

Научноёмкие технологии в машиностроении. 2023. №2 (140). С. 3-7.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2023. №2 (140). P. 3-7.

Научная статья
УДК 666.775-798.2
doi:10.30987/2223-4608-2023-2-3-7

Получение сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из кремнийсодержащего сырья с использованием азидов натрия и галогенидов алюминия

Мария Евгеньевна Валяева¹, аспирант,
Людмила Александровна Кондратьева², д.т.н.
^{1,2} Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
¹valiaeva.maria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0000-0000>
²schiglou@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3940-9511>

Аннотация. Рассмотрена возможность получения сиалона в режиме СВС-Аз из систем «диоксид кремния – азид натрия – галогенид алюминия – кремний». Исследован фазовый состав, структура продуктов горения и определен средний размер частиц. Установлено, что частицы продукта в процессе горения объединялись в агломераты. Средний размер пластинчатых частиц составил 300...350 нм, а равноосных – 120...170 нм.

Ключевые слова: сиалон, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, песок, диоксид кремния, азид натрия

Для цитирования: Валяева М. Е., Кондратьева Л. А. Получение сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из кремнийсодержащего сырья с использованием азидов натрия и галогенидов алюминия // Научноёмкие технологии в машиностроении – 2023. – № 2 (140). – С. 3-7. doi: 10.30987/2223-4608-2023-2-3-7.

Original article

Obtaining sialon from silicon-containing raw materials in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using sodium azide and aluminum halogenides

Maria E. Valyaeva¹, postgraduate student,
Lyudmila A. Kondratieva², Dr.Sc.Tech.
^{1,2} Samara State Technical University, Samara, Russia
¹valiaeva.maria@yandex.ru, ²schiglou@yandex.ru

Abstract. The possibility of obtaining sialon in the SHS-Az mode (self-propagating high-temperature synthesis using sodium azide) from the systems «silicon dioxide – sodium azide – aluminum halogenide – silicon» is viewed. The phase composition and combustion products are analyzed and the average particle size is determined. It was found that particles of a combustion product were combined into agglomerates. The average size of plate-like particles was 300...350 nm, and equiaxed particles – 120...170 nm.

Keywords: sialon, self-propagating high-temperature synthesis, sand, silicon dioxide, sodium azide

For citation: Valyaeva M.E., Kondratieva L.A. Obtaining sialon from silicon-containing raw materials in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using sodium azide and aluminum halogenides. / Science intensive technologies in mechanical engineering, 2023, no. 2 (140), pp. 3-7. doi: 10.30987/2223-4608-2023-2-3-7.

Введение

Сиалон или оксинитрид алюминия-кремния (SiAlON) – это высокотемпературный керамический материал на основе четвертных

фаз системы Si-Al-O-N. Его изображают в виде тетраэдра, в вершинах которого находятся Si, Al, O и N [1].

В основе структуры сиалона лежит Si_3N_4 , в

котором Si^{4+} замещен на Al^{3+} , а N^{3-} на O^{2-} . Физические и механические свойства близки к Si_3N_4 , а химические – к Al_2O_3 . Различают до 10 типов сиалонов, обладающих развитой кристаллической структурой. Основными и широко применяемыми являются α -, β - и O' -сиалоны.

α -сиалон характеризуется высокой твердостью и хорошей термостойкостью. β -сиалон обладает высокой прочностью и ударной вязкостью. Материалы на основе α - и α/β -сиалонов имеют хорошую устойчивость к коррозии в щелочах. У O' -сиалона наилучшие окислительные свойства по сравнению с α - и β -сиалонами, связано это с тем, что в O' -сиалоне высокое содержание кислорода.

В зависимости от применяемых добавок, материалы на основе сиалонов используются не только в качестве высокотемпературной конструкционной керамики (режущие инструменты), но и в качестве люминофоров в белых светодиодах. Также материалы на основе сиалонов применяют в качестве: фильтрующей мембраны – для очищения вод в нефтяной и химической промышленности; буферного слоя – для повышения адгезии в тонких пленках, биокерамики и для обработки металлов.

Самыми распространенными методами получения сиалоновой керамики являются методы горячего прессования и искрового плазменного спекания. Однако эти методы имеют один большой недостаток, они используют жаропрочные дорогостоящие графитовые пресс-формы, которые быстро изнашиваются. Кроме этого, при горячем прессовании используется высокое давление.

Согласно литературным источникам [2 – 4], сиалон можно получать методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данный метод использует высокоэкзотермические реакции твердого пламени между компонентами порошка путем контролируемого высокотемпературного горения. С помощью электронегативного элемента или химической реакции происходит иницирование горения. Далее, горение распространяется благодаря самоподдерживающейся волне горения. Материал, перед распространяющейся волной, предварительно нагревается теплом, генерируемым горением, а материал за фронтом горения быстро охлаждается, когда волна быстро уходит от него и угасает. Главное требование метода СВС – экзотермичность реак-

ции взаимодействия исходных порошков.

СВС сиалонов основан на фильтрационном сжигании реакционноспособных смесей, содержащих порошки Al , Si и их оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , в газообразном азоте или воздухе. Газообразный реагент достигает зоны реакции горения, проникая через поры между частицами твердого реагента, благодаря градиенту давления, присутствующему между реакционной зоной и окружающей средой. Азотирование в фильтрационном режиме горения возможно только при минимальном давлении азота 30 МПа. Значения максимальных температур (2400...2600 К) во фронте горения и скоростей (0,9...1,6 мм/с) его распространения очень высоки [5].

В настоящее время получение сиалоновой керамики методом СВС весьма актуально. Например, иранскими учеными исследован новый метод СВС-процесса синтеза сиалона при низком давлении азота. Реагентами являлась гелевая смесь из кремнезема, оксида натрия (силикат натрия) и порошка алюминия. В качестве воспламенителей использовали мочевины и гидрат нитрата алюминия. Порошок β - Si_3N_4 выступал в качестве разбавителя снижая адиабатическую температуру и способствуя диффузии азота в расплавленные реагенты, чтобы те не спекались. Хлорид аммония NH_4Cl использовался в качестве катализатора, а также добавлялся Mg . Реагенты смешивались и в виде свободной засыпки (не прессовались) укладывались в полость камеры сгорания. Давление азота в камере сгорания поддерживалось постоянным – около 0,1 МПа. Продукт синтеза представлял собой агломераты α -, β - и O' -сиалона [6].

Японские и китайские ученые опубликовали работу [7] о синтезе порошков β -сиалона методом горения, где в качестве разбавителя выступал NaCl , выполняющий также роль поглотителя тепла, выделяемого реакцией горения. Реакционная шихта состояла из порошков Si , SiO_2 , Al и NaCl . Порошки реагентов механически активировали планетарным шаровым измельчением с использованием циркониевых шариков в циркониевом горшке. Активированную смесь загружали в цилиндрический углеродный тигель с вентиляционными отверстиями, через которые подавался в зону реакции газообразный азот. Реакцию горения проводили при давлении азота 1 МПа путем пропуска тока 60 А в течение 10 сек.

Также в 2016 г. китайские ученые синтезировали β -сиалон методом горения. Сырьем для получения сиалона являлись порошки Si_3N_4 , AlN , SiO_2 , Al_2O_3 и Al . Исходные реагенты перемешивали в мельнице в течение двух часов. Далее порошки спрессовывали в гранулы и помещали в графитовых тиглях в камеру сгорания. Реакционную камеру вакуумировали и заполняли азотом до 10 МПа. Затем порошковая смесь воспламенялась вольфрамовой катушкой при пропускании электрического тока. Температура регистрировалась при помощи термопары. По окончании реакции образцы быстро охлаждались со скоростью охлаждения $60^\circ\text{C}/\text{сек}$. Таким методом был получен продукт – β -сиалон [8].

В работе [9] японскими учеными совместно с учеными из Египта был предложен метод горения для получения однофазно-сиалоновых порошков с однородными составами. Сырье Si , SiO_2 и Al сжигалось при давлении азота 1 МПа. В качестве разбавителя добавлялся сиалон до 50 % масс., благодаря которому значительно снижались как температуры реакции, так и количество остаточных кремния и алюминия [10].

Материалы и методы исследований

Исходными реагентами при проведении исследований по получению сиалона из систем « $2\text{SiO}_2\text{-6NaN}_3\text{-3AlF}_3\text{-Si}$ » и « $2\text{SiO}_2\text{-9NaN}_3\text{-3Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ » по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза был песок (диоксид кремния) (с содержанием основного вещества SiO_2 – 97,2 % масс.), фторид алюминия (соль в виде кристаллов белого цвета с содержанием основного вещества AlF_3 – 99,1 % масс.) или гексафторалюминат натрия (соль в виде кристаллов белого цвета с содержанием основного вещества Na_3AlF_6 – 99,0 % масс.), азид натрия (белые гексагональные кристаллы с содержанием основного вещества NaN_3 – 98,7 % масс.) и кремний (сферический порошок светло-серого цвета с содержанием основного вещества Si – 99,1 % масс.)

Получение сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из кремнийсодержащего сырья с использованием азидов натрия и галогенидов алюминия осуществлялось в лабораторном реакторе СВС-Аз (рис. 1).

Исходными условиями синтеза сиалона были: плотность реакционной шихты – относительная ($\delta = 0,34$), диаметр экспериментального

образца – 3 см, давление газообразного азота в лабораторном реакторе СВС-Аз – 4 МПа.

Технологический процесс синтеза сиалона состоял в следующем: реагенты исходной шихты взвешивались и перемешивались в фарфоровой ступке, затем шихта ссыпалась в заранее подготовленный стаканчик из кальки – получался образец. Образец размещался на предметной полочке лабораторного реактора СВС-Аз. Для измерения температуры горения в образце вводили вольфрам-рениевые термопары. Реактор вакуумировался, промывался рабочий газом (N_2), повторно вакуумировался и заполнялся газообразным азотом до 4 МПа. Поджигание шихты осуществлялось с помощью вольфрамовой спирали, на которую подавалось напряжение. Шихта воспламенялась и по образцу проходил фронт горения, происходил процесс СВ-синтеза продукта. После синтеза продукт горения выдерживался в реакторе без сброса давления в течение 15...20 мин. По истечении времени сбрасывалось давление и образец извлекался из реактора. Сушка продукта после промывки водой и фильтрации на воронке Бюхнера проводилась на открытом воздухе.



Рис. 1. Лабораторная установка для синтеза продуктов в режиме СВС-Аз

Экспериментальный образец исследовался с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390A с целью определения морфологии и размера частиц продукта, а также с помощью дифрактометра ARL X'tra-138 с целью определения фазового состава конечного продукта.

Результаты исследования

Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения представлены на рис. 2 и 3.

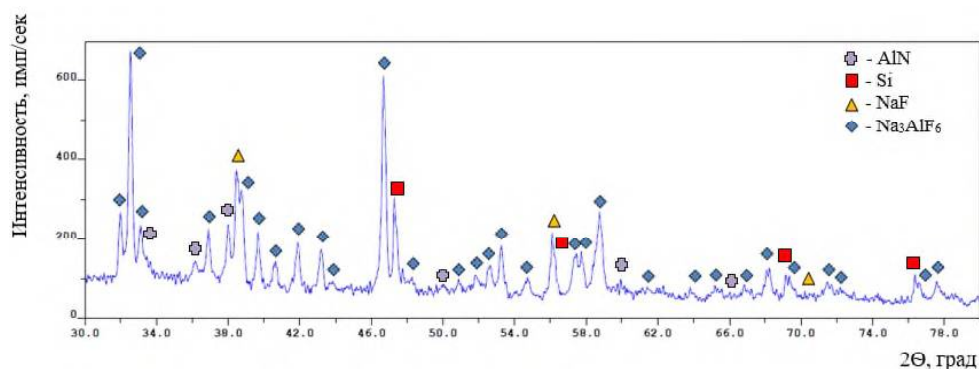


Рис. 2. Рентгенограмма продукта горения системы $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$

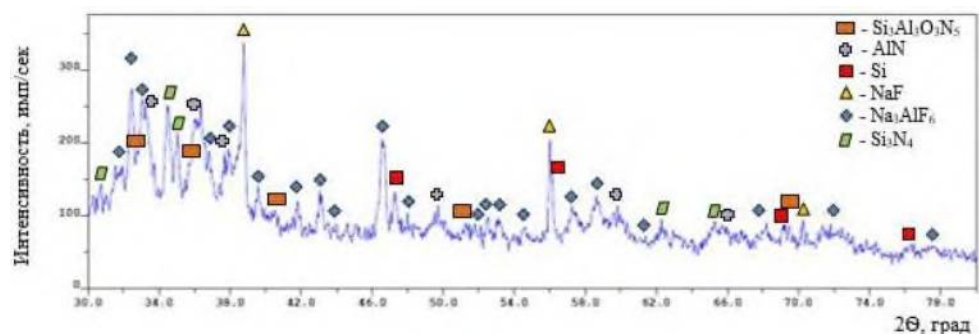
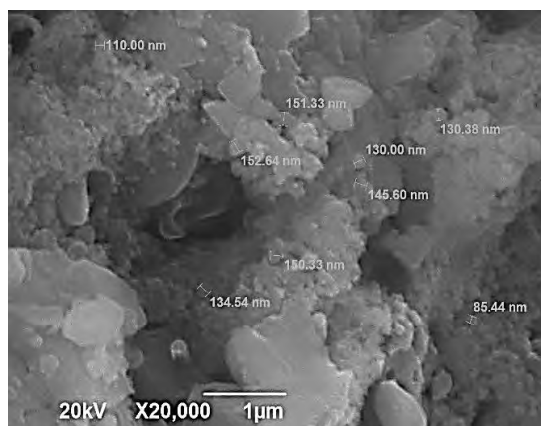


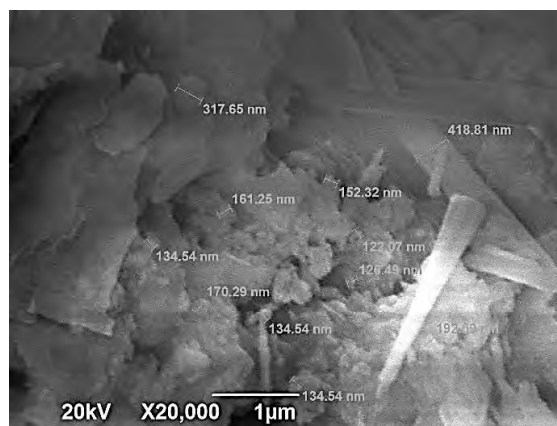
Рис. 3. Рентгенограмма продукта горения системы $\langle 2\text{SiO}_2-9\text{NaN}_3-3\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Si} \rangle$

Результаты анализов по морфологии и размеру частиц продукта, полученного при горении СВС-систем $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$ и

$\langle 2\text{SiO}_2-9\text{NaN}_3-3\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Si} \rangle$ представлены на рис. 4.



а)



б)

Рис. 4. Морфология и размер частиц продукта, полученного по технологии СВС-Аз из систем: а – $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$; б – $\langle 2\text{SiO}_2-9\text{NaN}_3-3\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Si} \rangle$

Обсуждение результатов исследования

Результаты исследования фазового состава продукта, полученного из систем $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$ и $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$, говорят о многофазовом составе конечного продукта (см. рис. 2 и 3).

Продукт исследования, полученный из системы $\langle 2\text{SiO}_2-6\text{NaN}_3-3\text{AlF}_3-\text{Si} \rangle$, представлял собой смесь из частиц нескольких фаз при соотношении: AlN (16 %) < Si (18 %) < NaF (23 %) <

Na₃AlF₆ (43 %), что видно из рис. 2. Фазы сиалона в результатах исследования продукта на рентгенограмме отсутствуют.

Продукт исследования, полученный из системы $\langle 2\text{SiO}_2-9\text{NaN}_3-3\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Si} \rangle$, представлял собой смесь из частиц нескольких фаз при соотношении: Si₃N₄ (8 %) < β-сиалон Si₃Al₃O₃N₅ (12 %) < AlN (15 %) < Si (18 %) < NaF (19 %) < Na₃AlF₆ (28 %), что видно из рис. 3.

Результаты исследования морфологии продукта показали, что частицы в конечном продукте объединены в агломераты (см. рис. 4). Средний размер отдельных частиц продукта, полученного из системы « $2\text{SiO}_2\text{-}6\text{NaN}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-Si}$ », составил 80...120 нм. Форма частиц равноосная с большой развитой поверхностью. Морфология частиц продукта, полученного из системы « $2\text{SiO}_2\text{-}9\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ », имела форму пластин и разноосных частиц. В зависимости от морфологии, частицы имели разный размер: средний размер пластинчатых частиц – 300...350 нм, средний размер равноосных частиц – 120...170 нм.

Заключение

Т.о, на основании экспериментальных результатов по синтезу продукта в режиме горения методом СВС-Аз из систем « $2\text{SiO}_2\text{-}6\text{NaN}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-Si}$ » и « $2\text{SiO}_2\text{-}6\text{NaN}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-Si}$ », можно утверждать, что использование песка, в качестве исходного компонента и источника SiO_2 , позволяет получить в составе конечных синтезированных продуктов фазу сиалона. Было установлено, что в режиме горения СВС-систем сиалон состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ был получен при горении системы « $2\text{SiO}_2\text{-}9\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$ ». Однако, целевой продукт синтеза состоял не только из частиц $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, кроме них в составе продукта были обнаружены частицы AlN , NaF , Si_3N_4 , Na_3AlF_6 и Si . Из системы « $2\text{SiO}_2\text{-}6\text{NaN}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-Si}$ » методом СВС-Аз получить сиалон не удалось.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Григорьев О.Н., Дубовик Т.В., Винокуров В.Б., Котенко В.А., Бега Н.Д., Субботин В.И., Клименко Л.И. Горячепрессованный сиалон - перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. С. 10–14.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сборник научных статей под ред. Е. А. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
3. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.
4. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17(4). P. 242–265.
5. Xanthopoulou G., Vekinis G. An overview of some

environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis // Advances in Environmental Research. 2001. № 5 (2001). P. 117–128.

6. Kheirandish A.R., Nekouee Kh.A., Khosroshahi R.A., Ehsani N. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. № 55 (2015). P. 68–79.

7. Niu J., Yi X., Nakatsugawa I., Akiyama T. Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders // Intermetallics. 2013. № 35 (2013). P. 53–59.

8. Li Z., Wang Z., Zhu Mengguang, Li Jinfu, Zhang Zuotai. Oxidation behavior of β -SiAlON powders fabricated by combustion synthesis // Ceramics International. 2016. № 42 (2016). P. 7290–7299.

9. Shahien M., Radwan M., Kirihara S., Miyamoto Y., Sakurai T. Combustion synthesis of single-phase -sialons ($z = 2\text{-}4$) // Journal of the European Ceramic Society. 2010. № 30 (2010). P. 1925–1930.

10. Валяева М.Е., Кондратьева Л.А. Обзор методов получения сиалона // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 4(37). С. 10–16.

REFERENCES

1. Grigoriev, O.N., Dubovik, T.V., Vinokurov, V.B., Kotenko, V.A., Bega, N.D., Subbotin, V.I., Klimenko, L.I. Hot-pressed sialon - a promising material for creating layered impact-resistant composites // Refractories and technical ceramics, 2007, PP. 10-14.

2. Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice / Collection of scientific articles edited by E.A. Sychev. – Chernogolovka: Territory, 2001, 432 p.

3. Merzhanov, A.G., Mukasyan, A.S. Solid flame gorenje. – M.: TORUS PRESS, 2007, 336 p.

4. Merzhanov, A.G. Borovinskaya, I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, №17 (4), P. 242-265.

5. Xanthopoulou, G., Vekinis, G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis // Advances in Environmental Research, 2001, №5 (2001), P. 117-128.

6. Kheirandish, A.R., Nekouee, Kh.A., Khosroshahi, R.A., Ehsani, N. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, №55 (2015), P. 68-79.

7. Niu, J., Yi, X., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders // Intermetallics, 2013, №35 (2013), P. 53-59.

8. Li, Z., Wang, Z., Zhu, Mengguang, Li, Jinfu, Zhang, Zuotai. Oxidation behavior of β -SiAlON powders fabricated by combustion synthesis // Ceramics International, 2016, №42 (2016), P. 7290-7299.

9. Shahien, M., Radwan, M., Kirihara, S., Miyamoto, Y., Sakurai, T. Combustion synthesis of single-phase -sialons ($z = 2\text{-}4$) // Journal of the European Ceramic Society, 2010, №30 (2010), P. 1925-1930.

10. Valyaeva M.E., Kondratieva, L.A. Review of methods for obtaining sialon // Modern materials, equipment and technologies, 2021, № 4(37), PP. 10-16.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 22.11.2022; одобрена после рецензирования 19.12.2022; принята к публикации 26.12.2022.

The article was submitted 22.11.2022; approved after reviewing 19.12.2022; assepted for publication 26.12.2022.