

На правах рукописи



Белова Галина Сергеевна

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Si₃N₄-SiC, AlN-SiC И TiN-SiC С ПРИМЕНЕНИЕМ
АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ**

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

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Самара - 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

Научный руководитель: **Амосов Александр Петрович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мостовщиков Андрей Владимирович**
доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии

Закоржевский Владимир Вячеславович
кандидат технических наук, ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова» Российской академии наук (ИСМАН), ведущий научный сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

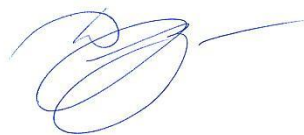
Защита состоится: «9» декабря 2022 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.377.01 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и на сайте <http://d21221701.samgtu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять, по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.377.01, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.377.01,
кандидат технических наук, доцент



Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Диссертационная работа посвящена исследованию и разработке научных основ азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , которые перспективны для использования в режущих инструментах и износостойких деталях, а также керамике с улучшенными теплопроводностью и электропроводностью, в микроэлектронике, высокомогущей электронике, катализе, абразивной обработке, керамике, композиционных материалах, а также в качестве модификаторов и наноразмерной дискретной армирующей фазы в литых алюмоматричных композитах.

Известные технологии получения нитрида кремния, нитрида алюминия, нитрида титана и карбида кремния (печной способ, плазмохимический синтез, электровзрыв алюминиевой проволоки, термическая деструкция карбосилана и др.) характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN , TiN , SiC и тем более нанопорошковых композиций. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени, в таком его варианте как азидный СВС или СВС-Аз, разрабатываемый с 1970 года в Самарском государственном техническом университете. Технология СВС-Аз основана на использовании азида натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей, что обеспечивает невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые препятствуют агломерации образующихся частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в наноразмерном состоянии. Процесс СВС-Аз успешно применен для синтеза наноразмерных порошков нитридов и нитридных композиций при использовании в качестве прекурсоров галоидных солей азотируемых элементов вместо порошков чистых элементов [2, 4]. Оценка стоимости нанопорошков нитридов марки СВС-Аз показывает, что они могут быть в 2-3 раза дешевле представленных в настоящее время на рынке очень дорогих нанопорошков оксидов, карбидов и нитридов, получаемых по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием.

В связи с этим, несомненный интерес представляет исследование возможности применения СВС для получения нитридно-карбидных нанопорошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием азида натрия, элементных порошков (Si , Al , Ti , C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

Синтез композиционных нанопорошков в одну стадию в объеме композита в результате применения простого экономичного in-situ процесса

важен как с технической точки зрения получения равномерной смеси наноразмерных компонентов, что практически недостижимо при механическом смешивании нанопорошковых компонентов, так и с экономической точки зрения вследствие значительно меньшей стоимости порошков прекурсоров по сравнению с высокой стоимостью готовых нанопорошков, используемых при механическом смешивании композиций.

Таким образом, разработка нового метода получения нанопорошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC является актуальной задачей, а полученные результаты будут полезными для ученых и специалистов в области металлургии, материаловедения и разработки новых конструкционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-08-00298 «Разработка научных и технологических основ получения керамических нитридно-карбидных нанопорошковых композиций AlN-SiC , TiN-SiC и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ методом СВС с применением неорганических азидов и галоидных солей» и № 20-38-90158 «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамической нитридно-карбидной нанопорошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с применением азида натрия и различных галоидных солей».

Цель работы: исследование закономерностей перспективного одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием элементных порошков (Si, Al, Ti, C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выбор и обоснование состава исходных шихт для получения нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом СВС-Аз на основе анализа научно-технической литературы и собственных ранних исследований.

2. Термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих при горении исходных шихт различного состава, предназначенных для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

3. Исследование закономерностей горения систем для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , степени превращения исходных веществ в целевую композицию от соотношения компонентов в исходной смеси.

4. Исследование морфологии и размера частиц, химического и фазового составов синтезированных нитридно-карбидных композиций.

5. Разработка практических рекомендаций по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследована возможность применения перспективного одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия, элементарных порошков кремния, алюминия, титана, сажи и активирующих добавок – галоидных солей азотируемых и карбидизируемых элементов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 , а также NH_4F .

2. Методами термодинамического анализа исследована возможность протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей.

3. Впервые экспериментально определены зависимости скорости и температуры горения, степени превращения исходных веществ в целевую композицию от соотношения компонентов в исходных смесях. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевые керамические нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC .

4. Впервые установлены закономерности образования нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ »; композиции AlN-SiC из систем « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ » и композиции TiN-SiC из систем « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ » в режиме горения.

5. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) с преимущественным содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) в количестве от 1,6 до 41,8 % и свободного кремния, не превышающего 5,7 %. В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) волокон и равноосных частиц.

6. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN-SiC при горении систем « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». В результате водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида алюминия (AlN), карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) в количестве от 7,9 до 47,2 %, нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). При горении системы « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ » в продуктах реакций образуется криолит (Na_3AlF_6). В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция AlN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц сферической формы и волокон.

7. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-SiC при горении систем «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-Na₂SiF₆-C». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида титана (TiN), карбида кремния (β -SiC) в количестве от 4,0 до 49,4 %, нитрида кремния (α -Si₃N₄, β -Si₃N₄). Полученная нитридно-карбидная композиция TiN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц равноосной формы и волокон.

8. Исходя из результатов термодинамических расчетов и рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов горения, с учетом рассмотрения изобарно-изотермических потенциалов возможных химических реакций, составлена химическая стадийность образования керамических нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения, объясняющая различие результатов термодинамических расчетов и экспериментального исследования.

9. Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС в условиях универсальной опытно-промышленной установки СВС-Аз.

10. Впервые исследована возможность применения синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве армирующей фазы для модифицирования алюминиевых сплавов.

Практическая значимость работы:

1. Определены оптимальные параметры для одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азид натрия, элементных порошков (Si, Al, Ti), сажи (C) и активирующих добавок – галоидных солей (NH₄)₂SiF₆, Na₂SiF₆, (NH₄)₂TiF₆, AlF₃ и NH₄F.

2. Определены условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азид натрия и галоидных солей при горении различного состава и соотношений компонентов исходных шихт.

3. Установлено, что использование систем «Si-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C», «Si-NaN₃-Na₂SiF₆-C», «Si-NaN₃-NH₄F-C» позволяет синтезировать нитридно-карбидную композицию Si₃N₄-SiC; использование систем «Si-Al-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C», «Si-Al-NaN₃-AlF₃-C», «Si-Al-NaN₃-NH₄F-C» позволяет синтезировать композицию AlN-SiC; использование систем «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-Na₂SiF₆-C» позволяет синтезировать композицию TiN-SiC в режиме горения методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азидов натрия и галоидных солей.

4. Показано, что во всех исследуемых системах СВС-Аз удается синтезировать керамические порошковые нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , которые характеризуются как более высокой дисперсностью, так и высоким содержанием необходимых целевых фаз, приближенных к расчетному составу композиций и наименьшим содержанием примесей в них.

5. Полученные высокодисперсные порошковые нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

6. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и используются для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в курс «Современные проблемы металлургии и материаловедения» направления подготовки 220402-2019-О-ПП-2г00м, «Композиционные материалы» направления подготовки 280302-2019-О-ПП-4г00м.

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 аналогии 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических расчетов адиабатических температур и состава продуктов реакций для синтеза высокодисперсных порошковых

нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия, элементных порошков (Si, Al, Ti), сажи (C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

2. Экспериментально определенные составы исходных смесей порошков и условия проведения процесса СВС с использованием галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F и азида натрия для получения порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с субмикронным размером частиц.

3. Результаты экспериментального исследования химического и фазового составов продуктов азидного СВС, морфологии и размера частиц синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

4. Оптимальные параметры и условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия и галоидных солей при горении различного состава и соотношений компонентов исходных шихт.

5. Предложенные модели химической стадийности образования нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ »; композиции AlN-SiC из систем « $\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ » и композиции TiN-SiC из систем « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », объяснение расхождения результатов термодинамических расчетов и экспериментального определения состава продуктов азидного СВС.

6. Результаты применения синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве армирующей фазы для модифицирования алюминиевых сплавов.

Достоверность 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 результатов работы.

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международной молодежной научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения Д.И. Козлова «XV Королёвские чтения» 10.10.2019, г. Самара; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 20.09.2019, г. Черногоровка; Международной научно-практической конференции «Современная наука, образование и педагогика: достижения фундаментальных, поисковых и прикладных научных исследований» 30.09.2020, г. Самара; Международной научно-практической конференции «Наука XXI века:

Становление, развитие, прогнозы», 29.11.2020, г. Петрозаводск; Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» посвященная 110-летию со дня рождения Н.Д. Кузнецова 23.06.2021, г. Самара; X Международной школе «Физическое материаловедение», посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы», 17.09.2021, г. Тольятти; XVIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении», 25.11.2021, г. Самара; International Conference on Combustion Physics and Chemistry, 12.07.2022, г. Самара.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 31 печатная работа, в том числе 2 публикации в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus и 4 статьи в рецензируемых журналах из Перечня ВАК. Кроме того, результаты исследований были представлены в 4 отчетах по НИР, зарегистрированных в ЕГИСУ НИОКР (ФГАНУ ЦИТиС).

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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 156 наименований. Диссертация изложена на 209 страницах и содержит 161 рисунок, 11 таблиц и приложений на 6 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований. Представлены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Изложены физико-химические свойства, методы получения и области применения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Проанализированы преимущества и недостатки известных технологий получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Более детально рассмотрен классический процесс СВС как основной процесс получения нитридно-карбидных композиций. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах СВС твердых азотсодержащих соединений, в частности, азиды натрия и галоидных солей (СВС-Аз), для получения высокодисперсных наноразмерных и субмикронных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC за счет реализации невысоких температур

горения, образования большого количества газообразных продуктов и отсутствия фильтрационных затруднений.

Во второй главе проводился выбор систем, предназначенных для синтеза высокодисперсных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Для синтеза целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC предлагается использовать следующие системы химических реакций (с соотношением целевых фаз нитрид : карбид = 1:1; 1:2; 1:4; 2:1; 4:1).

Системы для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$: « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ »; « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ »; « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ».

Системы для синтеза AlN-SiC : « $\text{Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ »; « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ »; « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ».

Системы для синтеза TiN-SiC : « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-C}$ »; « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ »; « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ ».

Выбраны методики, приборы и оборудование, предназначенные для синтеза и исследования синтезированных нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Изучение процесса синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC по технологии СВС-Аз, измерение линейных скоростей и температур горения проводились на лабораторной установке СВС-Аз, основным элементом которой являлся лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л. Температура и скорость горения определялись термопарным методом с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20. Регистрация температуры и скорости горения осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя, подсоединенного к компьютеру. Определены методы исследования продуктов синтеза: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава (автоматизированный рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA фирмы «ThermoScientific»); растровая электронная микроскопия для определения морфологии и размера частиц порошка (растровый электронный микроскоп JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой Jeol 6390A), энергодисперсионный анализ для определения элементного состава (растровый электронный микроскоп JSM-6390A фирмы «Jeol» с использованием приставки энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Jeol JED-2000).

Приведены основные характеристики исходных компонентов, предназначенных для получения литых дисперсно армированных композитов $\text{Al-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC . Выбраны методы и оборудование для изготовления литых композитов, дисперсно армированных нанопорошком $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз. Приведены методики определения структуры и свойств полученных образцов композитов на основе Al.

В третьей главе содержатся результаты термодинамического анализа возможности реализации процесса азидного СВС и образования $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме горения в исследуемых системах. Термодинамический анализ проводился с помощью компьютерной программы «Thermo»,

разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН). Были построены зависимости адиабатических температур и энтальпии продуктов реакции, а также равновесного состава продуктов реакции от содержания углерода, кремния, алюминия и титана, в соответствии с выбранными нитридно-карбидными композициями, в исходной смеси реагентов (шихте) согласно азидным системам.

В результате проведенных термодинамических расчетов с применением компьютерной программы «Thermo» показано, что для всех составленных уравнений реакций тепловые эффекты и адиабатические температуры достаточны высоки для протекания реакций в режиме горения и образования целевых продуктов – нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз.

Установлено, что для всех выбранных смесей при 4 МПа давления азота в реакторе наблюдается теоретический выход композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . В выбранных исходных смесях адиабатическая температура горения систем повышается, а энтальпия реакции снижается для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC при увеличении содержания кремния, алюминия и титана соответственно.

Установлено, что образование целевых фаз в основных выбранных соотношениях (1:1; 1:2; 1:4; 2:1; 4:1) являются оптимальными для получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Результаты термодинамических расчетов необходимо учитывать при исследовании основных закономерностей горения и синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из азидных систем СВС, определении оптимальных условий синтеза и разработке технологического процесса их получения по азидной технологии СВС.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей горения азидных систем и синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Экспериментальные исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром $D = 5\text{-}40$ мм. Высота образцов определялась из выражения: $H = 1,5 \cdot D$. Давление азота в реакторе варьировали в интервале от 0 до 6 МПа. Относительная плотность исходных смесей составляла 0,4-0,75.

Образование целевых продуктов по азидной технологии СВС обычно происходит в газовой фазе. Для того, чтобы оценить количество газообразных продуктов при протекании СВС-реакции, в экспериментах по синтезу целевых композиций фиксировался скачок давления. Газообразные продукты оказывают положительное влияние на процесс синтеза, так они, разрыхляя реакционную смесь, позволяют получать целевые продукты в наноструктурированном состоянии. С другой стороны, возможен унос из образца с исходной смесью газообразными продуктами, как самой смеси, так и конечного продукта синтеза. В связи с этим, в ходе экспериментов проводилось взвешивание полученного продукта синтеза и сравнение с теоретическим выходом,

рассчитанным с помощью компьютерной программы «Stehio». Известно, что при горении азидных систем СВС, в первую очередь, разложению подвергаются компоненты окислителя (NaN_3). В связи с тем, что реакции в режиме горения могут проходить с неполным превращением, часть металлического натрия может оставаться в свободном виде. В связи с этим в экспериментальной части работы проводились замеры кислотного-щелочного баланса (рН) промывной воды, что свидетельствовало о полноте прохождения той или иной химической реакции.

Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) с преимущественным содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) в количестве от 1,6 до 41,8 % и незначительного количества свободного кремния (Si), не превышающего 5,7 %. В большинстве случаев полученная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) волокон и равноосных частиц.

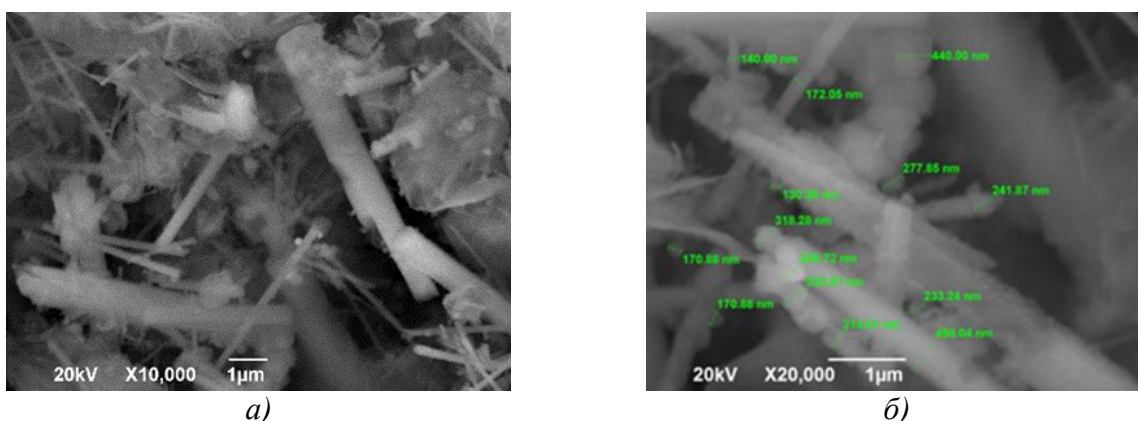
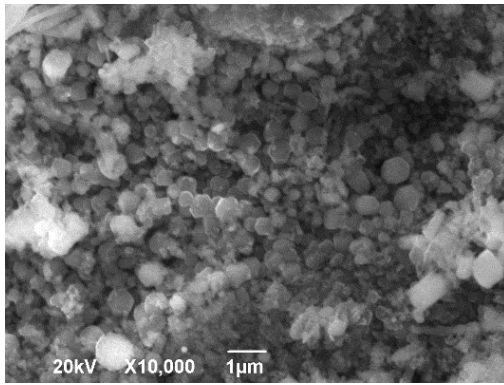
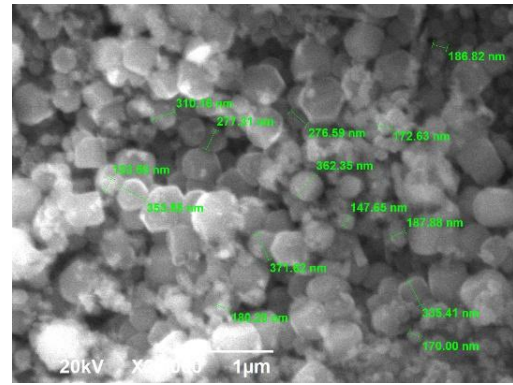


Рисунок 1 – Морфология частиц продуктов горения смеси « $6\text{Si}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ » при различном увеличении

Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN-SiC при горении систем « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». В результате водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC) в количестве от 7,9 до 47,2 %, нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). В « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ » в продуктах реакций образуется криолит (Na_3AlF_6). В большинстве случаев полученная композиция AlN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц сферической формы и волокон.



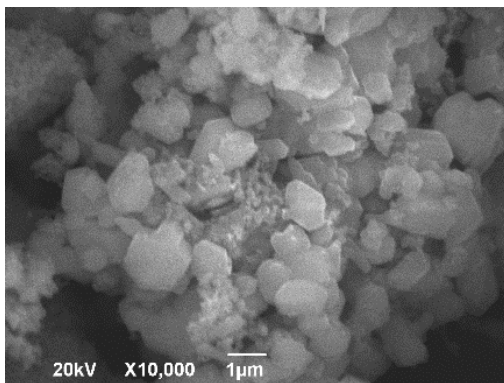
a)



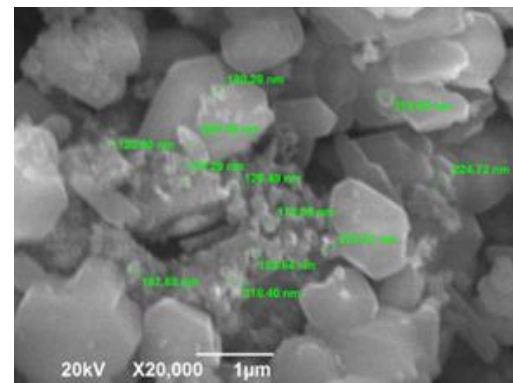
б)

Рисунок 2 – Морфология частиц продуктов горения смеси «Si+Al+NaN₃+NH₄F+C» при различном увеличении

Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-SiC при горении систем «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂TiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C», «Si-Ti-NaN₃-Na₂SiF₆-C». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC) в количестве от 4,0 до 49,4 %, нитрида кремния двух модификаций (α -Si₃N₄, β -Si₃N₄). В большинстве случаев полученная композиция TiN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц равноосной формы и волокон.



a)



б)

Рисунок 3 – Морфология частиц продуктов горения смеси «7Si+2Ti+4NaN₃+Na₂SiF₆+8C» при различном увеличении

Впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN-Si₃N₄ и TiN-Si₃N₄-SiC с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4%).

Выявлено, что в большинстве случаев количество синтезируемой в экспериментах фазы SiC оказывается значительно ниже ожидаемого теоретического количества согласно как исходным стехиометрическим уравнениям, так и термодинамическим расчетам, и SiC даже может отсутствовать совсем в целевой нитридно-карбидной композиции. При этом

практически во всех синтезированных композициях содержится фаза Si_3N_4 как нежелательная побочная фаза в композициях AlN-SiC и TiN-SiC , и в избыточном количестве в композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Кроме того, синтезированные композиции могут содержать примесь непрореагировавшего кремния свободного. Эти отличия объяснены особенностями образования карбида кремния через промежуточное образование нитрида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Сформулированы предложения по направлениям проведения дальнейших исследований для приближения экспериментального состава композиций к теоретическому.

Получены результаты исследований изготовления нанокompозитов $\text{Al-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC с использованием ввода синтезированных нанопорошковых композиций в твердожидкий алюминиевый расплав с высокой вязкостью между температурами солидус и ликвидус. В результате, при вводе синтезированных порошков из расчета 1,0 % $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, 1,0 % AlN-SiC и 1,0 % TiN-SiC в твердожидкий сплав АК7ч удалось увеличить твердость сплава на 14,4 %, относительное удлинение в 2 раза при введении композиционного порошка TiN-SiC и предел прочности на 11,4 % при введении $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и плотность на 20,1 % при введении AlN-SiC в сравнении с неармированным матричным сплавом. Получить этим методом композит, содержащий более 1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , не удалось.

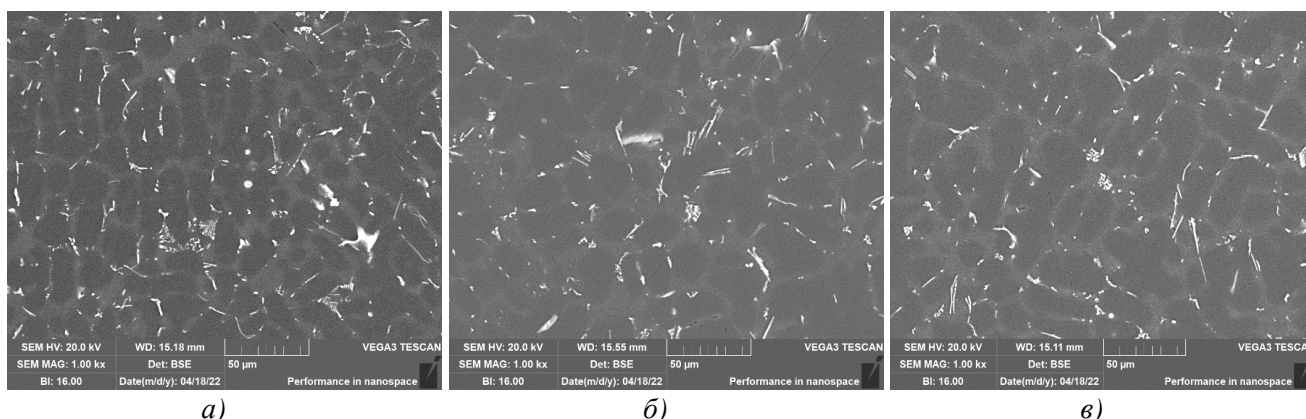


Рисунок 4 – Микроструктура полученных литых алюмоматричных композитов АК7ч+1 масс.% $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (а), АК7ч+1 масс.% AlN-SiC (б), АК7ч+1 масс.% TiN-SiC (в)

В пятой главе на основании полученных экспериментальных результатов построена химическая стадийность образования целевых композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC :

Исходя из результатов рентгенофазового анализа, а также результатов исследования химической стадийности образования нитридов и карбида кремния в соответствующих процессах азидного СВС, используя известные результаты по химии образования соединений Si_3N_4 , AlN , TiN и SiC и их химическим свойствам, сформулированы следующие механизмы образования целевых композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в изучаемом процессе горения.

Для композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ на примере системы « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ».

Сначала при температуре 167 °С разлагается фторид аммония:



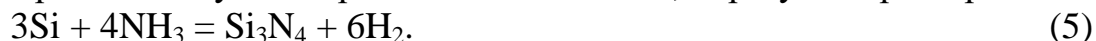
При температуре выше 238 °С гидрофторид аммония разлагается до аммиака и фтороводорода: $\text{NH}_4(\text{HF}_2) \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + 2\text{HF}\uparrow$. (2)

Затем при температуре 250-300 °С происходит разложение азиды натрия:



Бурно протекает реакция металлического натрия с фтороводородом, в результате которой образуется фторид натрия: $2\text{Na} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2$. (4)

Кремний вступает в реакцию с аммиаком, образуя нитрид кремния:

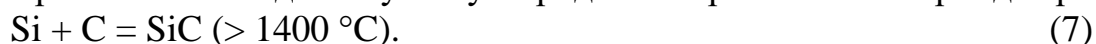


Взаимодействие кремния с аммиаком начинается при температуре 900 °С, а при 1400 °С образуется нитрид кремния стехиометрического состава. Взаимодействие кремния с аммиаком начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем с азотом. Это обусловлено восстановлением оксидной пленки активным водородом, образующимся при диссоциации аммиака. Кроме активного водорода, в азотирующем газе имеются и активные молекулы азота. Эти факторы обуславливают снижение температуры начала взаимодействия и большую его скорость. Нитрид кремния кристаллизуется в температурном интервале 1300-1400 °С в α -модификацию, при более высоких температурах существует смесь α - и β -модификаций, при 1550 °С образуются кристаллы β - Si_3N_4 . При этом, в интервале температур 1200-1400 °С нитрид кремния получается в виде порошка, а выше – в виде игольчатых кристаллов длиной 1-3 мкм.

Вслед за реакцией (5) протекает взаимодействие кремния с азотом:



Кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния:



Однако реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов обладает недостаточной экзотермичностью, поэтому ее протекание маловероятно.

Нитрид кремния, образовавшийся по реакциям (5), (6) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния (> 1900 °С):



Сформулирован следующий механизм образования целевой композиции AlN-SiC в изучаемом процессе горения на примере системы «Si-Al-NaN₃-AlF₃-C».

Сначала при температуре 250-300 °С происходит разложение азиды натрия: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + 3\text{N}^+$. (9)

Далее при температуре 300°С происходит разложение гексафторсиликата аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF}$. (10)

При нагревании (~500 °С) активный алюминий вытесняет кремний:



Бурно протекает реакция металлического натрия с фтороводородом, в результате которой образуется фторид натрия: $2\text{Na} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2$. (12)

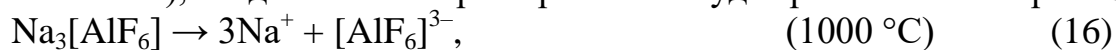
Кремний и алюминий вступают в реакцию с аммиаком, образуя нитриды кремния и алюминия: $Al + NH_3 = AlN + 1,5H_2$. (13)

Взаимодействие алюминия с аммиаком, в зависимости от чистоты и дисперсности порошка, начинается при 600-800 °С, выше 1000 °С степень азотирования достаточно велика: $3Si + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2$. (14)

Нитрид кремния кристаллизуется в температурном интервале 1300-1400 °С в α -модификацию, при более высоких температурах существует смесь α - и β -модификаций, при 1550 °С образуются кристаллы β - Si_3N_4 . При этом, в интервале температур 1200-1400 °С нитрид кремния получается в виде порошка, а выше – в виде игольчатых кристаллов длиной 1-3 мкм.

В результате взаимодействия насыщенных растворов фторидов натрия и алюминия (~635 °С) образуется галоидная соль гексафторалюминат натрия (криолит): $3NaF + AlF_3 = Na_3AlF_6$. (15)

Температура плавления гексафторалюмината натрия составляет 1000 °С (с разложением), следовательно при горении он будет разлагаться по реакциям:



При реакции металлического натрия с фтором образуется фторид натрия:



Вслед за реакциями (13), (14), протекает взаимодействие кремния и алюминия с азотом: $2Al + 2N_2 = 2AlN$, (20)



Из результатов совместного азотирования алюминия и кремния азотом и аммиаком известно, что в первую очередь образуется нитрид алюминия. Взаимодействие кремния с азотом сдвигается в область более высоких температур, чем при азотировании одного кремния, а тормозящее действие может быть суммарным результатом нескольких причин. Во-первых, частично образующийся нитрид кремния взаимодействует с непрореагировавшим алюминием по реакции (22) и восстанавливается до свободного кремния:



Во-вторых, плавясь при низкой температуре, алюминий смачивает частицы кремния, которые в результате последующего взаимодействия алюминия с азотом оказываются покрытыми нитридом алюминия и доступ азота к кремнию затрудняется. При 1400 °С, когда упругость пара кремния становится достаточно высокой, а также в результате плавления кремния нитридная пленка разрушается, скорость азотирования кремния увеличивается.

Кремний может взаимодействовать с углеродом с образованием карбида кремния: $Si + C = SiC (> 1400 \text{ } ^\circ\text{C})$, (23)

однако реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов обладает недостаточной экзотермичностью, поэтому ее протекание маловероятно. Значительно более вероятно, что нитрид кремния, образовавшийся по реакциям

(14), (21) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния ($> 1900\text{ }^\circ\text{C}$): $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} = 3\text{SiC} + \text{N}_2$. (24)

При охлаждении продуктов горения в результате взаимодействия фторидов натрия и алюминия образуется галоидная соль гексафторалюмината натрия (криолита): $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$. (25)

Наличие побочной соли водонерастворимого криолита Na_3AlF_6 в конечном продукте азидного СВС с использованием всех трех солей ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 , NH_4F) значительно отличает экспериментально найденные составы продуктов горения от термодинамически рассчитанных теоретических составов конечных продуктов, в которых отсутствует соль Na_3AlF_6 . Такое отличие может быть объяснено тем, что термодинамический расчет показывает состав продуктов горения при адиабатических температурах реакций, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения. Температура плавления криолита Na_3AlF_6 составляет $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением), поэтому при горении он разлагается по реакциям (16)-(18), что объясняет отсутствие криолита Na_3AlF_6 в продуктах горения согласно результатам термодинамических расчетов, так как адиабатические температуры значительно выше температуры плавления криолита. При охлаждении продуктов горения при температурах около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в результате взаимодействия высокотемпературных продуктов горения будет происходить обратный процесс образования криолита.

Таким образом, предложенная химическая стадийность образования нитрида алюминия из исходных смесей с использованием солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 , NH_4F в режиме горения позволяет объяснить различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения.

Сформулирован следующий механизм образования целевой композиции TiN-SiC в изучаемом процессе горения на примере системы «Si-Ti-Na₃-(NH₄)₂SiF₆-C».

Сначала при температуре $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение азиды натрия: $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + 3\text{N}^+$. (26)

Далее при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение гексафторсиликата аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF}$. (27)

При нагревании ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) активный натрий вытесняет кремний:



Бурно протекает реакция металлического натрия с фтороводородом в результате которой образуется фторид натрия:



Кремний и титан вступают в реакцию с аммиаком, образуя нитриды кремния и титана: $\text{Ti} + \text{NH}_3 = \text{TiN} + 1,5\text{H}_2$, (30)

Взаимодействие титана с аммиаком в зависимости от чистоты и дисперсности порошка начинается при $600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$.



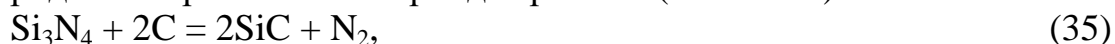
Вслед за реакциями (30), (31) протекает взаимодействие кремния и титана с азотом: $2\text{Ti} + 2\text{N}_2 = 2\text{TiN}$, (32)



Кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния: $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC} (> 1400 \text{ }^\circ\text{C})$. (34)

Однако реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов (34) обладает недостаточной экзотермичностью, поэтому ее протекание маловероятно.

Нитрид кремния, образовавшийся по реакциям (31), (33) взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния ($> 1900 \text{ }^\circ\text{C}$):



Таким образом, исходя из результатов термодинамических расчетов и с учетом рассмотрения изобарно-изотермических потенциалов возможных химических реакций, составлена химическая стадийность образования керамических композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения, дано объяснение появлению нитрида кремния и свободного углерода в конечном составе синтезируемой порошковой композиции. Для композиции AlN-SiC выявлено значительное отличие найденных экспериментально составов продуктов горения, содержащих примесь соли криолита Na_3AlF_6 , от теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль криолита Na_3AlF_6 .

В шестой главе рекомендована технологическая схема процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в исследуемых системах по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

Отличительной особенностью при синтезе композиций AlN-SiC в исследуемых системах является операция обогащения целевого продукта. Операция сводится к выдержке целевых порошков в печи при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и последующей водной промывке. Второй отличительной особенностью является замена тонкой углеткани толщиной 1-3 мм на стеклоткань толщиной 3 мм, что позволяет сохранить форму образца. Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Общая продолжительность цикла без учета проведения параллельных операций составляет 230 минут для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Опытно-промышленная установка, включающую реактор СВС-Аз объемом 19,4 литра, позволяет проводить два синтеза при односменной работе с выходом высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC до 0,5 кг ежедневно с учетом работы одного реактора.

В технологическом процессе получения высокодисперсных нитридно-карбидных композиций рекомендовано использовать для синтеза композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ галоидную соль NH_4F , для синтеза композиции AlN-SiC галоидную соль AlF_3 , для синтеза композиции TiN-SiC галоидную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Технологический процесс получения высокодисперсных порошковых композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC внедрен в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета для модифицирования алюминиевых сплавов и в учебные процессы в Самарском государственном техническом университете и Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное исследование с целью изучения закономерностей образования in-situ трех высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в ресурсосберегающем одностадийном процессе азидного СВС с использованием элементных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – пяти галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F . Для проведения исследования обоснованы составы исходных смесей реагентов и составлены сорок пять соответствующих стехиометрических уравнений реакций азидного СВС указанных порошковых композиций с заданными молярными соотношениями в них нитридной и карбидной фаз: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1.

2. В результате проведенных термодинамических расчетов с применением компьютерной программы «Thermo» показано, что для всех составленных уравнений реакций тепловые эффекты и адиабатические температуры достаточны высоки для протекания реакций в режиме горения и образования целевых продуктов – нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз.

3. Экспериментально определены зависимости температуры и скорости горения от состава исходных смесей реагентов по всем стехиометрическим уравнениям реакций и показано, что экспериментально найденные зависимости параметров горения от соотношения исходных компонентов находятся в удовлетворительном соответствии с теоретическими результатами термодинамических расчетов.

4. При исследовании морфологии продуктов горения показано, что в большинстве случаев применение процесса азидного СВС с выбранными составами исходных смесей реагентов приводит к получению высокодисперсных композиций порошков в виде частиц равноосной формы размером 100-500 нм и волокон диаметром 50-200 нм.

5. Определен фазовый состав нитридно-карбидных порошковых композиций, синтезированных в экспериментах при сжигании смесей исходных реагентов в соответствии со стехиометрическими уравнениями и установлено, что экспериментальный фазовый состав значительно отличается от теоретического фазового состава меньшим содержанием или даже полным

отсутствием фазы SiC, присутствием фазы Si₃N₄ в составе всех трех композиций, наличием примеси свободного кремния.

6. Отличие экспериментального фазового состава синтезированных композиций от теоретического состава объяснено особенностями образования фазы SiC через промежуточный синтез фазы Si₃N₄ при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Сформулированы предложения по направлениям проведения дальнейших исследований для приближения экспериментального состава композиций к теоретическому.

7. Составлена химическая стадийность образования композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения. Дано объяснение отличия теоретического состава продуктов горения согласно термодинамическим расчетам при адиабатической температуре и реального состава остывших продуктов.

8. Разработаны рекомендации по организации технологического процесса получения композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

9. Показано, что синтезированные высокодисперсные композиции Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC можно использовать в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, индексируемых базой Scopus и Web of Science:

1. Amosov, A.P. Synthesis of Highly Dispersed Powder Ceramic Composition Si₃N₄-SiC by Combustion of Components in the Si-C-NaN₃-NH₄F System / A.P. Amosov, G.S. Belova, Yu.V. Titova, D.A. Maidan // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, No. 2. – P. 123–130. DOI: 10.1134/S0036023622020024.

(Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si₃N₄-SiC при горении компонентов в системе Si-C-NaN₃-NH₄F. Журнал неорганической химии. - 2022. - Том 67. - № 2. - С. 1–9. DOI: 10.31857/S0044457X22020027. **ВАК**)

2. Titova, Yu.V. Physical and Chemical Features of Combustion Synthesis of Na-powder Composition AlN-SiC Using Sodium Azide / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, A.F. Minekhanova // International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'20-21) AIP Conf. Proc. – 2020. – 2304. – 020008-1–020008-5; <https://doi.org/10.1063/5.0034318>.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

3. Титова, Ю.В. Азидный СВС высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN-SiC / Ю.В. Титова, А.П.

Амосов, Д.А. Майдан, Г.С. Белова, А.Ф. Минеханова // Журнал «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия». – 2022. – Т. 16. № 2. С.22-37.

4. Титова, Ю.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошковой нитридно-карбидной композиции TiN-SiC при горении системы «Si-Ti-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C» / Ю.В. Титова, Г.С. Белова, А.Ф. Минеханова, Д.А. Майдан, А.П. Амосов // Международный научно-исследовательский журнал, 2022. – № 12 (114). – Ч. 1. – С. 86-91.

5. Титова, Ю.В. Получение керамических нанопорошковых композиций по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.П. Амосов, Г.С. Белова // Металлургия машиностроения, 2019. – № 6. – С. 41-44.

6. Белова, Г.С. Получение нановолокон нитрида кремния по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Е.А. Амосов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Технические науки». – 2016. – № 3(51). – С. 109-117.

Публикации в других изданиях:

7. Titova, Yu.V, Preparation of highly dispersed ceramic nitride-carbide composition Si₃N₄-TiC by SHS method using halide salt and sodium azide / Yu.V. Titova, A.F. Minekhanova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova // 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'22)), 2022. – С. 50.

8. Belova, G.S. Exploring the possibility of synthesis of Si₃N₄-SiC highly dispersed ceramic nitride-carbide composition during combustion in Si-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆-C system / G.S. Belova, Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, I.A. Uvarova // 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'22)), 2022. – С. 32.

9. Титова, Ю.В. Получение нитридно-карбидной композиции TiN-SiC по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // В сборнике трудов XVIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении», Самара, 24-25 ноября 2021 г. – С. 253-257.

10. Белова, Г.С. СВС нитридно-карбидной композиции Si₃N₄-SiC с использованием различных классов галоидных солей и азиды натрия / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов // В сборнике трудов XVIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении», Самара, 24-25 ноября 2021 г. – С. 198-202.

11. Белова, Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с применением азида натрия и различных галоидных солей / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан // Интернаука: научный журнал. – 2021. – № 30(206). – С. 38-43

12. Белова, Г.С. Синтез высокодисперсной порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении в системе « $\text{Si-C-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$ » / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов // Сборник материалов X Международной школы «Физическое материаловедение», 13-17 сентября 2021 г., Тольятти, 2021 г. – С. 43-44.

13. Титова, Ю.В. Исследование возможности получения методом азидного СВС композиции ультрадисперсных керамических порошков TiN-SiC при горении в системе $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-C}$ / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, Г.С. Белова, А.Р. Самборук // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: сборник докладов Международной научно-технической конференции 23–25 июня 2021 г. В 2 т. Т. 2. – 2021, с. 257-258.

14. Белова, Г.С. Применение горения смеси порошков $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ для синтеза высокодисперсной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: сборник докладов Международной научно-технической конференции. 23–25 июня 2021 г. В 2 т. Т. 2. – 2021, С. 247-248.

15. Титова, Ю.В. Получение керамической композиции AlN-SiC по азидной технологии СВС из системы « $x\text{Si}+4\text{Al}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}+x\text{C}$ » / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова, Г.С. Белова // Интернаука: научный журнал. – 2020. – № 46 (175). Часть 1. – С 79-84.

16. Титова, Ю.В. Получение керамической композиции AlN-SiC по азидной технологии СВС из системы « $x\text{Si}+\text{Al}+3\text{NaN}_3+\text{AlF}_3+y\text{C}$ » / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, К.В. Калимулина, Г.С. Белова // Интернаука: научный журнал. – 2020. – № 45(174). Часть 2. – С 38-42.

17. Титова, Ю.В. Исследование возможности синтеза керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ при горении смеси « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-xC-(x-1)Ti}$ » в режиме СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Научно-практический рецензируемый журнал «Современные материалы, техника и технологии», 2020 г. – № 5(32). – С. 96-105.

18. Титова, Ю.В. Химическая стадийность получения нанопорошковой композиции AlN-SiC методом азидного СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Научно-практический рецензируемый журнал «Современные материалы, техника и технологии», 2020 г. – №3. – С. 53-60.

19. Титова, Ю.В. Исследование возможности получения композиции TiN-Si₃N₄-SiC методом азидного СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Г.С. Белова // Современные материалы, техника и технологии, 2019 г. – №5 (26). – С. 17-21.

20. Titova, Yu.V. SHS of ceramic nitride-carbide nanopowder compositions of Si₃N₄-SiC and AlN-SiC with the use of sodium azide and halide salts / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, I.A. Uvarova // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis - Chernogolovka: IPCP RAS, Moscow, Russia, 2019. P 471-474.

21. Белова, Г.С. Исследование возможности получения керамической нитридно-карбидной нанопорошковой композиции Si₃N₄-TiC методом азидного СВС / Г.С. Белова, Ю.В. Титова // Современные материалы, техника и технологии, 2019. – №3 (24). – С. 69-78.

22. Белова, Г.С. Исследование возможности получения керамической нитридно-карбидной нанопорошковой композиции AlN-SiC методом азидного СВС/ Г.С. Белова, Ю.В. Титова // Современные материалы, техника и технологии, 2019. – №3 (24). – С. 59-68.

Автореферат отпечатан с разрешения
диссертационного совета 24.2.377.01
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
(протокол № 4 от 30 сентября 2022 г.)

Заказ № _____. Формат 60x84¹/₁₆. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус.