

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошковой композиции AlN–TiC с применением азида натрия и фторопласта C₂F₄

© 2024

Белова Галина Сергеевна^{*1}, кандидат технических наук, младший научный сотрудник
лаборатории «Цифровые двойники материалов и технологических процессов их обработки»

*Титова Юлия Владимировна*², кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

*Майдан Дмитрий Александрович*³, кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

*Якубова Алсу Фаридовна*⁴, аспирант

Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

*E-mail: galya.belova.94@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6430-9408>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6292-280X>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0195-4506>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6081-8264>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 13.02.2024

Аннотация: Получение порошковых композиций с помощью обычной технологии обработки может привести к образованию крупных агломератов и, следовательно, осложняет получение однородной микроструктуры. Производство композитов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза может снизить затраты и количество технологических стадий, а также привести к получению более однородных композитов. Для получения высокодисперсной порошковой керамической композиции AlN–TiC применен синтез методом горения смесей порошковых реагентов азида натрия (NaN₃), фторопласта (C₂F₄), алюминия и титана при разном соотношении реагентов в атмосфере газообразного азота при давлении 4 МПа. Термодинамические расчеты подтвердили возможность синтеза композиции AlN–TiC разного состава в режиме горения. Экспериментально определены зависимости температуры и скорости горения от состава исходных смесей реагентов по всем стехиометрическим уравнениям реакций. Показано, что экспериментально найденные зависимости параметров горения от соотношения исходных компонентов соответствуют теоретическим результатам термодинамических расчетов. Состав синтезированной композиции отличается от теоретического состава меньшим содержанием целевых фаз и образованием побочных фаз Al₂O₃, Na₃AlF₆ и TiO₂. Порошковая композиция представляет собой волокна нитрида алюминия диаметром 100–250 нм и ультрадисперсные частицы преимущественно равноосной и пластинчатой форм с размером частиц 200–600 нм. При увеличении температуры горения для получения наибольшего количества фазы карбида титана наблюдается укрупнение размера частиц до микронного уровня.

Ключевые слова: горение; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; керамический порошок; нитридно-карбидная композиция; азид натрия; фторопласт (политетрафторэтилен); нитрид алюминия; карбид титана.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-29-00680, <https://rscf.ru/project/23-29-00680/>.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Якубова А.Ф. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошковой композиции AlN–TiC с применением азида натрия и фторопласта C₂F₄ // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 3. С. 9–16. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-1.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в автомобильной и аэрокосмической промышленности востребованы материалы, обладающие малым весом, высокой прочностью, коррозионной стойкостью и износостойкостью [1; 2]. Хотя алюминиевые сплавы удовлетворяют требованиям к легкому весу (низкой плотности), они обладают низкой прочностью и твердостью. Алюминиевые сплавы характеризуются превосходной формовкостью в дополнение к высокой теплопроводности и хорошей коррозионной стойкости [3]. Многочисленные исследования, посвященные ме-

талломатричным композитам (ММК) на основе алюминия, установили, что ММК на основе Al, армированные частицами TiC, благодаря своим превосходным механическим и физическим свойствам особенно привлекательны для применения в аэрокосмической, автомобильной, оборонной и строительной промышленности [4; 5]. С учетом вышесказанного, TiC вызывает растущий интерес у исследователей благодаря своей высокой твердости, модулю упругости, низкой плотности, относительно высокой температурной стабильности и хорошей смачиваемости алюминием [5].

Прочность нанокompозита на сжатие положительно коррелирует с содержанием армирующего компонента. Максимальная прочность на сжатие высокоармированного нанокompозита составляет 233 МПа, что гораздо выше, чем у неармированного алюминиевого сплава. Нанокompозит с содержанием до 0,5 мас. % TiC характеризуется более низкой относительной плотностью из-за преобладания упрочнения при обработке. Использование более мелкого порошка будет способствовать увеличению относительной плотности. Высокопрочный нанокompозит продемонстрировал твердость 1,18 ГПа после спекания при температуре 873 К. Это значение в три раза выше, чем у неармированного микрористаллического образца, и в два раза выше, чем у неармированного нанокрystalлического образца [6].

При синтезировании композиции AlN–TiC в системе Al–C–N образуется, помимо целевых фаз нитрида алюминия (AlN) и карбида титана (TiC), некоторое количество тройного карбонитрида алюминия, включая Al_3C_3N и $Al_6C_3N_2$. Эти материалы обычно получают при относительно высокой температуре спекания. В работе [7] указано, что Al_3C_3N образуется, только когда образцы подвергаются горячему прессованию при ~2073 К.

По сравнению с другими методами получения керамических композиций, синтез горением, или высокотемпературное спекание с самораспространением волны горения, представляет интерес из-за очевидных преимуществ, таких как небольшая продолжительность процесса, низкие энергозатраты и высокий выход чистых продуктов. Синтез горением использовался для синтеза многих материалов [8], включая нитрид алюминия (AlN) и карбид (TiC).

Возможность получения твердого раствора $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ из порошковых смесей, состоящих из Ti, Al_4C_3 и Al или AlN, исследовали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в газообразном азоте. Молярное соотношение трех порошковых реагентов составляло Ti : Al_4C_3 : Al (AlN) = 2 : 1/6 : 1/3. Для обоих типов образцов повышение давления азота с 0,45 до 1,82 МПа увеличивает температуру горения и таким образом ускоряет распространение фронта реакции. По сравнению с инертным AlN, частицы Al энергично реагировали с Ti и N_2 во время процесса СВС, что привело к более высокой экзотермичности реакции для образца, содержащего Al, чем для образца, содержащего AlN. Твердый раствор $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ являлся основной фазой в конечных продуктах из порошковых прессовок Ti– Al_4C_3 –Al. Однако повышение давления азота отрицательно сказалось на выделении $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$, поскольку Ti был чрезмерно азотирован, Al также вступал в реакцию с азотом. Когда AlN использовали для замены Al, образование $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ ухудшалось из-за слабой экзотермичности и дефицита TiAl. Кроме того, в продуктах, синтезированных из образцов Ti– Al_4C_3 –AlN при давлении азота 1,48 и 1,82 МПа, преобладал карбонитрид титана Ti(C,N). Это означает, что использование нитрида алюминия вместо алюминия нежелательно для получения $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ путем синтеза с использованием газообразного азота [9; 10].

Процесс СВС привлекателен из-за своей простоты и экономичности, он является одним из перспективных *in situ* методов прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных

дешевых реагентов. СВС с использованием азидов натрия и газифицирующихся галоидных солей имеет такие отличительные особенности, как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволяет синтезировать высокодисперсную (<1 мкм) порошковую композицию AlN–TiC [11; 12].

Синтез обеих целевых фаз непосредственно в объеме композиционного порошка (*in situ*) из недорогих реагентов, а не заранее с последующим механическим смешиванием (*ex situ*) дорогих нанопорошков позволяет достичь высокой однородности смеси синтезированных недорогих высокодисперсных нитридно-карбидных композиций.

Цель исследования – применение активирующей добавки фторопласта (C_2F_4) для получения высокодисперсной композиции порошков AlN–TiC с различным соотношением фаз методом азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза целевых композиций AlN–TiC с мольным соотношением фаз от 1:4 до 4:1 были использованы следующие уравнения химических реакций:



Если перейти от ожидаемого согласно этим стехиометрическим уравнениям состава композиций AlN–TiC в молях к составу в мас. %, учитывая молекулярные массы фаз, получатся следующие соотношения ожидаемого теоретического состава синтезируемых композиций AlN–TiC после удаления водорастворимой побочной соли NaF:

$$(1): AlN+TiC=40,6 \% AlN+59,4 \% TiC;$$

$$(2): AlN+2TiC=25,5 \% AlN+74,5 \% TiC;$$

$$(3): AlN+4TiC=14,6 \% AlN+85,4 \% TiC;$$

$$(4): 2AlN+TiC=57,8 \% AlN+42,2 \% TiC;$$

$$(5): 4AlN+TiC=73,3 \% AlN+26,7 \% TiC.$$

Для прогнозирования возможности протекания реакций в режиме горения через определение тепловых эффектов (энтальпия), адиабатических температур и составов продуктов синтеза проводились соответствующие термодинамические расчеты с помощью компьютерной программы Thermo.

При экспериментальном исследовании в качестве исходного сырья использовались: порошок алюминия марки АСД-4 (содержание основного вещества $\geq 98,8$ мас. %, средний размер частиц 5 мкм), титана марки ПТМ ($\geq 99,7$ мас. %, 5 мкм), порошок фторопласта классификации «Ч» ($\geq 99,1$ мас. %, 20 мкм), порошок азид натрия классификации «Ч» ($\geq 98,71$ мас. %, 100 мкм). Сжигание смеси исходных реагентов (шихты) с насыпной относительной плотностью 0,4 проводилось в калковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм, обернутом углетканью, в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4,5 л с двумя термопарами при давлении азота 4 МПа.

С помощью термопар (термопарная проволока типа ВР5-20, ТУ 48-1941-73, ОАО «Московский электроламповый завод», Москва, Россия) измерялись температуры горения и рассчитывались скорости горения. С помощью манометра (МП4-У, 1,5 кгс/см², ОАО «Манотомь», входит в общую установку СВС-реактора постоянного давления с вытяжным шкафом (бронекabinой)) определялось изменение давления в реакторе в процессе горения.

Полученный продукт синтеза взвешивался и сравнивался с теоретическим выходом по реакциям (1)–(5). Продукт горения отмывался дистиллированной водой от водорастворимых примесей, при этом определялся кислотно-щелочной баланс промывной воды, чтобы определить наличие свободного натрия в продукте горения и полноту прохождения химической реакции. Промывка заключалась в разбавлении порошков дистиллированной водой в соотношении 1:10 при комнатной температуре, взмучивании полученной суспензии и последующей фильтрации целевых продуктов в вакуум-воронке в течение 5–10 мин. Значение pH=7 свидетельствует об отсутствии свободного фтора/натрия, что косвенно подтверждает полноту превращения исходных компонентов в продукты реакции.

Проведено экспериментальное исследование процесса горения с термопарными измерениями температур и скоростей горения. Исследование продуктов горения с применением растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показало, что применение азидного СВС с добавлением в исходную шихту C₂F₄ в качестве

источника углерода позволяет синтезировать порошковую композицию AlN–TiC различного состава.

Фазовый состав синтезированных продуктов горения определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре марки ARL X'tra (Thermo Scientific). Использовали Cu-излучение с непрерывным сканированием в интервале углов 2θ от 20 до 80° со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD. Количественный фазовый анализ производился методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) при помощи программы PDXL 1.8.1.0 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Суть метода заключается в использовании профильных интенсивностей вместо интегральных, что позволяет извлечь максимальное количество информации, содержащейся в экспериментах пошагового сканирования порошковых дифрактограмм. Исследование морфологии частиц порошка проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A с приставкой JeolJED-2200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамический анализ возможности образования композиций

Результаты термодинамических расчетов реакций горения (1)–(5) с помощью программы Thermo представлены в таблице 1.

Из представленных данных видно, что все реакции обладают высокими адиабатическими температурами, достаточными для реализации процесса СВС в режиме горения, а также образования целевых фаз нитрида алюминия и карбида титана. Энтальпия реакции увеличивается и сильно зависит от соотношения нитридной и карбидной фаз в продуктах реакции. Минимальное значение энтальпии соответствует уравнению (1), максимальное значение энтальпии реакции рассчитано для уравнения (5). Равновесные концентрации продуктов реакций соответствуют правым частям уравнений (1)–(5), т. е. целевым фазам нитрида алюминия (AlN) и карбида титана (TiC).

Таблица 1. Результаты термодинамического анализа реакций (1)–(5)
Table 1. Results of thermodynamic analysis of reactions (1)–(5)

Состав исходной смеси порошков в реакциях	Энтальпия, кДж	Адиабатическая температура, К	Количество, моль			
			AlN	TiC	NaF	N ₂
2Al+2Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄	-2139	2768	1,00	4,00	4,00	5,50
Al+2Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄	-2298	2798	1,00	2,00	4,00	5,50
Al+4Ti+8NaN ₃ +2C ₂ F ₄	-2616	2920	2,00	2,00	4,00	5,00
4Al+2Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄	-3252	3120	4,00	2,00	4,00	4,00
8Al+2Ti+4NaN ₃ +C ₂ F ₄	-4524	3278	8,00	2,00	4,00	2,00

Результаты эксперимента

Результаты экспериментального определения температуры ($T_{Г}$) и скорости ($U_{Г}$) горения шихт СВС-Аз для синтеза керамических нитридно-карбидных композиций AlN–TiC представлены в таблице 2.

Из представленных в таблице 2 данных видно, что экспериментальные максимальные температуры горения соответствуют расчетным значениям адиабатических температур таблицы 1, но несколько меньше последних из-за теплопотерь в зоне горения. Минимальные значения температуры и скорости горения наблюдаются в уравнении (1), которое соответствует соотношению фаз AlN : TiC = 1 : 1.

На рис. 1 представлены результаты микроструктурного анализа продуктов горения исходных смесей порошков (шихт), представленных уравнениями реакций (1)–(5), после водной промывки от побочной водорастворимой соли NaF. Из рис. 1 а видно, что продукты горения шихты реакции (1) состоят преимущественно из волокон нитрида алюминия диаметром 100–250 нм и ультрадисперсных частиц карбида титана пластинчатой формы размером 200–600 нм. При уменьшении содержания алюминия в исходной смеси в 2 раза (уравнение (2), рис. 1 б) продукт горения представлен преимущественно частицами карбида титана пластинчатой формы размером 200–600 нм и небольшим количеством волокон нитрида алюминия диаметром от 100 до 200 нм. При уменьшении содержания алюминия в два раза с одновременным увеличением содержания титана в два раза по сравнению с исходной смесью (уравнение (3), рис. 1 с) продукты горения представляют собой частицы карбида титана равноосной и пластинчатой форм размером 200–600 нм. На рис. 1 d и 1 e отчетливо видны волокна нитрида алюминия диаметром 100–300 и 100–400 нм соответственно.

Результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа продуктов горения исходных смесей порошков (шихт), представленных уравнениями реакций (1)–(5), после операции водной промывки обобщены в таблице 3.

Результаты рентгенофазового анализа (таблица 3) показывают образование пяти фаз: целевых фаз нитрида алюминия (AlN) и карбида титана (TiC), побочных

фаз гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6), а также оксидов титана и алюминия (TiO_2 , Al_2O_3). Так, продукты реакции (1) состоят из: AlN – 32,5 %, TiC – 47,4 %, Na_3AlF_6 – 6,5 %, TiO_2 – 12,8 %, Al_2O_3 – 0,8 %. Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава (1) 40,6 % AlN – 59,4 % TiC меньшим содержанием целевых фаз, при этом их соотношение сохраняется, и наличием побочных продуктов реакции, суммарное количество которых составляет 20,1 %.

При уменьшении содержания алюминия в два раза по сравнению с шихтой (1) продукты горения шихты (2) также состоят из пяти фаз: AlN – 20,6 %, TiC – 61,2 %, TiO_2 – 13,1 %, Al_2O_3 – 0,3 %, Na_3AlF_6 – 4,8 %. В целом состав синтезированной композиции отличается от ожидаемого теоретического состава (2) 25,5 % AlN – 74,5 % TiC недостаточным содержанием целевых фаз, при этом их соотношение сохраняется, а суммарное количество побочных продуктов реакции немного меньше, чем для шихты (1) – 18,2 %.

При уменьшении содержания алюминия в два раза с одновременным увеличением содержания титана в два раза по сравнению с шихтой (1) продукты горения шихты (3) содержат всего три фазы: AlN – 14,4 %, TiC – 71,5 %, TiO_2 – 14,5 %, с наибольшим количеством карбида титана. Такой состав композиции отличается от ожидаемого состава (3) 14,6 % AlN – 85,4 % TiC наличием оксида титана.

В результате горения шихты (4) с добавлением четырех молей алюминия по сравнению с шихтой (1) и при том же содержании титана образуются уже четыре фазы: AlN – 53,2 %, TiC – 31,4 %, TiO_2 – 11,6 %, Al_2O_3 – 3,8 %. Состав синтезированной композиции отличается от теоретического состава (4) 57,8 % AlN – 42,2 % TiC наличием оксидов титана и алюминия в количестве 15,4 %.

С увеличением содержания алюминия в четыре раза по сравнению с шихтой (1) и том же содержании титана продукты горения представляют собой аналогичные шихте (4) фазы: AlN – 66,4 %, TiC – 15,6 %, TiO_2 – 11,9 %, Al_2O_3 – 6,1 %. Данная композиция также отличается от теоретического состава (5) 73,3 % AlN – 26,7 % TiC наличием побочных оксидов титана и алюминия в количестве 18 %.

Таблица 2. Параметры горения исходных порошковых смесей реакций (1)–(5)
Table 2. Combustion parameters of initial powder mixtures of reactions (1)–(5)

Состав исходной смеси порошков в реакциях	Температура горения, $T_{Г}$, °С	Скорость горения, $U_{Г}$, см/с	Максимальное давление, МПа	pH	Практический выход продуктов горения, г
$2Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$	2420	0,72	7,2	8	20,3
$Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$	2520	0,77	7,8	8	17,0
$Al+4Ti+8NaN_3+2C_2F_4$	2670	0,81	7,0	8	16,2
$4Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$	2700	0,75	7,3	8	18,3
$8Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$	2940	0,87	6,5	8	20,5

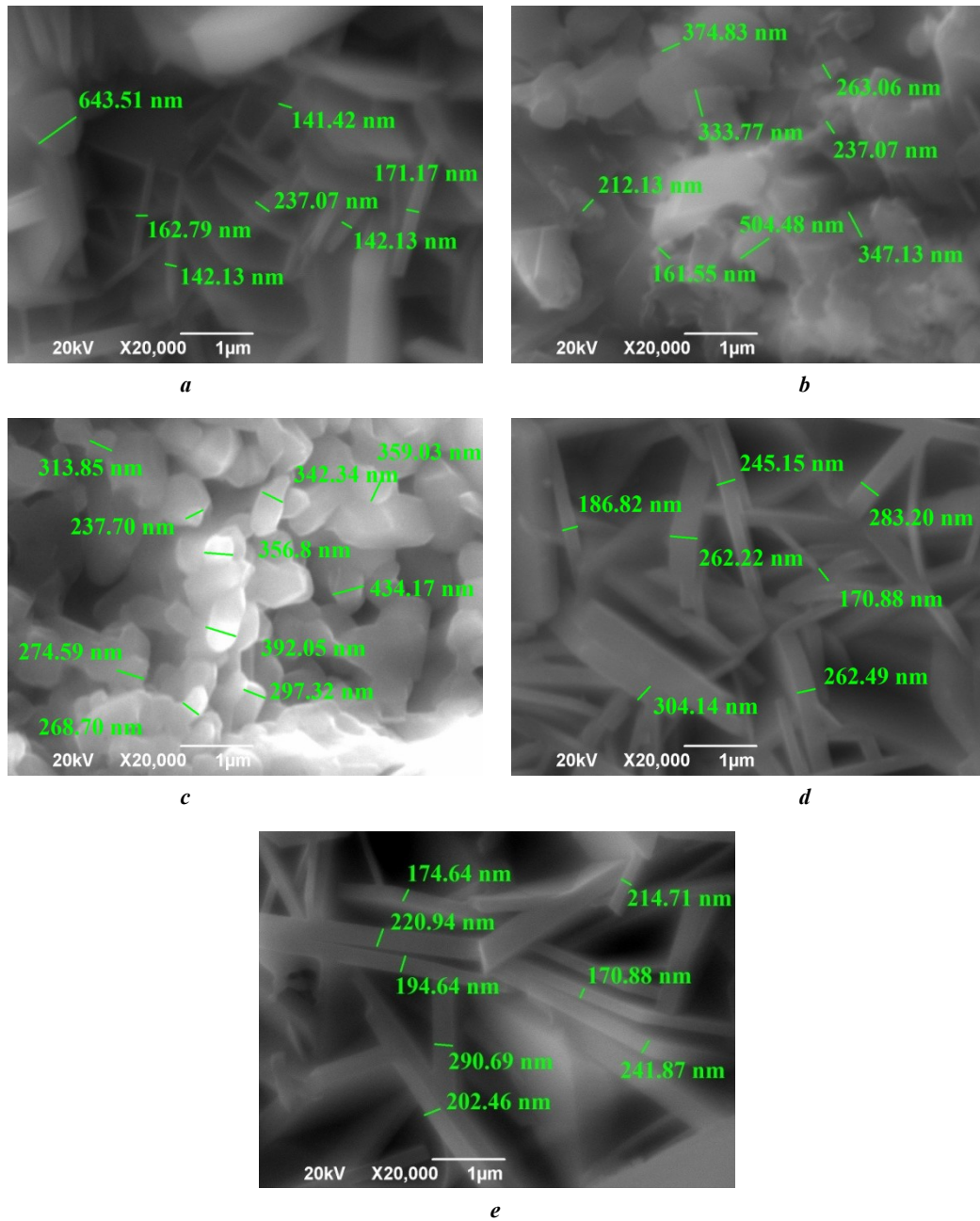


Рис. 1. Морфология частиц продуктов горения системы $Al-Ti-NaN_3-C_2F_4$:
a – $2Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **b** – $Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **c** – $Al+4Ti+8NaN_3+2C_2F_4$;
d – $4Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **e** – $8Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$
Fig. 1. Morphology of particles of combustion products of the $Al-Ti-NaN_3-C_2F_4$ system:
a – $2Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **b** – $Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **c** – $Al+4Ti+8NaN_3+2C_2F_4$;
d – $4Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$; **e** – $8Al+2Ti+4NaN_3+C_2F_4$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные экспериментальные результаты синтеза композиции высокодисперсных керамических порошков $AlN-TiC$ получены при использовании фторопласта (C_2F_4) с заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1. Найдены экспериментальные составы продуктов синтеза при сжигании исходных порошковых смесей реагентов с фторопластом согласно стехиометрическим уравнениям азидного СВС (1)–(5). Показано, что экспериментальные составы могут значительно отличаться от теоретических фазовых составов согласно исходным стехиометрическим уравнениям и результатам термодинамических расчетов. Эти отличия заключаются в меньшем реальном содержании целевых фаз нитрида алюминия и карбида титана в составе всех продуктов горения, синтезированных экспериментально, а также в присутствии побочных фаз оксидов титана и алюминия и гексафторалюмината натрия (TiO_2 , Al_2O_3 , Na_3AlF_6), которых не должно быть согласно теоретическим расчетам. Отметим, что в наших предыдущих исследованиях показано, что нитрид алюминия, полученный

ретических фазовых составов согласно исходным стехиометрическим уравнениям и результатам термодинамических расчетов. Эти отличия заключаются в меньшем реальном содержании целевых фаз нитрида алюминия и карбида титана в составе всех продуктов горения, синтезированных экспериментально, а также в присутствии побочных фаз оксидов титана и алюминия и гексафторалюмината натрия (TiO_2 , Al_2O_3 , Na_3AlF_6), которых не должно быть согласно теоретическим расчетам. Отметим, что в наших предыдущих исследованиях показано, что нитрид алюминия, полученный

Таблица 3. Результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа реакций (1)–(5)
 Table 3. Results of qualitative and quantitative X-ray phase analysis of reactions (1)–(5)

Теоретический состав, %		Соотношение AlN:TiC	Экспериментальный состав, %				
AlN	TiC		AlN	TiC	Na ₃ AlF ₆	TiO ₂	Al ₂ O ₃
40,6	59,4	1:1	32,5	47,4	6,5	12,8	0,8
25,5	74,5	1:2	20,6	61,2	4,8	13,1	0,3
14,6	85,4	1:4	14,4	71,5	–	14,5	–
57,8	42,2	2:1	53,2	31,4	–	11,6	3,8
73,3	26,7	4:1	66,4	15,6	–	11,9	6,1

методом азидного СВС, всегда содержит в своем составе труднорастворимую примесь – гексафторалюминат натрия [12; 13]. Однако в данной работе гексафторалюминат натрия образовался только при горении шихт (1) и (2).

Несмотря на то что продукты реакции содержат побочные оксидные фазы в значительном количестве, использование фторопласта в качестве источника углерода позволило повысить выход целевого карбида, чего не удавалось достичь при использовании сажи (технического углерода) в более ранних исследованиях [14–17].

Таким образом, в случае практического применения процесса СВС-Аз для получения высокодисперсной нитридно-карбидной композиции AlN–TiC рекомендуется использовать для синтеза фторопласт, при этом требуются дальнейшие исследования с целью предотвращения образования и/или удаления оксидов из синтезируемых порошковых композиций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Обоснованы составы исходных смесей реагентов и составлены соответствующие стехиометрические уравнения реакций азидного СВС порошковых композиций AlN–TiC с заданными молярными нитридной и карбидной фазами: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1.

Показано, что в случае всех составленных уравнений реакций тепловые эффекты и адиабатические температуры достаточно высоки для протекания реакций в режиме горения и образования целевых продуктов в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз.

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 волокон диаметром 100–250 нм и частиц равноосной и пластинчатой форм размером 200–600 нм.

Установлено, что экспериментальный фазовый состав значительно отличается от теоретического фазового состава присутствием в составе композиций побочных фаз оксидов титана и алюминия, а в некоторых

случаях – гексафторалюмината натрия. При увеличении температуры горения для получения наибольшего количества фазы карбида титана наблюдается укрупнение размера частиц до микронного уровня.

Таким образом, при горении порошковых смесей азид натрия, фторопласта (C₂F₄), алюминия и титана в атмосфере азота можно синтезировать высокодисперсную композицию керамических порошков AlN–TiC различного состава. Однако в состав синтезированных композиций наряду с целевыми фазами входят побочные оксиды (TiO₂, Al₂O₃) и гексафторалюминат натрия (Na₃AlF₆). Дальнейшие исследования будут направлены на предотвращение образования и/или удаление оксидов и субфторидов из синтезируемых порошковых композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han Jishuo, Li Yong, Ma Chenhong, Zheng Qingyao, Zhang Xiuhua. Formation mechanism of AlN–SiC solid solution with multiple morphologies in Al–Si–SiC composites under flowing nitrogen at 1300 °C // Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42. № 14. P. 6356–6363. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.011](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.011).
- Kultayeva Sh., Kim Young-Wook. Mechanical, thermal, and electrical properties of pressureless sintered SiC–AlN ceramics // Ceramics International. 2020. Vol. 46. № 11-B. P. 19264–19273. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.04.266](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.266).
- Zhou Zhengrong, Huang Rongjin, Liu Huiming, Zhao Yalin, Miao Zhicong, Wu Zhixiong, Zhao Wanyin, Huang Chuanjun, Li Laifeng. Dielectric AlN/epoxy and SiC/epoxy composites with enhanced thermal and dynamic mechanical properties at low temperatures // Progress in Natural Science: Materials International. 2022. Vol. 32. № 3. P. 304–313. DOI: [10.1016/j.pnsc.2022.03.007](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.03.007).
- Wu Xinxin, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Synthesis of AlN–SiC microrods by the Co-catalysed nitridation of Al₄SiC₄ // Ceramics International. 2019. Vol. 45. № 2-A. P. 2680–2683. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.164](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.164).
- Li Zhijian, Guo Ruru, Li Lu, Zheng Ruixiao, Ma Chaoli. Improvement in high-temperature oxidation resistance of SiC nanocrystalline ceramics by doping

- AlN // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 21. P. 30999–31003. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.07.276](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.276).
- Jeyasimman D., Sivasankaran S., Sivaprasad K., Narayanasamy R., Kambali R.S. An investigation of the synthesis, consolidation and mechanical behaviour of Al 6061 nanocomposites reinforced by TiC via mechanical alloying // *Materials and Design*. 2014. Vol. 57. P. 394–404. DOI: [10.1016/j.matdes.2013.12.067](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.067).
 - Qiu C., Metselaar R. Phase relations in the aluminum carbide–aluminum nitride–aluminum oxide system // *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80. № 8. P. 2013–2020. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1997.tb03085.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03085.x).
 - Abbasi Z., Shariat M.H., Javadpour S. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN–SiC composites using a solid source of nitrogen // *Powder Technology*. 2013. Vol. 249. P. 181–185. DOI: [10.1016/j.powtec.2013.08.012](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.012).
 - Xing Guangchao, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Fabrication and characterisation of AlN–SiC porous composite ceramics by nitridation of Al_4SiC_4 // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. № 4. P. 4959–4967. DOI: [10.1016/j.ceramint.2019.10.234](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.234).
 - Yeh C.L., Kuo C.W., Wu F.S. Formation of $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ solid solutions by combustion synthesis of Al_4C_3 -containing samples in nitrogen // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 508. № 2. P. 324–328. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.08.072](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.072).
 - Wu Xinxin, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Synthesis of AlN–SiC microrods by the co-catalysed nitridation of Al_4SiC_4 // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 2-A. P. 2680–2683. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.164](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.164).
 - Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Шоломова А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида алюминия из смеси порошков $Na_3AlF_6+3NaN_3+nAl$ // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 10. С. 1282–1291. DOI: [10.7868/S0044457X16100020](https://doi.org/10.7868/S0044457X16100020).
 - Zhang Chitengfei, Cai Yilun, Guo Le, Tu Rong, Zheng Yingqiu, Li Bao-Wen, Zhang Song, Gao Tenghua. Synthesis of transfer-free graphene films on dielectric substrates with controllable thickness via an in-situ co-deposition method for electrochromic devices // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. № 15. P. 21748–21755. DOI: [10.1016/j.ceramint.2022.04.156](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.156).
 - Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. 377 с.
 - Mamyan S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes // *Key Engineering Materials*. 2002. Vol. 217. P. 1–8. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.217.1](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.217.1).
 - Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si_3N_4 –SiC при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 – NH_4F // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 2. С. 139–147. DOI: [10.31857/S0044457X22020027](https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027).
 - Титова Ю.В., Амосов А.П., Майдан Д.А., Белова Г.С., Минеханова А.Ф. Азидный СВС высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN–SiC // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 2. С. 22–37. DOI: [10.17073/1997-308X-2022-2-22-37](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37).

REFERENCES

- Han Jishuo, Li Yong, Ma Chenhong, Zheng Qingyao, Zhang Xiuhua. Formation mechanism of AlN–SiC solid solution with multiple morphologies in Al–Si–SiC composites under flowing nitrogen at 1300 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, vol. 42, no. 14, pp. 6356–6363. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.011](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.011).
- Kultayeva Sh., Kim Young-Wook. Mechanical, thermal, and electrical properties of pressureless sintered SiC–AlN ceramics. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 11-B, pp. 19264–19273. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.04.266](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.266).
- Zhou Zhengrong, Huang Rongjin, Liu Huiming, Zhao Yalin, Miao Zhicong, Wu Zhixiong, Zhao Wanyin, Huang Chuanjun, Li Laifeng. Dielectric AlN/epoxy and SiC/epoxy composites with enhanced thermal and dynamic mechanical properties at low temperatures. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2022, vol. 32, no. 3, pp. 304–313. DOI: [10.1016/j.pnsc.2022.03.007](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.03.007).
- Wu Xinxin, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Synthesis of AlN–SiC microrods by the Co-catalysed nitridation of Al_4SiC_4 . *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 2-A, pp. 2680–2683. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.164](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.164).
- Li Zhijian, Guo Ruru, Li Lu, Zheng Ruixiao, Ma Chaoli. Improvement in high-temperature oxidation resistance of SiC nanocrystalline ceramics by doping AlN. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 21, pp. 30999–31003. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.07.276](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.276).
- Jeyasimman D., Sivasankaran S., Sivaprasad K., Narayanasamy R., Kambali R.S. An investigation of the synthesis, consolidation and mechanical behaviour of Al 6061 nanocomposites reinforced by TiC via mechanical alloying. *Materials and Design*, 2014, vol. 57, pp. 394–404. DOI: [10.1016/j.matdes.2013.12.067](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.067).
- Qiu C., Metselaar R. Phase relations in the aluminum carbide–aluminum nitride–aluminum oxide system. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, no. 8, pp. 2013–2020. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1997.tb03085.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03085.x).
- Abbasi Z., Shariat M.H., Javadpour S. Microwave-assisted combustion synthesis of AlN–SiC composites using a solid source of nitrogen. *Powder Technology*, 2013, vol. 249, pp. 181–185. DOI: [10.1016/j.powtec.2013.08.012](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.012).
- Xing Guangchao, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Fabrication and characterisation of AlN–SiC porous composite ceramics by nitridation of Al_4SiC_4 . *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 4, pp. 4959–4967. DOI: [10.1016/j.ceramint.2019.10.234](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.234).
- Yeh C.L., Kuo C.W., Wu F.S. Formation of $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ solid solutions by combustion synthesis of Al_4C_3 -containing samples in nitrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 508, no. 2, pp. 324–328. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.08.072](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.072).
- Wu Xinxin, Deng Chengji, Ding Jun, Zhu Hongxi, Yu Chao. Synthesis of AlN–SiC microrods by the co-catalysed nitridation of Al_4SiC_4 . *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 2-A, pp. 2680–2683. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.164](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.164).

12. Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A., Sholomova A.V. Self-propagating high-temperature synthesis of an aluminum nitride nanopowder from a $\text{Na}_3\text{AlF}_6+3\text{NaN}_3+n\text{Al}$ powder mixture. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 10, pp. 1225–1234. DOI: [10.1134/S0036023616100028](https://doi.org/10.1134/S0036023616100028).
13. Zhang Chitengfei, Cai Yilun, Guo Le, Tu Rong, Zheng Yingqiu, Li Bao-Wen, Zhang Song, Gao Tenghua. Synthesis of transfer-free graphene films on dielectric substrates with controllable thickness via an in-situ co-deposition method for electrochromic devices. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 15, pp. 21748–21755. DOI: [10.1016/j.ceramint.2022.04.156](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.156).
14. Levashov E.A., Rogachev A.S., Yukhvid V.I. *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Promissory Materials and Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 377 p.
15. Mamyan S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes. *Key Engineering Materials*, 2002, vol. 217, pp. 1–8. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.217.1](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.217.1).
16. Amosov A.P., Belova G.S., Titova Yu.V., Maidan D.A. Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ by combustion of components in the $\text{Si--C--NaN}_3\text{--NH}_4\text{F}$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 123–130. DOI: [10.31857/S0044457X22020027](https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027).
17. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maydan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed tin-sicceramic nitride-carbide powder composites. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2022, vol. 16, no. 2, pp. 22–37. DOI: [10.17073/1997-308X-2022-2-22-37](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37).

Self-propagating high-temperature synthesis of AlN–TiC powder composition using sodium azide and C_2F_4 fluoroplastic

© 2024

Galina S. Belova^{*1}, PhD (Engineering),

junior researcher of the Laboratory “Digital Twins of Materials and Technological Procedures of their Processing”

Yulia V. Titova², PhD (Engineering), Associate Professor,

assistant professor of Chair “Materials Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

Dmitry A. Maidan³, PhD (Engineering), Associate Professor,

assistant professor of Chair “Materials Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

Alsu F. Yakubova⁴, postgraduate student

Samara State Technical University, Samara (Russia)

*E-mail: galya.belova.94@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6430-9408>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6292-280X>³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0195-4506>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6081-8264>

Received 26.06.2023

Accepted 13.02.2024

Abstract: Producing powder compositions using conventional processing technology can lead to the formation of large agglomerates and, therefore, makes it difficult to obtain a uniform microstructure. The production of composites by self-propagating high-temperature synthesis can reduce costs and the number of technological stages, as well as lead to obtaining composites that are more homogeneous. Synthesis by the combustion of mixtures of powder reagents of sodium azide (NaN_3), fluoroplastic (C_2F_4), aluminum and titanium with different ratios of reagents in a nitrogen gas atmosphere at a pressure of 4 MPa was used for the production of a highly dispersed powder ceramic AlN–TiC composition. Thermodynamic calculations have confirmed the possibility of synthesis of AlN–TiC compositions of different formulations in combustion mode. The dependences of temperature and combustion rate on the composition of the initial mixtures of reagents were experimentally determined for all stoichiometric reaction equations. The study have shown that the experimentally found dependences of combustion parameters on the ratio of the initial components correspond to the theoretical results of thermodynamic calculations. The formulation of the synthesized composition differs from the theoretical composition by a lower content of target phases and the formation of Al_2O_3 , Na_3AlF_6 and TiO_2 side phases. The powder composition consists of aluminum nitride fibers with a diameter of 100–250 nm and ultradisperse particles of predominantly equiaxed and lamellar shapes with a particle size of 200–600 nm. As the combustion temperature increases to produce the largest amount of titanium carbide phase, the particle size increases to the micron level.

Keywords: combustion; self-propagating high-temperature synthesis; ceramic powder; nitride-carbide composition; sodium azide; fluoroplastic (polytetrafluoroethylene); aluminum nitride; titanium carbide.

Acknowledgments: The work was carried out under the financial support of the Russian Science Foundation within the project No. 23-29-00680, <https://rscf.ru/project/23-29-00680/>.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Belova G.S., Titova Yu.V., Maidan D.A., Yakubova A.F. Self-propagating high-temperature synthesis of AlN–TiC powder composition using sodium azide and C_2F_4 fluoroplastic. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 3, pp. 9–16. DOI: [10.18323/2782-4039-2024-3-69-1](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2024-3-69-1).