ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БЕЗУХОВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ СИАЛОНА В ПОЛЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ, И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Власов Виктор Алексеевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СПОСОБАХ СИНТЕЗА
СИАЛОНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ
1.1. Сиалоны. Составы, структура, свойства
1.1.2. Фазообразование в бинарных системах Al–N, Al–Si, Si–N
1.1.3. Фазообразование в системах Si-Al-O, Al-Si-N, Si-Al-O-N
1.2. Способы получения сиалона
1.3. Термодинамические параметры сиалонов
1.4. Схемы реакций синтеза сиалона
1.5. Области применения сиалона
1.6. Методы получения высокотемпературных соединений и материалов с
использованием энергии плазмы
1.7. Теплопроводный материал модифицированный сиалоном
1.8. Выводы по главе
1.9. Постановка цели и задачи исследования
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ
2.1. Характеристика исходных материалов
2.1.2. Оксиды кремния и алюминия
2.1.3. Нитриды кремния и алюминия
2.1.4. Использование карбамида (H ₄ N ₂ CO) и жидкого стекла (Na ₂ SiO ₃)
2.2. Методы исследования
2.2.1. Оптическая микроскопия
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия
2.2.3. Рентгенофазовый анализ
2.2.4. Ик-спектроскопия
2.2.5. Комплексный термический анализ ДСК и ТГА
2.2.6. Исследование температуропроводности и теплопроводности
2.3. Оборудование и подготовка образцов для синтеза
2.3.1. Схема плазматрона и температурные поля при синтезе сиалона
2.3.2. Подготовка компонентов и образцов для плазмохимического синтеза

2.4. Методика расчета термодинамических параметров и соеди	нений с 65
использованием программного комплекса «ТЕРРА»	
2.5. Рабочая гипотеза и варианты ее реализации	
2.6 Методология диссертационного исследования	
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И ОЦЕНКА СТАБИЛЬ	ности
СИАЛОНОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ	
3.1. Анализ термодинамических параметров при нагреве многокомпо	онентных
соединений на основе нитридов и оксидов кремния и алюминия, рассч	итанных
при помощи комплекса «TERRA»	
3.2. Оценка стабильности соединений в системах Si-N, Al-Si-N, Al-Si-O)и Al-Si- 77
N-O на основе кристаллоэнергетического подхода	
3.3. Схема образования сиалонов при температурном плазменного нагре	ве 84
Выводы по главе	87
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА СИАЛ	OHOB B
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПЛАЗМЫ	•••••
4.1 Фазовый состав исходных компонентов. Рентгенофазовый	анализ 88
исходных компонентов	
4.2 Обоснование составов смесей для синтеза сиалонов в пла	азменном
энергетическом поле	
4.3. Процессы синтеза фаз из композиции маршалита (SiO ₂) с алюмин	ием
4.4 Синтез сиалона из композиции нитрида кремния (Si ₃ N ₄) с н	нитридом 102
алюминия (AlN)	· • • • •
4.5 Синтез сиалона из композиции нитрида кремния (Si ₃ N ₄) с н	нитридом 117
алюминия (AlN) и оксида алюминия (Al ₂ O ₃)	
Выводы по главе	123
5 СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВО) ДНОГО
МАТЕРИАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОД	ЦНЫМИ
НАНАОТРУБКАМИ И СИАЛОНОМ	124
5.1 Метод приготовления пластин для изготовления термопасты	
5.2 Термофизические свойства	129
5.3 Результаты и обсуждения данных	133
5.4 Скретч тестирование теплопроводящего материала модифиц	ируемого
сиалоном	137

Выводы по главе	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	140

введение

Актуальность темы исследования

Создание термостойких конструкционных материалов представляет собой одну из важных задач материаловедения. Комплекс физико- химических свойств, которым обладает группа материалов на основе нитридов кремния и алюминия имеет тенденцию к сохранению своих свойств даже при высоких температурах. Известно, что материал на основе β-сиалон имеет значительное место в рассматриваемой группе нитридов, т. к. его активно применяют в современных технологиях при создании композитов, работающих в условиях высоких температур. В мире интенсивно разрабатываются эффективные технологии получения β-сиалона и в настоящее время используют порядка десяти методов его получения. Но большой проблемой при получении сиалона, является создание высоких температурных полей необходимых для его синтеза. Перспективным методом при решении этой проблемы является применение плазматронов, создающих высокоэнтальпийные плазменные потоки с высокотемпературными полями, достигающих значений порядка 10⁴ К в сочетании с высокими скоростями нагрева ~10⁻³-10⁻⁵ К/сек. Потому научные исследования, направленные разработку новых методов для синтеза β-сиалона на основе нитридов и оксидов кремния и алюминия при воздействии высокоэнтальпийными плазменными потоками являются актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Темпы изучения современных методов синтеза, свойств и практического применения сиалоновых фаз развиваются на протяжении последних 50 лет. Значительный вклад в это научное направление внесли Журавлёва Н.В., Швейкин Г.П., Верещагин В.И., Jack K., Neshpor H.P., Jun Ho Chung, Chen Z.Y, Asaka T., Banno H. и Cao G. Z. Необходимо отметить большой вклад по исследованию термодинамических свойств сиалона Заболотского А.В., Суворова С.А. Широко распространёнными методами получения сиалона являются самораспространяющейся высокотемпературный синтез и искровое плазменное спекание работах Волокитина Г.Г., Аньшакова А.С. разработана концепция и практически использовано применение энергии высокоэнтальпийной термической плазмы для создания высокотемпературных материалов разной природы.

Таким образом, имеется широкий спектр работ в области получения и изучения сиалонсодержащих материалов с использованием различных традиционных источников, в основе которых лежат высокотемпературные поля до значений 2000 – 2300 °C. В тоже время, известны технологии по созданию высокотемпературных полей выше 3000 °C. Однако научных публикаций в области изучения β-сиалона при синтезировании его потоками низкотемпературной плазмы согласно литературному анализу, не имеется. Вопрос синтеза β-сиалона полученного при помощи потока низкотемпературной плазмы, остается открытым.

Целью работы: является синтез сиалона в поле низкотемпературной плазмы с использованием нитридов кремния и алюминия, и разработка технологии материалов на его основе.

Для достижения цели, были поставлены следующие задачи:

1. Анализ особенностей использования энергии низкотемпературной плазмы для синтеза сиалонсодержащей композиции.

2. Термодинамический анализ компонентов участвующих в реакции синтеза сиалона.

3. Разработка технологических режимов по созданию сиалонсодержащих композиций на основе плазменного воздействия на смесь нитридов и оксидов кремния и алюминия.

4.Определение термодинамической стабильности соединений, образующих структуру сиалона на основе кристаллоэнергитической теории разработанной В.В. Зуевым.

5.Исследование структурно-фазовых состояний в сиалонсодержащих композициях, полученных в результате высокоэнтальпийного воздействия плазменного потока на образцы, подготовленные из смеси порошков нитридов и оксидов кремния и алюминия.

6. Разработка состава и технологии изготовления теплопроводного материала на основе сиалона и компонентов MgO, NaF и Al₂O₃ с углеродными нанотрубками.

7. Теплофизические исследования теплопроводного материала, полученного с использованием β-SiAlON и углеродных нанотрубок.

Научная новизна

1. Экспериментально установлено, что высокоэнтальпийное плазменное воздействии при удельном тепловом потоке $1,5 \cdot 10^6$ Вт/м² на смесь порошков из компонентов в соотношении 0.7 моль AlN, 0.2 моль Si₃N₄, 0.5 моль H₄N₂CO и 0.1 моль Na₂SiO₃ приводит

к образованию фазы β-SiAlON с составом Si₅AlON₇. Температура образования Si₅AlON₇ при плазменном воздействии установлена в диапазоне 1900К-2400К.

2. Установлено, что дополнительный ввод оксида алюминия Al_2O_3 в количестве 0.3 моль в многокомпонентную смесь AlN, Si_3N_4 , H_4N_2CO , Na_2SiO_3 при соблюдении соосности плазменной струи с графитовым электродом в плазменном реакторе приводит к образованию фаз β -SiAlON с составом Si_5AlON_7 и 16H-SiAlON составом $Si_{7.61}Al_{6.39}O_{2.61}N_{0.39}$, которая образуется в результате эрозии материала с осаждением конденсированных пластин на стенках реактора.

3. Выявлено, что плазмохимический синтез, проходящий при облучении в азотной газовой атмосфере высокоэнтальпийным плазменным потоком шихты из компонентов (маршалит (SiO₂), порошок Al, жидкое стекло (Na₂SiO₃)), не содержащих связанный азот, приводит к образованию силлиманита состава Al_{2.28}O_{4.86} Si_{0.72} и также показано, что азота в газовой фазе недостаточно в этом процессе для синтеза сиалон.

4. На основе кристаллоэнергетической теории установлен наиболее стабильный политип сиалона 12H-sialon со структурой SiAl₅O₂N₅ (символ Пирсона *hp*32).

5. Впервые получен теплопроводный материал с использованием сиалона со структурой Si₅AlON₇ и углеродных нанотрубок для отвода тепла от микросхем. Установлены количественные значения теплопроводности (λ) в пределах от 1,099-1,436 Вт/м·К.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении зависимостей структурно-фазового состояния сиалонсодержащих композиций, полученных плазмохимическим синтезом, от соотношения нитридов и оксидов кремния и алюминия в исходной шихте. Также, на основе кристаллоэнергитического подхода установлена термодинамическая стабильность сиалонов с разными политипами и с разными кристаллическими сингониями.

Практическая значимость работы:

1. Разработан состав и технология получения сиалонсодержащих композиций на основе взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока на основе шихты из нитридов и оксидов кремния и алюминия с выходном фазы Si₅AlON₇ в количестве 52%.

2. Теоретические и экспериментальные данные, полученные при выполнении диссертационной работы, лежат в основе создания нового теплопроводного материала

для микросхем с хорошим сочетанием термофизических и механических свойств с использованием β-сиалона со структурой Si₅AlON₇ в смеси состава MgO, NaF и Al₂O₃.

Методология работы

Методология работы базируется на рабочей гипотезе. Она представляет следующее: синтез сиалонов в поле низкотемпературной плазмы возможен на основе нитридов кремния и алюминия. Корректирующими добавками можно использовать дисперсные порошки алюминия и оксида алюминия вследствие непостоянства газовой среды плазмы по количеству азота и кислорода и вероятности образования расплава оксида кремния с последующим окислением и вхождением в расплав других компонентов.

Методы исследования

Исследования синтезированного материала было произведено на аккредитованном оборудовании. Для получения оптических микрофотографий использовали микроскоп Carl Zeiss Axiovert 40 MAT. Просмотр изображений осуществлялся при помощи Axio Cam MRC5. Результаты СЭМ были получены на микроскопе Quanta 200 3D. Микроскопия осуществляется электронным и ионным пучком. Результаты РФА были изучены при помощи рентгеновских дифрактометров тип ДРОН 3 и Shimadzu XRD 7000S. Излучения дифрактометра ДРОН 3 - Сока, и Сика соответственно у Shimadzu XRD 7000S. Инфракрасная спектроскопия была получена на спектрометре Bruker Tensor 27. Диапазон волновых чисел определяли из соотношения волн используемых компонентов, которые варьировались в диапазоне от 600 до 4000 см⁻¹. Результаты ДСК и ТГА были получены при нагреве полученного материала от 45 до 1400°C. Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере азота при скорости нагрева 15 °C/мин.

Полученные данные коэффициентов температуропроводности анализировали путем построения карты температуропроводности с использованием метода Паркера. Продукт нагревался короткими тепловыми импульсами, генерируемыми ксеноновой импульсной лампой. Температуру образцов регистрировали тепловизионным модулем Flir с частотой записи ИК термограмм 31 Гц. С помощью тепловизионной камеры высокого разрешения FLIRSC7700M в течение нескольких сотен миллисекунд, регистрировались изменения избыточной температуры T на задней поверхности объекта.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о плазмохимическом синтезе β-сиалона с составом Si₅AlON₇ в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока с нитридом кремния и алюминия, а именно: получение образцов из компонентов AlN, Si₃N₄, что обеспечивает достижение заданного фазового состава продуктов синтеза.

2. Положение о плазмохимическом синтезе β -сиалона с составом Si₅AlON₇ и 16H -SiAlON в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока с нитридами и оксидами кремния и алюминия, а именно: получение образцов из компонентов AlN, Si₃N₄ и Al₂O₃, что обеспечивает достижение заданного фазового состава продуктов синтеза.

3. Положение о влиянии газовой-азотной среды и воздуха при взаимодействии высокоэнтальпийного плазменного потока на трехкомпонентную смесь из маршалита (SiO₂), порошка Al и жидкого стекла (Na₂SiO₃), что обеспечивает синтез только силиманита, но не позволяет синтезировать сиалоновые фазы.

Высокая **достоверность результатов исследований** подтверждается современными методами исследования и обработки данных в аккредитованных лабораториях на аккредитованном оборудовании. Экспериментальные и теоретические результаты настоящей работы не противоречат с имеющимися литературными данными, вследствие неоднократного повтора эксперимента и получения минимальной погрешности результата.

Апробация результатов работы

Результаты, описанные в настоящей диссертационной работе, обсуждались на отечественных и международных конференциях начиная с 2019 года. Основные из них это: десятая Международная научно-практическая конференция "Инновационные технологии в машиностроении", Юрга, 2019 год. Восьмая Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Барнаул, 2019 год. Международная научно-техническая конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», Томск, 2020 год. Пятнадцатая международная конференция "Газоразрядная плазма и ее применение" Екатеринбург, 2021 год. Девятая Международная конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «ПРФН», Томск, 2022 год. Шестнадцатая Международная конференция по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы. «Пучковые и плазменные источники», EFRE 2022, Томск. Десятая Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Барнаул, 2022 год. Третья Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань, 2022 год. Международная конференции «Физическая мезомеханика», Томск, 2023 год. Девятый Международный конгресс по потокам энергии и радиационным эффектам. Томск 2024 год.

Личный вклад автора заключается в участии и формировании целей и задач диссертационного исследования, проведении подготовительного анализа литературы и проведении экспериментальной работы. Разработка экспериментального реактора для синтеза сиалонсодержащих композиций. Лично была проведена обработка экспериментальных результатов, ознакомление с необходимым работы для лабораторным оборудованием. Автор подтвердил результаты своих исследований на международных конференциях.

Публикации

Согласно результатам диссертационной работы было опубликовано восемнадцать научных работ. Пять работ были опубликованы в журналах, одобренных Высшей аттестационной комиссией, две из которых находятся в базе данных рецензируемых Scopus и Web of Science.

Два патент на изобретение: RU 2798804 от 27.06.2023 «Способ получения порошковой керамики сиалон (SiAlON) с помощью энергии плазмы» RU 2783651 от 15.11.2022 «Способ получения порошковой муллитовой керамики».

Объем диссертационного исследования

Объем диссертационной работы включает пять глав, выводы и заключение, а также имеет библиографический список из 252 наименований. Всего работа включает 156 страниц машинописного текста, включая 45 иллюстраций и 23 таблицы.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СПОСОБАХ СИНТЕЗА СИАЛОНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

1.1. Сиалоны. Составы, структура, свойства

В современной литературе известно порядка десяти политипов сиалоновых фаз, которые отличаются различным строением кристаллической решетки. Известно, что существуют прототипы сиалона состоящие из нитрида кремния и алюминия, а также муллита. В таблице 1.1 показаны существующие политипы сиалоновых фаз. Основным отличием прототипов является соотношение исходных компонентов кремния и алюминия.

Фаза	Состав	Сингония	Параметры ячейки, нм
Фаза О′	$\begin{array}{c} Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} \\ (Si_8Al_2O_7N_8) \end{array}$	Орторомбическая	<i>a</i> =0,8923; <i>b</i> =0,5498; c=0,4859
	$\begin{array}{c} Si_{1.8}Al_{0.2}O_{1.2}N_{1.8} \\ (Si_9AlO_6N_9) \end{array}$	Орторомбическая	<i>a</i> =0,8904; <i>b</i> =0.550; <i>c</i> =0.4861
	$Si_{1.84}Al_{0.16}O_{1.16^+}N_{1.84}$	Орторомбическая	<i>a</i> =0.8896; <i>b</i> =0.5494; =0.4858
	Si _{1.96} Al _{0.04} O _{1.04+} N _{1.96}	Орторомбическая	<i>a</i> =0.8881; <i>b</i> =0.5495; =0.4858
	Si_2ON_2	Орторомбическая	<i>a</i> =0.8843; <i>b</i> =0.5473; <i>c</i> =0.4835
Фаза Х	$Si_3Al_6O_{12} N_2$	Триклинная	<i>a</i> =0.9682; <i>b</i> =0.855; =1.1168;
	Si ₂ Al ₃ O ₇ N	-	<i>a</i> =1.120; <i>b</i> =0.978; <i>c</i> =0.8545
	Si ₆ Al ₆ O ₉ N ₈	Моноклинная	<i>a</i> =0.9728; <i>b</i> =0.840; <i>c</i> =0.9572
Фаза β'	Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	Гексагональная	<i>a</i> =0.7678; <i>c</i> =0.2976
	Si ₃ Al _{2.67} O ₄ N ₄	Гексагональная	<i>a</i> =0.7676; <i>c</i> =0.2973
	Si _{4.69} Al _{1.31} O _{1.31} N _{6.69}	Гексагональная	<i>a</i> =0.7641; <i>c</i> =0.2941
Фаза 15R	SiAl ₄ O ₂ N ₄	Ромбоэдрическая	<i>a</i> =0.3014; <i>c</i> =4.191
Фаза 12Н	SiAl ₅ O ₂ N ₅	Гексагональная	<i>a</i> =0.303; <i>c</i> =3.273
Фаза 21R	SiAl ₆ O ₂ N ₆	Ромбоэдрическая	<i>a</i> =0.305; <i>c</i> =5.655
Фаза 27R	SiAl ₈ O ₂ N ₈	Ромбоэдрическая	a=0.306; c=7.140
Фаза 33R	SiAl ₁₀ O ₂ N ₁₀	Ромбоэдрическая	a=0.3071; c=8.629

Таблица 1.1- Параметры кристаллических структур фаз Si-Al-O-N [9]

В работе [10] представлена базовая система материалов на основе SIAlON состоящая из системы Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN.



Рисунок 1.1 – Тетраэдрическая диаграмма системы Al–Si–N–O с выделенным на ней сечением системы Si₃N₄–AlN–SiO₂–Al₂O₃ (*a*) и изотермическое сечение

диаграммы системы Si₃N₄-AlN-SiO₂-Al₂O₃ при 1760 °С (б) [11,12].

Данная система включает основные керамические соединения, базирующиеся на основных формах сиалона: α-, β- и O'-SiAlON.

В углу AIN диаграммы Si_3N_4 – SiO_2 – Al_2O_3 –AIN хорошо проявляется политипия, которая свойственна этим соединениям: это 6 политипов SiAlON (8H, 15R, 12H, 21R, 27R, 2Н) [13]. Чтобы охарактеризовать соединения на основе сиалоновых фаз принято пользоваться общей формулой (Si,Al)_m(O,N)_{m+1} [14]. В этой формуле запись 2mH (m=2n, n=1, 4) и 3mR (m=2n+1, n=3,7,9). Соединение 15R (m=5) имеет структуру с пространственной группой *R3m*. В работе [15] для соединения 8H-SiA1ON используют общую формулу Si_{6-Z}Al₁₀₊₂O_ZN_{10-Z} (z=3.7-4.8). Политипы с прототипом на основе оксинитрида алюминия описываются общей формулой $Al_nO_3N_{n-2}$. Структура кристаллической решетки сиалоновых фаз 21R (n=7) [16] и 27R (n=9) [17] были исследованы при помощи РФА анализа.

Материалы на основе сиалона в определенной степени сочетают в себе достоинства нитридов и оксидов и перспективны для использования в различных областях техники.

Сиалоновые фазы (при сохранении нормальной валентности элементов, составляют четверную систему Si-Al-O-N) и располагаются на плоскости Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AIN, образованной бинарными соединениями в системе [18].

α-SiAlON представляет собой соединение, которое уже содержит четыре формульных единицы β -Si₃N₄, и описывается формулой Me_mSi_{12-(m+z)}Al_zO_zN_{16-z}, где Ме-ион металла. Спекающими добавками, используемыми для стабилизации α-фазы, обычно являются оксиды Li, Ca, Mg,Y. [19] и большинство редкоземельных элементов, таких как Nd, Sm [20], Dy и Yb [21]. Катионы металлов, присутствующие в агломерационной добавке, в основном контролируют стабильность α-фазы; следовательно, выбор вспомогательного материала для спекания связан со способностью стабилизировать вспомогательное вещество для спекания.

Фаза α -SiAlON является высокотемпературной, с равновесной микроструктурой. Твердость по Виккерсу у α -SiAlON находится в диапазоне 1900–2100 кг/мм². Однако данная фаза имеет низкий коэффициент трещиностойкости 3–4 МПа·м^{0,5}. Также известны другие физико-механические коэффициенты: прочность на изгиб (350–500 МПа), теплопроводность (8,16–8,22 Вт/мК). Керамические материалы на основе фазы α – SiAlON, имеют высокий коэффициент твердости за счет плотной упаковки слоев кремния к алюминию. Данное отличие хорошо наблюдается β – и α -сиалонах. При легировании редкоземельными материалами Nd и Sm с последующим нагревом от 1300 до 1600 °C, фаза α –SiAlON, переходит в более стабильную фазу с β -модификацией богатой Мекатионами [22]. Степень изменения зависит от исходного состава и выбранного стабилизирующего иона. Переход α –SiAlON в β – SiAlON происходит при 1750 С° и выше. Сформированные зерна β –SiAlON, образующиеся в ходе этой конверсии, намного меньше по размеру по сравнению с исходными зернами α – SiAlON [23].

Таким образом, переходом между α–SiAlON в β–SiAlON может быть управляемый, применяя соответствующие режимы нагрева, которые обеспечивает эффективность способа в сторону изменения механических свойств конечного материала [24]. На рисунке 1.2 представлена кристаллическая структура Са–а–сиалона.



Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура Са-α-сиалона, в направлении [0 0 1]. Синие, красные и зеленые сферы представляют собой атомы Ca, Si/Al и О/N соответственно [25].

β-сиалон – это низкотемпературная фаза, имеющая усиленную микроструктуру удлиненных зерен с высокой вязкостью разрушения (~ 7–8МПа·м^{0,5}) [26, 27], обладающая превосходной прочностью (700–1100 МПа),и хорошей теплопроводностью (13,5–19,7 Вт/мК) но относительно низкой твердость по Виккерсу (~ 1500–1700 кг/мм²) и термостойкостью [28].

Фаза β –SiAlON имеет формулу Si_{6–z}Al_zO_zN_{8–z} (1≤x≤4.2). Однако получение фазы β –SiAlON с необходимым комплексом физико-химических свойств является достаточно трудоемким процессом. Оно обосновывается многообразием стехиометрического состава и интервала температурных воздействий. В работе [29] пришли к выводу, что, регулируя количество кремнийсодержащих компонентов, вводимых в исходнуюшихту, можно получать β -SiAlON с заданным значением z, а оптимизация режима синтеза позволяет получать практически однородные β -SiAlON. Материалы на основе β -SiAlON обычно изготавливается с использованием компонетов AlN, Al₂O₃ и Si₃N₄ и термическим воздействием при T ≥ 1700°C. Для уплотнения образца используют P≥20 Mna. Чтобы ускорить процесс спекания в образец добавляют оксиды P3M, такие как Y₂O₃ [30].

Известно, что фаза β-SiAlON имеет потенциал для изготовления огнеупорного материала и режущего инструмента. Также обширное применение фазы β-SiAlON, которая имеет стойкость к окислению и коррозии используется в качестве медицинских инструментов. При высокотемпературных показателях данной фазы, было найдено применение в аэрокосмической отрасли [31,32]. На рисунке 1.3 показана кристаллическая структура β–SiAlON.



Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура фазы β-SiAlON [33].

Второстепенные фазы сиалона, H и R, имеют прототип AlN, которые имеют низкую плотность 2.90-3.04 г/см³. В настоящее время данные фазы не используются в промышленных масштабах. Известно, что они являются промежуточными фазами в нитридкремниевых и сиалоновых материалах.

В областях, близких к нитриду алюминия, фаза AlN-Al₂O₃ имеет другой политип, представленный общей формулой Al_mO₃N_{m-2}. Это касается и политипов 27R где m=9(Al₉O₃N₇), 21R где m=7 (Al₇O₃N₅) и 12H где m=6(Al₆O₃N₄) [34].

R-сиалоны мало изучены, но в литературе можно найти упоминания о трех модификациях данного политипа: 15R (Si_{6-x}Al_{4+x}O_xN_{12-x}), 21R (Si_{6-x}Al_{8+x}O_xN_{16-x}) и 27R (Si_{6-x}Al_{10+x}O_xN_{20-x}) [35]. В большинстве литературных источников R-сиалоны упоминаются как побочные продукты синтеза α- и β-сиалонов. [36].

О'-сиалон обладает структурой SiO₂ и Si₃N₄. Формула О'-сиалоновой фазы описывается в виде 3_{2-х}A1_xO_{1+x}N_{2-x}, где x=0.04:0.4. Фаза О'-сиалон является низкотемпературной полиморфной модификацией с плотностью 2.90 г/см³, при 1350°C [37].

Данная фаза обладает наибольшей устойчивостью к окислению среди всех сиалонных фаз; что более важно, фаза О-сиалона с низкой плотностью обычно применяется в качестве электромагнитно-прозрачных материалов из-за их легкого веса, и низких показателях диэлектрической проницаемости [38].



Рисунок 1.4 – Кристаллическая решетка Si₂N₂O [39].

О'-сиалоны имеют более высокое содержание кислорода, чем другие однофазные сиалоны, поэтому их стойкость к окислению является лучшей среди всех однофазных сиалонов [40] и они имеют широкое применение во многих областях. Физико-химические параметры фазы SiAlON приведены в таблице1.2. Кристаллическая решетка Si₂N₂O (O'-SiAlON) показана на рисунке 1.4.

Фаза	Формула	Прототип	Физико-химические показатели			
			Вязкость разрушения МПа·м ^{0,5}	Прочностью МПа	Теплопроводность Вт/мК	Твердость по Виккерсу кг/мм ²
β–SiAlON	$\frac{\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}}{(1 \le z \le 4.2)}$	α -Si ₃ N ₄	7–8	700–1100	13,5–19,7	1500–1700
a-SiAlON	Me _m Si _{12-(m+z)} Al _z O _z N _{16-z}	Si ₂ N ₂ O	3–4	350–500	8,16-8,22	1900-2100
O'-SiAlON	Si _{2-z} A1 _z O _{1+z} N _{2-z} z=0.04:0.4	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	-	420-740	-	-

Таблица 1.2 – Физико-химические показатели и прототипы S	iAlON	[41]
--	-------	------

1.1.2. Фазообразование в бинарных системах Al-N, Al-Si, Si-N.

При анализе структурного состояния сиалоновых фаз используют диаграмму состояния системы A1₂O₃-SiO₂. Она относится к диаграмме эвтектического типа.

Основным моментом данной диаграммы является присутствие соединений в области 60 моль % с непостоянным химическим составом от Al₆Si₂O₁₃ до Al₄SiO₈. Известно, что в данной области при 60 моль% соединений Al₂O₃-SiO₂ находится природный материал муллит.

Был проведен литературный поиск данной диаграммы состояния, который представлен на рисунке 1.5.

На рисунке показано достаточное количество данных строения диаграммы системы A1₂O₃-SiO₂. Это показывает об отсутствии окончательного варианта строения данной диаграммы.

Согласно анализу изученных диаграмм данной системы, было обнаружено две основных области в которых мнения авторов диаграмм системы A1₂O₃-SiO₂ не сходятся.

Во-первых, это особенность плавления соединения $Al_6Si_2O_{13}$. Авторы [42] считают, что данное свойство плавления $Al_6Si_2O_{13}$ является инконгруэнтным (рисунок 1.5 *a*). С другой стороны авторы в работе [43,44] полагают, что эта особенность плавления системы $Al_6Si_2O_{13}$ конгруэнтное (рисунок 1.5 *б*, *в*).

Во-вторых, авторы работы [45] установили наличие метастабильной области расслаивания (рисунок 1.5 г).

Также важным является то фактор, что в устройстве диаграмм системы A1₂O₃–SiO₂ выделяются некоторые аспекты. На диаграмме присутствует снижение области жидкой фазы в зоне эвтектической точки. Данный фактор указывает на то, что в системе имеет место зависимость от соотношения оксида алюминия и оксида кремния в исходном порошке.



Рисунок 1.5 – Фазовые диаграммы псевдобинарных систем Al₂O₃– *a*) [42]; *б*) [43]. *в*) [44]; *г*) [45]., *д*) [46]; е) [47] (соединения Al₆Si₂O₁₃ при атмосферном давлении соответствует природному минералу муллит).

18

1.1.3. Фазообразование в системах Si-Al-O, Al-Si-N, Si-Al-O-N.



Рисунок – 1.6. Бинарные диаграммы состояний систем Al-N, Al-Si, Si-N и изотермическое сечение при 500 С тройной системы Si-Al-N. [48]

Авторы работы [48] считают, что в системе Al_xSi_{3-x}N₄ существует возможность образования метастабильных соединений. На рисунке 1.6, представлен изотермический треугольник, в котором показано соединение Al–Si₃N₄ которое выделено пунктирной линией.

На рисунке 1.6, также показаны двойные диаграммы систем Al-N, Al-Si, Si-N при 500 °C и изотермическое сечение тройной системы Si-Al-N.

На изотермическом треугольнике системы Si-Al-N представлены данные о существовании соединения $Al_{1-x}Si$ с узкой областью гомогенности типа вюрцит (рисунок 1.7). Установлено, что при замещении атомов алюминия на атомы кремния с ростом атомов кремния изменяются параметры элементарной ячейки. Параметр (*a*) увеличивается, а параметр (*c*) уменьшается. (рисунок 1.8) [49].



20

ячейка типа вюрцита *(а)* и фрагментарная элементарной ячейка вюрцита *(б)*. Рисунок 1.8 – Зависимость параметров элементарной ячейки в соединении Al₁₋ _xSi_xN от концентрации атомов Si: *a* – (*a*);

б*-(с)* [50].

Линия, соединяющая соединения, показаны на изотермическом треугольнике системы Si-Al-N. AlN и Si₃N₄ из бинарных диаграмм состояния Al–N и Si–N соответственно (рисунок 1.6). Авторы [49] считают, что эта линия на изотермическом треугольнике отражает равновесное состояние соединений AlN и Si₃N₄. В тоже время многие исследования не установили существование соединений AlN-Si₃N₄ [51,52]. Авторы [53] установили, что некоторый объем кислорода делает стабильным систему Al_{5+x}Si_{3-x}N_{9-x}O_x (0 < x < 3), т.к. существует потребность в кислороде [54, 55].

Также было представлено изотермическое сечение системы Si-Al-O при 600 °C (рисунок 1.9). В данном сечении существует всего одно тройное соединение Al₆Si₂O₁₃, а по сторонам изотермического треугольника присутствуют соединения SiO₂ и Al₂O₃.



Рисунок 1.9 – Изотермическое сечение тройной системы Si-Al-O при 600 °C [56].

1.2. Способы получения сиалона

Известно, что в современном мире существуют способы по синтезу сиалонсодержащих материалов. К таким способам относится: реакционное спеканием [57], карботермическое азотирование алюмосиликатов [58], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) [59]. Менее распространённые способы — это металлотермический способ [60], и синтез в атмосфере аммиака [61] или парами кремнийорганических соединений.

Установлено, что для изготовления огнеупорных материалов из сиалона, необходимо применить способ, карботермического азотирования алюмосиликатных материалов, который наиболее подходит для данного производства.

Данный способ осуществляется при температуре в диапазоне от 1400 до 1700 °С. Данный температурный диапазон является низким в сравнении со способами реакционного спекания и СВС. Время синтеза установлено порядка десяти минут.

Изменяя температуру синтеза и время воздействия, существует возможность синтезировать сиалонсодержащие порошки с изменяемыми фазами и составом [62].

Применяя различные технологии получения сиалоновой керамики применяют активирующие добавки, компенсирующие некоторые технологические недостатки. Например, при использовании CBC метода получения сиалона используются чистые дорогие порошки, что существенно отражается на базовой стоимости готовой продукции и ограничивает промышленное внедрение CBC [63]. Одним из методов решения этой проблемы является использование ферросплавов в качестве исходного материала. Добавление Fe в ферросплаве катализирует азотирование нитридообразующих элементов, тем самым увеличивая количество поглощенного N в продуктах сгорания [64]. Так автором [65] была проведена работа по изучению влияния добавки природного маршалита на азотирование ферросиликоалюминия (ФСА) в режиме горения и определение оптимальных условий для получения максимальной результативности получения сиалона в продукте сгорания.

Некоторые выводы по внедрению синтезирующих добавок следует из работы [66]. В этой связи следует отметить, что молекулы азота чрезвычайно прочны и без специальных активирующих добавок. Диссоциация молекул азота для реакций нитридирования теоретически невозможна даже при экспериментальных температурах 1600-1700°C. В таблице 1.6 приведены недостатки и преимущества существующих методов синтеза сиалона.

No	Название метода получения	Используемые соелинения	T (°C)	Плюсы	Минусы
512	пазвание метода полу тения	пенользуемые соединения	1 синтеза (C)	THICE I	winnyebi
1		Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , AlN	1500-1700	Равномерное распределение тепла по образцу, удобство использования, короткое время рабочего цикла	Дорогое оборудование
2	Искровое плазменное спекание (ИПС)	Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , AlN, Si	1300-1460	Быстрое низкотемпературное спекание, равномерное распределение тепла по образцу	
3		Si ₃ N ₄ , AlN, Al ₂ O ₃ или Si ₃ N ₄ , AlN, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O 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 ₂ O ₃ (золь), или AlN + Si ₃ N ₄ + + Al ₂ O ₃ (золь)	1100-1200	Снижение температуры и увеличение интенсивности процесса	Высокая стоимость сырьевых материалов
5		Каолин, сажа	1400-1420	Использование природного сырья, легкость процесса синтеза, высокий выход продукта синтеза	Длительность синтеза
6	Карботермическое восстановление и азотирование	(Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂), SiO ₂ , C	1400-1800	Получение различных типов сиалонов помимо β-сиалона	Необходимость равномерного распределения углеродной составляющей и удаления избыточного углерода, непрореагировавшего в процессе синтеза, отжигом на воздухе.
7		Si, SiO ₂ , Al, NaCl		Увеличение содержания и чистоты β-сиалона, снижение температуры реакции	При больших количествах NaCl в продукте синтеза оставались следы NaCl и непрореагировавшего Si
8	Смораспространяющийся высокотемпературный синтез	Si, Si ₃ N ₄ , Al, AlN, Al ₂ O ₃	1200-1300	Уменьшение размера частиц	Ухудшение стойкости к окислению
9	(CBC)	Каолин, уголь, углистый аргиллит	1600	Использование природного сырья, интенсификация процесса азотирования, повышает количество транспортных пор	При повышенном содержании азота образовываются сиалоны, которые плохо спекаются

Таблица 1.3 – Различные способы получения сиалона [67]

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, основан на проведение сильно высокоэкзотермичных химических реакций в форме горения атмосфере газообразного исходных порошков В реагента. СВС-это энергоэффективный и экологически чистый метод, позволяющий получать материалы с уникальными свойствам и за короткое время. В СВС такие факторы, как дисперсность и плотность исходной шихты, давление газообразного реагента и диаметр образца, играют важную роль на протекание реакции и физико-химические свойства конечного продукта [68, 69].

Известно, что такой фактор, как глубина протекания реакции реагентов является одним из положительных качеств СВ – синтеза. Она позволяет увеличивать эффективность процесса вследствие замены электрической энергии на химическую, чтобы прогореть исходный образец.

Негативным фактором CB – синтеза является система нагрева, которая не позволяет достигать необходимые температуры. Также одним из основных недостатков данного способа, является применение строго пропорционального состава исходных компонентов.

При анализе литературы было установлено, что в качестве исходных компонентов при CB – синтезе используют измельченные порошки алюмосиликатов и азотосодержащий компонент. Также известно, что при CB – синтезе необходимо иметь загерметизированную систему.

Для получения сиалоновых фаз однородного состава, используют температуру порядка 2500 С⁰ при давлении до 50 МПа.

Так, в работе [70], компоненты, для CB – синтеза, состояли из: ферросиликоалюминия (ФСА) и маршалита. Согласно результатам хим.анализа, ферросиликаталюминия содержит кремний – 46,5 мас. %, алюминий – 13,3 мас. % и железо – 40,2 мас. %.

Компоненты маршалита содержат в основном из оксида кремния – 92.93 %, оксида алюминия – 6.80 % и оксида железа – 0,27 %. Затем этот же материал измельчили до размера частиц менее 80 мкм и, в качестве второго этапа, полученный порошок высушили в сухом вакуумном шкафу при 150°C в течение 3 часов для

удаления воды. Азотирование проходит при 4 МПа. Схема подготовки компонентов к синтезу методом CBC описаны в рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 – Схема подготовки исходных компонентов перед использованием СВС метода

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученные образцы содержали следующие фазы.: α -Fe, β -Si₃N₄, Fe₃Si, FeSi, Fe₅Si₃ и β -SiAlON. Наличие фаз силицидов железа (Fe₃Si, FeSi, Fe₅Si₃) свидетельствует о незавершенности протекания химических реакций. Неполное протекание реакций азотирования объясняется быстротой процесса CBC. Высокая скорость волны горения приводит к недостаточному времени пребывания исходного порошка в зоне реакции. Поэтому композитные сиалонсодержащие материалы с заданной пористостью были приготовлены методом CBC с использованием предварительно структурированных образцов на основе ФСА.

Реакционное спекание

При реакционном спекании происходит уплотнение материала за счет химической реакции между твердым материалом и газообразной фазой второстепенного материала. Важный фактор способа при реакционном спекании, это усиленный обмен между фазами в твердом и газообразных состояниях. При таком массообмене происходит синтез сиалона с плотностью порядка 85%.

Методом реакционного спекания, авторы [71] синтезировали сиалон из ферросилиция и Al₂O₃.

Также данный способ имеет ряд своих недостатков. Существует необходимость подготовки исходных компонентов, доведение до необходимой дисперсности и прессовка готовых образцов.

Известны промышленные образцы керамики на основе сиалоновых фаз с прочностью на изгиб 1500 МПа при 20°С и 1235 МПа при 1200°С. [72].

Метод искрового плазменного спекания

Одним из современных методов синтеза сиалоновых фаз является способ искрового плазменного спекания (ИПС).

Согласно данной технологии, происходит мгновенное уплотнение материала, минуя прессовые установки.

В сравнении с СВ синтезом и реакционным спеканием, температура и скорость нагрева у ИПС гораздо значительнее. Данный фактор показывает на незначительный рост зерен и возможность полного формирования [73, 74].

Основными возможностями способа ИПС является возможность воздействовать на образец в локальном месте и иметь быстрый неравномерный нагрев.

На рисунке 1.12 представлена схематическая установка при использовании искрового плазменного спекания [75].



Рисунок 1.11- Схематическое представление установки ИПС [75].

Установка состоит из токопроводящей части, в которую входят электроды, пуансоны и матрица пресс-формы, а также состоит из электрического изолированного корпуса вакуумной камеры. В процессе искрового плазменного спекания импульсный ток подается на верхний и нижний водоохлаждаемые электроды. Длительность импульса составляет 3.3 мс, скважность 2.2; за каждым пакетом из 12 импульсов следует 2 периода отключения тока. Амплитуда импульса меняется в процессе спекания, тем самым изменяя эффективное значение плотности тока.

Данный метод способствует получению х и α-сиалонов [76,77]. Для их получения применяют порошки оксинтридов кремния и алюминия. Компоненты заблаговременно подвергаются плотной прессовки в 50 МПа и нагревают порядка 600 °C. Далее через образец пускается импульсный постоянный ток, вызывающий локальный непрерывный разряд на поверхности частиц.

Карботермический процесс

В работе авторов [78, 79], при карботермическом процессе получения сиалона проводят термообработку смеси алюмосиликатов с углеродом в среде азота. При таком использовании метода с температурой воздействия 1400–1800°С, получают сиалона с различным дисперсным составом. Порошки применяются из группы оксинитридных компонентов кремния и алюминия, а именно AlN, Al₂O₃ и Si₃N₄ [80 ,81].

В работе [82] представлены данные синтеза чистой политипной фазы 15Rсиалона при помощи карботермического восстановления-нитрирования из компонентов оксида алюминия с диоксидом кремния. Установлено, что в температурной области 1400 – 1600 °C происходят основные фазообразующие реакции. На рисунке 1.12 *а* приведены зависимости содержания образующихся фаз в разных температурных областях. Видно, что происходит образование двух основных азотсодержащих промежуточных фаз в результате парофазной реакции алюмосиликатной фазы, муллита. Взаимодействие SiO₂ с Al₂O₃ с приводит к образованию муллита) при температуре 1350 °C и сохраняется постоянной до 1450 °C, после которой происходит уменьшение этой фазы. На схеме представлено образование муллита:



Рисунок 1.12 – Образование различных промежуточных фаз в процессе карботермического восстановления-нитрирования из компонентов Al₂O₃ и SiO₂

(a) и схемы последовательностей реакций (b) [82].

Известно, что при карботермическом азотировании, синтез сиалона проходит при 1200° С в атмосфере азота [83].

Согласно результатам РФА, при карботермическом процессе помимо сиалона происходит образование дополнительных соединений: SiC, AlN.

Металлотермический метод

При металлотермическом способе происходит восстановлении металлов более активными металлами. Используя данный метод также необходимо провести тщательную подготовку исходных комопнентов, и провести синтез в атомсфере азота. Таким образом при при 1450 °C в течение 4-12 часов образуется фаза O' и Х-сиалон [84].

1.3. Термодинамические параметры сиалонов

Изучение термодинамических свойств сиалона играет важную роль в понимании скорости синтетических реакций этого вещества. Прогнозирование равновесного состава сиалонсодержащего продукта выполняется методом термодинамического моделирования. Экспериментально определенные термодинамические свойства сиалонов редко встречаются в литературе.

В работе [85] по термогравиметрическим данным установлено, что образование сиалонов происходит в несколько стадий: дегидратация исходной

28

смеси, горение с выделением продуктов разложения органических соединений в атмосфере азота, образование кристаллической фазы или нуклеация.

Образование β–SiAlON из углерода и каолинита изучили в работе [86]. Авторы пришли к выводу что, таким путем образование β–SiAlON занимает порядка восьми часов. Установлено, что при температуре 1400°С и 4 ч. протекании реакции происходит в три стадии.

Во-первых, происходит термическое разложение каолинита до муллита и свободного кремнезема с последующим восстановлением свободного кремнезема до карбида кремния. Далее происходит реакция углерода, карбида кремния и муллита с газообразным азотом и получением сиалона. Первые две ступени не зависят от атмосферы, но наличие избыток азота на третьем этапе имеет решающее значение для обеспечения полного азотирования; в противном случае β sialon не образуется.

Этапы синтеза сиалона показаны в работе [88]. По мнению авторов, важными этапами образованием SiAION при 1400°C в атмосфере N_2 являются: разложение каолина на муллит и кремнезем, образование SiC в результате реакции кремнезема и углерода, одновременное восстановление и азотирование муллита по реакции с карбидом кремния и углеродом. Было установлено, что углерод оказывает влияние на глинисто-углеродную смесь, что приводит к образованию кристаллических фаз, содержащих β , X, 15R сиалонов, а также дополнительные соединения Si₃N₄ и AlN.

В работе [88] установили, что содержание углерода в системе и характер смешивания оказывают эффективную роль в контроле кристаллической фазы продукта реакции. Более высокое значение углерода в исходных материалах приводят к образованию AlN, β-SiAION и AlON, где низкое содержание углерода приводит к образование муллита.

Авторами [89, 90] были представлены показатели свободной энергии Гиббса для образования β-SiAlON с 1 ≤ z ≤ 4 с использованием квазипараболического и квазипараболоидного методов, представленных в таблице 1.4.

Номер	Реакции образования β-SiAlON	$\Delta_r G / (J \cdot mol^{-1})$
реакции		
1	$5Si(1) + Al(1) + 7/2N_2(g) + 1/2O_2(g) = Si_5AlON_7(s)$	-2225800+878T [91]
2	$4Si(1) + 2Al(1) + 3N_2(g) + O_2(g) = Si_4Al_2O_2N_6(s)$	-2598100+868T [91]
3	$2Si(l) + 4Al(l) + 2N_2(g) + 2O_2(g) = Si_2Al_4O_4N_4(s)$	-3325200+859T [89]
4	$5/3Si_3N_4(s)+1/2Al_2O_3(s)+1/6N_2(g)=Si_5AlON_7(s)+1/4O_2(g)$	73150-73T
5	$4/3Si_3N_4(s) + Al_2O_3(s) + 1/3N_2(g) = Si_4Al_2O_2N_6(s) + 1/2O_2(g)$	250800-225T
6	$Si_3N_4(s) + 3/2Al_2O_3(s) + 1/2N_2(g) = Si_3Al_3O_3N_5(s) + 3/4O_2(g)$	431150-371T
7	$2/3Si_3N_4(s)+2Al_2O_3(s)+2/3N_2(g)=Si_2Al_4O_4N_4(s)+O_2(g)$	623600-561T
8	$5Si(l)+1/2Al_2O_3(s)+7/2N_2(g)=Si_5AlON_7(s)+1/4O_2(g)$	-1384350+602T
9	$3Si(1)+3/2Al_2O_3(s)+5/2N_2(g)=Si_3Al_3O_3N_5(s)+3/4O_2(g)$	-443350+34T
10	$2Si(1)+2Al_2O_3(s)+2N_2(g)=Si_2Al_4O_4N_4(s)+O_2(g)$	40600-246T

Таблица 1.4 – Термодинамическая оценка образования β-SiAlON в

различных	условиях
-----------	----------

В таблице 1.4 представлены существующие термодинамические параметры. Известно, что изменение энергии внутренней системы соединения Si_{6-x}A1_xO_xN_{8-x} рассчитывали, как разность между стандартной энергией Гиббса твердого раствора, рассчитанной в соответствии с правилом (1), и стандартной энергией Гиббса:

$$\mathbf{F} = \sum \mathbf{f}(\mathbf{w}_i) \cdot \mathbf{n}_i \tag{1}$$

где F-термодинамическая функция фазы (стандартная энтальпия образования, энтропия и изобарная теплоемкость), f-парциальная термодинамическая функция (численное значение функции, приходящееся на одну химическую связь), w_i-химическая связь i-того типа, n_i-количество связей i-того типа.

Таблица 1.5 – Термодинамические свойства сиалонов Si_{6-x}A1_xO_xN_{8-x}

Структура сиалона	$-\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\rm o}(298{\rm K})$	S°(298K)	C ^o p
	кДж/моль	Дж/(моль·кг)	Дж/(моль·К)
Si ₆ AlON ₈	1575.6	132.1	187.2
Si ₅ AlON ₇	1965.6	137.4	197.2
$Si_4Al_2O_2N_6$	2355.6	142.7	207.3
Si _{3.53} Al _{2.47} O _{2.47} N _{5.53}	2538.9	145.2	212
$Si_{3.17}Al_{2.83}O_{2.83}N_{5.17}$	2679.3	147.1	215.7
Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	2746.6	148	217.4
Si ₂ Al ₄ O ₄ N ₄	3135.6	153.3	227.5
Si _{1.8} Al _{4.2} O _{4.2} N _{4.8}	3213.6	154.3	229.5

различного состава в стандартных условиях

Авторы в работе [92], установили, что значение теплоемкости сиалонов лежит в диапазоне от 170 до 200 Дж/ моль·К. В данной работе также был произведен расчёт

термодинамических функций для O', X, β, H и R –SiAlON представленных в таблице 1.6.

Сиалон	$-\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\rm o}(298{\rm K})$	S°(298K)
	кДж/моль	Дж/(моль·кг)
Ó	5073	266
Х	6722	266.6
8H	1868	102
15R	2187	122.1
12H	2506	142.3
21R	2825	162.5
27R	3463	202.8

Таблица 1.6 – Термодинамические функции Ó -, Х-, Н- и R- сиалонов

Образование кристаллических фаз в системе Si-Al-O-N-C происходит в несколько стадий. При температуре 800 °C образуются O'-сиалоны, которые стабильны вплоть до до 1300 °C. Начиная с этой температуры происходит образование следующий фазы сиалон, X–SiAlON, которая присутствует в системе Si-Al-O-N-C до 1700 °C. Наиболее стабильными являются две фазы сиалона: β и R – SiAlON, которые начинают существовать от температуры в 1500 °C. Температурный диапазон существования β –SiAlON, зависит от соотношения кремния к алюминию. Если значения атомов кремния = 1, то максимально стабильна фаза существует до 1500 °C. При значении атомов кремния =2, то фаза стабильна до 1700 °C. С преобладанием атомов алюминия в шихте \geq 4, то фаза существует до 2300 °C.

N⁰	Химическая реакция	$\Delta \mathrm{G}^{ heta}$ Дж	1623 K	1723 K
1	$C(s) + 1/2O_2(r) \rightarrow CO(r)$	-112,138-85.77T	-251.343	-251.343
2	$Si(s) + O_2(r) \rightarrow SiO_2(s)$	-899,437 +	-623.786	-606.803
		169.84T		
3	$Si(s) + C(s) \rightarrow SiC(s)$	-73,043 + 7.65T	-60.627	-59.862
4	$2Al(l) + 3/2O_2(r) \rightarrow Al_2O_3(s)$	-1,682,900 +	_	_
		323.24T	1158.281	1125.957
5	$4Al(l) + 3C(s) \rightarrow Al_4C_3(s)$	-265,000 + 95.06T	-110.718	-101.212
6	$Al(l) + 1/2N_2(r) \rightarrow AlN(s)$	-328,946 +	-138.974	-127.269
		117.05T		
7	$3\mathrm{Si}(\mathrm{s}) + 2\mathrm{N}_2(\mathrm{r}) \rightarrow \mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4(\mathrm{s})$	-745,271 +	-208.512	-175.440
		330.72T		
8	$3\operatorname{SiC}(s) + 2\operatorname{N}_2(\Gamma) \rightarrow \operatorname{Si}_3\operatorname{N}_4(s) + 3\operatorname{C}(s)$	-525,092 +	-33.858	-3.592
		302.67T		

Таблица 1.7 – Стандарты свободных энергий Гиббса реакций в системе Al-Si-O-N-C

N⁰	Химическая реакция	$\Delta G^{ heta}$ Дж	1623 K	1723 K
9	$Al_4C_3(s) + 2N_2(r) \rightarrow 4AlN(s) + 3C(s)$	-1,064,461 +	_	_
		401.272T	413.196	373.069
10	$Al_4C_3(s) + 6CO(\Gamma) \rightarrow 2Al_2O_3(s) +$	-2,480,027 +	_	_
	9C(s)	1136.302T	635.809	552.178
11	$2AlN(s) + 3CO(r) \rightarrow Al_2O_3(s) + N_2(r)$	-707,683 +	_	-64.578
	+ 3C(s)	373.247T	101.903	
12	$SiC(s) + 2CO(r) \rightarrow SiO_2(s) + 3C(s)$	-616,555 +	-43.628	-8.327
		353.005T		

Продолжение таблицы 1.7

Как видно из таблицы 1.7, металлический Al склонен реагировать при низких температурах, что доказывает его высокую активность. Металлические Al и Si являются основными реагентами на ранних стадиях реакции, а основными продуктами являются SiC, Al₂O₃, Si₃N₄ и AlN. Однако возможно также образование Al₄C₃ и SiO₂. Стоит отметить, что существенное влияние на продукты реакции оказывает давление N₂ и CO. В диапазоне температур 298–2100К стандартная энергия Гиббса для состава Si₃Al₃O₃N₅ равна $\Delta G^0 = -2967.7 + 0.863T$ [93].

Путем расчета стандартной свободной энергии реакции Гиббса было установлено, что условие $\Delta G < 0$ выполняется при температурах выше 1623 К. Кроме того, с повышением температуры наблюдалась тенденция отрицательной, и свободная энергия Гиббса становится более выраженной. Поэтому с точки зрения термодинамики образование Si₃Al₃O₃N₅ (β -сиалона) возможно при температуре выше 1623 К [94].

Авторами [95] были представлены результаты продуктов после азотирования в течение 3 ч. При 1100°C кристаллическая фаза не обнаружена, однако присутствует дифракционный пик, который составляет соединение SiO₂. Данное соединение показывает, что большая часть все еще не прореагировала и находится в аморфном состоянии, в соответствии с низкой степенью азотирования. При 1200 °С несколько дифракционных пиков, соответствующих муллиту, наблюдались на аморфном фоне. Стандартная свободная энергия Гиббса образования муллита более отрицательна, чем у (окси)нитридов при низкой температуре, поэтому твердофазная оксидов Si-Al конкурирует с реакцией азотирования. реакция Однако дифракции муллита уменьшалась при 1300 °C. интенсивность И были проиндексированы основные кристаллические фазы O'-SiAlON (Si_{1.8}Al_{0.2}O_{1.2}N_{1.8}),

так и X–SiAlON (Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈). Это свидетельствует о том, что реакции азотирования становятся доминирующими при более высокой температуре и подавляется образование муллита. После обжига при 1350 °C аморфный горб полностью исчезает и остается единственная кристаллическая фаза β -SiAlON. Приготовленный при 1400 °C, β –SiAlON, богат кремнием, что подтверждается более низким значением z =0,8.

1.4. Схемы реакций синтеза сиалона

В работе [85] исследовали специфику синтеза β -сиалонов состава Si₃Al₃O₃N₅ путем обжига смеси из AlN, Si₃N₄ в атмосфере азота при одинаковых условиях с осаждением соответствующего SiO₂ или Al₂O₃ в нитридные частицы, полученные из алкоксидов металлов с помощью золь-гель процесса.

Кроме того, исследована возможность образования оксинитридов (βсиалонов) без участия исходных нитридов при реакционном взаимодействии высокодисперсных смешанных ксерогелей алкоксида кремния и алкоксида алюминия с молекулярным азотом. Схемы превращений в смесях SiAlON- с участием углерода при карботермическом восстановлении азотирования можно представить в виде:

$$\begin{split} &3AlN+3SiO_2(30ль)+N_2\uparrow(\Gamma)+3C \longrightarrow Si_3Al_3O_3N_5+3CO\uparrow(\Gamma) \\ &2Si_3N_4+3Al_2O_3(30ль)+N_2\uparrow(\Gamma)+3C \longrightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5+3CO\uparrow(\Gamma) \\ &AlN+Si_3N_4+Al_2O_3(30ль) \longrightarrow Si_3Al_3O_3N_5 \end{split}$$

 $6SiO_2+3Al_2O_3$ (смешанный золь) $+5N_2\uparrow(\Gamma)+15C \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5+15CO\uparrow(\Gamma)$

Согласно работе авторов [96] реакции синтеза сиалона можно записать в следующем виде:

$$\begin{array}{l} (6\text{-}1.5z)~\text{Si} + z\text{Al} + 0.5z\text{SiO}_2 + (4\text{-}0.5z)~\text{N}_2 \rightarrow \beta - \text{Si}_{6\text{-}z}~\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8\text{-}z} \\ (6\text{-}z)~\text{Si} + 0.33z\text{Al} + 0.33z\text{Al}_2\text{O}_3 + (4\text{-}0.5z)~\text{N}_2 \rightarrow \beta - \text{Si}_{6\text{-}z}~\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8\text{-}z} \\ (12\text{-}4.5x)~\text{Si} + 4.5x\text{Al} + 0.5x\text{Y}_2\text{O}_3 + (8\text{-}0.75x)~\text{N}_2 \rightarrow \alpha - \text{Y}_x\text{Si}_{12\text{-}4.5x}~\text{Al}_{4.5x}\text{O}_{1.5x}~\text{N}_{16\text{-}1.5x} \\ \text{SiO}_2 + (\text{m}\text{-}1)~\text{Al} + 0.5(\text{m}\text{-}1)~\text{N}_2 \rightarrow (\text{Si};\text{Al})_{\text{m}}(\text{O};\text{N})_{\text{m}+1} \\ 0.66\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} + (\text{m}\text{-}2.33)~\text{Al} + 0.5(\text{m}\text{-}1)~\text{N}_2 \rightarrow (\text{Si};\text{Al})_{\text{m}}(\text{O};\text{N})_{\text{m}+1} \\ (1.5\text{-}1.5x)~\text{Si} + x\text{Al} + (0.5\text{+}0.5x)~\text{SiO}_2 + (1\text{-}0.5x)~\text{N}_2 \rightarrow \text{o} - \text{Si}_{2\text{-}x}~\text{Al}_x\text{N}_{2\text{-}x}~\text{O}_{1\text{+}x} \end{array}$$

В работе [97] представлена карботермическая обработка смеси алюмосиликатов с углеродом в среде азота. В результате образуются политипы сиалонов, при 1400 – 1800 °С по реакции:

 $4 (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 16SiO_2 + 54C + 15N_2 \rightarrow 6Si_3Al_3O_3N_5 + 3Al_2O_3 + SiO_4 + 54CO_3 + 54CO_3$

При использовании температуры синтеза 1400 °C, и времени 22 часа в результате термообработки алюмосиликатов образуется β–SiAlON и AlN по схеме:

$$2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + (4(14-3x)/6-x) \cdot NH_3 \rightarrow$$

8(3-x) AlN + (4/6-x) Si_{6-x} Al_xO_xN _{8-x} + (6-(14-3x)/6-x) H₂O

В работе [98], проводили карботермическое азотирование алюмосиликатов в среде азота при 1400-1800°С. Согласно результатам автора [99], химическая реакция получения β–SiAlON из каолинита записывается по схеме:

 $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + 15C + 5N_2 \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 15CO\uparrow + 6H_2O$

Сиалонсодержащий материал из компонента SiC при T≈ 1700°C, и дополнительно введённой добавки из Al₂O₃ получается в соответствии с реакцией:

$$3Al_2O_3+6SiC+5N2\rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5+6CO\uparrow$$

В процессе горения, кроме восстановления SiO₂, азотирования алюминия и восстановленного кремния, возможно также образование оксинитридов, в том числе и сиалонов, по следующим реакциям [100]:

$$\begin{split} Al_2O_3 + Si_3N_4 + AlN &\rightarrow Si_3Al_3O_3N_5\\ SiO_2 + Si_3N_4(AlN) + Al_2O_3 &\rightarrow Si_3Al_6O_{12}N_2. \end{split}$$

Как было описано в работе [95] термодинамическое образование O[/], X и β-SiAlON описывается по следующим реакциям:

$$\begin{split} & 3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \uparrow \\ & Al_2O_3 + 2NH_3(\Gamma) \rightarrow 2AlN + 3H_2O(\Gamma) \\ & 2SiO_2 + 2NH_3(\Gamma) \rightarrow Si_2N_2O + 3H_2O(\Gamma) \\ & 9Al_2O_3 + 12SiO_2 + 8NH_3(\Gamma) \rightarrow Si_{12}Al_{18}O_{39}N_8 + 12H_2O(\Gamma) \\ & 0.1Al_2O_3 + 1.8SiO_2 + 1.8NH_3(\Gamma) \rightarrow Si_{1.8}Al_{0.2}O_{1.2}N_{1.8} + 2.7H_2O(\Gamma) \\ & Al_2O_3 + 10SiO_2 + 14NH_3(\Gamma) \rightarrow 2Si_5AlON_7 + 21H_2O(\Gamma) \\ & Si_{12}Al_{18}O_{39}N_8 + 78SiO_2 + 118NH_3(\Gamma) \rightarrow 18Si_5AlON_7 + 177H_2O(\Gamma) \\ & 2.5Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} + SiO_2 + 3NH_3(\Gamma) \rightarrow Si_5AlON_7 + 4.5H_2O(\Gamma) \end{split}$$

Авторы [101] применили в качестве исходных материалов компоненты Si₃N₄, SiO₂, AlN, Al (OH)₃ и Ca (OH)₂, при 800 С в течение 3,5 часов. Смеси для помола готовили порционно по следующей стехиометрии:

0.66 Si₃N₄+0.3γ-Al₂O₃+0.33AlN \rightarrow Si₃AlON₃ (β-SiAlON,z=2) 0.45SiO₂+0.45 Si₃N₄+0.3γ-Al₂O₃ \rightarrow Si_{1.8}+Al_{0.2}O_{1.2}N_{1.8}(O'-SiAlON,x=2) Si₃N₄+9γ-Al₂O₃+6SiO₂ \rightarrow Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈(X-SiAlON) 0.75CaO+3.25 Si₃N₄+2.25AlN \rightarrow (Ca α-sialon)

В работе [102] материалы на основе реакций, гомогенизировали путем измельчения агатовых шаров в среде этанола. После этого они были высушены и спрессованы (100 МПа) в тестовый прямоугольный параллелепипед размером 47 мм × 6 мм × 6 мм. Образцы нагревали в течение 6 часов при 1800 К.

$$\begin{split} &4SiO_2 + Al_2O_3 + 4Al + 5C + 3.67N_2 \rightarrow 1.67Si_{2.4}Al_{3.6}O_{3.6}N_{4.4} \left(\beta \text{-SiAlON}\right) + 5CO\\ &4SiO_2 + Al_2O_3 + 4Si + 4C + 4\ N_2 \rightarrow 5Si_{1.6}Al_{0.4}O_{1.4}N_{1.6} \left(\acute{O}\text{-SiAlON}\right) + 4CO\\ &4SiO_2 + Al_2O_3 + 14Al + 3C + 8N_2 \rightarrow 4SiAl_4O_2N_4 (15R \text{-AlN-политипия}) + 3CO\\ &4SiO_2 + Al_2O_3 + 18Al + 3C + 10N_2 \rightarrow 4SiAl_5O_2N_5 (12H \text{-AlN политипия}) + 3CO\\ &4.2SiO_2 + 0.9Al_2O_3 + 9.3C + 3.1N_2 \rightarrow Si_{4.2}Al_{1.8}O_{1.8}N_{6.2} \left(\beta \text{-SiAlON}\right) + 9.3CO \end{split}$$

1.5. Области применения сиалона

Сиалонсодержащие материалы имеют широкий спектр практических свойств. Они обладают комплексом показателей по термостойкости, теплопроводности и прочности. По аналогии с прототипом фазы β–SiAlON, нитридом кремния, материал получаемый из сиалона, имеет также высокие показатели термомеханических свойств.

Согласно результатам автора [103], использование сиалонсодержащего материала в качестве конструкционных материалов возможно до 1300 °C в окислительной атмосфере и до 1800 °C в неокислительной.

Авторы работы [104] разработали технологию производства сиалонсодержащих огнеупоров из карбида кремния для футеровки шахт доменных печей. При анализе результатов исследования установлено, что карбидокремниевые огнеупоры, содержащие сиалон, обладают высокой стойкостью к шлаку и рекомендуются для футеровки днищ шахт, тиглей и заплечиков доменных печей.

При испытании этих материалов в расплавленном чугуне наблюдался незначительный износ.: 0,006—0,02 г(см²·ч). Потеря массы на уровень ниже, чем у материалов из компонентов SiC и Si₃N₄, которые теряют 0,9% массы за 45 минут при температуре 1500°C.

Физические свойства огнеупора можно улучшить, добавив в исходную смесь сиалоновый порошок. Однако анализ результатов коррозионной стойкости показывает, что введение сиалонов не подходит для стальных огнеупоров в исследуемых материалах. Поэтому преимущества, получаемые от использования огнеупоров с добавлением сиалона, должны оцениваться с точки зрения экономической эффективности в каждом конкретном случае. [105].

Композиты α и β–SiAlON с высокими механическими свойствами показали более высокую эрозионную стойкость по сравнению с другими керамическими материалами при обработке частицами SiC и Al₂O₃. Микротвердость и вязкость разрушения композитов были соответственно следующими: 23 ГПа и 7,5 МПа· м^{0.5} [106]. В таблице 1.8 представлены материала используемые из сиалоновой структуры.

Таблица 1.8 – Материалы используемые из сиалоновой структуры с физико-

Материал	Характеристики	Метод	Фаза	Температура
Сиалонсодержащий	износ: 0,006—0,02 г/(см ² ·ч).	-	-	1700 °C
карбидокремниевый				
огнеупор				
Огнеупорные изделия	Прочности при изгибе 660 МПа	Метод	β-сиалон	-
	Вязкость разрушения 5,7 МПа· м ²	шликерного		
		литья		
Композиционные	Микротвердость 23Гпа	-	α и β-сиалоны	-
материалы	вязкость разрушения			
	7,5МПа м ²			
Керамика на основе	Прочность при изгибе	Горячее	β-сиалон	
β-сиалона	810-970Мпа при 20°С	прессование		
Прозрачная керамика	3-5 мкм толщине образца 0,6 мм	Горячее	$Si_6Al_6O_8N_8$	1500-1850
	светопропускание -50 %.	прессованием		°C;
				1-1000 МПа;
Узлы газотурбинных	Стойкость к окислению	-	β-сиалон	-
двигателей	при 1400 °С.			
	плотность 3,23 г/см ³			
	трешиностойкость 5,8 МПа • м ²			

химическими показателями

В зависимости от применяемых добавок, сиалонсодержащие материалы используются не только в качестве высокотемпературной конструкционной керамики, но и в качестве люминофоров. Также материалу на основе сиалона нашли
применения в качестве фильтрующих элементах для очищения вод в нефтяной и химической промышленности [107, 108].

Используя порошки α–Si₃N₄ в растворе изопропилата алюминия, был получен керамический материал на основе β-SiAlON, который имеет показатели прочности при изгибе равной 810–970 МПа при комнатной температуре, применяя метод горячего прессования. [109].

В работе [110], применили β-SiAlON для изготовления узлов ДВС, газовых турбин и режущих инструментах. Согласно данным автора [110], характеристики β-SiAlON были установлены: плотностью 3,23 г/см³, прочностью при изгибе 900 МПа при 20 °C и 600 МПа при 1200 °C и трешиностойкостью 5,8 МПа · м².

Также β-SiAlON применяли для производства деталей тепловых двигателей с добавлением РЗ материала, иттрия. Полученный состав Y₃Al_{5z}Si_zO_{12z}N₄, где z = 4, с температурой образования стеклофазы 1650 °C [111].

1.6. Методы получения высокотемпературных соединений и материалов с использованием энергии плазмы

Стадия формирования требуемых результатов определяется поиском новых идей и решений для построения новых процессов в будущем. Существующие методы высокотемпературного синтеза позволяют получать фазы сиалонового материала, но с определенными функциями работы технологического оборудования и предварительно-обоснованной технологией подготовки компонентов.

Технологические аспекты такие как: время синтеза, энергопотребление, температурный диапазон играют ключевую роль в любом высокотемпературном процессе. Развитие современной аппаратуры привело к созданию различных эффективных методов по использованию высококонцентрированных энергетических пучков (электронные и ионные пучки, лазерное излучение, плазменные потоки) с целью модификации поверхности и синтезу новых материалов с комплексом уникальных физико-механических и химических свойств.

Актуальная задача применения высококонцентрированных потоков термической плазмы для синтеза тугоплавких керамических материалов в современной литературе набирает свои обороты, подвинув классические высокотемпературный синтезы в следствии их моральной устарелости и несовершенности технологического процесса.

Использование низкотемпературной плазмы позволяет применять высокие температуры, которые не могут быть достигнуты другими методами в химической технологии. [112].

Основное преимущество плазмохимического метода заключается в том, что отсутствуют температурные ограничения. Температура плазменных теплоносителей достигает ~ 10⁴ K, а значения энтальпии составляют 1–2·10² ккал/моль [113]).

Высокопроизводительность плазменного реактора достигается за счет скоротечности протекания химический реакций.

Использование концентрированных потоков низкотемпературной плазмы позволяет увеличить скорость химических реакций. Установлено, что время контакта составляет $10^{-3} - 10^{-5}$ с. Это приводит к значительной миниатюризации технологии. Управление потоком низкотемпературной плазмы осуществляется режимом работы плазмотрона. В связи с этим снижается требования к материалам генераторов низкотемпературной плазмы и плазмохимических реакторов [114].

Однако ионизация газа в плазматроне требует значительных энергетических затрат. Источником энергии служит тепловая энергия высокотемпературных химических реакций (горения), электрическая энергия, реализуемая в различных формах разряда, энергия электромагнитного излучения, кинетическая энергия ускоренных потоков частиц (электронов, ионов и т.д.).

Известно, что плазматроны создают два вида концентрированных потоков плазмы: изотермическая (равновесная) плазма и термическая (неравновесная) плазма.

<u>Изотермическая плазма</u> содержит большое число активных частиц (ионов, атомов, радикалов) и относится к классу высокоэнтальпийных энергосистем.

Использование данного вида плазмы осуществляют для пиролиза и увеличение глубины протекания реакции других высокотемпературных материалов.

<u>Термическая плазма</u> создается в плазматроне при атмосферном и более высоких давлениях. В этих условиях соударения ионов, электронов и атомов происходит с высокой частотой, в результате которой энергетический обмен происходит интенсивно с высокой скоростью. Данный тип плазмы подходит для модифицирования поверхности материалов, а также для расплавления поверхности высокотемпературных металлов.

Генерация плазмы, осуществляется с помощью высокочастотного (ВЧ), сверхвысокочастотного (СВЧ) оборудования, которое называются плазматронами. Разрабатываемые плазмотроны и плазмохимические реакторы должны быть долговечными, стабильными и настраиваемыми. Плазмотроны — это генераторы низкотемпературной плазмы высокой плотности, которые, благодаря своим уникальным характеристикам и возможностям, находят применение в различных областях человеческой деятельности и в промышленности.

Известно, что показатели температуры и энтальпии потока низкотемпературной плазмы не находит сравнение с другими источника нагрева.

Такие характеристики как энергоемкость, реакционная способность присуще Использовании плазы нашло плазменному потоку. свое применение в технологических областях, где требуется сварка, резка и термическое напыление. Также немаловажный аспект развития плазменных технологий нашло свое космической применение В отраслях техники, высокотемпературных энергетических и двигательных установках и высокоскоростной аэродинамики. Плазменные системы используются в медицинской технике и на предприятиях по переработке экологически опасных отходов. [115]. На рисунке 1.13 представлена взаимосвязь физических процессов, происходящих при взаимодействии плазменной струи с материалами.



Рисунок 1.13 – Взаимосвязь физических процессов, происходящих при взаимодействии плазменной струи с материалами.

Установлено [116], что плазматрон способен создавать высокую среднемассовую температуру плазменной струи, которая может достигать значений порядка 4000 – 6000 К для двухатомных и многоатомных газов. В случае использования одноатомных газов температура плазменной струи может быть достигнута значений 1000 – 20000 К. КПД при использовании плазматронов меняется в очень широких пределах 50 – 95 %. Такой разброс значений КПД обусловлен конструкцией плазменных генераторов и применяемых параметров, использованием плазмообразующего газа. Согласно проведенному поиску источников теплового нагрева, которые используются для синтеза силикатных материалов, были получены данные о процессах плавления.

Таблица 1.9 – Параметры процессов получения высокотемпературных

кремнии	сипикатных	материалов
Kpeminin	VIIJIIIKUIIIDIA	marephanob

Устройства нагрева	Теплоноситель	Используемая
		температура °С
Ванные и горшковые печи	Газ и жидкое топливо	1400-1700
Вагранки	Твердое топливо	1600-1700
Дуговые печи	Электрический ток	1800-2000
Индукционные печи	Электромагнитное высокочастотное поле	2000-2100
Низкотемпературная	Ионизированный газ	3000-5000
плазма		

Таким образом применяя в качестве теплового источника, энергию концентрированных потоков низкотемпературной плазмы, возможен синтез сиалоновых фаз за счет воздействия на подготовленные образца температурой в диапазоне 3000–5000 °C. За счет перераспределения теплового потока возможно получение разной по морфологии структуры и кристаллическому строению фаз SiAlON.

Известно, что процессы воздействия плазменного потока на обрабатываемое вещество делятся на два типа: гомогенные и гетерогенные. Для воспроизведения плазменного процесса необходим неотъемлемый компонент –газ. Вследствие этого возможен всего один тип процесса, когда сырье и образцы, вступающие в реакцию, находятся только в газовой фазе. Таким образом применяются только гомогенные процессы воздействия плазмы на образец.

В гетерогенных процессах либо исходное сырье, либо продукт взаимодействия, находится в конденсированной фазе, жидкой или твердой. Немаловажным является условие чтобы основная энергия, которая вводится в плазму, должна быть пропорциональна удельной энтальпии плазмообразующего газа. Поэтому чем выше удельная энтальпия, тем меньше требуется газа.

1.7. Теплопроводный материал модифицированный сиалоном

Сегодня разработки в области освещения и микроэлектроники стремительно развиваются. Возникает необходимость в увеличении мощности работы электроприборов и снижения их габаритных размеров. Однако данное заключение приводит к необходимости использования современных разработок в области обеспечения более качественного охлаждения микроэлектронных компонентов.

Управление тепловыми режимами является ключевым аспектом в разработке новейших систем микроэлектроники и способствует прогрессу в сфере производства современных компьютеров и радиоэлектронных систем [117].

Увеличение энергопотребления микросхем (МК) приводит к повышению температуры кристаллов МК. Это связано с большой температурной зависимостью важнейших характеристик МС (скорость, помехоустойчивость, надежность и т.д.), что сильно ограничивает возможность разработчиков МС и электронных модулей (ЭМ) реализовать характеристики МС и ЭМ, указанные в ТЗ [118].

В дискретных полупроводниковых приборах тепловой поток обычно идет в одном направлении-от кристалла через корпус и теплоотвод к окружающей среде. Для ИМС (интегральная микросхема) распределение тепловых потоков более сложное. Часть потока распространяется через корпус в окружающую среду, часть - от внешних контактов к печатной плате и затем в окружающую среду [119].

Одним из основных аспектов является вопрос отвода тепла от печатных плат быстро распространяющихся электронных устройств.

Теплоотвод вставляется в отверстие печатной платы под корпусом микросхемы и плотно прижимает микросхему к ней через тонкий слой термопасты [120].

Теплопроводящие пасты также востребованы для специальных высокотемпературных применений.

Термопасты представляют собой соединения связующего (обычно кремнийорганического) и наполнителя (теплопроводящего материала) [121].

Согласно литературному поиску, было установлено, что существует всего два типа термопаст: жидкометаллические и термопасты на кремнийорганической/органической основе.

Последние также можно разделить на несколько групп:

• термопасты с металлическим наполнителем (серебро, алюминий, медь, золото);

• термопасты с керамическим наполнителем (оксид цинка, оксид магния, оксид алюминия, нитрид бора, нитрид алюминия);

• термопасты с углеродным наполнителем (нанотрубки, графен, графит, синтетический алмаз).

Анализируя коэффициенты теплопроводности жидкометаллических термопаст, можно сделать вывод, что данный тип пасты показывает наименьшие установленные температуры систем. В основе таких паст находятся сплавы галлия и индия.

Основные металлы, используемые в термопасте-алюминий и серебро. Для достижения наилучших характеристик в термопастах с металлическим наполнителем часто используются тонкоизмельченные металлические порошки.

Силиконы или силоксаны, являются наиболее часто используемыми кремнийорганическими связующими. Поэтому в качестве наполнителя обычно используют MgO. Изготовление термопасты происходит по принципу смешивания мелкодисперсного наполнителя и гранулируемого связующего. Одним из распространенных способов получения пасты, является использование Na₂SiO₃ в качестве связующего и BN в качестве наполнителя.

В работе [122-124], авторы использовали наполнитель из алмазов, графита и углеродных нанотрубок.

Инертные углеродные нанотрубки естественным образом защищают магнитные нанокластеры от окисления и других внешних воздействий и помогают сохранить уникальную структуру нанокластеров, закрепляя их во время термообработки [125].

Углеродные нанотрубки, замещенные с различными металлами, перспективны в качестве магнитных компонентов при создании композитных

материалов для изделий беспроводной техники (например, антенн, трансформаторов, фильтров, резонансных контуров) [126].

Натрий фтор (NaF) используется как в медицине, так и в термолюминесцентной области [127, 128].

Согласно проведенному анализу, установлено, то исследования по получению термопаст с модифицированными добавками в качестве теплопроводного материала является актуальной задачей.

В работе было исследовано влияние сиалонсодержащего порошка, в качестве модифицирующего материала при изготовлении термопасты, для нанесения ее на платы электронных устройств. В качестве основанного наполнителя использовали оксида магния (MgO). Связующим был компонент жидкого стекла (Na₂SiO₃). Также провели модернизацию связующего компонента путем ввода в него фтористого натрия (NaF) и оксида алюминия (Al₂O₃).

1.8. Выводы по главе

В системе Si₃N₄ — AIN — Al₂O₃— SiO₂ существуют фазы, называемые сиалонами, которые содержат кремний, алюминий, кислород и азот. В зависимости от кристаллической структуры различают следующие группы сиалонов: α-, β-, O'-, X-, H- и R-сиалоны.

Анализ диаграмм состояний систем Al₂O₃–SiO₂, Al–Si–N и Si₃N₄–SiO₂–Al₂O₃ –AlN позволил выявить, что образование соединений с кристаллической структурой в разных сингониях на основе SiAlON, происходит за счет влияния кислорода. Так в системе Al–Si–N существует только одно трехкомпонентное соединение Al_{1-x}Si_xNc узкой областью гомогенности. Перевод метастабильного соединения Al_xSi₃N₄ в стабильное способствует кислород.

Известен ряд методов получения сиалонсодержащего материала, отличающихся сырьем и условиями осуществления Наиболее процесса. CBC, ИПС карботермическое распространёнными являются методы: И азотирование.

Согласно литературному поиску, было установлено, что использование различных фазовых структур SiAlON имеет широкий спектр для использования в промышленности. Материалы на основе сиалоновых фаз, обладают комплексом

практических свойств: прочностью при сжатии – 1200 МПа, твердостью по шкале Мосса 8–9. Сиалон, хорошо себя показывает в качестве теплопроводного материала с коэффициентом теплопроводности – 30 Вт/(м·К и низким коэффициентом термического расширения –10⁻⁶ K⁻¹.

Установлено, что работ и исследований по синтезу материала на основе сиалона с использованием в качестве высокотемпературного источника, концентрированного потока низкотемпературной плазмы не обнаружено.

1.9. Постановка цели исследования

Целью работы является синтез сиалона в поле низкотемпературной плазмы с использованием нитридов кремния и алюминия, и разработка технологии материалов на его основе.

Для достижения поставленной цели решался ряд задач:

- анализ особенностей использования энергии низкотемпературной плазмы для синтеза сиалонсодержащей композиции;

-термодинамический анализ компонентов участвующих в реакции синтеза сиалона;

-разработка технологических режимов по созданию сиалонсодержащих композиций на основе плазменного воздействия на смесь нитридов и оксидов кремния и алюминия;

-определение термодинамической стабильности соединений, образующих структуру сиалона на основе кристаллоэнергитической теории разработанной В.В. Зуевым;

-исследование структурно-фазовых состояний в сиалонсодержащих композициях, полученных в результате высокоэнтальпийного воздействия плазменного потока на образцы, подготовленные из смеси порошков нитридов и оксидов кремния и алюминия;

-разработка состава и технологии изготовления теплопроводного материала на основе сиалона и компонентов MgO, NaF и Al₂O₃ с углеродными нанотрубками;

-теплофизические исследования теплопроводного материала, полученного с использованием β-SiAlON и углеродных нанотрубок.

44

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1. Характеристика исходных материалов

В данном разделе описаны используемое сырье, методы исследования и технические особенности получения сиалоновых фаз в потоке термической плазмы. Основным требованием в подборе исходных компонентов, было осуществление наибольшего выхода сиалоновых фаз в синтезированных образцах.

В основной итерации выбора сырья, были выбраны:

- Пылевидный кварц Маршалит SiO2
- Алюминиевая пудра-Al
- Нитрид кремния β-Si₃N₄
- Нитрид алюминия AlN
- Оксид алюминия Al₂O₃
- Раствор мочевины (H₄N₂CO)
- Жидкое стекло Na₂SiO₃

Для получения сиалоновых фаз использовались сырьевые материалы с высоким содержанием кремния и алюминия. Критерий выбора исходных материалов основывался на экономически выгодных сырьевых материалах, а также нахождение в составе азотосодержащего компонента. Данный критерий был основополагающим при выборе технических условий. Как известно из литературного обзора, при использовании других методов синтеза, азотирование происходит при давлениях превышающих 10 МПа, что является весьма трудоемким процессом и требует необходимого оборудования. Сиалонсодержащие материалы в определенной степени сочетают в себе достоинства нитридов и оксидов и перспективны для использования в различных областях техники. Сиалоновые фазы (при сохранении нормальной валентности элементов, составляют четверную систему Si-Al-O-N) и располагаются на плоскости Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AIN, образованной бинарными соединениями в системе [129].

Исходные компоненты в виде системы β-Si₃N₄ и AlN по своим кристаллохимическим предпосылкам строятся из тетраэдров SiN₄ и AlN_{4.} Известно, что алюминий может существовать в тетраэдрическом окружении ионов

кислорода, а также что тетраэдры SiN_4 и AlN_4 близки по размеру. Это дает возможность заменить атомы кремния на алюминий, а атомы азота на кислород. Это явление отражает то, что в соединениях β –SiAlON, входящих в эту область с данными четырехкомпонентными составами, количество связей между ионами Al–N и Al–O находятся в таком же соотношении как в двухкомпонентном соединении Si₃N₄. Степень замещения находит отражение в значениях параметров элементарных ячеек [130].

2.1.2. Оксиды кремния и алюминия

Маршалит - пылевидный кварц или мучнистая масса тонкодисперсного кварца, которая имеет оттенки белого цвета с преобладанием в своем составе SiO₂. Он состоит зерен кварца, смешанных с халцедоном и опалом. Маршалит отличается высокой дисперсностью и низким содержанием окислов железа. Удельная поверхность 1130—1500 см²/г, огнеупорность 1650—1710 °C, теплопроводность - 1,67 • 10⁻³, при влажности в 21 вес. % 22-10⁵ вт/см-град, а при 344 °C - 1,07-10⁻⁴ кал/см-сек-град.

Маршалит легко поддается обогащению отмачиванием и воздушной сепарацией с выделением мономинеральных фракций и одновременным снижением содержания Fe₂O₃ до 0,02%. В редких случаях, маршалит получается искусственно — помолом кварцевого песка [131]. В работе [132] было показано, что максимальный выход сиалоновой фазы наблюдается при добавке маршалита от 10 до 20 масс.%.

Согласно анализу современной научно-технической информации, существует большой потенциал для использования композиционных материалов (КМ) на основе Al [133]. Алюминиевая пудра относится к классу композитных материалов.

Алюминиевая пудра хорошо себя зарекомендовала в строительной промышленности. Из нее производят газообразователь для изготовления ячеистого бетона [134].

Авторы [135], провели исследования, в которых определили, что концентрация активного алюминия, в существующих промышленных продуктах пудры, находится в диапазоне 90-95%. Содержание активного алюминия в гранулах на основе алюминиевой на 2-5% ниже, чем в исходной пудре.

Известно, что оксид алюминия обладает такими полезными свойствами, как высокие температура плавления, твердость и прочность, износоустойчивость, химическая стойкость. Al₂O₃ представляет собой бесцветные тугоплавкие кристаллы, T_{пл}. – 2045°C, T_{кип}. – 2980°C. Δ Hr° – -1675,7 кДж/моль. Природное сырье с содержанием Al₂O₃ примерно до 98 % или чистый корунд называют также глиноземом.

Согласно [136], жидкая фаза появляется уже при 1350°С при более высоком содержании Al₂O₃, и содержание жидкой фазы увеличивается с ростом температуры при более высоком содержании Al₂O₃. Растворы, с преобладанием оксида алюминия, используются в качестве сырья для изготовления материалов футеровок плавильных печей. Оксид алюминия имеет несколько разновидностей своей фазы, но термодинамической стабильностью обладает только α–Al₂O₃. Остальные фазы при достижении некоторой температуры переходят в α-модификацию (корунд).

Общеизвестно, что введение в состав композита оксида алюминия значительно способствует повышению твердости и износостойкости любых полимеров [137].

Спекание Al₂O₃, как и Si₃N₄ образует фазу SiAlON, которая полезна как для самого процесса спекания, так и для изготовления композитов с лучшими свойствами. Формирование фазы SiAlON в керамике Al₂O₃ дает новую композиционную керамику, названную SiAlON– Al₂O₃. Эти композиты улучшают характеристики спекания керамики Al₂O₃ и устраняют недостатки чистого Al₂O₃. Одной из фаз SiAlON с добавкой Al₂O₃ была идентифицирован – Si₄Al₂O₂N₆ [138].

2.1.3. Нитриды кремния и алюминия

Si₃N₄ является вторым по значимости после SiO₂ диэлектриком в микроэлектронике. Такие свойства как электрофизические и теплофизические в настоящее время подробно изучены в данной системе и сформированы различные способы синтеза Si₃N₄ [139]. Нитрид и карбид кремния, и материалы на их основе обладают высокой рабочей температурой до 1400–1750°C, износостойкостью, химической инертностью, повышенной (особенно нитрид кремния) прочностью и трещиностойкостью [140].

Керамические материалы на основе нитрида кремния сочетают в себе уникальные свойства. На текущий момент, во всем мире, проводятся исследования по использованию продуктов из нитрида и карбида кремния во многих отраслях промышленности. Они уже нашли широкое применение в аэрокосмической, металлургической, химической, электронной и других отраслях промышленности [141].

Авторы [142] установили, что прототип Si₃N₄ ускоряет кинетику реакции, способствуя формированию плотных композитов на основе β'−SiAlON + O'−SiAlON после высокотемпературного спекания при температуре синтеза 1400–1500 °C.

В настоящей диссертационной работе был использован β-Si₃N₄ марки T по TУ 6-09-03-312-77. Данная модификация является основной для большинства керамик Si₃N₄. β-модификация имеет центросимметричную пространственную группу: P6₃/m [143] и нецентросимметричную *P6*₃ [144].

Коэффициент теплопроводности у нитрида алюминия находится в диапазоне 160–260 Вт/(м·К). Показатель электрической проводимости, 4,5·10⁻⁶ К⁻¹ (100–5000С).

Нитрид алюминия (AlN) очень перспективный материал для производства различных керамик для энергетики и микроэлектроники. Он также является одним из компонентов при получении высокотемпературной совместно обжигаемой керамики (HTCC), низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC), а/β-сиалоновой керамики (SiAlON) [145, 146]. Известно, что Т_{плв.} AlN имеет значение 2200°C при давлении азота 0,4 МПа.

Известно, что сублимация нитрида алюминия при атмосферном давлении происходит при T=1600-1700°C, и установлено, что он виде порошка устойчив к окислению кислородом воздуха в диапазоне от 900°C [147] до 1200°C [148].

Нитрид алюминия кристаллизуется в гексагональной системе, характеризуется дигексагонально-пирамидальным видом симметрии, имеет пространственную группу *P6₃mc*, структурный тип вюрцита. Полиморфных модификаций не имеет. Истинная плотность нитрида алюминия лежит в пределах 3.12- 3.27 г/см³.

В данной работе был использован AlN в качестве одного из основных компонентов марки A100.

2.1.4. Использование карбамида (H4N2CO) и жидкого стекла (Na2SiO3)

Натриевое жидкое стекло (Na₂SiO₃) – с основным компонентом силикатом натрия, который отличается хорошей клеящей способностью в отношении различных минералов. Также подходит для использования в любом климате. Используется для укрепления цоколей, склеивания фарфора, стекла и бумаги, а также для производства бытовой химии [149].

Натриевые жидкие стекла обычно выпускают в пределах значений силикатного модуля от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до 1,6 г/см³[150].

Практическое применение жидкого стекла было найдено в следующих областях. Первое направление связано с развитием вяжущих свойств жидкого стекла, то есть его способности к самопроизвольному застыванию путем образования искусственных силикатных камней. Уникальной способностью жидкого стекла является также его высокая адгезия к подложкам различной химической природы. В таких случаях Na₂SiO₃ применяется в роли химического связующего для склеивания материалов и покрытий.

В данной работе использование жидкого стекла Na₂SiO₃ обосновывается необходимостью «склеивать» порошки исходных компонентов между собой в процессе их подготовки.

Карбамид соли (H4N2CO)

В качестве реакционной добавки и азотосодержащего компонента был введен раствор мочевины CH₄ON₂ (H₄N₂CO) черкасского завода химреактивов по ГОСТ 6691-77. Карбамид соли — реактив, который представляет собой бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок. Карбамид хорошо растворим в воде, этаноле и метаноле, гигроскопичен.

В данном случае применение карбамида соли обусловлено недостаточностью радикалов азота, фактически отвечающих за формирование конечного состава сиалона. В процессе деградации органическое соединение мочевины, являясь химически активной добавкой, ускоряет процесс азотирования, то есть интенсифицирует диффузию азота, и таким образом обеспечивает увеличение выхода сиалоновой фазы [151]. С возрастанием температуры, между

алюмосиликатными компонентами и раствором мочевины происходит экзотермическая реакция с тепловым выделением, которая ускоряет процесс фазообразования в синтезируемом материале.

Раствор мочевины используется как химически активная добавка и позволяет увеличить диффузию азота. [152].

2.2. Методы исследования

Для исследования продуктов синтеза с использованием высокоэнергетических источников нагрева применялись следующие методы исследования:

- Световая оптическая микроскопия
- Электронно-микроскопические исследования (СЭМ)
- Рентгенофазовый анализ
- ИК- спектроскопия
- Метод термического анализа ДСК и ТГА
- Методика расчета термодинамических параметров сиалона и соединений на его основе и при помощи программы «TERRA»
- Методика определения термодинамической стабильности соединений
- Методика определения коэффициента температуропроводности и теплопроводности
- Методика определения скретч-теста

2.2.1. Оптическая микроскопия

Применение световой оптической микроскопии дает возможность установить фазовый состав, особенности микроструктуры материала, размеры зерен, количественное содержание фаз, последовательность их возникновения, характер пор и трещин [153].

Комбинированный микроскоп использует две линзы. Линза, расположенная рядом с объектом, называется объективной линзой. Она собирает свет, который фокусирует реальное изображение объекта внутри микроскопа. Вторая линза или группа линз (называемая окуляром), дает наблюдателю увеличенное перевернутое виртуальное изображение объекта, затем увеличивает это изображение.

Использование комбинированной системы «объектив-окуляр» позволяет значительно увеличить изображение. Многие обычные составные микроскопы оснащены сменными объективами, что позволяет быстро регулировать увеличение. Комбинированный микроскоп также обеспечивают отличные настройки освещения, например, для фазово-контрастной микроскопии.

Оптическая микроскопия использовалась для определения макро- и микроструктуры образцов и изучения морфологических изменений, происходящих в исследуемых материалах.

Изменения в микроструктуре приповерхностных слоев, синтезированных в потоке низкотемпературной плазмы, наблюдались с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, с системой отображения объекта AXIOCAM MRC5. Инвертированный металлографический микроскоп отраженного света Carl Zeiss Axiovert 40 MAT отличается большой функциональностью и отвечает новейшим требованиям современного уровня материаловедческих исследований.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Для анализа структуры поверхности материала используется распространённый метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Она облает комплексом обширных возможностей для получения информации об исследуемом объекте. С ее помощью реализуется возможность анализировать морфологию исследуемого компонента. Такая возможность получена благодаря контакту образца с электронным пучком, который отделает рассеянные и нерассеянные электроны в исследуемом продукте. За счет изменения энергии от потерь электронов при рассеивании, происходит сбор информации в образце. Потеря энергии, характерная для рентгеновского возбуждения и выбивания вторичных электронов, позволяет определить химические свойства материала в области, через которую проходит пучок электронов [154].

Сканирующая электронная микроскопия обладает широким спектром возможностей для анализа исследуемого компонента. Такая информация как размер зерен образца, состав, находящийся в нем фазы и распределение химических элементов по образцу, и широкий диапазон увеличения интересующего объекта, дает возможность полностью изучить исследуемый материал благодаря СЭМ [155].

51

В данной работе комплексное исследовании морфологии сиалносодержащего материала проводили на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 3D с электронным и ионным пучком.

2.2.3. Рентгенофазовый анализ

Широко используемый метод для расшифровки синтезируемого материала является метод рентгенофазового анализа (РФА). Данный метод является наиболее надежным при идентификации всех равновесных фаз в исходных порошках и полученных материалах [156-157]. Физической основой рентгенофазового анализа (РФА) является дифракция рентгеновских лучей (длина волн от 10-12 до 10-5 см) при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества [158]. Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является в свою очередь выполнение уравнения Вульфа – Брегга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$
,

где d-межплоскостное расстояние, Å; θ -угол падения рентгеновского луча, град; n = 1, 2, 3 (целое число длин волн); λ - длина волны рентгеновского луча, Å (для CuK α - излучения λ = 0,0709 нм, для МоК α - излучения λ = 0,154 нм).

Суть метода заключается исследовании дифракционных картин, полученных при интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта. Основной задачей методом РФА является установление межплоскостных расстояний И определение интенсивности пиков OT кристаллических фаз исследуемого материала. Известно, что каждая фаза имеет индивидуальные параметры элементарной ячейки, которым присуще свои межплоскостные расстояния. Для определения идентифицированной фазы в объекте проводят сравнение межплоскостного расстояния и интенсивности, полученные на экспериментальной дифрактограмме со значениями, приведенными в базе данных для исследуемого вещества. На основании минимальной разницы отличия параметров элементарной ячейки, определенные при сравнении межплоскостных расстоянии и интенсивности, можно устанавливать наличие того или иного соединения в образце [159].

В текущей работе, результаты РФА были изучены при помощи рентгеновских дифрактометров тип ДРОН 3 и Shimadzu XRD 7000S. Излучения дифрактометра

ДРОН 3 - Со_{Ка}, и Си_{Ка} соответственно у Shimadzu XRD 7000S. Дифракционный комплекс состоит из трех основных элементов: рентгеновской трубки с медными или кобальтовыми анодами, быстрого матричного детектора и системы подачи газа, соединенной с камерой разряда горячего газа.

Сравнение экспериментально полученных данных с дифракционных картин, и известных литературных данных параметров интенсивности и межплоскостных расстояний исследуемого объекта определяли при помощи современного программного обеспечения Match Crystal Impact. Полученные фазы сравнивались путем сопоставления констант решетки экспериментального образца и эталонной карты. Суть программы Match Crystal Impact заключается процедуре минимизации относительных разностей между расчетными интенсивностями эталонных фаз и экспериментальной дифрактограммой в зависимости от вариации структурных параметров анализируемых фаз.

Помимо определения интенсивности эталона и эксперимента, также проводилась оценка количества совпадающих фаз.

2.2.4. Ик-спектроскопия

Суть инфракрасной спектроскопии также основана на сравнении излучений каждой длины волны λi, которая определяется интерференционными кривыми для исследуемого объекта и эталона. ИК спектры являются характеристикой для идентификации температуры плавления, показателя преломления и.т.д. Поэтому при сравнении этих двух соединений идентичность ИК-спектров показывает, что они идентичны, за некоторыми исключениями. [160].

Регистрация полученного спектра происходит за счет определения зависимости интенсивности излучения от длины волны.

ИК спектрометр Bruker Tensor 27 работает в одноканальном режиме. Для получения спектра пропускания, сначала регистрируют сравнительный спектр. После, образец помещается в кюветный отсек и записывается наложенный спектр исходного спектра сравнения и спектр пропускания образца. Спектр пропускания образца рассчитывается спектрометром и представляет собой отношение второго к первому. [161]. Идентификация веществ по ИК-спектрам осуществляется

53

сравнением полного ИК-спектра анализируемого вещества со спектрами, имеющимися в электронной библиотеке, а также со спектрами эталонов.

В данной диссертационной работе инфракрасная спектроскопия была получена на спектрометре Bruker Tensor 27. Рабочий диапазон спектрометра варьируется от 600 до 4000 см⁻¹.

2.2.5. Комплексный термический анализ ДСК и ТГА

Термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-калориметрические (ДСК) измерения выполнялись на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 С Jupiter. Для анализа термических данных использовали программное обеспечение Proteus Analysis, для расчета кинетических параметров Netzsch Thermokinetics. Результаты ДСК и ТГА были получены при нагреве полученного материала от 45 до 1400°С. Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере азота при скорости нагрева 15 °С/мин.

2.2.6. Исследование температуропроводности и теплопроводности

Полученные данные коэффициентов температуропроводности анализировали путем построения карты температуропроводности с использованием метода Паркера [162].

Продукт нагревался короткими тепловыми импульсами, генерируемыми ксеноновой импульсной лампой. (рисунок 2.1,*a*). Нагревательные импульсы генерировались с помощью ксеноновых ламп с общей мощностью 12 кДж и длительностью импульса 16 мс.

Температуру образцов регистрировали тепловизионным модулем Flir с частотой записи ИК термограмм 31 Гц. С помощью тепловизионной камеры высокого разрешения FLIR SC7700M в течение нескольких сотен миллисекунд, регистрировались изменения избыточной температуры T на задней поверхности объекта (рисунок 2.1, *в*).



Рисунок – 2.1. Фотография экспериментальной установки для определения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности, где (*a*) ксеноновая–импульсная лампа, (б) исследуемый образец, (*в*) ИК-тепловизор.

Суть метода заключается в определении с помощью специализированной компьютерной программы в каждом пикселе максимальную избыточную температуру T_m, а затем время достижения сигналом половины максимального значения $\tau_{0,5}$, после чего пиксельные значения эффективной температуропроводности а определяли по известной формуле, выражение 2:

$$a = 0,139 \cdot L^2 / \tau_{0,5}.$$
 (2)

где L — полная толщина структуры. Формат термограмм составил 320×256, частота записи — 412 Гц. Образцы были окрашены черной акриловой краской в один слой, что является основной трудностью практического применения теплового контроля (ТК) (рисунок 2.1, *б*).

Теоретические температурные профили были рассчитаны с помощью программы ThermoCalc-3D, которая моделирует трехмерный теплообмен в дефектных многослойных твердых телах. [163].

Режим нагрева осуществляется прямоугольным импульсом (время нагрева t_h = 0,1 с, мощность Q = 50 кВт·м⁻²). Изменения температуры рассчитываются с интервалом времени 0,1 с в течение 20 с. Используя данные параметры осуществляется возможность получить последовательность изображений из 200 составных ИК-термограмм.

2.3. Оборудование и подготовка образцов для синтеза

2.3.1. Схема плазматрона и температурные поля при синтезе сиалона

С учетом возрастающих требований к плазменной технике разработан экспериментальный электроплазменный стенд, основным направлением которого является получение сиалонсодержащих фаз [164].

В подготовленном образце (рисунок 2.2, зона 2) механическим путем просверливается отверстие и одевается графитовый стержень (3). Образец помещается на дно плазмохимического реактора (5) в графитовый тигель (4). Далее выстраивается зазор между катодом (1) и анодом (3) на расстояние 10-30 мм. В зависимости от длины анода. Далее предварительно через трубопровод (6) запускается система водоохлаждения и через трубопровод (7) подача азота.

Когда катодная сборка запускается и возбуждается рабочая дуга, она соединяется с поверхностью графитового стержня. В процессе нахождения образца внутри графитового тигля в высокотемпературном потоке происходит интенсивный нагрев частиц с последующим распределением химического состава.



Рисунок – 2.2. Фотография плазмохимического реактора до включения:1 – плазматрон (катод); 2 – образец; 3 – графитовый стержень (анод); 4 – графитовый тигель; 5 – реактор; 6- патрубки для водяного охлаждения реактора и 7 – патрубки для подачи азота в реактор.

Основной критерий при выборе плазматрона это учитывание необходимой мощности и вида плазмообразующего газа.

На рисунке 2.3, представлены схема электроплазменного стенда и фотография плазмохимического реактора, рисунок 2.4.



Рисунок 2.3 – Схематическое представление плазменного стенда: 1- плазматрон; 2 - плазменная струя; 3 - кювета; 4 - исходный брикет; 5 расплав; 6 - плавленый материал. h – расстояние между плазматроном и брикетом; U – разность потенциалов между плазматроном и брикетом.



Рисунок 2.4 – Фотография плазмохимического реактора с рабочей плазменной струей:1 – плазматрон (катод); 2 – реактор; 3 – трубопровод подачи азота в реактор; 4 – плазменная струя; 5 – трубопровод подачи азота в реактор в плазматрон; 6 и 7 – патрубки для водяного охлаждения реактора.

На рисунке 2.5, представлена структурно-технологическая схему установки: 1 – силовой шкаф; 2 – источник питания; 3 – плазмохимический реактор; 4 – система водоохлаждения; 5 – насос для циркуляции системы водоохлаждения; 6 – система газоснабжения; 7 – дозатор подачи шихты.



Рисунок 2.5 – Структурно технологическая схема для получения сиалонсодержащих фаз.

Силовой шкаф типа АПР 402 при P=120 кВт и U=380 В. Для недопущения перегрева реактора используется циркулирующий водоохлаждаемый контур с постоянным P=4 а.т.м. Производительность контура варьируется от 4 до 5 м³/ч.

Рабочие показатели тока и напряжения находятся в пределах: сила тока = 220–300 A и напряжение = 120–200 B.

Представленная схема стенда конструктивно проста, а высокая концентрация энергии, реализуемая генератором плазмы, позволяет обрабатывать порошковые материалы различных размеров и температур плавления.

Для первого экспериментального запуска, были установлены режимы генератора плазмы, представленные в таблице 2.1.

N⁰	Мощность	Сила тока,	Напряжение,	Удельный тепловой
	плазмотрона,	А	В	поток, Вт/м ²
	кВт			
1	24	140	170	$1,0.10^{6}$
2	38	230	165	$1,8.10^{6}$
3	58	400	145	$2,6 \cdot 10^{6}$

Таблица 2.1 – Рабочий режим и теплофизические параметры плазмотрона

Показанные в таблице режимы плазменной установки позволяют получить значения удельных тепловых потоков 1,0–2,6·10⁶ Вт/м², которых достаточных для получения сиалонсодержащих фаз.

58

Источник питания АПР–402 находится в экранированном металлическом шкафу, который обеспечивает защиту от электромагнитного излучения. Характеристики силовой установки АПР–404 приведены в таблице 2.2.

Величина	Ед. изм.	Значение
Номинальный рабочий	А	400
ток.		
Пределы регулирования	А	200-500
тока		
Условное номинальное	В	270
напряжение		
Напряжение ХХ	В	320
Плазмообразующий газ		Азот
Рвход	Па	$5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$
Расход азота	л/с	0,083

Таблица 2.2 – Технические характеристики источника питания АПР-404

Для усовершенствования пятна контакта рабочей дуги, было модифицировано отверстие сопла на применяемом типе плазматрона ВПР–410 (Рисунок 2.6) при котором изменилось значение диаметра отверстия от 5 до 7 мм. Характеристики плазмотрона ВПР–410 приведены в таблице 2.3.



Рисунок 2.6 – Плазмотрон ВПР–410.

Величина	Ед.изм.	Значение
Номинальный рабочий ток	А	370
Максимальный рабочий ток	А	500
Плазмообразующий газ		азот
Рвход	кгс/см ²	3,0–6,0
Расхода азота	м ³ /ч (л/с)	2,5-8,0 (0,7-2,3)
Охлаждение плазмотрона		жидкостное
Давление охлаждающей жидкости	кгс/см ³	2,0–4,0
на входе в плазмотрон		
Расход охлаждающей воды, не	л/мин (м ³ /ч)	7,0 (0,42)
менее		

Таблица 2.3 – Технические характеристики плазмотрона ВПР-410

При экспериментальных вариациях технических режимов работы плазменной установки были определены оптимальные режимы при значении мощности от 24 до 37кВт, которые использовались на всем этапе проведения экспериментальной работы. Согласно расчету, используемой мощности плазменной установки будет достаточно чтобы реализовать рабочий температурный интервал от 2150 до 3400 К, который обеспечит получения сиалонсодержащего материала.

Также важным было определить основные процессы воздействия пламенной струи на подготовленные образцы. Известно, что для получения сиалоновых фаз необходимо миновать процесс получения жидкой фазы. Используемая экспериментальная установка была настроена на процессе нагрева и спекания исходного образца.

Однако, необходимо учитывать немаловажный фактор, что высокая температура и увеличенное время работы плазматрона, приводит к интенсивному разрушению кристаллической структуры материала. Данный фактор важен вследствие сохранения упорядоченного расположения атомов, который приводит к получению аморфной фазы. В результате однородность материала может быть улучшена за счет повышения температуры или увеличения времени пребывания объекта в горячей зоне [165,166].

Химические процессы при использовании концентрированного потока плазмы отличаются от обычных неравновесностью и скоростью генерации. Это связано с высокой концентрацией энергии и температурой, достигаемой генератором плазмы в диапазоне 3000–5000 С°. В процессе температурного воздействия на систему, синтезированную с использованием энергии низкотемпературной плазмы, происходит ряд разнообразных физико-химических и фазовых превращений, интенсивность которых возрастает с повышением температуры.

За счет использования плазмотрона прямого действия можно реализовать высокие температуры, т.к. дуга получается за пределами корпуса плазматрона. В связи с этим плазматроны прямого действия гораздо энергоэффективные, чем плазматроны косвенного действия. Данная привилегия обуславливается минимальными потерями тепла на охлаждение корпуса плазматрона.

При этом также используют холодный (водоохлаждаемый) катод с очень высокой теплопроводностью (наиболее распространены медные, с теплопроводностью 385 Вт/м·К). Всё это увеличивает предельные значения генерируемой энергии и позволяет получать энергетическую плотность до 2800 МДж/м³, в то время как неохлаждаемые элементы выдержали бы лишь 750 МДж/м³ [167].

2.3.2. Подготовка компонентов и образцов для плазмохимического синтеза

Методология работы построена на том, что температура плазмы достигает температуры 3000-5000К, которая способствует синтезу сиалонсодержащего материала, за счет взаимодействия плазменной струи с исходным объектом исследования.

Для начала была проведена работа по изучению приближенных методов подготовки исходных реагентов. Были изучены процессы взвешивания, разделения на фракции, основы перемешивания и т.д.

Подготовка образцов заключалась в механическом перемешивании исходных смесей, гидравлическом прессовании для подготовки брикетов, термической выдержки для удаления влаги. Предварительное смешивание проводилось в комнатных условиях с использованием механических методов. Однородность используемых компонентов достигалась путем просеивания как исходной, так и подготовленной смеси через сито с фракцией 0.315 мм. Далее порошки свободно насыпались в пресс-форму из нержавеющей стали и

Подготовленные брикеты из смеси марашалита и алюминиевой пудры с добавкой жидкого стекла и карбамида были приготовлены из соотношения, представленного в таблице 2.4.

№ образца	Реагенты и обработка	Значения (вес, давление, время)
1	SiO ₂ (марашалита)	30г
	Al (алюминиевая пудра)	15г
	Na ₂ SiO ₃ (жидкое стекло)	20г
	Гидравлическое давление	0-700Н, 30 сек
	Термическая выдержка	150 °С, 30 мин
2	SiO ₂ (марашалита)	50
	Al (алюминиевая пудра)	10
	Na ₂ SiO ₃ (жидкое стекло)	10
	H_4N_2CO	20
	Гидравлическое давление	0-500Н, 60 сек
	Термическая выдержка	150 °С, 30 мин

Таблица 2.4 – Состав образцов

После гидравлического формирования, образцы обретали разную структурную геометрическую форму. Так при использовании компонентов SiO₂(марашалита) и алюминиевой пудры с добавкой жидкого стекла и карбамида были сформированы образцы, представленные на рисунке 2.8.





На отличие морфологии структурообразования брикетов различной формы повлияло два фактора:

•На рисунке 2.7 *а* представлена фотография брикета с использованием SiO₂(маршалита), алюминиевой пудры и жидкого стекла и без добавки карбамида;

•Также гидравлическое воздействие на брикет проводилось при давлении отличающейся от среднего.

Так стандартное давление пресса при формировании брикетов было от 0 H до 500 H с постепенным давлением в течении 60 с. При формировании брикета, представленного на рисунке 2.7 *а*, давление пресса было от 0H до 700H в течении 30 с.

Брикет на фотографии рисунке 2.7 *б*, был приготовлен из смеси порошков SiO₂(маршалита), алюминиевой пудры с добавкой солей карбамида и жидкого стекла. При таких параметрах, брикет получился правильной параллелепипедной формы с размером 45x15x45 мм.

Для удаления влаги из подготовленных брикетов была проведена термическая сушка в сушильном шкафу при предварительном нагреве печи до 150 °C. Образцы помещались внутри печи и выдерживались при заданной температуре 30 мин.

Подготовка компонентов из группы оксинитрид содержащих соединений проводилась в соотношении представленной в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Содержание компонентов из группы оксинитрид содержащих

Состав 1	Кол-во	Состав 2	Кол-во
	Г.		Г.
β-Si ₃ N ₄	30	β -Si ₃ N ₄	25
AlN	30	AlN	25
Раствор мочевины	30	Глинозем	25
H_4N_2CO		Al_2O_3	
Жидкое стекло	10	Раствор мочевины	15
Na_2SiO_3		H_4N_2CO	
		Жидкое стекло	10
		Na ₂ SiO ₃	

	U U
соелинени	и
сосдинсни	RT.

При использовании группы оксинитридов кремния и алюминия, образцы готовились по структурно-методологической схеме, представленной на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Технологическая схема подготовки исходных

компонентов для синтеза сиалонсодержащего материала

Как видно на рисунке 2.9, брикеты после формирования отличаются по цветовой гамме. Брикет с добавкой к нитридной группе кремния и алюминия, оксида алюминия имеет более светлый-белый цвет (рисунок 2.9 б), чем брикет светло серого цвета (рисунок 2.9 *a*).

Группа брикетов после подготовки из приготовленной массы также формировалась в брикеты, в форме параллелепипедов с размерами 45x15x45 (д,в,ш).



Рисунок 2.9 – Фотографии образцов, приготовленные из смеси компонентов β-Si₃N₄ + AlN с добавкой солей карбамида и жидкого стекла *a* и β-Si₃N₄ +

AlN+ Al₂O₃ с добавкой солей карбамида и жидкого стекла б.

Вес каждого образца составляет 100 г. Также, для дальнейшего исследования порошки исходных смесей после смешивания друг с другом были исследованы при помощи РФА.

2.4. Методика расчета термодинамических параметров и соединений с использованием программного комплекса «ТЕРРА»

Термодинамический расчет равновесного состава продуктов разложения оксинитридов алюмосиликатной группы в плазме осложняется тем, что состав газовой фазы является многокомпонентным, а в плазме возможны различные процессы с образованием атомов и радикалов, кроме того, при высоких температурах в плазме протекают процессы восстановления первоначально образовавшихся ионов.

Термодинамический анализ плазмохимических процессов образования сиалоновых фаз проводился с помощью программы общего назначения TERRA, предназначенной для расчета многокомпонентных гетерогенных систем [168]. Специализированный программный пакет (СПП) TERRA предназначен для расчета произвольных термодинамических систем, включающих химические изменения и фазовые превращения. Он позволяет моделировать экстремальные состояния равновесия и реализует вычислительные методы и алгоритмы, созданные в МГТУ имени Н.Э. Баумана.

Данная программа основана на принципе максимальной энтропии изолированной термодинамической системы, находящейся в равновесии, и имеет собственную базу данных термодинамических свойств отдельных материалов, которая постоянно обновляется и совершенствуется. В ней содержится информация о термодинамических функциях для 3500 веществ при варьировании температуры 300–6000 К [169].

При использовании данного программного комплекса для моделирования поведения компонентов во время плазменного воздействия были установлены следующие режимы: T=500–3000 K, p=0,1 МПа.

Прогнозируемое поведение исследуемых компонентов представляются в виде матрицы содержаний компонентов, соответствующих одному из основных параметров состояния термодинамической системы по заданной температуре и давлению.

Были смоделированы и исследованы четыре группы исходных компонентов с построением графиков температурной зависимости массового содержания образующихся конденсированной и газообразной фаз.

Комбинированные исследования материалов на основе маршалита, кремния и нитрида алюминия позволяют выбрать оптимальный режим плазменного облучения и установить физико-химические характеристики процесса синтеза с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Предлагается определить специфику поведения группы сырья, проанализировав результаты лабораторных исследований физико-химических свойств сырья и его структуры.

2.5. Рабочая гипотеза и варианты ее реализации

Методология исследований базируется на рабочей гипотезе. Она представляет следующее: синтез сиалонов в поле низкотемпературной плазмы возможен на основе нитридов кремния и алюминия. Корректирующими добавками использовать дисперсные порошки оксида алюминия вследствие можно непостоянства газовой среды по количеству азота и кислорода, однако использование дисперсных порошков оксида кремния невозможно по причине образования расплава оксида кремния с последующим окислением и вхождением в расплав других компонентов.



2.6. Методология диссертационного исследования

представленная на рисунке 2.10.

изготовления термопасты на его основе.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ СИАЛОНОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ.

3.1. Анализ термодинамических параметров при нагреве многокомпонентных соединений на основе нитридов и оксидов кремния и алюминия, рассчитанных при помощи комплекса «TERRA»

В разделе 2.4 ранее подробно описаны возможности программы TERRA. Далее представлены расчеты при помощи этой программы.

В качестве вводимых параметров были взяты компоненты нитридной группы AlN и Si₃N₄ с добавкой жидкого реагента раствора мочевины H₄N₂CO и жидкого стекла Na₂SiO₃.

При термодинамическом моделировании процессов при помощи программы TERRA задавались следующие условия: интервал температур: 500–3000 К; давление 0.1 МПа.

Моделирование проводили для четырех групп смесей. Первые две группы двухкомпонентные, третья группа трёхкомпонентная, четвертая группа состоит из четырех компонентов. Комбинация компонентов AlN, Si₃N₄ и H₄N₂CO, Na₂SiO₃ представлена в таблице 3.1.

	Таолица 5.1 – Составы исследуемых смесеи		
№ смеси Компоненты смесей		Компоненты смесей	
	1	AlN, Si ₃ N ₄	
	2	H ₄ N ₂ CO, Na ₂ SiO ₃	
	3	AlN, Si ₃ N ₄ , H ₄ N ₂ CO	
	4	AlN, Si ₃ N ₄ , H ₄ N ₂ CO, Na ₂ SiO ₃	

Тобщица 2.1 - Сооторы и насионали их смосой

В результате расчетов были получены температурные зависимости компонентов, определяемых в моль/кг вещества в конденсированном (с) и газовом состояниях (г).

На рисунке 3.1.1, представлен график зависимости концентрации продуктов разложения от температуры, рассчитанной в программе TERRA.



Рисунок 3.1.1 – Зависимости содержания концентрации компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из соединений AlN и Si₃N₄

Как видно на рисунке 3.1.1 *а*, в точке 1 при температуре T=2000K, снижается количество компонента Si₃N₄(c) в конденсированном состоянии, которое коррелирует с увеличением кремния Si(c) в конденсированном состоянии. Содержание Si(c) растет в температурном интервале от 2000 до 2100K (точка 2) и не меняется до температуры 2700 K (точка 3). При достижении температуры в T=2700 K (рисунок 3.1.1 *а*, точка 3) происходит переход Si(c) \rightarrow Si(г) (рисунок 3.1.1 *б*, точка 5). Также при температуре 2000 K разложение компонента Si₃N₄(c) сопровождается образованием газа из молекул азота N₂ (рисунок 3.1.1 *б*, точка 1).

На рисунке 3.1.1, видно, что в конденсированном состоянии AlN(c) стабилен до 2400К (рисунок 3.1.1 *a*, точка 2*a*) и начиная с этой температуры происходит разложение этого соединения на газ азот и на пары Al (рисунок 3.1.1 δ , точка 3 и точка 4 соответственно).

Таким образом, применение для термодинамического моделирования программы TERRA на смеси из компонентов первой группы установлено, что образование сиалона должно происходить в интервале температур от 2100 К до 2500 К. При более высоких температурах соединение переходит газовое состояние.

Далее были рассмотрены компоненты смеси №2 (таблица 3.1), представляющие дополнительные соединения для катализации реакции образования сиалона. Раствор мочевины H₄N₂CO является химически активной добавкой, которая ускоряет процесс азотирования. Жидкое стекло Na₂SiO₃ использовалось в качестве связующего соединения.

При взаимодействии компонентов смеси №2, происходят реакции с образованием дополнительных компонентов, представленных в таблице 3.2.

69

Конденсированные			Газовые		
Один	Два	Три	Один	Два	Три
компонент	компонента	компонента	компонент	компонента	компонента
C(c)	SiO ₂ (c)	$Na_2SiO_3(c)$,	H, H_2, N_2	CO CO ₂ ,	NaOH
		$Na_2Si_2O_5(c)$	Na,	CH ₄ , SiO ₂ ,	
				NaH	

Таблица 3.2 – Результаты расчета реакции смеси №2 в программе TERRA.

Из расчета в программе TERRA, были получен углерод в конденсированном состоянии C(c), и соединения SiO₂(c), Na₂SiO₃(c), Na₂Si₂O₅(c).

На рисунке 3.1.2 *а* приведены результаты расчета разложения двух соединений H₄N₂CO и Na₂SiO₃.





Из анализа данных на рисунке 3.1.2 следует, что в точках 1–4 происходит разложение соединений в конденсированных состояний в газообразные, и новые двух и трехкомпонентные соединения в конденсированных состояниях.

Более подробно представим результаты расчета разложения жидкого стекла. Установлено, что жидкое стекло Na_2SiO_3 , переходит в газообразное состояние при 1350К. Параллельно, с ростом температуры от 1400К, происходит увеличение значения дисиликата натрия $Na_2Si_2O_5(c)$ (рисунок 3.1.2 *а*, точка 2 и 3 соответственно). Образование дисиликата натрия происходит с присоединением молекулы H_2O с соединением силиката натрия Na_2SiO_3 по следующей реакции:

$$2Na_2SiO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + Na_2Si_2O_5.$$
(1)

Разложение из конденсированного состояния соединения Na₂SiO₃(c) в газ и в пары Na происходит при температуре 2050 К (рисунок 3.2.2 *б*, точка 3).

Образование конденсированного SiO₂(c), можно описать реакцией присоединений углекислого газа с дисиликатом натрия:

$$Na_2Si_2O_5 + CO_2 \rightarrow 2SiO_2 + Na_2CO_3.$$
(1)

При температуре 1000К начинается переход углерода C(c) из конденсированного состояния в газ с образованием молекул CO (рисунок 3.1.2 *б*, точка 2).

Увеличение количества газа СО начинается с температуры 900К (рисунок 3.1.2 б, точка 2). Моделирование нагрева мочевины приводит к реакции (гидролиз), которая сначала превращает ее в аммиак:

$$NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \tag{3}$$

Значение газообразного азота остается постоянным на всем протяжении температурного нагрева (рисунок 3.1.2 *б*, точка 1 и 1*а*).

Таким, образом при нагреве до температуры порядка 2000К, соединение, жидкое стекло Na₂SiO₃, переходит в газообразное состояние.

Согласно литературным данным, приведенным в главе 1, для образования сиалона необходима высокая концентрация азота. Поэтому важно оценить какую роль в синтезе сиалона играет карбамид (раствор мочевины), в котором содержится азот.

Соль карбамида H₄N₂CO (раствор мочевины), которая изначально была введена в реакцию как катализатор азота, является источником азота на всем диапазоне температурного нагрева.

Далее был проведён расчет реакции из смеси №3 (таблица 3.1). В результате нагрева соединений AlN, Si₃N₄, и H₄N₂CO были получены одно и двухкомпонентные образования, представленные в таблице 3.3.

Конденсированные		Газовые		
Один	Два компонента	. Один Два		
компонент		компонент	компонента	
C(c), Si(c)	$SiC(c)$, $Si_3N_4(c)$,	H, H ₂ , N ₂ , Al, Si	CO, CH ₄	
	$AlN(c), Al_2O_3(c),$			

Таблица 3.3 – Результаты расчета реакции смеси №3 в программе TERRA

На рисунке 3.1.3 приведены результаты реакции разложения соединений смеси №3 (таблица3.1).



Рисунок 3.1.3 – Зависимости содержания концентрации компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из соединений AlN, Si₃N₄, и H₄N₂CO в конденсированном состояниях.

При температуре 1800 К, происходит интенсивное увеличение концентрации конденсированного нитрида алюминия AlN(c) (рисунок 3.1.3, точка 1). Далее, концентрация AlN (c) не изменяется и полностью переходит в газообразное состояние при 2300К (рисунок 3.1.3, точка 1*a*).

Соединения на основе нитрида кремния $Si_3N_4(c)$ стабильна вплоть до температуры 1500К. При достижении этой температуры начинается процесс перехода соединения $Si_3N_4(c)$ в газовое состояние (рисунок 3.1.3, точка 2). Уменьшение содержания Si(c) коррелирует с интенсивным ростом концентрации соединения карбида кремния SiC(c).

Содержание конденсированного углерода C(c) увеличивается от 500 К (рисунок 3.1.3, точка 3) и при достижении температуры 1600 К начинается переход в газовое состояние начиная с (рисунок 3.1.3, точка 3*a*). Протекание двух конкурирующих реакций: разложение Si₃N₄(c) и образование SiC(c) характеризуется увеличением содержания Si(c) в конденсированном состоянии (рисунок 3.1.3, точка 4). Дальнейший нагрев Si(c) выше температуры в 2600К приводит к переходу Si(c) в газовое состояние.

Подобные процессы наблюдаются при образовании дополнительного конденсированного соединения Al₂O₃, которое стабильно до температуры 2000К (рисунок 3.1.3 точка 5).
На рисунке 3.1.4, представлены зависимости содержания концентрации компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из соединений AlN, Si₃N₄, и H₄N₂CO в газовом состоянии.



Рисунок 3.1.4 – Зависимости содержания концентрации компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из соединений AlN, Si₃N₄, и H₄N₂CO в газовом состоянии.

Как видно из рисунка 3.1.4, введение в смесь компонентов AlN, Si₃N₄ соли карбамида H₄N₂CO, способствует росту содержания оксида азота N₂. Стабильный рост содержания N₂ происходит на всем температурном диапазоне (рисунок 3.1.4, точка 1, 1*a*, 1*б*).

Начиная с температуры 2500К увеличивается газовая концентрация Al и Si (рисунок 3.1.4, в точках 2 и 4). Данное представление роста газовой концентрации Al и Si коррелирует со значениями конденсированных состояний, представленных на рисунке 3.1.3.

При 1600К наблюдается интенсивное увеличение содержания угарного газа CO (рисунок 3.1.4, точка 3).

Таким образом, проведенное термодинамическое моделирование показывает, что дополнительный ввод соли карбамида H₄N₂CO в смесь компонентов AlN и Si₃N₄ оказывает влияние только на рост содержания оксида азота.

Также при исследовании смеси №3(таблица 3.1), наблюдается образование конденсированного соединения Al₂O₃.

Для рассмотрения термодинамической модели всех компонентов участвующих в реакции была представлена термодинамическая модель смеси №4 (таблица 3.1), состоящая из соединений: AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO, Na₂SiO₃.

В результате расчетов, было получено большое количество соединений в газообразных и конденсированных состояниях, представленных в таблице 3.3 Таблица 3.3 – Результаты расчета реакции смеси №4 в программе TERRA.

K	онденсировани	ные	1 азовые		I азообразные, содержащие элементы			
				исходных компонентов				
Один	Два	Три	Один	Два	Содержащие	Содержащие	Содержащие	
компонент	компонента	компонента	компонент	компонента	Si	Al	Na	
C(c), Si(c)	$Si_3N_4(c)$,	$Na_2SiO_3(c)$,	O, O ₂ , H,	OH, H ₂ O	SiO ₂ , SiH,	AlO ₂ , Al ₂ O,	NaO, Na ₂ O,	
	SiC(c),	$Na_2Si_2O_5(c)$,	H_2 , N, N ₂ ,	NO, N_2O ,	SiH ₂ , SiH ₃ ,	Al_2O_2 , Al_2O_3 ,	NaH, NaOH,	
	$Al_2O_3(c),$	NaAlO ₂ (c)	N ₃ C, C ₂ ,	NH, NH ₂ ,	SiH ₄ , SiC,	AlH, AlH ₂ ,	$Na_2O_2H_2$,	
	AlN(c),		C ₃ C4, C ₅	NH_3 , N_2H_2 ,	SiC ₂ , Si ₂ C,	AlH ₃ , AlOH,	NaN, NaON	
	NaH(c)			HN ₃ , HNO,	Si ₂ C ₂ , Si ₃ C	AlO ₂ H ₂ ,		
				$CO, CO_2,$		AlN, AlC,		
				$C_2O, C_3O_2,$		$AlC_2, Al_2C_2,$		
				CH, CH ₂ ,				
				CH ₃ , CH ₄ ,				
				$C_2H, C_2H_2,$				
				$C_2H_3, C_2H_4,$				
				$C_2H_5, C_2H_6,$				
				C_3H_6 , C_3H_8 ,				

Содержание в ходе реакции огромного числа газообразных фаз свидетельствуют о мгновенной реакции с раствором мочевины. Т.к. температуры плавления некоторых газообразных находятся в пределах от -40 до +20 °C, то эти реакции в дальнейшем мы учитывать не будем, т. к. они существенного значения не имеют.





Рисунок 3.1.5 – Зависимости содержания компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из компонентов AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃ в

конденсированном состоянии (а) и газообразном (б).

Результаты расчетов нагрева соединений AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃ приведены на рисунке 3.1.5.

Видно, что наблюдается интенсивное снижение содержания, конденсированного AlN(c) начиная с температуры 600К (рисунок 3.1.5 *a*, точка 1). Следующее понижение содержания AlN(с) происходит при более высокой температуре равной 1400 К (рисунок 3.1.5 а, точка 1а). Одновременно при с температуры 1500 К, начинается увеличение содержания газооборазного Al (рисунок 3.1.5 б, точка 4). На рисунке 3.1.5 а штриховой линией выделена область сложных изменений концентрации компонентов в конденсированных состояниях. Так, соединение нитрида кремния Si₃N₄(c) вступает в реакцию с другими соединениями в интервале температур от 500 до 2100 К (рисунок 3.1.5 *a*, в точках 2 и 2a). На графике температурной зависимости Si(c) при температуре 1800 К начинается рост концентрации кремния в конденсированном состоянии (рисунок 3.1.5 а, точка 3). Дальнейшее увеличение температуры практически не меняет концентрацию Si(c) до температуры 2400 К (рисунок 3.1.5 *а*, точка 3*а*). Начиная с температуры 2600 К происходит уменьшение содержания Si(c). При достижении температуры 3000 К, Si(c) полностью переходит в пары кремния (рисунок 3.1.5 a, точка 4). Приведенные на рисунке 3.1.5 а данные коррелируют с данными,

представленными на рисунке 3.1.5 б. На рисунке 3.1.5 б приведены температурные зависимости изменений газовых фаз (N₂, CO) и паров металла (Na, Al и Si).

Таким образом, установлено, что в результате термодинамического моделирования определены составы и температурные области существования конденсированных и газообразных состояний из соединений AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃.

По результатам термодинамических расчетов по программе TERRA был определен оптимальный состав, который отражен в основной реакции получения сиалона.

 $AlN+Si_3N_4+(NH_2)_2+2Na_2SiO_3 \rightarrow Si_5AlON_7+4NaOH +CO_2$

Анализируя данные термодинамического моделирования, можно сделать вывод, что образование сиалона в ходе температурного нагрева компонентов четвертой смеси (таблица 3.1), будет находится в пределах температуры T=1900К-2400К.

Для сравнения экспериментально полученных и известных в литературе данных, были проанализированы температурные области существования участвующих соединений в реакциях (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Значения температуры перехода конденсированных соединений в

Соединение	Температура перехода, К
Si ₃ N ₄ (c)	650-1950
C(c)	650-1550
Si(c)	1850-2950
$Al_2O_3(c)$	650-2000
AlN(c)	500-2550
Na ₂ SiO ₃ (c)	500-1350
SiC(c)	1550-2100
Na ₂ SiO ₅ (c)	1400-1650

газообразные (начальное значение и конечное)

В таблице 3.4 приведены значения температуры начало реакции и последующий ее переход в полностью газообразное состояние. Исходные компоненты участвующие в реакции Si_3N_4 и AlN начинают реагировать с температур 500 до 2550 К. Максимальное значение перехода в газообразное соединение находится у конденсированного кремния Si(c) при T=2950K.

На рисунке 3.1.6 представлены литературные данные температуры плавления и кипения соединений, участвующих в реакциях и полученные в результате термодинамического моделирования в программе TERRA.





Совпадение расчетных значений и литературными данными хорошо совпадает для анализируемых соединений.

Таким образом, в результате термодинамического моделирования в программе TERRA установлено, что при синтезе сиалона оптимальным является температурная область выше 2000 К, при которой возможен более полный переход соединений в состояния необходимые для синтеза сиалона.

3.2 Оценка стабильности соединений в системах Si-N, Al-Si-N, Al-Si-O и Al-Si-N-O на основе кристаллоэнергетического подхода

В литературе достаточно успешно применяют кристаллоэнергетический подход при анализе термодинамической стабильности разного класса керамик для прогнозирования керамик с более высокими механическими и физическими

свойствами при модифицировании керамик за счет введения легирующих элементов [170].

Для определения термодинамической стабильности была проанализирована литературная база структурных данных в системе Al–Si–N–O. Был использован энергетический подход по методу Зуева В.В. [170]. Согласно этому подходу, была были выявлены корреляционные зависимости между предлагаемыми энергетическими параметрами соединений и их термодинамическими и свойствами. По данному методу используют средний грамм-атомный объем кристаллического вещества или параметр структурной «рыхлости» соединений в качестве параметра термодинамической стабильности [171,172]. Этот параметр определяется из выражения:

$$\omega = \frac{M}{n\rho} \tag{3.1}$$

где М-молекулярная масса (сумма атомных весов элементов в соединении), n-число структурных узлов (атомов, ионов, комплексов или радикалов) в формульной единице соединения, ρ-плотность соединения. Параметр ω в наших расчетах имеет размерность см³/г-ат.

Авторы работы [170] установили, что выражение (3.1) хорошо отражает интегральный параметр «рыхлости» в сложных многокомпонентных соединениях. Данное выражение обосновывается тем, что реальные размеры (радиусы) атомов в большинстве гетероатомных соединений с преобладающей в них промежуточной ионно-ковалентной связью оказываются близкими [173]. Основной фактор для применения параметра ω и описания свойств гетероатомных соединений обусловлено в следующем. Параметр ω отражает изменения геометрических размеров атомов (ионов), входящих в гетероатомные соединения, которое в свою очередь обусловленное межатомными взаимодействиями и как следствие характеризует их энергию межатомного взаимодействия в соединениях. Известно, сильное межатомное взаимодействие атомов В многокомпонентных что соединениях приводит к существенному уменьшению межатомных расстояний и как следствие уменьшению атомных объемов на один ион в элементарной ячейке [174]. Однако, чем слабее межатомное взаимодействия атомов в соединениях, то тем меньше их энергия связи. В результате параметр ω будет иметь более высокое значение. Таким образом используемый параметр ω характеризует стабильность многокомпонентных соединений (термодинамическую, механическую). Поэтому, значения параметра «рыхлости» соединений коррелирует с параметрами, отражающими их физические свойства. Это свойство параметра ω позволило получить выражения для оценки физико-механических свойств. Например, оценить температуры плавления (Т*пл.*, К) соединений [170]:

$$T_{n\pi} = 14082\omega^{-1.03}.$$
 (3.2)

Используемый в работе [170] подход позволяет оценить физико-механические свойства: относительную твердость по 15-балльной шкале (HM), абсолютную твердость по Викерсу (HV), модуль Юнга (Е), модуль сдвига (G), коэффициент теплового линейного расширения (а) и других).

Для того чтобы проводить анализ влияния соотношений между элементами из групп IV(Si), III (Al) и VI (O), V (N), входящими в состав исследуемых 4-х компонентных соединений был введен параметр ζ:

$$\zeta = \frac{n_{Si} + n_{Al}}{n_N + n_O} \,. \tag{3.3}$$

Здесь, n_{Al}, n_{Si}, n_N, и n_O число атомов Al, Si, N, и O, соответственно в элементарных ячейках соединений в системе Al-Si-O-N.

Для бинарного соединения Si₃N₄ параметр ζ упрощается:

$$\zeta_1 = \frac{n_{si}}{n_N}.\tag{3.4}$$

При расчете физических параметров ω ζ в системе Si-N были использованы значения плотности соединений из литературных данных [175,176]. В таблице 3.2.1 приведены результаты расчетов физических параметров соединений по формулам (3.1, 3.4).

	TC			v	C' NT
$100\pi \mu \mu 0 + 1 = -$	- \mathbf{K} muoro $\pi\pi\sigma\Gamma\sigma\sigma$	$\Delta T n I I I \Delta \alpha I / I \Delta T n$	novation i coomuna	TITLE D OLIOTA	MOV NI N
1 av.11/11a	- N DVIC LATTICE CON	істрические па	ламстры сослинс		Max DI = IN
I worninge o'lari	100110101010100				
	1	1	I I ''		

Состав	Параметр	Плотность,	ω	ζ	Литература
	Пирсона	мг/м ⁻³			
α -Si ₃ N ₄	hP28	3,17	3,97	0,75	[175]
β-Si ₃ N ₄	<i>hP</i> 14	3,17	3,97	0,75	[175]
γ- Si ₃ N ₄	cF56	3,97	5,048	0,75	[176]

В трёхкомпонентной системе Al-O-N параметр ζ рассчитывали из соотношения:

$$\zeta_2 = \frac{n_{Al}}{n_N + n_0}.\tag{3.5}$$

В таблице 3.2.2 приведены результаты расчетов физических параметров соединений в системе Al-N-O по формулам (3.1, 3.5).

Таблица 3.2.2 – Кристаллогеометрические параметры соединений в системах

					-
Состав	Параметр	Плотность,	ω	ζ	Литература
	Пирсона	мг/м ⁻³			
Al _{2.83} N _{0.5} O _{3.5}	<i>cF</i> 56	3,68	5,593	0,75	[177]
Al _{2.83} N _{0.5} O _{3.5}	<i>cF</i> 56	3,67	5,615	0,75	[177]
γ- Al _{2.83} N _{0.5} O _{3.5}	<i>cF</i> 56	3,69	5,573	0,75	[178]
γ-(Al ₂ O ₃) _{67.5} (AlN) _{32.5}	<i>cF</i> 56	3,69	5,569	0,75	[179]
Al ₃ O ₃ N ₇	hR57	3,31	6,971	2,16	[179]
Al ₇ O ₃ N ₅	hR45	3,32	8,33	1,37	[179]

Al-N-O

В системе Al-Si-O установлен ряд соединений с разным химическим составом (таблица 3.2.3). Для этих соединений были рассчитаны физические параметры по формулам (3.1, 3.6). Параметр ζ был рассчитан по формуле:

$$\zeta_3 = \frac{n_{Al} + n_{Si}}{n_0}.$$

Здесь, n_{Al}, n_{Si}, и n_O число атомов Si, Al и O, соответственно в элементарных ячейках соединений в системе Al-O-Si. В таблице 3.2.3 приведены данные этих расчетов

Таблица 3.2.3 – Кристаллогеометрические параметры соединений в системах

Al-Si-O

Состав	Параметр	Плотность,	ω	ζ	Литература
	Пирсона	$M\Gamma/M^{-3}$			
$Al_6Si_2O_{13}$	oP32	3,27	6,40	0,6	[180]
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	oP32	3,24	6,25	0,6	[180]
Al ₂ SiO ₅	oP24	3,15	6,43	0,716	[181]
Al _{4.48} Si _{1.52} O _{9.76}	oP24	3,15	6,59	0,716	[182]
Al _{2.3} Si _{0.7} O _{4.85}	oP24	3,15	6,59	0,714	[182]

Продолжение таблицы 3.2.3

Состав	Параметр	Плотность,	ω	ζ	Литература
	Пирсона	мг∕м⁻ ³			
Al _{4.262} Si _{1.738} O _{9.869}	oP24	3,19	6,50	0,714	[182]
Al _{4.28} Si _{1.72} O _{9.86}	oP24	3,19	6,50	0,714	[182]
Al _{4.268} Si _{1.732} O _{9.866}	oP24	3,19	6,50	0,714	[182]
Al _{4.296} Si _{1.704} O _{9.852}	oP24	3,19	6,50	0,714	[182]
Al4.374 Si1.626 09.813	oP32	3,17	6,54	0,6	[182]

Сопоставление данных ω от ζ приведенных в таблице 3.2.3, позволяет установить, что параметр среднего грамм-атомного объема ω имеет наименьшее значение для соединения Al₂SiO₅ со структурой символа Пирсона *оP32*, (рисунок 3.1).



Рисунок 3.2.1 – Зависимости параметра ω от ζ_3 в системе AlSiO

Таким образом установлено, что среди всех рассматриваемых соединений в системе Al-Si-O, именно соединение Al₂SiO₅ обладает наибольшей термодинамической стабильностью. Немаловажно учитывать, что существует оптимальное значение соотношения суммы числа атомов кремния и алюминия к сумме числа атомов кислорода, входящих в состав элементарной ячейки соединения, при котором образуется наиболее термодинамически стабильное соединение Al₂SiO₅.

Для соединений в системе Al–Si–N–O были рассчитаны физические параметры ω и ζ по формулам (3.1-3.7) Результаты расчета представлены в таблице 3.2.4.

Состав	Атомный	Плотность,	ω	ζ	Τ _{пл} ,	Литература	
	объем, нм ³	$M\Gamma/M^{-3}$			С		
β -sialon, Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} (символ Пирсона <i>hP</i> 14, прототип Si ₃ N ₄)							
Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	0.01048	3.21	6.39	0,75	1811	[183]	
$Si_4Al_2O_2N_8$	0.01085	3.09	6.64	0,75	1731	[184]	
$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, z=0.15$	0.01041	3.2	6.6	0,75	1740	[185]	
$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, z=2.9$	0.01076	3.15	6.52	0,75	1769	[185]	
$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, z=2$	0.01064	3.12	6.64	0,75	1728	[185]	
$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, z=4$	0.01094	3.08	6.59	0,75	1746	[185]]	
8H-sialon, Si _{3-z} Al _{1+z} O _z N _{5-z} (символ Пирсона <i>hP</i> 24, прототип (Al _{0.8} Si _{0.2}) ₄ (N _{0.56} O _{0.44}) ₅)							
$Si_{3-z}Al_{1+z}O_zN_{5-z}, z \sim$	0.00744	3.41	6.47	1,4	1784	[186]	
2.2							
12H-sialon (сим	вол Пирсона	hP32, прототи	ıп (Al ₀	.83Si _{0.17}	$(N_{0.71})_{6}$	O _{0.29}) ₇)	
SiAl ₅ O ₂ N ₅	0.00670	3.37	5.96	1,29	1967	[187]	
15R-sialon (сим	ивол Пирсона	а <i>hR</i> 39, протот	ип (Al	0.8Si0.2)	5(N0.68C	0.33)6)	
SiAl ₄ O ₂ N ₄	0.00844	3.39	6.32	1,16	1836	[188]	
O'- sialon Si _{6-z}	$Al_zO_zN_{8-z}$ (cr	имвол Пирсона	a <i>oS</i> 20,	прото	тип Si ₂ N	N ₂ O)	
$Si_{2-z}Al_zN_{2-z}O_{1+z}$, z=	0.01188	2.81	7.14	0,66	1586	[189]	
0.16							
$Si_{2-z}Al_zN_{2-z}O_{1+z}$, z=	0.01189	2.8	7.17	0,66	1579	[189]	
0.20							
$Si_{2-z}Al_zN_{2-z}O_{1+z}$, z=	0.01190	2.81	7.15	0,66	1582	[189]	
0.40							
$Si_{2-z}Al_zN_{2-z}O_{1+z}$, z=	0.01192	2.80	7.19	0,66	1572	[189]	
0.56							

Таблица 3.2.4 – Кристаллогеометрические и физические параметры соединений в системах Al–Si–O-N

По приведенным в таблицах 3.2.1–3.2.4 данным, были построены зависимости ω от ζ . Анализ диаграмм, приведенных на рисунке 3.2 показывает, что наиболее стабильными оказывается соединение γ -Si₃N₄ со структурой *cF*56 в системе Si-N. Это коррелирует с высокой температурой плавления, $T_{n\pi}$ =1900К. В других исследуемых трехкомпонентных системах Al-Si-O, Al-O-N наиболее стабильной оказалось также соединение γ - Al_{2.83}N_{0.5}O_{3.5} со структурой *cF56* в системе Al-O-N (рисунок 3.2.2). Зависимости параметра ω от ζ в соединениях α - β Si₃N₄ (*a*) и в соединениях систем Al-Si-O (δ), Al-O-N (ϵ) и Al-Si-N-O (ϵ).



Рисунок 3.2.2 – Зависимости параметра ω от ζ в соединениях α - β Si₃N₄ (*a*) и в соединениях систем Al-Si-O (δ), Al-O-N (ϵ) и Al-Si-N-O (ϵ)

Таким образом, на основе анализа зависимости ω от ζ установлено, что параметр структурной «рыхлости» соединений ω в системе Al-O-N-Si имеет наименьшее значение для соединения SiAl₄O₂N₄ со структурой 12H-SiAlON (символ Пирсона *hP*32), которое обладает наибольшей термодинамической стабильностью. Необходимо выделить, что приведенная на рисунке 3.2.1 зависимость показывает, что существует оптимальное значение соотношения суммы числа атомов кремния и алюминия к сумме числа атомов азота и кислорода, входящих в состав элементарной ячейки соединения.

3.3 Схема образования сиалонов при температурном плазменного нагреве

Для определения этапов получения сиалонсодержащего материала при плазменном температурном нагреве была построена схема с вероятными химическими реакциями образования данного материала. Схема представлена на рисунке 3.3.1.



Рисунок 3.3.1 – Вероятная схема образования сиалона со структурой Si₅AlON₇ в поле плазмы и реакции протекания при плазменном нагреве.

Данная схема была построена в соответствии с имеющимися литературными данными по переходу наименее стабильных соединений к наиболее стабильным, с учетом их температуры разложения [55,58].

Вероятная схема образования сиалона со структурой Si₅AlON₇ разделена на пять этапов нагрева. Так на первом этапе от 0 до 500К используемые соединения находятся в равновесном состоянии и вероятных реакций с их участием не происходит. Далее, при повышении температуры от 500 до 1000К происходит разложения наименее стабильных соединений H_4N_2CO и Na_2SiO_3 с образованием дополнительных продуктов разложения. Натриевое жидкое стекло при нагреве разлагается на отельные элементы, находящиеся в атмосфере реактора: Na, O₂, SiO₂, $Na_2Si_2O_5$. При нагреве карбамида происходит его разложение на газы CO, H₂, CO₂, N_2 . Образование CO₂ обосновывается реакцией гидролиза по реакции 1.

$$H_4N_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \tag{1}$$

На втором этапе при температурном нагреве от 1000 до 1500К в реакции учувствуют оставшиеся три соединения, Si₃N₄ AlN и Na₂SiO₃. В атмосфере реактора разложившиеся элементы оседают на границах наиболее стабильных соединений. Образование SiO₂ описывается реакцией присоединения двуокиси углерода к дисиликату натрия по реакции 2.

$$Na_2Si_2O_5 + CO_2 \rightarrow 2SiO_2 + Na_2CO_3 \tag{2}$$

Далее происходит окидирование нитридов продуктами разложения силиката натрия. Дополнительно, с ростом температуры до 1500К происходит начальный этап разложения Si₃N₄ на продукты Si и N₂. Нитрид алюминия разлагается на продукты алюминия и оксида алюминия. При 1450К из соединений AlN и SiO₂ происходит образование промежуточного сиалона SiAl₂O₂N₂ по реакции 3.

$$SiO_2 + 2AIN \rightarrow SiAl_2O_2N_2 \tag{3}$$

Образование оксида алюминия происходит за счет присоединения продуктов разложения Al к SiO₂ по реакции 4.

$$2Al_2 + 1.5SiO_2 \rightarrow 1.5Si + Al_2O_3 \tag{4}$$

Также на границе второго и третьего этапа нагрева в промежутке температур от 1500 до 1600К происходит образования дополнительного соединения силлиманита со структурой Al₂O₅Si по реакции 5.

$$Si_3N_4 + 2Al_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 3Al_2O_5Si + 2N_2$$
(5)

На третьем этапе в температурном интервале от 1500 до 2000К, наиболее стабильными остаются соединения нитрида кремния и алюминия. На оболочке данных соединений присутствуют продукты ранее разложившихся соединений. Также на оболочке присутствует промежуточный сиалон SiAl₂O₂N₂. При 1700 Ć с дополнительным присоединением Al₂O₃ к Si₃N₄ и AlN происходит образование β -сиалона со структурой Si₄Al₂O₂N₆ по реакции 6.

$$Si_3N_4 + 2Al_2O_3 + 2AlN \rightarrow Si_4Al_2O_2N_6 \tag{6}$$

На границе температурного интервала третьего и четвертого этапа нагрева, при участии соединений нитрида кремния и оксида алюминия возможно образование β–сиалона со структурой Si₅AlON₇ по реакции 7.

$$1.6Si_3N_4 + 0.5Al_2O_3 + 0.1N_2 \rightarrow Si_5AlON_7 + O_2$$
 (7)

В температурном интервале от 2000 до 2500К, на четвертом этапе нагрева перестает существовать соединение нитрида кремния. Наиболее стабильным остается только соединение нитрида алюминия с оставшимися продуктами разложения N₂, SiO, CO, Si на своей оболочке. Также присутствуют соединения промежуточных сиалонов.

Образование β -сиалона со структурой Si₅AlON₇ происходит из промежуточных сиалонов путем перехода менее стабильного α – сиалона к наиболее стабильной фазе β -сиалона при замещении атомов кислорода, атомами азота по схеме α – SiAlON+O₂ $\rightarrow \beta$ - SiAlON и наоборот β - SiAlON+N₂ $\rightarrow \alpha$ – SiAlON.

На заключительном, пятом этапе нагрева в диапазоне температур от 2500 до 3000К остаются промежуточные сиалоны и конечный β-сиалона со структурой Si₅AlON₇ с непрореагирующими компонентами N₂, SiO, CO, Si, Al на своей оболочке. Из непрореагирующих компонентов, также возможно образование Si₅AlON₇ по реакции 8.

$$5Si+Al+3.5N_2+0.5O_2 \rightarrow Si_5AlON_7 \tag{7}$$

Таким образом на всем температурном интервале нагрева соединений участвующих в образовании сиалона, наблюдается переход менее стабильных соединений к более стабильным за счет передачи их продуктов разложения к образовавшимся соединениям.

Образование промежуточных фаз сиалона начинается при температуре от 1400Ć. Образование β-сиалона со структурой Si₅AlON₇ происходит при температуре

от 2000К, что подтверждается результатами термодинамического анализа, описанного в параграфе 3.1 настоящей главы.

Выводы по главе

 Образование сиалона в ходе температурного нагрева компонентов AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO, Na₂SiO₃, будет находится в пределах температуры T=1900K-2400K.

2. Установлено наиболее стабильное соединения $SiAl_4O_2N_4$ со структурой 12Hsialon (символ Пирсона *hP*32) в системе Al-O-N-Si, которое обладает наибольшей термодинамической стабильностью.

3. Образование β-сиалона со структурой Si₅AlON₇ происходит из промежуточных фаз сиалона начиная от температуры от 1400Ć до 2000 Ć.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА СИАЛОНОВ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПЛАЗМЫ

4.1. Рентгенофазовый анализ исходных компонентов

На рисунке 4.1.1*а* приведена дифрактограмма снятая с порошка марки Т по ТУ 6-09-03-312-77 соединения β–Si₃N₄. На рисунке 4.1.1 *б* приведена штрих диаграмма соединения β–Si₃N₄, полученного из литературных данных [190].



Рисунок 4.1.1 – Экспериментальная дифрактограмма порошка соединения β-Si₃N₄, снятого в Со_{Кα} излучения (*a*), и штрих диаграмма соединения β-

Si₃N₄ (б)

Был проведен расчет параметров элементарной ячейки соединения β -Si₃N₄ и получены следующие параметры решетки a= 0.7606, c= 0.2907 нм в гексагональной сингонии и пространственной группой *Р* 63/*m* (176).

Из литературных данных [190] известны следующие параметры элементарной ячейки структуры β–Si₃N₄: *a*=0.7602 нм *c*=0.2906 нм.

Видно, что экспериментально определённые и литературные параметры элементарной ячейки хорошо совпадают.

На рисунке 4.1.2*а* представлена экспериментальная дифрактограмма, снятая с порошка марки A100 соединения AlN.



Рисунок 4.1.2 – Дифрактограмма образца, используемого порошка AlN(*a*) и штрих диаграмма соединения AlN (*б*). Со_{Kα} излучение.

На рисунке 4.1.2 б приведена штрих диаграмма соединения AlN, полученного из литературных данных [191].

При индицировании дифрактограммы было установлено, что исследуемый порошок AlN имеет гексагональную сингонию с пространственной группой *Р 63mc* (186). Определены параметрами элементарной ячейки *a*=0.3116 нм, *c* =0.4986 нм.

Из литературных данных [191] известны следующие параметры элементарной ячейки компонента AlN, *a*=0.3111 нм, *c*=0.4978 нм.

Полученные значения параметров элементарной ячейки хорошо совпадают с литературными данными, приведёнными таблице 1.

Из таблицы видно, что соединение AlN полученное разными методами имеет близкие значения параметров элементарной ячейки.

Фаза	Параметры ячейки	c∖a	V nm ³	Литература	Параметры ячейки
	a, c nm				a, c, nm
	(литературные				(настоящая работа)
	данные)				
	0.311	1.597	0.04197	[192]	
	0.498				
	0.315	1.578	0.04271	[193]	
-	0.497				0.3116
	0.311	1.599	0.04185	[194]	0.4986
AIN	0.498				
1 111 1	0.311	1,6003	0.04179	[195]	
	0.498				
	0.311	1.601	0.04178	[196]	
	0.498				
	0.308	1.604	0.04064	[197]	
	0.494				

Таблица 4.1 – Параметры элементарной ячейки соединения AlN из литературных данных и настоящей работы.

Далее согласно схеме подготовки компонентов из параграфа 2.3.2. настоящей работы, было проведено перемешивание порошков исходных компонентов, и формирование брикетов для проведения дальнейших исследований.

На рисунке 4.1.3 представлены фотографии, дисков диаметром 40 мм, подготовленные из исходных компонентов для проведения рентгеновской дифрактометрии.



Рисунок 4.1.3 – Фотографии дисков диаметром 40 мм из смеси порошков Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ (*a*) и Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ (δ)

Согласно рисунку 4.1.3, перемешанные соединения из смеси Si_3N_4 , AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ и Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ имеют одинаковый серый цвет.

На рисунке 4.1.4, представлена экспериментальная дифрактограмма с дисков из смеси порошков Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃



Рисунок 4.1.4 – Экспериментальная дифрактограмма порошка из смеси компонентов Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ и штрих диаграмма из базы данных

Match Crystal Impact; где, *a*- AlN, *б*- Si₃N₄. Со_{Ка} излучение.

Согласно анализу дифрактограммы (рисунок 4.1.4) после перемешивания смеси компонентов Si_3N_4 , AlN и H_4N_2CO , Na_2SiO_3 , были обнаружены структурные рефлексы соединений Si_3N_4 и AlN. Следов от структурных рефлексов H_4N_2CO , Na_2SiO_3 на дифрактограмме обнаружено не было.



Рисунок 4.1.5 – Экспериментальная дифрактограмма порошка из смеси компонентов Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ и штрих диаграмма из базы данных Match Crystal Impact; где, *a*- AlN, *δ*- Si₃N₄, *в*- Al₂O₃. Со_{Кα} излучение.

На дифрактограмме (рисунок 4.1.5) после перемешивания смеси компонентов Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, H₄N₂CO, Na₂SiO₃, были обнаружены пики соединений Si₃N₄, AlN и Al₂O₃. Пики компонентов H₄N₂CO, Na₂SiO₃ обнаружены не были.

Таким образом численные значения параметров элементарной ячейки соединения β -Si₃N₄ и AlN определенные из эксперимента хорошо совпадают с известными литературными данными. Методом РФА установлено, что при перемешивании компонентов из смесей Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ и Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ для плазмохимического синтеза не наблюдаются химические реакции.

92

4.2 Обоснование составов смесей для синтеза сиалонов в плазменном энергетическом поле.

В параграфе 1.2 настоящей работы был проведен анализ различных порошковых смесей использованных для синтеза фаз сиалона.

На основании данного анализа было установлено, что при использовании энергии плазмы, актуальным является выбор следующих компонентов:

• SiO₂+Al+H₄N₂CO+Na₂SiO₃

• $Si_3N_4 + AlN + H_4N_2CO + Na_2SiO_3$

• Si_3N_4 +AlN +Al₂O₃ +H₄N₂CO+Na₂SiO₃

В качестве алюмосодержащего компонента были выбраны мелкодисперсный порошок алюминия и нитрид алюминия, с долей 98% активного алюминия и 2% примесей. Нитрид алюминия был использован как азотосодержащий компонент. В качестве кремнийсодержащего компонента был выбран-маршалит с содержанием SiO₂-98%. Также был использован нитрид кремния, который служил дополнительным источником кремния и азота. Жидкое стекло использовалось как связующий компонент. Соль карбамида H₄N₂CO (мочевина) использовались в качестве активирующей добавки.

Роль каждого компонента в процессе нагрева исходных образцов определена термодинамическими расчетами про помощи программы TERRA.

4.3 Процессы синтеза фаз из композиции маршалита (SiO₂) с алюминием

При температурном плазменном воздействии на брикеты, подготовленные из порошковой смеси SiO₂ (маршалит) и Al (алюминиевой пудры) с добавкой жидкого стекла на образцах получены области с разной структурой.

После воздействия плазменной струи на образцах выявлены различные области, подвергнутые разным термическим воздействием плазменного потока, представленные на фотографиях (рисунок 4.3.1).



Рисунок 4.3.1 – Фотография образца из смеси маршалита и алюминиевой пудры с выделенными областями теплового воздействия.

На рисунке 4.3.1, представлены фотографии образца после воздействия плазменной струи в течении 90 с. Видно, что прямое воздействие плазменного потока испаряет образец в центральной части (рисунок 4.3.1). На оставшийся части образца, были определены две области с разной структурой: стекловидной и пористой.

Анализ фотографии образца позволяет выделить области с образованием стекловидной структурой (рисунок 4.3.1 б). Стекловидная область имеет белый цвет. Данная область на фотографии выделена пунктирными линиями (область 1 и 2).

Образование областей со стекловидной структурой свидетельствует об прохождении материала в результате плазменного воздействия через жидкую фазу.

Для исследований в оставшимся материале после воздействия плазмы, отобраны два вида образцов с разной морфологией: стекловидной и пористой (рисунок 4.3.2).



Рисунок 4.3.2 – Фотография образца с выделенной стекловидной частью *а* и отдельно, механически отделенные стекловидные сколы *б*.

На рисунке 4.3.2 *а* представлена фотография стекловидной части образца. Из области выделенной пунктирной линией были отобраны фрагменты стекловидной структуры, представленные на рисунке.4.3.2 *б*. Стекловидная часть образца имеет темно-серый цвет.

Кроме того, плазменное воздействие на исходный образец привело к образованию материала с пористой структурой (рисунок 4.3.3).



Рисунок 4.3.3 – Фотография скола материала после плазменного воздействия с выделенными структурами: 1–пористый материал,2– переходная область между пористой и стекловидной частью образца, 3–стекловидный материал.

На рисунке 4.3.3 приведена фотография скола образца после плазменного воздействия с выделенными областями.



Рисунок 4.3.4 – Микрофотография поверхности пористой части образца (рисунок 4.3.3, область 1)

На рисунке 4.3.4 приведена микрофотография поверхности пористой части образца. На микрофотографии видно, что поверхность пористой части образца имеет рельефное строение с хаотичным распределением частиц разной геометрической формы.



Рисунок 4.3.5 – Дифрактограмма образца, снятого с механически измельченной в порошок пористой части образца *a*, и штрих диаграмма соединений *δ*– AlO₂, *в*– SiO₂ (рисунок 4.3.3, область 1). Со_{Кα} излучение.

На рисунке 4.3.5 приведена дифрактограмма снятая с механически измельченного порошка из пористой части образца (рисунок 4.3.3, область 1). Установлено, что на дифрактограмме присутствуют пики соединения со структурой SiO₂ а также алюмината AlO₂. На рисунке 4.3.6 представлены микрофотографии пограничной части образца.





Рисунок 4.3.6 – Микрофотографии поверхности пограничной части образца (рисунок 4.3.3, область 2).

На микрофотографиях наблюдается, что выделения на поверхности пограничной части имеет форму сфер. Сферические частицы имеют размер от 10 до 200 мкм. Согласно литературным данным [198], силлиманит имеет форму в виде тонких игл, которые находятся внутри стекловидных сферических частиц.



Рисунок 4.3.7 – Дифрактограмма образца, снятого с механически измельченной в порошок пограничной части образца, *a* (рисунок 4.3.3, область 2) и штрих диаграмма соединений *б* –SiO₂, *в*– Al_{2.28}O_{4.86}Si_{0.72}. Со_{Кα} излучение.

Непосредственно в сферических стекловидных частицах наблюдается выделения кристаллов со структурой анортита и силлиманита.

На рисунке 4.3.7 представлена дифрактограмма, полученная из пограничной части образца (рисунок 4.3.3, область 2)

На приведенной дифрактограмме в основном наблюдаются острые структурные рефлексы. Кроме того, на дифрактограмме обнаружены размытые диффузные максимумы 1-ого, 2-ого порядка. Наличие размытых диффузных максимумов отражает присутствие аморфной фазы.

Методом РФА установлено, что основной фазой является силлиманит с орторомбической сингонией ($D_{2h}^9=Pbam$) с химическим составом Al_{2.28}O_{4.86}Si_{0.72}.

Таким образом при термохимической реакции при помощи плазмы из компонентов порошковой смеси SiO₂ (маршалит) и Al (алюминиевой пудры) с добавкой жидкого стекла был получен силлиманит с химическим составом Al_{2.28}O_{4.86}Si_{0.72}.

Из образца был отделен каплевидный фрагмент (рисунок 4.3.2 б). Для рентгеноструктурного исследования из фрагмента был получен порошок. Дифрактограмма порошка из каплевидного фрагмента представлена на рисунке 4.3.8.



Рисунок 4.3.8 – Дифрактограмма порошка полученного из каплевидной части образца. Со_{Кα} излучение.

На дифрактограмме виден размытый широкий максимум в интервале углов 20 от 45 д 95°. Наличие такого размытого максимума свидетельствует об аморфной фазе.

Были проведены исследования влияния плазменного воздействия на образцы, в состав которых дополнительно ввели карбамид мочевины H₄N₂CO. Как показано в разделе 2.1.4 настоящей работы добавление карбамида мочевины H₄N₂CO приводит к дополнительному внедрению азота в плазмохимический синтез материала.

С учетом предыдущих исследований были изменены режимы воздействия плазменным потоком: мощность P= 25кBт, время воздействия было установлено при t=60 с.

Таким образом было проведено исследование на образец с составом: SiO₂, Al, Na₂SiO₃, H₄N₂CO. На рисунке 4.3.9 приведены фотографии образца после плазменного воздействия.





На рисунке 4.3.9 *а* представлена фотография образца через 10 секунд после прекращения плазменного воздействия. Видно, что образец не успел остыть и имеет ярко красный цвет. Фотография образца, остывшего до Т_{ком} приведена на рисунке 4.3.9 *б*. Видно, что прошло незначительное геометрическое изменение формы образца. В центральной части образца по диагонали присутствует вытянутый «гребень». Эта область выделена пунктирной линией на рисунке 4.3.9 *а*, *б*.

Этот «гребень» является границей между двумя областями образца. Область 1 — это область, не подвергнутая прямому воздействию плазменного пучка. В этой

области материал был нагрет до высоких температур, но был ниже температуры плазмохимических реакций. Область 2 — это область прямого воздействию плазменного пучка. В этой области прошли термохимические реакции. В результате такой термохимической реакции, структура материала стала пористой.

Из облученного образца механическим способом были выделены разные фрагменты, представленные на рисунке 4.3.10.



Рисунок 4.3.10 – Фотографии скола брикета, механически отделенные с различных участков образца (рисунок 4.3.9).

Изображение скола брикета на фотографии представляют собой пористую поверхность с белым налетом в виде спеченного порошка (рисунок 4.3.10).



Рисунок 4.3.11 – Микрофотография поверхности образца после плазменного воздействия. *а*-увеличение *x* 10; б – увеличение *x* 50 раз.

Результаты оптического исследования при помощи оптического микроскопа представлены на рисунке 4.3.11.

На микрофотографии видно, что на пористой поверхности материала произошли образования мелких выделений игольчатой формы (рисунок 4.3.11, область *a*, *б*).

Согласно литературным данным при воздействии плазмой на образцы подобного состава, получен материал со структурой силлиманита [199], поэтому можно сделать предположение, что наблюдаемые игольчатые кристаллы связаны с образованием вторичного силлиманита.

На рисунке 4.3.12 приведена дифрактограмма от исследуемого порошка, полученного в результате механического измельчения из выделенного области (рисунок 4.3.10). На дифрактограмме присутствуют острые рефлексы от кристаллических соединений и на малых углах наблюдается размытый диффузионный рентгеноаморфный максимум.





Анализ дифрактограммы позволил установить, что основной фазой является кристаллическая фаза силлиманита со структурой Al₂O₅Si.

Таким образом при использовании в качестве исходных компонентов маршалита и алюминиевой пудры с добавкой жидкого стекла и карбамида (раствор мочевины) и последующем воздействии на них плазменным потоком, происходит образование силлиманита.

Установлено, что добавление в смесь, состоящую из компонентов SiO₂, Al, Na₂SiO₃, раствора мочевины H₄N₂CO, приводит к упрочнению образца при воздействии плазменным потоком.

Показано, что смесь SiO₂ (маршалит) и мелкодисперсный порошок алюминия (алюминиевая пудра) с добавкой жидкого стека образует структуру с различной морфологией. Так при плазменном воздействии образуются как пористая структура, так и стекловидная. В пограничных слоях между пористой и стекловидной поверхностью наблюдается образование силлиманита со структурой и Al₂O₅Si.

4.4. Синтез сиалона из композиции нитрида кремния (Si₃N₄) с нитридом алюминия (AlN)

Было проведено исследование плазменного воздействия на образцы, полученные из смеси компонентов Si₃N₄. AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃. Режимы работы источника питания были при U= 120B, I=220A, мощности P=26.5 кВт. Время воздействия плазмы на образец = 120 сек.

На рисунке 4.4.1 *а* представлена фотография образца до воздействия плазменным потоком. Также приведено схематическое расположение образца в плазменном реакторе (рисунок 4.4.1 *б*).

На рисунке 4.4.1 *в, г* представлено схематическое взаимодействие электрода и образца с плазменным потоком.

Возможны разные случаи взаимодействия плазменного потока с электродом. Когда плазменный поток полностью охватывает электрод (рисунок 4.4.1 *в*). Когда этого не происходит, то плазменная струя отклоняется от соосности электрода и взаимодействует на образец в локальном месте (рисунок 4.4.1 *г*). Была получена фотография в реакторе сразу после плазменного воздействия (рисунок 4.4.1 *д*). Видно, что локальное место взаимодействия плазменного потока с образцом имеет хорошо выраженный красный цвет (рисунок 4.4.1 *д*, область 1). Тогда как остальная часть образца имеет серо-желтый цвет. Это фотография соответствует схематическому представлению не соосного взаимодействия плазменной струи с электродом (рисунок 4.4.1 *г*).

На фотографиях видно, что на образце в локальном месте произошла значительная эрозия материала (рисунок 4.4.1 *е, ж*, область 1).



Рисунок 4.4.1 – Фотография исходного образца (*a*), схематическое представление образца в реакторе (б), схема взаимодействия плазменного потока с образцом при соосном воздействии (*в*) и несоосном (*г*), и фотографии образца после плазменного воздействия (*д*, *е*, *ж*).

Таким образом, на приведенных фотографиях хорошо видно, что после плазменного воздействия на образец наблюдаются разные области теплового воздействия. Первая область — это область воздействия основного плазменного пучка, которая выделена пунктирной линией (рисунок 4.4.1 *д, е, ж*, область 1).

Вторая область — это участок образца, который не изменил своей формы. Поскольку эта часть образца не подвергалась прямому плазменному воздействию (рисунок 4.4.1 *д, е, ж*, область 2).

На рисунке 4.4.2 представлена фотография образца из смеси компонентов Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ при увеличении времени работы плазмотрона до 180 с.



Рисунок 4.4.2 – Фотография образца из смеси компонентов Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ после плазменного воздействия при t=180 с.

При увеличении времени воздействия плазменного потока на образец от 120 с, до 180 с, наблюдается более значительная эрозия материала. В локальном месте воздействия потока на материал образовалась воронка диаметром 35 мм, глубиной 45 мм в области прямого контакта плазменной струи (рисунок 4.4.2, область 1).

Область 2 на рисунке 4.4.2 приобрела зеленоватый оттенок. В области 3 наблюдается оттенок светло-белого цвета. На основании анализа фотографии следует, что произошел неравномерный нагрев образца с более высокой температурой в центральной части образца.

При проведении эксперимента в результате плазменного воздействия на образец, на стенках реактора произошло образование тонких пластинок. На рисунке 4.4.3 представлены фотографии этих пластинок.

Пластины на рисунке 4.4.3 имеют оттенок серого цвета с белым напылением и имеют различную морфологию и структуру.



Рисунок 4.4.3 – Фрагменты образца, образовавшиеся на стенках реактора в результате воздействия плазмой на образец.

При том же самом времени (t=180 c) взаимодействия плазмы с образцом, но при более высокой мощности (P=34кВт) была получена более значительная эрозия образца, чем при меньшем значении мощности (P=26.5 кВт). Данный образец представлен на фотографии (рисунок 4.4.4). На образце после проведения эксперимента была получена воронка на большой площади образца.



Рисунок 4.4.4 – Фотография образца при увеличении мощности воздействия плазмы на образец при Р=34кВт.

На фотографии образца также выделены области 1 и 2. Область 1 – зона облучения непосредственным плазменным потоком. Область 2 –область, которая не подвергалась воздействию плазменной струи. Нагрев этой области до высоких температур произошел за счет передачи тепла от области материала, нагретого плазменным потоком.

Воронка вокруг электрода свидетельствует о том, что взаимодействие плазменного потока с образцом проходило по схеме, приведенной на рисунке 4.4.1 *в*.

Таким образом при воздействии плазменного потока на образец произошли химические реакции компонентов образца с изменениями его геометрических размеров и формы. Также при воздействии плазмы с образцом, часть образца испарилась и сконденсировалась на стенках реактора.

На приведенной оптической микрофотографии скола образца, поверхность которого была облучена потоком плазмы, можно выделить три области (рисунок 4.4.5).



Рисунок 4.4.5 – Микрофотография поверхности скола образца после облучения плазмой с выделенными областями.

На рисунке 4.4.5, первая зона серого цвета. Эта часть образца, провзаимодействовала с плазменным пучком (рисунок 4.4.5, область 1). Вторая зона — приграничная (рисунок 4.4.5, область 2). Третья область имеет светло серый цвет. Материал из этой области не подвергался прямому воздействию плазменного пучка и был нагрет в результате передачи тепловой энергии от области 1 (рисунок 4.4.5, область 3).



Рисунок 4.4.6 – Фотография и микрофотография поверхности скола образца в разных масштабах.

Фрагмент образца, представленный на рисунке 4.4.6 *а*, имеет неоднородную структуру. Это позволило выявить 3 характерные области (рисунок 4.4.6 *б*). Области разного цвета и плотности образовались в результате разного термического воздействия на образец в плазменном реакторе. Зона 1 – область, которая провзаимодействовала с плазменным потоком. Зона 2 – пограничная область между зонами 1 и 3 (рисунок 4.4.6 *б*, область 2). Эта зона выделена пунктирными линиями. Зона 3 – область, которая не подвергалась прямому плазменному воздействию. Эта зона была нагрета до высоких температур за счет теплообменных процессов.

На полученных после взаимодействия с плазмой образцах было проведено исследование при помощи РФА.

На рисунке 4.4.7 приведена дифрактограмма порошка материала (рисунок 4.4.6, *б*, область 1), полученного в результате воздействия высокоэнтальпийной плазмой.



Рисунок 4.4.7 – Рентгеновская дифрактограмма порошка материала, полученного в результате воздействия высокоэнтальпийной плазмой *(а)*. Штрих диаграммы соединений из базы данных Match Crystal Impact: *б* –

AlN; $e-\beta$ -Si₃N₄; $\epsilon -\beta$ -Si₅AlON₇. Сu_{K α} излучение.

Анализ дифрактограммы позволил установить, что материал, который провзаимодействовал с высокоэнтальпийной плазмой является многофазным: содержит кристаллические фазы β -Si₅AlON₇ с гексагональной сингонией (символ Пирсона *hP*14, пространственная группа *P*6₃/*m*); β -Si₃N₄ с тригональной сингонией (символ Пирсона *hP*28, пространственная группа *P*31*c*); AlN (символ Пирсона *hP*4, пространственная группа *P*6₃/*mc*). На дифрактограмме присутствуют острые рефлексы от кристаллических соединений и на малых углах наблюдается размытый диффузионный рентгеноаморфный максимум. Также установлены следы от исходных компонентов: β -Si₃N₄ и AlN. Это указывает на не полное протекание термохимических реакций между исходными компонентами в соответствии с уравнением *1*:

 $AlN+Si_3N_4+(NH_2)_2CO+2Na_2SiO_3 \rightarrow Si_5AlON_7+4NaOH+CO_2 \quad (1)$

В таблице 1 приведены данные параметров элементарной ячейки фазы β-SiAlON состава AlN₇OSi₅ из базы данных Match Crystal Impact и экспериментально полученных данных.

108
Данные		Эксперимент			
Match Crystal Impact				Расчет	
Карточка	$2\theta^{o}$	Int	$2\theta^{o}$	Int	$2\theta^{o}$
6588					
	15.61	373.3	15.57	419.23	15.627
	27.20	342.9	27.16	383.27	
	31.51	903.6	31.49	656.23	31.55
	39.07	1000	38.74	932.26	
	42.11	940.6	42.11	1000	42.163
Si ₅ AlON ₇	48.26	332	48.42	250.18	48.342
	58.62	123.5	58.60	322.67	
	61.22	427.3	61.39	250.27	61.324
	68.23	152.6	68.36	118.09	
	72.58	171.9	72.60	139.4	72.684
	83.53	505.2	83.71	254.3	83.674
	87.77	267.3			87.992
Параметры решетки (нм)		88.01	167	Параметры решетки (нм)	
Match Crystal Impact				Эксперимент	
a= 0.7607; c=0.2927				a=0.7608; c=0.2928	

Таблица 4.1 – Расчет параметров кристаллической решетки

Согласно данным, приведенным в таблице 4.1, видно, что параметры элементарной ячейки из базы данных и полученных экспериментально хорошо совпадают.

Таким образом использованием компонентов группы нитридов кремния и алюминия после высокотемпературного воздействия энергией плазмы на подготовленный брикет образуется β-SiAlON состава AlN₇OSi₅.

	Результаты количественного анализа						
N⁰	Количество	о (%) Название	Формула				
1	32.5	Нитрид кремния -β (beta)	Si ₂ N ₄				
2	51.5	Si ₅ AlON ₇	AIN_7OSi_5				
3	16.0	Нитрид алюминия	AIN				
4	13.2	Неопознанные пики					

Рисунок 4.4.8 – Результаты количественного рентгенофазового анализа.

Согласно количественному рентгенофазовому анализа основным соединением является β -Si₅AlON₇-51.5%, β -Si₃N₄-32.5, AlN-16% (рисунок 4.4.8).

Также была снята дифрактограмма с области, которая не подвергалась влиянию прямого плазменного луча, но была нагрета до высоких температур за счет теплообменных процессов (рисунок 4.4.6, область 3).



Рисунок 4.4.9 – Рентгеновская дифрактограмма порошка материала (рисунок 4.4.6, область 3), полученного плазмохимическим методом, (*a*) и штрих диаграмма β–SiAlON состава Si₅AlON₇ (*б*) из базы данных Match Crystal Impact и

фрагмент рентгенограммы с линией Si_{0.1}Al_{2.8}O₄ (*в*). Cu_{Ka} излучение.

На рисунке 4.4.9 представлена дифрактограмма порошка материала (рисунок 4.4.6, область 3). Дифрактограмма имеет сложный спектр. На основе качественного рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой является β -SiAlON состава AlN₇OSi₅ (Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} c x=1) с гексагональной сингонией (символ Пирсона *hP*14, пространственная группа *P*6₃/*m*). На дифрактограмме кроме кристаллических фаз существует диффузный максимум в области малых углов. Наличие размытого диффузного максимума свидетельствует об образовании аморфной фазы. На дифрактограмме также присутствуют слабые структурные рефлексы, принадлежащие кристаллам силимманита (рисунок 4.4.9 *в*).

Кроме того, на дифрактограмме обнаружены дополнительные структурные линии. Вероятно, они относятся к другим SiAlON фазам, которые сформировались в результате неравновесных процессов. Это предположение основано на том, что фазовый переход между двумя типами SiAlON удовлетворяет условиям: α -SiAlON+O₂ \rightarrow β -SiAlON и β -SiAlON+N₂ $\rightarrow \alpha$ -SiAlON [200]. На рисунке 4.4.10 представлена дифрактограмма с конденсированных пластин, осевших на стенках реактора во время воздействия плазменной струи (рисунок 4.4.3). Пластины были измельчены в порошок и проанализированы при мощи РФА.



Рисунок 4.4.10 – Рентгеновская дифрактограмма порошка пластинок, сконденсированных на стенках реактора, (*a*) и штрих диаграмма соединений базы данных Match Crystal Impact, где *b*-AlN, *c*-Al₂O₅Si, *d*-SiC. Рентгенограмма

снята в Сика излучении.

Согласно результатам РФА, дифрактограмма имеет сложный спектр. На основе качественного рентгенофазового анализа установлено, что сконденсированный на стенках материал содержит исходный компонент AlN. Также установлены и новые соединения Al₂O₅Si, SiC полученные в результате реакций газовой смеси атмосферы реактора (рисунок 4.4.10).

В результате структурных исследований при помощи СЭМ получены микрофотографии с разных областей образца после плазменного воздействия (рисунок 4.4.11).



Рисунок 4.4.11 – Микрофотография скола образца с границей фронта плазмохимического синтеза после взаимодействия материала с потоком низкотемпературной плазмы (*a*). Микрофотографии СЭМ с разных участков

образца: б – область 1; в – область 2; г – область 3.

На основе анализа данных, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видно, что в зоне прямого воздействия плазменным потоком на поверхности образца происходит преимущественно образование частиц с блочной структурой. Также наблюдаются частицы различной геометрической формы (рисунок 4.3.11 δ). В пограничной (промежуточной) зоне (рисунок 4.4.11 *a*, область 2), наблюдается волокнистая структура, состоящая из нитевидных кристаллов (рисунок 4.4.11 *в*).

В материале из нагретой области наблюдались сферические частицы различной морфологии и размеров, что является результатом передачи тепловой энергии из нагретой области после облучения плазменным пучком. (рисунок 4.4.11 г).



Рисунок 4.4.12 – Результат энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Химический состав граничной области был также исследован с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 4.4.11, область 2). На рисунке 4.4.12 представлены результаты количественного анализа содержания элементов в этой области (рисунок 4.4.11 *в*).

Согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, сиалона составом Si_5AlON_7 в пограничной области образца присутствует 43%. Также основными элементами являются Al - 63.5 вес. %, Si-10.66 вес %, O-2.55 %, N - 22.44 вес % (Al - 51.15 ат. %, Si-0.8.27 ат. %, O-0.2.11 ат. %, N - 34.89 ат. %).



Рисунок 4.4.13 – Результат ИК спектроскопии порошковой смеси, снятой с образца из области 1 (рисунок 4.4.11 *a*).

Был также исследован материал из области (рисунок 4.4.11 *a*) при помощи ИК спектроскопии. На основе анализа ИК спектров было установлено, что волновые числа основных пиков соответствуют значениям:1422.8 и 871.9 см⁻¹. Анализ ИК-спектров свидетельствуют, преимущественно, о присутствии в образцах нитридов, и оксидов кремния и алюминия, и их мотивов.

Основные полосы поглощения ИК-спектров соединения β-SiAlON и мотивов оксида кремния и алюминия представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Основные полосы поглощения ИК спектров β-SiAlON и мотивов оксида кремния и алюминия

Полосы поглощения	Волновое число см ⁻¹	Литература
Si-O	558-1100	
N-O	1623	[201]
C–N	1388	
Si-Al-O-N	930–1050	
Si ₃ N ₄		
Al–N	730	[202]
Al–O	626-796	
Si ₂ ON ₂	534	
Si-N-Si	400 - 600	
Si–N	887 - 1040	
β-Si ₃ N ₄	720 - 952	[203]
β- SiAlON	930–1050	
	980 - 938	

На рисунке 4.4.14 приведена дериватограмма образца до и после плазменного воздействия. Согласно результатам термогравиметрического исследования исходного образца до плазменного воздействия на дериватограмме проявляется эндотермический пик в широком температурном интервале с минимумом при температуре 405,8 0 C (рисунок 4.4.14 *a*). Появление этого пика коррелирует с интенсивной потерей массы на кривой ТГ (рисунок 4.4.14 *a*). Появление этого пика коррелирует с на кривой ДСК обусловлена разложением мочевины. Это находит подтверждение с нашими данными по термодинамическому расчету, выполненными при помощи программы TERRA.



Рисунок 4.4.14 – Дериватограммы образцов до плазменного воздействия (*a*) и после плазменного воздействия (*б*) при скорости нагрева 15 °С/мин.

Также было проведено термогравиметрическое исследование образца после плазменного воздействия (рисунок 4.4.14 *б*). На дериватограмме хорошо проявляется узкий эндотермический пик при температуре 582 ⁰C, обусловленный полиморфным превращением оксида кремния. Известно, что при температуре около 573 °C и нормальном давлении наблюдается переход тригонального α-кварца в гексагональный β-кварц [204].

Важно отметить, что начиная с температуры 900 ^оС на кривой ТГ начинает происходить увеличение массы образца. Этот процесс, возможно, связан с реакциями взаимодействия, в том числе, непрореагировавших компонентов материала с газообразным азотом, в среде которого проводились термогравиметрические исследования. Наличие непрореагировавших частиц было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рисунок 4.4.7).

Таким образом влияние плазменного потока на смесь порошков Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ при использовании оптимального режима работы плазматрона, при P = 26.5-34 кВт и времени работы t = 120-180 с. приводит к образованию фазы β -SiAlON со структурой Si₅AlON₇.

Установлено, что плазменный поток оказывает на подготовленный брикет влияние с образованием разного градиента теплового воздействия. Данное заключение отмечается различной цветовой гаммой.

Также происходит образование нескольких характерных областей и зон влияния плазменного потока.

При исследовании области, не попадающей под прямой плазменный поток, но участвующей в процессе теплообмена установлено наличие размытого диффузного максимума, который свидетельствует об образовании аморфной фазы. На дифрактограммах присутствуют слабые структурные рефлексы, принадлежащие кристаллам силлиманита.

Также было выявлено, что при влиянии режимов работы плазменного генератора на брикете, согласно данным РФА, остаются непрореагирующие компоненты соединений β-Si₃N₄ и AlN, которые свидетельствуют о неполном протекании плазмохимического синтеза.

4.5 Синтез сиалона из композиции нитрида кремния (Si₃N₄) с нитридом алюминия (AlN) и оксида алюминия (Al₂O₃)

Для изучения особенностей образования сиалона на основе компонентов Si_3N_4 , AlN и Al_2O_3 при помощи плазменного воздействия были подготовлены образцы с составом: Si_3N_4 , AlN, H_4N_2CO , Na_2SiO_3 , Al_2O_3 . Плазменное воздействие проходило в течении 60 с. при p=34кВт. На рисунке представлена фотография этого образца (рисунок 4.5.1).



Рисунок 4.5.1 – Фотография образца из смеси Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃, после плазменного воздействия.

На фотографии образца после плазменного воздействия представлены две области. Область 1 — это область, которая при взаимодействии с плазмой подвергалась сильной эрозии (рисунок 4.5.1, область 1). Область 2– эта область на поверхности которой образовались сферические наплывы разного размера (рисунок 4.5.1, область 2). В промежутках между наплавами на поверхности наблюдаются мелкие поры.

Механическим путем были отделены части из этих областей от основанного образца. Фотографии структуры образца после разделения представлена на рисунке 4.5.2.



Рисунок 4.5.2 – Фотография образца после механического разделения. *а* – обратная, рыхлая сторона брикета, *б*–вздутые наплывы.

На фотографии представлена обратная сторона образца (рисунок 4.5.2 *a*). На фотографии виден пористый характер. Установлено, что нижняя часть материала образца является рыхлой и рифлёной.

От поверхности образца, механическим путем был отделен наплыв (рисунок 4.5.3). Верхняя поверхность наплыва гладкая и имеет светлый, серый цвет.



Рисунок 4.5.3 – Фотография наплыва, отсоединенного от основанного образца.

Также внутренняя часть наплыва имеет черный цвет и пластинчатое строение. Пластины расположены хаотично.

На рисунке 4.5.4 представлено схематичное представление образца с выделенным наплывом.





Для исследования методом РФА были приготовлены порошки из наплывов и основной части образца.

На рисунке 4.5.4 представлена дифрактограмма материала из основной части образца.



Рисунок 4.5.4 – Рентгеновская дифрактограмма порошка основной части образца, (*a*) и штрих диаграмма соединений, где *б*–Si₃N₄, *в*–Si₅AlON₇. Си_{Кα} излучение.

На дифрактограмме присутствуют острые рефлексы от кристаллических соединений и на малых углах наблюдается размытый диффузионный рентгеноаморфный максимум. Анализ дифрактограммы позволил установить, что основной фазой является кристаллическая фаза β -Si₅AlON₇ с гексагональной сингонией (символ Пирсона *hP*14, пространственная группа *P*6₃/*m*). Также установлены следы от исходного компонента: β -Si₃N₄ с тригональной сингонией (символ Пирсона *hP*28, пространственная группа *P*31*c*).



Рисунок 4.5.5 – Рентгеновская дифрактограмма порошка, полученная из наплывов, (*a*) и штрих диаграмма соединений, где *δ*– SiO₂, *в*– Al₂O₃, *г*–Si₅AlON₇. Си_{Кα} излучение.

На рисунке 4.5.5 представлена дифрактограмма порошка материала (рисунок 4.5.3). Дифрактограмма имеет сложный спектр. На дифрактограмме кроме кристаллических фаз существует диффузный максимум в области малых углов. Наличие размытого диффузного максимума свидетельствует об образовании аморфной фазы. Анализ дифрактограммы (рисунок 4.5.5), позволил установить, что материал является многофазным: содержит кристаллические фазы соединения

 β -Si₅AlON₇, в количестве 37%, а также следы исходных компонентов: Al₂O₃. Также было обнаружено следы от фазы SiO₂

Также, важно было провести исследование материала сконденсированного на стенках реактора в результате взаимодействия плазмы с образцом. Данный материал представляет собой пластины с толщиной от 0.1 до 0.5 мм. и длиной со средним размером 3–7 мм. (рисунок 4.5.6).



Рисунок 4.5.6 – Фрагменты образца из смеси Si_3N_4 , AlN, H_4N_2CO , Na_2SiO_3 , Al_2O_3 сконденсированные на стенках реактора.

Данные пластины были измельчены в порошок для исследования при помощи РФА. На рисунке 4.5.7 представлена экспериментальная дифрактограмма порошка, измельченного из пластин (рисунок 4.5.6).



Рисунок 4.5.7 – Рентгеновская дифрактограмма пластинок, сконденсированных на стенках реактора и штрих диаграмма соединений, образовавшихся в ходе реакции, *a*–AlN, *б*–Si₃N₄, *в*–Al₂O₃, *г*–16H-SiAlON со структурой

Si_{7.61} Al_{6.39} O_{2.61} N_{0.39}. Сика излучение.

На основе качественного рентгенофазового анализа установлено, что сконденсированный на стенках материал в основном состоит из исходных компонентов: AlN, Si₃N₄, Al₂O₃. Результат осаждения данных компонентов на стенке реактора обосновывается эрозией материала под действием потока плазмы.

Также наблюдается образование нового соединения, которое получилось в результате реакций в атмосфере реактора. Данное соединение представляет собой кристаллическое соединение на основе 16H–SiAlON со структурой Si_{7.61} Al_{6.39} O_{2.61} N_{0.39}.

Таким образом добавление Al₂O₃ в состав компонентов Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ приводит к образованию на поверхности образца спечённого налета белого цвета, а также образование вздутых наплывов.

Установлено, что влияние плазменного потока на смесь Si_3N_4 , AlN, H_4N_2CO , Na_2SiO_3 , Al_2O_3 приводит к образованию β - SiAlON со структурой Si_5AlON_7

122

При исследовании сконденсированных пластин, осажденных на стенках плазмохимического реактора, было установлено, что помимо конденсации частиц исходных соединений, наблюдается образование фазы 16H –SiAlON со структурой Si_{7.61} Al_{6.39} O_{2.61} N_{0.39}

Выводы по главе

1. При воздействии плазменного потока на смесь порошков SiO₂ (маршалит), мелкодисперсного порошка алюминия Al (алюминиевая пудра), жидкого стекла Na₂SiO₃ и соли карбамида H₄N₂CO (раствор мочевины) происходит термохимический синтез, в результате которого происходит образование силлиманита со структурой Al₂O₅Si.

2. Взаимодействие высокоэнтальпийного потока термической плазмы с материалом образца, полученного из порошков Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, а также жидкого стекла Na₂SiO₃, приводит к образованию многофазного материала: β-SiAlON состава Si₅AlON₇, и соединений Al₂O₅Si, SiC.

3.0блучение плазменным потоком на смесь порошков Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Al₂O₃ и связующей добавки Na₂SiO₃, приводит к образованию двухфазного SiAlON на основе составов β-Si₅AlON₇ и 16H - SiAlON со структурой Si_{7.61} Al_{6.39} O_{2.61} N_{0.39}.

4. Образование β–SiAlON состава Si₅AlON₇ происходит в результате непосредственного воздействия плазменным потоком на образец. 16H - SiAlON со структурой Si_{7.61} Al_{6.39} O_{2.61} N_{0.39} образуется в результате реакций газовой смеси в атмосфере реактора.

5. Для получения сиалона необходимо использовать режим: P=30кBt, t=120 с. Для получения силимманита необходимо использовать режим P= 25кBt и время воздействия при t=60 с.

5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИАЛОНА ПОЛУЧЕННОГО В ПОТОКЕ ПЛАЗМЫ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

5.1. Метод приготовления пластин для изготовления термопасты

Настоящая глава посвящена применяю сиалонсодержащего порошка, в качестве модифицирующего материала при изготовлении термопасты, для нанесения ее на платы электронных устройств.

В качестве основанного наполнителя использовали оксида магния (MgO). Связующим был компонент жидкого стекла (Na₂SiO₃).

Также провели модернизацию связующего компонента путем ввода в него фтористого натрия (NaF) и оксида алюминия (Al₂O₃).

На основе литературного анализа (глава 1, параграф 1.7) установлено, что в качестве наполнителей для теплопроводных паст используют синтетические алмазы, графит, углеродные нанотрубки, и графен [122].

Применение углеродных нанотрубок, согласно [125] позволяет повысить прочностные свойства термопаст.

При подготовке смеси для синтеза термопасты использовали порошковый материал на основе сиалона Si₅AlON₇.

Для изготовления термопасты использовали три подхода (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 – Схема усовершенствования технологии по изготовлению термопасты.

Первый подход.

Согласно схеме на рисунке 5.1, за основной компонент (наполнитель) был взят оксид магния (MgO), который предварительно насыпался уже в модифицируемое связующее.

Данная модификация связующего происходила путем добавки нагретого до 40 °C оксида алюминия (Al₂O₃) в порошок фтористого натрия (NaF). Данная смесь добавок тщательно перемешивалась и засыпалась в жидкое стекло (Na₂SiO₃). Полученная суспензия приобретала мутно белый цвет.

Далее в полученный раствор засыпался основной наполнитель (MgO) и также тщательно перемешивался. В процессе перемешивания наполнитель заполнял пространство связующего с получением светло-серой, густой пасты.

Второй подход.

После получения однородной массы была введена модифицирующая добавка в виде углеродных нанотрубок. Данная добавка представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета. При смешивании полученной суспензии происходило загустевание всей массы. Полученная паста приобретала темно-серый цвет.

Третий подход.

В полученную пасту дополнительно ввели сиалон со структурой Si₅AlON₇, который был синтезирован низкотемпературной плазмой.

Затем полученная масса была помещена в кювету прямоугольной формы. Далее полученная масса высыхала при Т_{ком} в течении 12 часов. В результате были получены пластины близкой к прямоугольной форме (рисунок 5.3 – 5.5).

Полная технология производства термопасты представлена на схеме (рисунок 5.2).



Рисунок 5.2 – Схема подготовки и дозирования компонентов для изготовления

термопасты и формирование пластин.

При использовании пластин варьировали высоту кювет. Результаты отработки технологии изготовления пластин приведены на рисунке 5.3 – 5.5. Полученные пластины с толщиной слоя ≈ 1мм., представлены на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Фотографии высушенной пластины, полученной из суспензии толщиной ≈ 1 мм., с разных сторон, где (*a*) вид сверху на внешнюю часть, (*б*) вид сзади на тыльную часть.

На рисунке 5.3 представлены пластины, помещенные в кювету толщиной ≈ 1 мм., полученные после сушки. Данные пластины имеют похожую на форму в виде параллелепипеда.

Как видно из фотографий, представленных на рисунке 5.3*а*, внешняя часть пластины имеет плоскую, гладкую поверхность темно-серого цвета. Тыльная часть пластины, также имеет гладкую–плоскую поверхность (рисунок 5.3 *б*).



Рисунок 5.4 – Фотографии высушенной пластины, полученной из суспензии толщиной ≈ 3 мм., где (*a*) вид сверху на внешнюю часть, (б) вид сзади на тыльную часть.

Как видно из фотографий, представленных на рисунке 5.4 *а*, внешняя часть пластины имеет плоскую, гладкую поверхность темно-серого цвета. Тыльная часть пластины имеет пористую структуру с размерами пор $\approx 1-3$ мм (рисунок 5.4 δ).



Рисунок 5.5 – Фотографии высушенной пластины, полученной из суспензии толщиной \approx 5 мм. Где (*a*) вид сверху, (*б*) внутренняя часть пластины.

На рисунке 5.5 представлена фотография пластины из высушенной суспензии с толщиной слоя ≈ 5 мм. Как видно, поверхность пластины имеет пористую структуру с размером пор $\approx 2-4$ мм. (рисунок 5.5 *a*). Внутренняя часть пластины имеет также пористо-каркасную поверхность с размером пор $\approx 4-7$ мм. (рисунок 5.5 *б*).

После полного высыхания всех пластин, они подвергались механическому шлифованию для придания гладкой-ровной поверхности с однородной по форме структурой.

После шлифования пластины окрашивались в черный цвет для уменьшения светопоглащения и проведения исследования по определению коэффициента теплопроводности и температуропроводности. Пластины были структурированы по числовому порядку, отличающиеся различной толщиной поверхности. Подготовленные пластины представлены на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Фотографии пластин, подготовленных для определения коэффициента температуропроводности и теплопроводности.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что, варьируя толщину образца и концентрацию наполнителя можно получить разную пористость материала.

128

5.2. Термофизические свойства

Коэффициент теплопроводности и температуроповодности был определен при помощи создания импульса нагрева с использованием ксеноновой лампывспышки суммарной мощностью 12 кДж при длительности импульса 16 мс. Температуру образцов регистрировали тепловизионным модулем Flir с частотой записи ИК термограмм 31 Гц. Теплопроводность определяется из формулы:

$$\lambda = \frac{Wa\tau E}{TL}.$$
⁽¹⁾

Для определения коэффициента теплопроводности вычисляли коэффициент поглощенной мощности нагрева (*W*) и коэффициент температуропроводности (*a*). Коэффициент поглощенной мощности нагрева (*W*) получили из уравнения:

$$W = \frac{\lambda T L}{aE},\tag{2}$$

где: *a*=1,11·10⁻⁴ м²/с; E=0,96; T=8,658 °C; L=0,52 мм= 0,00052 м; λ=394 Вт/м·К Данные определены экспериментально на основе нагрева медной пластины, взятой за эталон. Коэффициент температуропроводности определялся из выражения:

$$a = \frac{0,139 \cdot l^2}{\tau_{1/2} - 0,5 \cdot \tau_h}.$$
⁽³⁾

Далее приведены термограмма и график изменения температуры образца №1 (рисунок 5.7. (1)).



Рисунок 5.7 – Термограмма образца № 1 – (*a*) и график изменения температуры образца № 1 – (*б*).

Исходя из расчет выражений 1 и 2, значение температуропроводности для образца №1 а=5,16·10⁻⁷м²/с.



Рисунок 5.8 – Термограмма образца № 2 – (*a*) и график изменения температуры образца № 2 – (*б*).

Значение температуропроводности для образца №2 а=5,92 · 10⁻⁷м²/с.



Рисунок 5.9 – Термограмма образца № 3 – (а) и график изменения температуры

образца № 2 – (б).

Значение температуропроводности для образца №3, а=6,53·10⁻⁷м²/с.



Рисунок 5.10 – Термограмма образца № 4 – (а) и график изменения температуры

образца № 2 – (б).

Таким образом, значение температуропроводности для образцов №1-4 представлены в таблице 5.2.1.

Номер образца	Значение		
	температуропроводности,		
	$M^2/C.$		
1	5,16.10 ⁻⁷		
2	$5,92 \cdot 10^{-7}$		
3	6,53·10 ⁻⁷		
4	5,09·10 ⁻⁷		

Таблица 5.2.1 – Значение температуропроводности для образца №1–4

Также для сравнения результатов, на рисунке 5.11, приведены карты температуропроводности для образцов 1–4.



Рисунок – 5.11 Карта температуропроводности образцов 1–4.

Таким образом, зная коэффициента из выражений 2 и 3, можно рассчитать коэффициент теплопроводности из выражения 1. Результаты расчета представлены в таблице 5.2.2.

Таблица 5.2.2 – Результаты расчета коэффициент теплопроводности для

образцов	1 - 4
----------	-------

Образец №1	$\lambda = \frac{16646 \cdot 5,16 \cdot 10^{-7} \cdot 0,96}{0,00321 \cdot 2,338} = 1,099$
Образец №2	$\lambda = \frac{16646 \cdot 5,92 \cdot 10^{-7} \cdot 0,96}{0,00138 \cdot 4,774} = 1,436$

Продолжение таблицы 5.2.5

Образец №3	$\lambda = \frac{16646 \cdot 6,53 \cdot 10^{-7} \cdot 0,96}{0,00395 \cdot 2,218} = 1,191$
Образец №4	$\lambda = \frac{16646 \cdot 5,09 \cdot 10^{-7} \cdot 0,96}{0,00237 \cdot 4,788} = 1,231$

Таким образом, зная значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности была представлена таблица 5.2.3, со значением всех коэффициентов: толщина пластин, температура нагрева, температуропроводность и теплопроводность.

Таблица 5.2.3 – Экспериментальные значения исследуемых пластин

Образец №	1	2	3	4
L, мм	3,21	1,38	3,95	2,37
T, °C	2,338	4,774	2,218	2,788
а, м ² /с	5,16.10-7	$5,92 \cdot 10^{-7}$	6,53·10 ⁻⁷	5,09.10-7
(Температуропроводность)				
$\lambda, BT/M \cdot K$	1,099	1,436	1,191	1,231
(Теплопроводность)				

В результате нагрева образцов кратковременным тепловым импульсом, генерируемым ксеноновой импульсной лампой получены карты теплового контроля для расчета эффективной температуропроводности (рисунок 5.10). По полученным данным была получена зависимость изменения температуры в процессе нагрева от времени (рисунок $5.7-5.10 \, \delta$). Изменение логарифмической температуры от времени на некоторой частоте представляет собой практически прямую линию, угол наклона, которой согласно уравнению 3, и есть коэффициент температуропроводности.

Согласно проведенному анализу термограммы и графика нагрева и с учетом расчета при помощи уравнения 3, значения температуропроводности для образца будет равно $a=5.92\times10^{-7}$ m^2/c . На основе полученного значения температуропроводности *a* был рассчитан коэффициент поглощенной мощности нагрева и коэффициент теплопроводности при помощи уравнений 1 и 2. Согласно результатам расчета коэффициента теплопроводности термопасты, подготовленный из компонент MgO, NaF и Al₂O₃, в которую в качестве модифицирующих добавок

вводили углеродные нанотрубки и порошок сиалона со структурой Si₅AlON₇. В результате было получено значение коэффициент теплопроводности $\lambda = 1.44$ BT/м·К.

5.3. Результаты и обсуждения данных

На основе литературных данных [205], получена диаграмма распределения теплопроводности (*a*) для разных материалов (рисунок 5.12).



Рисунок 5.12 – Значения коэффициентов теплопроводности для различных веществ.

На рисунке 5.12 представлена заштрихованная область величин теплопроводности, в который попадает исследуемый материал. Как видно из рисунка 5.12, при варьировании значений теплопроводности от 0.15 до 1.5 Вт/м·К область существования материала попадает в нишу неорганических и органических водных растворов, порошков и огнеупоров.

Таким образом полученные экспериментально значения теплопроводности существуют на ряду с порошками и огнеупорами.

В таблице 5.3.1 приведены значения коэффициента температуропроводности и теплопроводности для различных материалов.

Материал	Теплопроводность λ,	Температуропроводность	
	Bт/м·К	<i>а</i> , м²/с	
Диоксид кремния (кварц)	6.2	8.3·10 ⁻⁷	
Мрамор	2.91	13.5.10-7	
Бетон	1.51	7.5.10-7	
Стекло	0.76	3.4.10-7	
Кирпич керамический	0.35	5.2.10-7	
Кирпич силикатный	0.7	5.49.10-7	
Исследуемый образец (а)	1,099	5,16.10-7	
Исследуемый образец (б)	1,436	5,92.10-7	
Исследуемый образец (в)	1,191	6,53.10-7	
Исследуемый образец (г)	1,231	5,09.10-7	

Таблица 5.3.1 – Экспериментальные и литературные значения

теплопроводности и температуропроводности.

В соответствии с таблицей 4, были построены гистограммы зависимости

температуропроводности и теплопроводности среди известных материалов.



Рисунок 5.13 – Гистограмма значений теплопроводности для известных материалов и экспериментальных пластин на основе сиалона и используемой композиции.

Как видно из рисунка 5.13, экспериментально полученный материал и его значения теплопроводности находятся в пределах значений с материалами: бетон, стекло и керамические и силикатные кирпичи. Данные сравнения материалов, хорошо коррелируют с общей картиной распределения теплопроводности, представленной на рисунке 5.12.

Далее было проведено аналогичное сравнения с известными материалами со значениями температуропроводности, представленной на рисунке 5.14.



Рисунок 5.14 – Гистограмма значения температуропроводности для известных материалов и экспериментальных пластин на основе сиалона и используемой композиции.

Согласно данной гистограммы, бетон имеет незначительное отличие коэффициента температуропроводности от исследуемых образцов. Практически одинаковые показатели температуропроводности, как в случае и с теплопроводностью имеют материалы силикатного и керамического кирпича.

Далее было проведено сравнение коэффициента теплопроводности с известными в литературе термопастами. Было проведено распределение между отечественными и зарубежными вариантами термопаст. Зарубежные и отечественные термопасты представлены в таблице 5.

Название	λ,	Наполни	Связующее	Производитель
	$B_T/M \cdot K$	тель		(страна),
				Цена, вес
Coollaboratory Liquid	40	Ga, In		Германия,897р. за 1г.
ЖМ-6	34	Ga, In	—	Россия,700р. за 1г.
IC Diamond 24 Carat	4,5	С		США, 1660 р, 1г.

Таблица 5.3.2 – Характеристика отечественных и зарубежных термопаст

Название	λ, Bt/M·K	Наполнитель	Связующее	Производитель
				(страна),
				Цена, вес
OCZ Ultra 5+	3,8	ZnO, Ag, BN,	Сл. Эфир	США, 1200 р. за 1 гр.
Thermalright	3,5	ZnO		Тайвань (Китай),
Chill Factor III				650р. за 1г.
КПТ-8	0,8	ZnO	Силикон	Россия,230 р. за 1 г.
АлСил-3	1,8	ZnO, Al	Силикон	Россия, 99р. за 1 г.

Продолжение таблицы 5.3.2.

Согласно таблице 5, экспериментальные пластины с коэффициентом теплопроводности от 1.099 по 1.436 Вт/м·К находятся на ряду с отечественными термопастами КПТ-8 и АлСил 3 со значениями 0.8 и 1.8 соответственно.

Зарубежные термопасты со значением коэффициента теплопроводности от 10 до 40 Вт/м К имеют в качестве основного наполнителя мягкие металлы Ga (галий) и In (индий), что существенно удорожает и усложняет производство термопаст вследствие труднодоступности наполнителя.

Также была измерена электропроводность при помощи мультиметра DT 838 с функцией прозвонки цепи. Согласно результатам теста электропроводности, все пластины показывали нулевое сопротивление.



5.4. Скретч тестирование теплопроводящего материала модифицируемого сиалоном.

Рисунок 5.15 – Графики изменения глубины проникновения *Pd*, коэффициента трения μ, нормальная нагрузка Fn, сила трения *Ft* (*a*). Оптические изображения результатов скретч-тестирования поверхности образца из термопасты (*б*).

Результаты эксперимента скретч-теста представлены в виде графиков на рисунке 5.15 *а*. При испытаниях на скретч-тест индентор прижимали с силой *Fn*, которая изменялась линейно от значений 0 до 15 H (рисунок 5.15 *а*). Видно, что сила трения растет линейно, по мере перемещения индентора. На кривой *Ft* от *L* на начальном этапе наблюдаются небольшие локальные максимумы и минимумы, которые растут по мере увеличения нормальной силы *Fn*. Не смотря на скачкообразный характер изменения коэффициент трения μ от *L*, наблюдается тренд к выходу значений коэффициента трения к постоянному значению 0.38 с линейным ростом нормальной силы *Fn*. Такое незначительное изменение коэффициента μ косвенно указывает на низкие напряжения материала термопасты.

Глубина проникновения индентора при приложении силы *Fn*=0.5 Н линейно растет до значений порядка 85 мкм до 15 Н.

На внутренней части поверхности царапины и по ее краям наблюдается выкрашивание материала, по мере перемещения индентора по поверхности

материла термопасты. Это выкрашивание материала можно представить в виде отдельных отколов, которые сопровождаются резкими всплесками (максимумами) на кривой Ft от L. Пластического вытеснение материала по краям царапины не наблюдается (рисунок 5.15 δ).

Согласно расчетам микротвердости полученного материала по Виккерсу было установлено, что при постепенной нагрузке от 3 до 15 N значение микротвердости находятся в пределах значений 0.18–0,32 МПа. Установлено, что значение микротвердости характеризует материала как умеренно износостойкий.

Выводы по главе 5

1. Значение микротвердости экспериментального теплопроводного материала на основе используемой композиции и сиалона находятся в пределах значений 0.18–0,32 МПа.

2. Значения коэффициентов теплопроводности материала на основе используемой композиции и сиалона находятся в пределах от 1.099 по 1.436 Вт/м·К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты работы представлены в выводах:

- Синтез β-SiAlON с составом Si₅AlON₇ протекает в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока на смесь из компонентов в AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃.
- Воздействие плазменного потока на образцы, содержащие соединения Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Al₂O₃, Na₂SiO₃, приводит к образованию сиалоновых фаз β-Si₅AlON₇ и 16H-SiAlON.
- Воздействие высокоэнтальпийным плазменным потоком в азотной газовой атмосфере на шихту из компонентов SiO₂, Al, Na₂SiO₃, H₄N₂CO, не содержащих связанный азот, приводит к образованию силлиманита со структурой Al₂O₅Si.
- 4. В соответствии с кристалоэнергетической теории установлено, что в четырехкомпонентной системе Al-O-N-Si среди всех рассматриваемых соединений на основе SiAlON, наибольшей термодинамической

стабильностью обладает соединение 12H-SiAlON со структурой SiAl₄O₂N₄ (символ Пирсона hP32).

- Моделирование при помощи программы TERRA показывает существования температурных областей образования конденсированных и газообразных состояний при разложении смесей из соединений AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃.
- Оптимальные режимы получения сиалона и силлиманита при плазменном воздействии на образцы из смеси порошков нитрида и оксидсодержащих компонентов установлены в диапазоне 1.5-2.4 Вт/м². Для сиалона – P=30 кВт, t=120 с;. для силлиманита – P= 25кВт, t=60 с.
- Получен теплопроводный материал для отвода тепла от микросхем с использованием порошка, содержащего 52% β-Si₅AlON₇ в количестве 7% и с содержанием 3% углеродных нанотрубок.

Перспективы дальнейших исследований заключаются в использовании в качестве высокоэнергетических воздействий разной природы (лазерное излучение и электронно-импульсный пучок) для синтеза сиалносодержащего материала на основе нитрида кремния и алюминия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. (P. Neshpor), Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 53, Nos. 7-8, November, 2014 (Russian Original Vol. 53, Nos. 7-8, July-August, 2014) the structure and properties of Si6–zAlzOzN8–z SIALONS hot-pressed from powders with activating oxide additions.

2. Щербакова Н. Н., Россихина Г. С., Мурзин И. В. Производство крупноразмерных изделий из огнеупорных бетонов на ОАО «Семилукский огнеупорный завод». Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №12. С. 39-40.

3. Кащеев И.Д., Поморцев С.А., Ряплова А.А. Разработка огнеупорных бетонов алюмосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии // Новые огнеупоры. – 2014. – № 17. – С. 15–17

4. Jack, K. H.: Review: Sialons and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci., 11, (1976), 1135–1158.

5. Ekstrom, T., Nygren, M.: Sialon Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2, (1992), 259–276.

6. Jack, K. H., Wilson, W. I.: Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems, Nat. Physic Sci., 238, (1972), 28–29.

7. Dutta, S.: State-Of-The-Art of Sialon Materials, in Proceedings of 49th Meeting of the Structures and Materials Panel Including a Specialist Meeting on Ceramics for Turbine Engine Applications, 7–12 Oct. 1979, Cologne, Germany.

8. Pawlik, T., Sopicka-Lizer, M., Mikruskiewicz, M., Gwiżdż, M.: Corrosion resistant sialon-based refractories for applications in the aluminum industry, Mat. Ceram. / Ceram. Mat./ 61, (2009), 250–252.

Lukin, N.V. Sialons – Promising Refractory and Ceramic Materials. Refractories and Industrial Ceramics / N.V. Lukin, L.B. Khoroshavin. – 2003. – V. 44. – № 1. – P. 52–59.

10. Jun Ho Chung, Jeong Ho Ryu. Photoluminescence and LED application of β -SiAlON: Eu2+ green phosphor. Ceramics International (2012) V.38, P. 4601–4606

11. Chen Z.Y., Chemical Thermodynamics of Refractories, Metallurgical IndustryPress, Beijing, 2005

12. Cao G. Z., Metselaar R. Chem. Mater (1991), V. 3, P. 242–252

13. E. Parthe, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1964) V.3, P. 109-111.

14. Jack K.H., Wilson W.J. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems. Nature Phys. Sci., (1972), V.238, P.28-33

15. K.H. Jack., J. Mat. Sci. (1976) V.11, P.1135-1158

16. T. Asaka, T. Kudo, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, K. Fukuda, Powder Diffr.(2013), V.28, P.171-177.

T. Asaka, H. Banno, S. Funahashi, N. Hirosaki, K. Fukuda, J. Solid State Chem.
 (2013), V.204, P.21-26

18. Land P.L., Wimmer J.M., Burns R.W., Choudhury N.S. Compounds and Properties of the System Si-Al-O-N. J. Am. Ceram. Soc, (1978), V.61, P.56-60

19. Söderlund E, Ekström T. Pressureless sintering of Y₂O₃-CeO₂-doped sialons. J Mater Sci. 1990;25 (11):4815–4821.

20. Ekström T, Falk LKL, Shen ZJ. Duplex α , β -sialon ceramics stabilized by dysprosium and samarium. J Am Ceram Soc. 1997;80(2):301–312.

21. Woodruff AK, Hellmann J. Characterization of long SiAlON ceramic tubes for gun barrel applications. Army Res Lab. 2006; June

22. T. Ekstrom and J. Persson, "Hot hardness behavior of yttrium sialon ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 73, 2834 – 2838 (1990).

23. L.O. Nordberg, " α -Sialon Ceramics and Y- α -sialon composites: composition, microstructure, and properties," in: Chem. Commun., No. 2 (JU No. 4), Stockholm (1997), pp. 1 – 124.

24. G. P. Shveikin, N. V. Lukin, and L. B. Khoroshavin. SIALONS — promising refractory and ceramic materials. Refractories and Industrial Ceramics Vol. 44, No. 1, 2003. No. 7, pp. 30 - 37.

25. Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review. Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 588–600

26. De Faoite. D, Browne DJ, Chang-Díaz FR, et al. A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics. J Mater Sci. 2012;47 (10):4211–4235.

27. Acikbas NC, Suvaci E, Mandal H. Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting. J Am Ceram Soc. 2006;89(10):3255–3257.

28. Cao GZ, Metselaar R. α '-Sialon Ceramics: a Review. Chem Mater. 1991;3(2):242–252.

29. Винокуров В.Б., Григорьев О.Н., Бега Н.Д., Клименко Л.И. Влияние компонентов шихты на однородность сиалонов по составу при синтезе из каолинов // Порошковая металлургия, 2004. № 3/4. С. 118—126.

30. Joshi, H.H. Lee, H. Wang, Z.Y. Fu, K. Niihara, and S.W. Lee. The effect of different rare earth oxides on mechanical and optical properties of hot pressed α/β -Sialon ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 32(2012), No. 13, p. 3603.

31. J. Persson and M. Nygren, "The oxidation kinetics of β -sialon ceramics," Journal of the European Ceramic Society, vol. 13, no. 5, pp. 467–484, 1994.

32. V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, and F. Aldinger, "Progress in SiAlON ceramics," Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 13, pp. 2275–2295, 2000.

33. Qing-Ming Xiong, Zhi Chen, Jun-Tong Huang, Meng Zhang, Hui Song, Xi-Feng Hou, Xi-Bao Li, Zhi-Jun Feng. Preparation, structure and mechanical properties of Sialon ceramics by transition metal-catalyzed nitriding reaction. Rare Met. (2020) 39(5):589–596

34. S.F Bartram, G.A.Slack, Acta Crystallogr. B35 (1979) 2281-2283.

35. A S Lysenkov et al. 21R-Sialon ceramics, obtained by hot pressing //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, № 848. 012052

36. Falk L. K. L., Shen Z. J., Ekström T. Microstructural stability of duplex α - β -sialon ceramics //Journal of the European Ceramic Society, 1997, T. 17. No 9. C. 1099-1112.

37. M.E. Bowden, G.C. Harris, Brown W. M., Jefferson D.A. A new low-temperature polymorph of O'-SiAlON // J. Am. Ceram. Soc- 1998.- v. 81.- № 8.- p. 2188 – 2190

38. Xu X, Liang H, Li X, et al. In situ synthesis and phase analysis of low density O'-sialon-based multiphase ceramics. Rare Met. 2010;29(2):214–219.

39. Washburn M.E., Love R.W. A SIHcon Carbide Refractory with a Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride / / Am. Ceram. Soc. Bull.- v. 41.- 1962.- T.- p. 447-449.

40. Hou X.M. and Chou K.C., Oxidation behavior of SiAlON materials, J. Univ. Sci. Technol. Beijing (in Chinese), 2007, 29 (11): 1114

41. В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев, В.Я. Беккер, И.В. Филимонова / / Исследование синтеза сиалона из каолина карботермическим восстановлением и одновременным азотированием / Огнеупоры и техническая керамика.- 2000.- №10.- с. 6-12.

42. Bowen N L, Greig J. WJ. Am. Ceram. Soc. V7 238-54. 1924

43. Toropov N A, Galakhov F Y 1958 *Izv. Academy of Sciences of the USSR* **V1.** 8–11.

44. Aramaki S, Roy R 1962 J. Am. Ceram. Soc. V45. 229-42.

45. Ban T, Hayashi S, Yasumori A and Okada K 1996 J. Mater. Res V11. 1421-27.

46. Zhang C, Zhang F, Cao W S, Chang Y A 2010 *Intermetallics* V18. 1419-27.

47. Aksay A. I. Pask J. A. 1975 J. Am. Ceram. Soc. **V58** 507-12

48. Weitzer F., Remschnig K., Schuster J. C., Rogl P. Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M-Si-N and M-B-N (M = Al, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au, Tl, Pb, Bi) (1990), V.5, I.10, P. 2152-2159.

49. Hillert, M., Jonsson, S., Sundman, B., "Thermodynamic Calculation of the Si-N-O System", Z. Metallkd., (1992), V. 83, P.648-654.

50. Kasu, M., Taniyasu, Y., Kobayashi, N., 'Formation of Solid Solution of $Al_{1-x}Si_xN$ ($0 \le x \le 12\%$) Ternary Alloy', Jpn. J. Appl. Phys. 2, (2001), V. 40, P 1048-1050.

51. Land P.L., Wimmer J.M., Barns R.W., Choudhury N.S. Compounds and Properties of the System Si-Al-O-N. J. Am. Ceram. Soc, (1978), V.61, P.56-60.

52. Huang Z.K., Greil P., Petzow G. Formation of a-Si₃N₄ Solid Solutions in the System Si₃N₄-AlN-Y₂O₃. J. Am. Ceram. Soc, (1983) V.66, P. 96-C-97.

53. Gauckler L.J., Lukas H.L., Petzow G. Contribution to the Phase Diagram Si₃N4-AlN-Al₂O₃-SiO₂. J. Am. Ceram. Soc, (1975) V.58, P. 366-367.

54. Schneider G.. "Equilibrium Investigations in the Si, Al, Be/C, N System. Thesis, University of Stuttgart, Germany (1978)

55. Schneider G., Gauckler L.J., Petzow G. Phase Equilibria in the System A1N - Si₃N₄ - Be₃N₂. J. Am. Ceram. Soc., (1980) V.63, P.32-35

56. Zhang C., Zhang F., Cao W.S., Chang Y.A. Thermodynamic modeling of the Al–Si–Sr–O quaternary system. Intermetallics (2010), V.18 P.1419-1427.

57. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : учеб. пособие для вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1996. – 608 с. **58.** Mita Biswas,Siddhartha Bandyopadhyay, Dipten Bhattacharya. Synthesis of pure 15R–SiAlON polytype phase & its crystal structure under carbothermal-reduction-nitridation. Materials Chemistry and Physics Volume 243, 1 March 2020, 122617

59. A.R. Kheirandish, Kh.A. Nekouee , R.A. Khosroshahi, N. Ehsani. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 55, February 2016, Pages 68-79

60. Zviad Kovziridze, Natela Nijaradze, Gulnaz Tabatadze, Teimuraz Cheishvili, Maia Mshvildadze. Obtaining of SiAlON Composite via Metal-Thermal and Nitrogen Processes in the SiC-Si-Al-Geopolymer System. Journal of Electronics Cooling and Thermal Control, 2017, 7, 103-122

61. Li Zhang, Litong Zhang, Zhijun Lin, Yan Jiang, Jing He, Wuji Cai, Siwei Lib, Preparation of single phase nano-sized β -SiAlON powders by nitridation of silica–alumina gel in ammonia. Ceramics International Volume 40, Issue 1, Part B, January 2014, Pages 2539-2543

62. Суворов С.А., Долгушев Н.В., Заболотский А.В. Высокоскоростной синтез высокодисперсного сиалонового порошка методом карботермического азотирования каолина // Огнеупоры и техническая керамика.- 2002.- №4.- с. 2-5.

63. M. Kh. Ziatdinov, I. M. Shatokhin, and L. I. Leont'ev, "SHS technology of ferroalloy composites. Part 1. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovanadium and ferrochromium nitrides," Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metall., 61(5), 339 – 347 (2018).

64. V. K. Yatsimirskii and N. I. Girenkova, "The interaction of molecular nitrides with iron clusters," Theor. Exp. Chem., 11(3), 317 – 319 (1976); Teor. Eksp. Khim., 11, No. 3, 378 – 381 (1975).

65. K. A. Bolgaru, V. I. Vereshchagin, A. A. Reger, and L. N. Skvortsova. Combustion synthesis of sialon and nitride phases based on ferrosilicoaluminum with marshalite additives. Novye Ogneupory, No. 11, pp. 34 – 37, November, 2020.

66. Кнунянц И.Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия в 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с

67. Валяева М.Е. Кондратьева Л. А. Современные материалы, техника и технологии, №4 (37), 2021 с.10-16
68. Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.И. Верещагин Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих материалов Новосибирск: наука, **2012.** С.260.

69. П.Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов А, М.: Машиностроение, **2007**, С. 567.

70. K. A. Bolgaru, V. I. Vereshagin, A. A. Reger, Materials of the International conference. 2020. pp. 66-68.

71. Yang Jing-Zhou, Huang Zhou-Hui, Fang Ming-Hao [et al.] Reaction sintered Fe-SiAlON ceramic composite: processing, characterization and high temperature erosion wear behavior [Electronic resource] / // J. Asian Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 1, iss. 2. – P. 163-169. – doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.05.001, free. – Tit. from the screen (26.09.13).

72. Sorrel G. G. j j J. of the Australian Ceramic Sociecy. — 1983. — 19. — № 2. — Р.
48-67.

73. Nekouee Kh.A., Khosroshahi R.A. Sintering behavior and mechanical properties of spark plasma sintered β -SiAlON/TiN nanocomposites // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 61. – P. 6–12.

74. X. Yin, R. Guo, X. Liu, W. Zhang, F. Yan Spark plasma sintering of combustionsynthesized β -SiAlON powders / // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 6707– 6712.

75. Л.П. A.C. Булат, A.B. Новотельнова, Тукмакова. Управление температурными полями в процессе искрового плазменного спекания термоэлектриков. Журнал технической физики, 2017, том 87, вып. 4 с.584-592.

76. Nygren M. Spark plasma sintering of x-SiAlON / M. Nygren, Z. Shen, G. C. Barns
// J. Aust. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 43, № 3. – P. 138-142.

77. Zalite I. α-SiAlON ceramica fabricated from nanopowders by sintering and hot pressing / I. Zalite, N. Zhilinska // Proc. Eston. Acad. Sci. Eng. -2006. - Vol. 12, № 4. - P. 455-463

78. Mackenzie K.J.D., Meinkold R.H., White G.V., Sheppard CM. Carbothermal formation of β -sialon from kaolinite and halloysite / / J.mater.sci.- 1994.- v.29.- N 10.- p. 2611-2619.

79. В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев, В.Я. Беккер, И.В. Филимонова Иследование синтеза сиалона из каолина карботермическим восстановлением и одновременным азотированием / / / Огнеупоры и техническая керамика. - 2000.- №10.- с. 6-12.

80. Krestan J. Corrosion of β -SiAlON – based ceramic by molten steel / J. Krestan, O. Prituta, L. Smrcok // J. Europ. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27, iss. 5. – P. 2137-2143.

81. Noaman M. Comparison of two SiAlON ceramics prepared from synthesis and natural raw materials / M. Noaman, Z. Lences, Z. Gabrisova // Acta Chim. Slovaca. – 2009.
– Vol. 2, № 2. – P. 3-13

82. Biswas M., Bandyopadhyay S., Bhattacharya D. Synthesis of pure 15R-SiAlON polytype phase & its crystal structure under carbothermal-reduction-nitridation Materials Chemistry and Physics 243 (2020) 122617

83. Швейкин Г. П. Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением / Г. П. Швейкин, В. А. Переляев // Изв. Акад.наук. Сер. хим. – 1997. – № 2. – С. 223-245.

84. Sheppard C. M. Silicothermal synthesis and densification of X- SiAlON in the presence of metal oxide additives / C. M. Sheppard, K. J. D. Mac Kenzic // J. Europ. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19, iss. 5 – P. 535-541.

85. С. Н. Ивичева, Н. А. Овсянников, А. С. Лысенков, А. А. Климашин, А. А. Климашин. Синтез оксонитридоалюмосиликатов (SiAlON) золь-гель методом. журнал неорганической химии, 2020, том 65, № 12, с. 1614–1625

86. I. Higgins and A. Hendry, Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications, The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent 1986, p. 163

87. C B Raju, S Vermab, M N Sahua, P K Jaina & Shompa Choudary" Silicon nitride/SiAION ceramics -A review. Indian Journal of Engineering & Materials Sciences Vol. 8, February 2001, pp. 36-45

88. Mukherji j & Bandopadhyay S, Adv Ceram Mater, 3(4) (1988) 369.

89. P.L Dong, X.D. Wang, M. Zhang, M. Guo, and W.C. Li, Thermodynamic study and syntheses of β-SiAlON Ceramics, Sci. China, Ser. E, 52(2009), No. 11, p. 3122

90. Q. Zhen, F.M. Wang, and W.C. Li, Assessment and prediction of thermodynamic property of compounds in sialon system, Chin. J. Rare Met., 23 (1999), No. 4, p. 254.

91. E.T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980, p. 5

92. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. - Челябинск: Металлургия.- 1989.- 368 с.

93. H.X.Willems M.M.R.M.HendrixR.MetselaarG.de With Thermodynamics of Alon I: Stability at lower temperatures Journal of the European Ceramic Society Volume 10, Issue 4, 1992, Pages 327-337

94. Jie Zhang, Xiangcheng Li, Wei Gong, Pingan Chen, Boquan Zhu \ First-principles simulation of the growth of in situ synthesised β -Sialon and its effects on the thermomechanical properties of Al₂O₃-C refractory composites. Journal of the European Ceramic Society Volume 39, Issue 8, July 2019, Pages 2739-2747

95. Siwei Lib, Li Zhanga, n, Litong Zhanga, Zhijun Linb, Yan Jiangb, Jing Heb, Wuji Caib. Preparation of single-phase nano-sized β -SiAlON powders by nitridation of silica– alumina gel in ammonia. Ceramics International 40 (2014) 2539–2543

96. Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалоновой керамики / И. П. Боровинская, К.Л. Смирнов // Наука – пр-ву. – 1998. – № 8 (10). – С. 39-44.

97. R. N. Meinkold K. J. D. Mac Kenzic, G. V. White, C. M. Sheppard Carbothermal Formation of β - SiAlON from kaolinite and halloysite / // J. Mater. Sci. – 1994. – Vol. 29, No 10. – P. 2611-2619.

98. В.Г. Гилев В.Н. Анциферов, В.Я. Беккер, И.В. Филимонова Исследование синтеза сиалона из каолина карботермическим восстановлением и одновременным азотированием / / / Огнеупоры и техническая керамика.- 2000.- №10.- с. 6-12.

99. Lee J.G., Cutler LB. Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen / / Am. Ceram. Soc. Bull.- 1979.- v.58.- №9.- p.869.

100. Л. С. Абовян и С. Л. Харатян. Закономерности горения системы SiO₂-Al-N₂ и св. синтез моносиалона и композитов на основе нитрида кремния 60, №2, 2007 Химический журнал Армении.

101. Kenneth J.D. MacKenziea, Jadambaa Temuujinb, Mark E. Smithc , Kyoshi Okadad, Yoshikazu Kameshimad/ Mechanochemical processing of sialon compositions/ Journal of the European Ceramic Society23 (2003) 1069–1082

102. Jinfu Li, Changsheng Yue, Mei Zhang, Xidong Wang and Zuotai Zhang. Facile and Economical Preparation of SiAlON-Based Composites Using Coal Gangue: From Fundamental to Industrial Application. Energies 2015, 8, 7428-7440.

103. И.Л. Боярина, А.Б. Пучков, А.М. Гавриш и др Сиалон - новый огнеупорный материал/.// Огнеупоры.- 1981.- К^12.- с 24-28.

104. Н. В. Питак, Р. М. Федорук, Р. М. Хмеленко и др.Сиалонсодержашие карбидокремниевые огнеупоры / / / Огнеупоры. — 1992. — № 5. — С. 6—8.

105. Ferguson P., Fletcher F. J., Taylor R. J., While S. I. Research and development into high performance refractory materials incorporating sialon ceramics, and sialon ceramic coatings // Technical Ceramics: Proc. Final Contractors Meet. Res. Area «Techn. Ceram.», Comniss. Eur. Commun., Direcrorate — Gen. Sci., Res. and Dev., Brussels, 9 - 1 1 Dec., 1986. — London; New York, 1988. — P. 43-50.

106. Wada Shigetaka, Watanabe Haoyoshi, Ukyo Yoshio / J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. — 1990. — Vol. 37, № 7. — P. 1074-1077.

107. B. Joshi, J.S. Hoon, Y.K. Kshetri, G. Gyawali, S. Lee. Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications // Ceramics Interntional.- No. 44 (2018).- P. 23116-23124

108. 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

109. Kishi Kazushi, Umebayashi Seiki, Tani Fiji, Kobayashi Kazuo, Nakamura Hiroshi. Некоторые свойства β-сиалона и композита р-сиалон—SiC, отожженных под высоким давлением // J. Ceram. Soc. of Japan. — 1987. — Vol. 95, № 4. — P. 450-452.

110. Techno Jap. Sintered β -sialon / /— 1989. — Vol. 22, X 5. — P. 105.

111. Spade C. J., Jameel N. S., Thompson D. P. The fabrication of two phase P'-sialon — YAG ceramics // Ceram. Compon. Engines: Proc. 1-st Int. Symp., Hakone, Oct. 17—19, 1983. — Lxjndon; New York, 1986. — P. 343—349.

112. Скрипникова Н.К Волокитин Г.Г. Волокитин О.Г. Плазмохимические процессы в силикатных материалах: монография. Томск: Изд-во ТГАСУ 2014. 250 с.

113. И. А. Тихомиров, В. А. Власов, Ю. Ю. Луценко. Физика и электрофизика высокочастотного факельного разряда и плазмотроны на его основе / – М. : Энергоатомиздат, 2002. – 196 с.

114. А.С. Аньшаков, Г. Г. Волокитин, О. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова. Электротехнологические установки для плазменно-термической обработки

материалов. Электроэнергетика и электротехника. Том. гос. архит.-строит. ун-тф 2014

115. Клименко, Г. К. Конструкции электродуговых плазмотронов Москва : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011

116. Г. Ю. Даутов Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии. Проблемы и перспективы: монография / Г. Ю. Даутов Г.Ю., А. Н. Тимошевский, А. С. Аньшаков. – : Новосибирск: «Наука», Сиб. предпр. РАН, 2004. - 466 с

117. Косой Б.В. Научно-технические основы интенсификации теплообмена в микроструктурных элементах систем терморегулирования. – Рукопись. Диссертация на соискание учёной степени докт.техн. наук. – ОНАПТ, Одесса, 2015.

118. Мадера А.Г., Гречишников В.И., Гнитиев М.Ю Устройство охлаждения и отвода тепла от компонентов электронных систем // Патент на полезную модель, № 117056, Заявка № 2011149886, Зарегистрировано в Гос. реестре полезных моделей РФ 10 июня 2012.

119. Мартынов И.А. Измерение теплового сопротивления кристалл – корпус микросхем и полупроводниковых приборов с использованием тепловизора // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2016. – № 4. – С. 3–6.

120. Смирнов В. И., Савостин Ю. А., Гавриков А. А., Шорин А. М. Методы и средства измерения теплового сопротивления интегральных микросхем // Автоматизация процессов управления. 2018. № 1 (51). С. 73–82.

121. ГОСТ 19783-74 Паста теплопроводная. М., 1974. 2 с. (Государственный стандарт союза ССР).

122. Y. Xu, X. Luo, D. D. L. Chung, Journal of electronic packaging, 122, 128-131 (2000)

123. C. Leong Y. Xu, Journal of Electronic Materials, 9, 36, 1181-1186 (2007)

124. D. D. L. Chung, Carbon, 50, 3342–3353(2012)

125. Киселев Н.А., Жигалина О.М., Артемов В.В., Григорьев Ю.В. Нанотехнологии и наноматериалы, 2005, № 1, с. 37.

126. Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г. и др. Углеродные нанотрубки — основа материалов будущего. Нанотехника, 2004, № 1, с. 10 – 15.

127. Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Кидибаев М.М., Жамангулов А.А., Сатыбалдиева М.К., Королева Т.С., Райков Д.В. Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Межвуз. сб. – Екатеринбург, УГТУ-УПИ. 2000. – С.103–110.

128. Cooke D.W., Lianos D., Gavathas E., Alexander C., Shulgin B.V. & Jahan M.S. Thermally induced optical scintillations from single crystals of unirradiated BeO:Li and BeO:Na. Ferroelectrics. 1984. V.59, pp. 187-195.

129. P.L. Land, J. M. Wimmer, R. W. Burns, and N. S. Choudhury, J. Am. Ceram. Soc., 61, Nos. 1-2, 56-60 (1978).

130. Riedel R. and Chen I-W. Ceramics Science and Technology. Volume 2: Materials and Properties John Wiley & Sons 2011.

131. И.Н. Федорченко Энциклопедия неорганических материалов. Том 1 / под ред.
И.Н. Федорченко, главная редакция УСЭ, 1977. – С. 776–777

132. Болгару К.А., Верещагин В.И., Регер А.А., Скворцова Л.Н. // Синтез сиалона и нитридных фаз на основе ферросиликаолюминия с добавками маршалита в режиме горения, 2020. – №11. – С. 34–37.

133. Koli D.K., Agnihotri G., Purohit R. Properties and characterization of Al—Al2O3 composites processed by casting and powder metallurgy routes (Review). Int. J. Latest Trends Eng. Technol. 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 486—496.

134. Antipina S. A, Zmanovskii S. V., Gromova, A. A., Oxidation of Fine Aluminum Powders with Water and Air. Chemical kinetics and catalysis V. 91, pp. 52–58, 2017

135. Шалабаева М.А Исследование физико-химических характеристик гидрофильной алюминиевой пудры марок Ra и гранул на ее основе 2017 с: 437-438

136. А.А. Пащенко Физическая химия силикатов / [и др.]. // Под ред. А.А. Пащенко – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с

137. Ivanov.Y., Cheshkov. V., Natova. M. Polymer Composite Materials—Interface Phenomena & Processes; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2001; Volume 90, p. 184.

138. Hongxu Xiea, Liguo Zhangc, Enxia Xua, , Huiyu Yuana, , Fei Zhaoa, , Jinxing Gaoa SiAlON–Al₂O₃ ceramics as potential biomaterials. Ceramics International 45 (2019) 16809–16813.

139. Гриценко В.А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Новосибирск: Наука, 1993.

140. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика // М. Металлургия, 1986. 277 с.

141. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с

142. Abdulhakim Bake, Abbas Saeed Hakeem, Bilal Anjum Ahmed Effect of nano- and micro-sized Si_3N_4 powder on phase formation, microstructure and properties of β' -SiAlON prepared by spark plasma sintering / Ceramics International Volume 48, Issue 2, P. 1916-1925

143. Wild S., Grieveson P., Jack K.H. The Crystal Structures of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides // Special. Ceramics, 1972. V. 5. P. 385-393

144. Ching, W.-Y., Xu, Y.-N., Gale, J. D., Ruehle, M. Ab-initio total energy calculation of α - and β -silicon nitride and the derivation of effective pair potentials with application to lattice dynamics // J Am Ceram, 1998. V. 81. P. 3189-3196.

145. Чигиринский С. Особенности и преимущества производства многослойных структур на основе керамики (LTCC, HTCC, MLCC) // Степень интеграции. 2009. No. 2. C. 26—28.

146. Погребенков В.М., Пашков Д.А. Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания для электронной техники // Высокие технологии в современной науке и технике: Сб. науч. тр. III междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых (г. Томск, апр. 2014 г.). Томск: Национ. исслед. Томский политехн. ун-т, 2014. С. 139—141.

147. Лютая М.Д., Буханевич В.Ф. Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов III группы / / Журнал неорганической химии.- 1962.- т. 7.- № П.- с. 2487-2494.

148. Renner Th. Herstellung der nitride von Bor, Aluminium, Gallium und Indium nach dem Auwachs verfahren / / Z. anorg ung allg. Chem.- 1959.- V. 298.-№ 1/2.- s. 22-33.

149. Алимов Л.А. Строительные материалы: Учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / Л.А. Алимов, В.В. Воронин. М.: ИЦ Академия, 2012. 320 с.

150. Корнеев В.И, Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996.

151. Ермаков А. Н., Лужкова И. В., Добринский Э. К. Патент Способ переработки золы-уноса тепловых электростанций № 2 630 021 от 05.09.2017

152. Gomathi A. Materials Research Bulletin. 2007. V. 42, № 5. pp. 870-874.

153. Л.Я. Крамар Методы исследований строительных материалов: методические указания к лабораторным работам / сост.: Л.Я. Крамар, А.А. Орлов. – Челябинск: Издательский центр, 2015. – 21 с.

154. Томас, Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас,
М. Дж. Гориндж ; пер. с англ. под ред. Б. К. Вайнштейна. – М. : Наука, 1983. – 317 с.

155. М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения /. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

156. Пилянкевич, А. Н. Электронные микроскопы / А. Н. Пилянкевич, А. М. Климовицкий. – Киев: Техника, 1976. – 165 с.

157. Кузмичева, Г. М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 84 с.

158. Schunberg N./ N. Schunberg // Acta Chem scand. – 1954. – 8. – P.627–629.

159. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1952. – 588 с.

160. Кросс, А. Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию; перевод с англ. канд. хим. наук Ю. А. Пентина. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 111 с.

161. Ефимова, А. И. Инфракрасная фурье-спектрометрия: учеб. пособие / А. И. Ефимова [и др.]. – М. : Физический факультет МГУ, 2008. – 133 с.

162. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C. P., Abbot G. L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. — J. Appl. Physics, 1961, v. 32, p. 1679—1684.].

163. Вавилов В.П., Иванов А.И., Ширяев В.В. и др. Обзор исследований в области теплового неразрушающего контроля в Томском НИИ интроскопии // Изв. ТПУ "Неразрушающий контроль и диагностика". Томск: Изд-во НТЛ, 1998. С. 13-18.

164. Безухов К.А., Юлдошев С.У., Плазменная установка для получения керамики SIAION Избранные доклады 66-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. 2020г. 266-269 стр.

165. Г.Г. Волокитин Плазменные технологии в стройиндустрии / Г.Г. Волокитин [и др.]. – Томск: Изд-во Том. гос. Архит.-строит. ун-та, 2005. – 291 с.

166. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – М.: Химия, 1970. – 351 с

167. Gomez, E. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review

/ E. Gomez [et al.] // Journal of hazardous Materials. – 2009. – Vol. 161, Iss. 2. P.614–626.

168. Карпенко Е. И., Мессерле В. Е., Трусов Б. Г. и др. // Горение и плазмохимия.
- 2003. - Т. 1. - № 4. - С. 291-310

169. С. Буйновский, Е.В. Обходская, В.И. Сачков, С.А. Сосновский Термодинамическое моделирование плазмохимического процесса синтеза дисперсных оксидов металлов Т. 56, № 8 Известия вузов. Физика 2013 с/111-112.

170. Зуев, В. В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов / В. В. Зуев, Л. Н. Поцелуева, Ю. Д. Гончаров. – 2006. – с. 139. – Текст : непосредстенный.

171. Зуев В.В. Конституция, свойства минералов и строение Земли (Энергетические аспекты). М.: Наука, 2005. 402 с

172. Евзикова Н.З., Ициксон Г.В. Структурная плотность решетки как показатель условий минералообразоваания // ЗВМО, 1969, ч. 98, № 2. 129-149.

173. Pearson, W. B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W. B. Pearson. – New York: Wiley-Interscience, 1972. – P. 806.

174. О.Маделунг // Физика твердого тела. Локализованные состояния М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985.— 184 с.

175. Billy M., Labbé J.C., Selvaraj A., Roult G.: Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la température. Materials Research Bulletin 18 (1983) 921-934.

176. Kroll P.: Pathways to metastable nitride structures. Journal of Solid State Chemistry (2003) 176 530-537.

177. Willems H.X., De With G., Metselaar R., Helmholdt R.B., Petersen K.K.: Neutron diffraction of γ -aluminium oxynitride. Journal of Materials Science Letters 12 (1993) p 1470-1472.

178. Lejus A.M.: Préparation par réaction a l'état solide et principales propriétés des oxynitrures d'aluminium. Bulletin de la Societe Chimique de France (1962) p 2123-2126.

179. Asaka T., Banno H., Funahashi S., Hirosaki N., Fukuda K.: Electron density distribution and crystal structure of 27R-AlON, Al₉O₃N₇. Journal of Solid State Chemistry 204 (2013) p 21-26.

180. Toropov N A, Andreev I F, Orlov V A. 1970 Inorganic Materials V6 p 991-94.

181. Yang H., Downs R.T., Finger L.W., Hasen R.M., Prewitt C.T.: Compressibility and structure of kyanite, Al₂SiO, at high pressure. American Mineralogist 82 (1997) p 467-474.

182. Ban T., Okada K.: Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. Journal of the American Ceramic Society 75 (1992) p 227-230.

183. Van Dijen F.K., Metselaar R., Helmholdt R.B. *Neutron diffraction study of* β' *sialon.* JournalofMaterialsScienceLetters **6** (1987) 1101-1102.

184. Khvatinskaya D.Y., Em V.T., Loryan V.E., Smirnov K.L.: *A neutron-diffraction study on the structure of* β *'-sialon*. InorganicMaterials.

185. Gillott L., Cowlam N., Bacon G.E. A neutron diffraction investigation of some β '-sialons. Journal of Materials Science. **16** (1981) 2263-2268.

186. Banno H., Asaka T., Fukuda K.: Electron density distribution and disordered crystal structure of 8H-SiAlON, $Si_{3-x}Al_{1+x}O_xN_{5-x}$ (x ≈ 2.2). Journal of Solid State Chemistry **213** (2014) 169-175.

187. Banno H., Hanai T., Asaka T., Kimoto K., Nakano H., Fukuda K.: *Electron-density distribution and disordered crystal structure of 12H-SiAlON, SiAl*₅*O*₂*N*₅. Powder Diffraction **29** (2014) 318-324.

188. Banno H., Hanai T., Asaka T., Kimoto K., Fukuda K.: Electron density distribution and disordered crystal structure of 15R-SiAlON, SiAl₄O₂N₄. Journal of Solid State Chemistry. **211** (2014) 124-129.

189. Lindqvist O., Sjöberg J., Hull S., Pompe R.: Structural Changes in O'-Sialons, $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$, $0.04 \le x \le 0.40$. Acta Crystallographic, Section B: Structural Science **47** (1991) 672-678.

190. D. du Boulay, N. Ishizawa, T Atake, Synchrotron X-ray and ab initio studies of beta-Si₃N₄// Acta Crystallogr B. 2004 Aug;60(Pt 4):388-405.

191. Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New YorkNote: wurtzite structure", Crystal Structures **1**, 85-237 (1963).

192. Kuzenkova M.A., Kislyi P.S., Pshenichnaya O.V.: *Structure and properties of composite materials based on Ti, Zr, and Al nitrides*. Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy) **12** (1976) 371-374.

193. Schneider G., Gauckler L.J., Petzow G.: *Phase Equilibria in the Si,Al,Be/C,N System*. Ceramurgia International **5** (1979) 101-104.

194. Yim, W. M., Paff, R. J.: J. Appl. Phys. 45 (1974) 1456.

195. Yim, W. M., Stofko, E. J., Zanzucchi, P. J., Pankove, J. I., Ettenberg, M., Gilbert, S. L.: J. Appl. Phys. 44 (1973) 292.

196. Paszkowicz W., Podsiadlo S., Minikayev R.: *Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides*. Journal of Alloys and Compounds **382** (2004) 100-106.

197. Zhao H., Lei M., Chen X., Tang W.: *Facile Route to Metal Nitrides Through Melamine and Metal Oxides*. Journal of Materials Chemistry **16** (2006) 4407-4412.

198. В. В. Шевандо, М. П. Шевандо, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова Физикохимические процессы, протекающие при обжиге керамического кирпича с использованием золы ТЭС и карбонатного шлама и формирование микроструктуры при обжиге смесей на основе суглинка и золы.

199. Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е., Бакшанский Р.Ю., // Физическая мезомеханика: Сборник тезисов международной конференции. – 2021. – С.333-334.

200. Lewis M.H., Bhatti A.R., Lumby R.J. North B.J. The microstructure of sintered Si-Al-ON ceramics // Mater Sci. 1980. V.15. P.103-113.

201. Chunlin Qin, Guangwu Wen **J. Mater. Chem.**, 2011,**21**, 5985-5991.

202. V.N. Antsiferova, V.G. Gilyova, V.I. Karmanov Vibrational Spectroscopy 30 (2002) 169–173.

203. V. G. Gilev. IR spectra and structure of the resulting Si–Al–O–N phases. carbothermic reduction of kaolin in a nitriding atmosphere Inorganic Materials 37(10):1041-1045.

204. *Макаров В. Н.* Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые минералы, на основе энергетического подхода: дисс. канд. ф.-м.н., Оренбург, 2021. 134 с.

205. Теплофизические основы современных высокотемпературных технологий: учебное пособие / А.Г. Князева; Томский политехнический университет. – Изд-во томского политехнического университета, 2009. – 357 с.