

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИТРИДСОДЕРЖАЖЕГО КОМПОЗИТА
ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ «КРЕМНИЙ – ЦИРКОН» В АЗОТЕ**

О.Г. Крюкова

Ольга Геннадьевна Крюкова (ORCID 0000-0001-9031-4799)

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Академический пр., 10/4,
Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) проведено азотирование кремния с добавками циркона (10-70%). Изучены зависимости степени азотирования, скорости горения от состава смеси, давления азота и диаметра образца. Максимальная степень азотирования достигается при введении 40 – 50% циркона в исходную смесь. Азотирование смеси «кремний – циркон» методом СВС происходит в автоколебательном режиме. Показано, что макроструктура сгоревших образцов неоднородна. Установлено, что для смеси состава «50% кремний – 50% циркон» при диаметре образца менее 30 мм и давлении азота менее 1,5 МПа процесс горения реализовать не удалось. При изменении основных параметров синтеза (давление азота 1,5-6 МПа, диаметр образца 30-60 мм) фазовый состав продуктов горения состоит из α, β - Si_3N_4 , ZrO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и ZrSi_2 . Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия смеси «40% кремний – 60% циркон» с газообразным азотом с применением комплексного ДСК-ТГ-анализа. Установлено, что циркон не претерпевает физико-химических превращений, протекающих с изменением веса в условиях программированного нагрева в диапазоне 20 – 1500 °С. Показано, что кремний в системе «кремний – циркон – азот» проявляет свойства как нитридообразователя (в продуктах горения идентифицируются фазы Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), так и восстановителя ZrO_2 с образованием ZrSi_2 . Представлен механизм химических превращений при азотировании кремния с цирконом в режиме горения. Исследованы свойства полученных нитридсодержащих композитов в зависимости от содержания циркона в исходной смеси.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азотирование, кремний, циркон, нитрид кремния, силицид циркония

**PREPARATION AND PROPERTIES OF NITRIDE-CONTAINING COMPOSITES DURING
COMBUSTION OF THE «SILICON – ZIRCON» MIXTURE IN NITROGEN**

O.G. Kryukova

Olga G. Kryukova (ORCID 0000-0001-9031-4799)

Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS, Akademicheskij ave., 10/4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Nitriding of silicon with the addition of zircon (10-70%) was performed by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. The nitriding potential and the combustion rate were studied versus the mixture composition, nitrogen pressure, and the sample diameter. The maximum nitriding potential is achieved with the addition of 40 – 50% zircon to the starting mixture. Nitriding of the «silicon – zircon» mixture by the SHS method occurs in the autoscil-

latory mode. The macrostructure of the burned samples was shown to be heterogeneous. Combustion was impossible for the «50% silicon – 50% zircon» mixture with a sample diameter less than 30 mm and a nitrogen pressure less than 1.5 MPa. Varying the synthesis parameters (nitrogen pressure 1.5-6 MPa, sample diameter 30-60 mm), the phase composition of the synthesized products consists of α, β - Si_3N_4 , ZrO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and ZrSi_2 . The high-temperature interaction of the «40% silicon – 60% zircon» mixture with gaseous nitrogen was studied using the complex DSC-TG- analysis. It was found that zircon does not undergo physical and chemical transformations involving a weight change under controlled heating conditions in the range of 20 – 1500 °C. Silicon in the «silicon – zircon – nitrogen» system exhibits the properties of both a nitride-forming agent (Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phases are identified in the synthesized products), and a reducing agent ZrO_2 with the formation of ZrSi_2 . The mechanism of chemical transformations during SHS nitriding of silicon with zircon is presented. The properties of the nitride-containing composites were investigated depending on the zircon content in the mixture.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, nitriding, silicon, zircon, silicon nitride, zirconium silicide

Для цитирования:

Крюкова О.Г. Получение и свойства нитридоносительного композита при горении смеси «кремний – циркон» в азоте. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 86–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6647.

For citation:

Kryukova O.G. Preparation and properties of nitride-containing composites during combustion of the «silicon – zircon» mixture in nitrogen. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 86–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6647.

ВВЕДЕНИЕ

Циркон – природный минерал, представляющий собой ортосиликат циркония ZrSiO_4 (теоретический состав: ZrO_2 -67,2 мас. %*; SiO_2 -32,8%). Области использования циркона разнообразны – производство огнеупоров, сантехнической и строительной керамики. Находит применение циркон в качестве основного сырья для получения ZrN [1], цирконовой керамики [2] и высокотемпературных композитов. Композиционные материалы ZrO_2 – SiC [3], ZrC – SiC [4], ZrB_2 – SiC [5-9] получены восстановлением циркона углеродом; синтез композитов ZrN – Si_3N_4 [10], β - SiAlON – ZrN – ZrON [11], ZrN – SiAlON [12] осуществлен карбо-термическим восстановлением ZrSiO_4 в азоте. Предложены способы алюминотермического восстановления циркона: в системе ZrSiO_4 – B_2O_3 – C для получения композита ZrB_2 – SiC – ZrC [13] и в ZrSiO_4 – B_2O_3 – Al для синтеза ZrB_2 – муллит [14]. Свою эффективность для получения подобных композитов показал метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В основе метода СВС лежит экзотермическая реакция взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающих в режиме горения [15]. В работах [16, 17] для получения нитридоносительных композитов исследован процесс алюминотермического восстановления циркона в режиме горения в среде азота. При азоти- (*-здесь и далее указаны массовые проценты.)

ровании системы Al – ZrSiO_4 – Zr в составе композита наряду с ZrN и Al_2O_3 в заметном количестве содержатся силициды циркония (ZrSi_2 , ZrSi) и оксинитрид алюминия ($\text{Al}_{2,81}\text{O}_{3,56}\text{N}_{0,44}$). В системе ZrSiO_4 – B_2O_3 – Al осуществлен СВ- синтез порошковых материалов на основе ZrB_2 [18]. Алюминотермическое восстановление ZrSiO_4 в аргоне в присутствии углерода методом СВС изучено в [19, 20]. Получены композиты ZrC – SiC – Al_2O_3 , ZrB_2 – SiC – Al_2O_3 . Композиты ZrC – SiC , ZrB_2 – SiC – ZrC , ZrB_2 – SiC – ZrC – ZrSi получены в режиме горения с использованием в качестве исходного сырья ZrSiO_4 , Mg , C , B и NaCl [21].

В Томском научном центре СО РАН предложен новый подход получения композиционных порошков на основе Si_3N_4 . Способ заключается в азотировании ферросилиция (сплав «железо-кремний») с добавками природного сырья (циркон, ильменит, шунгит) методом СВС [22-25]. В основе синтеза лежит реакция взаимодействия кремния с азотом, протекающая с высоким тепловым эффектом (756 кДж/моль). Тепло реакции нитридообразования позволяет осуществить протекание сопряженного эндотермического процесса диссоциации циркона, получая при этом композит Si_3N_4 – ZrO_2 – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – Fe без дополнительных энергетических затрат. В ряде случаев в подобных композиционных материалах (КМ) присутствие железа является нежелательным, поэто-

му есть два пути получения КМ без железа. Первый – отмывка полученного продукта от железа в растворах кислот [26], второй – замена ферросилиция на порошок Si в исходной смеси для азотирования. Исследования процесса азотирования смесей «Si – ZrSiO₄» в режиме СВС к настоящему времени не проведено. Цель настоящей работы – изучение влияния основных параметров СВС процесса на синтез, фазовый состав, морфологию продуктов горения и свойства композитов, полученных в системе «Si – ZrSiO₄ – N₂»; определение отличий в поведении смесей «кремний – циркон», «ферросилиций – циркон» в азоте и установление влияния железа, присутствующего в составе сплава, на процесс азотирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов смеси использовались следующие порошки: циркон (Туганское месторождение, Томская область, Россия), кремний металлургический марки Кр3. Содержание ZrO₂ в цирконе составляет 63,15%; SiO₂ – 34,37%; примеси (оксиды Fe, Ti, Al) – менее 2,5%. Размер частиц циркона менее 80 мкм. Химический состав кремния: Si – 96,0%; Fe – 3,3%; Al – 0,78%; Ca – 0,68%. Размер частиц кремния менее 40 мкм. Для получения композита на основе Si₃N₄ проводилось азотирование смеси «кремний – циркон» методом СВС. Добавка циркона вводилась в кремний в количестве от 10 до 70%. Подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую газопроницаемую трубку диаметром (30-60 мм) и сжигали в установке постоянного давления в среде азота (чистота 99,9 об. %) при давлении (1,5-6 МПа) [23, 24, 26]. Сгоревший образец выдерживали в атмосфере азота до полного остывания, затем давление сбрасывали и извлекали его из установки для дальнейших исследований. Опыты проведены на образцах с относительной плотностью $\rho = 0,4-0,5$. Установка постоянного давления представляет собой толстостенный герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенных давлениях газа (до 15 МПа). Установка оборудована вентилями для ввода и сброса газа, манометром, поджигающим устройством и смотровыми окнами.

Содержание азота, усвоенное в процессе горения, предварительно определяли по привесу, а более точно на приборе LECO – ONH 836 (США). Скорость горения определяли базисным методом, как результат деления высоты образца на время прохождения фронта горения по образцу. Идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu

XRD-6000 (Япония). Изучение морфологии синтезированных материалов проводили на растровом электронном микроскопе PHILIPS SEM 515 (Нидерланды). Термический анализ проводился на совмещенном ДСК-ДТА-ТГ-ДТГ-анализаторе SDT Q 600 (TA Instruments, USA). Скорость линейного нагрева образца в атмосфере азота составляла 20 °С/мин. В качестве эталона для термического анализа использовался α -Al₂O₃. Измерения твердости по Роквеллу (HRA) проводили на твердомере «ТП-7Р». Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс горения кремния в азоте протекает в фильтрационном режиме, при котором азот к фронту реакции поступает путем фильтрации через поры образца из объема установки. В условиях фильтрационного горения основные параметры, которые влияют на протекание процесса и характеристики целевого продукта – состав исходной смеси, давление азота, диаметр образца. На рис. 1 показано влияние количества введенного в смесь циркона на степень азотирования образца. Степень азотирования (m) определяли, как отношение количества азота, поглощенного образцом, к количеству азота, необходимому для полного превращения кремния в нитрид. Из рисунка видно, что максимальная степень азотирования достигается при введении циркона 40-50%. При добавке циркона свыше 60% процесс горения реализовать не удалось.

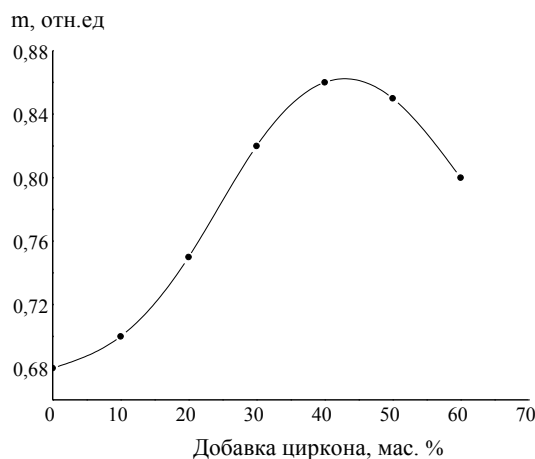


Рис. 1. Зависимость степени азотирования от содержания циркона в исходной смеси (P=4 МПа, d=40 мм)

Fig. 1. Nitriding potential versus the zircon content in the starting mixture (P=4 МПа, d=40 мм)

Изучение зависимости степени азотирования и скорости горения от давления азота, диаметра образца проводили для смеси состава «50%

Si – 50% ZrSiO₄». Максимальная степень азотирования и скорость горения достигаются при 4 МПа (рис. 2). При давлении более 4 МПа *m* снижается, поскольку нарастают процессы плавления кремния, затрудняющие фильтрацию азота к зоне реакции. При уменьшении давления азота с 4 до 1,5 МПа *m* снижается за счет уменьшения скорости подвода азота к зоне реакции. При давлении менее 1,5 МПа кремний с добавками циркона не горит. С увеличением давления азота от 1,5 до 4 МПа скорость горения растет. При давлении более 4 МПа скорость горения снижается. Максимальная *m* характерна для образцов диаметром 40 мм. При диаметре более 40 мм степень азотирования снижается, поскольку уменьшаются теплотери в окружающую среду. Это приводит к оплавлению образца и нарастанию фильтрационных затруднений для подвода азота к зоне реакции. При диаметре менее 40 мм увеличиваются теплотери, уменьшается температура горения. Процесс горения для образцов диаметром менее 30 мм реализовать не удалось. Однако при диаметре менее 35 мм наблюдается рост степени азотирования. По всей вероятности – это связано с переходом автоколебательного (нестационарного) режима горения в стационарный. Так, образцы диаметром 35-60 мм состоят из отдельных поперечных слоев, которые легко отделяются друг от друга, наблюдается образование каверн вследствие испарения кремния. Образцы диаметром менее 35 мм, сгоревшие в стационарном режиме, однородные во всем объеме. Скорость горения с увеличением диаметра от 30 до 60 мм уменьшается.

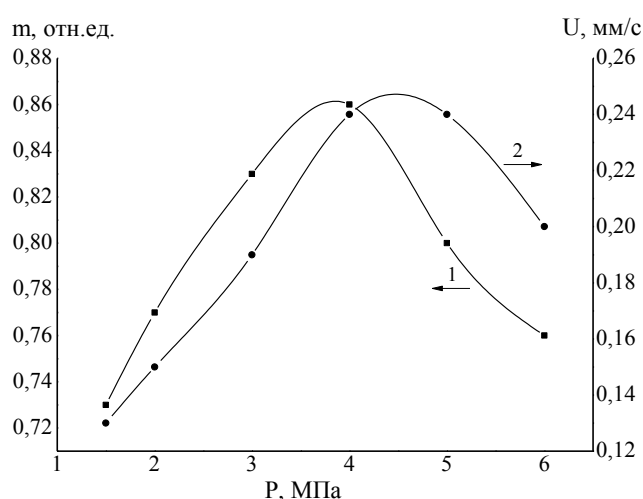


Рис. 2. Зависимость степени азотирования (1) и скорости горения (2) от давления азота для смеси «50% Si – 50% ZrSiO₄»
Fig. 2. Nitriding potential (1) and combustion rate (2) versus the nitrogen pressure for the mixture «50% Si – 50% ZrSiO₄»

По данным РФА (таблица) при введении ZrSiO₄ от 10 до 30% в продуктах горения присутствует Si, что свидетельствует о его неполном превращении в Si₃N₄. С увеличением добавки интенсивность рефлексов фазы β-Si₃N₄ уменьшается, Si₂N₂O увеличивается. При содержании ZrSiO₄ 30% и более на рентгенограммах идентифицируются рефлексы фазы ZrO₂ (моноклинная, тетрагональная модификации) и ZrSi₂. Азотирование смеси «50% Si – 50% ZrSiO₄» при изменении условий синтеза (давление от 1,5 до 6 МПа, диаметр от 35 до 60 мм) осуществляется в нестационарном режиме, что приводит к неравномерному распределению фаз по сечению образца. При изменении давления азота фазовый состав продуктов горения состоит из α,β-Si₃N₄, ZrO₂, Si₂N₂O, ZrSi₂. Продукты синтеза при изменении диаметра 40-60 мм представлены β-Si₃N₄, ZrO₂, Si₂N₂O, ZrSi₂. При диаметре образца от 30 до 40 мм в конечном продукте присутствует α-Si₃N₄, что свидетельствует о прохождении процесса азотирования при более низкой температуре. Независимо от изменения условий синтеза наблюдаются незначительные рефлексы FeSi₂, FeSi, Fe₅Si₃, что вызвано присутствием в Si 3,3% Fe.

Таблица
Фазовый состав и свойства полученных композитов при горении смеси «Si – ZrSiO₄» в азоте
Table. Phase composition and properties of the composites obtained by the combustion of «Si - ZrSiO₄» mixture in nitrogen

Состав смеси	Фазовый состав продуктов синтеза	N, %	HRA	Π, %
90% Si – 10% ZrSiO ₄	Si, α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O	25,1	17	57,3
80% Si – 20% ZrSiO ₄	Si, α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O	24,7	19	56,7
70% Si – 30% ZrSiO ₄	Si, α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, ZrO ₂	24,5	21	55,1
60% Si – 40% ZrSiO ₄	α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, ZrO ₂ , ZrSi ₂	23,1	22	54,7
50% Si – 50% ZrSiO ₄	α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, ZrO ₂ , ZrSi ₂	19,8	23	53,3
40% Si – 60% ZrSiO ₄	α,β-Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, ZrO ₂ , ZrSi ₂	16,3	25	51,0

Продукты СВ-синтеза представлены мелкими ограниченными кристаллами (диаметр 1-2 мкм, длина 5-15 мкм), имеющими в сечении шестигранник (рис. 3), которые срастаются между собой с образованием более крупных. По данным микроанализа ограниченные кристаллы являются Si₃N₄, поскольку их химический состав представлен кремнием и азотом (рис. 3 а, б, точка 1). Бесфор-

менные образования в виде «корочки» – фаза Si₂N₂O (рис. 3 а, б, точка 2). Химический состав в точке 2 представлен кремнием, кислородом и азотом.

Для синтезированных композитов определены свойства в зависимости от количества ZrSiO₄ в исходной смеси (таблица). При увеличении добавки циркона содержание азота (N, %) в продуктах синтеза уменьшается. Пористость (П, %) композитов снижается, твердость по Роквеллу (HRA) незначительно увеличивается. Фазовый состав определяется химическими превращениями, происходящими в волне горения.

Исследование последовательности химических превращений в процессе СВС является весьма затруднительным, поскольку синтез сопровождается достаточно высокой скоростью превращения исходных реагентов в продукты. Для моделирования процесса СВС-азотирования системы «Si – ZrSiO₄» и фиксации протекающих химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами, использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью ДСК-ТГ-анализа были исследованы: ZrSiO₄ и смесь «40% Si – 60% ZrSiO₄». Программированный нагрев циркона (без добавок Si) до 1500 °С не выявил изменения веса, ТГ – кривая представляет собой практически прямую линию. На кривой ДСК обнаружен незначительный эндотермический эффект с минимумом при температуре 1466 °С, не сопровождающийся изменением веса. Эндотермический эффект при 1466 °С связан с плавлением примесных соединений (TiO₂, FeO), присутствующих в цирконе. ДСК-ТГ-анализ смеси «40% Si – 60% ZrSiO₄» (рис. 4) показал, что на кривой ДСК (1) регистрируются эндотермические эффекты при температуре 1407 °С и 1468 °С. Эндотермический эффект с максимумом при температуре 1407 °С относится к плавлению Si, а при 1468 °С соответствует фазовым превращениям в системе Si – Zr в соответствии с диаграммой состояния [27]. Процесс активного азотирования начинается при температуре более 1400 °С. На ДСК (1) наблюдается резкий подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию расплава кремния с азотом, а на кривой ТГ (2) увеличение массы поглощенного азота.

На основе проведенных исследований можно предложить следующий механизм химических превращений СВС-азотирования смеси «Si – ZrSiO₄». Общая схема отражает материальный баланс процесса:

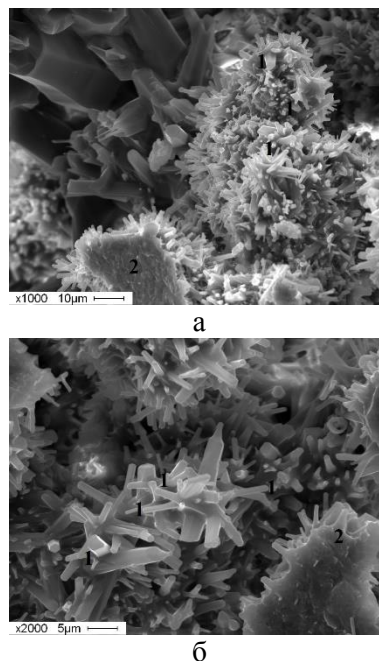
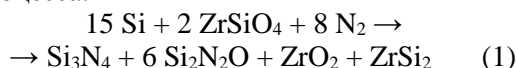


Рис. 3. Микроструктура продуктов горения смеси «40% Si – 60% ZrSiO₄» в азоте (а×1000, б×2000; P = 4 МПа, d = 40 мм)
Fig. 3. Microstructure of the products synthesized by the combustion of the mixture «40% Si – 60% ZrSiO₄» in nitrogen (а×1000, б×2000; P = 4 МПа, d = 40 мм)

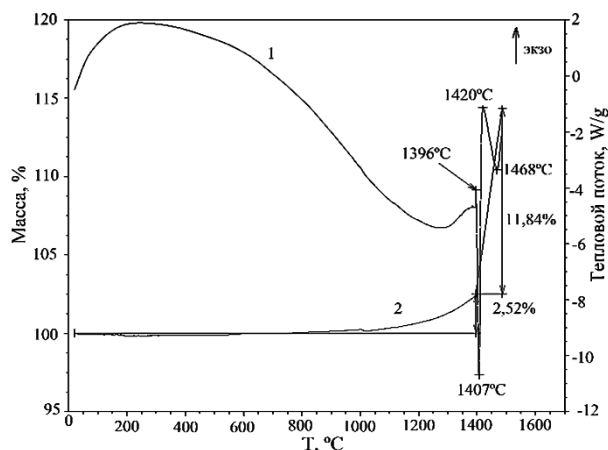
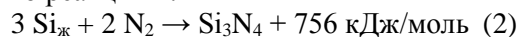


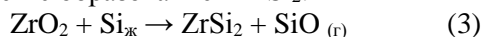
Рис. 4. Результаты ДСК (1) – ТГ (2)- анализа смеси «40% Si – 60% ZrSiO₄» в азоте
Fig. 4. DSC (1) – TG (2)- analysis of the mixture «40% Si – 60% ZrSiO₄» in nitrogen

Реальный механизм превращений более сложный. Он включает ряд стадий и промежуточных продуктов. В реакционной зоне волны горения в зависимости от температуры происходят следующие химические превращения. При температуре более 1400 °С происходит плавление Si, образование расплава Si и начинается стадия синтеза Si₃N₄ по реакции 2.

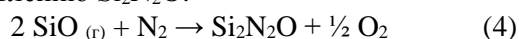


Экзотермическая реакция (2) является основной реакцией, определяющей распространение

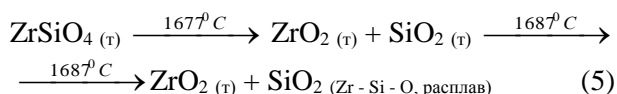
фронта горения. В волне горения, помимо образования Si_3N_4 , протекает процесс восстановления ZrO_2 кремнием с образованием ZrSi_2 :



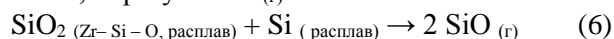
Согласно [28, 29] образование ZrSi_2 по реакции 3 происходит при температуре более 1400°C . Эндотермический эффект при температуре 1468°C связан с фазовыми превращениями в системе $\text{Si} - \text{Zr}$ (рис. 4). Взаимодействие с азотом $\text{SiO}_{(\text{r})}$ приводит к появлению $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:



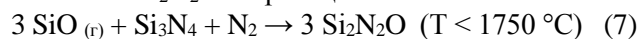
Высокотемпературные превращения циркона при $1675\text{--}1687^\circ\text{C}$ можно представить схемой [26]:



Тепло, от реакции образования Si_3N_4 , индуцирует эндотермический процесс диссоциации циркона. В данном случае реакцию 2 можно считать первичной, или индуцирующей, а реакцию 5 – вторичной, или сопряженной. При температуре выше 1677°C высококремнеземистый цирконий-силикатный расплав, взаимодействуя с расплавом кремния, образует $\text{SiO}_{(\text{r})}$ по схеме:



Далее $\text{SiO}_{(\text{r})}$ может азотироваться с образованием $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ по реакциям 4 и 7:



Ранее нами проведены исследования по азотированию смеси «ферросилиций – циркон» методом СВС [22, 26]. Ферросилиций – двухфазный сплав, состоящий из Si и высокотемпературного лебита (FeSi_2). Общее содержание Si в сплаве $82,0\%$. При азотировании ферросилиция с цирконом наблюдаются более высокие значения степени азотирования, чем для смеси «кремний – циркон». Так, при давлении 4 МПа , диаметре 40 мм степень азотирования для смеси « 50% ферросилиций – 50% циркон» составляет $0,96$, а для « 50% кремний – 50% циркон» – $0,85$. Изменение давления азота, диаметра образца также приводит к достижению максимальных значений степени азотирования для ферросилиция с цирконом. Продукт горения смеси «ферросилиций – циркон» в азоте представлен фазами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}$. Ход ДСК-ТГ-кривых для смеси « 40% кремний – 60% циркон» качественно совпадает с аналогичными кривыми для ферросилиция с цирконом [26]. Однако стадия активного азотирования смеси « 40% Si – 60% ZrSiO_4 » происходит при более высокой температуре (1407°C), чем смеси «ферро-

силиций – циркон» (1325°C). Сравнение экспериментальных результатов показывает существенную роль железа, присутствующего в составе ферросилиция в виде FeSi_2 , в процессах получения композитов на основе Si_3N_4 . В случае использования ферросилиция образование Si_3N_4 начинается при более низких температурах. При 1206°C осуществляется плавление эвтектики $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$, образование железокремниевого расплава. Выделившийся свободный кремний взаимодействует с азотом с образованием Si_3N_4 . Выше 1350°C происходит диссоциация силицидов железа (Fe_xSi_y) с образованием Si , который далее при взаимодействии с азотом образует Si_3N_4 . Более «раннее» формирование фазы Si_3N_4 способствует лучшей фильтрации азота к зоне реакции, более высоким значениям количества поглощенного азота и степени азотирования. В процессе азотирования смеси «кремний – циркон» при температуре 1400°C начинается активное плавление Si в зоне реакции, влияющее, в итоге на снижение степени азотирования и фазовый состав продуктов горения. Кремний в системе « $\text{Si} - \text{ZrSiO}_4 - \text{N}_2$ » выступает не только как нитридообразующий элемент, но и как восстановитель ZrO_2 с образованием ZrSi_2 . Отсутствие в продуктах горения системы «ферросилиций – циркон – азот» фазы ZrSi_2 объясняется отсутствием свободного кремния по достижении температур 1468°C (фазовые превращения в системе $\text{Si} - \text{Zr}$) и 1677°C (плавления циркона с разложением), поскольку он уже полностью прореагировал с образованием Si_3N_4 .

ВЫВОДЫ

При СВС-азотировании порошковых смесей, содержащих кремний и циркон, получен композит состава $\alpha, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, ZrO_2 , ZrSi_2 . Для осуществления горения кремния с цирконом в азоте в стационарном режиме необходимы следующие условия: количество циркона $40\text{--}50\%$, давление азота 4 МПа , диаметр образца $30\text{--}35 \text{ мм}$. Фазовый состав и свойства полученных композитов определяются химическими превращениями, происходящими в волне горения. Установлены отличия в азотировании смесей «кремний – циркон», «ферросилиций – циркон» методом СВС. Железо, присутствующее в составе ферросилиция, способствует достижению более высоких значений степени азотирования, отсутствию фазы ZrSi_2 в продуктах синтеза за счет образования Si_3N_4 при более низких температурах.

Автор выражает благодарность научному сотруднику А.Н. Аврамчику за полезное обсуждение результатов.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The author is grateful to researcher A.N. Avramchik for helpful discussion of the results.

The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yugeswaran S., Ananthapadmanabhan P.V., Kumaran L., Kuberan A., Sivakumar S., Shanmugavelayutham G., Ramachandran K.** Synthesis of zirconium nitride from zircon sand by transferred arc plasma assisted carbothermal reduction and nitridation process. *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 12. P. 14789-14796. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.05.109.
2. **Шарафеев Ш.М., Верещагин В.И.** Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 67-72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336.
3. **Kljajević L., Matović B., Radosavljević-Mihajlović A., Rosić M., Bosković S., Devečerski A.** Preparation of ZrO₂ and ZrO₂/SiC powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄. *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. N 5. P. 2203-2215. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.11.002.
4. **Kljajević L., Šaponjić A., Ilić S., Nenadović S., Kokuneški M., Egelja A., Devečerski A.** Fabrication of non-oxide ceramic powders by carbothermal-reduction from industrial minerals. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 7. P. 8128-8135. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.017.
5. **Zeng Y., Liang F., Liu J., Zhang J., Zhang H., Zhang S.** Highly Efficient and Low-Temperature Preparation of Plate-Like ZrB₂-SiC Powders by a Molten-Salt and Microwave-Modified Boro/Carbothermal Reduction Method. *Materials.* 2018. V. 11. N 10. P. 1811. DOI: 10.3390/ma11101811.
6. **Krishnarao R.V., Sankarasubramanian R.** Thermite assisted synthesis of ZrB₂ and ZrB₂-SiC through B₄C reduction of ZrO₂ and ZrSiO₄ in air. *J. Adv. Ceram.* 2017. V. 6. P. 139-148. DOI: 10.1007/s40145-017-0226-4.
7. **Krishnarao R.V.** Preparation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC powders in a single step reduction of zircon (ZrSiO₄) with B₄C. *Ceram. Int.* 2017. V. 43. N 1. P. 1205-1209. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.064.
8. **Jalaly M., Bafghi M.S., Tamizifar M., Gotor F.J.** In situ synthesis of a ZrB₂-based composite powder using a mechanochemical reaction for the zircon/magnesium/boron oxide/graphite system. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2013. V. 12. N 3. P. 551-559. DOI: 10.1111/IJAC.12202.
9. **Deng X., Du S., Zhang H., Li F., Wang J., Zhao W., Zhang S.** Preparation and characterization of ZrB₂-SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boro/carbothermal reduction. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 10. P. 14419-14426. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.077.
10. **Yin L., Xu Y., Huang Z., Liu Y., Fang M., Liu B.** Synthesis of ZrN-Si₃N₄ composite powders from zircon and quartz by carbothermal reduction and nitridation. *Powder Technol.* 2013. V. 246. P. 677-681. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.06.029.

REFERENCES

1. **Yugeswaran S., Ananthapadmanabhan P.V., Kumaran L., Kuberan A., Sivakumar S., Shanmugavelayutham G., Ramachandran K.** Synthesis of zirconium nitride from zircon sand by transferred arc plasma assisted carbothermal reduction and nitridation process. *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 12. P. 14789-14796. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.05.109.
2. **Sharafeev Sh.M., Vereshchagin V.I.** Phase formation processes at low-temperature fluorination of zirconium silicate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 4. P. 67-72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336.
3. **Kljajević L., Matović B., Radosavljević-Mihajlović A., Rosić M., Bosković S., Devečerski A.** Preparation of ZrO₂ and ZrO₂/SiC powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄. *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. N 5. P. 2203-2215. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.11.002.
4. **Kljajević L., Šaponjić A., Ilić S., Nenadović S., Kokuneški M., Egelja A., Devečerski A.** Fabrication of non-oxide ceramic powders by carbothermal-reduction from industrial minerals. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 7. P. 8128-8135. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.017.
5. **Zeng Y., Liang F., Liu J., Zhang J., Zhang H., Zhang S.** Highly Efficient and Low-Temperature Preparation of Plate-Like ZrB₂-SiC Powders by a Molten-Salt and Microwave-Modified Boro/Carbothermal Reduction Method. *Materials.* 2018. V. 11. N 10. P. 1811. DOI: 10.3390/ma11101811.
6. **Krishnarao R.V., Sankarasubramanian R.** Thermite assisted synthesis of ZrB₂ and ZrB₂-SiC through B₄C reduction of ZrO₂ and ZrSiO₄ in air. *J. Adv. Ceram.* 2017. V. 6. P. 139-148. DOI: 10.1007/s40145-017-0226-4.
7. **Krishnarao R.V.** Preparation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC powders in a single step reduction of zircon (ZrSiO₄) with B₄C. *Ceram. Int.* 2017. V. 43. N 1. P. 1205-1209. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.064.
8. **Jalaly M., Bafghi M.S., Tamizifar M., Gotor F.J.** In situ synthesis of a ZrB₂-based composite powder using a mechanochemical reaction for the zircon/magnesium/boron oxide/graphite system. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2013. V. 12. N 3. P. 551-559. DOI: 10.1111/IJAC.12202.
9. **Deng X., Du S., Zhang H., Li F., Wang J., Zhao W., Zhang S.** Preparation and characterization of ZrB₂-SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boro/carbothermal reduction. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 10. P. 14419-14426. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.077.
10. **Yin L., Xu Y., Huang Z., Liu Y., Fang M., Liu B.** Synthesis of ZrN-Si₃N₄ composite powders from zircon and quartz by carbothermal reduction and nitridation. *Powder Technol.* 2013. V. 246. P. 677-681. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.06.029.

11. **Ma B., Sun M., Ding Y., Yan C., Li Y.** Fabrication of β -Sialon/ZrN/ZrON composites using fly ash and zircon. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013. V. 23. N 9. P. 2638-2643. DOI: 10.1016/s1003-6326(13)62779-x.
12. **Zhang Z., Wu X., Zhao H., Porwal H., Zhao H., Liu Y.** Carbothermal/aluminothermic reduction nitridation synthesis of ZrN-SiAlON refractory composites from zircon and bauxite: a comparative study of the reduction effect of reducers. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. V. 116. N 3. P. 151-157. DOI: 10.1080/17436753.2016.1264124.
13. **Jalaly M., Tamizifar M., Bafghi M.S., Gotor F.J.** Mechanochemical synthesis of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon. *J. Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 782-787. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.142.
14. **Dhangelert N., Niyomwas S., Chanadee T.** Experimental Study of Combustion Synthesis in Air of ZrB₂-Mullite Composite from Different Zirconium Silicate Sources. *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2018. V. 59. N 4. P. 440-449. DOI: 10.3103/s1067821218040053.
15. **Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.** Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 62. N 4. P. 203-239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
16. **Мансуров З.А., Фоменко С.М., Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Зарко В.Е.** Особенности алюмотермического горения систем на основе оксида хрома в условиях высокого давления азота. *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 2. С. 67-75. DOI: 10.15372/FGV20160208.
17. **Фоменко С.М., Мансуров З.А., Бекджанова М.Т., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н.** Алюмотермическое горение в системах Al-ZrSiO₄-N₂ и Al-SiO₂-N₂ в условиях высокого давления азота. *Горение и плазмохимия*. 2013. Т. 11. № 3. С. 200-211.
18. **Баткал А.Н., Темирланова Г.К., Сатыбалдиев Е.М., Сейдуалиева А.Ж., Абдулкаримова Р.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких порошковых материалов на основе диборида циркония из борсодержащего минерального сырья Республики Казахстан. *Вестн. КазНУ. Сер. хим.* 2018. Т. 90. № 3. С. 4-11. DOI: 10.15328/cb982.
19. **Yeh C. L., Liou G.T.** Aluminothermic reduction of ZrSiO₄ in the presence of carbon for in situ formation of Zr-based silicides/carbides composites. *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 360-365. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.130.
20. **Yeh C.L., Wang Y.H.** Preparation of ZrB₂-SiC-Al₂O₃ composites by SHS method with aluminothermic reduction. *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 8. P. 11202-11208. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.245.
21. **Ryu H.Y., Nersisyan H.H., Lee J.H.** Preparation of zirconium-based ceramic and composite fine-grained powders. *Int. J. Refract. Metals. Hard Mater.* 2012. V. 30. N 1. P. 133-138. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.07.015.
22. **Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Avramchik A.N.** Interaction of ferrosilicon with nitrogen in the presence of zircon and ilmenite concentrates in the process of self-propagating high-temperature synthesis. *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2013. V. 54. N 4. P. 336-340. DOI: 10.3103/S1067821213040044.
11. **Ma B., Sun M., Ding Y., Yan C., Li Y.** Fabrication of β -Sialon/ZrN/ZrON composites using fly ash and zircon. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013. V. 23. N 9. P. 2638-2643. DOI: 10.1016/s1003-6326(13)62779-x.
12. **Zhang Z., Wu X., Zhao H., Porwal H., Zhao H., Liu Y.** Carbothermal/aluminothermic reduction nitridation synthesis of ZrN-SiAlON refractory composites from zircon and bauxite: a comparative study of the reduction effect of reducers. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. V. 116. N 3. P. 151-157. DOI: 10.1080/17436753.2016.1264124.
13. **Jalaly M., Tamizifar M., Bafghi M.S., Gotor F.J.** Mechanochemical synthesis of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon. *J. Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 782-787. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.142.
14. **Dhangelert N., Niyomwas S., Chanadee T.** Experimental Study of Combustion Synthesis in Air of ZrB₂-Mullite Composite from Different Zirconium Silicate Sources. *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2018. V. 59. N 4. P. 440-449. DOI: 10.3103/s1067821218040053.
15. **Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.** Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 62. N 4. P. 203-239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
16. **Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbayev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.Ye.** Features of alumothermal combustion based on chromium oxide under high nitrogen pressure. *Fizika gorennya i vzryva*. 2016. V. 52. N 2. P. 67-75 (in Russian). DOI: 10.15372/FGV20160208.
17. **Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Bekdzhanova M.T., Korkembai Zh., Alipbaev A.N.** Aluminothermic combustion in Al-ZrSiO₄-N₂ and Al-SiO₂-N₂ systems under high nitrogen pressure. *Gorenie Plazmokhim.* 2013. V. 11. N 3. P. 200-211 (in Russian).
18. **Batkal A.N., Temirlanova G.K., Satybaldiyev Ye.M., Seydualiyeva A.ZH., Abdulkarimova R.G.** Self-propagating high-temperature synthesis of refractory powder materials based on zirconium diboride from boron-containing mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan. *Vestn. KazNU. Ser. Khim.* 2018. V. 90. N 3. P. 4-11 (in Russian). DOI: 10.15328/cb982.
19. **Yeh C. L., Liou G.T.** Aluminothermic reduction of ZrSiO₄ in the presence of carbon for in situ formation of Zr-based silicides/carbides composites. *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 360-365. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.130.
20. **Yeh C.L., Wang Y.H.** Preparation of ZrB₂-SiC-Al₂O₃ composites by SHS method with aluminothermic reduction. *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 8. P. 11202-11208. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.245.
21. **Ryu H.Y., Nersisyan H.H., Lee J.H.** Preparation of zirconium-based ceramic and composite fine-grained powders. *Int. J. Refract. Metals. Hard Mater.* 2012. V. 30. N 1. P. 133-138. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.07.015.
22. **Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Avramchik A.N.** Interaction of ferrosilicon with nitrogen in the presence of zircon and ilmenite concentrates in the process of self-propagating high-temperature synthesis. *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2013. V. 54. N 4. P. 336-340. DOI: 10.3103/S1067821213040044.

23. **Kryukova O., Avramchik A.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Using Ferrosilicium and Shungite. Proceedings 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk. 2020. P. 1209-1212. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242028.
24. **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. 52. N 6. P. 402-404. DOI: 10.1007/s11148-012-9450-1.
25. **Vitushkina O.G., Chukhlomina L.N., Vereshchagin V.I.** Preparation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ ceramic composites by self-propagating high-temperature synthesis. *Refract. Ind. Ceram.* 2012. V. 52. N 6. P. 402-404. DOI: 10.1007/s11148-012-9450-1.
26. **Чухломнина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука. 2012. 260 с.
27. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2000. 448 с.
28. **Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.** Силициды. М.: Metallurgiya. 1979. 272 с.
29. **Яцок И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю.** Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2017. № 1. С. 29-41. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.
23. **Kryukova O., Avramchik A.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Using Ferrosilicium and Shungite. Proceedings 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk. 2020. P. 1209-1212. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242028.
24. **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. 52. N 6. P. 402-404. DOI: 10.1007/s11148-012-9450-1.
25. **Vitushkina O.G., Chukhlomina L.N., Vereshchagin V.I.** Preparation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ ceramic composites by self-propagating high-temperature synthesis. *Refract. Ind. Ceram.* 2012. V. 52. N 6. P. 402-404. DOI: 10.1007/s11148-012-9450-1.
26. **Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Vereshchagin V.I.** Self-propagating high-temperature synthesis of composite nitride-containing ceramic materials. Novosibirsk: Nauka. 2012. 260 p. (in Russian).
27. State diagrams of binary metal systems: Spravochnik. V. 3. Book 2. Ed by N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroyeniye. 2000. 448 p. (in Russian).
28. **Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud' B.M.** Silicides. M.: Metallurgiya. 1979. 272 p. (in Russian).
29. **Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu.** Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide. *Izv. vuzov. Poroshk. Metallurgiya Funkts. Pokrytiya.* 2017. N 1 P. 29-41 (in Russian). DOI: 10.17073/1997-308X-2017-1-29-41.

Поступила в редакцию 19.04.2022
Принята к опубликованию 12.07.2022

Received 19.04.2022
Accepted 12.07.2022