

Исследование возможности синтеза композита «нитрид кремния-сиалон» в режиме твердопламенного горения на воздухе

Study of the possibility of synthesis of the composite «silicon nitride-sialon» in the solid flame combustion mode in air

УДК 66

Получено: 16.04.2025

Одобрено: 24.05.2025

Опубликовано: 25.06.2025

Кондратьева Л.А.

Д-р техн. наук, профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара
e-mail: schiglou@yandex.ru

Kondratieva L.A.

Doctor of Engineering Sciences, Professor, Department of Metal Science, Powder Metallurgy, and Nanomaterials, Samara State Technical University, Samara
e-mail: schiglou@yandex.ru

Аннотация

В работе описаны исследования процесса синтеза композита Si_3N_4 -SiAlON в режиме твердопламенного горения на открытом воздухе. В качестве реагентов для получения композита были выбраны Si_3N_4 и Al_2O_3 . Масса компонентов в образцах варьировалась от 3 до 5 г. Проведенные эксперименты показали, что все синтезируемые композиты состоят из нескольких фаз. Наилучшим по фазовому составу оказался композит, полученный из брикета $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ весом 5 г. Он состоял из α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 и сиалонов разного состава $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. Кроме этого микроструктура такого композита представляла собой смесь волокон и частиц близких по размеру: волокна - 200-250 нм, частицы 300-350 нм.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сиалон, композит, нитрид кремния, оксид алюминия.

Abstract

The paper describes the study of the synthesis process of the Si_3N_4 -SiAlON composite in the solid-flame combustion mode in the open air. Si_3N_4 and Al_2O_3 were chosen as reagents for obtaining the composite. The mass of the components in the samples varied from 3 to 5 g. The experiments showed that all the synthesized composites consist of several phases. The composite obtained from a $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ briquette weighing 5 g turned out to be the best in terms of phase composition. It consisted of α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 and sialons of different composition $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. In addition, the microstructure of such a composite was a mixture of fibers and particles similar in size: fibers - 200-250 nm, particles 300-350 nm.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, sialon, composite, silicon nitride, aluminum oxide.

Введение

Сиалон считается перспективным высокотемпературным конструкционным материалом, обладающим характеристиками присущими трибологической керамике, за счет своих хороших показателей по механическим свойствам и химической стабильности. Высокая твердость, вязкость разрушения и устойчивость к тепловому удару делают сиалон подходящим для замены твердых сплавов в качестве режущего инструмента при обработке суперсплавов на основе никеля [1].

Существует две хорошо известные фазы сиалона, α -SiAlON и β -SiAlON, которые представляют собой твердые растворы на основе структурных модификаций α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄. α -фаза SiAlON обычно имеет форму равноосных зёрен и отличается высокой твердостью, хорошей износостойкостью и устойчивостью к окислению, а также отличной устойчивостью к тепловому удару. β -фаза SiAlON имеет вытянутую форму зёрен и характеризуется хорошей ударной вязкостью [2]. В последнее время как α -SiAlON, так и β -SiAlON используются в качестве решёток-носителей для катионов редкоземельных металлов для создания эффективной люминесценции. Сочетание высокой термической и химической стабильности и превосходных люминесцентных свойств делает сиалон новым функциональным материалом для дисплеев и светодиодов [3, 4].

Получение α - и β -сиалонов возможно разными способами, например, такими как горячее изостатическое прессование, горячее прессование, спекание под давлением газа, спекание без давления, жидкофазное спекание, карботермическое восстановление и нитрирование, а также синтез в процессе горения [5]. Все перечисленные методы являются очень трудоемкими и энергозатратными по сравнению с последним методом – синтез в процессе горения, который по-другому называется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В методе СВС используют преимущества самоподдерживающихся высокоэкзотермических реакций, при этом он обладает актуальными преимуществами, такими как низкое энергопотребление, короткое время обработки и простота оборудования [6, 7].

Практически все методы получения сиалона проводятся в защитной атмосфере или в среде азота, в том числе и СВС. Представленные же в данной статье результаты исследования возможности синтеза сиалона в режиме СВС были сделаны на открытом воздухе.

Для проведения исследований готовилось три образца (№1, №2 и №3), каждый из которых состоял из трех брикетов (рис. 1). Верхний (1) и нижний (3) брикет состояли из шихты, полученной смешиванием титана (Ti) и графита (C). Центральный брикет (2) состоял из смеси порошков нитрида кремния (Si₃N₄) и оксида алюминия (Al₂O₃).

Все три образца отличались друг от друга весом центрального брикета:

- брикет образца №1 - Si₃N₄+Al₂O₃ весом 5 г.;
- брикет образца №2 - Si₃N₄+Al₂O₃ весом 4 г.;
- брикет образца №3 - Si₃N₄+Al₂O₃ весом 3 г.

Верхний и нижний брикеты со смесью Ti+C необходимы были как вспомогательная система для осуществления реакции зажигания, самораспространяющегося горения и инициирования высокотемпературного синтеза между компонентами экспериментального брикета (центральной части), а именно между нитридом кремния и оксидом алюминия.

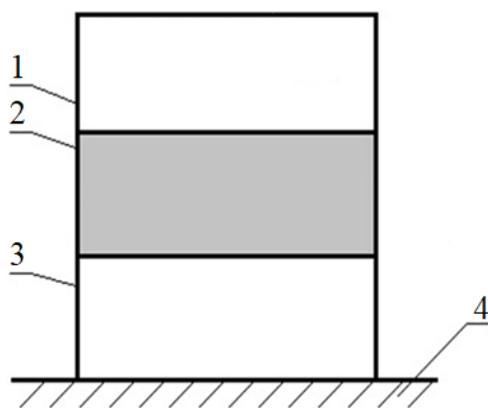


Рис. 1. Схема образца: 1 - брикет реакционной смеси Ti+C; 2 - брикет экспериментальной смеси $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 - брикет реакционной смеси Ti+C; 4 - песок



а)



б)

Рис. 2. Пресс-форма: а) в разобранном виде; б) в собранном виде

Все исходные порошковые компоненты отдельно друг от друга взвешивались и смешивались между собой согласно рассчитанным данным по количеству каждого компонента в брикете и соответственно в образце. Затем каждая смесь, соответствующая одному из трех слоев образца, по очереди отдельно друг от друга загружалась в пресс-форму (рис. 2) и прессовалась на ручном гидравлическом прессе (рис. 3) под давлением 20 МПа.

Спрессованные брикеты размещались на слое песка в установке для проведения СВС на воздухе (рис. 4).



Рис. 3. Пресс гидравлический

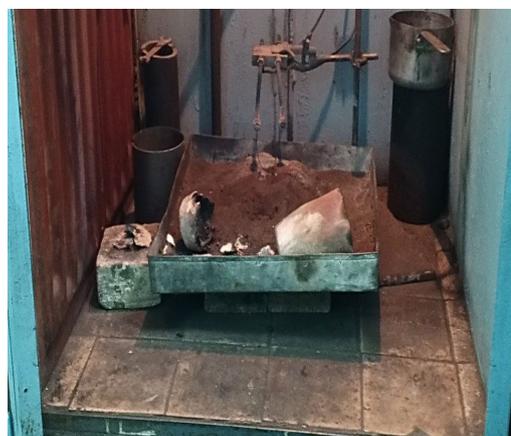


Рис. 4. Установка для проведения СВС на воздухе

Брикеты в собранном экспериментальном образце располагались таким образом, что в центре размещался брикет состава $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$, а над ним и под ним находились брикеты состава $\text{Ti}+\text{C}$ (рис. 5а). Образец на 2/3 части засыпался песком, чтобы минимизировать потери тепла во время горения и снизить степень окисления кислородом воздуха. Полная засыпка образца песком не производилась только лишь потому, что поджиг образца осуществлялся с помощью запальной смеси, которая была насыпана поверх песка в виде дорожки от спирали накаливания до нижнего брикета образца (рис. 5б).

Реакцию горения инициировали электрической спиралью накаливания, нагрев, которой приводил к поджогу запальной смеси, а следом за этим и воспламенению нижнего брикета. Температура горения нижнего брикета приводила к разогреву компонентов центрального брикета и осуществлению химической реакции между порошками Si_3N_4 и Al_2O_3 (рис. 5в), с последующим полным воспламенением всего экспериментального образца (рис. 5г).



а)



б)



в)



г)

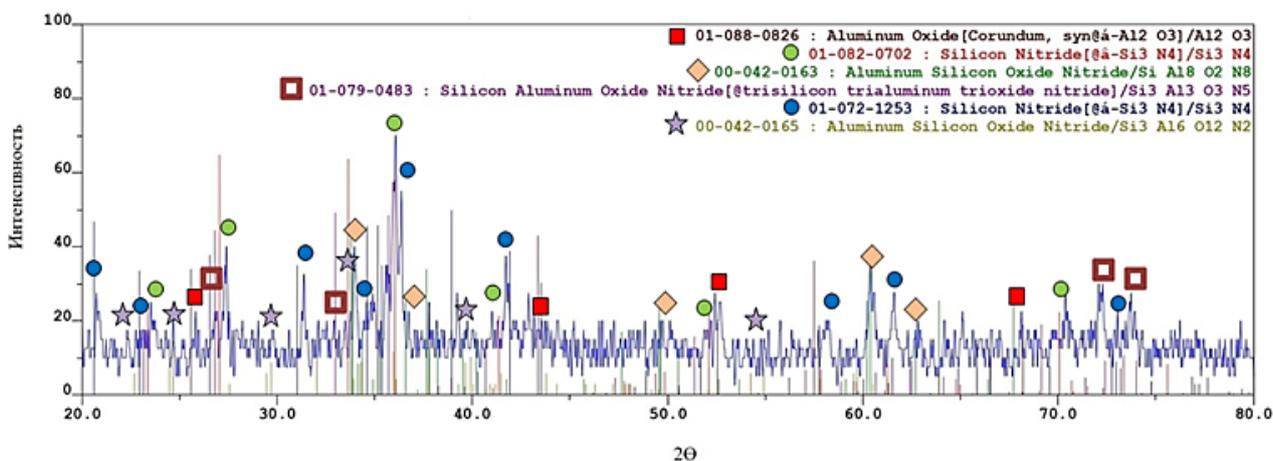
Рис. 5. Этапы синтеза СВС-продукта из смеси $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ на воздухе: а) размещение образца на песке и подвод к образцу запальной смеси; б) засыпка образца песком (только частично, с боковых сторон); в) инициирование реакции горения образца и его горение; г) полное воспламенение образца



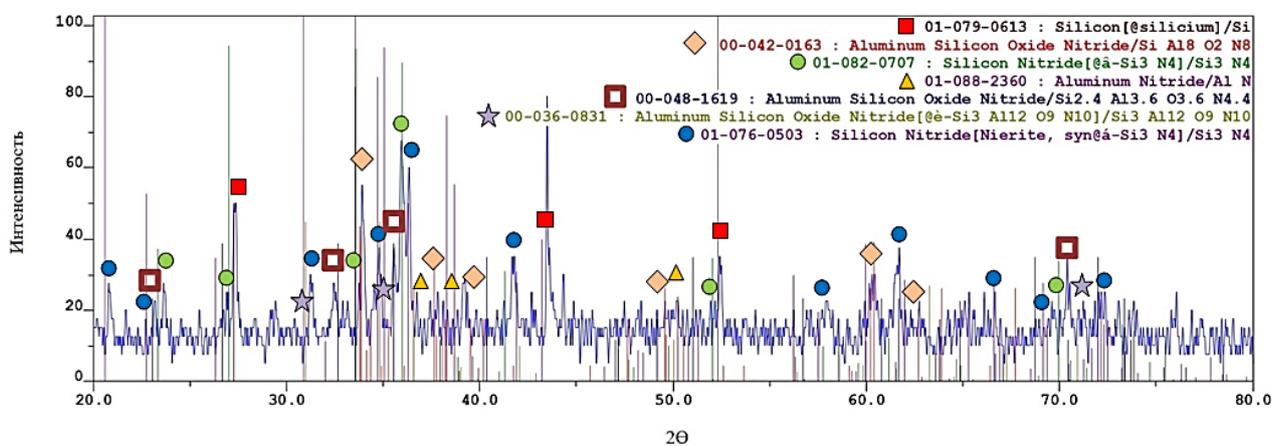
Рис. 6. Внешний вид центрального брикета после горения на воздухе

После затухания горения сгоревший экспериментальный образец (все его части) охлаждался на воздухе (рис. 6), затем разъединялись друг от друга и очищались, от оплавленного из-за высокой температуры горения, слоя песка.

На анализ фазового состава и микроструктуры синтезируемого продукта отдавалась лишь часть центрального брикета, который был расколот на несколько частей. Анализу подвергалась только внутренняя сторона скола центрального брикета.



a)



b)

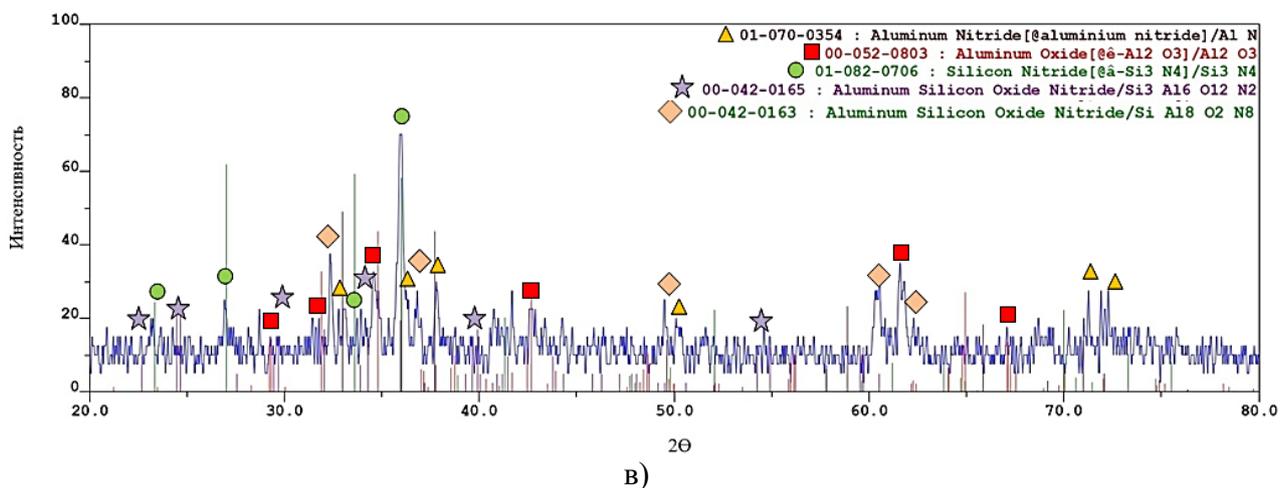


Рис. 7. Рентгенограммы СВС-продуктов, полученных при горении разных образцов:
а) №1: $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ весом 5 г.; б) №2: $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ весом 4 г.; в) №3: $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ весом 3 г.

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров производили на дифрактометре марки ARL X'tra. Исследование микроструктуры продуктов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390.

По результатам РФА (рис. 7) можно судить о том, что сиалон в режиме СВС на воздухе получился во всех трех исследуемых образцах.

Однако, в конечном продукте кроме сиалона присутствовали как исходные, так и промежуточные соединения, образующиеся в процессе взаимодействия нитрида кремния с оксидом алюминия в высокотемпературной волне горения.

Кроме того, масса исходного брикета $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$, как видно из представленных на рис. 7 рентгенограмм, влияет на фазовый состав синтезируемых продуктов. В итоге получался многофазный композит. Фазовый состав конечных продуктов представлен в табл. 1.

В композите, полученном из образца №1 весом брикета $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ - 5 г. найдено три фазы сиалона: $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$. Помимо сиалона в композите присутствуют фазы нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и оксида алюминия (Al_2O_3). Количество Al_2O_3 в сравнении с количеством других фаз композита значительно мало.

В композите, полученном из образца №2 весом брикета $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ - 4 г., найдено три фазы сиалона, но частично другого состава: $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_{2,4}\text{Al}_{3,6}\text{O}_{3,6}\text{N}_{4,4}$, $\text{Si}_3\text{Al}_{12}\text{O}_9\text{N}_{10}$. В композите также присутствуют фазы кремния (Si), нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и небольшое количество нитрида алюминия (AlN).

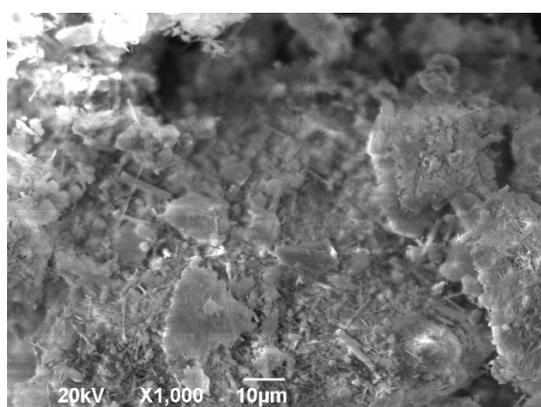
В композите, полученном из образца №3 весом брикета $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ - 3 г. найдено две фазы сиалона: $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, и также присутствуют фазы нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), нитрида алюминия (AlN) и оксида алюминия (Al_2O_3).

В структуре всех синтезированных композитов присутствует сиалон состава $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, причем количество сиалона этой фазы во всех продуктах больше, чем количество сиалона другого фазового состава.

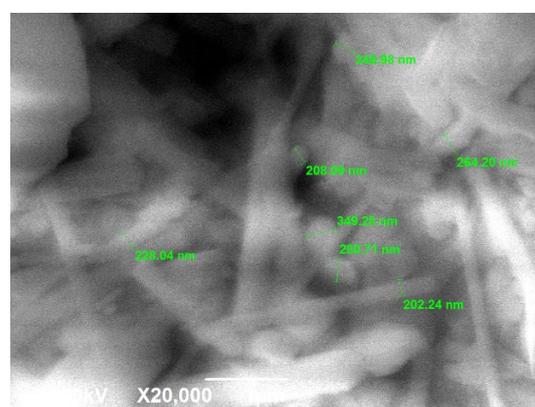
Результаты исследований образцов, синтезированных в режиме СВС на воздухе

№ образца	Фазовый состав	Форма частиц	Средний размер частиц, нм
1 (Si ₃ N ₄ +Al ₂ O ₃ весом 5 г.)	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ SiAl ₈ O ₂ N ₈ Si ₃ Al ₆ O ₁₂ N ₂ Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ Al ₂ O ₃	Дискретные волокна Равноосные частицы	200-250 300-350
2 (Si ₃ N ₄ +Al ₂ O ₃ весом 4 г.)	α-Si ₃ N ₄ β-Si ₃ N ₄ SiAl ₈ O ₂ N ₈ Si _{2.4} Al _{3.6} O _{3.6} N _{4.4} Si ₃ Al ₁₂ O ₉ N ₁₀ Si AlN	Нитевидные волокна Равноосные частицы	100-150 350-400
3 (Si ₃ N ₄ +Al ₂ O ₃ весом 3 г.)	α-Si ₃ N ₄ SiAl ₈ O ₂ N ₈ Si ₃ Al ₆ O ₁₂ N ₂ Al ₂ O ₃ AlN	Нитевидные волокна Равноосные частицы	80-100 550-600

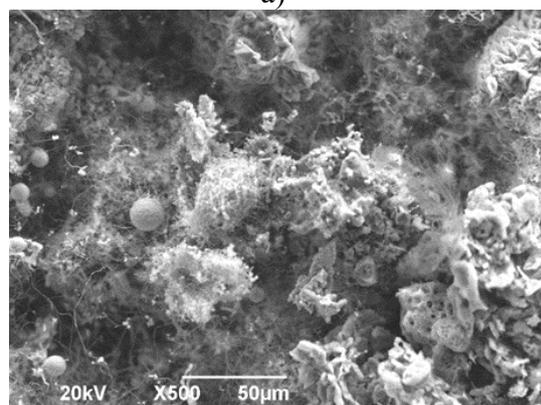
Результаты исследований микроструктуры СВС-продуктов, полученных при горении экспериментальных образцов на воздухе, представлены на рис. 8.



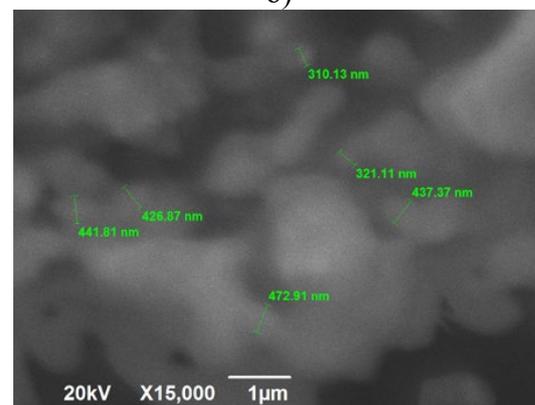
а)



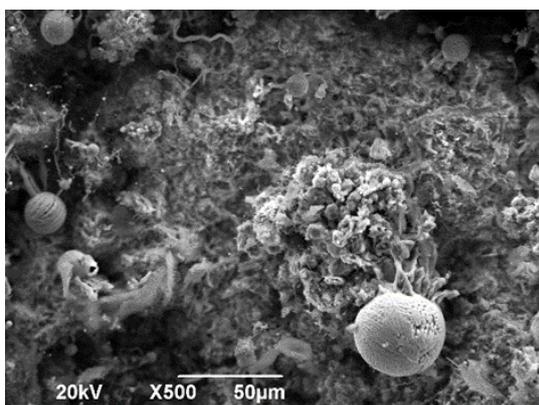
б)



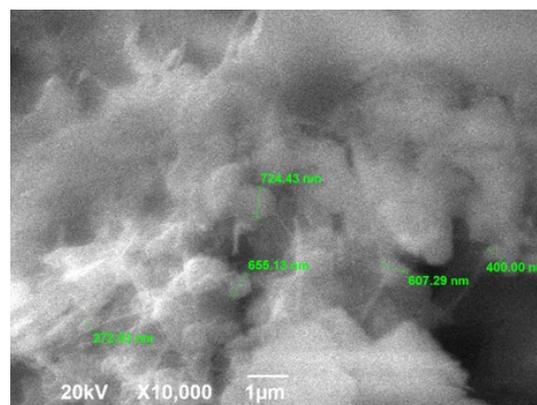
в)



г)



д)



е)

Рис. 8. Микроструктура СВС-продуктов, полученных при горении образцов:
а) №1: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ весом 5 г.; б) №2: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ весом 4 г.; в) №3: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ весом 3 г.

Все сгоревшие на воздухе в режиме СВС образцы на микроструктурном уровне представляют собой пористые конгломераты, состоящие из частиц разной формы и размера (табл. 1). Микроструктура композита, полученного из образца №1 (рис. 8а и 8б), состоит из дискретных волокон диаметром 200-250 нм и равноосных частиц среднего размера 300-350 нм. Микроструктура композита, полученного из образца №2 (рис. 8в и 8г), состоит из нитевидных волокон диаметром 100-150 нм и равноосных частиц среднего размера 350-400 нм. Микроструктура композита, полученного из образца №3 (рис. 8д и 8е), состоит из нитевидных волокон диаметром 80-100 нм и равноосных частиц среднего размера 550-600 нм.

Из представленных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что увеличение массы исходного центрального брикета $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 3 до 5 г.) приводит к получению наиболее однородного по размеру частиц композита (образец №1): волокна – 200-250 нм, частицы 300-350 нм. Также в синтезируемом продукте не наблюдается фазы нитрида алюминия и количество оксида алюминия в составе продукта незначительно мала.

Таким образом, можно утверждать, что продукт, синтезированный из брикета $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ весом 5 г, представляет собой композит $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$, в состав которого входят 5 фаз: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

Литература

1. Yeh C.L., Wu F.S., Chen Y.L. Effects of α - and β - Si_3N_4 as precursors on combustion synthesis of $(\alpha+\beta)$ - SiAlON composites // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, 2011. P. 3985-3990.
2. Kheirandish A.R., Nekouee Kh.A., Khosroshah R.A., Ehsani N. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 55, 2016. P. 68-79.
3. Pradeilles N., Record M.C., Granier D., Marin-Ayral R.M. Synthesis of β - SiAlON : A combined method using sol-gel and SHS processes // *Ceramics International*, Vol. 34, 2008. P. 1189-1194.
4. Liu Guanghua, Chen Kexin, Zhou Heping, Ren Kegang, Li Jiangtao. Formation of β - SiAlON micropalings consisting of nanorods during combustion synthesis // *Scripta Materialia*, Vol. 55, 2006. P. 935-938.
5. Валяева М.Е., Кондратьева Л.А. Обзор методов получения сиалона // *Современные материалы, техника и технологии*. 2021. №4 (37), С. 10-16.
6. Ye Zhang, Dongxu Yao, Kaihui Zuo, Yongfeng Xia, Jinwei Yin, Hanqin Liang, Yu-Ping Zeng. The synthesis of single-phase β - SiAlON porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // *Ceramics International*, Vol. 48 (3), 2022, P. 4371-4375.
7. Валяева М.Е., Кондратьева Л.А. Синтез сиалона из СВС-систем в режиме твердопламенного горения // *Транспортное машиностроение*. 2023. №3 (15), С. 4-13.