

# **Синтез нитридной композиции $Si_3N_4$ -BN из галогенидов бора и кремния по азидной технологии СВС**

## **Synthesis of nitride composition $Si_3N_4$ -BN from boron and silicon halides using SHS azide technology**

**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**

Проведены экспериментальные исследования по синтезу нитридной композиции из систем, состоящих из галоидной соли бора, галоидной соли кремния и азида натрия. Установлено, что получение нитридной композиции  $Si_3N_4$ -BN при горении представленных в статье систем не происходило, в связи с низкими температурами горения реакционных шихт. Синтезированный продукт состоял из нитрида бора и элементного кремния.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитридная композиция, галогенид, нитрид бора, нитрид кремния.

### **Abstract**

Experimental studies have been conducted on the synthesis of a nitride composition from systems consisting of boron halide salt, silicon halide salt and sodium azide. It was found that the production of the  $Si_3N_4$ -BN nitride composition did not occur during combustion of the systems presented in the article, due to the low combustion temperatures of the reaction charges. The synthesized product consisted of boron nitride and elemental silicon.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, nitride composition, halide, boron nitride, silicon nitride.

Целью работы было исследование возможности получения нитридной композиции  $Si_3N_4$ -BN по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) из галоидных солей бора и кремния, не используя чистые порошки металлов.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез широко используется для получения различных материалов, включая керамику, металлические композиты и интерметаллиды. Процесс СВС связан со способностью высокотемпературных химических реакций самоподдерживаться после воспламенения, которое осуществляется локальным подводом энергии на одном из концов образца. А затем экзотермический характер реакции обеспечивает энергию, способную привести к реагированию компонентов во всем образце и получению заданного конечного продукта. Основными преимуществами этого метода являются его низкая стоимость и энергопотребление, большая экономия времени и чистота продуктов реакции [1, 2].

Исследования проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз, при условии того, что диаметр образца был равен 3 см, плотность образца насыпной и давление азота в реакторе составляло не более 4 МПа [3].

В процессе горения шихты регистрировались температура и скорость горения СВС-реакции, а после синтеза готовый продукт исследовался на фазовый состав и определялся средний размер и морфология частиц продукта.

В результате проведенных экспериментов по получению нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  из системы №1 « $x\text{NaBF}_4+y(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ », с разным соотношением компонентов  $x$ ,  $y$  и  $z$ , (табл. 1) были получены следующие экспериментальные данные:

- с увеличением количества  $\text{NaBF}_4$  (от 1 до 3 моль) температура горения постоянна – 1200°C, скорость горения снижается с 0,50 до 0,30 см/с, а кислотно-щелочной баланс промывной воды (рН) постоянен и равен 11;

- с увеличением количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 9 моль) температура горения снижается с 1200 до 1000°C, скорость горения постоянна – 0,50 см/с, а рН повышается с 11 до 12.

Также в результате проведенных экспериментов по получению нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  из системы №2 « $x\text{NaBF}_4+y\text{Na}_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ », с разным соотношением компонентов  $x$ ,  $y$  и  $z$ , (таблица 1) были получены следующие экспериментальные данные:

- с увеличением количества  $\text{NaBF}_4$  (от 1 до 3 моль) температура горения растет с 1000 до 1100°C, скорость горения постоянна – 0,20 см/с, а рН постоянен и равен 9;

- с увеличением количества  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (от 3 до 9 моль) температура горения снижается с 1000 до 900°C, скорость горения постоянна – 0,20 см/с, а рН постоянен и равен 9.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что фазовый состав конечного продукта, полученный при горении системы №1 « $x\text{NaBF}_4+y(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ », состоит на 27% из нитрида бора и на 73% из кремния. При увеличении в исходной шихте  $\text{NaBF}_4$  (3 моль) происходило незначительное уменьшение количества BN (с 27 до 26%) и увеличение количества элементного кремния (с 73 до 74%). Тоже самое получалось при увеличении в исходной шихте  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (до 9 моль) – уменьшение количества BN (с 27 до 23%) и увеличение количества элементного кремния (с 73 до 77%) [4, 5].

Также по результатам рентгенофазового анализа было установлено, что фазовый состав конечного продукта, полученный при горении системы №2 « $x\text{NaBF}_4+y\text{Na}_2\text{SiF}_6+z\text{NaN}_3$ », состоит на 9% из нитрида бора и на 91% из кремния. При увеличении в исходной шихте  $\text{NaBF}_4$  (3 моль) происходило увеличение количества BN (с 9 до 14%) и уменьшение количества элементного кремния (с 91 до 86%). То же самое получалось при увеличении в исходной шихте  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (9 моль) - увеличение количества BN (с 9 до 10%) и уменьшение количества элементного кремния (с 91 до 90%) [4, 5]. Однако, видно, что уменьшение или увеличение нитрида бора или кремния в конечном продукте при изменении соотношения исходных компонентов в шихте не значительно и при этом ни в одной исследованной системе нитрид кремния получен не был. К такому фазовому составу конечного продукта (табл. 1) привел тот факт, что температуры горения (900-1000 °C) недостаточны для образования нитрида кремния, а при температурах 1000-1200 °C получение нитрида кремния затруднено из-за большого количества газообразных продуктов, образующихся в ходе синтеза и приводящих к разрыхлению и газификации продуктов в зоне реакции.

По результатам исследований микроструктуры был установлен средний размер и морфология частиц порошкового конечного продукта, полученного в режиме горения из системы №1 при разном соотношении компонентов:

- система « $\text{NaBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+21\text{NaN}_3$ » - частицы равноосной формы со средним размером 90-110 нм;

- система « $3\text{NaBF}_4+3(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+27\text{NaN}_3$ » - частицы равноосной формы со средним размером 150-200 нм;

- система « $\text{NaBF}_4+9(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+57\text{NaN}_3$ » - частицы равноосной формы со средним размером 90-120 нм.

Таблица 1

**Результаты экспериментов по получению нитридной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$   
в режиме СВС-Аз из галоидных солей бора и кремния**

Содержание x, y и z в системе, моль	Температура горения, °C	Скорость горения, см/с	Цвет продукта	Фазовый состав продукта, %	Морфология частиц продукта
<b>система №1 «xNaBF<sub>4</sub>+y(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>»</b>					
x = 1; y = 3; z = 21	1200	0,50	светло-серый	BN = 27 %, Si = 73 %	равноосная
x = 3; y = 3; z = 27	1200	0,30	серый	BN = 26 %, Si = 74 %	равноосная
x = 1; y = 9; z = 57	1000	0,50	серый	BN = 23 %, Si = 77 %	равноосная
<b>система №2 «xNaBF<sub>4</sub>+yNa<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>»</b>					
x = 1; y = 3; z = 15	1000	0,20	темно-песочный	BN = 9 %, Si = 91 %	равноосная
x = 3; y = 3; z = 21	1100	0,20	светло-песочный	BN = 14 %, Si = 86 %	равноосная
x = 1; y = 9; z = 39	900	0,20	темно-песочный	BN = 10 %, Si = 90 %	равноосная

Также по результатам исследований микроструктуры был установлен средний размер и морфология частиц порошкового конечного продукта, полученного в режиме горения из системы №2 при разном соотношении компонентов:

- система «NaBF<sub>4</sub>+3Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+15NaN<sub>3</sub>» - частицы равноосной формы со средним размером 90-120 нм;
- система «3NaBF<sub>4</sub>+3Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+21NaN<sub>3</sub>» - частицы равноосной формы со средним размером 90-120 нм;
- система «NaBF<sub>4</sub>+9Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+39NaN<sub>3</sub>» - частицы равноосной формы со средним размером 100-150 нм.

В итоге, после проведенных исследований и их анализа можно утверждать, что по азидной технологии СВС нитридную композицию  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  из системы №1 «xNaBF<sub>4</sub>+y(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>» и системы №2 «xNaBF<sub>4</sub>+yNa<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+zNaN<sub>3</sub>» даже при разном соотношении компонентов (x, y, z) в исходной шихте, получить не удалось. Однако, средний размер частиц синтезированного продукта, измельченного до порошкообразного состояния, представлял собой субмикрокристаллический порошок нанометрового размера  $\sim 100$  нм.

## Литература

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. - М.: Машиностроение-1, 2007. - 567 с.
2. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Sytchev A.E. SHS of nano-powders. In: Baumard J.F. Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics // Dijon, France: Techna Group Srl. 2005. P. 1-27.
3. Буторина Е.А., Кондратьева Л.А. О возможности получения композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  в системе «NaBF<sub>4</sub>-NaN<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>» // Международное научное периодическое издание

по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: современное состояние и пути развития»- г. Серлитамаг, 2016.- С.135-137.

4. Керсон И.А., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.) Технология получения нитридной композиции  $Si_3N_4$ -BN в режиме СВС-Аз, с использованием галоидной соли бора // Сборник статей международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом».- Самара, 2016.- С. 92-97.
5. Кондратьева Л.А. Получение нитридной композиции  $Si_3N_4$ -BN с использованием галогенида  $NaBF_4$  // Международное научное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции «Новая наука: опыт, традиции, инновации».- Ч.2, Серлитамаг, 2017.- С. 85-87.