горения шихт с галоидными солями. В настоящей работе использовался лабораторный реактор азидного СВС с внутренним объемом 4,5 литра и давлением газообразного азота 3 МПа, в котором на предметном столике при инициировании раскаленной вольфрамовой спиралью сжигались как насыпные образцы шихт с относительной плотностью 0,34 массой от 20 г до 40 г в калчковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм, так и прессованные цилиндрические образцы шихт с относительной плотностью 0,6 массой от 20 г до 54 г диаметром 30 мм, высотой от 20 до 25 мм, прессованные давлением 7 МПа. В

таких условиях в большинстве случаев наблюдался очень большой разброс продуктов горения с предметного столика на стенки реактора газами, выделяющимися при интенсивном горении шихт с ПТФЭ и азидом натрия. При расчете потерь масс целевых продуктов и шихт учитывалась только масса продукта, оставшегося на предметном столике, после водной промывки этого оставшегося продукта. Нередко масса оставшегося на предметном столике продукта горения составляла всего несколько граммов. Экспериментально найденные потери масс целевых продуктов (нитридной и карбидной фаз) по отношению к теоретическому выходу, а также потери масс шихт по отношению к массам промытых продуктов горения, при горении шихт с ПТФЭ и азидом натрия оказались в большинстве случаев значительно большими, чем при горении шихт с галоидными солями. Такой недостаток при использовании шихт с ПТФЭ и азидом натрия может препятствовать их практическому применению для получения композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . В связи с этим необходимо проанализировать причины проявления указанного недостатка и найти пути его уменьшения до приемлемых величин.

Для уменьшения разброса в нашей работе использовался такой прием как повышение начального давления азота в лабораторном реакторе. При сжигании прессованных шихт для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC}=1\text{:}4$ и $\text{TiN-SiC}=1\text{:}4$ повышение начального давления азота с 3 до 4 МПа привело к значительному снижению потерь целевых продуктов с 71,0 и 58,6 % до 13,8 и 37,1 % соответственно, но дальнейшее повышение начального давления азота привело уже к возрастанию потерь этих целевых продуктов.

Другой возможный прием уменьшения разброса продуктов горения – использование фильтрационной сборки (оболочки), которая применялась ранее в опытно-промышленном реакторе азидного СВС с внутренним объемом 19,4 литра [47, 101, 104]. Фильтрационная сборка представляет собой два сомкнутых полуцилиндра длиной 410 мм и внутренним диаметром 90 мм из листовой стали с отверстиями диаметром 6 мм по всей поверхности.

Изнутри цилиндрическая поверхность с отверстиями выстилается волокнистой газопроницаемой углетканью или стеклотканью, в которую размещается до 1,0 кг насыпной азидной шихты с галоидными солями. Сборка предназначена для фильтрации выделяющихся при горении шихты газов, облегчения удаления их из реактора и сохранения твердых продуктов горения в сборке. Так как диаметр сборки на 90 мм меньше внутреннего диаметра реактора 179 мм, то это значительно уменьшает скачок давления и теплоотвод с поверхности горячей шихты. Проведенная ранее отработка технологического процесса азидного СВС в таком опытно-промышленном реакторе показала, что использование фильтрационной сборки существенно снижает разброс твердых продуктов горения, а повышенная масса шихты при уменьшении теплотерь из нее во время горения заметно повышает глубину превращения исходных реагентов в конечный целевой продукт по сравнению с реализацией процесса азидного СВС в лабораторном реакторе объемом 4,5 литра.

Наконец, для увеличения выхода целевых продуктов нитридов и карбида можно использовать такой прием как сбор и использование разбросанных продуктов горения с внутренних стенок реактора СВС-Аз. Для этого необходимо провести химический и фазовый анализы разбросанных продуктов горения для определения пригодности этих продуктов в качестве целевых продуктов, что реально лучше сделать в опытно-промышленном реакторе азидного СВС, так как в лабораторном реакторе разбросанные продукты находятся в виде очень тонкого слоя пыли, которую трудно собрать в чистом виде, без загрязнений от предыдущих сжиганий в реакторе.

Но, к сожалению, мы не могли провести свои, указанные выше, исследования с шихтами, содержащими ПТФЭ и азид натрия, в опытно-промышленном реакторе азидного СВС объемом 19.4 литра с фильтрующей сборкой, так как опытная база Инженерного центра СВС СамГТУ с этим реактором на одном из предприятий вблизи г. Самары была ликвидирована более 10 лет назад.

Тем не менее, при появлении заинтересованных заказчиков для отработки практического применения выбранных лучших вариантов шихт и условий их сжигания для получения коммерчески доступных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ можно рекомендовать проведение дальнейших исследований в опытно-промышленных реакторах СВС большого объема 20 и 30 литров, которые есть, например, на участке опытного производства в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), с дополнением их фильтрационными сборками. При этом наряду с полученными в настоящей диссертации результатами можно будет также использовать результаты разработки в СамГТУ технологического процесса традиционного азидного СВС нитридов и их композиций, в том числе с карбидом кремния, в опытно-промышленном реакторе объемом 19,4 литра при сжигании в нем шихт с галоидными солями [102, 104]. Такая опытно-промышленная отработка режимов азидного СВС с использованием полученных в настоящей диссертации результатов, фильтрационныхборок, повышенного давления газа азота, сбора и использования разбросанных продуктов горения в реакторе, увеличенной массы шихты, может значительно снизить потери целевых продуктов при горении и довести их до уровня, приемлемого для промышленного производства коммерчески доступных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с заданными фазовыми составами.

5.2 Технологическая схема процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ

Технологическую схему синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ изложим на основе использования опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра, описанного в работах [47, 101, 102, 104] и предназначенного для опытно-промышленного производства нитридов, карбидов и их композиций с применением процесса

азидного СВС. Технологическая схема синтеза порошковых композиций с использованием опытно-промышленного реактора аналогична процессу синтеза с использованием лабораторного реактора и включает стадии подготовки компонентов исходной шихты, смешивания компонентов шихты, прессования брикетов шихты, загрузки брикетов в опытно-промышленный реактор СВС-Аз, синтеза порошков при горении загрузки брикетов в реакторе, выгрузки продуктов горения из реактора, измельчения продуктов горения, их промывки и сушки. Большинство этих стадий опытно-промышленного производства порошков традиционного азидного СВС подробно описаны в работах [47, 101, 102, 104].

Написаны, оформлены и утверждены инструкции по проведению процесса традиционного СВС-Аз получения перспективных керамических порошков тугоплавких соединений с использованием азиды натрия и галоидных солей [102]. Инструкции включают правила и указания по работе на комплексе оборудования опытно-промышленного производства СВС-Аз, требования по охране труда и технике безопасности, пожаровзрывобезопасности и специальные требования. В них также содержатся сведения о физико-химических свойствах азиды натрия и других порошков, их токсичности, предельно допустимых концентрациях (ПДК). В случае применения ПТФЭ к ним следует добавить, что ПТФЭ относится к малоопасным вредным веществам 4 класса опасности с ПДК = 30 мг/м³ [152]. Так как применение ПТФЭ в шихтах азидного СВС для получения рассматриваемых нитридно-карбидных композиций сопровождается уменьшением расхода азиды натрия, который относится к вредным веществам 1 класса опасности (чрезвычайно опасным) с предельно допустимой концентрацией (ПДК) в рабочей зоне 0,01 мг/м³ [47], то применение ПТФЭ будет приводить к увеличению безопасности работы с такими шихтами. При горении шихт с ПТФЭ будет происходить термическое разложение ПТФЭ с выделением газообразного фтора и образованием газообразных фторидов кремния по реакциям (1.6) и (1.7), но эти токсичные газы будут связываться

азидом натрия по реакциям (2.1) и (2.2) в менее вредную твердую соль NaF, привычную для традиционного азидного СВС и удаляемую из продуктов горения водной промывкой. Кроме того, уменьшение расхода азиды натрия в шихтах будет также приводить к уменьшению себестоимости изготовления нитридно-карбидных композиций, так как цена азиды натрия 17700 руб/кг намного больше, чем цена 1619 руб/кг порошкового ПТФЭ марки ПН-40.

Технологический процесс опытно-промышленного производства с применением ПТФЭ в опытно-промышленном реакторе СВС-Аз объемом 19,4 литра начинается со стадии подготовки шихты на одно сжигание, например, 1 кг шихты, заключающейся во взвешивании компонентов шихты на технических весах и их смешивании в смесителе типа «пьяная бочка». Продолжительность стадии 30 минут.

Следующая стадия – прессования брикетов шихты с ПТФЭ – отсутствовала в технологическом процессе традиционного азидного СВС с галоидными солями, где использовались насыпные, а не прессованные шихты. В описанном выше простейшем случае формирования на ручном лабораторном прессе в неразборной пресс-форме диаметром 30 мм небольших цилиндрических брикетов массой в среднем 25 г, процесс изготовления брикета, начиная с отбора массы насыпной шихты, засыпки ее в пресс-форму, прессования и заканчивая распрессовкой, занимает 3 минуты. Для получения массы загрузки в реактор 1 кг прессованной шихты необходимо изготовить последовательно 40 брикетов, что займет 120 минут, то есть 2 часа.

Стадия подготовки к синтезу сжиганием шихты в реакторе состоит из размещения брикетов шихты в фильтрующей сборке, загрузке ее в реактор, сборке реактора, вакуумировании реактора, промывке азотом, повторном вакуумировании, заполнении азотом до необходимого рабочего давления. Продолжительность этой стадии 25 минут.

Стадия синтеза в режиме горения шихты в реакторе занимает 5 минут.

Стадия охлаждения реактора после синтеза составляет 40 минут.

Стадия разгрузки реактора от продуктов горения занимает 15 минут.

На стадии выделения целевого продукта (композиции нитридной и карбидной фаз) продукт горения размалывается в барабанной шаровой мельнице, промывается в воде при соотношении 1:10 для удаления побочной соли NaF и остатков атомарного натрия, образующегося при разложении азидов натрия, до нейтрального значения кислотно-щелочного баланса $pH = 7$, фильтруется и отжимается. Продолжительность этой стадии составляет 60 минут.

После завершения технологического процесса полученный влажный целевой продукт сушится естественным образом на воздухе.

Общая продолжительность изложенного технологического процесса азидного СВС с применением ПТФЭ для получения целевого продукта заданного состава в виде высокодисперсного порошка композиции нитрида Si, Al или Ti с карбидом кремния составляет 295 минут или 4 часа 55 минут.

Самой длительной стадией является стадия прессования брикетов шихты с ПТФЭ, которая в изложенном варианте прессования на ручном лабораторном прессе небольших брикетов массой 25 г занимает 120 минут. Если для изготовления прессованных брикетов шихты с ПТФЭ использовать автоматический пресс и увеличить массу и размеры каждого прессованного брикета, то длительность стадии прессования брикетов шихты можно существенно сократить, тем самым существенно сократив общую продолжительность технологического процесса. К сокращению общей продолжительности технологического процесса может привести также выполнение некоторых стадий в параллельном режиме, когда одновременно с выполнением работ по подготовке и проведению одного синтеза в реакторе одновременно параллельно выполняются работы, например, по стадиям подготовки шихты и изготовления прессованных брикетов к следующему синтезу в этом же реакторе. В таком случае можно будет проводить по два синтеза в одном реакторе за одну рабочую смену.

Разовая загрузка насыпных шихт с галоидными солями и выход целевого продукта в виде высокодисперсного порошка композиции нитридной

и карбидной фаз за один синтез в опытно-промышленном реакторе СВС-Аз составляет 0,9-1,0 кг [101]. В случае применения прессованных шихт с ПТФЭ горение в этом реакторе будет проходить более интенсивно, с большими температурами и давлением образующихся газов, в связи, с чем для обеспечения безопасности процесса синтеза разовую загрузку шихт с ПТФЭ, возможно, придется сократить, что приведет и к уменьшению выхода целевого продукта по сравнению со случаями синтеза из шихт с галоидными солями. Но для обоснованного ответа на этот вопрос необходимо проведение соответствующих исследований по сжиганию прессованных шихт с ПТФЭ в опытно-промышленных реакторах СВС большого объема.

В технологическом процессе получения композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС с применением ПТФЭ в опытно-промышленных реакторах СВС большого объема следует использовать составы шихт для разных мольных соотношений целевых фаз нитридно-карбидных композиций, которые лучше всего по экспериментальному содержанию целевых фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, имеют меньшие суммарные содержания всех примесей, а также меньшие показатели потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов. Эти лучшие составы шихт с ПТФЭ и условия их сжигания определены в итоге исследований, результаты которых представлены в разделе 4 и рекомендованы для практического применения. Приведем их здесь для каждой из композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC согласно заданным мольным соотношениям нитридной и карбидной фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4).

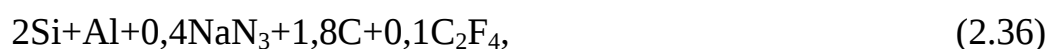
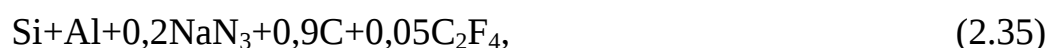
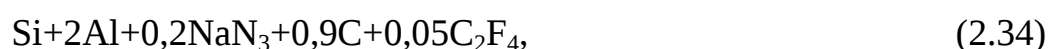
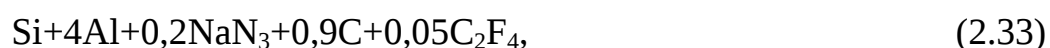
Композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Прессованные шихты с заменой 30 % технического углерода на ПТФЭ, то есть с карбидизирующей смесью (С), согласно стехиометрическим уравнениям (2.28)-(2.32) состава:





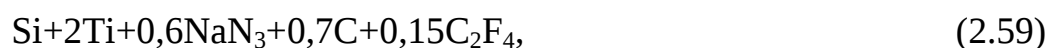
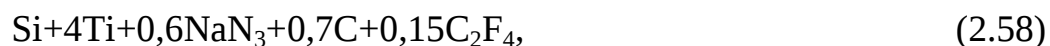
Начальное давление газа азота в реакторе 3 МПа для шихт (2.28)-(2.31), 4 МПа для шихты (2.32).

Композиция AlN-SiC. Прессованные шихты с заменой 10 % технического углерода на ПТФЭ, то есть с карбидизирующей смесью (А), согласно стехиометрическим уравнениям (2.33)-(2.37) состава:



Начальное давление газа азота в реакторе 3 МПа для всех шихт (2.33)-(2.37).

Композиция TiN-SiC. Прессованные шихты с заменой 30 % технического углерода на ПТФЭ, то есть с карбидизирующей смесью (С), согласно стехиометрическим уравнениям (2.58)-(2.62) состава:



Начальное давление газа азота в реакторе 3 МПа для шихт (2.58)-(2.61), 4 МПа для шихты (2.62).

5.3 Выводы по разделу 5

1. В основу технологического процесса синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ положен разработанный ранее технологический процесс традиционного азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-

SiC и TiN-SiC из смесей элементных порошков кремния, алюминия, титана и технического углерода, а также порошков азидов натрия и неорганических галоидных солей фторидов, в который внесены изменения с учетом особенностей, связанных с применением ПТФЭ.

2. Политетрафторэтилен представляет собой органический фторполимер с хорошо выраженными пластическими свойствами, в связи с этим не следует применять в технологическом процессе для получения смесей исходных порошков с ПТФЭ распространенные в опытно-промышленной практике СВС барабанные шаровые смесители из-за слипания порошков и налипания на шары и стенки барабана, а рекомендовать применять смесители типа «пьяная бочка».

3. Так как к практическому применению рекомендованы для сжигания в реакторе прессованные шихты с ПТФЭ, а не насыпные шихты, как это делается в традиционном азидном СВС с применением шихт с галоидными солями, то в технологическом процессе с применением ПТФЭ появляется дополнительная стадия изготовления прессованных брикетов шихт с ПТФЭ.

4. ПТФЭ обладает не только хорошей пластичностью, но и малым коэффициентом трения, вследствие чего он обеспечивает хорошие прессуемость и распрессуемость шихт с ПТФЭ в простых недорогих неразъемных пресс-формах.

5. В простейшем случае изготовления прессованных брикетов шихт с ПТФЭ на ручном лабораторном прессе в неразборной пресс-форме диаметром 30 мм небольших цилиндрических брикетов массой в среднем 25 г, процесс изготовления брикета, начиная с отбора массы насыпной шихты, засыпки ее в пресс-форму, прессования и заканчивая распрессовкой, занимает 3 минуты. Для получения массы загрузки в реактор 1 кг прессованной шихты необходимо изготовить последовательно 40 брикетов, что займет 120 минут, то есть 2 часа.

6. Рассматриваемый технологический процесс синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ основан на

использовании опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра с фильтрационной сборкой (газопроницаемой цилиндрической оболочкой меньшего диаметра внутри реактора) для размещения в ней загрузки прессованных брикетов шихт с ПТФЭ.

7. Использование фильтрационной сборки существенно снижает скачок давления в реакторе и теплоотвод с поверхности горящей шихты, уменьшает разброс твердых продуктов горения, а повышенная масса шихты при уменьшении теплотерь из нее во время горения заметно повышает глубину превращения исходных реагентов в конечный целевой продукт по сравнению с лабораторным реактором.

8. Полный цикл технологического процесса получения рассматриваемых композиций высокодисперсных нитридно-карбидных порошков с применением ПТФЭ включает в стадии подготовки компонентов исходной шихты, смешивания компонентов шихты, прессования брикетов шихты, загрузки брикетов в опытно-промышленный реактор СВС-Аз, синтеза порошков при горении загрузки брикетов в реакторе, выгрузки продуктов горения из реактора, измельчения продуктов горения, их промывки и сушки.

9. Продолжительность полного цикла технологического процесса получения рассматриваемых композиций порошков с применением ПТФЭ с проведением одного синтеза в реакторе составляет 295 минут или 4 часа 55 минут. Такая большая продолжительность обусловлена в значительной степени самой длительной стадией прессования брикетов шихты с ПТФЭ, которая в изложенном варианте малопроизводительного прессования на ручном лабораторном прессе небольших брикетов массой 25 г занимает 120 минут.

10. Уменьшение продолжительности полного цикла технологического процесса возможно как за счет использования более производительного автоматического прессования и увеличения массы и размеров каждого прессованного брикета, так и за счет выполнения некоторых стадий в параллельном режиме, когда одновременно с выполнением работ по

подготовке и проведению одного синтеза в реакторе одновременно параллельно выполняются работы, например, по стадиям подготовки шихты и изготовления прессованных брикетов к следующему синтезу в этом же реакторе. В таком случае можно будет проводить по два синтеза в одном реакторе за одну рабочую смену.

11. Выход целевого продукта в виде высокодисперсного порошка композиций нитридной и карбидной фаз по рассматриваемому технологическому процессу с применением ПТФЭ за один синтез в опытно-промышленном реакторе СВС-Аз может составлять до 0,9-1,0 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во введении была сформулирована цель настоящей диссертационной работы, заключающаяся в совершенствовании процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азида натрия, для получения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой композиции в соответствии с заданным теоретическим содержанием, без примесей побочных фаз.

Полученные и представленные в предыдущих разделах диссертации результаты вносят существенный вклад в достижение этой цели. На основе анализа научно-технической литературы выбраны и обоснованы составы исходных смесей порошковых реагентов (шихт) азидного СВС, в которых галоидные соли заменены на ПТФЭ, и условий их сжигания для получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с различным соотношением нитридной и карбидной фаз. Проведены термодинамические расчеты адиабатической температуры и фазового состава продуктов горения исходных шихт различного состава. Экспериментально исследованы процессы горения таких шихт с ПТФЭ и азидом натрия с определением температуры горения шихт и давления газа в реакторе, степени превращения исходных веществ в целевые порошковые композиции. Осуществлено экспериментальное исследование морфологии и фазового состава порошков нитридно-карбидных композиций, синтезированных при горении шихт с использованием ПТФЭ, сравнение с полученными ранее результатами синтеза при горении шихт с использованием галоидных солей. В итоге выбраны варианты шихт для разных мольных соотношений целевых фаз нитридно-карбидных композиций, которые лучше всего по

экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям.

Однако экспериментально найденные потери масс целевых продуктов (нитридной и карбидной фаз) по отношению к теоретическому выходу, а также потери масс шихт по отношению к массам промытых продуктов горения, при горении шихт с ПТФЭ и азидом натрия оказались в большинстве случаев значительно большими, чем при горении шихт с галоидными солями. Такой недостаток при использовании шихт с ПТФЭ и азидом натрия может препятствовать их практическому применению для получения композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . В связи с этим проанализированы причины проявления указанного недостатка и обсуждены пути его уменьшения до приемлемых величин. К ним относится сжигание шихт с ПТФЭ в опытно-промышленном реакторе объемом 19,4 литра с фильтрационной сборкой (газопроницаемой цилиндрической оболочкой меньшего диаметра внутри реактора) для размещения в ней загрузки прессованных брикетов шихт с ПТФЭ, применение повышенного давления газа азота и увеличенной массы шихты, сбор и использование разбросанных по внутренней поверхности реактора продуктов горения, что может значительно снизить потери целевых продуктов при горении и довести их до уровня, приемлемого для промышленного производства коммерчески доступных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с заданными фазовыми составами. Обсуждена организация технологического процесса синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением ПТФЭ, в основу которого положен разработанный ранее технологический процесс традиционного азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния с применением неорганических галоидных солей фторидов, в который внесены изменения с учетом особенностей, связанных с применением ПТФЭ.

Таким образом, внесен важный вклад в развитие *in-situ* химических методов прямого синтеза композиций высокодисперсных керамических порошков, которые пока используются в лабораторных условиях и не применяются в промышленном производстве, где по-прежнему производятся только монофазные керамические порошки, а композитные керамические порошки получают традиционным *ex-situ* подходом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков. Но *in-situ* химические методы синтеза композитных высокодисперсных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего развития, расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные композитные высокодисперсные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется как на процессе изготовления, так и на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики с высокодисперсной структурой.

Как было показано в разделе 1, керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с высокодисперсной структурой имеют уникальный набор полезных свойств и очень перспективны для применения в машиностроении, металлургии, химической промышленности, атомной энергетике, авиации, космонавтике, военном деле, электротехнике, электронике, фотонике, оптоэлектронике, оптических системах.

Полученные результаты проведенного диссертационного исследования позволяют сделать следующие общие выводы.

1. Впервые выполнены комплексные теоретические и экспериментальные исследования по применению активирующего и карбидизирующего реагента – порошкового органического фторсодержащего полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов в сжигаемых исходных смесях порошков (шихтах) в процессе азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с целью приближения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой композиции к

заданному теоретическому содержанию в соответствии с исходными стехиометрическими уравнениями.

2. При этом впервые азид натрия использован для нейтрализации токсичных газов фтора и фторидов кремния, выделяющихся при термическом разложении ПТФЭ и образующихся в волне горения в процессах СВС, путем связывания фтора в менее опасную твердую водорастворимую соль NaF, удаляемую из твердых продуктов горения водной промывкой.

3. Для проведения исследований выбраны составы шихт без галоидных солей из смесей элементных порошков кремния, алюминия, титана и технического углерода, а также порошков химических соединений ПТФЭ и азиды натрия, и составлены 60 соответствующих исходных стехиометрических уравнений реакций для синтеза композиций порошков с пятью мольными соотношениями в них нитридной и карбидной фаз: 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4. При этом использованы четыре варианта содержания ПТФЭ в шихтах: с полной заменой (100 %) технического углерода на ПТФЭ, а также с частичной заменой 10, 20 и 30 % технического углерода на ПТФЭ.

4. Термодинамическими расчетами с применением компьютерной программы THERMO показано, что для всех составленных стехиометрических уравнений реакций с использованием ПТФЭ адиабатические температуры (2348-3348 K) намного превышают адиабатические температуры реакций с использованием галоидных солей (1665-3067 K), и они достаточны для протекания реакций в режиме горения. Рассчитанные составы продуктов реакций с ПТФЭ при адиабатических температурах показали также намного большее образование различных газовых фаз, частичное образование целевых нитридных фаз из-за их диссоциации и образования побочных фаз, и полное или частичное образование целевой фазы карбида кремния.

5. Экспериментально определены параметры горения насыпных и прессованных шихт (максимальные температуры (1960-3270 K) и давления (3,00-7,05 МПа), потери масс целевых продуктов и шихт (2,2-99,2 % и 0,11-99,0 % соответственно) в лабораторном реакторе азидного СВС в атмосфере

газообразного азота при начальном давлении 3 МПа, а также фазовые составы и микроструктуры промытых продуктов горения шихт. Показано, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах азидного СВС не целесообразна из-за самых больших потерь масс целевых продуктов и шихт, а также самых больших отличий фазовых составов продуктов от расчетных теоретических составов, и только частичная замена технического углерода на ПТФЭ приводит к положительным результатам.

6. Экспериментально установлено, что при использовании частичной замены технического углерода на ПТФЭ синтезированные порошки являются высокодисперсными с размерами менее 1-2 мкм, по фазовому составу их композиции становятся существенно ближе к расчетному теоретическому составу за счет увеличения содержания карбида кремния и снижения содержания примесей образующихся побочных фаз и остатков непрореагировавших исходных реагентов по сравнению с использованием галоидных солей, при этом также значительно сокращается расход дорогого и токсичного азиды натрия (до нескольких раз), однако из-за очень высоких температур и большого газовыделения при горении могут возникать более значительные потери масс твердых синтезированных продуктов (до 90,1 %) вследствие их разброса газами, чем при использовании галоидных солей (до 8,5 %).

7. Экспериментально найдены варианты содержания ПТФЭ в прессованных шихтах массой 20-40 граммов (сжигание при начальном давлении азота 3 МПа в лабораторном реакторе объемом 4,5 литра), при которых фазовые составы синтезированных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу по меньшему суммарному содержанию всех примесей в целевых фазах в промытом продукте горения, а также по меньшим величинам показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов. Найденные лучшие

варианты согласно заданным мольным соотношениям нитридной и карбидной фаз (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4) в синтезируемых композициях:

Si₃N₄-SiC: замена 30 % технического углерода на ПТФЭ; примеси (только Si): 1,0; 0; 2,0; 1,0; 0 %; потери массы: 40,7; 34,4; 15,4; 25,1; 13,8 % (последнее значение для давления азота 4 МПа).

AlN-SiC: замена 10 % технического углерода на ПТФЭ; примеси: 0; 2,0 (Si); 0; 0; 15,0 % (Si₃N₄); потери массы: 19,2; 9,2; 26,4; 9,1; 2,2 %.

TiN-SiC: замена 30 % технического углерода на ПТФЭ; примеси (только Si₃N₄): 3,0; 4,3; 7,3 (+0,2 % Si); 5,3; 3,6 %; потери массы: 30,9; 23,5; 12,7; 12,8; 37,1 % (последнее значение для давления азота 4 МПа).

8. С учетом особенностей, обусловленных использованием ПТФЭ, предложена схема технологического процесса опытно-промышленного производства композиций высокодисперсных порошков Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC, в основу которого положен разработанный ранее технологический процесс традиционного азидного СВС с применением опытно-промышленного реактора объемом 19,4 литра.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – Москва: Металлургия, 1977. – 216 с.
2. Косолапова, Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.Б. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко, И.И. Осипова, Э.В. Прилуцкий. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
3. Агеев, О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охрименко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
4. Properties and Applications of Silicon Carbide / ed. by R. Gerhardt. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – 546 p.
5. Surendranathan, A.O. An Introduction to Ceramics and Refractories / A.O. Surendranathan. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – 510 p.
6. Kim, Y.-W. SiC ceramics, structure, processing and properties / Y.-W. Kim, R. Malik // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses / ed. by M. Pomeroy. – Oxford: Elsevier, 2021. – Vol. 2. – P. 150-164.
7. Ruys, A.J. Silicon Carbide Ceramics. Structure, Properties and Manufacturing / A.J. Ruys. – Elsevier, 2023. – 586 p.
8. Oguntuyi, S.D. Improvement on the fabrication of SiC materials: Processing, reinforcing phase, fabricating route - A review / S.D. Oguntuyi, K. Nyembwe, M.B. Shongwe, O.T. Johnson, J.R. Adewumi, N. Malatji, P.A. Olubambi // International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2023. – Vol. 6. – № 2. – P. 225-237.
9. Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие / Б.Б. Бобович. – Москва: МГИУ, 2009. – 384 с.
10. Richerson, D.W. Historical review of addressing the challenges of use of ceramic components in gas turbine engines / D.W. Richerson // Proceedings of the ASME Turbo Expo – ASME, 2006. – Vol. 2. – P. 241-254. – ASME Paper GT2006-9033.

11. Wing, Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties / Z.N. Wing // Journal of the European Ceramic Society, 2017. – Vol. 37. – P. 1373-1378.
12. Khodaei, M. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review / M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, S.N. Alhosseini, S. Esmaeeli, S.R. Mousavi // Journal of the European Ceramic Society, 2019. – Vol. 39. – № 7. – P. 2215-2231.
13. Malik, R. Effect of nitride addition on the electrical and thermal properties of pressureless solid-state sintered SiC ceramics / R. Malik, Y.W. Kim // Journal of the Korean Ceramic Society, 2022. – Vol. 59. – № 5. – P. 589-594.
14. Cai, N. Decreasing resistivity of silicon carbide ceramics by incorporation of graphene / N. Cai, D. Guo, G. Wu, F. Xie, S. Tan, N. Jiang, H. Li // Materials, 2020. – Vol. 13. – № 16. – Art. № 3586.
15. Faeghinia, A. Comparing the effects of different sintering aids on spark plasma sintering of SiC ceramics / A. Faeghinia // Synthesis and Sintering, 2024. – Vol. 4. – № 2. – P. 79-86.
16. Prochazka, S. Effect of boron and carbon on sintering of SiC / S. Prochazka, R.M. Scanlan // Journal of the American Ceramic Society, 1975. – Vol. 58. – № 1-2. – P. 72.
17. Sahani, P. Effect of Al addition on SiC–B₄C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods / P. Sahani, S.K. Karak, B. Mishra, D. Chakravarty, D. Chaira // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016. – Vol. 57. – P. 31-41.
18. Zhang, Z. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB₂–SiC composites fabricated with the B₄C–TiC–Si system by reactive hot pressing / Z. Zhang, C. Xu, X. Du, Z. Li, J. Wang, W. Xing, Y. Sheng, W. Wang, Z. Fu // Journal of Alloys and Compounds, 2015. – Vol. 619. – P. 26-30.
19. Ahmoye, D. Mechanical properties of reaction sintered SiC–TiC composite / D. Ahmoye, D. Bucevac, V.D. Krstic // Ceramics International, 2018. – Vol. 44. – № 12. – P. 14401-14407.

20. Kim, Y.W. Effect of grain growth on electrical properties of silicon carbide ceramics sintered with gadolinia and yttria / Y.W. Kim, T.Y. Cho, K.J. Kim // Journal of the European Ceramic Society, 2015. – Vol. 35. – № 15. – P. 4137-4142.
21. Taki, Y. Effect of B doping on electrical and thermal properties of SiC bodies fabricated by spark plasma sintering / Y. Taki, M. Kitiwan, H. Katsui, T. Goto // Materials Today Proceedings, 2019. – Vol. 16. – P. 211-215.
22. Malik, R. Effect of AlN addition on the electrical resistivity of pressureless sintered SiC ceramics with B₄C and C / R. Malik, Y.W. Kim // Journal of the American Ceramic Society, 2021. – Vol. 104. – № 12. – P. 6086-6091.
23. Cho, T.Y. Electrical and mechanical properties of pressureless sintered SiC–Ti₂CN composites / T.Y. Cho, R. Malik, Y.W. Kim, K.J. Kim // Journal of the European Ceramic Society, 2018. – Vol. 38. – № 9. – P. 3064-3072.
24. Yeom, H.J. Electrical, thermal, and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites sintered with yttria and scandia / H.J. Yeom, Y.W. Kim, K.J. Kim // Journal of the European Ceramic Society, 2015. – Vol. 35. – P. 77-86.
25. Basu, B. Advanced structural ceramics / B. Basu, K. Balani. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 502 p.
26. Palmero, P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods / P. Palmero // Nanomaterials, 2015. – Vol. 5. – № 2. – P. 656-696.
27. Montanaro, L. Advances in the field of nanostructured ceramic composites / L. Montanaro, P. Palmero // Ceramics, 2019. – Vol. 2. – № 2. – P. 296-297.
28. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

29. Большой англо-русский политехнический словарь: в 2 т. / С.М. Баринов, А.Б. Барковский, В.А. Владимиров [и др.]. – Москва: Русский язык, 1991. – Т. II: M-Z. – С. 203.
30. Abderrazak, H. Silicon carbide: Synthesis and properties / H. Abderrazak, E. Hmida // Properties and Applications of Silicon Carbide / ed. by R. Gerhardt. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 361-388.
31. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: учебное пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – Москва: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
32. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М.И. Алымов. – Москва: Наука, 2007. – 169 с.
33. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
34. Росляк, А.Т. Пневматические методы и аппараты порошковой технологии / А.Т. Росляк, Ю.А. Бирюков, В.Н. Пачин. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1990. – 272 с.
35. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – 2-е изд., испр. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
36. Chaira, D. Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill / D. Chaira, B.K. Mishra, S. Sangal // Materials Science and Engineering A., 2007. – Vol. 460-461. – P. 111-120.
37. El Eskandarany, M.S. Mechanical solid state reaction for synthesis of β -SiC powders / M.S. El Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki // Journal of Materials Research, 1995. – Vol. 10. – № 3. – P. 659-667.
38. Руднева, В.В. Совершенствование плазмометаллургической технологии производств нанопорошков карбида кремния: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02 / В.В. Руднева. – Новокузнецк: СибГИУ, 2009. – 355 с.
39. Kavecký, Š. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapor deposition from silane/acetylene reaction system / Š. Kavecký, B. Aneková, J.

Madejová, P. Šajgalík // Journal of the European Ceramic Society, 2000. – Vol. 20. – P. 1939-1946.

40. Fu, Q.-G. Synthesis of silicon carbide by CVD without using a metallic catalyst / Q.-G. Fu, H.J. Li, X.H. Shi, K.Z. Li, J. Wei, Z.B. Hu // Materials Chemistry and Physics, 2006. – Vol. 100. – P. 108-111.

41. Павелко, Р.Г. Синтез высокодисперсных форм карбида кремния: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Р.Г. Павелко. – Москва: ИОНХ РАН, 2007. – 222 с.

42. Raman, V. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors / V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan // Journal of Materials Science, 1995. – Vol. 30. – P. 2686-2693.

43. Симоненко, Е.П. Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.11 / Е.П. Симоненко. – Москва: ИОНХ РАН, 2016. – 550 с.

44. Brinker, C.J. Sol-Gel Transition in Simple Silicates / C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley // Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. – Vol. 48. – P. 47-64.

45. Nanomaterials and related products: catalogue and pricelist [Электронный ресурс]. – URL: http://www.plasmachem.com/download/Plasma-Chem-General_Catalogue_Nanomaterials_2022 (дата обращения: 18.07.2025).

46. А.с. № 255221 СССР. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская (СССР). – 1967; Пат. 2088668 Франция. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. – 1972; Пат. 3726643 США. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. – 1973; Пат. 1321084 Англия. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. – 1974; Пат. 1098839 Япония. Способ синтеза

тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. – 1982.

47. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – Москва: Машиностроение-1, 2007 – 567 с.

48. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – Москва: Изд. дом МИСиС, 2011 – 377 с.

49. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – Москва: Физматлит, 2012 – 396 с.

50. Levashov, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky // International Materials Reviews, 2016. – Vol. 62. – № 4. – P. 1-37.

51. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // Известия вузов. Цветная металлургия, 2006. – № 5. – С. 9-22.

52. Mukasyan, A.S. Combustion synthesis of silicon carbide / A.S. Mukasyan // Properties and Applications of Silicon Carbide / ed. by R. Gerhardt. –Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 361-388.

53. Мартыненко, В.М. Термодинамический анализ синтеза карбида кремния в режиме горения / В.М. Мартыненко, И.П. Боровинская // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по технологическому горению. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1978. – С. 180-182.

54. Pampuch, R. Solid combustion synthesis of β -SiC powder / R. Pampuch, L. Stobierski, J. Liz, M. Raczka // Materials Research Bulletin, 1987. – Vol. 22. – P. 1225-1231.

55. Шибакова, Н.С. Твердофазный синтез порошков карбида кремния из порошков кремния и углерода / Н.С. Шибакова, Е.В. Евстратов, В.А.

Зеленский, В.В. Зако́ржевский // Перспективные материалы, 2024. – № 11. – С. 63-70.

56. Chen, C.-C. A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis / C.-C. Chen, C.-L. Li, K.-Y. Liao // Materials Chemistry and Physics, 2002. – Vol. 73. – № 2. – P. 198-205.

57. Yamada, O. Self-propagating high-temperature synthesis of SiC / O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi // Journal of Materials Research, 1986. – Vol. 1. – № 2. – P. 275-279.

58. Gorovenko, V.I. High-temperature interaction between silicon and carbon / V.I. Gorovenko, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Ceramics International, 1993. – Vol. 19. – № 2. – P. 129-132.

59. Feng, A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of β -SiC / A. Feng, Z.A. Munir // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Materials Processing Science, 1995. – Vol. 26. – P. 587-593.

60. Нерсисян, Г.А. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–фторопласт / Г.А. Нерсисян, В.Н. Никогосов, С.Л. Харатян, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва, 1991. – Т. 27. – № 6. – С. 77-81.

61. Kharatyan, S.L. Chemically activated SHS in synthesis of refractory carbide powders / S.L. Kharatyan, H.H. Nersisyan // Key Engineering Materials, 2002. – Vol. 217. – P. 83-92.

62. Amirkhanyan, N. Sintering of silicon carbide obtained by combustion synthesis / N. Amirkhanyan, H. Kirakosyan, M. Zakaryan, A. Zurnachyan, M.A. Rodriguez, L. Abovyan, S. Aydinyan // Ceramics International, 2023. – Vol. 49. – № 15. – P. 26129-26134.

63. Zhang, J. The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction / J. Zhang, J.C. Jeong, J.H. Lee, C.W. Won, D.J. Kim, C.O. Kim // Materials Research Bulletin, 2002. – Vol. 37. – P. 319-329.

64. Закоржевский, В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния / В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян, Т.Г. Акопджанян // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2020. – № 2. – С. 14-20.

65. Воротыло, С. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния / С. Воротыло, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, П.А. Логинов, Н.В. Швындина // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2020. – № 1. – С. 41-54.

66. Yamada, O. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere / O. Yamada, K. Hirao, M. Koizumi, Y. Miyamoto // Journal of the American Ceramic Society, 1989. – Vol. 72. – № 9. – P. 1735-1738.

67. Puszynski, J.A. Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders / J.A. Puszynski, S. Miao // Innovative Process/Synthesis: Ceramics, Glasses, Composites II / ed. by J.P. Singh. – Westerville: American Ceramic Society, 1998. – P. 13-28.

68. Kata, D. Silicon nitride rapid decomposition for ceramic nanopowder manufacturing / D. Kata, J. Lis // Glass Physics and Chemistry, 2005. – Vol. 31. – № 3. – P. 364-369.

69. Yang, Y. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air / Y. Yang, Zh.-M. Lin, J.-T. Li // Journal of the European Ceramic Society, 2009. – Vol. 29. – P. 175-180.

70. Liu, G. Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale / G. Liu, K. Yang, J. Li // Journal of Physical Chemistry, 2008. – Vol. 112. – P. 6285-6292.

71. Ermekova, Z.S. Influence of precursor morphology on the microstructure of silicon carbide nanopowder produced by combustion syntheses / Z.S. Ermekova, Z.A. Mansurov, A.S. Mukasyan // Ceramics International, 2010. – Vol. 36. – № 8. – P. 2297-2305.

72. Закоржевский, В.В. Магнийтермический СВС карбида кремния с использованием углеродных волокон в качестве источника углерода / В.В. Закоржевский, Н.И. Мухина // Новые огнеупоры, 2023. – № 9. – С. 20-23.

73. Krutskii, Yu.L. Synthesis of β -SiC using nanofibrous carbon / Yu.L. Krutskii, T.S. Gudyma, A.I. Aparnev, A.V. Loginov, T.M. Krutskaya, A.V. Ukhina, N.Yu. Cherkasova, O.V. Netskina, E.A. Maximovskiy // Nanobiotechnology Reports, 2024. – Vol. 19. – № S1. – P. S138-S145.

74. Li, J. The effect of Si contents on the reaction-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite ceramics / J. Li, W.J. Yuan, C.J. Deng, H.X. Zhu // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013. – Vol. 47. – Art. № 012060.

75. Chenhong, M. Synthesis mechanism of α - Si_3N_4 whiskers via SiO vapor in reaction bonded Si_3N_4 -SiC composite / M. Chenhong, Y. Li, P. Jiang, X. Yue // Journal of Alloys and Compounds, 2023. – Vol. 938. – № 6. – Art. № 168723.

76. Карклит, А.К. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: справочник / А.К. Карклит, Н.М. Пориньш, Г.М. Каторгин, А.С. Норкина, И.Ю. Соломинская. – Москва: Металлургия, 1990. – 416 с.

77. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов. – Москва: Металлургия, 1985. – 480 с.

78. Shahrestani, S. Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/ Si_3N_4 composites / S. Shahrestani, M. Ismail, S. Kakooei, M. Beheshti // Ceramics International, 2021. – Vol. 47. – № 12. – P. 13173-13180.

79. Yang, H. Effect of different sintering additives on the microstructure, phase compositions and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics / H. Yang, Q. Li, Zh. Wang, M. Sun, H. Wu, X. Cheng // ES Materials and Manufacturing, 2022. – Vol. 15. – № 65 – P. 61-71.

80. Saleem, A. Fluoride doped SiC/ Si_3N_4 composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties / A. Saleem, Yu. Zhang, H. Gong, M.K. Majeed // Ceramics International, 2019. – Vol. 45. – № 16. – P. 21004-21010.

81. Khajelakzay, M. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si_3N_4 -SiC composite using response surface methodology (RSM) / M. Khajelakzay, S.R. Bakhshi // *Ceramics International*, 2017. – Vol. 43. – № 9. – P. 6815-6821.
82. Wang, J.-Ch., Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials / J.-Ch. Wang, H. Dommati, Sh.-J. Hsieh // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019. – Vol. 103. – № 1-4. – P. 2627-2647. – <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03669-3>.
83. Niihara, K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites / K. Niihara // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1991. – Vol. 99. – № 1154. – P. 982974-982982.
84. Hirano, T. Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 /SiC composites / T. Hirano, K. Niihara // *Materials Letters*, 1995. – Vol. 22. – № 5-6. – P. 249-254. – [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)00255-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)00255-X).
85. Li, X. Synthesis and broadband electromagnetic wave absorption for lightweight porous SiC/ Si_3N_4 composite nanowires / X. Li, W. Lei, J. Wei, Ya. Zhang, Z. Shi // *Ceramics International*, 2023. – Vol. 49. – № 23. P. 37746-37757.
86. Riedel, R. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders / R. Riedel, M. Seher, G. Becker // *Journal of The European Ceramic Society*, 1989. – Vol. 5. – № 2. – P. 113-122.
87. Yanai, T. Mechanical properties of Si_3N_4 ceramics prepared from carbon coated powders / T. Yanai, K. Ishizaki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993. – Vol. 101. – № 1175. – P. 764-768.
88. Suri, J. Tailoring the relative contents of Si_3N_4 and SiC through carbothermic reduction and nitridation of silica fume / J. Suri, L. Shaw, M.F. Zawrah // *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012. – Vol. 9. – № 2. – P. 291-303. – <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x>.
89. Hojo, J. A preparation of composite particles of SiC– Si_3N_4 system by vapor reaction method / J. Hojo, H. Meada, A. Kato // *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1987. – Vol. 95. – № 1. – P. 45-49.

90. Lee, H.J. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma / H.J. Lee, K. Eguchi, T.J. Yoshida // Journal of The American Ceramic Society, 2005. – Vol. 73. – № 11. – P. 3356-3362.

91. Kata, D. Preparation of fine powders in the Si–C–N system using SHS method / D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, L. Stobierski // Int. J. SHS, 1998. – Vol. 7. – №. 4. – P. 475-485.

92. Agrafiotis, Ch.C. Combustion synthesis of silicon nitride-silicon carbide composites / Ch.C. Agrafiotis, J. Lis, J.A. Puszynski, V. Hlavacek // Journal of of the American Ceramic Society, 1990. – Vol. 77. № 11. – P. 3514-3517.

93. Zeng, J. Combustion synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite powders / Y. Miyamoto, O. Yamada // J. Am. Ceram. Soc, 1991. – Vol. 74. – P. 2197-2200.

94. Закоржевский В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов кремния, алюминия и композиционных порошков на их основе: дис. ...канд. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2004. – 227 с.

95. Koh Y.-H. Microstructural evolution and mechanical properties of Si_3N_4 -SiC (nanoparticle)- Si_3N_4 (whisker) composites / Y.-H. Koh, H.-W. Kim, H.-E. Kim // J. Mater. Res., 2000. – Vol. – 15. – № 2. – P. 364-368.

96. Imamura H. Further improvement in mechanical propertlies of highly anisotropic silicon nitride ceramics / H. Imamura, K. Hirao, M.E. Brito, M. Toriyama, Sh. Kanzaki // Journal of The American Ceramic Society, 2000. – Vol. 83. – № 3.– P. 495-500.

97. Keil, D.G. Combustion synthesis of nanosized SiC_xN_y powders / D.G. Keil, H.F. Calcote, R.J. Gill // Materials Research Society. Symposia Proceedings, 1996. – Vol. 410. – P. 161-166.

98. Хачатрян, Г.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВЧ композиционных керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ и карбида кремния / Г.Л. Хачатрян, А.Б. Арутюнян, С.Л. Харатян // Физика горения и взрыва, 2006. – Vol. 42. – № 5. – P. 56-62.

99. Амосов, А.П. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ при горении компонентов в системе $\text{Si-C-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ / А.П. Амосов, Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан // Журнал неорганической химии, 2022. – Vol. 67. – № 2. – Р. 1-9.

100. Амосов, А.П. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор // А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Г.С. Белова, Д.А. Майдан, А.Ф. Минеханова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2022. – Vol. 16. – № 4. – Р. 34-57.

101. Белова, Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$, AlN--SiC и TiN--SiC с применением азидов натрия и галоидных солей: дис. ... канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2022. – 209 с.

102. Амосов, А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.

103. Bichurov, G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: Nitride ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications. Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. – P. 229-263.

104. Бичуров, Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций / Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова, Ю.В. Титова М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

105. Yaguchi, H. Improvement of cutting tool life by AlN deposition on the tool / H. Yaguchi, K. Ozaki, M. Somekawa // The Iron and Steel Institute of Japan International, 2004. – Vol. 44. – № 3. – P. 598-602.

106. Wang, Z. Aluminum nitride-based ceramics with excellent thermal shock resistances / Z. Wang, J. Zou, S. Cai, Y. Zou, L. Ling, H. Liang, W. Weimin, X. Lv, Z. Fu // Journal of The American Ceramic Society, 2024. – Vol. 107. – № 8. – P. 5352-5363.

107. Непочатов, Ю. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники / Ю. Непочатов, А. Земницкая, П. Муль // Современная электроника, 2011. – № 9. – С. 14-16.
108. Li, N. Aluminium nitride integrated photonics: A review / N. Li, C.P. Ho, S. Zhu, Y.H. Fu, Y. Zhu, L.Y.T. Lee // Nanophotonics, 2021. – Vol. 10. – № 9. – С. 2347-2387.
109. Unni, C.K. Mechanical properties of monolithic AlN and SiCw/AlN composites / C.K. Unni, D.E. Gordon // Journal of Materials Science, 1995. – Vol. 30. – № 5. – P. 1173-1179.
110. Besisa, D.H.A. Investigation of microstructure and mechanical strength of SiC/AlN composites processed under different sintering atmospheres / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Ya.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, T. Fend, D.V. Kuznetsov // Journal of Alloys and Compounds, 2018. – Vol. 756. – № 7/8. – P. 175-181.
111. Besisa, D.H.A. Thermal shock resistance of pressureless sintered SiC/AlN ceramic composites / D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Ya.M.Z. Ahmed, F.I. Elhosiny, T. Fend, D.V. Kuznetsov // Materials Research Express, 2018. – Vol. 5. – № 1. – P. 015506.
112. Zangvil, A. Phase relationship in the silicon carbide-aluminum nitride system / A. Zangvil, R. Ruh // Journal of The American Ceramic Society, 1988. – Vol. 71. – № 10. – P. 884-890.
113. Han, J. Formation mechanism of AlN-SiC solid solution with multiple morphologies in Al-Si-SiC composites under flowing nitrogen at 1300 °C / J. Han, Y. Li, M. Chenhong, Q. Zheng, X. Zhang // Journal of The European Ceramic Society, 2022. – Vol. 42. – № 10. – P. 6356-6363.
114. Miura, M. Phase separation and toughening of SiC–AlN solid-solution ceramics / M. Miura, T. Yogo, S.-I. Hirano // Journal of Materials Science, 1993. – Vol. 27. – № 14. – P. 3859-3865.
115. Lee, R.-R. Fabrication, microstructure, and properties of SiC–AlN ceramic alloys / R.-R. Lee, W.-C. Wei // Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1990. – Vol. 11. – № 7/8. – P. 1094-1121.

116. Li, G. Synthesis of aluminum nitride using sodium aluminate as aluminum source / G. Li, B. Li, B. Ren, H. Chen, B. Zhu, J. Chen // *Processes*, 2023. – Vol. 11. – № 4. – P. 1034.

117. Gao, P. Dielectric properties of spark plasma sintered AlN/SiC composite ceramics / P. Gao, Ch.-Ch. Jia, W.-B. Cao, C.-C. Wang, D. Liang, G.-L. Xu // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2014. – Vol. 21. – № 6. – P. 589-594.

118. Елагин, А.А. Нитрид алюминия. Методы получения (обзор) / А.А. Елагин, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов, Р.А. Шишкин // *Новые огнеупоры*, 2013. – № 1. – С. 49-55.

119. Teusel, I. Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics / I. Teusel, C. Rossel // *Journal of Materials Science Letters*, 1992. – Vol. 1. – № 1. – P. 205-207.

120. Ruh, R. Composition and properties of hot-pressed SiC–AlN solid solution / R. Ruh, A. Zangvil // *Journal of The American Ceramic Society*, 1982. – Vol. 65. – № 5. P. 260-265.

121. Du, X.L. Structure and thermal conductivity of powder injection molded AlN ceramic / X.L. Du, M.L. Qin, Y. Sun, Z.H. Yuan, B.H. Yang, X.H. Qu // *Advanced Powder Technology*, 2010. – Vol. 21. – № 4. – P. 431-434.

122. Kobayashi, R. Sintering behavior, microstructure, and thermal conductivity of dense AlN ceramics processed by spark plasma sintering with Y₂O₃-CaO-B additives / R. Kobayashi, K. Oh-Ishi, R. Tu, T. Goto // *Ceramics International*, 2015. – Vol. 41. – № 1. – P. 1897-1901.

123. Xu, G.F. Microwave sintering of high-density, high thermal conductivity AlN / G.F. Xu, T. Olorunyolemi, O.C. Wilson, I.K. Lloyd, Y. Carmel // *Journal of Materials Research*, 2002. – Vol. 17. – № 11. – P. 2837-2845.

124. Tang, Y. Fabrication of high thermal conductivity aluminum nitride ceramics via digital light processing 3D printing / Y. Tang, Z. Xue, G. Zhou, S. Hu // *Materials*, 2024. – Vol. 17. – № 9. – P. 2010.

125. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // *Materials Research*, 2009. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-39.
126. Rane, V. 5 – Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites / V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas // Chapter In: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies. A Volume in Micro and Nano Technologies* (Eds. S.M. Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas). – Woodhead Publishing, 2018. – P. 121-139.
127. Wu X. Fabrication of novel AlN-SiC-C refractories by nitrogen gas-pressure sintering of Al_4SiC_4 // X. Wu, C. Deng, J. Di, J. Ding, H. Zhu, C. Yu // *Journal of The European Ceramic Society*, 2022. – Vol. 42. – № 8. – P. 3634-3643.
128. Xue, H. The synthesis of composites and solid solutions of SiC–AlN by field-activated combustion / H. Xue, Z.A. Munir // *Scripta Materialia*, 1996. – Vol. 35. – № 8. – P. 919-982.
129. Abbasi, Z. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN–SiC composites using a solid source of nitrogen / Z. Abbasi, M.H. Shariat, S. Javadpour // *Powder Technology*, 2013. – Vol. 249. – P. 181-185.
130. Kexin C. Combustion synthesis of AlN–SiC solid solution particles / C. Kexin, J. Haibo, H.P. Zhou, J.M.F.J. Ferreira // *Eur. Ceram. Soc*, 2000. – Vol. 20. – P. 2601-2606.
131. Borovinskaya, I.P. Solid solution $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ ($x = 0.7$) by SHS under high pressure of nitrogen gas / I.P. Borovinskaya, T.G. Akopdzhanyan, E.A. Chemagina, N.V. Sachkova // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2018. – Vol. 27. – № 1. – P. 33-36.
132. Juang, R.-C. Combustion synthesis of hexagonal AlN–SiC solid solution under low nitrogen pressure / R.-C. Juang, C.-C. Chen, J.-C. Kuo, T.-Y. Huang, Y.-Y. Li // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. – Vol. 480. – № 2. – P. 928-933.
133. Titova, Yu.V. Physical and chemical features of combustion synthesis of nanopowder composition AlN–SiC using sodium azide / Yu.V. Titova, A.P.

Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, A.F. Minekhanova // AIP Conference Proceedings, 2020. – Vol. 2304. – № 1. – P. 020008.

134. Amosov, A. Preparation of ceramic nitride-carbide composition AlN–SiC by SHS method using halide salt and sodium azide / A. Amosov, K. Smetanin, Yu. Titova, D. Maidan // In: Proceedings of 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020) (Tomsk, Russia, September 14-25, 2020). – IEEE Xplore, 2020. – P. 1110-1114.

135. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий: Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. – 558 с.

136. Guo, X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive / X. Guo, H. Yang, L. Zhang, X. Zhu // Ceramics International, 2010. – Vol. 36. – № 1. – P. 161-165.

137. Zhang, L. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers / L. Zhang, H. Yang, X. Guo, J. Shen, X. Zhu // Scripta Materialia, 2011. – Vol. 65. – № 3. – P. 186-189.

138. Kim, K.J. Electrically and thermally conductive SiC ceramics / K.J. Kim, K.-Y. Lim, Y.-W. Kim // Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014. – Vol. 122. – № 1431. – P. 963-966.

139. Самсонов, Г.В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. – Киев: Наукова Думка, 1978. – 317 с.

140. White, G.V. Carbotermal synthesis of titanium nitride / G.V. White, K.J.D. Mackenzie, L.H. Jonston // Journal of Materials Science, 1992. – Vol. 27. – P. 4287-4304.

141. Kiesler, D. Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium / D. Kiesler, T. Bastuck, R. Theissmann, F.E. Kruis // Journal of Nanoparticle Research, 2015. – Vol. 17. – № 3. – P. 152.

142. Dekker, J.P. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder / J.P. Dekker, van der P.J. Put, H.J. Veringa, J. Schoonman // Journal of Materials Chemistry, 1994. – Vol. 4. – № 5. – P. 689-694.

143. Yang, X. Reduction-nitridation synthesis of titanium nitride nanocrystals / X. Yang, C. Li, L. Yang, Y. Yan, Y. Qian // J. Am. Ceram. Soc, 2003. – Vol. 86. – № 1. – P. 206-208.
144. Guo, Q. Synthesis of uniform titanium nitride nanocrystalline powders via a reduction-hydrogenation-dehydrogenation-nitridation route / Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Lv, T. Hou, C. Bai // Journal of The American Ceramic Society, 2005. – Vol. 88. – № 1. – P. 249-251.
145. Hu, J. Low-temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride via a benzene-thermal route / J. Hu, Q. Lu, K. Tang, S. Yu, Y. Qian, G. Zhou, X. Liu // Journal of The American Ceramic Society, 2000. – Vol. 83. – № 2. – P. 430-432.
146. Ma, J. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability / J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, G. Li, J. Hu // Journal of Alloys and Compounds, 2009. – Vol. 476. – № 1-2. – P. 603-605.
147. Li, J. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride powders by direct nitridation of titanium oxide / J. Li, L. Gao, J. Sun, Q. Zhang, J. Guo, D. Yan // J. Am. Ceram. Soc, 2001. – Vol. 84. – № 12. – P. 3045-3047.
148. Закоржевский, В.В. Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе: Дис. ... докт. техн. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2022. – 300 с.
149. Закоржевский, В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида титана с участием хлористого аммония / В.В. Закоржевский, И.Д. Ковалев, Ю.Н. Баринов // Неорганические материалы, 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 267-275.
150. Амосов, А.П. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония – азид натрия» / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009. – Т. 11. – № 3. – С. 111-116.

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

152. ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия: утв. и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 17.04.1980 № 1726: с Изменениями № 1, 2. – Москва: Стандартинформ, 1980. – 18 с.

153. Титова, Ю.В. Получение порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ по азидной технологии СВС с применением политетрафторэтилена / Ю.В. Титова, И.А. Уварова, А.П. Амосов, Г.С. Белова, Д.А. Майдан // Proceedings of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE–2024) (Tomsk, Russia, September 16–21, 2024). – Tomsk: TPU Publishing House, 2024. – С. 1489-1494.

154. Уварова, И.А. Получение нитридно-карбидной порошковой композиции AlN--SiC по азидной технологии СВС с применением фторопласта в качестве источника углерода / И.А. Уварова, Д.А. Майдан, Ю.В. Титова // XVII Королёвские чтения: материалы Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием, посвящённой 35-летию со дня первого полёта МТКС «Энергия – Буран» (3–5 октября 2023 г.): в 2 т. – Т. 1. – Самара: Изд-во Самарского университета, 2023. – С. 83-85.

155. Уварова, И.А. Получение нитридно-карбидной порошковой композиции TiN--SiC по азидной технологии СВС с применением фторопласта в качестве источника углерода / И.А. Уварова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, В.В. Егорикина // Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении-2023: материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – 2023. – С. 199-204.

156. Амосов, А.П. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN--SiC с

применением политетрафторэтилена / А.П. Амосов, Ю.В. Титова, И.А. Уварова, Г.С. Белова // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2024. — Т. 18. — № 6. — С. 28–43.

157. Уварова, И.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ с применением азида натрия и политетрафторэтилена / И.А. Уварова, А.П. Амосов, Ю.В. Титова, В.А. Новиков // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2025. — Т. 19. — № 3. — С. 25-38.

158. Уварова, И.А. Применение политетрафторэтилена в азидном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсной смеси керамических порошков TiN--SiC / И.А. Уварова, А.П. Амосов, Ю.В. Титова, А.А. Ермошкин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2025. — Т. 18. — № 5. — С. 36-50.

159. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических веществ: Справочник / М.Х. Карапетьянц, М.А. Карапетьянц. М.: Химия, 1968. - 471 с.

160. Polytetrafluoroethylene Enthalpy of Formation [Электронный ресурс]. – URL: https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.118/species/?species_number=578 (дата обращения: 28.09.2025).

161. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Изд. 3-е. М.: Химия, 2000. -480 с.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета
д.т.н.

А.В. Белин
2026 г.

АКТ
об использовании результатов научного исследования
Уваровой Ирины Александровны

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационного исследования И.А. Уваровой «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия и политетрафторэтилена» используются в научно-производственной деятельности Центра литейных технологий СамГТУ. Разработаны методы ввода синтезированных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в расплавы алюминиевого сплава АК7ч для их бинарного армирования с целью повышения их механических и трибологических свойств. В настоящее время нарабатываются опытные образцы новых бинарно армированных композитов на основе алюминиевых сплавов (Al-Cu, Al-Mn) для выбора и изготовления из них деталей и проведения опытно-промышленных испытаний.

Заведующий кафедрой «Литейные
и высокоэффективные технологии»,
руководитель ЦЛТ СамГТУ,
д.т.н., профессор

 К.В. Никитин

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор
по учебной работе

 А.Е. Свиридников
«3» _____ 2014 г.

АКТ

внедрения материалов диссертационной работы
Уваровой Ирины Александровны
в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия и политетрафторэтилена» Уваровой Ирины Александровны используются в учебном процесс кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ) в рамках подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технология новых материалов». Полученные теоретические и экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, используются при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам:

- Процессы получения наноматериалов;
- Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтез;
- Керамические материалы и стекла.

Результаты экспериментальных исследований были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии
и транспорта СамГТУ, д.т.н.

 К.В. Никитин

Заведующий кафедрой
«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н.

 А.П. Амосов

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе Самарского
государственного технического университета,
д.т.н., доцент А.В. Еремин



«3» марта 2026 года

АКТ

использования материалов диссертационной работы Уваровой Ирины Александровны

Настоящим актом подтверждается, что на кафедрах «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН) и «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (ХТПКМ) Самарского государственного технического университета в период с 12.01.26 по 27.02.26 были проведены исследования по изучению абразивной способности композиций керамических порошков, полученных Уваровой И.А. при выполнении диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия и политетрафторэтилена»

Модельные цилиндрические абразивные образцы диаметром 15 мм и высотой 11 мм изготавливались путем совместного прессования ($P=60$ кгс) и последующего спекания при температуре 210°C в течение 20 мин смесей порошков пульвербакелита марки СПФ-012А3 и керамических композиций с содержанием керамических композиций 50 мас. %, синтезированных из шихт насыпной плотности – ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC}$), (AlN+4SiC), ($2\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC}$), или синтезированных из прессованных шихт ($P=20$ кгс/см²) – (AlN+4SiC), (4AlN+SiC), (TiN+SiC).

Абразивная способность исследовалась на триботехническом комплексе «Зубр» путем фиксации изменения массы контробразца (сталь 40Х) после контактного мокрого трения при нагрузке 20 кгс в течение 30 мин при частоте вращения абразивного образца 120 об/мин. Экспериментальные исследования показали, что из исследованных составов с композициями, синтезированными из шихт с насыпной плотностью, наибольшей абразивной способностью обладает композиция ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC}$), потеря массы контробразца составляет 0,0084 г. Из составов с композициями, синтезированными из прессованных шихт – (TiN+SiC) с потерей массы – 0,0453 г. Анализ эпюр трения и характеристик поверхности свидетельствует о преобладании в обоих случаях абразивного типа износа, но разная морфология абразивных частиц и шероховатость обработанной поверхности дает основание рекомендовать композицию ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC}$) преимущественно для доводочных операций и суперфинишной обработки, смесь (TiN+SiC) - для изготовления твердого абразивного инструмента, такого как бруски, пластинки для ультразвуковой полировки, шлифовальные круги.

На основании полученных данных, высокодисперсные керамические порошки композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN+SiC , полученные методом СВС-Аз, могут быть рекомендованы для использования в качестве наполнителей при изготовлении композиционных абразивных материалов и инструментов на бакелитовой связке.

Зав. кафедрой МПМН, д.ф.-м.н., профессор

Зав. кафедрой ХТПКМ, д.т.н., профессор

Руководитель исследований, д.т.н., доцент кафедры МПМН

А.П. Амосов

И.В. Нечаев

А.Р. Луц