Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В.

*Самарский государственный технический университет
Самара, Россия*

doi: 10.18411/lj2016-7-2-08

idsp 000001: lj2016-16-2-08

Композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, синтезированная в системе « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это экзотермический химический процесс, протекающий в автоволновом режиме типа горения в смесях порошков, и приводящий к образованию конденсированных неорганических продуктов: нитридов, карбидов, силицидов и т.д. Одной из разновидностей технологии СВС является азидная технология СВС (СВС-Аз), с использованием азидов и галоидных солей [1, 2].

Целью работы являлось исследование возможности получения по азидной технологии СВС нитридного композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ из смеси твердофазных компонентов « $\text{Si} + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ ». В качестве азида был взят азид натрия, а в качестве галоидной соли использовали соль азотируемого элемента – гексафтортитанат аммония.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что с увеличением содержания Si (x) или гексафтортитана натрия Na_2TiF_6 (y) в смеси « $\text{Si} + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ » температура (T) и скорость (U) горения сначала возрастают, а в дальнейшем при изменении соотношения компонентов в шихте (при $x > 6$ моль и $y > 2$ моль) не изменяются. Кислотно-щелочной баланс (pH) промывной воды всех исследуемых конечных продуктов постоянен и равен 9.

Конечный продукт исследовали на дифрактометре ARL X'trA-138 и растровом электронном микроскопе JSM-6390A.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) (рисунок 1) конечных промытых продуктов горения системы « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » показали, что продукт состоит из смеси фаз: TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_3\text{Ti}_5\text{Si}_3$, TiSi_2 и Ti, при следующем соотношении:

- при $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: TiN = 42 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 24$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 17$ %; Si = 17 %;
- при $x\text{Si} = 6$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: TiN = 35 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 19$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 36$ %; Si = 10 %;
- при $x\text{Si} = 9$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: TiN = 24 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 14$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 56$ %; Si = 6 %.
- при $x\text{Si} = 12$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: TiN = 17 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 10$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 73$ %; Si = 0 %.
- при $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 2$ моль: TiN = 44 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 11$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 5$ %; Si = 11 %; $\text{Ti}_5\text{Si}_3 = 5$ %; $\text{TiSi}_2 = 15$ %; Ti = 9 %.
- При $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 3$ моль: TiN = 45 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0$ %; Si = 8 %; $\text{Ti}_5\text{Si}_3 = 8$ %; $\text{TiSi}_2 = 21$ %; Ti = 18 %.
- При $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 4$ моль: TiN = 49 %, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0$ %; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0$ %; Si = 5 %; $\text{Ti}_5\text{Si}_3 = 6$ %; $\text{TiSi}_2 = 19$ %; Ti = 21 %.

Таблица 1

Результаты исследований по синтезу композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

№	Содержание $x\text{Si}$ и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6$, моль	T, °C	U, см/с	РФА
1	3	900	0,80	TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si
при $x\text{Si} = 2, 3$ и 4 моль				
2	6	1000	1,00	TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si
3	9	1000	1,00	TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si
4	12	1000	1,00	TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si
при $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 2, 3$ и 4 моль				
5	2	1000	1,00	TiN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si, Ti_5Si_3 , TiSi_2 , Ti
6	3	1000	1,00	TiN, Ti, Ti_5Si_3 , TiSi_2 , Si
7	4	1000	1,00	TiN, Ti, Ti_5Si_3 , TiSi_2 , Si

а)

б)

в)

Рисунок 1. РФА конечных промытых продуктов синтеза системы « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » при: а) $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль; б) $x\text{Si} = 9$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль; в) $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 3$ моль

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 1а и 1б) говорят о том, что с увеличением Si в исходной шихте « $\text{Si} + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ » уменьшается количество нитрида титана и кремния, а количество $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ увеличивается. Температуры горения (900-1000 С) не достаточны для образования нитрида кремния и нитрида титана, однако в конечном продукте образуется небольшое количество TiN , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Это происходит благодаря образованию активного титана, образующегося при разложении галоидной соли Na_2TiF_6 в процессе синтеза и азотированию этого активного титана и элементного кремния атомарным азотом, образующимся при разложении азиды натрия [2].

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 1а и 1 в) говорят о том, что с увеличением Na_2TiF_6 в исходной шихте « $\text{Si} + \text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{TiF}_6$ » образуется TiN и силициды титана Ti_5Si_3 и TiSi_2 , а количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и Si в конечном

продукте снижается. Температуры горения (900-1000 °С) не достаточны для образования нитрида кремния. И увеличение в исходной шихте галогенида титана приводит к образованию силицидов титана.

Конечный продукт, синтезированный из системы « $x\text{Si-Na}_2\text{TiF}_6$ » представляет собой:

- при $x\text{Si} = 3$ моль и $\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: столбчатые частицы среднего размера (ширина) 400-500 нм, а так же волокнистые и равноосные частицы среднего размера 80-130 нм (рисунок 2а и 2б).
- при $x\text{Si} = 9$ моль и $\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: столбчатые, волокнистые частицы среднего размера (ширина) 200-300 нм, а так же равноосные частицы среднего размера 130-160 нм (рисунок 2в и 2г).
- при $x\text{Si} = 3$ моль и $\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 3$ моль: равноосные частицы среднего размера 150-200 нм (рисунок 2д и 2е).

Таким образом, полученный конечный продукт можно назвать композитным тонкодисперсным (субмикрористаллическим) порошком на основе нитридов Si_3N_4 и TiN , с наилучшим выходом конечного продукта (средний размер – 150 нм) при $x\text{Si} = 12$ моль и $\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль: TiN (17 %), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (10 %); $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (73 %); Si (0 %).

а)

б)

в)

г)

д)

е)

Рисунок 2. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного из системы « $x\text{Si}-\text{NaN}_3-y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » при: а) и б) $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль; в) и г) $x\text{Si} = 9$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 1$ моль; д) и е) $x\text{Si} = 3$ моль и $y\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 3$ моль

Литература:

1. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография.- М.: Машиностроение-1, 2007.- 526 с.
2. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. М.: Машиностроение, 2012.- 519 с.