

## НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ: ВЕКТОРЫ РАЗВИТИЯ

**Богатов Максим Валерьевич**,  
студент кафедры «Металловедение,  
порошковая металлургия, наноматериалы»,  
**Кондратьева Людмила Александровна**,  
доцент кафедры «Металловедение,  
порошковая металлургия, наноматериалы»,  
ФГБОУ ВО «СамГТУ»,  
г. Самара

### ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

**Аннотация.** Исходя из экспериментальных результатов по синтезу нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  и изучению продукта после закалки фронта горения, в работе предложена поэтапная модель образования нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  из системы «галогенид алюминия – азид натрия – галогенид кремния».

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическая стадийность, нитридная композиция, галоидные соли, скорость горения, температура горения.

Для продвижения научного прогресса актуально использовать новые материалы с набором уникальных свойств, которые будут превосходить прежние, устаревшие изделия. Исходя из этого, следует использовать перспективные, простые, экологически безопасные технологии. Всеми этими перечисленными достоинствами обладает азидная технология СВС, которая сокращенно обозначается как СВС–Аз и разработана в СамГТУ. Она основана на использовании в процессах СВС в качестве азотирующего реагента порошка твердого азиды вместо газообразного или жидкого азота при синтезе азотсодержащих соединений [1].

Керамика на основе композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  обладает такими уникальными свойствами, как высокая твердость, прочность, термическая и химическая стойкость, низкая адгезионная способность [2]. Поэтому она является перспективной для получения по данной технологии.

В работе была сформулирована химическая стадийность образования нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  из систем: « $x\text{AlF}_3+z\text{NaN}_3+y\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » и « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6+z\text{NaN}_3+y\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ». Для построения модели химической стадийности были использованы данные по температуре и скорости горения реакционных шихт, а также рентгенофазовый анализ конечных продуктов и продуктов, полученных после резкой остановки фронта горения (закалки), процентное соотношение фаз в системе. Обобщенные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Обобщенные экспериментальные данные синтеза  
нитридной композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- AlN

Системы	Скорость горения U, см\с	Температура горения T, °C	РФА конечных продуктов
SiF <sub>6</sub> 3AlF <sub>3</sub> +21NaN <sub>3</sub> +3Na <sub>2</sub>	0,9	1200	AlN=26 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> =24 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> =26 % Si=24 %
a <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> +39NaN <sub>3</sub> +9N	1,0	1100	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> =20 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> =26 % Si=54 %

При прохождении волны твердопламенного горения в системе «3AlF<sub>3</sub>+21NaN<sub>3</sub>+3Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>» с повышением температуры происходит разложение твердого азотирующего элемента азида натрия (NaN<sub>3</sub>). Данное химическое соединение разлагается при температуре 300°C:



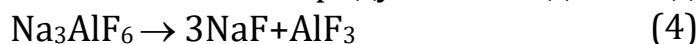
Затем при дальнейшем прохождении фронта твердопламенного горения происходит разложение галоидной соли кремния: Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:



Затем SiF<sub>4</sub> разлагается на:



Далее при увеличении температуры горения до 1000°C часть гексафторалюмината натрия разлагается по уравнению (4), а оставшаяся часть остается в конечных продуктах в виде исходного криолита:



После прохождения реакции (4) галоидная соль фторида алюминия разлагается по следующему уравнению (5):



Алюминий из уравнения (5) образует нитрид с атомарным азотом из уравнения (1) по уравнению (6):



При увеличении температуры до 1200°C часть кремния, образовавшегося по уравнению (3), реагирует с атомарным азотом, образуя нитрид кремния по уравнению (7):



Образовавшийся газообразный фтор из уравнения (3) образует химическое соединение соли с натрием по уравнению (8):



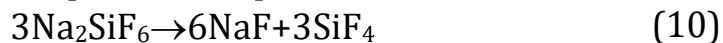
## НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ: ВЕКТОРЫ РАЗВИТИЯ

В исследуемой системе « $3\text{AlF}_3+21\text{NaN}_3+3\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » температура прохождения волны горения была достаточной для образования нитрида алюминия и нитрида кремния (таблица 1).

При прохождении волны твердопламенного горения в системе « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+39\text{NaN}_3+9\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » с повышением температуры происходит разложение твердого азотирующего элемента азида натрия ( $\text{NaN}_3$ ). Данное химическое соединение разлагается при температуре  $300^\circ\text{C}$ :



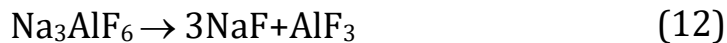
Затем при дальнейшем прохождении фронта твердопламенного горения происходит разложение галоидной соли кремния:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .



Затем  $\text{SiF}_4$  разлагается на:



Далее при увеличении температуры горения до  $1000^\circ\text{C}$  часть гексафторалюмината натрия разлагается по уравнению (12), а остальная часть остается в конечных продуктах в виде исходного криолита:



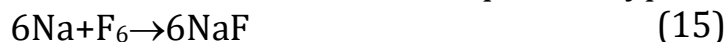
После прохождения реакции (12) галоидная соль фторида алюминия разлагается по уравнению (13):



Кремний из уравнения (11) образует нитрид с атомарным азотом из уравнения (9) по уравнению (14):



Образовавшийся газообразный фтор из уравнения (11) образует химическое соединение соли с натрием по уравнению (15):



В исследуемой системе « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+39\text{NaN}_3+9\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » температура прохождения волны горения была достаточной для образования нитрида кремния, но для образования нитрида алюминия не хватило температуры (таблица 1).

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что для получения нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$  во время синтеза СВС-шихт необходима достаточная температура образования нитридных химических соединений. Для системы « $3\text{AlF}_3+21\text{NaN}_3+3\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » температура горения составила  $1200^\circ\text{C}$ , что достаточно для образования как нитрида алюминия, так и нитрида кремния. Для системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6+39\text{NaN}_3+9\text{Na}_2\text{SiF}_6$ » температура горения составила  $1100^\circ\text{C}$ , что достаточно для образования нитрида кремния, но недостаточно для образования нитрида алюминия.

Исходя из всего вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что химическая стадийность протекания СВС реакции является очень важным механизмом контроля конечных продуктов.

## НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ: ВЕКТОРЫ РАЗВИТИЯ

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение–1, 2007. – С. 123.
2. Космачёва Н. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций на основе нитридов кремния, алюминия и бора с применением азидов натрия и галлоидных солей: автореф. дис. кандидата технических наук. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2004.