

УДК 666.775-798.2

СВС КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СИАЛОНА*Валяева Мария Евгеньевна, аспирант**(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 проведен обзор отечественных и зарубежных источников информации на тему получения сиалона методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сиалон, керамика

Большое значение во многих отраслях современной промышленности имеют керамические материалы на основе нитрида кремния. Нитрид кремния является высокоэффективной керамикой и обладает весьма впечатляющим набором физических, химических и термических свойств. Его физико-механические свойства включают высокую прочность, хорошую вязкость при разрушении, высокую твердость, отличную износостойкость и низкую плотность. Он сохраняет многие из этих свойств при высоких температурах. Нитрид кремния также обладает хорошей устойчивостью к ползучести, высокой теплопроводностью и низким коэффициентом теплового расширения в сочетании с хорошей стойкостью к тепловому удару, а также способен работать в агрессивных средах [1].

Одним из перспективных материалов, принадлежащих классу нитридов кремния является сиалон. Данный материал является продуктом включения алюминия и кислорода в структуру нитрида кремния, заменяя кремний и азот соответственно, с образованием твердых растворов. Сиалон имеет несколько различных кристаллических структур, таких как α , β , O' и X. Сиалон обладает высокой прочностью, повышенной надежностью, сопротивлением ползучести и сопротивлением воздействию шлаков, термических ударов и других физико-механических нагрузок. Благодаря наличию вышеперечисленных свойств сиалон используется в качестве режущих инструментов, подшипников, форсунок, фильтрующих мембран, биокерамики, деталей автомобильных двигателей, огнеупорных материалов и люминофоров [2].

Известные традиционные и новые технологии получения сиалона (реактивное спекание, искровой плазменный синтез, карботермическое восстановление, золь-гель технология, плазмохимический синтез) характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность полученной керамической композиции. Эти недостатки могут быть устранены с использованием процесса само-

распространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который происходит благодаря собственному тепловыделению и использованию недорогих исходных реагентов. Сам синтез проводится в простом оборудовании и длительность процесса значительно меньше, чем у традиционных методов. СВС также оказывает меньшее воздействие на окружающую среду в сравнении с другими методами, так как производит очень малое количество загрязняющих выбросов [3].

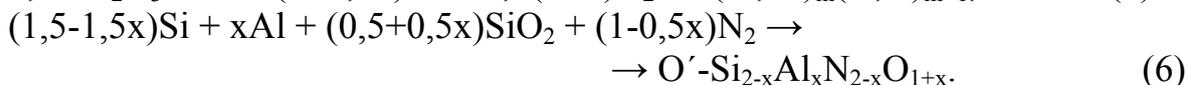
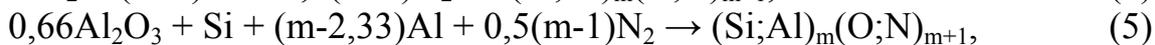
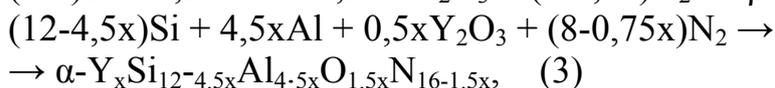
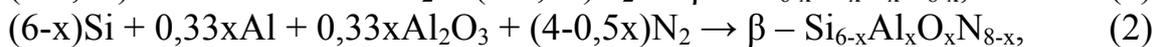
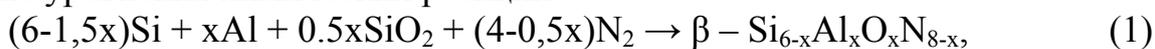
Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза основан на высокоэкзотермических реакциях твердого пламени между компонентами порошка. Данный метод был открыт и опубликован в периодических изданиях в 1967 году А.Г. Мержановым, но стал известен во всем мире только в начале 1970-х годов. В методе СВС инициирование горения происходит либо химическим путем, либо с помощью электронагреваемого элемента. После инициирования горение является самоподдерживающимся и продолжается волной горения, проходящей через уплотненный материал со стороны инициирования на противоположную сторону, и завершается за время от нескольких секунд до нескольких минут. Материал перед распространяющейся волной предварительно нагревается теплом, генерируемым горением, а материал во фронте горения быстро нагревается, когда волна пробегает по нему, и с удалением волны горения постепенно охлаждается [4].

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. СВС может быть использован как для получения порошков в качестве сырья для обычного спекания сиалоновой керамики, так и для непосредственного производства керамики в одну стадию при фильтрационном горении. При порошковом синтезе давление азота составляет 2-10 МПа. При этом содержание реактивного газа в порах не превышает 50 % до полного превращения порошков алюминия и кремния. Однако газопроницаемость исходных заготовок с относительной пористостью 0,2-0,4 обеспечивает инфильтрацию необходимого количества азота из внешней среды. В исходную смесь вводят огнеупорный разбавитель с целью устранения ограничений по степени азотирования, связанных с высокотемпературной диссоциацией продукта и спеканием исходного реагента в волне горения. Для этого используются нитриды кремния и алюминия, а также сиалон с элементным составом целевого продукта. При таких условиях СВС обеспечивает высокие скорости фазообразования без потерь массы [5].

В случае прямого СВС керамических материалов на основе сиалонов используются исходные порошковые заготовки с относительной плотностью 0,60-0,65. Такая величина плотности ограничивает как содержание

газового реагента в порах заготовки, так и его последующий приток из внешней среды. Поэтому азотирование этих систем в фильтрационном режиме горения возможно только при минимальном давлении азота менее 30 МПа. Так как уже при давлении азота более 30 МПа фильтрационное горение может происходить как в нестационарном, так и в поверхностном режимах, что приводит к заметной неоднородности по фазам во всем объеме продукта. При увеличении начального давления азота до 100 МПа фильтрационное горение переходит в послойный стационарный режим, что более благоприятно для синтеза материалов. Максимальная температура T_{max} во фронте и скорость v_{max} его распространения достигают самых высоких значений ($T_{max} = 2400-2600$ К, $v_{max} = 0,9-1,6$ мм/с) [5].

Ученые из ИСМАН Боровинская И.П. и Смирнов К.Л. опубликовали работу [6], в которой описали синтез сиалонов методом СВС, реализованного с помощью фильтрационного горения. Для синтеза использовали следующие уравнения химических реакций:



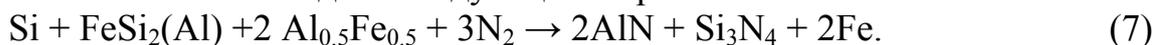
Синтез проводился при давлении в рабочей камере от 3 до 30 МПа. Рентгенограммы полученных образцов показали, что получение однородного продукта, фазовый и элементный состав которого будет соответствовать расчетному, возможен независимо от условий СВС-процесса.

В 1989 году Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Лорян В.Э. и Смирнов К.Л. запатентовали технологию получения порошка β -сиалона. Эта технология позволяла получить однородный фазовый состав продукта, не усложняя при этом процесс синтеза. Исходная смесь представляла собой 20-70 мас. % горючих реагентов и 80-30 мас. % негорючих. Порошки Al и Si выступали в качестве горючих составляющих, а в роли негорючей составляющей брали одно из перечисленных веществ: $Al(NO_3)_3$, Al_2O_3 , SiO_2 , AlN, Si_3N_4 , Si_2N_2O , AlON, $Al(OH)_3$, H_4SiO_4 , а также сиалоновые соединения и алюмосиликаты. Синтез проводился в режиме послойного горения при температуре 1800-2500 °С и давлении азота в реакторе от 0,1 до 500 МПа. Однородность фазового состава конечного продукта достигалась, благодаря наличию в исходной смеси негорючей составляющей, а также давлению в реакторе, которое позволяло достигнуть высокие температуры горения, вследствие чего увеличивалась скорость образования фазы β -сиалона [7]. В работе [8] ученые Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А. совместно со Смирновым К.Л., Боровинской И.П. и Мержановым А.Г. исследовали синтез ката-

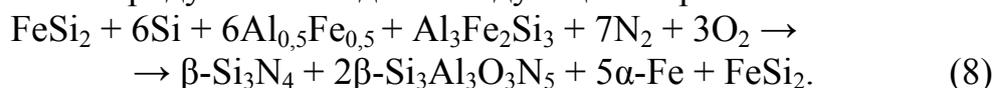
лизаторов на β -сиалонах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Мазной А.С. в 2012 году получил методом СВС оксинитридную керамику состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и $\text{Si}_{4,69}\text{Al}_{1,31}\text{O}_{1,31}\text{N}_{6,69}$. Синтез проводился в режиме фильтрационного горения из кремния, алюминия и оксида алюминия при давлении азота в реакторе 10-15 МПа при температуре 1550-1750 К [9].

В работах [10, 11] Болгару К.А. совместно с Чухломиной Л.Н. проводили исследование получения железосодержащих композитов на сиалоновой матрице (Fe-SiAlON) методом СВС. Общая реакция азотирования ферросиликоалюминия выглядела следующим образом:



Горение шихты происходило при температуре 2110-2140 °С и давлении от 2,5 до 5,5 МПа. Добавление в исходную шихту NH_4F , зольных микросфер, глинозема, топазового концентрата позволяло изменить режим синтеза со нестационарного в стационарный, благодаря чему увеличивалось содержание фазы β -сиалона в полученной композиции. В другой своей научной работе [12] Болгару К.А. исследовал возможность получения β -сиалона путем сжигания смеси ферросилиция алюминия и каолина с азотосодержащими добавками (предварительно обогащенный продукт и фторид аммония) с последующим кислотным обогащением. Общее уравнение получения целевого продукта выглядело следующим образом:

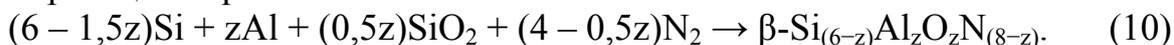


Синтез проводился фильтрационным горением при давлении от 2,7 до 4 МПа. Исходная шихта представляла собой смесь из 67,15 мас. % ферросилиция алюминия, 11,85 мас. % каолина, 20 мас. % азотосодержащих добавок и 1 мас. % фторида аммония. Для того, чтобы в конечном продукте присутствовало минимальное количество фазы α -Fe, проводили кислотное обогащение 30 % соляной кислотой при 80 °С.

В своей работе [13] Смирнов К.Л. совместно Григорьевым Е.Г. и Нефедовой Е.В. описал получение $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме фильтрационного горения. Давление азота в реакторе составляло 8-10 МПа. Состав исходной смеси включал в себя кремний, алюминий и диоксид кремний. Общую схему азотирования реакционной шихты можно записать следующим уравнением:

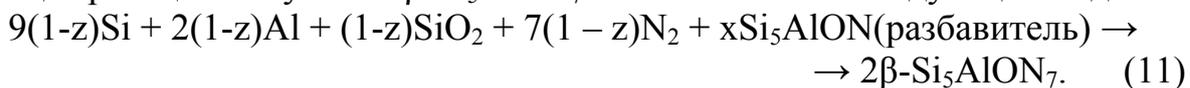


Получение сиалоновой керамики методом СВС также актуально и за рубежом. В своих работах [14, 15, 16] ученые из Японии получали β -сиалон синтезом горения из кремния, алюминия и диоксида кремния с использованием в качестве разбавителя сиалона (где $z = 1$), по следующему уравнению реакции горения:



При давлении азота в реакторе 1 МПа и увеличении разбавителя до 50 мас. % получали чистый сиалоновый продукт при температуре горения 1859 °С.

Японскими исследователями была опубликована работа [17], в которой описывали получение β -Si₅AlON₇ синтезом горения из кремния, алюминия, диоксида кремния и сиалона, который выступал в качестве разбавителя. Общая реакция получения β -Si₅AlON₇ была записана в следующем виде:



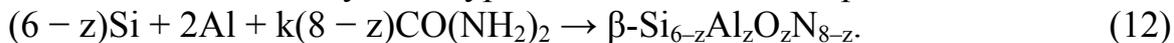
Перед синтезом исходные порошки измельчали в планетарной мельнице в течение 18 минут, а затем сжигали в реакторе при давлении азота 1 МПа. При добавлении 40 % разбавителя в исходную смесь повышалась чистота конечного продукта до 91 %. Также при наличии разбавителя в реакционной шихте размер частиц полученного порошка уменьшался на 1/10 по сравнению с продуктами, синтезированными без разбавителя.

Исследователи из Тайваня в своей работе [18] описали получение композита Yb-SiAlON, используя два вида реакционной шихты, при давлении азота 2,17 МПа. В первой случае в состав реакционной шихты входили оксид иттербия, кремний, алюминия, α -фаза нитрида кремния, а во втором случае те же компоненты, но в присутствии нитрида алюминия. Горение первой шихты фиксировалось при температуре 1220 °С, а второй при 1000-1100 °С. Наличие Si₃N₄ в реакционных смесях повышало степень азотирования, присутствие же AlN уменьшало температуру горения шихты.

Учеными из Японии был предложен метод получения субмикронного порошка β -SiAlON методом СВС с использованием хлорида натрия в качестве разбавителя. Исходными компонентами выступали кремний, алюминий и диоксид кремния. Синтез проводился по реакции горения (10) при 45 мас. % NaCl и давлении азота 1 МПа. Добавление хлорида натрия снижало температуру горения, тем самым не позволяя кремнию плавиться и повышая степень азотирования. Также NaCl выступал в качестве диффузионного барьера между частицами β -сиалона, предотвращая их рост [19].

В работе [20] китайскими учеными был получен β -SiAlON методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков Al, Si, Al₂O₃, AlN и Si₃N₄. Исходные реагенты измельчались в шаровой мельнице в течении двух часов и проводился синтез при давлении азота в реакторе 2 МПа.

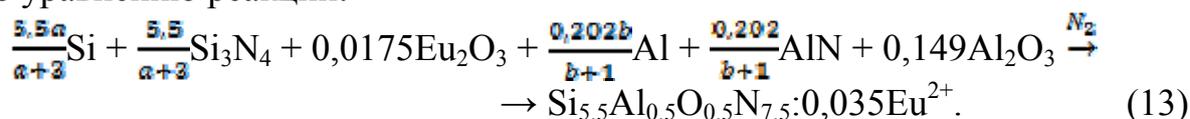
Исследователи из Ирана опубликовали исследование, в котором описано получение β -сиалона методом СВС на воздухе из кремния, алюминия, мочевины с добавлением фторида аммония в качестве разбавителя. Для синтеза использовали следующие уравнения химической реакции:



Реакционную смесь прессовали при давлении 100 МПа, а затем помещали на горячие глиноземно-муллитовые пластины. Процесс зажигания инициировался на границе между образцами и горячей пластиной и распро-

странялся сразу по всему образцу. Высокочистый β -сиалон был получен при добавлении в шихту 40 % NH_4F . Наличие в реакционной смеси фторида аммония предотвращало агломерацию Si и Al и увеличивало степень азотирования [21].

В работе [22] пекинские ученые описали получение β -SiAlON, легированного Eu синтезом горения с использованием в качестве исходного сырья порошки Si, Al, AlN, α - Si_3N_4 и Eu_2O_3 . Смесь порошков измельчали в среде этанола в течении 3 часов, а затем просеивали через сито. В качестве воспламенителя был использован порошок титана, который помещался сверху исходной смеси. Синтез проводился в среде азота высокой чистоты по уравнению реакции:



где a - молярное отношение Si к α - Si_3N_4 , b - молярное отношение Al к AlN.

Наиболее высокая фазовая чистота и однородный размер частиц 3-5 мкм были достигнуты при наличии 67,5 мас. % Si в реакционной смеси.

Ученые из Китая опубликовали статью [23], в которой исследовали получение β -сиалона методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Компонентами реакционной шихты выступали порошки кремния, алюминия, α -фаза нитрида кремния, оксида алюминия, а в качестве спекающей добавки выступал оксид лутеция. Исходные порошки перемешивали в течение 3 часов в спиртовой среде, просушивали и просеивали через сито. Синтез проводился в реакторе из нержавеющей стали при давлении азота 5 МПа. Однофазный β -сиалон был получен при содержании в реакционной смеси 35 мас. % кремния, в то время как образцы, приготовленные с очень маленьким содержанием Si имеют остаточную фазу α - Si_3N_4 или приготовленные с очень большим содержанием Si имеют остаточную фазу Si.

Таким образом, проведя анализ различных источников по синтезу сиалона методом СВС, можно сделать вывод, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез востребован как метод получения сиалоновой керамики как в России, так и за рубежом.

Список литературы

1. Bryan Glenn O'Leary. Carbothermal Reduction and Nitridation of Geopolymer-Carbon Composites: A Study of Reaction Mechanisms // Victoria University of Wellington, 2012
2. Валяева М.Е., Кондратьева Л.А. Исследование свойств компонента реакционной шихты и его влияние на синтез сиалона в режиме горения. Высокие технологии в машиностроении: сб. науч. тр. XVIII Всерос. науч.-техн. конф. с международным участием, Самара. 2021. С. 207-211.
3. Валяева, М.Е., Кондратьева, Л.А. Обзор методов получения сиалона // Современные материалы, техника и технологии. – 2021. – № 4(37). – С. 10-16.
4. Xanthopoulou G., Vekinis G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis // Advances in Environmental Research 5 (2001) 117-128

5. Смирнов К.Л., Боровинская И.П. Синтез керамических композитов на основе сиалона горением // Порошковая металлургия и металлокерамика 42, 596-602 (2003)
6. Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалонной керамики / И. П. Боровинская, К.Л. Смирнов // Наука – пр-ву. – 1998. – № 8 (10). – С. 39-44.
7. Авторское свидетельство № 1626601 А1 СССР, МПК С04В 35/58. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ β' - СИАЛОНА: № 4667593/33: заявл. 08.02.1989: опубл. 09.06.1995 / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. Э. Лорян, К. Л. Смирнов.
8. Катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов на сиалоновых носителях / В. Н. Борщ, С. Я. Жук, Н. А. Вакин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С. 1-2.
9. Мазной А. С. Формирование структуры пористости материалов в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: автореф. дис. кан. тех. наук: 01.04.17. - Нац. исслед. томск. политех. ун-т, Томск, 2012.- 143 с.
10. Чухломина Л. Н. СВ-синтез композиционной керамики на основе β -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al / Л. Н. Чухломина, К. А. Болгару, А. Н. Аврамчик // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1-2. – С. 15-19.
11. Болгару К.А. Технология получения железосодержащих композитов на сиалонной матрице методом СВС и их каталитические свойства: дис. канд. тех. наук: 05.17.11. - Нац. исслед. томск. политех. ун-т, Томск, 2015 – 147 с.
12. Konstantin Bolgaru, Anton Reger, Vladimir Vereshchagin, Alexander Akulinkin. Combustion synthesis of β -SiAlON from a mixture of aluminum ferrosilicon and kaolin with nitrogen-containing additives using acid enrichment // *Ceramics International* 49 (2023) 2302-2309. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.198.
13. Смирнов, К. Л. Спекание керамических композитов SiAlON-TiN под действием электромагнитного поля / К. Л. Смирнов, Е. Г. Григорьев, Е. В. Нефедова // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2018. – Т. 6. – № 3. – С. 33-36. – DOI: 10.24892/RIJE/20180306.
14. Shahien, Mohammed & Radwan, M. & KIRIHARA, Soshu & Miyamoto, Yoshinari & Sakurai, Toshitaka. (2008). Combustion Synthesis and Sintering of β -Sialon Ceramics ($z = 2$). *Journal of The Society of Materials Science, Japan*. 57. 1248-1252. DOI: 10.2472/jsms.57.1248.
15. Mohammed Shahien, Mohamed Radwan, Soshu Kirihara, Yoshinari Miyamoto, Toshitaka Sakurai. Combustion synthesis of single-phase β -sialons ($z = 2-4$) // *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1925–1930. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.022.
16. Shahien, Mohammed & Radwan, M. & Kirihara, Soshu & Miyamoto, Yoshinari & Sakurai, Toshitaka. (2011). Synthesis of Monolithic beta-Sialon Powders ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $Z = 2-4$) through Controlling the Combustion Reaction Temperature. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*. 18. DOI: 10.1088/1757-899X/18/7/072003.
17. AOYAGI, Kazuhiko & SIVAKUMAR, Ramasamy & YI, Xuemei & WATANABE, Toshiyuki & Akiyama, Tomohiro. (2009). Effect of diluents on high purity β -SiAlONs by mechanically activated combustion synthesis. *Journal of The Ceramic Society of Japan - J CERAMIC SOC JPN*. 117. 777-779. DOI: 10.2109/jcersj2.117.777.
18. Yeh C. L. Effect of α - Si_3N_4 and AlN additional on formation of α -SiAlON by combustion synthesis / C. L. Yeh, K. C. Sheng // *Journal Of Alloys and Compounds* 509 (2011) 529-534. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.093
19. Jing Niu, Xuemei Yi, Isao Nakatsugawa, Tomohiro Akiyama. Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders // *Intermetallics* 35 (2013) 53-59.
20. Zhongmin Li, Zhanjun Wang, Mengguang Zhu, Jinfu Li, Zuotai Zhang. Oxidation behavior of β -SiAlON powders fabricated by combustion synthesis // *Ceramics International* 42 (2016) 7290-7299. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.125.

21. O. Tavassoli, M. Bavand-vandchali. Influence of NH_4F additive on the combustion synthesis of $\beta\text{-SiAlON}$ in air // *Ceramics International* 44 (2018) 5683-5691. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.220.

22. GE Yiyao, TIAN Zhaobo, CHEN Ying, SUN Siyuan, ZHANG Jie, XIE Zhipeng. Effect of comburent ratios on combustion synthesis of Eu-doped $\beta\text{-SiAlON}$ green phosphors // *Journal of Rare Earths*, Vol. 35, No. 5, May 2017, P. 430. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60928-1

23. Ye Zhang, Dongxu Yao, Kaihui Zuo, Yongfeng Xia, Jinwei Yin, Hanqin Liang, Yiping Zeng. The synthesis of single-phase $\beta\text{-Sialon}$ porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // *Ceramics International* 48 (2022) 4371-4375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.188.

Valyaeva Maria Evgenyevna, post-graduate student

Samara state technical university, Samara, Russia

Kondratieva Lyudmila Aleksandrovna, doctor of technical science, professor

Samara state technical university, Samara, Russia

SHS AS A METHOD FOR OBTAINING SIALON

Abstract. Article reviews domestic and foreign sources of information on the topic of obtaining sialone by self-propagating high-temperature synthesis.

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

ВЛИЯНИЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Калуцкий Евгений Сергеевич, к.т.н.

(e-mail: kalutsky1990@mail.ru)

Серебровский Владимир Исаевич, д.т.н., профессор

(e-mail: svi.doc@yandex.ru)

Серникова Ольга Сергеевна, аспирант

(e-mail: olga.sernikova@mail.ru)

Курская государственная сельскохозяйственная академия

В статье рассматривается влияние параметров периодического тока на скорость осаждения гальванических покрытий. Показаны зависимости скорости наращивания покрытий от плотности тока, приведены математические модели зависимостей.

Ключевые слова: электроосаждение, плотность тока, импульс тока, интенсивность электроосаждения

В решении задачи интенсификации процесса железнения была найдена возможность, связанная с применением периодических токов различных форм и параметров, которые позволили увеличить допустимую предельную плотность катодного тока. Разработанная установка позволяет преобразовывать трехфазный промышленный ток в периодический с обратным регулируемым импульсом и вести электроосаждение при более высоких