

УДК 666.775-798.2

ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИАЛОНА*Валяева Мария Евгеньевна, магистрант**(e-mail: valiaeva.maria@yandex.ru)**Кондратьева Людмила Александровна, д.т.н., профессор**(e-mail: schiglou@yandex.ru)**Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия*

В статье приведен обзор методов получения сиалона. Описаны достоинства и недостатки каждого метода.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сиалон, керамика.

Сиалон или оксинитрид алюминия-кремния (*SiAlON*) - это высокотемпературный керамический материал на основе четвертных фаз системы *Si – Al – O – N*. Его представляют 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:

- тригональный α -сиалон (аналогичен $\alpha-Si_3N_4$) имеет состав $M_z^v Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$, где $z = \frac{m}{v}$ и $z \leq 2$, v - валентность металла.

- шестиугольный β -сиалон (аналогичен $\beta-Si_3N_4$) имеет состав $Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}$, где z – показывает количество связей *Si-N*, замещенные связями *Al-O*. Если в $\beta-Si_3N_4$ заменить связь *Si-N* на связь *Al-O*, в результате образуется твердый раствор, который назывался прежде β' - Si_3N_4 , а в настоящее время O' -сиалоном.

- орторомбический O' -сиалон имеет состав $Si_{2-z} Al_z O_{1+z} N_{2-z}$, где $0 \leq z \leq 0,4$ [2].

α -сиалон представляет большой интерес благодаря своим свойствам: высокой твердости и хорошей термостойкости. β -сиалонная керамика характеризуется высокой прочностью и ударной вязкостью. Поэтому материал, который в большей степени состоит из β -сиалона проявляет высокую вязкость, и наоборот, материал на основе α -сиалона (с малым содержанием β -сиалона) обладает высокой твердостью [3]. Материалы на основе α - и α/β -сиалонов обладают хорошей устойчивостью к коррозии в щелочах [4]. O' -сиалон обладает наилучшими окислительными свойствами по сравнению с α - и β -сиалонами из-за высокого содержания кислорода.

В зависимости от применяемых добавок, материалы на основе сиалонов применяются не только в качестве высокотемпературной конструкционной керамики (режущие инструменты), но и в качестве люминофоров в белых светодиодах. А также используются 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 [5-8].

Горячее прессование и искровое плазменное спекание - два наиболее распространенных метода изготовления сиалоновой керамики. Однако оба метода имеют один большой недостаток. Горячее прессование, также как и искровое плазменное спекание, использует жаропрочные дорогостоящие графитовые пресс-формы, которые быстро изнашиваются. Кроме этого при горячем прессовании используется высокое давление.

Как показывают литературные источники, сиалон можно получать методом самострапространяющегося высокотемпературного синтеза [9-11]. Данный метод использует высокоэкзотермические реакции твердого пламени между компонентами порошка путем контролируемого высокотемпературного горения. С помощью электронагреваемого элемента или химической реакции происходит иницирование горения. Далее горение является самоподдерживающимся и возникает волна 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. Главным требованием СВС метода является экзотермичность реакции взаимодействия исходных порошков. Это необходимо для того, чтобы продукт образовался в процессе горения [12, 13].

СВС сиалонов основан на фильтрационном сжигании реакционноспособных смесей, содержащих порошки алюминия, кремния и соответствующие оксиды, в газообразном азоте или воздухе. В таких системах газообразный реагент поступает в зону реакции через поры конденсированной фазы из-за градиента давления, образующегося между реакционной зоной и окружающей средой. Азотирование на фильтрационном режиме горения возможно только при минимальном давлении азота 30 МПа. Максимальная температура во фронте и скорость его распространения достигают самых высоких значений (2400-2600 К и 0,9-1,6 мм/с соответственно) [14].

В настоящее время получение сиалоновой керамики методом СВС весьма актуально. Например, иранскими учеными исследован новый метод СВС-процесса синтеза сиалона при низком давлении азота. В качестве реагентов использовались гелевая смесь кремнезема и оксида натрия (силикат натрия) и порошок Al . В качестве воспламенителей использовали мочевины и гидрат нитрата алюминия. Порошок $\beta-Si_3N_4$ действовал как разбавитель и, снижая адиабатическую температуру, способствовал диффузии азота в расплавленные реагенты, которые не спекались. Хлорид аммония NH_4Cl использовался в качестве катализатора и также добавлялся Mg для достижения начала процесса горения. Реагенты смешивались и укладывались в полость камеры сгорания без прессования. Давление азота в камере сгорания поддерживалось постоянным около 0,1 МПа. Продукт синтеза представлял собой агломераты α -, β - и O' -сиалонами [15].

Японские и китайские ученые опубликовали работу [16] синтеза порошков β -сиалона методом горения с использованием $NaCl$ в качестве разбавителя. В синтезе исходным сырьем являлись порошки 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 вводили газообразный азот. Реакцию горения проводили при давлении азота 1 МПа путем пропускания тока 60 А в течение 10 сек через углеродную фольгу. $NaCl$ действовал как разбавитель, поглощая тепло, выделяемое реакцией.

Также в 2016 году китайские ученые синтезировали β -сиалона методом горения. Сырьем для получения сиалона являлись порошки Si_3N_4 , AlN , SiO_2 , Al_2O_3 и Al . Исходные реагенты сначала полностью перемешивали в мельнице в течение 2 ч. Далее порошки спрессовывали в гранулы и помещали в графитовые тигли и далее в камеру сгорания. Реакционная камера была вакуумирована до 10,4 МПа и заполнена азотом. 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 °С/сек. В результате был получен продукт - β -сиалон [17].

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 мас.%, благодаря которому значительно снижались как температуры реакции, так и количество остаточных Si и Al [18].

Ученые из Китая предложили метод получения Eu - β -сиалона синтезом горения. Исходными реагентами выступали порошки Si , Al , α - Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 и Eu_2O_3 . Смеси реагентов подвергали шаровому измельчению в среде этанола в полиэтиленовой банке с шариками Si_3N_4 в течение 3 ч. После сушки смеси просеивали через сито. Затем порошки были свободно упакованы в пористый графитовый тигель, который был помещен в реактор синтеза горения из нержавеющей стали. Полученный Eu - β -сиалон являлся люминофором, отличающимся высокой фазовой чистотой, однородным размером частиц 3-5 мкм, хорошей кристаллической морфологией и отличными люминесцентными свойствами зеленой эмиссии при УФ- или синем возбуждении [19].

В таблице 1 представлен обзор методов получения сиалона.

Таблица 1 – Обзор методов получения сиалона

№ п/п	Название метода получения	Исходные компоненты	Тем-ра синтеза (°C)	Достоинства	Недостатки
1	Искровое плазменное спекание	Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN	1500-1700	Равномерное распределение тепла по образцу, удобство использования, короткое время рабочего цикла	Дорогое оборудование
2	Искровое плазменное спекание	Si_3N_4 , SiO_2 , AlN , Si	1300-1460	Быстрое низкотемпературное спекание, равномерное распределение тепла по образцу	
3	Искровое плазменное спекание	Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 или Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , Y_2O_3	1550-1650	Равномерное распределение тепла по образцу, удобство использования, короткое время рабочего цикла, высокая твердость продукта	
4	Золь-гель метод	Si_3N_4 , AlN , $AlN + SiO_2$ (золь) или $Si_3N_4 + Al_2O_3$ (золь), или $AlN + Si_3N_4 + Al_2O_3$ (золь)	1100-1200	Снижение температуры и увеличение интенсивности процесса	Высокая стоимость сырьевых материалов
5	Карботермическое восстановление и азотирование	Каолин, сажа	1400-1420	Использование природного сырья, легкость процесса синтеза, высокий выход продукта синтеза	Длительность синтеза
6	Карботермическое восстановление и азотирование	$(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ SiO_2 , C	1400-1800	Получение различных типов сиалонов помимо β -сиалона	Необходимость равномерного распределения углеродной составляющей и удаления избыточного углерода, непро-реагировавшего в процессе синтеза, отжигом на воздухе. Высокая температура синтеза

№ п/п	Название метода получения	Исходные компоненты	Тем-ра синтеза (°С)	Достоинства	Недостатки
7	Карботермическое восстановление и азотирование	Прекурсор ($Si_3N_4 + Al_2O_3$), $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Si_3N_4$, AlN	1730	Возможность использования природного сырья	Необходимость равномерного распределения углеродной составляющей и удаления избыточного углерода, непро-реагировавшего в процессе синтеза, отжигом на воздухе
8	Карботермическое восстановление и азотирование	Каолин, галлуазит	1200	Высокий выход продукта синтеза	Сложность технологического процесса предварительной подготовки муллитобразующей породы. Малый выход готового продукта со значительным содержанием основной фазы
9	Карботермическое восстановление и азотирование	Каолин	1400-1420	Использование природного сырья	Сложность технологического процесса предварительной подготовки муллитобразующей породы. Малый выход готового продукта со значительным содержанием основной фазы
10	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Si , SiO_2 , Al , $NaCl$	-	Увеличение содержания и чистоты β -сиалона, снижение температуры реакции	При больших количествах $NaCl$ в продукте синтеза остались следы $NaCl$ и непро-реагировавшего Si
11	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Si , Si_3N_4 , Al , AlN , Al_2O_3	1200-1300	Уменьшение размера частиц	Ухудшение стойкости к окислению
12	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Si , Al , $CO(NH_2)_2$, NH_4F	1600	С увеличением разбавителя NH_4F повышается чистота β -сиалона	Образование фаз Al_2O_3 , AlN
13	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Каолит, уголь, углестый аргиллит	1600	Использование природного сырья, интенсификация процесса азотирования, повышает количество транспортных пор	При повышенном содержании азота образуются сиалоны, которые плохо спекаются

Таким образом, на основе информации представленной в литературных источниках [1-8, 14-19] можно утверждать, что порошок сialона может быть получен разными методами, в том числе и в режиме горения [20, 21].

Список литературы

1. О.Н. Григорьев, Т.В. Дубовик, В.Б. Винокуров, В.А. Котенко, Н.Д. Бега, В.И. Субботин, Л.И. Клименко. Горячепрессованный сialон - перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов / Огнеупоры и техническая керамика.- 2007.- С. 10-14.
2. K.L. Smirnov. Sialon / Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.- 2017.- P. 333-335.
3. M. Amin, N. Ehsani, R. Mozafarinia. Effect of seeding and carbon content on the formation and microstructure of $Ca-\alpha-SiAlON$ / Faculty of Materials & Manufacturing Processes, MalekAshtar University of Technology.- P. 15875-1774.
4. A. Nickol, A.-K. Wolfrum, W. Kunz, A. Michaelis, M. Herrmann. Corrosion stability of Sialon-based materials in acids and basic solutions / Fraunhofer IKTS, Fraunhofer Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe.- 2017.- P. 1-5.
5. B. Joshi, J.S. Hoon, Y.K. Kshetri, G. Gyawali, S. Lee. Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications // Ceramics International.- No. 44 (2018).- P. 23116-23124.
6. L. Kang, L. Zhao, S. Yao, C. Duan. A new architecture of super-hydrophilic $\beta-SiAlON$ /graphene oxide ceramic membrane for enhanced anti-fouling and separation of water/oil emulsion / Ceramics International.-2019.
7. S. Song, H. Sun, S.-C. Chen, M. Dai, K. Wang, X. Zheng, Y. Lu, T. Yang, Zhen-Ming Yue. The adhesion strength and mechanical properties of SiC films deposited on $SiAlON$ buffer layer by magnetron sputtering / Surface & Coatings Technology.- 2018.- P. 1-5.
8. H. Xie, L. Zhang, E. Xu, H. Yuan, F. Zhao, J. Gao. $SiAlON-Al_2O_3$ ceramics as potential biomaterials / Ceramics International.- 2019.- P. 1-5.
9. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сборник научных статей под ред. Е.А. Сычева.- Черноголовка: Территория, 2001.- 432 с.
10. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение.- М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007.- 336 с.
11. Merzhanov, A.G. Historical retrospective of SHS: An autoreview / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.- 2008. - № 17 (4). - P. 242-265.
12. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов.- Черноголовка: ИСМАН, 1998.- 512 с.
13. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов.- М.: Машиностроение-1, 2007.- 568 с.
14. G. Xanthopoulou, G. Vekinis. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis / Advances in Environmental Research.- No. 5 (2001).- P. 117-128.
15. A.R. Kheirandish, Kh.A. Nekouee, R.A. Khosroshahi, N. Ehsani. Self-propagating high temperature synthesis of $SiAlON$ / Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- No. 55 (2015).- P. 68-79.
16. J. Niu, X. Yi, I. Nakatsugawa, T. Akiyama. Salt-assisted combustion synthesis of $\beta-SiAlON$ fine powders // Intermetallics.- No. 35 (2013).- P. 53-59.
17. Z. Li, Z. Wang, Mengguang Zhu, Jinfu Li, Zuotai Zhang. Oxidation behavior of $\beta-SiAlON$ powders fabricated by combustion synthesis / Ceramics International.- No. 42 (2016).- P. 7290-7299.

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

19. G. Yiyao, T. Zhaobo, C. Ying, S. Siyuan, Z. Jie, X. Zhipeng. Effect of comburent ratios on combustion synthesis of *Eu*-doped β -*SiAlON* green phosphors / Journal of Rare Earths.- Vol. 35, No. 5, May 2017.- P. 430.

20. Кондратьева Л.А. Изучение теоретических расчетов и экспериментальных результатов исследований получения порошка сialона методом СВС-Аз / Современные материалы, техника и технологии, №3(30).- Курск, 2020.- С. 27-31.

21. Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения порошка сialона в режиме горения с использованием речного песка / Современные материалы, техника и технологии, №5 (32).- Курск, 2020.- С.48-53.

Valyaeva Maria Evgenyevna, master's student

(e-mail: valiaeva.maria@yandex.ru)

Kondratieva Lyudmila Aleksandrovna,

doctor of technical sciences, Professor

(e-mail: schiglou@yandex.ru)

Samara state technical University, Samara, Russia

OVERVIEW OF METHODS FOR OBTAINING SIALON

Abstract. *The article provides an overview of methods for obtaining sialon. The advantages and disadvantages of each method are described.*

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, sialon, ceramics.*

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ $ZrV_2-24MoSi_2-5Y_2O_3-10Al$ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Ковалёва Марина Геннадьевна, к.ф - м.н., с.н.с

(kovaleva@bsu.edu.ru)

Новиков Всеслав Юрьевич, к.т.н., н.с

(novikov_v@bsu.edu.ru)

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет, г. Белгород, Россия*

Сирота Вячеслав Викторович, к.ф - м.н., н.с

(zmas36@mail.ru)

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г.Белгород, Россия*

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых более дешевых материалов конструкционного назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками для работы в экстремальных условиях - при высоких и сверхвысоких температурах в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях. Одним из направлений создания изделий с заданными принципиально новыми свойствами является нанесение на поверхность базовых материалов, изготовленных по традиционной технологии, функциональных покрытий. В рамках статьи но-