

Исследование влияния размера фракций SiO_2 на фазовый состав и микроструктуру продукта после твердопламенного горения

Study of the influence of the size of SiO_2 fractions on the phase composition and microstructure of the product after solid-flame combustion

УДК 666.3

Получено: 19.04.2024

Одобрено: 15.05.2024

Опубликовано: 25.06.2024

Кондратьева Л.А.

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

Kondratieva L.A.

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

Аннотация

Приведены исследования по изучению влияния фракции SiO_2 в исходной шихте на параметры синтезируемого при твердопламенном горении в реакторе конечного продукта. Установлен фазовый состав, и определена микроструктура продукта. Конечный продукт представлял собой порошок, состоящий из равноосных частиц сиалона состава $\text{Si}_{1.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{1.16}\text{N}_{1.84}$ и галоидной соли Na_3AlF_6 с небольшим количеством Al_2O_3 , Al, Si, AlN.

Ключевые слова: сиалон, керамика, твердопламенное горение, кварцевый песок, аэросил, оксид кремния, фракция, микроструктура, фазовый состав.

Abstract

Studies are presented to study the influence of the SiO_2 fraction in the initial charge on the parameters of the final product synthesized during solid-flame combustion in the reactor. The phase composition has been established and the microstructure of the product has been determined. The final product was a powder consisting of equiaxed particles of sialon with the composition $\text{Si}_{1.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{1.16}\text{N}_{1.84}$ and the halide salt Na_3AlF_6 with a small amount of Al_2O_3 , Al, Si, AlN.

Keywords: sialon, ceramics, solid-flame combustion, quartz sand, aerosil, silicon oxide, fraction, microstructure, phase composition.

Керамика из Si_3N_4 , обладающая высокой прочностью, износостойкостью, стойкостью к окислению и теплопроводностью считается одной из самых перспективных среди конструкционных керамических материалов и может применяться в различных областях [1]. Сиалоновая керамика, разработанная на основе керамики Si_3N_4 , представляет собой плотную поликристаллическую нитридную керамику состава Si-N-O-Al [2]. Si_3N_4 подвергается частичному замещению атомов Si-N на атомы Al-O в Al_2O_3 во время высокотемпературного фазового перехода, которое приводит к образованию плотной поликристаллической сиалоновой керамики [3]. Обычная сиалоновая керамика делится на α -сиалоновую, β -сиалоновую и ($\alpha + \beta$)-сиалоновую в соответствии с их различной структурой [4]. Сиалоновая

керамика нашла свое применение во многих отраслях промышленности благодаря своим свойствам: высокой теплопроводности, механической прочности и химической стойкости. Материалы на основе сиалона являются неотъемлемой частью производства подшипников, шунтирующих колец, оболочек термопар и т.п. [5]. При изготовлении сиалоновой керамики используются несколько методов: прямой синтез, азотирование и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), а также использование методов формования, включая сухое прессование, изостатическое прессование, шликерное литье и экструзионное формование [6-9]. В источниках [10-16] рассмотрены методы получения сиалоновой керамики путем добавления в исходные компоненты прекурсоров, оксидов редкоземельных элементов и твердых сплавов.

В данной работе рассмотрен один из методов получения сиалоновой керамики - самораспространяющийся высокотемпературный синтез, а именно одна из его разновидностей – азидная технология СВС (СВС-Аз). В данной технологии помимо использования газообразного азота в исходной шихте присутствует азид натрия, являющийся источником азота, который вступает в реакцию взаимодействия при нагревании в процессе горения. Кроме этого, в состав исходной шихты входит галоидная соль (фторид или хлорид), играющая роль не только источника фтора или хлора, предназначенного для нейтрализации выделяющегося в процессе горения пожароопасного натрия, но и как источник активного металла, не имеющего оксидной пленки и газов (азота и водорода), препятствующих образованию крупных конгломератов и понижающих экспериментальную температуру синтеза [17, 18].

Результаты сжигания шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$ в лабораторном реакторе СВС-Аз представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Экспериментальные результаты синтеза СВС-продукта из шихты
 $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$**

№ образца	Название исходного SiO_2	Размер частиц исходного SiO_2	Температура горения, T_r , К	Кислотно-щелочной баланс (рН)	Цвет конечного порошкового продукта
1	Кварцевый песок	0,8-1,2 мм	1300	9	Светло-серый
2	Кварцевый песок	0,1-0,3 мм	1700	8	Светло-серый
3	Аэросил	10-40 нм	1200	9	Светло-серый

В табл. 1 наглядно показаны экспериментальные результаты, которые говорят о том, что температура горения варьировалась в пределах от 1200 до 1700 °С. Максимальная температура горения $T_r = 1700$ °С была зафиксирована при сжигании шихты, в которой в качестве исходного компонента оксида кремния был использован кварцевый песок фракции 0,1-0,3. Однако, использование любой из фракций оксида кремния в исходной шихте не оказывало влияние на внешний вид получаемого продукта (порошок светло-серого цвета) и на кислотно-щелочной баланс воды, используемой для промывки от побочного галогенида. Побочным галогенидом являлся фторид натрия, который во время горения шихты частично вылетал за ее пределы и осаждался на поверхности внутренних частей реактора. На рис. 1 именно фторидом натрия усыпан предметный столик сборки и поверхность сгоревших в режиме СВС образцов.

Исследования микроструктуры продукта и определение размера составляющих эту микроструктуру частиц были проведены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6390А фирмы «Jeol». Результаты исследований микроструктуры конечного продукта,

полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, в которой использовался SiO_2 разной фракции, представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2а и 2б следует, что средний размер равноосных частиц конечного продукта, полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, где размер частиц исходного SiO_2 был равен 0,8-1,2 мм, составлял 150 - 200 нм.

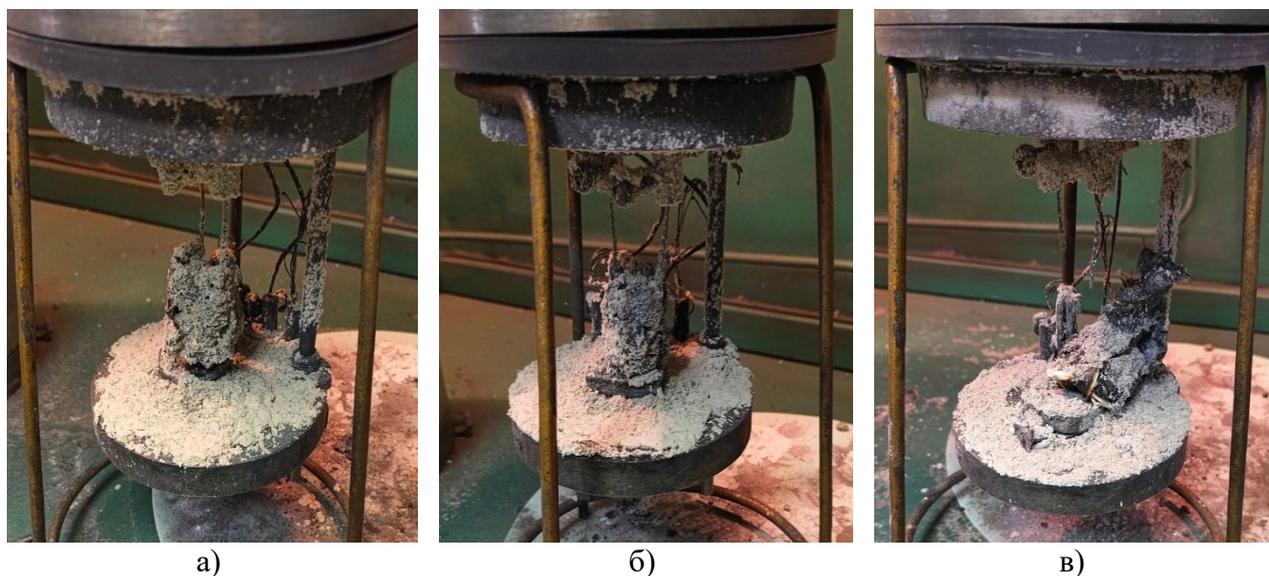


Рис. 1. Внешний вид образцов после сгорания шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, в которой использовался SiO_2 разной фракции:
а) 0,8-1,2 мм; б) 0,1-0,3 мм; в) 10-40 нм

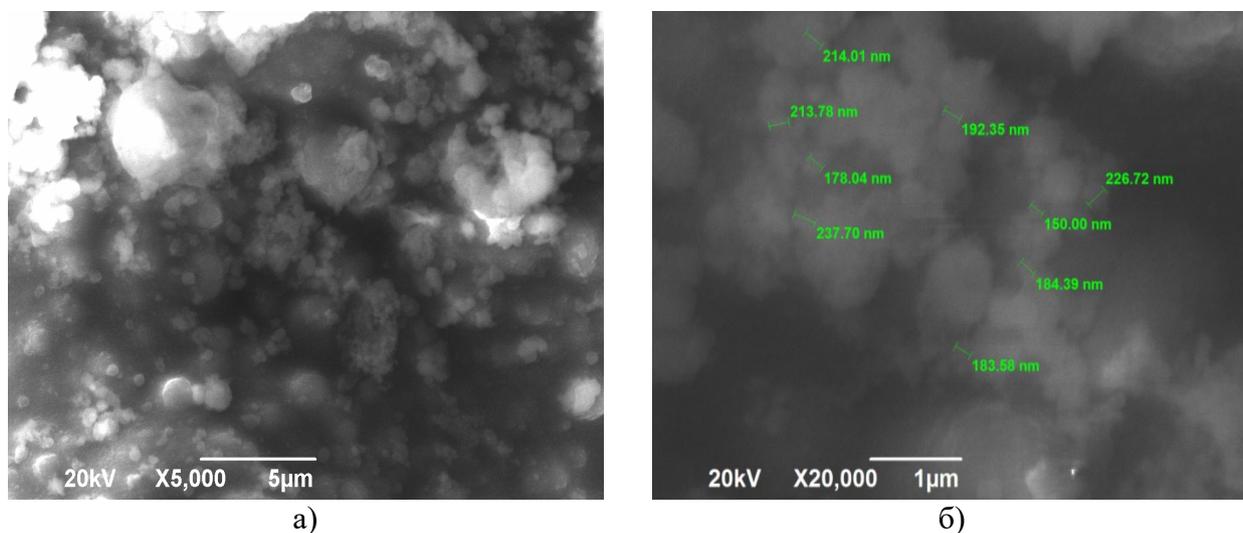


Рис. 2. Микроструктура конечного продукта, полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, в которой использовался $\text{SiO}_2 = 0,1-0,3$ мм

На рис. 3а и 3б видно, что средний размер равноосных частиц конечного продукта, полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, где размер частиц исходного SiO_2 был равен 0,1-0,3 мм, составлял 400-500 нм.

Из рис. 3в и 3г следует, что средний размер равноосных частиц конечного продукта, полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, где размер частиц исходного SiO_2 был равен 10-40 нм, составлял 100 - 150 нм.

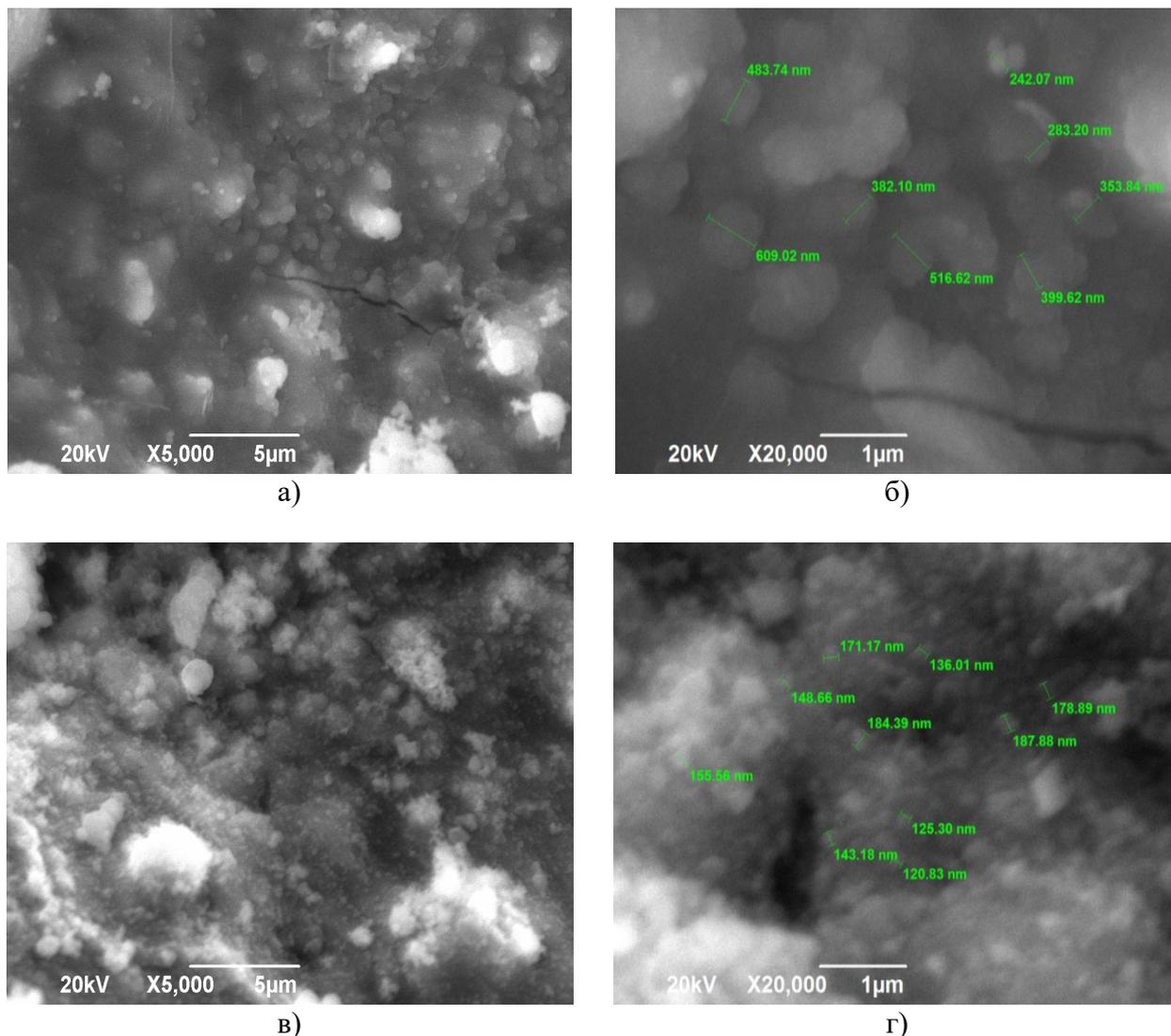


Рис. 3. Микроструктура конечного продукта, полученного при сгорании шихты $\langle 2\text{SiO}_2 + 6\text{NaN}_3 + 3\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rangle$, в которой использовался SiO_2 разной фракции:
а) и б) 0,8-1,2 мм; в) и г) 10-40 нм

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что целевой продукт, полученный во всех экспериментах, вне зависимости от фракции SiO_2 , состоял из сиалона состава $\text{Si}_{1.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{1.16}\text{N}_{1.84}$ и галоидной соли Na_3AlF_6 , а также включал в себя небольшое количество Al_2O_3 , Al , Si , AlN . Количество сиалона в составе конечного продукта было примерно одинаковым во всех синтезированных образцах и не зависело от используемой в исходной шихте фракции SiO_2 . Прямой зависимости между размером фракции SiO_2 в исходной шихте и размером и/или формой частиц конечного продукта, полученного в режиме твердопламенного горения, не было выявлено.

Литература

1. Klemm H. Silicon nitride for high-temperature applications // J. Am. Ceram. Soc.- Vol. 93 (6), 2010, pp. 1501-1522.
2. Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C., et al. Progress in SiAlON ceramics // J. Eur. Ceram. Soc.- Vol. 20 (13), 2000, pp. 2275-2295.

3. Grigoriev S.N., Hamdy K., Volosova M.A., et al. Electrical discharge machining of oxide and nitride ceramics: a review // *Mater. Des.*- Vol. 209, 2021, pp. 109965.
4. Mittal D., Hostařsa J., Silvestroni L., et al. Tribological behaviour of transparent ceramics: a review // *J. Eur. Ceram. Soc.*- Vol. 42 (14), 2022, pp. 6303-6334.
5. Cai Y., Li X., Dong J. Properties of porous Si₃N₄ ceramic electromagnetic wave transparent materials prepared by technique combining freeze drying and oxidation sintering // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*- Vol. 25 (4), 2014, pp. 1949-1954.
6. Chen W., et al. Spark plasma sintering of multi-cation doped (Yb, Sm) α/β -SiAlON ceramic tool materials: effects of cation type, composition, and sintering temperature, *Ceram. Int.*- Vol. 48 (22), 2022, pp. 32730-32739.
7. Lao X., Tu Z., Xu X., et al. In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON–Al₂O₃ ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series kaolin // *Ceram. Int.*- 48 (7), 2022, pp. 10227-10235.
8. Zhang Y., Yao D., Zuo K., et al. The synthesis of single-phase β -Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // *Ceram. Int.*- Vol. 48 (3), 2022, pp. 4371-4375.
9. Lou B., Shen H., Liu B., et al. Recycling secondary aluminum dross to make building materials: a review // *Construct. Build. Mater.*- Vol. 409, 2023, pp. 133989.
10. Li Y., et al. Improved thermal shock resistance of β -SiAlON/h-BN composite prepared by a precursor infiltration pyrolysis (PIP) route // *Ceram. Int.*- Vol. 46 (10), 2020, pp. 16932-16937.
11. Aminaka K., Tatami J., Iijima M., et al. Effect of rare-earth oxide additives on transparency and fluorescence of α -SiAlON ceramics, *Ceram. Int.*- Vol. 48 (16), 2022, pp. 23195-23205.
15. Dong B., Deng C., et al. A novel method for synthesis of β -Sialon/Ti(C, N) composites using nitridation of Ti₃SiC₂ powder // *J. Mater. Res. Technol.*- Vol. 27, 2023, pp. 5340-5349.
16. Gautam A., et al. Environment-friendly machining of aerospace-grade Ti alloy using SiAlON ceramic and AlTiN coated carbide inserts under sustainable biodegradable mist condition // *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*- Vol. 39, 2022, pp. 185-198.
17. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А. (Кондратьева Л.А.), Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: монография. - М.: Машиностроение, 2012.- 519 с.
18. Кондратьева Л.А. Схема азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов // *Журнал технических исследований.*- Т. 6., №1, 2020.- С. 3-9.