## 2U3UUSUUF 2UUFUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №1-2, 2003 Химический журнал Армении

УДК 534.44

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ТiN/Si3N4

### Г. А. НЕРСИСЯН, Х. В. МАНУКЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

### Поступило 29 XI 2001

В работе исследованы закономерности CB-синтеза композиционных порошков TiN/SisN4 различного состава с использованием в качестве исходного сырья силицидов титана. Основные исследования проведены с силицидом TisSi3, который из-за более высокой температуры плавления и меньшего содержания легкоплавкого кремния (по отношению к другим силицидам – TiSi2 и TiSi) в условиях фильтрационного горения азотируется значительно лучше. Исследования были проведены как в условиях химической активации, так и без нее. Получены основные закономерности горения и механизм формирования конечных продуктов. Показано, что при горении TisSi3 в азоте двухфазные продукты TiN/Si3N4 получаются лишь при 50-60 масс. % содержании нитрида титана или кремния в исходной шихте и давлении азота PN2=3-5 *МПа*. Определены оптимальные условия синтеза керамических порошков состава TiN/Si3N4 при соотношении фаз от 10/90 до 90/10 масс. %. По данным микроструктурного анализа, средний размер частиц порошка составляет не более 5 *мкм*. При активации процесса горения TisSi3 фторопластом в продуктах горения обнаруживается также значительное количество нитевидных кристаллов  $\alpha$ -Si3N4.

Рис. 9, табл. 2, библ. ссылок 15.

Композиционные керамические порошки на основе нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoSi<sub>2</sub> и др.) имеют большое практическое значение для современной керамической техники. В последние годы проводятся интенсивные исследования как в области синтеза этих порошков, так и изучения физико-механических характеристик компактных образцов на их основе [1-4]. В настоящее время одним из наиболее современных и прогрессивных методов синтеза керамических порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), с помощью

которого уже синтезировано большое число композиционных керамических порошков, в том числе и на основе нитрида кремния [5-10]. СВ-синтез композиционной нитридной керамики, как правило, осуществляется путем сжигания исходной смеси, состоящей из двух и более элементов (кремния и титана, кремния и углерода, кремния и молибдена и т. д.) в атмосфере азота при давлениях 2-10 *МПа* [6]. Высокая экзотермичность процессов азотирования простых элементов часто сопровождается плавлением компонентов исходной шихты и продуктов реакции, что затрудняет фильтрационный подвод азота из внешней среды к фронту горения и приводит к неполноте реагирования. Для предотвращения этих нежелательных явлений обычно в исходную шихту дополнительно вводится инертный разбавитель (в основном нитриды азотируемых элементов). Согласно проведенным исследованиям, количество используемого разбавителя в среднем составляет 50-60 масс.%, что существенно снижает выход целевого продукта.

Для устранения этих недостатков исследователи часто прибегают к исходным составам, содержащим вместо индивидуальных элементов их соединения. Среди них особый интерес представляют силициды титана. В частности, в работе [11] сообщается о синтезе композита Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN из дисилицида титана (TiSi<sub>2</sub>) при давлениях азота до 300 *МПа*. Показано, что образование нитридов происходит стадийно: сначала из расплава TiSi<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> азотируется титан, а затем только кремний. Однако из-за плавления азотирование TiSi<sub>2</sub> протекает не до конца и в конечных продуктах, кроме TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в значительных количествах остаются TiSi<sub>2</sub> и Si. Аналогичные результаты были получены также авторами работы [12] при изучении горения TiSi<sub>2</sub> и смеси TiSi<sub>2</sub>/SiC в азоте при давлениях 10-130 *МПа*. Однако эти исследования направлены на решение конкретных частных задач, и из наиболее известных силицидов титана (TisSi<sub>3</sub>, TiSi, TiSi<sub>2</sub>) в качестве объекта исследования выбран только TiSi<sub>2</sub>, целесообразность применения которого не обоснована

.Настоящая работа посвящена макрокинетическим закономерностям CBсинтеза композиционных порошков Si3N4/TiN различного состава при использовании в качестве исходного сырья порошков силицидов титана различного состава.

### Методика эксперимент

аЭксперименты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях 0,1-5 *МП*а, на цилиндрических образцах диаметром 40 *м*м и высотой 35-50 *м*м. Исходная смесь утрамбовывалась в металлическую сетку цилиндрической формы. Экспериментальная плотность смесей составила 1,6-1,7 г/с<sup>м</sup>3. Использовались следующие порошки: кремний марки КР-1, измельченный до фракций 1-5 *мк*м, титан марки ПТМ с размерами частиц менее 50 *мк*м, синтезированные нами СВС порошки силицидов титана (Ti5Si3, TiSi), TiSi2) с размерами частиц менее 50 *мк*м, порошкообразный фторопласт

марки FT-4 с размерами частиц менее 10 *мк*м. Максимальные температуры горения (тг) измерялись вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 100 *мк*м. Средние значения скоростей горения (иг) определялись по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Управление экспериментом, запись сигналов термопар и их дальнейшая обработка осуществлялись с помощью подключенного к установке компьютера. Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре "ДРОН-3.0". Исследование микроструктуры изломов образцов проводилось на растровом электронном микроскопе "BS-300". Проводился также химический анализ – были определены содержания азота, железа и свободного кремния в конечных продуктах

## .Экспериментальные результаты и их обсуждени

еГорение силицидов титана в азоте. Для выявления возможности CBсинтеза композиционных керамических порошков TiN/Si3N4 различного состава и определения оптимальных условий их синтеза нами проводился предварительный термодинамический расчет адиабатических температур горения и равновесных составов продуктов сгорания. Расчет проводился для вышеуказанных трех силицидов по программе THERMO, разработанной в ИСМАН РФ.

Результаты термодинамических расчетов приведены в табл. 1.

Таблица

1 Значения Днобр., тпл., тад. и равновесного состава продуктов
при горении силицидов титана в азот

Силициды	ΔНобр.,	Τпл.,	P <sub>N2</sub> ,	Тад., К	Равновесный состав
титана	ккал/ моль	К	МΠа		продуктов
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	142	2400	5,0	2510	5TiN, 3Si
TiSi	40	1840	5,0	2360	TiN; 0,8Si; 0,067Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
TiSi <sub>2</sub>	33	1770	5,0	2360	TiN; 1,3Si; 0,23Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Высокие расчетные температуры горения во всех случаях не способствуют азотированию кремния из-за относительно низкой температуры диссоциации Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2170 K), в то время как титан азотируется полностью. Исходя из результатов сравнения можно сказать, что при одинаковых условиях TiSi<sub>2</sub> азотируется лучше остальных силицидов. Возможно, это и являлось основным аргументом его использования в ранних исследованиях.

Однако, кроме термодинамического расчета, для фильтрационных процессов очень важны два фактора: значение температуры плавления выбранного вещества и количество легкоплавкого компонента в нем. В частности, чем выше Т<sub>пл.</sub> выбранного соединения и меньше количество легкоплавкого компонента в нем, тем лучше оно должно азотироваться. Исходя

из вышесказанного наиболее предпочтительным является силицид титана TisSi3. Для проверки этого предположения нами были проведены эксперименты по азотированию этих силицидов в режиме горения. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что при давлении азота 0,5 *МПа* только TisSi3 проявляет способность к горению. Остальные силициды горят при более высоких давлениях ( $P_{N2}$  ( 2 *MПа*). При этом, как показали результаты рентгенофазового анализа, TisSi3, имея более высокую температуру плавления, чем TiSi и TiSi2, азотируется значительно лучше, что подтверждается интенсивностью пиков кремния на рентгеновских дифрактограммах. Исходя из этого дальнейшие исследования нами были проведены на TisSi3.

Таблица 2

Силициды	P <sub>N2</sub> ,	Ur,	Тг, К	Фазовый состав
титана	МПа	СМ/С		продуктов
Ti5Si3	0,5	0,03	1870	TiN, Ti5Si3 ,Si3N4, Si
TiSi	0,5	_	_	Не горит
TiSi2	0,5	_	_	Не горит
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2	0,12	2270	TiN, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Si
TiSi	2	0,03	2020	TiN, Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4,</sub> TiSi
TiSi <sub>2</sub>	2	0,02	1970	TiN, Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiSi <sub>2</sub> ,

Значения параметров при горении силицидов титана в азоте

Влияние разбавления на закономерности горения TisSiз в азоте. Проведенные исследования показали, что взаимодействие TisSiз с газообразным азотом протекает с выделением большого количества тепла и приводит к плавлению TisSiз, а также диссоциации продуктов реакции, в частности, нитрида кремния, и тем самым ухудшает характеристики получаемых композитов. Для понижения температуры горения осуществляется тепловое разбавление, т. е. к исходному порошку TisSiз добавляется один из продуктов реакции.

Разбавление нитридом титана. Термодинамический расчет, проведенный для состава TisSi3 + nTiN (п – число молей TiN), показал, что при введении TiN в исходную шихту Тад сначала снижается до температуры плавления Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и остается неизменной в интервале  $0.5 \le n \le 7.5$  (рис. 1a). Затем при n >7.5 дальнейшее падение Тад. Соответственно продолжается возрастает концентрация Si<sub>3</sub>N₄иа количество свободного кремния уменьшается. При п≥9 вовсе Результаты продуктах свободный кремний отсутствует. в термодинамического анализа свидетельствуют о том, что для синтеза двухфазных продуктов, не содержащих свободный кремний, количество TiN в исходной шихте должно быть (при давлении азота 5 МПа) не менее 9 молей (или 63 масс.%).



Рис. 1. Диаграммы адиабатической температуры горения (T<sub>ад</sub>) и равновесных концентраций продуктов сгорания в азоте при  $P_{N2}=5~M\Pi a$  для систем TisSi3+nTiN (a) и TisSi3+nSi3N4 (б).



Рис. 2. Зависимости  $T_r,~U_r$  и  $C_{N2}$ от <br/>п при горении смесей TisSi3+nTiN (a) и TisSi3+ nSi3N4 (б) в азоте, P<br/>N2= 5  $M\Pi a.$ 

В соответствии с термодинамическим расчетом были проведены экспериментальные исследования по горению смесей Ti₅Si₃+nTiN в азоте. Полученные результаты представлены на рис. 2а. Согласно этим результатам, с увеличением п температура (Tr) и скорость горения (Ur) уменьшаются. Здесь уменьшение Tr происходит монотонно и объясняется нарастающими теплопотерями, идущими на разогрев инертного разбавителя. Относительно резкого падения Ur в области п≥3 можно отметить следующее: при малом разбавлении исходной шихты нитридом титана Tr превышает Tпл силицида титана (Ti₅Si₃). Дальнейшее



к уменьшению T<sub>г</sub> ниже T<sub>пл</sub> силицида. Переход через T<sub>пл</sub> силицида и обусловливает резкое падение U<sub>г</sub> при малых степенях разбавления. Полученные результаты свидетельствуют о двух различных режимах взаимодействия: I – с плавлением TisSi3 и II - без плавления TisSi3. По данным химического анализа, концентрация азота с увеличением п растет и при n<9 приближается к теоретически возможной максимальной величине. При этом количество свободного кремния и железа в продуктах составляют 2-3 и 0,5-1,0 масс.%, соответственно.

Рис. 3. Типичные рентгенограммы конечных продуктов, полученные при горении смесей  $Ti_5Si_3+9TiN$  (а) и  $Ti_5Si_3+4,2Si_3N_4$  (б) в азоте,  $P_{N2}=5$  *МПа*.

а

б

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при n<9 конечные продукты наряду с нитридами титана и кремния содержат свободный кремний. При n $\ge$ 9 характерные пики кремния на дифрактограммах исчезают, и продукты становятся двухфазными (рис. За). Наряду с этим в продуктах горения появляется низкотемпературная фаза  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Как видно, полученные экспериментальные результаты имеют хорошее соответствие с результатами проведенного термодинамического расчета. Исходя из полученных результатов можно отметить, что разбавление Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> нитридом титана позволяет синтезировать композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN с высоким содержанием TiN, а именно, 85-90 масс.%.

Разбавление нитридом кремния. Аналогичные расчеты были проведены также для смесей Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-nSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при P<sub>N2=5</sub> *МПа* (рис.16). Из рисунка видно, что

характер изменения кривой  $T_{aa}$  аналогичен приведенному на рис. 1а – небольшое падение (при n=0-0,5), стационарность (0,5≥ n≤3,0), снова падение (n≥3). При этом двухфазные продукты (без свободного кремния) получаются начиная с n=3 (что соответствует содержанию 56 масс.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Экспериментальные исследования процесса горения смеси Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-nSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при P<sub>N2=5</sub> *MПа* показали (рис. 26), что характер изменения параметров горения аналогичен случаю разбавления нитридом титана. Здесь по мере увеличения п температура и скорость горения монотонно уменьшаются, а при n>4,2 фронт горения затухает. В соответствии с термодинамическим расчетом и согласно результатам рентгенофазового анализа, двухфазные продукты состава Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN получаются при значениях n≥ 3 (рис. 36). Здесь из-за сравнительно низких температур горения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> присутствует в двух модификациях ( $\alpha$  и  $\beta$ ). При меньших n в продуктах обнаруживается также свободный кремний. Использование нитрида кремния в качестве разбавителя позволяет синтезировать композиты Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN с содержанием TiN 30-37 масс.%.

Для получения составов вне вышеуказанных пределов нами были использованы комбинированные составы, включающие Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN. В результате такого подхода были синтезированы нитридные композиции TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в широком диапазоне соотношения компонентов (от TiN-10, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-90 до TiN-90, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%).

Таким образом, проведенные нами на основе предварительного термодинамического расчета экспериментальные исследования показывают принципиальную возможность синтеза нитридной композиции TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из TisSi<sub>3</sub> с различным соотношением нитридных фаз.

# Влияние давления на закономерности горения Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+9TiN и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+4,2Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в азоте

Для дальнейшей оптимизации условий синтеза нитридной керамики изучалось влияние давления азота на закономерности горения смесей TisSi3+9TiN и TisSi3+4,2Si3N4, которые были выбраны в качестве оптимальных.

Система TisSi₃+9TiN. Как показали результаты термодинамического расчета, при низких давлениях азота (0,1-0,3 *МПа*) в продуктах горения вместе с TiN и Si₃N₄ обнаруживается небольшое количество свободного кремния (примерно 0,4 *моля*), которое исчезает уже при P<sub>N2</sub>≥0,5 *МПа*. При этом после небольшого повышения T<sub>ад</sub> до значения 2130 К она остается постоянной в интервале P<sub>N2</sub>=0,5-10 *МПа*.

В действительности, повышение давления азота при горении смеси Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+9TiN (рис. 4a) приводит к росту как температуры, так и скорости горения. Причем медленному и монотонному росту T<sub>r</sub> соответствует более быстрый подьем U<sub>r</sub>. Этот рост продолжается до P<sub>N2</sub>=3,0 *МПа*. При P<sub>N2</sub>>3,0 *МПа* U<sub>r</sub> перестает зависеть от P<sub>N2</sub>. Из приведенных результатов также видно, что при давлении P<sub>N2</sub>≤ 0,5 *МПа* из-за недостаточной начальной концентрации азота в

порах образца происходит затухание фронта горения. Согласно полученным результатам, во всем исследованном интервале давления значения T<sub>г</sub> остаются ниже значения T<sub>пл</sub> силицида.



Рис. 4. Зависимости  $T_{\rm r}$  и  $U_{\rm r}$  от  $P_{\rm N2}$  при горении смесей  $Ti_5Si_{3+}$  9TiN (a) и  $Ti_5Si_{3+}$  4,2Si\_3N\_4 (б) в азоте.

Химический анализ сгоревших образцов показал, что количество связанного азота (С<sub>N2</sub>) практически не меняется от давления. Следовательно, синтез керамических порошков с содержанием 80-90 масс.%. ТiN можно проводить при весьма низких давлениях азота.

**Система ТізSіз+4,2SізN4.** Согласно термодинамическому анализу, при использовании Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в качестве разбавителя, наблюдается существенное влияние давления азота как на Т<sub>ад</sub>, так и на равновесный состав продуктов (рис. 5). В частности, с ростом давления Т<sub>ад</sub> растет, а количество свободного кремния снижается. Согласно проведенному расчету, двухфазные продукты получаются при давлениях азота P<sub>N2</sub>  $\leq 5$  *МПа*.



Рис. 5. Диаграмма адиабатической температуры горения ( $T_{a,d}$ ) и равновесных концентраций продуктов сгорания системы  $Ti_5Si_3+3Si_3N_4$  в азоте при  $P_{N2}=0.1-10$  *МПа*.

Экспериментальные исследования показали, что состав Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+ 4,2Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> горит в азоте при давлениях более 2 *МПа* (рис. 4б). В интервале давления 2-5 *МПа* наблюдается двукратное увеличение U<sub>г</sub> (от 0,024 до 0,046 *см/с*). При этом рост T<sub>г</sub> составляет всего около 60°. Полученный результат свидетельствует об

однозначной связи между величинами U<sub>г</sub> и начальной концентрации азота в порах образца, а также слабой зависимости между T<sub>г</sub> и U<sub>г</sub>.

Активированный синтез TiN-Si₃N4. Результаты вышеприведенных исследований показали, что для получения двухфазных нитридных композиций возникает необходимость использования больших количеств разбавителей. С практической точки зрения поиск новых путей, позволяющих снижать количество используемых добавок и тем самым повышать выход целевого продукта, весьма актуален.

Исходя из результатов, полученных нами в области активированного горения [13-15], можно предположить, что одним из наиболее рациональных путей снижения количества разбавителя в исходной смеси может стать использование химически активных и легко газифицирующихся добавок. При взаимодействии этих веществ с исходной смесью могут образоваться активные промежуточные газообразные соединения, благоприятствующие протеканию основной реакции, а также способные совершать работу расширения, препятствуя процессам плавления и облегчая фильтрационный доступ реакционного газа к фронту горения. Из числа использованных ранее веществ наиболее подходящим для этой цели является фторопласт, поскольку содержит реакционноактивный фтор и наряду с этим имеет низкую температуру разложения. Поэтому горение TisSi3 в азоте было осуществлено в присутствии небольших количеств фторопласта. Результаты, полученные при горении смеси Ті₅Sі₃+3% FT-4, представлены на рис. 6. Здесь Дті – привес образца, содержащего FT-4,  $\Delta m_2$  – привес образца, не содержащего FT-4. Видно, что при введении FT-4 в исходную смесь степень азотирования Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> повышается примерно в 1,5 раза. Это происходит за счет разрыхления образца выделяющимися при разложении FT-4 газами, что облегчает фильтрационный доступ азота к фронту горения и повышает степень азотирования.



Рис. 6. Зависимости  $T_r,\ U_r,\ \Delta m_1$  и  $\Delta m_2$  от  $P_{N2}$  при горении смеси  $Ti_5Si_{3^+}$   $(C_2F_4)_n$  в азоте.

Характер влияния FT-4 на механизм азотирования Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> наглядно виден из распределений температуры в волне горения, приведенных на рис. 7. Видно, что эти распределения отличаются не только по максимальным температурам горения, но и по форме. При горении состава Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+3%FT-4 (кр. 2) на

температурных распределениях появляются участки замедленного роста при T=1250-1400 и 1750-1800 К. По аналогии с системой Si-(FT-4) [12] можно предположить, что на начальных стадиях процесса происходит взаимодействие TisSi3 с FT-4, которое и становится ведущим в общем процессе горения. Действительно, если чистый TisSi3 при давлении азота 2 *МПа* горит со скоростью 0,26 *см*/*с*, то при введении 3 масс.% FT-4 скорость горения уменьшается в 3,5 раза (Ur=0,08 *см*/*с*). Резкое уменьшение скорости, естественно, можно объяснить только изменением механизма реакции.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, конечные продукты в обоих случаях многофазны и состоят из TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si и непрореагировавшего Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Заметим однако, что при наличии фторопласта интенсивность пиков TiN увеличивается. Кроме того, если при горении Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в азоте образуется  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, то при горении Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+3%FT-4 образуется исключительно  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Полученный результат указывает на возможность синтеза  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при помощи FT-4, что представляет самостоятельный интерес.





Микроструктура нитридной композиции TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для оценки микроструктурных изменений, имеющих место при горении, были проведены электронно-микроскопические исследования изломов исходных и конечных образцов. Полученные результаты представлены на рис. 8. Типичные фрагменты исходных шихт Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+9TiN и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+4,2Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> представлены на рис.8а и б. Видно, что они имеют ярко выраженную гетерогенную структуру. Конечные продукты (рис. 8в, г) более мелкозернисты по сравнению с исходными. Средний размер частиц составляет 1-5 *мкм*, причем если частицы TiN имеют в основном неопределенную форму, то частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеют форму хорошо сформировавшихся гексагональных кристаллов.

Микроструктурный анализ проведен также для образцов состава TisSi3 и TisSi3+3%FT-4, и продуктов их сгорания (рис. 9). Здесь более мелкие частицы FT-4 расположены между частицами TisSi3 и на их поверхности (рис. 9а). Рис. 96 иллюстрирует микроструктуру продукта, полученного из TisSi3. Видно, что эти частицы имеют форму несовершенных кристаллов, а их размеры меняются в пределах от нескольких до десятков микрон. На отдельных участках образца

хорошо просматриваются расплавленные зоны. Образование частиц продукта в данном случае, по всей вероятности, происходит из эвтектических расплавов, образующихся в процессе горения. Рис.9в иллюстрирует микроструктуру продукта, полученного при горении смеси Ті5Si3+3%FT-4. Здесь просматривается совершенно иная микроструктура. В частности, видны нитевидные кристаллы различного диаметра и длины. Порой диаметр этих кристаллов достигает 10 мкм, а длина – сотен микрон. Эти кристаллы крупным планом показаны на рис.9д. Видно, что они представляют монолитные образования. Согласно результатам рентгенофазового анализа нитевидные кристаллы – это α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, образованные по механизму ПЖК (пар-жидкостькристалл).



а

Nº9 5000X 25kV 24.05.01



б



Рис. 8. Микроструктуры исходных смесей Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+9TiN (a), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+4,2Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (б) и продуктов их сгорания (в, г) в азоте.





а



б



Рис. 9. Микроструктуры исходной смеси Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+3%FT-4 (a) и продуктов, полученных при горении Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (б) и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+3%FT-4 в азоте (в, г).

К механизму азотирования TisSiз в режиме горения. На основе проведенных исследований можно отметить, что азотирование TisSiз в режиме горения является сложным многостадийным процессом. Согласо результатам исследований, азотирование в волне горения протекает в две макроскопические стадии по следующей схеме:

$$Ti_5Si_3 + N_2 \rightarrow TiN + Si$$
 (1)

$$\mathrm{Si} + \mathrm{N}_2 \rightarrow \mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$$
 (2)

Наличие свободного кремния и отсутствие титана в продуктах сгорания для тех случаев, когда имеет место значительное недогорание, свидетельствует о правильности вышеприведенной схемы. Имея меньую активность и сравнительно низкую температуру плавления, кремний зачастую не азотируется до конца. Кроме того, выше 2000 К свободный кремний может появиться также из-за диссоциации Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

При азотировании Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в присутствии фторопласта наряду с реакциями (1) и (2) протекают также нижеприведенные реакции:

$$Ti_5Si_3 + (C_2F_4)n \rightarrow SiF_4 + TiF_x + C$$
(3)

$$SiF_4 + N_2 \rightarrow Si_3N_4$$
 (волокна) +  $F_2$  (4)

Освободившийся по реакции (4) фтор идет на повторение цикла.

$$Si + F_2 \rightarrow SiF_4$$

При этом не исключается возможность образования TiN через соответствующие фториды.

Таким образом, проведен термодинамический анализ возможности синтеза керамических композиционных порошков TiN/Si3N4 в режиме горения с использованием в качестве исходных веществ силицидов титана. Определены термодинамической точки зрения условия синтеза оптимальные с композиционной керамики TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в режиме горения. Исследованы закономерности СВ-синтеза композиционной керамики TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из различных силицидов титана. Установлено, что наиболее подходящим для этой цели является силицид титана ТізSіз. Найдены оптимальные условия синтеза нитридной керамики TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с содержанием фаз от 10 до 90 масс.% и средней дисперсностью 1-5 мкм. Установлено, что азотирование Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в режиме горения протекает последовательно в соответствии с активностью элементов, входящих в состав данного силицида: в первой стадии образуется только TiN, а образование Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет место лишь во второй стадии. Обнаружено, что небольшие добавки фторопласта меняют механизм азотирования Ti5Si3 и стимулируют образование волокнистой структуры Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Настоящее исследование осуществлено благодаря грантам №АС2-2051 Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (US CRDF) и Фонда Европейского Сообщества "Copernicus-2" (контракт ICA2-CT-2000-10020).

## ՏԻՏԱՆԻ ՍԻԼԻՑԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԵԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ TiN/Si₃№ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՄՊՈՉԻՑԻՈՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

## Հ. Ա. ՆԵՐՄԻՄՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տիտանի սիլիցիդներից տարբեր բաղադրությամբ TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> կոմպոզիցիոն կերամիկական փոշիների ստացման օինաչափությունները այրման ռեժիմում։ Հիմնական հետազոտությունները կատարվել են Ti<sub>5</sub>Si3 բաղադրությամբ սիլիցիդի վրա, որը տիտանի մյուս սիլիցիդների (TiSi2, TiSi) համեմատ ունի ավելի բարձր հայման ջերմաստիձան և դյուրահայ սիլիցիումի փոքր պարունակություն, որի արդյունքում ֆիլտրացիոն ալրման պալմաններում ալն ցուցաբերում է ազոտացման ավելի մեծ ընդունակություն։ Հետազոտություններն իրականացվել են ինչպես քիմիական խթանման պայմաններում, այնպես էլ առանց նրա։ Ստացվել են հիմանական օրինաչափությունները բացահայտվել այրման lı վերջնանյութերի առաջացման մեխանիզմը։ Ցույց է տրվել, որ Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-ի այրման ժամանակ երկֆազ TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> բաղադրությամբ վերջանյութ կարող է առաջանալ միայն ելային խառնուրդը տիտանի կամ սիլիցիումի նիտրիդով 50-60% նոսրազման և ազոտի 3-5 ՄՊա Ճնշման պայմաններում։ Որոշվել են 10/90 -ից մինչև 90/10 կշո.% հարաբերությամբ TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> կերամիկական փոշիների ստացման օպտիմալ պայմանները։ Ըստ միկրոկառուցվածքային անալիզի տվյալների, ստացված փոշիների մասնիկների միջին չափսր չի գերազանցում 5 մկմ։ Ֆտորոպյաստով խթանված Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-ի այրման դեպքում

վերջանյութում հայտնաբերվել են նաև որոշակի քանակությամբ թելիկանման կառուցվածքով α- Si₃N₄։

## TITANIUM SILICIDES AS RAW MATERIALS FOR COMBUSTION SYNTHESIS OF TIN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> CERAMIC COMPOSITE POWDERS

### H. H. NERSISYAN, Kh. V. MANUKYAN and S. L. KHARATYAN

The laws of SH-synthesis of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite powders with various ratio of components were investigated in this work. Titanium silicides were used as raw materials. The main studies were carried out with Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> which has higher melting temperature and the lower silicon content (in relation to TiSi<sub>2</sub> and TiSi). The nitridation of this silicide proceed more completely under the conditions of infiltration combustion. The researches were carried out with chemical activation and without it.

The basic combustion laws and mechanism of products formation were revealed. It was shown, that at combustion of  $Ti_5Si_3$  in nitrogen the two-phase  $TiN/Si_3N_4$  products turn out only at 50-60 *wt*.% content of titanium or silicon nitrides in initial mixture and at  $P_{N2}=3-5$  *MPa*. The optimum conditions for synthesis of  $TiN/Si_3N_4$  ceramic powders with 10 up to 90 *wt*.% content of TiN were determined. According to the microstructural analysis data, the average particle size of composite powder is less than 5 *microns*. It is shown that at activation of  $Ti_5Si_3$  combustion in nitrogen by Teflon, certain amount of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forms as thread-like crystals.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Herrmann M., Schuber Ch. // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, Nº5, p. 1095.
- [2] Lee S.Y. // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, №5, p. 1262.
- [3] Shaw L.L., Yang Zh., Ren R. // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, №3, p. 760.
- [4] Shaw L.L., Yang Zh., Ren R. // Materials Science and Engineering, 1998, v. 244, p. 113.
- [5] Mukasyan A.S., Stepanov B. V, Galchenko Yu.A., Borovinskaya I.P. // Fizika Gorenya i Vzryva, 1990, v. 26, Nº1, p. 45.
- [6] Hillinger G., Hlavacek V. // J. Am. Ceram. Soc., 1995, v. 78, №2, p. 495.
- [7] Agrafiatis Ch.C., Lis J., Puszynski J.A., Hlavacek V. // J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 73, №11, p. 3514.
- [8] Pampuch R., Lis J., Stobierski L. // Intern. J. of SHS, 1992, v. 1, №1, p. 78.
- [9] *Liebig B., Puzynski J.A.* // Intern. J. of SHS, 1998, v. 7, №1, p. 75.
- [10] Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №2, p. 171.
- [11] Blinov M. Yu. Book of Sixth All-Union Seminar on SHS Theory and Practice, Chernogolovka, 1985, p. 105.
- [12] Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.V. // J. of the European Ceramic Society, 1999, v.20, p.927.
- [13] Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. // Intern. J. of SHS, 1994, v. 3, Nº1, p. 17.
- [14] Nersisyan H.H., Kharatyan S.L. // Intern. J. of SHS, 1995, v. 4, Nº2, p. 159.
- [15] Nersisyan H.H., Kostanyan A.V.// Intern. J. of SHS, 1999, v. 8. Nº3, p. 277.