

Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. № 3. С. 300-311
Fundamental'nyye problemyi sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2025; 3(22): 300-311

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 666.775-798.2
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СИАЛОНА В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SiO_2 РАЗНЫХ ФРАКЦИЙ

Людмила Александровна Кондратьева

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, 443100, Самара, Россия
schiglou@yandex.ru, <https://orcid.org/00000002-3940-9511>

Аннотация. Представлены результаты исследований возможности получения порошка сиалона по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Получение сиалона осуществлялось при горении реакционной шихты, состоящей из азиды натрия NaN_3 , фторида алюминия AlF_3 и оксида кремния SiO_2 . Оксид кремния использовался в виде кварцевого песка двух фракций (0,8-1,2 мм и 0,1-0,3 мм) и аэросила. Использование кварцевого песка фракции 0,1-0,3 мм привело к получению продукта с наибольшим количеством фазы сиалона (55 %). Кроме этого, сиалон состава $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ удалось синтезировать уже при температуре 1200°C, что на несколько сотен градусов ниже температуры получения сиалонов по другим технологиям. Микроструктура целевого продукта, при использовании в шихте SiO_2 - NaN_3 - AlF_3 кварцевого песка с размером частиц 0,1-0,3 мм, состояла из равноосных частиц сиалона $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$, гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 и оксида кремния SiO_2 . Средний размер частиц сиалона находился в пределах от 100 до 150 нм. В продукте, который был синтезирован из шихты, в состав которой входил аэросил, обнаружены фазы сиалоны другого состава $\text{Si}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{1.4}\text{N}_{1.6}$ (8%) и SiAlON (12%). Это говорит о том, что разные фракции SiO_2 в исходной шихте оказывают влияние на фазовый состав не только всего конечного продукта, но и на состав сиалона.

Ключевые слова: сиалон, оксид кремния, кварцевый песок, аэросил, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия.

Для цитирования: Кондратьева Л.А. Исследование возможности получения порошка сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием SiO_2 разных фракций // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 300-311. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006.

Original article

STUDY OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING SIALON POWDER IN THE MODE OF SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS USING SiO_2 DIFFERENT FRACTIONS

Ludmila A. Kondratieva

Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya Str., 244, Samara, 443100, Russia
schiglou@yandex.ru, <https://orcid.org/00000002-3940-9511>

Abstract. The article presents the results of studies of the possibility of obtaining sialon powder using the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis. Sialon was obtained by burning a reaction mixture consisting of sodium azide NaN_3 , aluminum fluoride AlF_3 and silicon oxide SiO_2 . Silicon oxide was used in the form of quartz sand of two fractions (0.8-1.2 mm and 0.1-0.3 mm) and aerosil. The use of quartz sand of the 0.1-0.3 mm fraction resulted in obtaining a product with the highest amount of the sialon phase (55%). In addition, sialon of the composition $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ was synthesized already at a temperature of 1200°C, which is several hundred degrees lower than the temperature of obtaining sialons using other technologies. The microstructure of the target

product, when using quartz sand with a particle size of 0.1-0.3 mm in the SiO₂-NaN₃-AlF₃ charge, consisted of equiaxed particles of sialon Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96}, sodium hexafluoroaluminate Na₃AlF₆ and silicon oxide SiO₂. The average particle size of sialon was in the range from 100 to 150 nm. In the product synthesized from the batch containing aerosil, sialon phases of a different composition were found: Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} (8%) and SiAlON (12%). This indicates that different fractions of SiO₂ in the initial batch affect the phase composition of not only the entire final product, but also the composition of sialon.

Keywords: sialon, silicon oxide, quartz sand, aerosil, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide.

For citation: Kondratieva, L. A. (2025). Study of the possibility of obtaining sialon powder in the mode of self-propagating high-temperature synthesis using SiO₂ of different fractions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 300-311. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.006.

Введение

SiAlON-сплавы считаются перспективными конструкционными материалами благодаря своим хорошим механическим свойствам: прочности, износостойкости и вязкости разрушения, а также хорошей химической стойкости. Поэтому, сialон широко используется в качестве высокотемпературной конструкционной керамики в режущих инструментах, абразивных материалах и износостойких компонентах в химической, нефтяной и газовой промышленности [1]. При изготовлении сialоновой керамики преимущественно используются такие методы, как искровое плазменное спекание [2], азотирование [3] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4, 5]. СВС - это процесс, происходящий при горении, инициирующийся на маленьком участке реакционной смеси и в дальнейшем быстро распространяющийся через весь образец. Метод СВС обладает низким энергопотреблением, коротким временем реакции, высокой чистотой продуктов и простыми требованиями к оборудованию [6-9].

Получение порошка β-SiAlON [10] в режиме горения обычно происходит в атмосфере N₂ под высоким давлением от 0,5 до нескольких десятков мегапаскалей [11, 12]. Порошок β-SiAlON был успешно синтезирован в процессе горения с добавлением разбавителей и механической активацией при относительно низком давлении азота 1 МПа [13, 14]. Снижение температуры горения и замедление кинетики реакции - основные причины, по которым в реакции вместо металлических порошков Si и Al используются такие соединения, как β-SiAlON, Si₃N₄ и AlN [15]. Использование этих соединений также повышает скорость превращения ре-

агентов, предотвращает агломерацию, улучшает процесс нитрирования и, следовательно, повышает чистоту конечных продуктов синтеза. Некоторые исследователи [16-18] ранее сообщали о влиянии различных оксидов, используемых в качестве сырья, на синтез сialонов, получаемых с помощью метода СВС. Было обнаружено, что SiO₂ является лучшим источником кислорода, чем Al₂O₃, при синтезе β-SiAlON методом СВС при низком давлении. Однако чистота порошков β-SiAlON, полученных с использованием SiO₂ оказалась низкой. Это было связано с тем, в конечном продукте присутствовал остаточный непрореагировавший, но расплавленный и объединенный в агломераты чистый кремний, на образование которого повлияли высокая температура реакций и скорость процесса синтеза, а также отсутствие диффузии азота во фронте горения [19, 20].

Одной из разновидностей метода СВС, где в качестве твердого азотирующего реагента выступает азид натрия, а галогениды играют роль активирующей добавки, является азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) [21, 22]. При нагреве в волне горения азид разлагается с выделением активного азота, что облегчает реакцию азотирования. А при разложении галогенида в процессе горения образуется большое количество газообразных продуктов, которые приводят к **разрыхлению реакционной шихты, препятствуя тем самым агломерации частиц** [23-26].

Целью работы являлось изучение возможности синтеза порошка сialона по азидной технологии СВС, используя в качестве источника алюминия - фторид натрия AlF₃, а в качестве источника кремния SiO₂ разных фракций.

Методика исследований

Изучение возможности синтеза сиалона по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проводилось с использованием порошков азид натрия NaN_3 (чистота 98,7 масс. %), фторид алюминия AlF_3 (чистота 99,3 масс. %) и оксида кремния SiO_2 трех фракций:

- кварцевый песок (содержание SiO_2 не менее 99,5 масс. %, размер частиц (средняя фракция) $\sim 0,8-1,2$ мм);
- кварцевый песок (содержание SiO_2 не менее 99,0 масс. %, размер частиц (очень мелкая фракция) $\sim 0,1-0,3$ мм);
- аэросил (содержание SiO_2 не менее 99,9 масс. %, размер частиц $\sim 10-40$ нм).

Исследование возможности синтеза сиалона в режиме СВС с использованием NaN_3 , AlF_3 и SiO_2 разных фракций проводилось в реакторе СВС-Аз (рис. 1).

Необходимое количество порошка того или иного исходного компонента шихты SiO_2 - NaN_3 - AlF_3 отдельно друг от друга взвешивались, ссыпались в фарфоровую ступку и тщательно перемешивались до получения однородной смеси. Полученную смесь пересыпали в стакан из кальки и опускали в реактор-СВС. На поверхности порошковой смеси, для осуществления инициирования реакции горения, размещали вольфрамовую спираль. Реактор заполняли азотом до давления 4 МПа и подавали напряжение на спираль. Реакционная шихта воспламенялась и происходило ее полное сгорание.

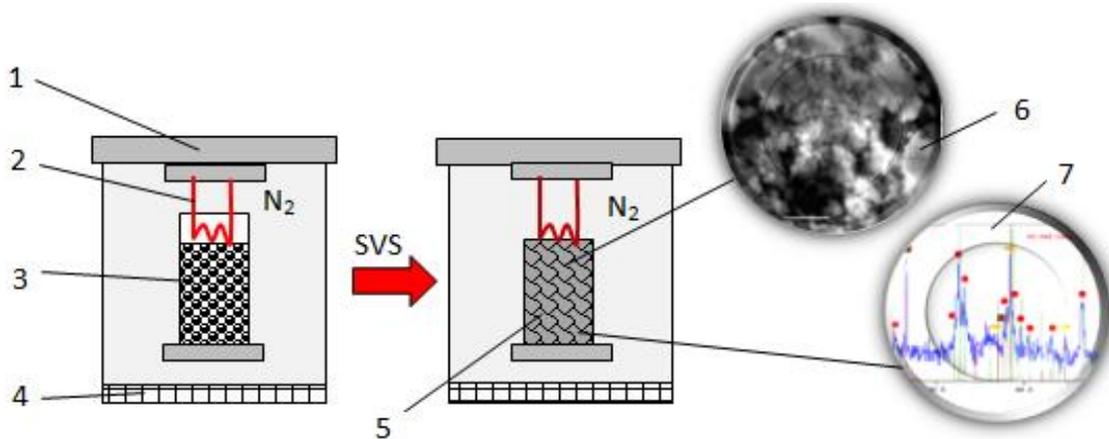


Рис. 1. Схема получения целевого продукта по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: 1 – крышка; 2 – вольфрамовая спираль; 3 – образец (смесь компонентов); 4 – фильтр; 5 – конечный продукт; 7 – микроструктура; 8 – рентгенограмма

Fig. 1. Scheme of obtaining the target product using the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis: 1 – lid; 2 – tungsten coil; 3 – sample (mixture of components); 4 – filter; 5 – final product; 7 – microstructure; 8 – X-ray diffraction pattern

После завершения процесса горения получившийся продукт оставляли остывать в реакторе под давлением. И только по истечении 15-20 минут производилось его извлечение и дальнейшая промывка водой на воронке Бюнера. Сушка промытого продукта проводилась на открытом воздухе [23, 24, 25].

Все продукты, синтезированные методом СВС-Аз, были подвергнуты исследованиям микроструктуры на растровом электронном микроскопе JSM-6390A и фазового состава на дифрактометре ARL X'trA-138.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты синтеза продуктов, которые показали, что температура горения не была высока и варьировалась в пределах от 1200 до 1600°C.

Максимальная температура горения $T_r = 1600^\circ\text{C}$ была зафиксирована в образце №1, где в качестве исходного компонента оксида кремния был взят кварцевый песок размером 0,8-1,2 мм. Температура горения в образцах №2 и №3 составляла 1200°C и 1300°C соответствен-

но, и была ниже чем в образце №1. Это было связано с более мелким размером частиц SiO_2 в образце №1

Параметры процесса горения и характеристики полученного продукта из образца №2, где в качестве компонента SiO_2 использовался кварцевый песок с размером частиц 0,1-0,3 мм, отличались от других исследований тем, что температура горения была на несколько сотен градусов меньше, рН приближалось к нейтральному значению и цвет продукта имел темно-серый цвет, а не черный, как при синтезе образцов №1 и №3.

Использование в исходной шихте SiO_2 оксида кремния разного размера практически никак не отражалось на внешнем виде полученного продукта (рис. 2). Продукты представляли собой изделия цилиндрической формы пористой структуры с неровными поверхностями, на которых частично еще остались обугленные

(продукт №1 и №3) (рис. 2а и 2в) и недогоревшие (продукт №2) (рис. 2б) кусочки калькового стакана.

Такая форма и структура полученных продуктов (рис. 2) связана с тем, что протекание в процессе синтеза реакций, сопровождающихся выделением газообразных компонентов, которые приводили к разрыхлению шихты, препятствовали спеканию частиц и как следствие этих процессов к получению продуктов в виде пористых цилиндров, состоящих из соединенных между собой порошковых частиц.

Первоначально полученные продукты состояли из соединенных между собой частиц порошка черного (продукты №1 и №3) и темно-серого цвета (продукт №2). Синтезированные продукты при небольшом физическом воздействии легко в ручную разрушались и превращались в порошковую смесь.

Таблица 1. Экспериментальные результаты синтеза СВС-продукта из шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ с использованием частиц SiO_2 разного размера

Table 1. Experimental results of the synthesis of SHS product from $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ batch using SiO_2 particles of different sizes

| № 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 | 1600 | 12 | Черный |
| 2 | Кварцевый песок | 0,1-0,3 мм | 1200 | 9 | Темно-серый |
| 3 | Аэросил | 10-40 нм | 1300 | 12 | Черный |

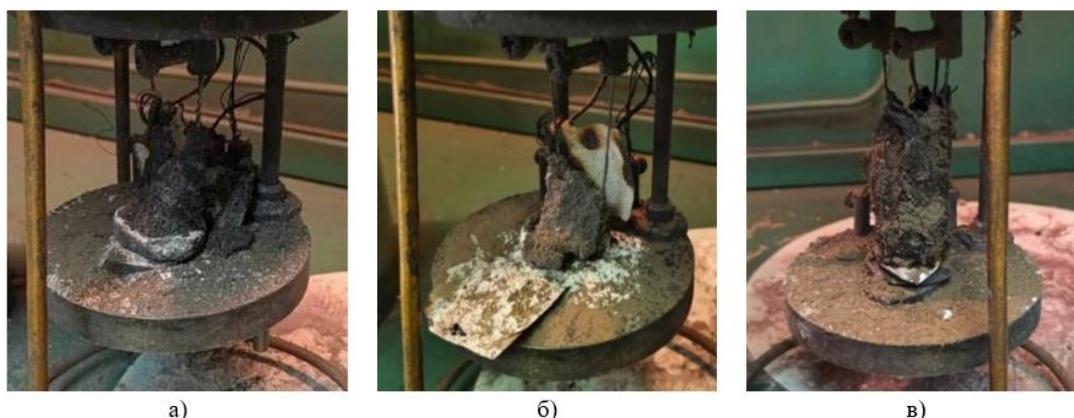


Рис. 2. Конечные продукты, образовавшиеся после сгорания исходной шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а) 0,8-1,2 мм; б) 0,1-0,3 мм; в) 10-40 нм

Fig. 2. Final products formed after combustion of the initial batch $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: а) 0.8-1.2 mm; б) 0.1-0.3 mm; в) 10-40 nm

Согласно результатам фазового анализа конечный продукт не должен был получиться черного цвета, так как известно, что порошки сиалона и алюминия имеют серый цвет. Порошок гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 выглядит бесцветными, а фторида натрия NaF – белыми кристаллами. Оксид кремния SiO_2 имеет белый или светло-серый цвет. И только порошок кремния Si может быть темно-серого цвета.

Однако, кремний присутствует лишь в продукте №3, тогда когда цвет продукта №1 тоже черный, но Si в нем не обнаружен. Объяснить такой цвет конечных продуктов можно тем, что криолит Na_3AlF_6 при обработке в высокой температуре изменяет свой цвет. Известно, что при обработке в пламени с кислородным компонентом криолит может стать более

темным или даже черным. А так как его в продукте №1 и №2 практически 30%, то черный цвет целевого продукта более чем вероятен. Однако большое количество сиалона серого цвета (55%) в синтезированном продукте №2 осветляет его и получается продукт темно-серого цвета. В продукте №1 и №3 процентное количество фаз, имеющих светлый цвет, было намного меньше, чем Na_3AlF_6 и существенно на цвет всего целевого продукта не повлияли. Поэтому продукты №1 и №3, получились черного цвета.

Результаты исследований микроструктуры полученных продуктов, образовавшихся после сгорания экзотермической шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где в качестве SiO_2 использовался кварцевый песок, либо аэросил, представлены на рис. 3.

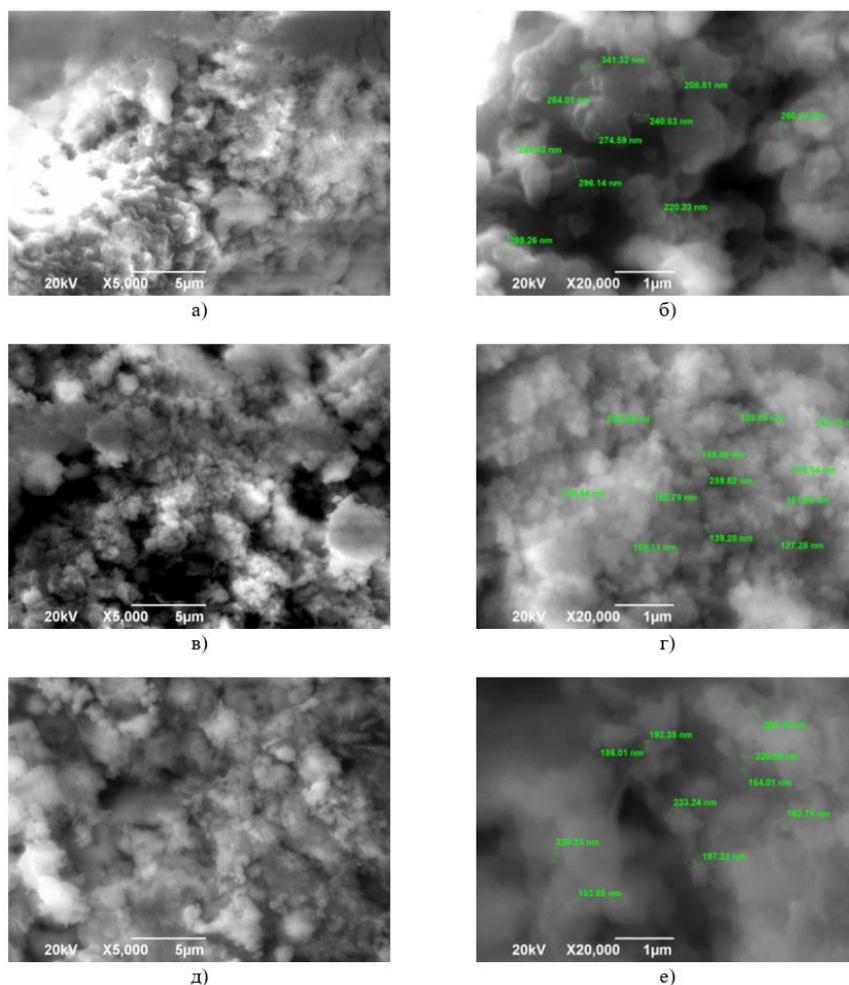


Рис. 3. Микроструктура целевого продукта, получившегося после сгорания шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а), б) 0,8-1,2 мм; в), г) 0,1-0,3 мм; д), е) 10-40 нм

Fig. 3. Microstructure of the target product obtained after combustion of the $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: а), б) 0.8-1.2 mm; в), г) 0.1-0.3 mm; д), е) 10-40 nm

На рис. 3а и 3б видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 был равен 0,8-1,2 мм, представляет собой примыкающие друг к другу агломераты разного размера, каждый из которых состоит из нескольких десятков и/или сотен частиц имеющих средний размер 200-250 нм.

На рис. 3в и 3г видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты

$\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 был равен 0,1-0,3 мм, представляет собой сгруппированные в определенных участках структуры частицы разного фазового состава, при этом большая часть таких объединений имеет нанозернистую структуру. Размер, входящих в такую структуру частиц, находится в пределах от 100 до 150 нм.

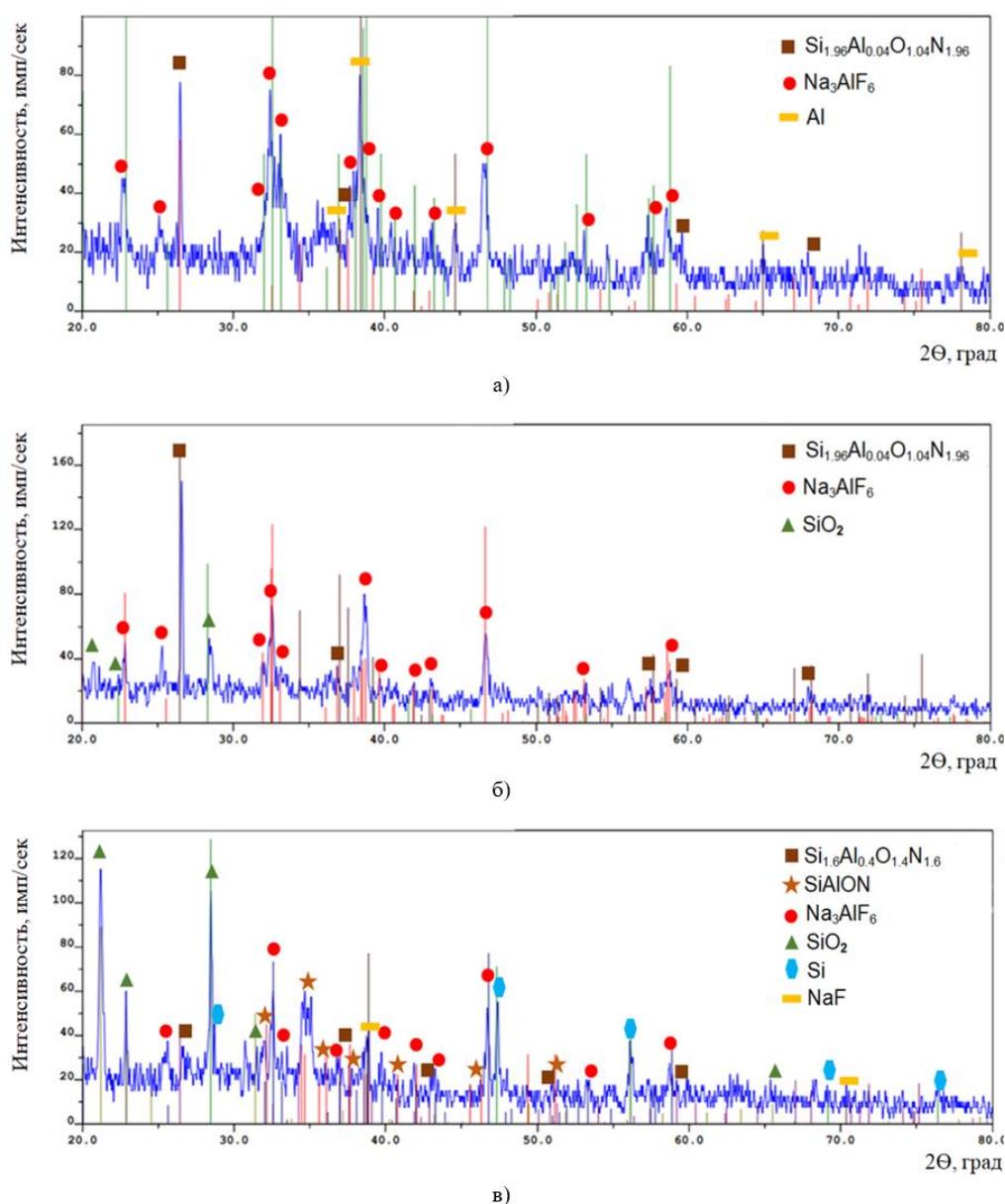


Рис. 4. Рентгенофазовый состав целевого продукта, получившегося после сгорания шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с учетом использования частиц SiO_2 разного размера: а) 0,8-1,2 мм; б) 0,1-0,3 мм; в) 10-40 нм

Fig. 4. X-ray phase composition of the target product obtained after combustion of the $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge, taking into account the use of SiO_2 particles of different sizes: а) 0.8-1.2 mm; б) 0.1-0.3 mm; в) 10-40 nm

На рис. 3д и 3е видно, что микроструктура продукта, полученного при сгорании шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, где размер частиц SiO_2 (аэросил) составлял 10-40 нм, представляет собой равноосные частицы среднего размера 180-220 нм, объединенные в мелкозернистые агломераты. В структуре целевого продукта, однако, можно увидеть и крупные равноосные частицы размером не более 3 мкм.

Результаты исследований фазового состава, согласно рентгенограммам, представленным на рис. 4, показали наличие в целевых продуктах кроме сиалона еще нескольких других фаз.

В табл. 2 представлен сравнительный анализ продуктов СВС, полученных при горении шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, а также показано процентное содержание каждой фазы в продуктах синтеза.

В продуктах, при получении которых был использован оксид кремния с размером частиц 0,8-1,2 мм и 0,1-0,3 мм одна из фаз соответствовала сиалону состава $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ (продукт №1 и №2) (табл. 2). Процентное содержание $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ в продукте №1 и №2, составляло 33% и 55% соответственно.

В продукте, при получении которого, был использован аэросил со средним размером частиц 10-40 нм, был обнаружен сиалон разного состава $\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{1,4}\text{N}_{1,6}$ (8%) и SiAlON (12%) (продукт №3) и его количество было значительно меньше, чем количество сиалона фазы $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ в продуктах №1 и №2.

На всех рентгенограммах побочным продуктом синтеза в режиме СВС-Аз был гексафторалюминат натрия Na_3AlF_6 . Количество

Na_3AlF_6 было самым большим в продуктах №1 и №2 и составляло 32% и 27% соответственно. Побочными продуктами, образовавшимися в процессе горения реакционных шихт $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, являлись также элементы Si, Al и соединения SiO_2 , NaF. Наличие в продукте №3 следов фторида натрия говорит о плохо проведенной операции – промывки продукта водой после синтеза.

Наличие Al в продукте №1 указывает на то, что галоидная соль AlF_3 в волне горения разложилась на Al и F. Фтор вступил в реакцию с Na и образовался NaF, который впоследствии был удален из продукта, что подтверждается результатами РФА. А вот алюминий не вступил в реакцию с другими реагентами и остался в чистом виде. Примечательно то, что окисление алюминия в зоне высоких температур не произошло, что было связано с малым количеством кислорода в рабочей атмосфере реактора.

Присутствие в конечном продукте №2 частиц SiO_2 говорит о том, что температура горения была не высока, согласно результатам исследований (табл. 1), что не позволило кварцевому песку фракции 0,1-0,3 мм полностью прореагировать с алюминием и азотом до образования сиалона. SiO_2 , находящийся в центральной части шихты, где температура горения была выше, вступил в реакцию с компонентами разложившегося азида и галогенида, с образованием фазы сиалона. А SiO_2 , находящийся в поверхностных слоях из-за быстрого теплоотвода к холодным стенкам реактора и соответственно еще более низкой температуре чем 1200°C , прореагировать не смог.

Таблица 2. Результаты исследований СВС-продуктов, полученных при горении шихты $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$, с использованием SiO_2 разного размера

Table 2. Results of studies of SHS products obtained during combustion of $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ charge using SiO_2 of different sizes

| № продукта | Размер частиц исходного SiO_2 | Фазовый и количественный состав продукта | Форма частиц продукта | Средний размер частиц продукта |
|------------|--|--|-----------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,8-1,2 мм | $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ – 33 %; Na_3AlF_6 – 32 %; Al – 35 % | равноосная | 200-250 нм |
| 2 | 0,1-0,3 мм | $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ – 55 %; Na_3AlF_6 – 27 %; SiO_2 – 18 % | равноосная | 100-150 нм |
| 3 | 10-40 нм | $\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{1,4}\text{N}_{1,6}$ – 8 %; SiAlON – 12 %; Na_3AlF_6 – 13 %; SiO_2 – 33 %; Si – 25 %; NaF – 9 % | равноосная | 180-220 нм |

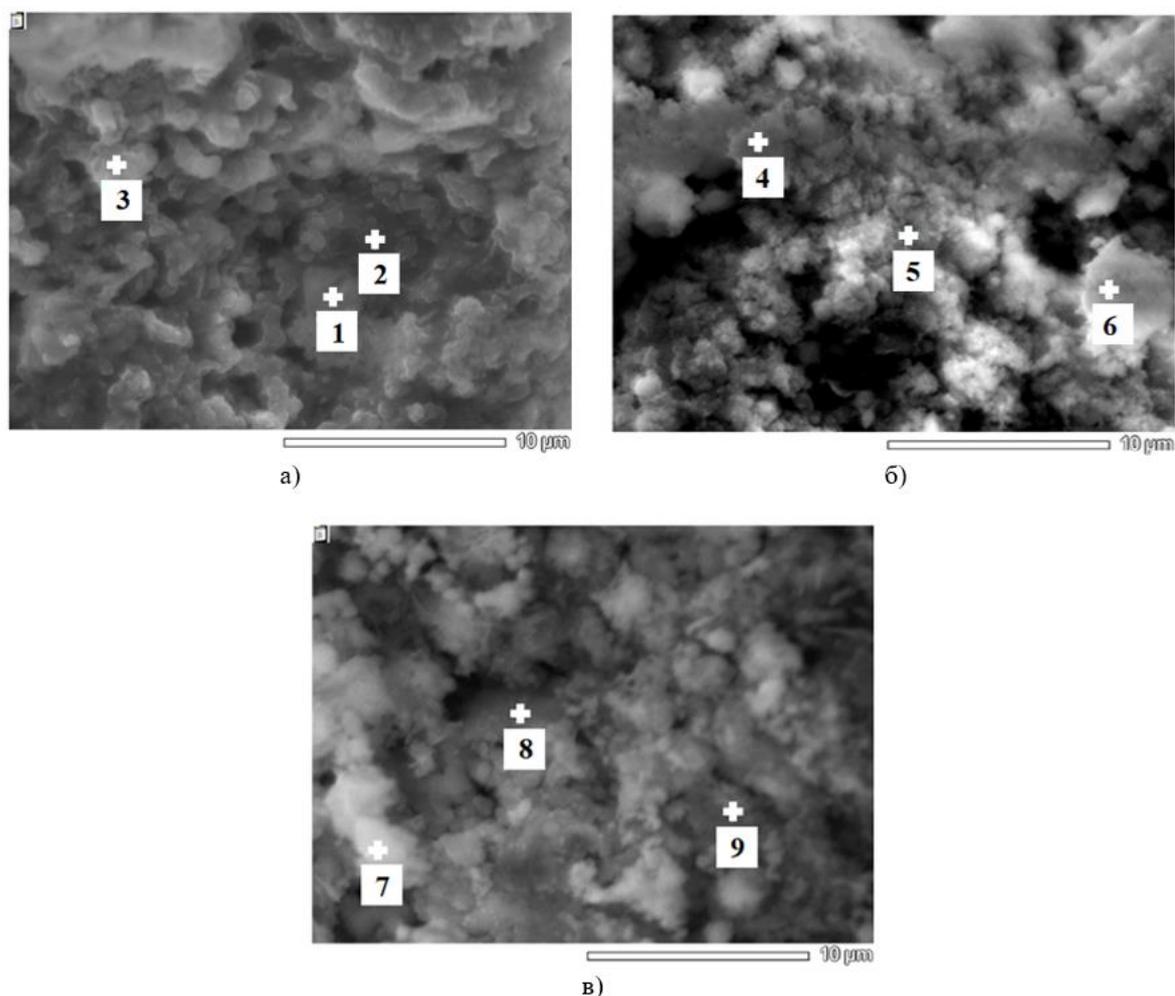


Рис. 5. Микроструктура синтезированных продуктов, с номерами маркеров на частицах: а) продукт №1; б) продукт №2; в) продукт №3

Fig. 5. Microstructure of synthesized products, with marker numbers on particles: a) product No. 1; b) product No. 2; c) product No. 3

В продукте №3 осталось большое количество непрореагировавшего аэросила (33%) и за счет процесса восстановления кремния из его оксида, образовалось большое количество чистого кремния (25%). Все это было связано с очень большой разницей в размерах исходных компонентов, что привело к неравномерности распределения реагентов в шихте и соответственно не полному реагированию реакционных частиц между собой и малому выходу фазы сиалона. Однако в продукте №3 был синтезирован сиалон другого состава, чем в продуктах №1 и №2, а именно сиалон состава $\text{Si}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{1.4}\text{N}_{1.6}$ (8%) и SiAlON (12%). Такие результаты указывают на то, что размер SiO_2 в исходной шихте $\text{SiO}_2\text{-NaN}_3\text{-AlF}_3$ оказывает

влияние на фазовый состав синтезируемого не только конечного продукта, но и сиалона.

Присутствие в конечном продукте SiO_2 говорит о том, что температура горения при синтезе продуктов №2 ($T = 1200^\circ\text{C}$) и №3 ($T = 1300^\circ\text{C}$) были не достаточны для прохождения полной реакции образования сиалона из оксида кремния. Так как известно, что сиалон можно получить только при температуре выше 1400°C . Это подтверждается результатами фазового анализа продукта №1, где температура горения реакционной шихты составляла 1600°C (табл. 1) и в конечном продукте отсутствовала фаза SiO_2 . Однако, наибольшее количество сиалона в конечном продукте наоборот было получено при использовании шихты с

наименьшей температурой горения – 1200 °С, где в качестве SiO₂ использовался кварцевый песок с размерами частиц 0,1-0,3 мм (табл. 2). Поэтому можно утверждать, что на синтез сиалона оказывает влияние не только температура горения, но и размер частиц исходных компонентов.

Для определения фазового состава групп частиц и/или отдельных частиц в синтезированных продуктах был проведен элементный анализ в нескольких выбранных точках (рис. 5), которые были отмечены номерами маркеров.

Так как нет возможности точно определить какому фазовому составу соответствует та или иная частица или их группа, то на основании проведенных исследований, представленных в табл. 3, можно предположить, частицы каких веществ отмечены маркерами на микрофотографиях, оценить их структуру и форму. Азот в продуктах синтеза согласно элементному анализу (табл. 3) присутствует, но в очень малых концентрациях, настолько низких, что их невозможно точно количественно определить.

Частицы продукта №1, отмеченные маркерами 1, 2 и 3, согласно элементному составу (табл. 3), представляют собой частицы алюминия среднего размера 2-3 мм, имеющие равноосную форму, поверхность которых покрыта

мелкими частицами Na₃AlF₆. Частицы сиалона и оксида кремния при элементном анализе на ограниченной и подвергнутой исследованию области найдены не были. Однако область светло-серого цвета в левом углу фотографии по своей структуре и форме похожа на агломерат, состоящий из частиц сиалона.

Частицы продукта №2, отмеченные маркерами 4, 5 и 6, согласно элементному составу (табл. 3), могут быть как галоидной солью Na₃AlF₆, так и сиалоном состава Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96}. Частицы на рис. 5б представляют собой агломераты, состоящие из частиц равноосной формы.

Частица продукта №3, отмеченная маркером 7 по своему химическому составу и внешнему виду, исходя из предыдущих рассуждений, представляет собой агломерат, состоящий из сиалона, в центре которого находятся частицы Si.

Элементный состав частиц, отмеченный маркерами 8 и 9, состоит из 15-20% кремния, и большого количества алюминия (> 65%). Это позволяет предположить, что частицы отмеченные маркерами 8 и 9 представляют собой SiO₂ и/или Si, на поверхности которых в виде мелких равноосных частиц распределены частицы галоидной соли Na₃AlF₆ (рис. 5в).

Таблица 3. Результаты элементного анализа СВС-продуктов, полученных при горении шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃, с использованием SiO₂ разного состава

Table 3. Results of elemental analysis of SHS products obtained during combustion of SiO₂-NaN₃-AlF₃ charge using SiO₂ of different compositions

| Номер маркера | Химические элементы, масс. % | | | | | | | Предполагаемый состав частиц продукта, отмеченных маркерами |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------|---|
| | Si | Al | Na | F | O | N | C | |
| <i>Продукт №1 (кварцевый песок SiO₂ = 0,8-1,2 мм)</i> | | | | | | | | |
| 1 | 1,56 | 57,63 | 17,50 | 14,45 | 7,67 | traces | 1,19 | Na ₃ AlF ₆ , Al |
| 2 | 2,17 | 52,77 | 16,19 | 18,74 | 8,99 | traces | 1,14 | Na ₃ AlF ₆ , Al |
| 3 | 0,44 | 68,90 | 14,26 | 8,16 | 5,90 | traces | 2,35 | Na ₃ AlF ₆ , Al |
| <i>Продукт №2 (кварцевый песок SiO₂ = 0,1-0,3 мм)</i> | | | | | | | | |
| 4 | 8,83 | 44,04 | 13,63 | 10,62 | 20,34 | traces | 2,57 | Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96} |
| 5 | 6,82 | 45,29 | 14,41 | 14,07 | 17,04 | traces | 2,37 | Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96} |
| 6 | 5,42 | 55,87 | 20,75 | 7,41 | 10,03 | traces | 0,52 | Na ₃ AlF ₆ , Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04} N _{1.96} |
| <i>Продукт №3 (аэросил SiO₂ = 10-40 нм)</i> | | | | | | | | |
| 7 | 48,55 | 31,88 | 6,28 | 3,53 | 8,16 | traces | 1,62 | Si _{1.6} Al _{0.4} O _{1.4} N _{1.6} и/или SiAlON, Si |
| 8 | 20,70 | 64,94 | 5,99 | 2,37 | 4,73 | traces | 1,27 | Na ₃ AlF ₆ , SiO ₂ , Si |
| 9 | 15,57 | 65,62 | 5,90 | 3,37 | 5,85 | traces | 3,33 | Na ₃ AlF ₆ , SiO ₂ |

Заключение

Проведены исследования возможности получения сиалона при горении шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃ в режиме азидной технологии СВС. Установлено, что конечный продукт представлял собой рассыпчатые изделия цилиндрической формы, легко разрушающиеся и состоящие из частиц порошка темно-серого и/или черного цвета. Порошковый продукт представлял собой смесь нескольких фаз: сиалона Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96} или Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} и SiAlON, гексафторалюмината натрия Na₃AlF₆, кремния Si, оксида кремния SiO₂, алюминия Al, фторида натрия NaF. Сиалон, был получен во всех экспериментах, при использовании всех трех фракций SiO₂, однако побочные продукты синтеза имели разный химический состав.

Наибольшее количество сиалона было получено из образца №2, где в качестве компонента оксида кремния был использован SiO₂ фракции 0,1-0,3 мм. Получение сиалона в количестве 55% позволило уменьшить средний размер частиц всего конечного продукта, так как частицы сиалона состава Si_{1.96}Al_{0.04}O_{1.04}N_{1.96} имели размер в пределах от 100 до 150 нм. Наименьшее количество сиалона составов Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} (8%) и SiAlON (12%) в конечном продукте было зафиксировано при использовании аэросила в качестве исходного компонента реакционной шихты.

Установлено, что из шихты SiO₂-NaN₃-AlF₃ в режиме горения по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением азид натрия NaN₃ и галоидной соли AlF₃ уже при температуре 1200°C, что на несколько сотен градусов ниже температуры синтеза сиалона по другим технологиям, был получен микро- и наноструктурированный порошок сиалона.

Список литературы

1. Li W.-K., Wu J.-M., Tian C., Zhang R.-Z., Zhou F.-L., Lin X., Wang F., Xu H.-S., Shi Y.-S. Effect of AlN content on microstructure and properties of SiAlON ceramics prepared via vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2024. V. 50. № 13. P. 24347-24357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.165>
2. Guo F., Yin Z., Chen W., Liu H., Hong D., Yuan J. Spark plasma sintering of multi-cation doped (Yb, Sm) α/β-SiAlON ceramic tool materials: Effects of cation type, composition, and sinter-

ing temperature // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 22. P. 32730-32739.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.125>

3. Lao X., Tu Z., Xu X., Jiang W., Liang J., Wu Q., Bao Z. In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON-Al₂O₃ ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series kaolin // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 7. P. 10227-10235.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.236>

4. Zhang Y., Yao D., Zuo K., Xia Y., Yin J., Liang H., Zeng Y.-P. The synthesis of single-phase β-Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 3. P. 4371-4375.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.188>

5. Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C., Aldinger F. Progress in SiAlON ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. V 20, № 13. P. 2275-2295.

[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)

6. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis // *Ceramics International*. 2004. V. 30. № 3. P. 311-332.

[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00119-6)

7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с. ISBN: 978-5-87623-463-6.

8. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с. ISBN 5-900829-01-4.

9. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с. ISBN 978-5-94588-053-5.

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

11. Niu J., Yi X., Nakatsugawa I., Akiyama T. Salt-assisted combustion synthesis of β-SiAlON fine powders // *Intermetallics*. 2013. V. 35. P. 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.003>

12. Niu J., Harada K., Nakatsugawa I., Akiyama T. Morphology control of β-SiAlON via salt-assisted combustion synthesis // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 1. P. 1815-1820. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.082>

13. Niu J., Nakamura T., Nakatsugawa I., Akiyama T. Reaction characteristics of combustion synthesis of β-SiAlON using different additives // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 241. P. 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.030>

14. Liu G., Chen K., Zhou H., Ning X., Ferreira J.M.F. Effect of diluents and NH₄F additive on the combustion synthesis of Yb α-SiAlON //

Journal of the European Ceramic Society. 2005. V. 25. № 14. P. 3361-3366.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.021>

15. Niu J., Harada K., Suzuki S., Nakatsugawa I., Okinaka N., Akiyama T. Fabrication of mixed α/β -SiAlON powders via salt-assisted combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 604. P. 260-265.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.145>

16. Sopicka-Lizer M., Tancula M., Włodek T., Rodak K., Hüller M., Kochnev V., MacKenzie K. The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursors // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. № 1. P. 279-288.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.003>

17. Ma H., Bao C. Study of mechanical property, oxidation property and mechanism of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}'$ -SiAlON composites fabricated by adding different sizes of SiO_2 // Corrosion Science. 2022. V. 201. P. 110266.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110266>

18. Ma H., Bao C. Preparation, oxidation property and mechanism of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}'$ -SiAlON composite ceramics // Ceramics International. 2021. V. 47. № 11. P. 15383-15391.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.103>

19. 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. 2011. V. 509. № 9. P. 3985-3990.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.201>

20. Tavassoli O., Bavand-vandchali M. Influence of NH_4F additive on the combustion synthesis of β -SiAlON in air // Ceramics International. 2018. V. 44. № 5. P. 5683-5691.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.220>

21. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с. ISBN 978-5-94275-344-3.

22. 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. ISBN 978-5-94275-658-1.

23. Кондратьева Л.А. Схема азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов // Журнал технических исследований. 2020. Т. 6. №4. С. 3-9.

24. Валяева М.В., Кондратьева Л.А. Синтез сialона из СВС-системы в режиме твердопламенного горения // Транспортное машиностроение. 2023. № 3(15). С. 4-13.

<https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-3-4-13>

25. Валяева М.В., Кондратьева Л.А. Получение сialона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из кремний-содержащего сырья с использованием азидов натрия и галогенидов алюминия // Научно-технические технологии в машиностроении. 2023. №2(140). С. 3-7.

<https://doi.org/10.30987/2223-4608-2023-2-3-7>

Информация об авторах

Л. А. Кондратьева – доктор технических наук, профессор, Самарский государственный технический университет.

References

1. Li, W.-K., Wu, J.-M., Tian, C., Zhang, R.-Z., Zhou, F.-L., Lin, X., Wang, F., Xu, H.-S., Shi, Y.-S. (2024). Effect of AlN content on microstructure and properties of SiAlON ceramics prepared via vat photopolymerization. *Ceramics International*, 50(13), 24347-24357.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.165>

2. Guo, F., Yin, Z., Chen, W., Liu, H., Hong, D., Yuan, J. (2022). Spark plasma sintering of multi-cation doped (Yb, Sm) α/β -SiAlON ceramic tool materials: Effects of cation type, composition, and sintering temperature. *Ceramics International*, 48(22), 32730-32739.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.125>

3. Lao, X., Tu, Z., Xu, X., Jiang, W., Liang, J., Wu, Q., Bao, Z. (2022). In-situ synthesis of nitride whiskers-bonded SiAlON- Al_2O_3 ceramics for solar thermal storage by aluminothermic nitridation of coal-series kaolin. *Ceramics International*, 48(7), 10227-10235.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.236>

4. Zhang, Y., Yao, D., Zuo, K., Xia, Y., Yin, J., Liang, H., Zeng, Y.-P. (2022). The synthesis of single-phase β -Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing. *Ceramics International*, 48(3), 4371-4375.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.188>

5. Izhevskiy, V.A., Genova, L.A., Bressiani, J.C., Aldinger, F. (2000). Progress in SiAlON ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(13), 2275-2295.

[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)

6. Mossino, P. (2024). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 30(3), 311-332.

[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00119-6)

7. Levashov, E.A., Rogachev, A.S., Kurbatkin, V.V., Maksimov, Yu.M., Yukhvid, V.I. (2011). Advanced Materials and Technologies of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: A Tutorial. 377.

8. Merzhanov, A.G. (1998). Combustion Processes and Synthesis of Materials. 512.
9. Merzhanov, A.G., Mukasyan, A.S. (2007). Solid Flame Combustion. 336.
10. Valyaeva, M.E., Kondratieva, L.A. (2021). Review of methods for producing sialon. *Modern materials, equipment and technologies*, 4(37), 10-16.
11. Niu, J., Yi, X., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2013). Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powders. *Intermetallics*, 35, 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.003>
12. Niu, J., Harada, K., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2014). Morphology control of β -SiAlON via salt-assisted combustion synthesis. *Ceramics International*, 40(1), 1815-1820. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.082>
13. Niu, J., Nakamura, T., Nakatsugawa, I., Akiyama, T. (2014). Reaction characteristics of combustion synthesis of β -SiAlON using different additives. *Chemical Engineering Journal*, 241, 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.030>
14. Liu, G., Chen, K., Zhou, H., Ning, X., Ferreira, J.M.F. (2005). Effect of diluents and NH₄F additive on the combustion synthesis of Yb α -SiAlON. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(14), 3361-3366. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.021>
15. Niu, J., Harada, K., Suzuki, S., Nakatsugawa, I., Okinaka, N., Akiyama, T. (2014). Fabrication of mixed α/β -SiAlON powders via salt-assisted combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 260-265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.145>
16. Sopicka-Lizer, M., Tancula, M., Włodek, T., Rodak, K., Hüller, M., Kochnev, V., MacKenzie, K. (2008). The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1), 279-288. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.003>
17. Ma, H., Bao, C. (2022). Study of mechanical property, oxidation property and mechanism of Si₃N₄/O'-SiAlON composites fabricated by adding different sizes of SiO₂. *Corrosion Science*, 201, 110266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110266>
18. Ma, H., Bao, C. (2021). Preparation, oxidation property and mechanism of Si₃N₄/O'-SiAlON composite ceramics. *Ceramics International*, 47(11), 15383-15391. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.103>
19. Yeh, C.L., Wu, F.S., Chen, Y.L. (2011). Effects of α - and β -Si₃N₄ as precursors on combustion synthesis of ($\alpha + \beta$)-SiAlON composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9), 3985-3990. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.201>
20. Tavassoli, O., Bavand-vandchali, M. (2018). Influence of NH₄F additive on the combustion synthesis of β -SiAlON in air. *Ceramics International*, 44(5), 5683-5691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.220>
21. Amosov, A.P., Bichurov, G.V. (2007). Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of nitride micro- and nanopowders: monograph. 526.
22. Bichurov, G.V., Shiganova, L.A. (Kondratieva, L.A.), Titova, Yu.V. (2012). Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitride compositions: monograph. 519.
23. Kondratieva, L.A. (2020). Scheme of azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of nitride powders. *Journal of Technical Research*, 6(4), 3-9.
24. Valyaeva, M.V., Kondratieva, L.A. (2023). Synthesis of sialon from SHS system in solid flame combustion mode. *Transport engineering*, 3(15), 4-13. <https://doi.org/10.30987/2782-5957-2023-3-4-13>
25. Valyaeva, M.V., Kondratieva, L.A. (2023). Production of sialon in the mode of self-propagating high-temperature synthesis from silicon-containing raw materials using sodium azide and aluminum halides. *Science-intensive technologies in mechanical engineering*, 2(140), 3-7. <https://doi.org/10.30987/2223-4608-2023-2-3-7>

Information about the authors

L. A. Kondratieva – Doctor of Technical Sciences, Professor, Samara State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.07.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Jul. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.