

УДК 546.261:620.193

# СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ ФЕРРОСИЛИЦИЙ — ПРИРОДНЫЙ МИНЕРАЛ — АЛЮМИНИЙ В АЗОТЕ

О. Г. Крюкова, А. А. Невмывака, А. А. Акулинкин, Т. В. Татарина

Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, o.krjukova@hq.tsc.ru

Реализован направленный синтез оксинитридных композитов путем организации сопряженных процессов. В качестве основного (индуцирующего) процесса рассматривается взаимодействие ферросилиция с азотом в режиме горения. Фазовый состав продуктов сопряженных процессов определяется химическим и фазовым составом компонентов, добавляемых к ферросилицию перед проведением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено влияние основных параметров синтеза на скорость горения, содержание азота, фазовый состав и морфологию продуктов синтеза. Показана химическая стадийность взаимодействия ферросилиция с добавками природных минералов (циркон, ильменит, шунгит) и алюминия в среде азота. Фазовый состав продуктов определяется химическими превращениями в волне горения. Установлено, что введение алюминия способствует снижению либо устранению фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  в продуктах синтеза по мере увеличения содержания алюминия и получения композитов на основе твердого раствора  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{SiAlON}$ ). Микроструктура продуктов горения представлена сростками ( $5 \div 10$  мкм) мелких ограниченных кристаллов, бесформенными образованиями и пластинчатыми кристаллами. Получены оксинитридные композиты с открытой пористостью  $51.0 \div 68.8$  %.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ферросилиций, циркон, ильменит, шунгит, алюминий, сиапон.

DOI 10.15372/FGV2023.9333

EDN AQDKFF

## ВВЕДЕНИЕ

Сиапоны ( $\text{SiAlON}$ ) — большая группа материалов на основе четверных и пятерных оксинитридоалюмосиликатов в системах  $\text{Si—Al—O—N}$  и  $\text{M—Si—Al—O—N}$ , где  $\text{M} — \text{Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y}$  и редкоземельные элементы [1]. В системе  $\text{Si—Al—O—N}$  образуется  $\beta\text{-SiAlON}$  — твердый раствор переменного состава  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $z \approx 0 \div 4.2$ ), образующийся на основе  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  путем замещения атомов  $\text{Si}$  на  $\text{Al}$  и атомов  $\text{N}$  на  $\text{O}$ . Данные материалы обладают уникальными эксплуатационными характеристиками (стабильность при высоких температурах ( $1500 \div 1800$  °C), высокая коррозионная, жаро- и износостойкость, высокая твердость и прочность), которые обуславливают их применение в качестве высокотемпературной конструкционной керамики и коррозионно-устойчивых материалов [2–5]. Сиапоны, легированные редкоземельными элементами, применяются в качестве люминофо-

ров в белых светодиодах [6]. В работах [7–9] сообщается, что  $\beta\text{-SiAlON}$  обладает хорошей биосовместимостью и значительным потенциалом в качестве биоматериала.

Наиболее распространенные методы получения сиапонов — горячее прессование или искровое плазменное спекание из смесей предварительно полученных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10–12]. Для получения керамических материалов, в том числе  $\beta$ -сиалона, широко используется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [13–17]. Процесс СВС основан на проведении экзотермической реакции элементов или соединений в режиме направленного горения. В качестве исходного компонента для получения  $\beta$ -сиалона и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в режиме фильтрационного горения преимущественно используется кремний полупроводниковой чистоты [18–21].

Сотрудниками ТНЦ СО РАН для получения нитридов и сиалона предложено использовать более дешевое и доступное сырье — ферросплавы [22–24]. В частности, для получения нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) можно использовать ферросилиций (сплав железа с кремнием). Содержание кремния в сплаве составляет

Доложено на 5-й Международной конференции «Новые материалы и наукоемкие технологии», 2–7 октября 2022, Томск.

© Крюкова О. Г., Невмывака А. А.,  
Акулинкин А. А., Татарина Т. В., 2024.

80 % и более (везде указаны проценты по массе). Азотирование ферросилиция сопровождается выделением тепла за счет реакции взаимодействия кремния с азотом (756 кДж/моль). Высокий тепловой эффект реакции образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  позволяет вводить в исходный сплав значительные количества второго компонента, открывая широкие возможности для синтеза композиционных порошков. При этом можно осуществлять сопряженные процессы, трудно реализуемые в обычных условиях. Идея организации термически сопряженных процессов СВС принадлежит А. Г. Мержанову [25, 26]. Процесс взаимодействия ферросилиция с азотом является первичным (индуцирующим). В результате этого процесса образуются основные продукты синтеза  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Вторичные процессы, сопряженные с первичным и воспринимающие его индуцирующее действие, протекают благодаря тепловыделению от реакции образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Состав продуктов этих процессов определяется фазовым и химическим составом второго компонента, добавляемого к ферросилицию перед проведением СВС. Так [27, 28], при добавлении к ферросилицию циркона, ильменита, шунгита получены порошковые композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrO}_2\text{—Si}_2\text{N}_2\text{O—Fe}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN—Si}_2\text{N}_2\text{O—Fe}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC—Si}_2\text{N}_2\text{O—Fe}$  соответственно. При использовании циркона, ильменита и шунгита в продуктах горения образуется фаза  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (оксинитрид кремния). В работе [29] представлены результаты влияния добавок алюминия (1 ÷ 10 %) на горение и фазовый состав продуктов при азотировании методом СВС смеси состава 40 % ферросилиция + 30 % азотированного ферросилиция + 30 % циркона. Установлено, что введение 1 % Al способствует резкому уменьшению содержания фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  в продуктах синтеза, а при дальнейшем увеличении Al эта фаза не обнаруживается. При добавке 6 % и более в сгоревших образцах появляется фаза  $\text{ZrN}$ . Введение алюминия приводит к образованию в продуктах горения твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Настоящая работа является продолжением исследований процесса азотирования смеси ферросилиций — природный минерал — алюминий с целью получения оксинитридных композитов. Область физико-химических процессов, происходящих в волне горения при азотировании данных многокомпонентных смесей, процессы формирования структуры компози-

ционных материалов и их фазового состава изучены недостаточно. Цель работы — исследование влияния добавок алюминия на скорость горения, содержание азота, фазовый состав, морфологию продуктов синтеза и свойства композитов, полученных при азотировании смеси ферросилиций — природный минерал методом СВС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения оксинитридных композитов проводили азотирование исходных смесей методом СВС:

- смесь 1 — (40 %  $\text{FeSi}_2\text{—Si}$  + 30 %  $\text{FeSiN}$  + 30 %  $\text{ZrSiO}_4$ ) +  $x\text{Al}$ ,  $x = 1.0 \div 10$  %;
- смесь 2 — (60 %  $\text{FeSi}_2\text{—Si}$  + 25 %  $\text{FeSiN}$  + 15 %  $\text{FeTiO}_3$ ) +  $x\text{Al}$ ,  $x = 1.0 \div 10$  %;
- смесь 3 — (60 %  $\text{FeSi}_2\text{—Si}$  + 20 %  $\text{FeSiN}$  + 20 %  $\text{SiO}_2\text{—C}$ ) +  $x\text{Al}$ ,  $x = 1.0 \div 10$  %.

Ферросилиций ( $\text{FeSi}_2\text{—Si}$ ) — полидисперсный порошок с размером частиц менее 100 мкм. По данным рентгенофазового анализа (РФА) ферросилиций является двухфазным материалом, состоящим из кремния (Si) и лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ). Содержание кремния в сплаве составляет 82.0 %. Циркон (Туганское месторождение, Томская область) — природный минерал, представляющий собой силикат циркония ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Содержание  $\text{ZrO}_2$  в концентрате 63.15 %, остальное —  $\text{SiO}_2$  и примеси. Размер частиц циркона менее 80 мкм. Ильменит (Туганское месторождение, Томская область) — минерал подкласса сложных оксидов с формулой  $\text{FeTiO}_3$ . Содержание  $\text{TiO}_2$  в ильмените 62.1 %, остальное —  $\text{FeO}$  и примеси. Размер частиц ильменита менее 80 мкм. Шунгит (Зажогинское месторождение, Республика Карелия) — природный композит, в структуре которого дисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице ( $\text{SiO}_2\text{—C}$ ). Содержание оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) составляет 57.0 %, углерода (C) 28.0 %, оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 4.3 %, оксида железа ( $\text{FeO}$ ) 2.8 %, остальное — примеси. Предварительно азотированный ферросилиций ( $\text{FeSiN}$ ) использовался для предотвращения коагуляции расплавленных частиц сплава, улучшения условий фильтрации азота к зоне реакции и увеличения степени азотирования.  $\text{FeSiN}$  со степенью азотирования  $m = 0.76$  получен при горении ферросилиция без добавок (давление азота 4 МПа, диаметр образца 40 мм).

Дисперсность FeSiN менее 40 мкм. Алюминий (АСД-4) вводился сверх 100 %.

Подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую газопроницаемую трубку диаметром  $35 \div 60$  мм и сжигали в установке постоянного давления в среде азота (чистота 99.9 (об.) %) при давлении  $2 \div 6$  МПа. Стоявший образец выдерживали в азоте до полного остывания, затем давление сбрасывали и извлекали его из установки для дальнейших исследований. Опыты проведены на образцах с относительной плотностью  $\rho = 0.4 \div 0.5$ . Установка постоянного давления представляет собой толстостенный герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенном давлении газа (до 15 МПа). Установка оборудована вентилями для ввода и сброса газа, манометром, поджигающим устройством и смотровыми окнами.

Скорость горения определяли базисным методом — делением высоты образца на время прохождения фронта горения по образцу. Содержание азота определяли на приборе LECO-OHN 836 (США), удельную поверхность — методом БЭТ на приборе SORBI-M (Россия), пористость образцов — методом гидростатического взвешивания. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter (Германия) в диапазоне температур  $20 \div 1500$  °С в среде азота. В качестве эталона использовался оксид алюминия. Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования: идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония); морфологию синтезированных материалов изучали на растворяемом электронном микроскопе Philips SEM 515 (Нидерланды).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс азотирования смеси ферросилиций — природный минерал — алюминий проходит в режиме фильтрационного горения. В данном случае азот к фронту реакции поступает путем фильтрации через поры образца из объема установки. Основные параметры, влияющие на протекание процесса и характеристики целевого продукта, — состав исходной смеси, давление азота, диаметр образца.

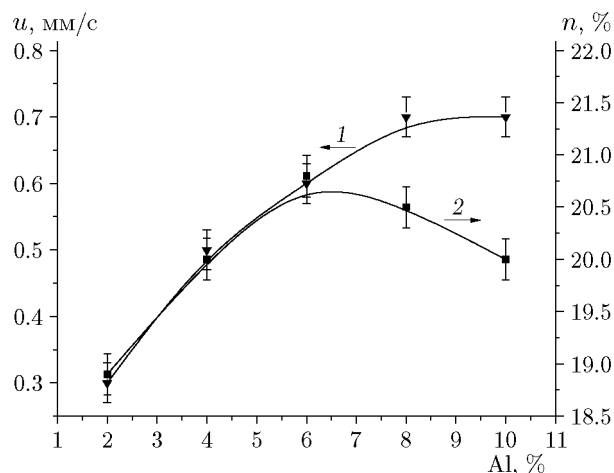


Рис. 1. Зависимость скорости горения (1) и количества поглощенного азота (2) от добавки алюминия в смесь 60 % ферросилиция + 20 % азотированного ферросилиция + 20 % шунгита ( $p = 4$  МПа,  $d = 40$  мм)

*Влияние состава исходной смеси.* Результаты экспериментов показали, что введение алюминия в смесь 1 в количестве до 8 %, в смесь 2 — до 4 %, в смесь 3 — до 6 % (рис. 1) приводит к увеличению содержания азота в продуктах синтеза. При добавках свыше 8, 4 и 6 % количество поглощенного в реакции азота снижается. Скорость горения с увеличением Al растет (для всех трех смесей). Введение алюминия способствует получению оксинитридных композиционных порошков (табл. 1).

Согласно данным РФА при 1 % Al интенсивность рефлексов фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении содержания Al рефлексы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  на рентгенограммах не идентифицируются (рис. 2).

С ростом добавки алюминия наблюдается изменение рентгеновских рефлексов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что положение всех дифракционных максимумов для  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  отличается от табличных значений в сторону меньших углов  $2\theta$ . Экспериментально полученный ряд межплоскостных расстояний при сравнении с табличными значениями для  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  занимает промежуточное положение. Таким образом, полученные данные указывают на образование в процессе синтеза твердого раствора на основе  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  типа SiAlON. В процессе азотирования смеси 3 в продуктах горения образуется сиалон состава  $\text{Si}_{4.69}\text{Al}_{1.31}\text{O}_{1.31}\text{N}_{6.69}$ .

*Влияние давления азота.* Изучение зави-

Таблица 1

Фазовый состав полученных оксинитридных композитов  
при горении смеси ферросилиций — природный минерал — алюминий в азоте

Состав исходной смеси	Фазовый состав продуктов синтеза
(40 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 30 % FeSiN + + 30 % ZrSiO <sub>4</sub> ) + xAl, x = 1.0 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> , α-Fe
(40 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 30 % FeSiN + + 30 % ZrSiO <sub>4</sub> ) + xAl, x = 2.0 ÷ 10 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZrN, α-Fe
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 25 % FeSiN + + 15 % FeTiO <sub>3</sub> ) + xAl, x = 1.0 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , TiN, Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, α-Fe
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 25 % FeSiN + + 15 % FeTiO <sub>3</sub> ) + xAl, x = 2.0 ÷ 10 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , TiN, α-Fe
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 20 % FeSiN + + 20 % SiO <sub>2</sub> -C) + xAl, x = 1.0 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , SiC, Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, α-Fe
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + 20 % FeSiN + + 20 % SiO <sub>2</sub> -C) + xAl, x = 2.0 ÷ 10 %	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , SiC, Si <sub>4.69</sub> Al <sub>1.31</sub> O <sub>1.31</sub> N <sub>6.69</sub> , α-Fe

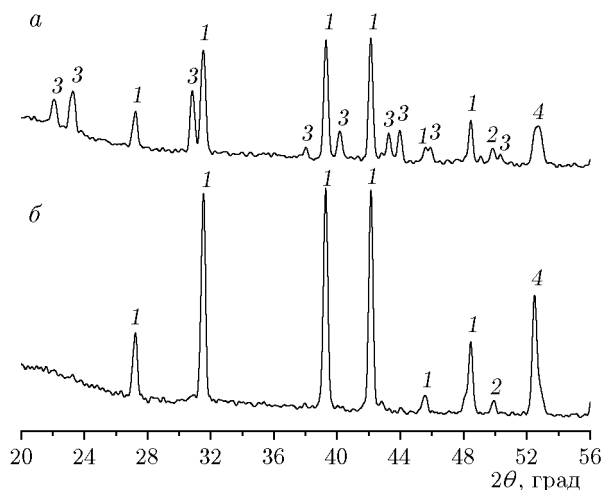


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов горения смеси 60 % ферросилиция + 25 % азотированного ферросилиция + 15 % ильменита без алюминия (а) и с добавкой 2 % алюминия (б) ( $p = 4$  МПа,  $d = 40$  мм):

1 —  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2 — TiN, 3 — Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 4 — α-Fe

симостей содержания азота и скорости горения от давления азота и диаметра образца проводили для трех исходных смесей с добавкой алюминия 6 %. С ростом давления (2 ÷ 6 МПа) скорость горения и содержание азота увеличиваются вследствие ускорения подвода азота к зоне реакции. Максимальные количества поглощенного азота достигаются в случае использования циркона и ильменита при 4 МПа, шунгита при 5 МПа. Дальнейшее увеличение давления азота приводит к снижению содержа-

ния азота в продуктах реакции, при давлении менее 2 МПа процесс горения исходных смесей с добавкой 6 % Al реализовать не удалось.

**Влияние диаметра образца.** В случае использования циркона и шунгита с ростом диаметра образца (35 ÷ 60 мм) скорость горения и содержание азота в продуктах синтеза снижаются за счет уменьшения теплотерь и нарастания фильтрационных затруднений. При использовании ильменита максимальное количество азота в продуктах синтеза характерно для образцов диаметром 50 мм. С уменьшением диаметра образца теплотери в окружающую среду увеличиваются, что приводит к постепенному затуханию образцов. При увеличении диаметра до 60 мм содержание азота уменьшается, поскольку увеличиваются фильтрационные затруднения для подвода азота к зоне реакции. Скорость горения с ростом диаметра уменьшается. Образцы диаметром менее 35 мм из исходных смесей с 6 % Al не горели. Фазовый состав продуктов синтеза при изменении давления азота и диаметра образца представлен фазами  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/β-Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrN, α-Fe (смесь 1 + 6 % Al),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/β-Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, TiN, α-Fe (смесь 2 + 6 % Al),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/β-Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, SiC, Si<sub>4.69</sub>Al<sub>1.31</sub>O<sub>1.31</sub>N<sub>6.69</sub>, α-Fe (смесь 3 + 6 % Al).

Определены открытая пористость (П, %) сгоревших образцов и удельная поверхность порошков ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г) в зависимости от количества алюминия в исходной смеси (табл. 2). С увеличением Al открытая пористость и удель-

Таблица 2

Свойства полученных композитов  
при горении смеси ферросилиций —  
природный минерал — алюминий в азоте

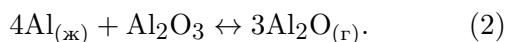
Состав смеси	П, %	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
(40 % FeSi <sub>2</sub> -Si + + 30 % FeSiN + + 30 % ZrSiO <sub>4</sub> ) + xAl	57.3 ÷ 51.0	0.85 ÷ 0.50
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + + 25 % FeSiN + + 15 % FeTiO <sub>3</sub> ) + xAl	61.9 ÷ 52.7	0.88 ÷ 0.52
(60 % FeSi <sub>2</sub> -Si + + 20 % FeSiN + + 20 % SiO <sub>2</sub> -C) + xAl	68.8 ÷ 59.1	0.96 ÷ 1.54

ная поверхность снижаются. Исключение составляет смесь ферросилиций — шунгит — алюминий, поскольку в данном случае удельная поверхность увеличивается. Вероятно, это связано с химическими превращениями, происходящими в волне горения.

По результатам эксперимента построена химическая стадийность образования оксинитридных композитов при азотировании смеси ферросилиций — природный минерал — алюминий. При температуре более 600 °C осуществляется процесс окисления Al, протекающий по диффузионному механизму:



При температуре более 800 °C происходит разрушение оксидной оболочки на Al и процесс окисления переходит в газофазный с образованием летучих субоксидов:



Это согласуется с данными комплексного термического анализа (рис. 3). На кривой ДСК (2) при температуре 699 °C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению Al. При этом азотирование Al начинается не сразу, а только с 900 °C. Вероятно, это связано с тем, что на частице алюминия имеется оксидная пленка (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которая препятствует взаимодействию расплава Al с азотом. При дальнейшем нагревании расплав алюминия при температуре 767 °C (эндотермический эффект) прорывает оксидную пленку и образуются летучие соединения Al с кислородом. На кривой 2 наблюдается подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию расплава алюминия и его субоксидов с азотом. На

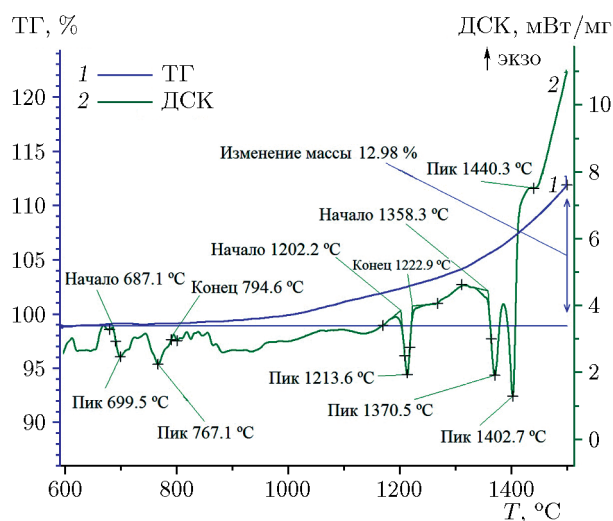
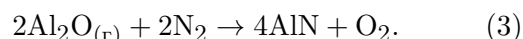
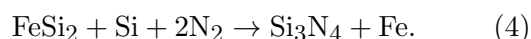


Рис. 3. Кривые ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа смеси 40 % ферросилиция + 30 % азотированного ферросилиция + 30 % циркона + 10 % Al в азоте

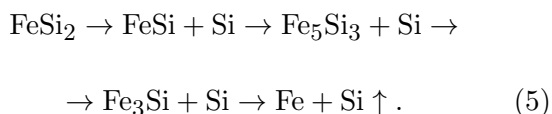
кривой ТГ (> 900 °C) этому моменту соответствует увеличение массы поглощенного азота. Наряду с данными эндотермическими эффектами, на кривой ДСК регистрируются еще эффекты при 1213, 1370 и 1402 °C, которые соответствуют фазовым превращениям в системе Fe—Si. Далее осуществляется взаимодействие субоксидов алюминия с азотом:



В интервале 900 ÷ 1200 °C происходит эвтектоидное разложение высокотемпературного α-лебоита и образуется низкотемпературный β-лебоит, близкий по составу к FeSi<sub>2</sub> и Si. Выделившийся в результате реакции кремний не имеет оксидной пленки и взаимодействует с азотом с образованием Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по твердофазному механизму:

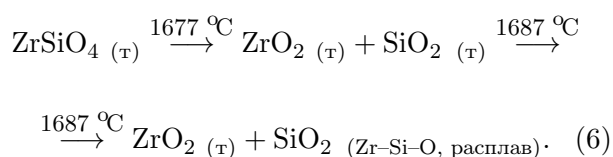


В соответствии с диаграммой состояния Fe—Si при температуре 1206 °C наблюдается плавление эвтектики FeSi<sub>2</sub>-Si, образование железокремниевых расплава и начало стадии активного образования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> за счет взаимодействия кремния с азотом по механизму жидкость — газ. При температуре выше 1350 °C осуществляется диссоциация силицидов железа с образованием кремния, который при дальнейшем взаимодействии с азотом образует Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Диссоциация силицидов железа проходит по схеме

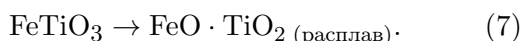


Реакции (1)–(5) характерны для всех исходных смесей.

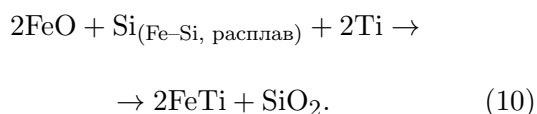
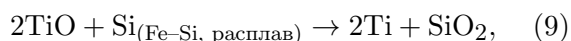
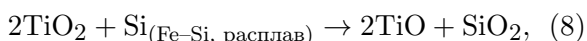
В процессе азотирования смеси ферросилиций — циркон при  $1675 \div 1687^\circ\text{C}$  осуществляют высокотемпературные превращения циркона [27]:



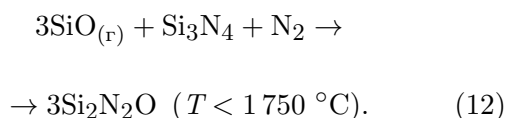
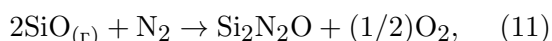
В случае азотирования смеси ферросилиций — ильменит протекают следующие физико-химические превращения [27]. При температуре  $1365^\circ\text{C}$  происходит плавление ильменита:



В реакционной волне горения одновременно с восстановлением  $\text{TiO}_2$  идет восстановление оксида железа с образованием интерметаллического соединения с титаном ( $\text{FeTi}$ ), что облегчает восстановление диоксида титана до титана:

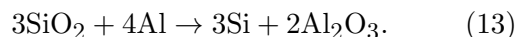


При взаимодействии  $\text{SiO}_2$ , присутствующего в цирконе, шунгите и образующегося в результате плавления ильменита, с железокремниевым расплавом образуется  $\text{SiO}_{(\text{r})}$ . Далее монооксид кремния азотируется с образованием  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ :

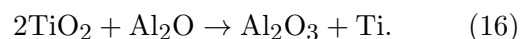
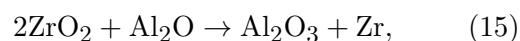
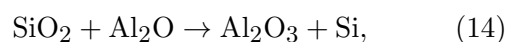


Реакции (11) и (12) характерны для смесей без добавок Al.

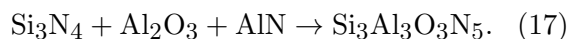
По мере увеличения Al в исходных смесях фаза  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  в продуктах горения не обнаруживается. Это можно объяснить тем, что происходит алюминотермическое восстановление  $\text{SiO}_2$ :



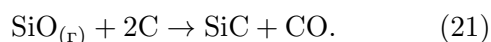
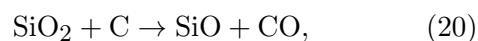
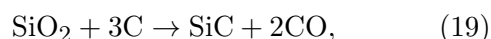
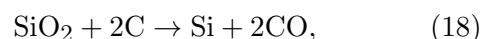
Субоксиды алюминия, образующиеся в процессе его окисления, обладают высокой химической активностью, поэтому могут осуществляться реакции:



Кремний, цирконий, титан взаимодействуют с азотом с образованием соответствующих нитридов. Алюминий приводит к изменению параметров решетки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , которые приближаются к табличным значениям для  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Силалон образуется по реакции



Образование  $\text{SiC}$  (в случае использования шунгита) может осуществляться по реакциям [30, 31]:



Результаты электронно-микроскопических исследований указывают на образование  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  кристаллизацией из железокремниевого расплава. Глобулярные образования (рис. 4, в, е) являются расплавом, представленным кремнием и железом. Продукты взаимодействия с азотом смеси ферросилиций — природный минерал — алюминий отражают многообразие протекающих в волне горения и за ее фронтом процессов образования и роста кристаллов и представляют собой сростки ( $5 \div 10$  мкм) мелких ограненных кристаллов (рис. 4, а, б), бесформенные образования (рис. 4, в, з, е) и

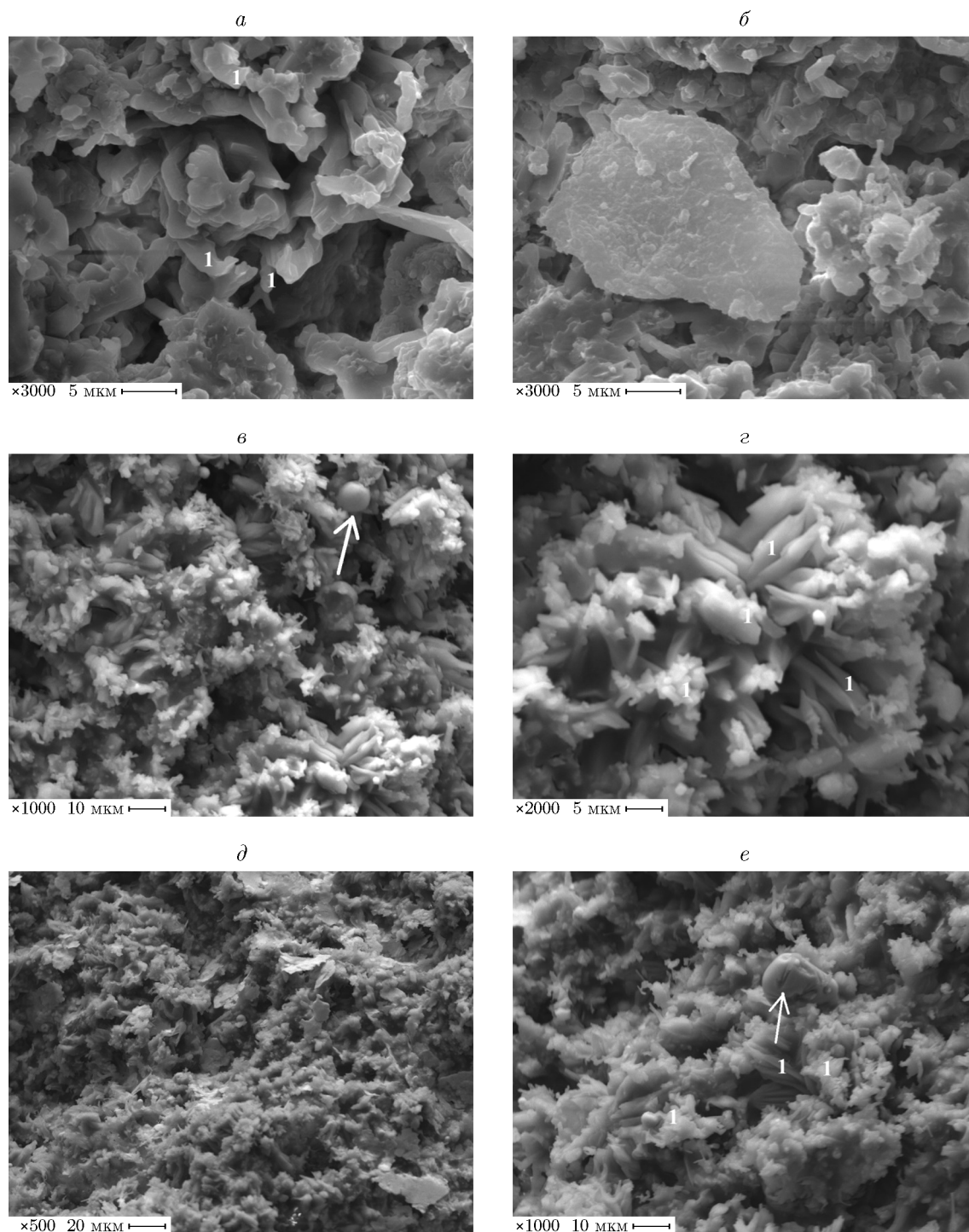


Рис. 4. Микроструктура продуктов горения смесей 40 %  $\text{FeSi}_2\text{-Si}$  + 30 %  $\text{FeSiN}$  + 30 %  $\text{ZrSiO}_4$  + 6 %  $\text{Al}$  (*a*, *б*); 60 %  $\text{FeSi}_2\text{-Si}$  + 25 %  $\text{FeSiN}$  + 15 %  $\text{FeTiO}_3$  + 6 %  $\text{Al}$  (*в*, *г*); 60 %  $\text{FeSi}_2\text{-Si}$  + 20 %  $\text{FeSiN}$  + 20 %  $\text{SiO}_2\text{-C}$  + 6 %  $\text{Al}$  (*д*, *е*) (*в*, *е* — стрелками показаны капли железокремниевое расплава)

пластинчатые кристаллы (рис. 4, *д*). По результатам элементного микроанализа данные морфологические разновидности продуктов горения — это твердый раствор на основе нитрида, поскольку их химический состав представлен кремнием, алюминием, кислородом и азотом (рис. 4, *а, з, е*, точка 1). В процессе азотирования ферросилиция с природными минералами без Al рост кристаллов осуществляется и из газовой фазы с образованием нитевидных и «двухуровневых» нитевидных кристаллов [27]. «Двухуровневые» нитевидные кристаллы являются  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . При введении алюминия в смесь ферросилиций — природный минерал подобных «двухуровневых» нитевидных кристаллов не обнаружено. Это согласуется с данными РФА, которые указывают на отсутствие  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  в продуктах синтеза.

## ВЫВОДЫ

При азотировании методом CBC исходных порошковых смесей получены оксинитридные композиты составов:  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  (ферросилиций — циркон — алюминий);  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  (ферросилиций — ильменит — алюминий);  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_{4.69}\text{Al}_{1.31}\text{O}_{1.31}\text{N}_{6.69}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  (ферросилиций — шунгит — алюминий). Определены критические параметры, при которых не удалось реализовать горение: давление азота менее 2 МПа, диаметр образца менее 35 мм. Установлено, что введение Al приводит к снижению либо устранению фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  в продуктах горения по мере увеличения содержания Al в исходных смесях. В процессе синтеза осуществляется алюминотермическое восстановление  $\text{ZrO}_2$  до  $\text{Zr}$ ,  $\text{TiO}_2$  до  $\text{Ti}$ ,  $\text{SiO}_2$  до  $\text{Si}$  и последующее азотирование  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$  до  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Алюминий способствует образованию в продуктах горения твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{SiAlON}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

- Ивичева С. Н., Овсянников Н. А., Лысенков А. С., Климашин А. А., Каргин Ю. Ф. Синтез оксонитридоалюмосиликатов ( $\text{SiAlON}$ ) золь-гель методом // Журн. неорг. химии. — 2020. — Т. 65, № 12. — С. 1614–1625. — DOI: 10.31857/S0044457X20120053. — EDN: KKNMGH.
- El-Amir A. A. M., El-Maddah A. A., Ewais E. M. M., El-Sheikh S. M., Bayoumi I. M. I., Ahmed Y. M. Z. Sialon from synthesis to applications: an overview // J. Asian Ceram. Soc. — 2021. — V. 9, N 4. — P. 1390–1418. — DOI: 10.1080/21870764.2021.1987613.
- Ganesh I. Development of  $\beta\text{-SiAlON}$  based ceramics for radome applications // Process. Appl. Ceram. — 2011. — V. 5, N 3. — P. 113–138. — DOI: 10.2298/pac1103113g.
- Kurama S., Schulz I., Herrmann M. Wear properties of  $\alpha$ - and  $\alpha/\beta\text{-SiAlON}$  ceramics obtained by gas pressure sintering and spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — V. 31, N 5. — P. 921–930. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.010.
- Кост Л. А., Лебедева Л. Н., Шпирт М. Я. Отходы добычи и обогащения руд — перспективное сырье для получения жаропрочной, жаростойкой  $\beta$ -сиалоновой керамики // Химия твердого топлива. — 2019. — № 6. — С. 41–46. — DOI: 10.1134/S0023117719060045. — EDN: VEIGGB.
- Joshi B., Hoon J. S., Kshetri Y. K., Gyawali G., Lee S. W. Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications // Ceram. Int. — 2018. — V. 44, N 18. — P. 23116–23124. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.119.
- Zhang L., Ji Y., Mu J., et al. Biological, physical, and chemical properties of wallastonite-added  $\beta\text{-SiAlON}$  ceramics // Ceram. Int. — 2022. — V. 48, N 12. — P. 16861–16867. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.240.
- Zhang L., Zhang C., Xu E., et al. Effect of  $\text{ZrO}_2$  on the physicochemical properties and biological properties of  $\beta\text{-SiAlON}$ — $\text{ZrO}_2$  composite ceramics // Ceram. Int. — 2021. — V. 47, N 1. — P. 1244–1252. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.244.
- Li M., Zhang L., Zhang C., Xu E., Liu X., Zhao F., Sun X., Chen H., Gao J. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the physical properties and biocompatibility of  $\beta\text{-SiAlON}$  ceramics // Ceram. Int. — 2020. — V. 46, N 15. — P. 23427–23432. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.112.
- Park D.-S., Lim J.-H., Jung Y.-G. Hot pressing of  $\alpha$ -sialon powder prepared by SHS method // Met. Mater. — 2003. — V. 9, N 6. — P. 613–618. — DOI: 10.1007/BF03027263.
- Лысенков А. С., Титов Д. Д., Ким К. А., Мельников М. Д., Гридин Д. В., Фролова М. Г., Петракова Н. В., Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф. Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием // Журн. неорг. химии. — 2021. — Т. 66, № 8. — С. 1092–1098. — DOI: 10.31857/S0044457X21080146. — EDN: QUABVR.



12. Видюк Т. М., Корчагин М. А., Дудина Д. В., Бохонов Б. Б. Получение керамических и композиционных материалов комбинацией методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового спекания (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 4. — С. 3–17. — DOI: 10.15372/FGV20210401. — EDN: YVXEGC.
13. Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Гришина И. В., Дудина Д. В., Ухина А. В., Бохонов Б. Б., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез монофазных MAX-фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  в механически активированных смесях исходных реагентов // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 1. — С. 53–61. — DOI: 10.15372/FGV20220105. — EDN: DLPCFU.
14. Zhang Y., Yao D., Zuo K., Xia Y., Yin J., Liang H., Zeng Y.-P. The synthesis of single-phase  $\beta$ -Sialon porous ceramics using self-propagating high-temperature processing // Ceram. Int. — 2022. — V. 48, N 3. — P. 4371–4375. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.188.
15. Zhou Y., Yoshizawa Y.-I., Hirao K., Lencés Z., Šajgalík P. Preparation of Eu-doped  $\beta$ -SiAlON phosphors by combustion synthesis // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — V. 91, N 9. — P. 3082–3085. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02531.x.
16. Shahien M., Radwan M., Kirihara S., Miyamoto Y., Sakurai T. Combustion synthesis of single-phase  $\beta$ -sialons ( $z = 2 \div 4$ ) // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — V. 30, N 9. — P. 1925–1930. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.022.
17. Wang Q., Ge Y. Y., Chen Y., Sun S. Y., Tian Z. B., Zhang J. SHS of  $Eu^{2+}$ -doped  $\beta$ -SiAlON phosphors: impacts of  $N_2$  pressure and Si particle size // Ceram. Int. — 2017. — V. 43, N 5. — P. 4456–4461. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.095.
18. Borovinskaya I. P., Smirnov K. L. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic composites based on sialons // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — V. 40, N 3-4. — P. 94–97. — DOI: 10.1007/bf02762357.
19. Zakorzhevskii V. V., Borovinskaya I. P. Combustion synthesis of silicon nitride using ultrafine silicon powders // Powder Metall. Met. Ceram. — 2009. — V. 48, N 7-8. — P. 375–380. — DOI: 10.1007/s11106-009-9155-2.
20. Barinova T. V., Borovinskaya I. P. Combustion of silicon powders containing organic additives in nitrogen gas under pressure: 2. Composition of combustion products // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — V. 18, N 1. — P. 30–33. — DOI: 10.3103/S1061386209010063.
21. Барина Т. В., Боровинская И. П. Некоторые особенности горения кремния в азоте в присутствии добавок органических соединений // Неорг. материалы. — 2014. — Т. 50, № 11. — С. 1169–1173. — DOI: 10.7868/S0002337X14100042. — EDN: SNWJFR.
22. Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М., Китлер В. Д., Витушкина О. Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 71–78. — EDN: NXZUVH.
23. Болгару К. А., Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М. Исследование механизма и закономерностей азотирования комплексного ферросплава — ферросиликоалюминия в режиме СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. — 2016. — № 4. — С. 34–40. — DOI: 10.17073/1997-308X-2016-4-34-40. — EDN: XQTTLV.
24. Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Браверман Б. Ш., Аврамчик А. Н. Горение ферротитана в азоте // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 17–21. — DOI: 10.15372/FGV20200203. — EDN: YYKTBB.
25. Мержанов А. Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2010. — Т. 434, № 4. — С. 489–492. — EDN: NBSZQL.
26. Kharatyan S. L., Merzhanov A. G. Coupled SHS reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2012. — V. 21, N 1. — P. 59–73. — DOI: 10.3103/S1061386212010074.
27. Чухломина Л. Н., Витушкина О. Г., Аврамчик А. Н. Взаимодействие ферросилиция с азотом в присутствии цирконового и ильменитового концентратов в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. — 2011. — № 3. — С. 28–32.
28. Kryukova O., Avramchik A. Self-propagating high-temperature synthesis of  $Si_3N_4$ -SiC using ferrosilicium and shungite // Proc. 7th Int. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). — 2020. — P. 1209–1212. — DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242028.
29. Kryukova O. G., Bolgaru K. A., Avramchik A. N. Combustion of ferrosilicon-zircon mixtures in nitrogen gas: Impact of aluminum additives // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2021. — V. 30. — P. 236–240. — DOI: 10.3103/S1061386221040051.
30. Саранцев В. В., Хина Б. Б., Какошко Е. С., Реут О. П. Получение огнеупорных и тугоплавких СВС-материалов в системе  $Al-SiO_2$  на основе шунгитовой породы Зажогинского месторождения // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1-2. — С. 46–56. — EDN: UDDWSN.

31. **Барина Т. В., Барин В. Ю., Ковалев И. Д.** Влияние добавок оксалата железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте // Неорг. материалы. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 39–43. — DOI: 10.1134/S0002337X19010020. — EDN: ZACXFB.

*Поступила в редакцию 16.03.2023.*

*Принята к публикации 05.04.2023.*

---