

**Исследование возможности получения композиции  
BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si по технологии самораспространяющегося  
высокотемпературного синтеза  
из системы «прекурсоры - азид натрия»**

**Investigation of the possibility of obtaining a composition  
BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si by self-propagating technology  
high-temperature synthesis  
from the «precursors - sodium azide» system**

УДК 661

Получено: 02.02.2024

Одобрено: 28.02.2024

Опубликовано: 25.03.2024

**Кондратьева Л.А.**

Д-р техн. наук, профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета  
e-mail: schiglou@yandex.ru

**Kondratieva L.A.**

Doctor of technical sciences, professor of the department of «Metal science, powder metallurgy, nanomaterials» of Samara state technical University  
e-mail: schiglou@yandex.ru

**Аннотация**

Представлены результаты исследований по синтезу в режиме СВС композиции BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si. Установлено, что из выбранных для исследования систем получить Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в продукте не удалось. Однако, конечный продукт состоял из композиции BN-Si, представляющей собой порошок с нанометровым размером частиц.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитридная композиция, азид натрия, прекурсор, порошок.

**Abstract**

The results of studies on the synthesis of BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si composition in the SHS mode are presented. It was found that it was not possible to obtain Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the product from the systems selected for the study. However, the final product consisted of a BN-Si composition, which is a powder with a nanometer particle size.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, nitride composition, sodium azide, precursor, powder.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием азид натрия и галоидных солей называется азидной технологией СВС и обозначается как СВС-Аз. Этот метод заключается в том, что в процессе химических реакций между реагируемыми компонентами, а именно азидом, галоидными солями и/или металлами происходит экзотермическая реакция, которая становится самоподдерживающейся и после инициирования распространяется по смеси реагентов в виде волны. Энтальпия такой реакции достаточна для получения готового продукта в твердом виде [1-3].

Известно, что переход от элементных порошков к прекурсорам, галоидным солям азотируемых элементов, является одним из приемов уменьшения размера синтезируемых порошков методом СВС. Применение в исходных шихтах-СВС порошков прекурсоров:

- ведет к использованию более дешевого сырья для исходной шихты, а, следовательно, к удешевлению синтезированного продукта;

- азотируемый элемент, выделяющийся при разложении из галоидной соли, является весьма активным, так как не имеет оксидной пленки;

- дает возможность получения однородной порошковой смеси нитридов в одну стадию.

Галоидная соль в системах СВС используется как вспомогательная добавка к основным реагентам – чистым порошкам азотируемых элементов. Разложение галоидных солей под воздействием высоких температур во время СВС приводит к тому, что:

- образуется азотируемый элемент, который в процессе горения вступает в химическую реакцию в виде отдельных атомов, а не частиц конденсированного вещества;

- образуется в активном состоянии металл, не имеющий оксидной пленки, который в процессе горения вступает в химическую реакцию с азотом, образуя целевой продукт;

- образуется галоген, который в процессе горения вступает в химическую реакцию с натрием, образующимся при разложении  $\text{NaN}_3$ , с образованием  $\text{NaF}$  по экзотермической реакции и тем самым поддерживая и/или повышая температуру горения шихты;

- образуется большое количество газов, которые не дают соединиться продуктам горения между собой в крупные агломераты;

- кроме того, в случае синтеза нитридных композиций, нахождение продуктов реакций в паро- и газообразном состоянии позволяет им быстро и однородно смешиваться, что не достижимо при механическом смешивании приготовленных заранее нанопорошков [1-3].

Таким образом, применение в СВС-реакциях в качестве азотируемых элементов не металлические элементы, а прекурсоры - галоидные соли, имеющие в своем составе азотируемые элементы (Si и B) и аммонийный радикал ( $\text{NH}_4$ ) или щелочной металл (K), а в качестве азотирующего реагента  $\text{NaN}_3$ , в режиме высокотемпературного горения из исходных реагентов удалось получить порошковый продукт с частицами нанометрового размера [4-6].

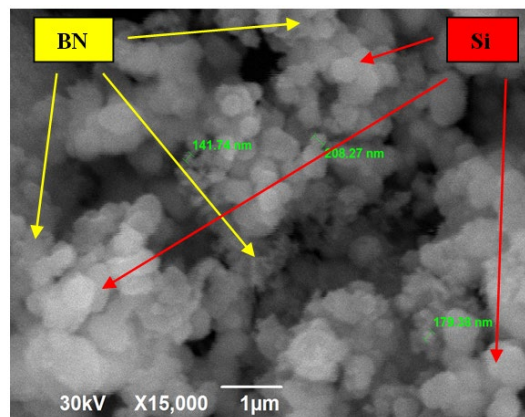
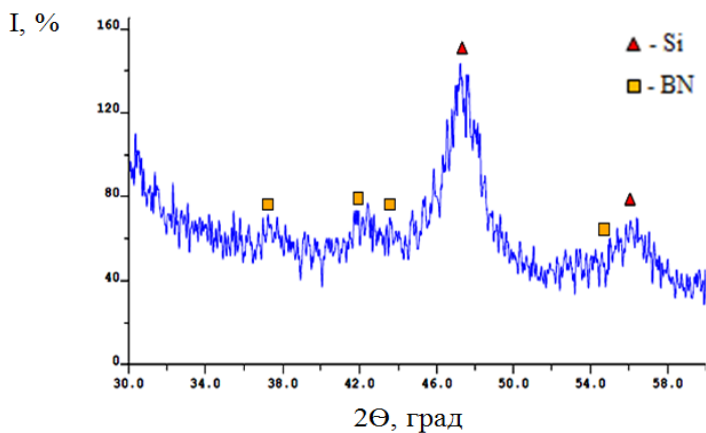
Результаты экспериментальных исследований системы « $\text{KBF}_4+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » с разным соотношением прекурсоров представлены в табл. 1.

Таблица 1

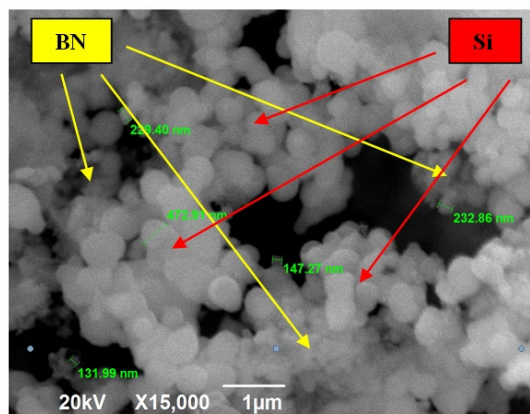
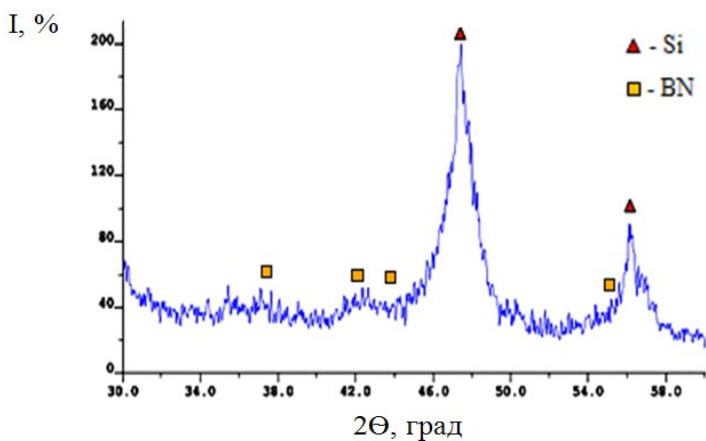
**Результаты исследования системы « $\text{KBF}_4+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ »  
с разным соотношением прекурсоров**

Исходные компоненты системы, моль	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с	Цвет продукта
$\text{KBF}_4 = 1; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 3; \text{NaN}_3 = 21$	1300	0,20	светло-серый
<b>увеличение <math>\text{KBF}_4</math> в системе</b>			
<b><math>\text{KBF}_4 = 2; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 3; \text{NaN}_3 = 24</math></b>	1100	0,20	светло-серый
<b><math>\text{KBF}_4 = 3; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 3; \text{NaN}_3 = 27</math></b>	900	0,20	серый
<b><math>\text{KBF}_4 = 4; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 3; \text{NaN}_3 = 30</math></b>	800	0,20	серый
<b>увеличение <math>(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6</math> в системе</b>			
$\text{KBF}_4 = 1; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 6; \text{NaN}_3 = 39$	1200	0,40	светло-серый
$\text{KBF}_4 = 1; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 9; \text{NaN}_3 = 57$	1000	0,50	светло-серый
$\text{KBF}_4 = 1; (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = 12; \text{NaN}_3 = 75$	900	0,70	светло-серый

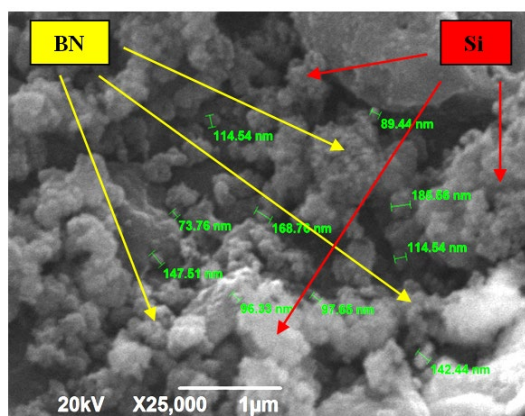
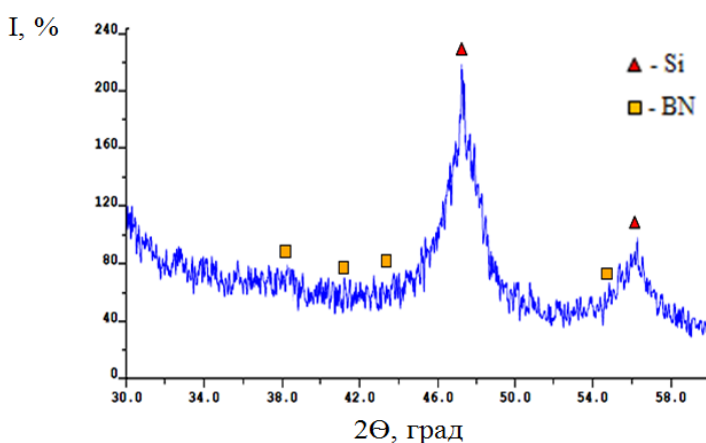
Экспериментальные данные в табл. 1 показывают, что увеличение первоначального компонента прекурсора-галоидной соли  $\text{KBF}_4$  (от 1 до 4 моль) от исходного количества в системе « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » приводит к понижению температуры фронта горения с 1300 до 800 °С, которое никаким образом не оказало влияния на скорость химического взаимодействия компонентов и составила 0,20 см/с.



а)



б)



в)

**Рис. 1.** Рентгенофазовый анализ и морфология продукта, полученного во фронте горения по азидной технологии СВС из систем: а) « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+21\text{NaN}_3$ »; б) « $3\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+27\text{NaN}_3$ »; в) « $\text{KBF}_4+9(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+57\text{NaN}_3$ »

Увеличение первоначального компонента прекурсора-галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 12 моль) от исходного количества в системе « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » приводит к понижению температуры фронта горения с 1300 до 900 °С и увеличению скорости химического взаимодействия компонентов с 0,20 до 0,70 см/с.

Рентгенофазовый анализ синтезированного СВС-продукта был сделан на дифрактометре ARL X'trA-138, а исследование размера и формы проведено на растровом электронном микроскопе JSM-6390. Расшифровка полученных результатов позволила установить фазовый и количественный состав синтезируемого продукта, а также определить морфологию и средний размер частиц порошкового продукта (рис. 1).

Согласно рентгенограмме на рис. 1 продукт, синтезированный во фронте горения из исходной системы « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+21\text{NaN}_3$ », состоял из орторомбического и тетрагонального BN (~30 %) и кубического Si (~70 %). Увеличение компонента  $\text{KBF}_4$  в исходной системе привело к уменьшению количества BN (до ~22 %) и увеличению количества Si (до ~78%), а увеличение компонента  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  привело к уменьшению количества BN (до ~18%) и увеличению количества Si (до ~82 %) в конечном синтезированном продукте. Нитрид кремния в исследованных системах не был получен [6].

Увеличение количества молей галоидных солей  $\text{KBF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в исходных системах относительно количества молей в первоначальной системе « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » приводит к понижению экспериментальной температуры горения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Этот факт говорит о том, что высокие температуры СВС-реакций приводят к разложению прекурсоров  $\text{KBF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и образованию газообразных продуктов  $\text{NH}_3$ , HF, KF, F,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Они не позволяют частицам реакционной смеси полностью соприкоснуться между собой, тем самым разрыхляя смесь и препятствуя образованию агломератов в конечном продукте. Кроме этого повышенное количество прекурсоров в исходной смеси ведет к тому, что большое количество газообразных веществ, выделившихся в процессе синтеза, сильно разбавляют газообразный азот в реакторе, не позволяя ему реагировать с частицами металла, образовавшимися при разложении прекурсоров, что, в свою очередь, приводит к невозможности получения нитридов.

Морфология частиц конечных продуктов, синтезированных из систем « $\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+21\text{NaN}_3$ » и « $3\text{KBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+27\text{NaN}_3$ » и представленных на рис. 1а и 1б имеют как сферическую, так и равноосную форму. Размер сферических частиц находится в диапазоне от 140 до 400 нм, а равноосных частиц – от 90 до 130 нм. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного из системы « $\text{KBF}_4+9(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+57\text{NaN}_3$ » и представленного на рис. 1в имеют равноосную форму с размером от 60 до 150 нм [4-6]. На размер частиц синтезированного продукта также указывает то, что на рентгенограммах (рис. 1) более широкие и при этом более низкие пики фаз конечного продукта говорят о том, что синтезируемый продукт состоит из ультрадисперсных (нанокристаллических) частиц размером до 100 нм.

## 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.
3. Bichurov G.V. The Use of Halides in SHS Azide Technology / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol.9, No.2.- P. 247-268.
4. Кондратьева Л.А. Использование галоидной соли  $\text{KBF}_4$  при получении нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  / Научное сетевое издание «A POSTERIORI».- Москва.- 2017.- С.8-11.

5. Кондратьева Л.А. Получение нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  из системы « $\text{KBF}_4+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+\text{NaN}_3$ » по технологии СВС-Аз / Международная научно-практическая конференция «Материалы и методы инновационных исследований и разработок».- Екатеринбург.- 2017.- С.68-70.
6. Кондратьева Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  с применением азиды натрия и галоидных солей: дисс...докт.техн.наук. Самара: СамГТУ.- 2018.- 881 с.