

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
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**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель:

Власов Виктор Алексеевич: доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВО Томский государственный архитектурно-строительный университет

Официальные оппоненты:

Марков Михаил Александрович: доктор технических наук, начальник сектора «Жаростойкая керамика» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»

Марченко Екатерина Сергеевна, доктор физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВО Томский государственный университет

Защита состоится «24» декабря 2024 года в _____ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.24, д.т.н., профессор

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the secretary. The signature is stylized and appears to read 'T.V. Vakalova'.

Вакалова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 10^4 К в сочетании с высокими скоростями нагрева $\sim 10^3$ – 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., Vanno 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 самораспространяющийся высокотемпературный синтез и искровое плазменное спекание работами 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 °С. В тоже время, известны технологии по созданию высокотемпературных полей выше 3000 °С. 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 кристаллоэнергетической 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 Al_2O_3 с углеродными нанотрубками.
7. Теплофизические исследования теплопроводного материала, полученного с использованием β -SiAlON и углеродных нанотрубок.

Научная новизна

1. Экспериментально установлено, что высокоэнтальпийное плазменное воздействию 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 Al₂O₃ в количестве 0.3 моль в многокомпонентную смесь AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO, Na₂SiO₃ при соблюдении соотношения плазменной струи с графитовым электродом в плазменном реакторе приводит к образованию фаз β -SiAlON с составом Si₅AlON₇ и 16H-SiAlON с 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 (SiO_2), порошок Al, жидкое стекло (Na_2SiO_3)), не содержащих связанного азота, приводит к образованию силлиманита состава $\text{Al}_{2.28}\text{O}_{4.86}\text{Si}_{0.72}$ и также показано, что азота в газовой фазе недостаточно в этом процессе для синтеза сиалона.

4. На основе кристаллоэнергетической теории установлен наиболее стабильный политип сиалона 12H-SiAlON со структурой $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ (символ Пирсона *hp32*).

5. Впервые получен теплопроводный материал с использованием сиалона со структурой Si_5AlON_7 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 кристаллоэнергетического подхода установлена термодинамическая стабильность сиалонов с разными поли типами 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 выходом фазы Si_5AlON_7 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 Si_5AlON_7 в смеси состава MgO, NaF и Al_2O_3 .

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 - $\text{CoK}\alpha$, и $\text{CuK}\alpha$ 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 cm^{-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 Si_5AlON_7 в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока с нитридом кремния и алюминия, а именно: получение образцов из компонентов AlN, Si_3N_4 , что обеспечивает достижение заданного фазового состава продуктов синтеза.
2. Положение о плазмохимическом синтезе β -сиалона с составом Si_5AlON_7 и 16H - SiAlON в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока с нитридами и оксидами кремния и алюминия, а именно: получение образцов из компонентов AlN, Si_3N_4 и Al_2O_3 , 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 (SiO_2), порошка Al и жидкого стекла (Na_2SiO_3), 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 для работы 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 205 наименований. Всего работа включает 155 страниц машинописного текста, включая 45 иллюстраций и 23 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, определен объект и предмет исследования, определены цели и задачи работы. Описана практическая ценность полученных результатов. Представлена научная новизна и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Современные представления о способах синтеза сиалона и материалов на его основе» собраны материалы о свойствах и структурах сиалона. Изучены существующие составы, которые в зависимости от базовых форм сиалона (α -, β - и O' -SiAlON) обладают разной кристаллической структурой с разными сингониями. Проведён анализ фазообразования в структуре SiAlON и рассмотрены диаграммы состояния системы Al-Si-N-O. В данной главе представлены результаты анализа литературы и установлено 10 различных методов синтеза сиалона и определены достоинства и недостатки каждого метода. Представлены термодинамические параметры сиалонов, схемы реакций синтеза сиалонсодержащей композиции.

В главе был рассмотрен вопрос получения высокотемпературных соединений и материалов при использовании энергии плазмы. Показано, что использование низкотемпературной плазмы позволяет создавать высокие температуры $\sim 10^4$ К, со значением энтальпии $(1-2) \cdot 10^2$ ккал/моль, которые невозможно осуществить другими способами в химической технологии и снизить время синтеза.

В заключении по главе сделан вывод, что в литературе нет данных о синтезе сиалона с помощью энергии низкотемпературной плазмы.

Во второй главе «Характеристика исходных материалов и методы исследования и методология работы» представлено описание используемых сырьевых материалов, методов исследования и технологических особенностей получения сиалоновых фаз в потоке термической плазмы. Критерием выбора сырья был максимальный выход сиалона в продуктах синтеза.

Установлены условия, при которых использование других методов синтеза сиалона, необходимо создавать газовую азотную атмосферу при давлениях превышающих 10 МПа. Поэтому критерий выбора исходных материалов основывался на использовании компонентов, в состав которых входил азот. (состав 2, таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика исходных материалов

Состав 1				Состав 2	Состав 3
Маршалит, содержание компонентов масс. %				β - Si_3N_4	AlN
SiO ₂	Al ₂ O ₃			AlN	Глинозем Al ₂ O ₃
97.5	1.54				β - Si_3N_4
Алюминиевая пудра, содержание компонентов масс. %				Карбамид H ₄ N ₂ CO	
Al	Fe	Si	Примеси	Жидкое стекло Na ₂ SiO ₃	
90	0.5	0.4	3.8		

Использование в качестве основных компонентов маршалита и мелкодисперсного алюминиевого порошка (состав 1, таблица 1) обосновывается результатами работ синтеза сиалона методом СВС.

Спекание Al₂O₃, образует фазу SiAlON, которая полезна как для самого процесса спекания, так и для изготовления композитов с лучшими свойствами. Натриевое жидкое стекло (Na₂SiO₃) – было использовано в качестве связующего компонента, которое отличается хорошей клеящей способностью в отношении различных минералов.

Использование карбамида H₄N₂CO в данном случае обусловлено недостаточностью радикалов азота, фактически отвечающих за формирование конечного состава сиалона.



Рисунок 1–
Плазматрон ВПР-410

Соединение H₄N₂CO относится к катализаторам и приводит к ускорению процесса азотирования, и интенсифицирует диффузию азота, и таким образом обеспечивает увеличение выхода сиалоновой фазы.

В данной главе описаны стандартные методы исследования синтезируемых порошков и материалов. На основе качественного рентгенофазового анализа проведённых на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и ДРОН 3 были получены и расшифрованы дифрактограммы. Оптическое исследование проводилось на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, с системой отображения объекта Axio Cam Mrc5. Микроструктурные исследования были проведены на электронном микроскопе QUANTA 200 3D с электронным и ионным пучком. ИК спектры определяли на Tensor 27 Фурье-спектрометре Bruker в диапазоне от 600 до 4000 см⁻¹.

Термический анализ ДСК и ТГА был проведен путем нагрева всех образцов от 45 до 1400°C, со скоростью 15 °С/мин, в атмосфере азота на dilatометре DIL 402 Expedis. Данные коэффициента теплопроводности анализировали путем построения карты температуропроводности с использованием метода Паркера. Определение коэффициентов теплопроводности проводили при помощи нагрева образца кратковременным тепловым импульсом, генерируемым ксеноновой импульсной лампой. мощностью 12 кДж при длительности импульса 16 мс. Изменение избыточной температуры T на задней

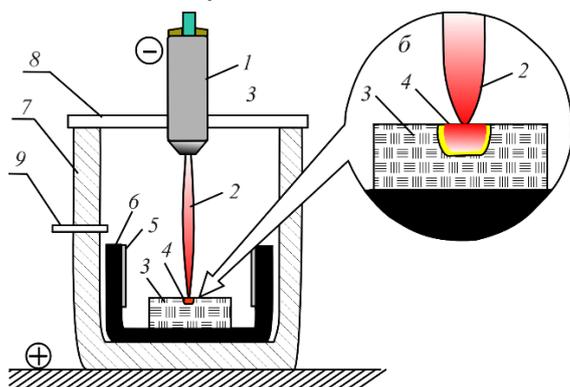


Рисунок 2 – Схема воздействия плазменной струи с образцом в плазматроне (а): 1 – катодный узел; 2 – плазменная струя; 3 – образец; 4 – область материала, взаимодействующего с плазмой; 5 – осажденный на стенках материал; 6 – графитовый тигель; 7 – водоохлаждаемый корпус реактора; 8 – асбестовая пластина; 9 – канал подачи азота в реактор. Участок схемы с образцом в более крупном масштабе (б).

поверхности объекта регистрировали в течение сотен миллисекунд с помощью ИК-тепловизора высокого уровня FLIR SC 7700M. Для определения прочности сцепления покрытий использовали метод царапания (скретч-тест) на измерительной установке REVETEST – RST.

Создание высокоэнтальпийного плазменного потока проводили на оригинальном установке разработанной на кафедре Прикладной механики и материаловедения Томского

Государственного архитектурно-строительного университета (рисунок 1,2). На рисунке 1 представлен используемый в системе дуговой плазматрон прямого действия ВПР–410, при помощи которого была реализована высокоэнтальпийная плазма. Плазматрон был модифицирован путем увеличения диаметра отверстия сопла до $d = 7$ мм с целью увеличения пятна дуги. Плазмообразующим газом был азот.

На рисунке 2 представлена схема воздействия плазменной струи с образцом. При запуске катодного узла и возбуждении рабочей дуги происходит привязка ее на поверхность графитового стержня. В процессе нахождения образца внутри графитового тигля в высокотемпературном потоке происходит интенсивный нагрев материала при удельном тепловом потоке в диапазоне $1.1-1.5 \cdot 10^6$ Вт/м².

В третьей главе «Термодинамический расчет и оценка стабильности сиалонов при высокотемпературном синтезе» представлены результаты термодинамического анализа параметров при моделировании нагрева многокомпонентных соединений на основе

нитридов и оксидов кремния и алюминия при использовании комплекса TERRA. Также представлены результаты оценки термодинамической стабильности в соединениях системы Al–Si–N–O на основе кристаллоэнергетического подхода, разработанного В.В. Зуевым.

Таблица 2. Составы исследуемых смесей

№ смеси	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

стекла Na₂SiO₃.

Моделирование проводили для четырех группах смесей. Первые две группы двухкомпонентные, третья группа трёхкомпонентная, четвертая группа состоит из четырех компонентов. При термодинамическом моделировании процессов задавались следующие условия: интервал температур: 500–3000 К; давление 0.1 МПа. Комбинация компонентов смесей AlN, Si₃N₄, H₄N₂CO и Na₂SiO₃ представлена в таблице 2.

При нагреве компонентов первой смеси (№1, таблица 2), по результатам термодинамического моделирования было выявлено, что образование сиалона должно происходить в интервале температур от 2100 К до 2500 К. При более высоких температурах

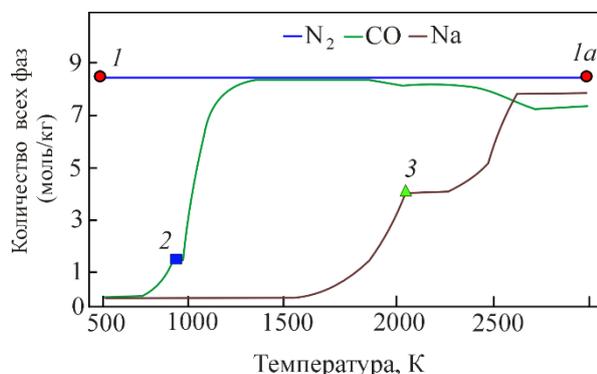


Рисунок 3 –Зависимость содержания концентрации компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из соединений H₄N₂CO и Na₂SiO₃.

При расчете реакции третьей смеси (№3, таблица 2), в результате нагрева соединений AlN, Si₃N₄, и H₄N₂CO были получены данные, которые показывают, что дополнительный ввод соединения H₄N₂CO в смесь из компонентов AlN и Si₃N₄ оказывает влияние только на рост содержания оксида азота. Соединение H₄N₂CO, которое было введено в состав смеси как катализатор азота, является источником азота на всем диапазоне температурного нагрева (рисунок 3, линия 1–1а).

В качестве исследуемых параметров были получены температурные зависимости компонентов, определяемых в моль/кг вещества в конденсированном (с) и газовом состояниях (г). При расчете были использованы компоненты нитридной группы AlN и Si₃N₄ с добавкой реагента карбамида соли H₄N₂CO и жидкого

соединения переходят в газовое состояние.

Установлено, что при нагреве второй смеси (№2, таблица 2), происходят реакции с образованием дополнительных компонентов: углерод в конденсированном состоянии C(с), и соединения SiO₂(с), Na₂Si₂O₅(с) в конденсированном состоянии. Установлено, что соединение Na₂SiO₃, переходит в газообразное состояние при 1350К, что ниже температуры синтеза сиалона.

По результатам термодинамического моделирования четвертой группы компонентов (№4, таблица 2), было установлено, что содержание в ходе реакции большого числа газообразных фаз свидетельствуют об активной реакции с карбамидом соли.

По результатам термодинамических расчетов был определен оптимальный состав, который отражен в основной реакции получения Si_5AlON_7 :



На рисунке 4 а эллипсом выделена область локальных минимумов и максимумов, которые отражают изменения фазового состава соединений в смеси.

Так, соединение нитрида кремния $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{c})$ вступает в реакцию с другими соединениями в интервале температур от 500 до 2100 К (рисунок 4а, в точках 2 и 2а).

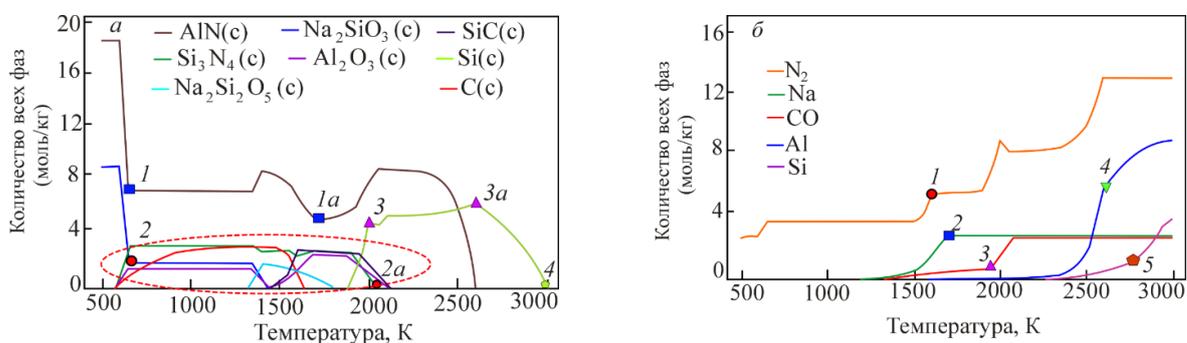


Рисунок 4 – Зависимости содержания компонентов и продуктов их разложения при нагреве смеси из компонентов AlN , Si_3N_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ и Na_2SiO_3 в конденсированном (а) и газообразном состояниях (б).

Приведенные на рисунке 4а данные коррелируют с данными, представленными на рисунке. 4б. На рисунке. 4б приведены температурные зависимости изменений, происходящих в газовых фазах (N_2 , CO) и паров металла (Na , Al и Si).

Анализируя данные термодинамического моделирования, определены составы и температурные области существования конденсированных и газообразных состояний из соединений AlN , Si_3N_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ и Na_2SiO_3 . Установлено, что образование соединений на основе сиалона в ходе температурного нагрева компонентов четвертой смеси будет находиться в пределах температурной области от 1900 К до 2400 К.

В параграфе 3.2 описаны результаты кристаллоэнергетического подхода анализа термодинамической стабильности существующих сиалоновых фаз.

В качестве параметра термодинамической стабильности был использован средний грамм-атомный объем кристаллического вещества или параметр структурной «рыхлости» соединений, который рассчитывался по формуле:

$$\omega = \frac{M}{n\rho}, \quad (2)$$

где M —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 отражает изменения геометрических размеров атомов (ионов), входящих в гетероатомные соединения, обусловленное межатомными взаимодействиями и как следствие характеризует их энергию межатомного взаимодействия в соединениях.

Для проведения анализа 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 :

$$\zeta = \frac{n_{Si} + n_{Al}}{n_N + n_O} . \quad (3)$$

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.

По результату исследования было установлено, что в бинарной системе Si–N, наиболее стабильными оказывается соединение γ -Si₃N₄ со структурой *cF56* (рисунок 5а). В трехкомпонентной системе Al–Si–O, наиболее стабильной оказалось соединение Al₂SiO₅ символа Пирсона *oP32*, которое обладает наибольшей термодинамической стабильностью (рисунок 5б). В трехкомпонентной системе Al–O–N также наиболее стабильными оказывается соединение γ -Al_{2.83}N_{0.5}O_{3.5} со структурой *cF56* (рисунок 5в).

Таблица 3 –Кристаллогеометрические и физические параметры соединений в системах Al–Si–O–N

Состав	Параметр Пирсона	Плотность, Мг м ⁻³	ω	ζ
Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	<i>hP14</i>	3.21	6.39	0.75
Si ₄ Al ₂ O ₂ N ₈	<i>hP14</i>	2.86	7.25	0.75
Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} , z= 2.9	<i>hP14</i>	3.15	6.52	0.75
Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} , z= 2	<i>hP14</i>	3.12	6.64	0.75
Si _{3-z} Al _{1+z} O _z N _{5-z} , z= 2.2	<i>hP24</i>	3.41	6.47	1.4
SiAl ₄ O ₂ N ₄	<i>hP32</i>	3.37	5.96	1.29
Si _{2-z} Al _z N _{2-z} O _{1+z} , z= 0.16	<i>oS20</i>	2.81	7.14	0.66

Параметр структурной «рыхлости» ω соединений в системе Al–O–N–Si имеет наименьшее значение для соединения SiAl₄O₂N₄ со структурой 12H–SiAlON (символ Пирсона *hP32*). Это свидетельствует о том, что среди всех рассматриваемых соединений на основе SiAlON, именно это соединение обладает наибольшей термодинамической стабильностью (рисунок 5 з). Параметр ζ и ω были рассчитан по формуле 2 и 3. Данные этих расчетов для системы Al–O–N–Si приведены в таблице 3.

По приведенным данным в системах Si-N, Al-N-O, Al-Si-O и Al-Si-O-N, были определены параметры ω от ζ и построены диаграммы ω от ζ (рисунок 5).

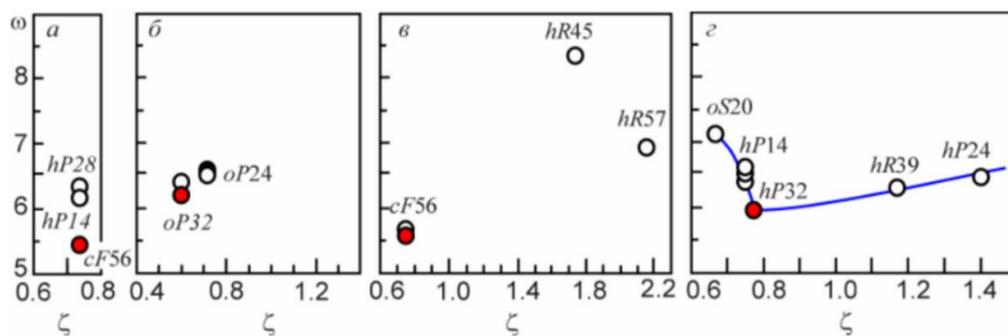


Рисунок 5 – Зависимости параметра ω от ζ в соединениях α - β Si_3N_4 (а) и в соединениях систем Al-Si-O (б), Al-O-N (в) и Al-Si-N-O (г).

Таким образом установлено, что в результате моделирования нагрева в программном комплексе TERRA образование сиалона в ходе температурного нагрева компонентов AlN, Si_3N_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 , будет находиться в диапазоне $T=1900\text{K}-2400\text{K}$. Среди всех рассматриваемых соединений на основе SiAlON, соединение $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ со структурой 12H-SiAlON (символ Пирсона hP32) обладает наибольшей термодинамической стабильностью.

В четвертой главе «Физико-химические процессы синтеза сиалонов в высокоэнергетическом поле плазмы» проведен рентгенофазовый анализ исходных компонентов, с обоснованием составов смесей для синтеза сиалонов при воздействии плазменным потоком (рисунок б). Проведены эксперименты синтеза фаз из порошков маршалита (SiO_2) с алюминием, синтез сиалона из композиции нитрида кремния (Si_3N_4) с нитридом алюминия (AlN) и синтез из компонентов Si_3N_4 с AlN и оксидом алюминия (Al_2O_3). На основе полученных экспериментальных данных были исследованы результаты воздействия высокоэнтальпийной плазмой на подготовленные образцы из порошковых смесей.

Были определены параметры элементарных ячеек для соединений β - Si_3N_4 и AlN. Экспериментальные дифрактограммы порошков соединений β - Si_3N_4 и AlN представлены на рисунке 6.

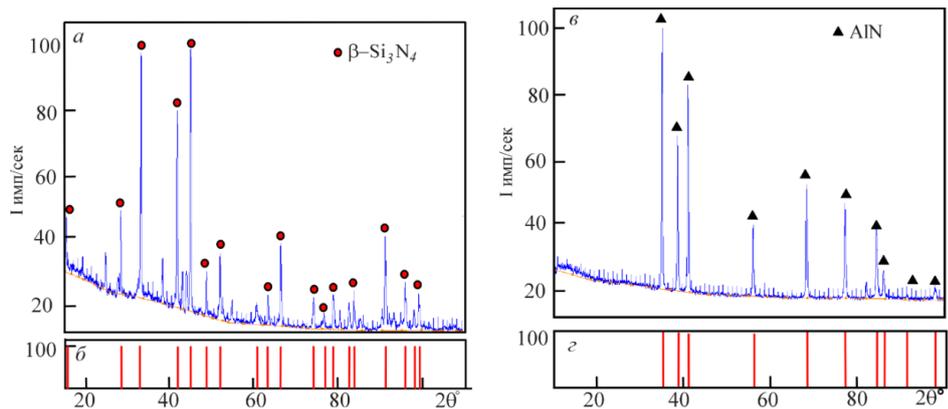


Рисунок 6 – Экспериментальные дифрактограммы порошков соединений β - Si_3N_4 (а), AlN (б) и штрих диаграммы соединений β - Si_3N_4 (б), AlN (з) из базы данных *Match crystal impact*. Рентгенограммы, снятые в $\text{CoK}\alpha$ излучении.

При проведении анализа дифрактограмм (рисунок 7а) после перемешивания смеси компонентов Si_3N_4 , AlN и $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 были обнаружены структурные рефлексы соединений Si_3N_4 и AlN . Следов от структурных рефлексов $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 на дифрактограмме обнаружено не было.

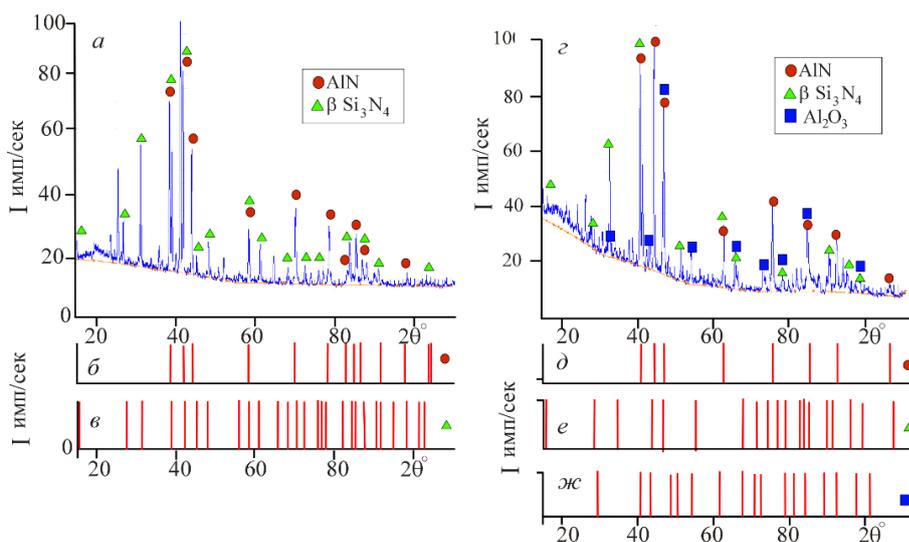


Рисунок 7 – Экспериментальные дифрактограммы порошков из смеси компонентов Si_3N_4 , AlN , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 (а) и смеси Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 (з), с представленными штрих диаграммами из базы данных *MatchCrystalImpact*; Рентгенограммы сняты в $\text{CoK}\alpha$ излучении.

На дифрактограмме (рисунок 7з) после перемешивания смеси компонентов Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 , были обнаружены пики соединений Si_3N_4 , AlN и Al_2O_3 . Пики от компонентов $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Na_2SiO_3 обнаружены не были.

После воздействия плазменной струи на брикеты, подготовленные из порошковой смеси SiO_2 и Al был получен материал с различными областями термического воздействия.

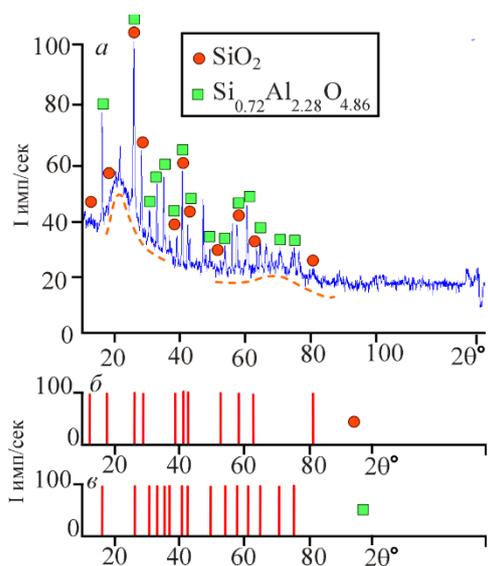


Рисунок 8 – Дифрактограмма образца, снятого с механически измельченной в порошок пограничной части образца (а) и штрих диаграмма соединений б – SiO_2 , в – $\text{Al}_{2.28}\text{O}_{4.86}\text{Si}_{0.72}$. Рентгенограмма снята в $\text{CoK}\alpha$ излучении.

наблюдаются острые структурные рефлексы. Кроме того, на дифрактограмме обнаружены размытые диффузные максимумы 1-го, 2-го. Наличие размытых диффузных максимумов отражает присутствие рентгеноаморфной фазы. Методом РФА установлено, что основной фазой является силлиманит с орторомбической сингонией ($D_{2h}^9 = Pbam$) со структурой $\text{Al}_{2.28}\text{O}_{4.86}\text{Si}_{0.72}$ (рисунок 8).

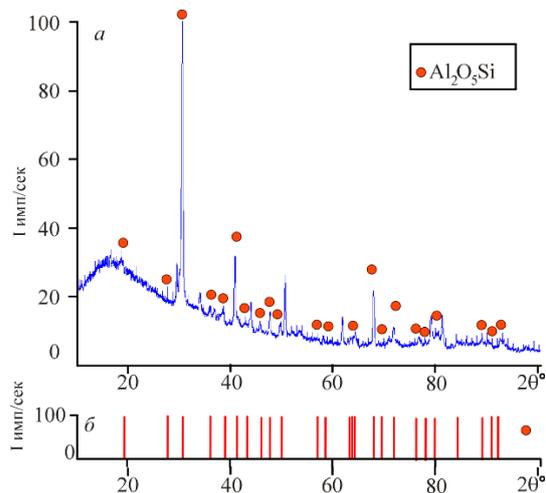


Рисунок 9 – Дифрактограмма порошка исследуемого фрагмента (а) и штрих диаграмма соединения б – $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$. Рентгенограмма снята в $\text{CoK}\alpha$ излучении.

Установлено, что облучение плазменным потоком образца привело к образованию стекловидной и пористой структур. Хорошо наблюдается пограничная область между стекловидной и пористой структурой. Образование различных по структуре областей свидетельствует о неравномерном нагреве образца и прохождении материала через жидкую фазу с образованием стекловидной структуры. Образование пористой поверхности свидетельствует о спекании материала в результате плазменного нагрева.

На дифрактограмме, снятой с пористой части образца (рисунок 8) в основном,

Согласно результатам РФА, на дифрактограмме, полученной с измельченной в порошок области стекловидного фрагмента, наблюдается размытый широкий максимум в интервале углов 2θ от 45 до 95°, что свидетельствует об образовании аморфной фазы с основным соединением SiO_2 .

Для внедрения азота в плазмохимический синтез материала, подготовленный из порошковых смесей из компонентов SiO_2 и Al было введено соединение $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$. Результаты

оптического исследования образца после плазменного воздействия представлены на рисунке 10. На оптических микрофотографиях были обнаружены выделения игольчатой

формы, которые также свидетельствуют об образовании материала со структурой силлиманита. После плазменного воздействия на образец был получен материал, который

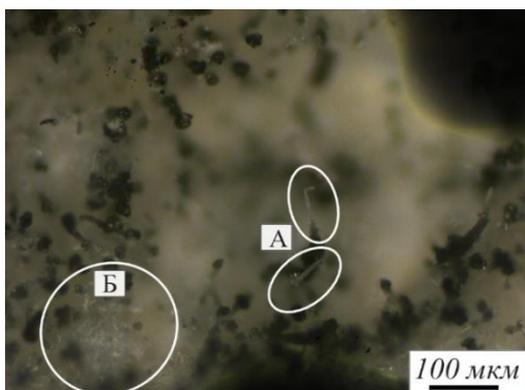


Рисунок 10 – Микрофотография поверхности образца после плазменного воздействия – увеличение $\times 50$ раз.

измельчали в порошок для проведения рентгенофазового анализа. Методом РФА установлено, что основной фазой является кристаллическая фаза силлиманита со структурой Al_2O_5Si (рисунок 9).

Таким образом установлено, что при использовании в качестве исходных компонентов SiO_2 и Al с добавкой Na_2SiO_3 и H_4N_2CO с последующим воздействием на них плазменным потоком, происходит образование силлиманита.

Было проведено исследование воздействия плазменного потока на образцы, полученные из смеси компонентов Si_3N_4 , AlN , H_4N_2CO , Na_2SiO_3 (таблица 1, состав 2).

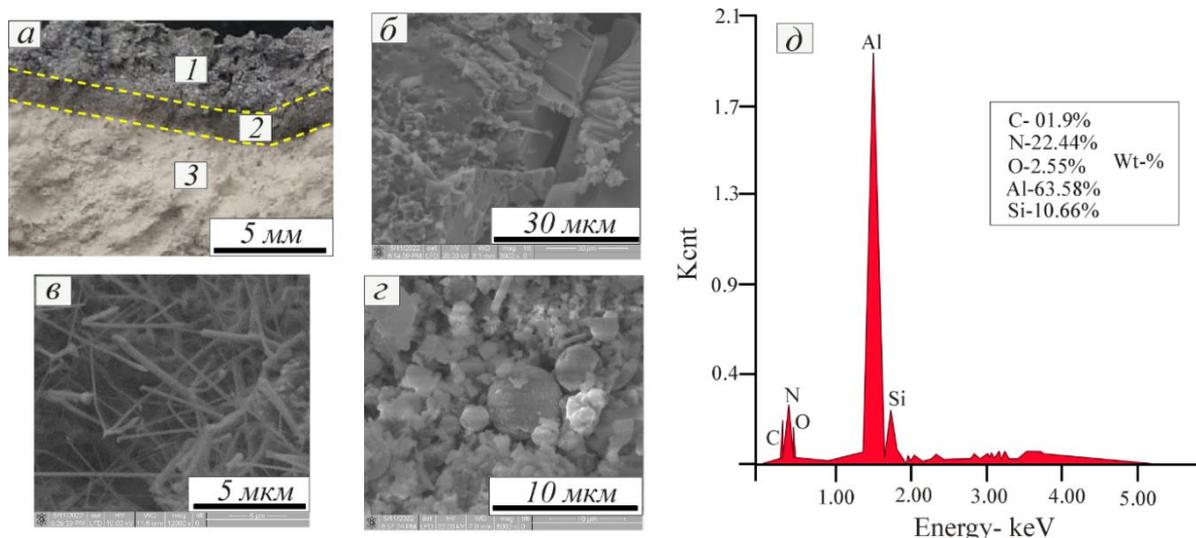


Рисунок 11 – Микрофотография скола образца с границей фронта плазмохимического синтеза после взаимодействия материала с потоком низкотемпературной плазмы с выделенными областями (а). Микрофотографии СЭМ с разных участков образца: б– область 1; в– область 2 (пограничная); г– область 3. Результат энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (д), с области 2.

Проведены исследования разных вариантов взаимодействия плазменного потока с электродом. Первый вариант, когда плазменный поток полностью охватывает электрод и плазменная струя не отклоняется от соосности электрода и взаимодействует с центральной частью образца.

Второй вариант, когда плазменная струя отклоняется от соосности электрода и происходит неравномерный нагрев в не центральной части образца. При этом таком

взаимодействии плазмы с образцом, значительная часть образца испаряется и конденсируется на стенках реактора.

На оптических микрофотографиях скола образца, на поверхности, после облучения потоком плазмы, можно выделить три характерные области (рисунок 11 а).

Первая область, эта часть образца, которая провзаимодействовала с плазменным пучком. Вторая область — приграничная. Третья область не подвергалась прямому воздействию плазменного пучка и была нагрета в результате передачи тепловой энергии от прямого плазменного контакта, с первой областью.

Анализируя данные, полученные методом, СЭМ, установлено, что в зоне прямого воздействия плазменным потоком в образце происходит образование частиц с блочной структурой, (рисунок 11 б). В пограничной (промежуточной) области, наблюдается волокнистая структура, состоящая из нитевидных кристаллов (рисунок 11 в). В материале из области три, наблюдаются разные по морфологии и размерам сферические частицы (рисунок 11 г).

Результаты количественного анализа			
№	Количество (%)	Название	Формула
1	32.5	Нитрид кремния -β (beta)	Si_3N_4
2	51.5	Si_5AlON_7	AlN_7OSi_5
3	16.0	Нитрид алюминия	AlN
4	13.2	Неопознанные пики	

Рисунок 12 – Результаты количественного рентгенофазового анализа.

Согласно количественному рентгенофазовому анализа основным соединением является $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$ –51.5%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ –32.5, AlN –16% (рисунок 12).

По результатам анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок.11 д), снятой с пограничной области образца, получен химический состав материала 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. %).

Согласно количественному рентгенофазовому анализа основным соединением является $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$ –51.5%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ –32.5, AlN –16% (рисунок 12).

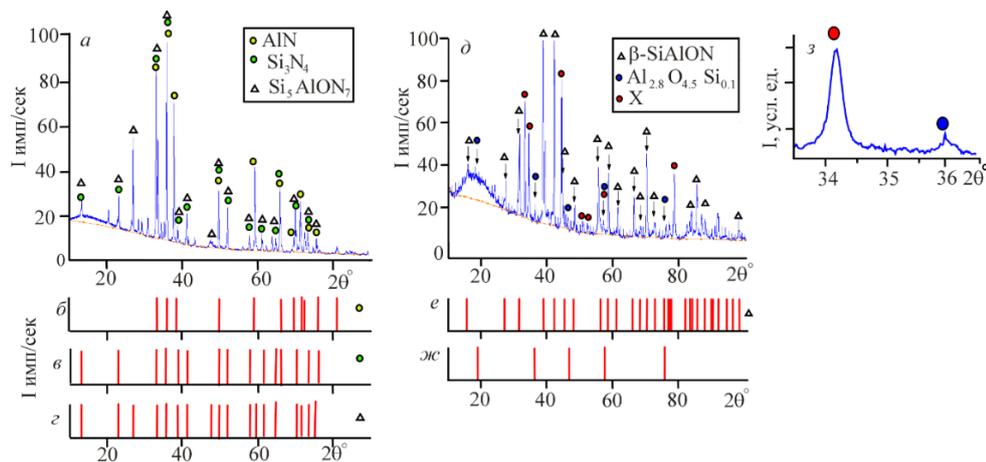


Рисунок 13 – Экспериментальные дифрактограммы материала, снятой с области, которая провзаимодействовала с плазменным пучком (а) и области, которая не подвергалась прямому воздействию плазменного пучка(д). Штрих диаграммы соединений из базы данных *Match Crystal Impact*: б – AlN; в– β -Si₃N₄; г, е– β -Si₅AlON₇, ж – Al_{2.8}O_{4.5}Si_{0.1}. Фрагмент рентгенограммы с линией Si_{0.1}Al_{2.8}O₄ (з). Рентгенограммы сняты в CuK α излучении.

По результатам анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок.11 д), снятой с пограничной области образца, получен химический состав материала Al– 63.5 вес. %, Si–10.66 вес %, O–2.55 %, N– 22.44 вес % (Al– 51.15 ат. %, Si–0.827 ат. %, O–0.2.11 ат. %, N– 34.89 ат. %).

На основе анализа дифрактограмм снятой с области образца, которая провзаимодействовала с плазменным пучком установлено, что произошло образование многофазного материала: три кристаллические фазы β -Si₅AlON₇; β -Si₃N₄ и AlN и рентгеноаморфную фазу (рисунок 13 а).

Определены параметры элементарной ячейки фазы β -SiAlON состава Si₅AlON₇: $a=0.7608$; $c=0.2928$ нм, что коррелирует с параметрами из базы данных *Match Crystal Impact*, где $a= 0.7607$; $c=0.2927$ нм.

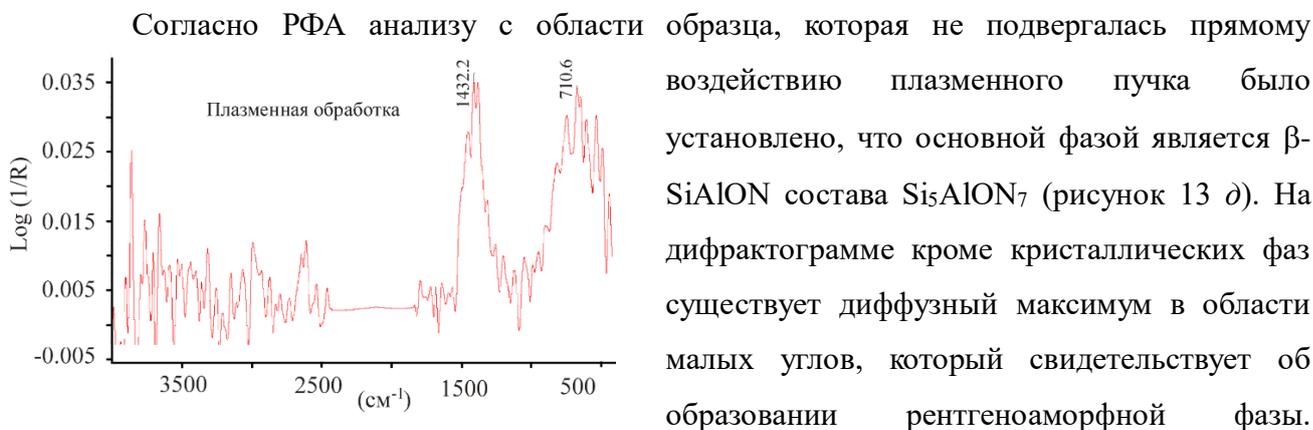


Рисунок 14 – Результат ИК спектроскопии порошковой смеси, снятой с образца из области 1.

Согласно результатам РФА установлено, что

сконденсированный на стенках материал является многофазным и содержит соединения: AlN, Al₂O₅Si, SiC.

На рисунке 14 представлены результаты ИК спектроскопии области материала, полученного в результате воздействия с высокоэнтальпийной плазмой. Установлено, что волновые числа основных пиков соответствуют значениям: 1432.2 и 710.6 см⁻¹, что свидетельствует, преимущественно, о наличии в образце соединения β-SiAlON и мотивов нитридов кремния и алюминия.

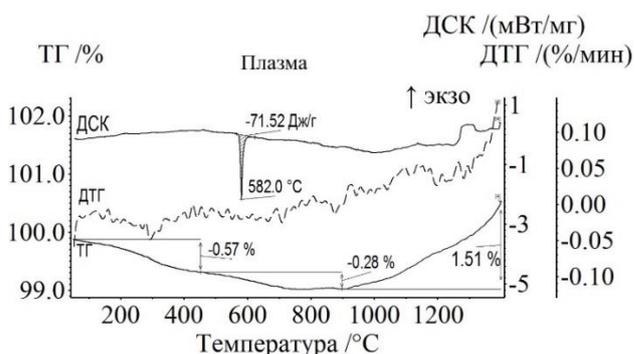


Рисунок 15 – Дериватограмма образца после плазменного воздействия.

На дериватограмме (рисунок 15), начиная с температуры 900 °С, на кривой ТГ наблюдается 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 подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 13 д).

Далее было проведено исследование влияния плазменного потока на образцы, подготовленные из смеси компонентов с составом: Si₃N₄, AlN, H₄N₂CO, Na₂SiO₃, Al₂O₃.

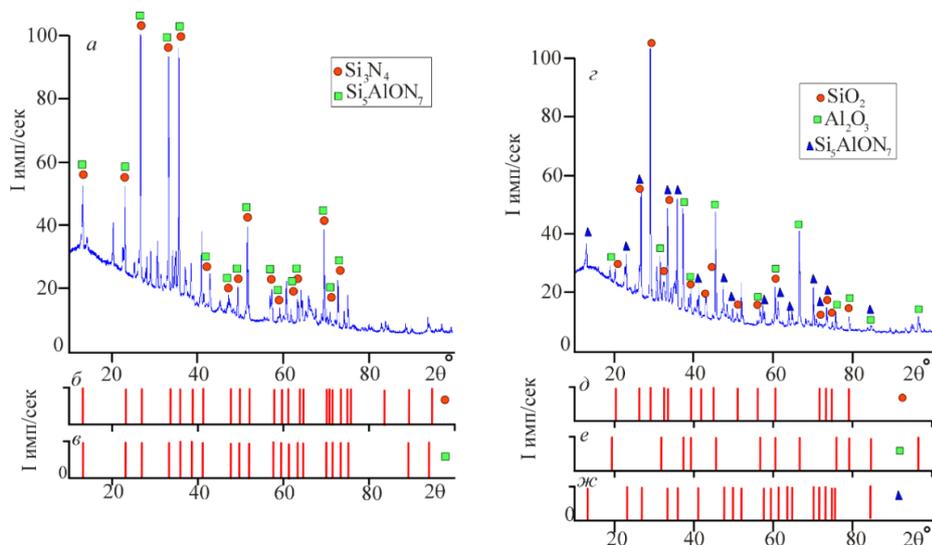


Рисунок 16 – Дифрактограммы порошка основной части образца, (а) и дифрактограмма порошка, полученная из напылов, (z). Штрих диаграммы соединений из базы данных Match Crystal Impact, где б–Si₃N₄, в, ж–Si₅AlON₇, д–SiO₂, е–Al₂O₃ Рентгенограммы сняты в CuKα излучении.

Установлено, что, взаимодействие плазменного потока с образцом приводит к сильной эрозии материала образца с образованием вздутых наплывов. При эрозии материала происходит его конденсация на стенках реактора с образованием пластин.

Методом РФА установлено, что основной фазой является кристаллическая фаза β - Si_5AlON_7 с гексагональной сингонией. Установлены следы исходных компонентов: β - Si_3N_4 и Al_2O_3 и следы фазы SiO_2 (рисунок 16 з).

Исследованиями РФА установлено, что сконденсированный на стенках материал в основном состоит из исходных компонентов: AlN , Si_3N_4 , Al_2O_3 . и соединения 16H-SiAlON . В пятой главе «Создание и исследование теплопроводного материала, модифицированного углеродными нанотрубками и сиалоном» представлены результаты применения сиалонсодержащего порошка, в качестве модифицирующей добавки при изготовлении теплопроводного материала, который может быть использован в качестве отвода тепла электронных устройствах.

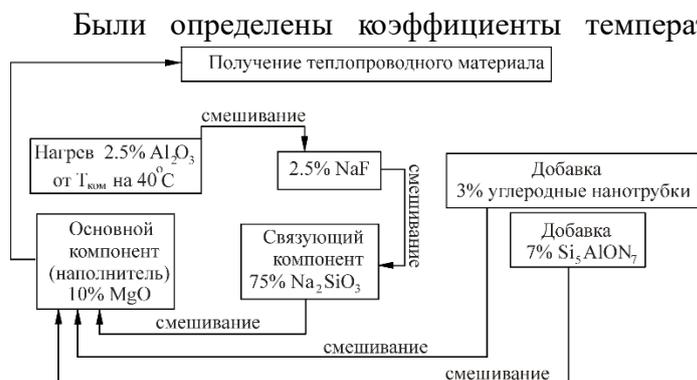


Рисунок 17 – Схематичное представление технологии по изготовлению теплопроводного материала.

полученного материала. Проведен скретч-теста образца с максимальной нагрузкой 20 Н. В качестве основного наполнителя использовали оксида магния (MgO). Связующим был компонент жидкого стекла (Na_2SiO_3). Модернизацию связующего компонента проводили путем ввода в него фтористого натрия

(NaF) и оксида алюминия (Al_2O_3). Применение углеродных нанотрубок было введено для повышения прочностных свойства и повышения теплофизических свойств теплопроводного материала.

Таблица 4 – Формулы определения теплопроводности

Формула 1	Формула 2	Формула 3
Коэффициент теплопроводности (λ) Вт/м·К	Коэффициент поглощенной мощности нагрева (W) Дж/м ²	Коэффициент температуропроводности (a) м ² /с.
$\lambda = \frac{W a \tau E}{TL}$	$W = \frac{\lambda TL}{a E}$	$a = \frac{0,139 \cdot l^2}{\tau_{1/2} - 0,5 \cdot \tau_h}$

Порошок сиалона состава Si_5AlON_7 вводили в подготовленную смесь в количестве 7 масс %. Процедура подготовки теплопроводного материала представлена на рисунке 17.

Для определения термофизических свойств, полученного материала, использовали формулы, представленные в таблице 4.

Согласно проведенному анализу термограмм графика нагрева (рисунок 18) и с учетом расчета по формуле 3, значения температуропроводности для образца будет равно $a=5,92 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. С учетом коэффициента температуропроводности был проведен расчет коэффициент поглощенной мощности нагрева и коэффициент теплопроводности по формулам 1 и 2 из таблицы 4.

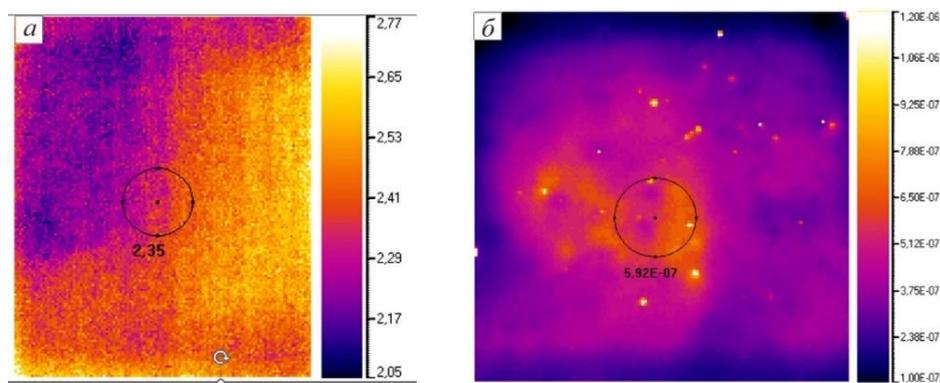


Рисунок 18 – Изображение теплового контроля, где, *a* – термограмма образца, *б* – карта температуропроводности.

Установлено, что полученный материал имеет коэффициент теплопроводности $\lambda = 1,436 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Результаты эксперимента скретч-теста представлены в виде графиков на рисунке 19. При испытаниях на скретч-тест индентор прижимали с силой F_n , которая изменялась линейно от значений 0 до 15 Н (рисунок 19*a*). Видно, что сила трения растет линейно, по

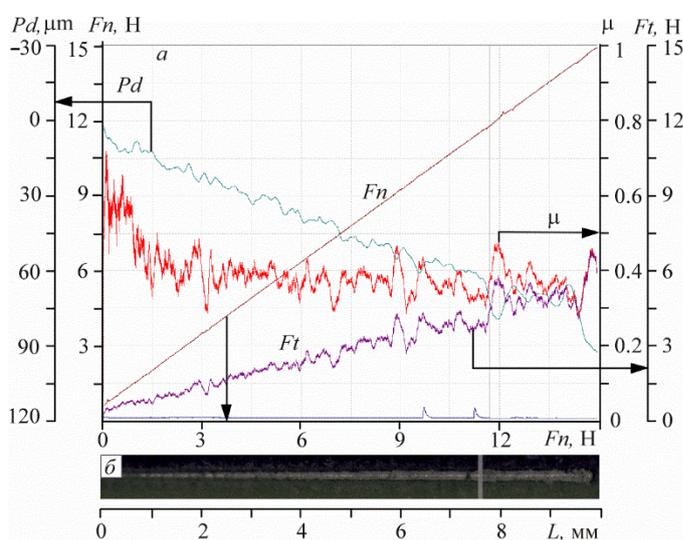


Рисунок 19 – Графики изменения глубины проникновения Pd , коэффициента трения μ , нормальная нагрузка F_n , сила трения F_t (*a*). Оптические изображения результатов скретч-тестирования поверхности образца из термопасты (*б*).

мере перемещения индентора. На кривой F_t от L на начальном этапе наблюдаются небольшие локальные максимумы и минимумы, которые растут по мере увеличения нормальной силы F_n . Несмотря 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 F_n . Такое незначительное изменение коэффициента μ косвенно указывает на низкие напряжения материала термопасты.

Глубина проникновения индентора при приложении силы $F_n=0.5 \text{ Н}$ 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 материала термопасты. Это выкрашивание материала можно представить в виде отдельных отколов, которые сопровождаются резкими всплесками (максимумами) на кривой Ft от L . Пластического вытеснения материала по краям царапины не наблюдается (рисунок 19б).

ВЫВОДЫ

1. Синтез β -SiAlON с составом Si_5AlON_7 протекает в результате взаимодействия высокоэнтальпийного плазменного потока на смесь из компонентов в AlN, Si_3N_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ и Na_2SiO_3 .
2. Воздействие плазменного потока на образцы, содержащие соединения Si_3N_4 , AlN, $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, Al_2O_3 , Na_2SiO_3 , приводит к образованию сиалоновых фаз β -Si₅AlON₇ и 16H-SiAlON.
3. Воздействие высокоэнтальпийным плазменным потоком в азотной газовой атмосфере на шихту из компонентов SiO_2 , Al, Na_2SiO_3 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$, не содержащих связанный азот, приводит к образованию силлиманита со структурой $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$.
4. В соответствии с кристаллоэнергетической теорией 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 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ (символ Пирсона *hP32*).
5. Моделирование при помощи программы TERRA показывает существования температурных областей образования конденсированных и газообразных состояний при разложении смесей из соединений AlN, Si_3N_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ и Na_2SiO_3 .
6. 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.
7. 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 РАЗВИТИЯ ТЕМАТИКИ

Согласно проведенному литературному анализу, установлено, что синтез сиалона возможно осуществить порядка десятью способами. Известно, что сведений по использованию в качестве высокотемпературного источника в виде лазерного нагрева и воздействия электронно- импульсного пучка для синтеза сиалносодержащего материала нет.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Материалы выполненных исследований легли в основу патентов:

1. Власов В.А., Волокитин Г.Г., Клопотов А.А., Шеховцов В.В., **Безухов К.А.** // № 2798804 «Способ получения керамики сialона (sialon) с помощью энергии плазмы» 2023 г.
2. Волокитин Г.Г., Клопотов А.А., Шеховцов В.В., **Безухов К.А.**, Гафаров Р.Е. // № 2783651 «Способ получения порошковой муллитовой керамики» 2022 г.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

- 1) **Безухов К.А.** Физико-химические и структурные исследования продукта порошковой смеси Si_3N_4 и AlN плазмохимическим способом / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Волокитин Г.Г., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Николаев Е.В., Голобоков Н.Н. // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета* 2023, Т. 25, № 1. С. 152-165.
- 2) **Безухов К.А.** Электродуговой плазмохимический синтез фазы $\beta\text{-SiAlON}$ / Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Клопотов А.А., Волокитин О.Г., Безухов К.А. // *Известия ВУЗов. Физика*. 2022, Т.65, №.5. С. 904-906.
- 3) **Безухов К.А.** Термохимический синтез сialона и муллита при помощи лазерного излучения / Власов В.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А., Безухов К.А., Сыртанов М.С., Сапрыкин А.А. // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2023, № 29. С. 14-23.

Публикации в изданиях индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. **K. A. Bezukhov**// Thermochemical Synthesis of Sialon Using Low-Temperature Plasma Radiation and a Bright Pulsed Beam of a Powder Mixture of AlN and Si_3N_4 // A. A. Klopotov, V. A. Vlasov, K. A. Bezukhov, G. G. Volokitin, Y. S. Sarkisov, Y. F. Ivanov, M. S. Syrtanov & V. V. Shekhovtsov // *High Energy Chemistry*. V 57, pp. S95–S99 (2023).
2. **K. A. Bezukhov** // Features of obtaining SiAlON by the plasma-chemical method // K.A. Bezukhov; V.A Vlasov; A.A Klopotov, V.I. Vereshchagin, N.N Golobokov, Yu.A. Abzaev; O.G. Volokitin; K.A. Bolgaru// *AIP Conference Proceedings*, 2509, 020022 (2022).
3. **K. A. Bezukhov** // Mullit Synthesized by DC Arc Plasma // V. A Vlasov, Yu.A. Abzaev, V.I. Vereshchagin, A. A Klopotov, N. N Golobokov, V.V. Shekhovtsov, K.A Bezukhov, O. G. Volokitin, R.E.Gafarov. // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, Tomsk, Russia, 2020, pp. 707-710.
4. **K. A. Bezukhov** // Phase State Diagrams of a Four-Component System Al-Si-N-O . Analysis of the Thermodynamic Stability of Sialon Compounds Based on Energy Crystal-Chemistry // V.A. Vlasov, A. A. Klopotov, V.I. Vereshchagin, O.G. Volokitin, K.A. Bezukhov, N.P. Gorlenko, N.A. Tsvetkov// *Solid State Phenomena*. V.303), pp.97-103, 2020.

Публикации в других источниках:

1. **Безухов К.А.** Плазмохимический синтез сialоновой керамики / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Волокитин Г.Г., // Перспективы развития фундаментальных наук Сборник научных трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 2022 Издательство: ТПУ (Томск) с. 25-27.
2. **Безухов К.А.** Перспективы использования сialона (sialon) в машиностроении / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Власов Ю.А., Николев Е.В. // Современные проблемы машиностроения Сборник трудов XV Международной научно-технической конференции. Томск, 2022 Издательство: ТПУ (Томск), с.160-161.
3. **Безухов К.А.** Применение энергии низкотемпературной плазмы для синтеза керамического материала на основе sialon / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Голобоков Н.Н., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Власов Ю. А. // Сборник трудов XIV

Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения» Изд-во: ТПУ 2021 с. 131-132.

4. **Безухов К.А.** Изучение особенностей синтеза муллита, проведенного при помощи воздействия энергии низкотемпературной плазмы в среде азота на основе смесей каолина и маршалита / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е., Голобоков Н.Н., Шеховцов В.В. // Сборник научных трудов по материалам национальной Научно-технической конференции с международным участием «Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов» Изд-во Новосибирский государственный аграрный университет 2021 с. 31-36.

5. **Безухов К.А.** Рентгеноструктурное исследование муллита, синтезированного при помощи энергии низкотемпературной плазмы / Безухов К.А., Власов В.А., Клопотов А.А., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. // Сборник научных статей VIII Российско-Казахстанской молодежной научно-технической «Новые материалы и технологии» Изд-во: Алтайский государственный университет (Барнаул) 2020 с. 4-11.

6. **Безухов К.А.** Изучение особенностей синтеза сиалона, проведенного при помощи воздействия энергии низкотемпературной плазмы / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А. // Сборник избранных докладов 67-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых Изд-во Том.гос.архит.-строит. ун-та 2021 с.329-333.

7. **Безухов К.А.** Плазменная установка для получения керамики *sialon* / Безухов К.А. Юлдошев С.У. // Сборник избранных докладов 66-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Изд-во Томский государственный архитектурно-строительный университет 2020. с. 266-269

8. **Безухов К.А.** Особенности использования энергии низкотемпературной плазмы для синтеза муллита / В.А. Власов, Клопотов А.А., Волокитин Г.Г., Безухов К.А. // Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции. «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» Издательство: Национальный исследовательский Томский политехнический университет 2020 с.97-98.

9. **Безухов К.А.** Особенности строения фазовых диаграмм состояний трех- и четырехкомпонентных систем керамики *sialon* / В.А. Власов, Клопотов А.А., Безухов К.А. // Сборник трудов X Международной научно-практической конференции / Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 180-184 с.

10. **Безухов К.А.** Кристаллоэнергетический подход для оценки стабильности соединений в системах Si-N, Al-Si-N, Al-Si-O и Al-Si-N-O / Власов В. А., Безухов К.А., Клопотов А.А., Волокитин О.Г. // Новые материалы и технологии: сборник научных статей VII Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции. Барнаул, 13 декабря 2019 г. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2019. – 184-193 с.

11. **Безухов К.А.** Фазовые диаграммы состояний четырехкомпонентной системы $al-si-p-o$. Анализ термодинамической стабильности соединений *sialon* на основе энергетической кристаллохимии / Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Верещагин В.И., Волокитин О.Г., Горленко Н.П. // Инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении: сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию ООО «Кузбасский центр сварки и контроля», 18–20 декабря 2019 г. / под редакцией А. Н. Смирнова. – Кемерово: КузГТУ, 2019.