

УДК 666.293.522.53

СИНТЕЗ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА ПРИ АЗОТИРОВАНИИ СМЕСИ ФЕРРОСИЛИЦИЙ – ШУНГИТ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. О. Г. Крюкова*, Т. В. Татарина

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

* e-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Осуществлен синтез порошкового композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}_3\text{C--Fe}$ в режиме послойного горения с использованием в качестве сырья пылевидных отходов ферросилиция и шунгита. Установлено влияние основных параметров синтеза (состав смеси, давление газа) на фазовый состав продуктов горения. Микроструктура продуктов горения представлена сростками мелких ограненных кристаллов и кристаллами в виде тонких пластин неправильной формы. Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия смеси ферросилиций – шунгит с газообразным азотом с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что при температуре 600–1070 °С происходит выгорание шунгитового углерода. Процесс активного азотирования ферросилиция осуществляется при температуре более 1270 °С. Изучен механизм химических превращений при взаимодействии ферросилиция с добавками шунгита в атмосфере азота.

Ключевые слова: ферросилиций, шунгит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния, карбид кремния

DOI: 10.31857/S0040357124010073, **EDN:** ZDBINH

ВВЕДЕНИЕ

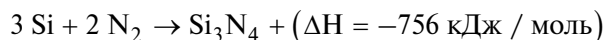
Нитрид кремния и его композиции с карбидом кремния используются в качестве износостойких, термостойких, кислотостойких материалов, поскольку обладают ценными эксплуатационными характеристиками (высокая теплопроводность и термостойкость, твердость, износостойкость, химическая стойкость в агрессивных средах) [1–7]. Материалы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ могут быть получены горячим прессованием, реакционным и жидкофазным спеканием, методом высокоимпульсного плазменного спекания с использованием предварительно синтезированных порошков Si_3N_4 , SiC [8–14]. Одним из эффективных способов получения различных тугоплавких соединений и материалов (керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия) является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на проведении экзотермической химической реакции из элементов или соединений в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе за счет теплопередачи от горячих продуктов к “не на-

гретым” исходным веществам [15–17]. Известны работы по синтезу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ в режиме СВС с использованием кремния и углерода [18–21], азидная технология [22–24].

А.Г. Мержанову принадлежит идея организации химически и термически сопряженных процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [25, 26]. Термическое сопряжение реализуется в случае, если в многокомпонентной реакционной смеси взаимодействие поддерживается с помощью тепла другой, пространственно разделенной реакции. Как правило, термическое сопряжение используется для осуществления синтеза в слабозкотермических системах. В процессах СВС композиционных материалов, когда исходная смесь является многокомпонентной, чаще всего реализуется и термическое, и химическое сопряжение.

Сотрудниками ТНЦ СО РАН предложено для получения Si_3N_4 и композиционных материалов на его основе использовать вместо кремния более дешевое, доступное сырье – ферросилиций (сплав железо–кремний) [27, 28]. Содержание кремния в сплаве составляет 80 и более мас.% (далее в тексте статьи везде указаны массовые проценты). При получении порошковых нитрид-

кремниевых композитов в качестве индуцирующего (первичного) процесса рассматривается азотирование ферросилиция в газообразном азоте в режиме СВС (тепловыделение осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом).



Результатом этого процесса является образование основных продуктов синтеза Si_3N_4 и $\alpha\text{-Fe}$. Вторичные процессы, сопряженные с первичным и воспринимающие его индуцирующее действие, протекают благодаря тепловыделению от реакции (1). Состав продуктов этих процессов определяется фазовым и химическим составом компонентов, добавляемых к ферросилицию перед проведением СВ-синтеза. В работах [29–31] показано, что при добавлении к ферросилицию циркона, ильменита, шунгита получены 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. Цель настоящей работы — изучение влияния основных параметров синтеза на азотирование смеси ферросилиций–шунгит в режиме послойного горения, исследование микроструктуры продуктов синтеза и физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии ферросилиция и шунгита с азотом.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения порошкового композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ проводили азотирование исходных смесей ферросилиций–шунгит методом СВС. Добавка шунгита составляла 1–30%. Ферросилиций — полидисперсный порошок с размером частиц менее 100 мкм. Ферросилиций — двухфазный сплав, состоящий из Si и лебоита (FeSi_2). Содержание кремния в сплаве составляет 82%. Шунгит (Зажогинское месторождение, Республика Карелия, Россия) представляет собой природный композит, в структуре которого дисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице ($\text{SiO}_2\text{--C}$). Содержание оксида кремния (SiO_2) составляет 57.0%, углерода (C) — 28.0%, оксида алюминия (Al_2O_3) — 4.3%, оксида железа (FeO) — 2.8%, остальное примеси. Азотированный ферросилиций (FeSiN) и предварительно синтезированный Si_3N_4 использовались для предотвращения коагуляции расплавленных частиц сплава, улучшения условий фильтрации азота к зоне реакции. FeSiN получен при горении ферросилиция без добавок в азоте. Предварительно синтезированный Si_3N_4 получен при горении ферросилиция с добавками (азотированный ферросилиций или фторид аммония, или хлорид аммония) в азоте с после-

дующим химическим обогащением продуктов горения (удаление $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y) в растворах минеральных кислот. Размер частиц FeSiN и Si_3N_4 менее 40 мкм.

Порошки ферросилиция и шунгита перед проведением СВС процесса подвергались сушке при температуре 150–200 °С для удаления влаги и летучих примесей. Компоненты исходной смеси смешивали в необходимых соотношениях, затем смесь засыпали в газопроницаемую трубку и сжигали в установке постоянного давления в атмосфере азота (чистота 99,9 об.%). При этом фильтрация азота в зону реакции могла осуществляться как через исходную смесь, так и через продукты горения. Относительная плотность образцов составляла $\approx 0,4$. Воспламенение образцов осуществлялось от поджигающей порошкообразной смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Под спиралью возникала зона химических реакций с энергичным выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца, и возникала волна горения, которую наблюдали через смотровое окно установки постоянного давления, в виде светящейся зоны. Установка постоянного давления представляет собой толстостенный герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенных давлениях газа (до 15 МПа).

Содержание азота, кислорода, усвоенное в процессе горения, определяли на приборе LECO ONH836 (США); углерода — на экспресс-анализаторе АН-7529М (Россия). Идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Изучение морфологии синтезированных материалов проводили на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 (Нидерланды). Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter (Германия) в диапазоне температур 20–1500 °С в среде азота. В качестве эталона использовался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным термодинамического расчета, независимо от давления азота с увеличением количества шунгита (1–30%) в исходной смеси наблюдается небольшое снижение температуры горения [30]. Состав продуктов реакции представлен следующими фазами: Si_3N_4 , SiC, Si, SiO_2 , Fe, Fe_3C (рис. 1). Экспериментальные результаты показали, что в продуктах горения с ростом

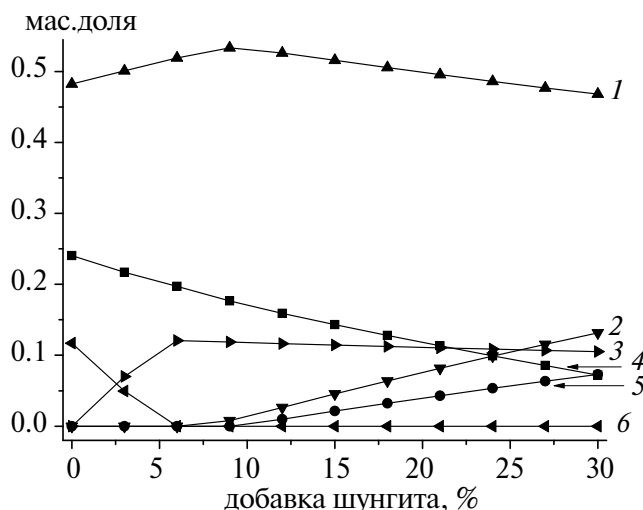


Рис. 1. Равновесный состав продуктов горения смеси ферросилиций – шунгит при давлении азота 2 МПа по данным термодинамического расчета (1 – β - Si_3N_4 , 2 – SiC, 3 – Fe_3C , 4 – Si, 5 – SiO_2 , 6 – Fe).

добавки шунгита происходит снижение содержания азота и увеличение кислорода, углерода. Увеличение давления азота (1,5–6 МПа) приводит к росту содержания азота. Уменьшение диаметра образца (50–30 мм) приводит к снижению содержания азота, поскольку увеличиваются теплопотери в окружающую среду, что приводит к постепенному затуханию. Образцы диаметром менее 30 мм не горели. Процесс азотирования смеси ферросилиций–шунгит осуществляется в поверхностном режиме горения, продукт синтеза многофазный: β - Si_3N_4 , SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, FeSi, α -Fe, Fe_3C . Поверхностные слои образцов обогащены $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Осуществление синтеза в режиме послойного горения и получения однородного продукта можно достичь при увеличении диаметра образца, увеличении давления азота и повышении коэффициента фильтрации реагирующего газа. При изменении условий (давление азота 6–10 МПа, диаметр образца 40 мм, введение 20–25% азотированного ферросилиция или предварительно синтезированного нитрида кремния) в режиме послойного горения получен композит, состоящий из β - Si_3N_4 , SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Аналогичные продукты получены в случае использования добавок органических соединений при горении системы Si–N [18–21] и при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ либо NH_4F [22–24]. Однако в случае применения шунгита в продуктах горения образуются фазы α -Fe и Fe_3C . Для получения чистых (без железа) порошков применяли стадию кислотного обогащения. В процессе кислотного обогащения продуктов азотирования α -Fe и Fe_3C , растворимые в соляной кислоте, переходят в раствор, а основные фазы остают-

ся в виде дисперсного остатка. По данным РФА (рис. 2 б), видно, что в процессе кислотного обогащения происходит удаление α -Fe, Fe_3C . Композиционный порошок после проведения кислотного обогащения состоит из β - Si_3N_4 (70–60%), SiC (20–25%), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (10–15%).

СВ-синтез сопровождается достаточно высокой скоростью превращения исходных реагентов в продукты, поэтому исследования последовательности химических превращений в процессе горения является весьма затруднительным. Для моделирования процесса СВС-азотирования смеси ферросилиций–шунгит и фиксации протекающих химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами, использовали метод ДСК. С помощью ДСК–ТГ-анализа исследована смесь 80% ферросилиций – 20% шунгит (рис. 3). Незначительное эндотермическое уширение при 102,8°C связано с удалением адсорбционной воды. В температурном интервале 120–400°C эндотермические пики обусловлены удалением летучих компонентов шунгита, что соответствует уменьшению массы образца (кривая ТГ). Эндотермический пик при 540,5°C соответствует полиморфному переходу α → β кварц. Экзотермический пик при 624,9°C связан с выгоранием шунгитового углерода [32–34]. Постепенное выгорание углерода происходит до температуры ~1070°C. Этому моменту соответствует снижение массы образца. Эндотермический эффект с максимумом при 1215°C относится к плавлению эвтектики FeSi₂–Si, а два других эндотермических эффекта при 1334 и 1402°C соответствуют фазовым превращениям в системе Fe–Si в соот-

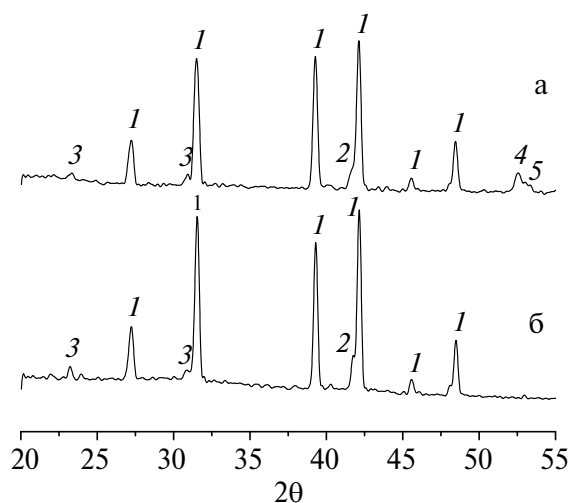


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм продукта горения смеси 60% ферросилиций – 20% азотированный ферросилиций – 20% шунгит; $P = 6$ МПа, $d = 40$ мм; а – до кислотного обогащения, б – после кислотного обогащения (1 – β - Si_3N_4 , 2 – SiC, 3 – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 4 – α -Fe, 5 – Fe_3C).

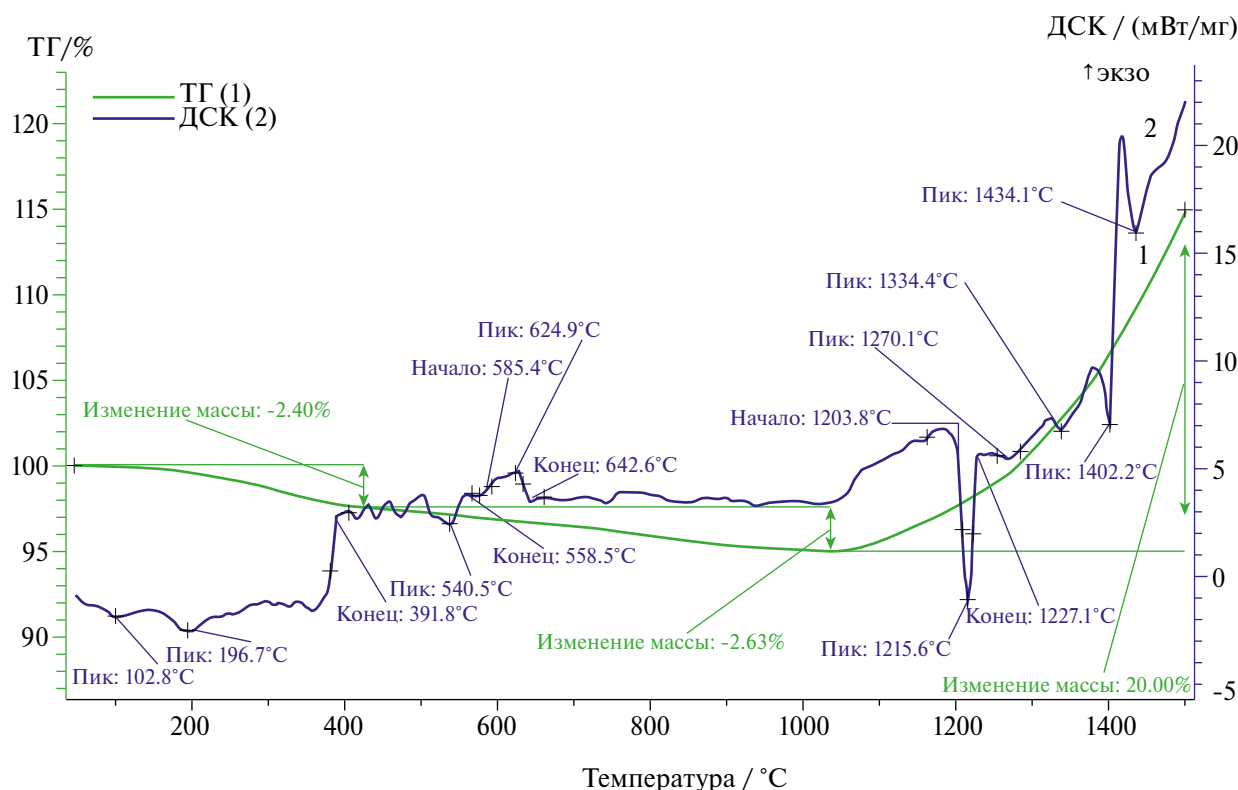
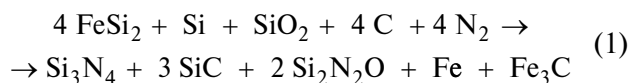


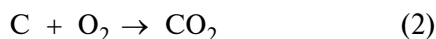
Рис. 3. Кривые ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа смеси 80% ферросилиций – 20% шунгит в азоте.

ветствии с диаграммой состояния. Процесс активного азотирования начинается при температуре более 1270°C. На кривой ДСК наблюдается подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию железокремниевых расплава с азотом, а на кривой ТГ – увеличение массы поглощенного азота. Эндотермический эффект при 1434°C – полиморфное превращение α -кварц– α -тридимит.

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм химических превращений СВС-азотирования смеси ферросилиций–шунгит. Общая схема отражает материальный баланс процесса:

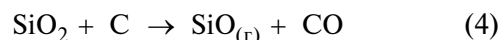


При распространении волны горения, в зависимости от температуры синтеза, протекают следующие физико-химические процессы. В интервале температур 100–400°C – удаление адсорбционной воды и летучих примесей. При 600–1070°C – выгорание шунгитового углерода:

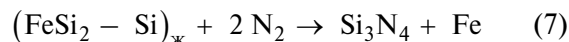


При температуре более 600°C, при которой на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы, начинается взаимодействие оксида кремния

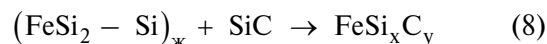
с углеродом, приводящее к образованию карбида и нитрида кремния:



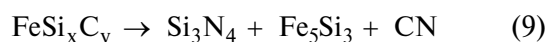
Для смеси ферросилиций–шунгит, как и для ранее изученных смесей ферросилиций–циркон, ферросилиций–ильменит [28, 29], основной реакцией, определяющей распространение фронта горения, является взаимодействие ферросилиция с азотом:



При температуре 1206°C, в соответствии с диаграммой состояния Fe–Si, наблюдается плавление эвтектики FeSi₂–Si, образование железокремниевых расплава. Расплав FeSi₂–Si вступает во взаимодействие с SiC с образованием железокремниевых карбида [20]:



Постепенно фаза FeSi_xC_y переходит в силицид железа в результате следующей реакции:



При температуре более 1350°C происходит диссоциация Fe₅Si₃ по схеме:

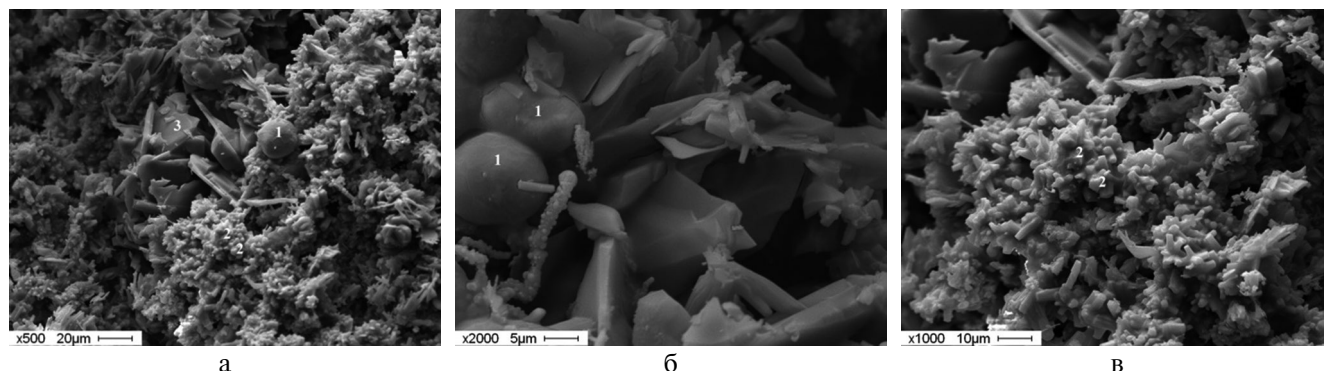
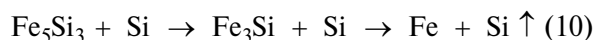
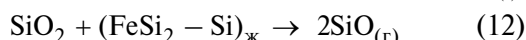


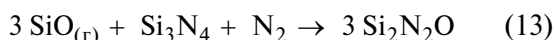
Рис. 4. Микроструктура продуктов горения смеси 80% ферросилиций – 20% шунгит в азоте ($P = 4$ МПа, $d = 40$ мм).



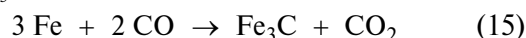
По достижении температуры более 1713°C взаимодействие диоксида кремния с железокремниевым расплавом приводит к образованию $\text{SiO}_{(r)}$:



Моноксид кремния азотируется в газовой фазе и конденсируется в виде оксинитрида кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). Процесс образования $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ можно представить реакциями:



Введение шунгита приводит к науглероживанию железа и появлению в составе продукта горения Fe_3C :



На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки продуктов горения. Согласно результатам РЭМ-исследований, основным механизмом роста кристаллов является кристаллизация из расплава. На рост кристаллов из расплава указывает особенность микроструктуры продуктов синтеза – наличие капель расплава (рис. 4а, б, точки 1). Глобулярные образования – железокремниевый карбид. По данным микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА) химический состав глобул – кремний, железо и углерод. Морфология продуктов синтеза представлена сrostками мелких ограниченных кристаллов и кристаллами в виде тонких пластин неправильной формы (рис. 4а, в). По результатам элементного микроанализа сrostки кристаллов – нитрид, карбид и оксинитрид кремния, поскольку их химический состав представлен кремнием, азотом, углеродом и кислородом (рис. 4а, в, точки 2). Кристаллы в виде тонких пластин (рис. 4а, точка 3) – карбид кремния (по данным МРСА определены кремний и углерод).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При СВС – азотировании смеси, содержащей ферросилиций и шунгит, получен композит состава $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$. Для осуществления горения ферросилиция с шунгитом в азоте в стационарном режиме необходимы следующие условия: ферросилиций 60–50%, шунгит 20–25%, азотированный ферросилиций 20–25%, давление азота 6–10 МПа, диаметр образца 40 мм. Взаимодействие железокремниевого расплава и карбида кремния приводит к образованию железокремниевого карбида FeSi_xC_y . Порошкообразный материал после проведения кислотного обогащения продуктов горения представлен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (70–60%), SiC (20–25%), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (10–15%). Данный композит перспективен для использования при изготовлении керамических материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, по сравнению с однофазными материалами из нитрида и карбида кремния. Возможная область применения продуктов горения, не подвергнутых стадии кислотного обогащения – в качестве носителя катализаторов, в качестве катализаторов процессов деградации органических загрязнителей при очистке сточных вод, абразивных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плясункова Л.А., Келина И.Ю., Чевыкалова Л.А. Микроструктура и свойства керамоматричных композитов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiCf}$ // Новые огнеупоры. 2013. № 5. С. 28. [Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Chevykalova L.A. The microstructure and the properties of ceramic-matrix based material in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiCf}$ system. // Refract. Ind. Ceram. 2013. V. 54. № 3. P. 196. <https://doi.org/10.1007/s11148-013-9574-y>].
2. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si_3N_4 с наноразмерной составляющей // Стекло и керамика. 2016. Т. 89. № 7. С. 15. [Perevislov S.N., Nesmelov D.D. Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramics with nanosizes components // Glass Ceram. 2016.

- V. 73. № 7–8. P. 249. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9867-y>].
3. *Gabrišova Z., Švec P., Brusilova A.* Microstructure and selected properties of Si₃N₄ + SiC composite // *Manuf. Technol.* 2020. V. 20. № 3. P. 293. <https://doi.org/10.21062/mft.2020.056>
4. *Yurkov A., Malakho A., Avdeev V.* Corrosion behavior of silicon nitride bonded silicon carbide refractory material by molten copper and copper slag // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 5. P. 4241. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.064>
5. *Юрков А.Л., Малахо А.П., Авдеев В.В.* Коррозия и окисление карбида кремния на нитридной связке в бортовой футеровке алюминиевых электролизеров // *Новые огнеупоры.* 2019. № 1. С. 43. [*Yurkov A.L., Malakho A.P., Avdeev V.V.* Corrosion and oxidation of silicon carbide on the nitride bond in the side lining of aluminum electrolysis cells // *Refract. Ind. Ceram.* 2019. V. 60. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00309-x>]. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-43-48>
6. *Jiang Y., Wu L.E., Sun W.Z.* Sintering behavior and properties of SiC/Si₃N₄ composite // *Rare Met.* 2015. V. 34. P. 95. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0187-x>
7. *Shahrestani S., Ismail M.C., Kakooei S., Beheshti M.* Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/Si₃N₄ composites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 13173. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.182>
8. *Перевилов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В.* Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания // *Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского.* 2013. № 2–2. С. 107–114.
9. *Lysenkov A.S., Kim K.A., Titov D.D., Frolova M.G., Kargin Yu.F., Petrakova N.V. et al.* Composite material Si₃N₄/SiC with calcium aluminate additive // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. 1134. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012036>
10. *Pezzotti G.* ChemInform Abstract: Si₃N₄/SiC-Platelet composite without sintering aids, a candidate for gas turbine engines // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. P. 1313. <https://doi.org/10.1002/chin.199330007>
11. *Khajelakzay M., Bakhshi S.R.* Optimization of spark plasma sintering parameters of Si₃N₄-SiC composite using response surface methodology (RSM) // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 6815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099>
12. *Wang Y., Liu W., Guo J., Li M., Fan B., Wang H. et al.* In situ formation of Si₃N₄-SiC nanocomposites through polymer-derived SiAlCN ceramics and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 15. P. 22049. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.225>
13. *Klimczyk P.* Mechanical Properties of Si₃N₄-SiC Composites Sintered by HPHT Method // *Adv. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 396. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.63.396>
14. *Khajelakzay M., Bakhshi S.R.* Mechanical Properties of Si₃N₄-SiC Composites Sintered by HPHT Method // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 6815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099>
15. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высоко-температурного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
16. *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. № 4. P. 203. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
17. *Lis J.* Self-propagating high-temperature synthesis // *Encyclopedia Mater. Tech. Ceram. Glasses.* 2021. V. 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12076-4>
18. *Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* Preparation of fine powders in the Si-C-N system using SHS method // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1998. V. 7. № 4. P. 475.
19. *Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л.* Активированное горение кремний-углеродной смеси в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si₃N₄/SiC и карбида кремния // *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. № 5. С. 56. [*Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L.* Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si₃N₄-SiC composite ceramic powders and silicon carbide // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2006. V. 42. № 5. P. 543. <https://doi.org/10.1007/s10573-006-0086-7>].
20. *Барина Т.В., Барин В.Ю., Ковалев И.Д.* Влияние добавок оксалата железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 1. С. 39. [*Barinova T.V., Barinov V.Y., Kovalev I.D.* Effect of Iron Oxalate Additions on the Phase Composition of Combustion Products of Silicon-Carbon Mixtures in Nitrogen // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1134/S0020168519010023>]. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19010020>
21. *Барина Т.В., Боровинская И.П.* Некоторые особенности горения кремния в азоте в присутствии добавок органических соединений // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 11. С. 1169. [*Barinova T.V., Borovinskaya I.P.* Some specific features of the combustion of silicon in nitrogen in the presence of organic additives // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 11. P. 1078. <https://doi.org/10.1134/S0020168514100045>]. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14100042>
22. *Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В.* Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2013. № 3. С. 43.
23. *Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А.* Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si₃N₄-SiC при горении компонентов в системе Si-C-Na₃-NH₄F // *Журнал неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 139. [*Amosov A.P., Belova G.S., Titova Y.V., Maidan D.A.* Synthesis of Highly Dispersed Powder Ceramic Composition Si₃N₄-SiC by Combustion of Components in the Si-C-Na₃-NH₄F System // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 2. P. 123. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020024>]. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027>

24. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 4. С. 34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
25. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады академии наук. 2010. Т. 434. № 4. С. 489. [Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis// Dokl. Phys. Chem. 2010. V. 434. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1134/S0012501610100015>].
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. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.3103/S1061386212010074>
27. 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. [Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Kitler V.D., Vitushkina O.G. Mechanism and features of nitriding of ferrosilicon in the combustion regime// Combust. Explos. Shock Waves. 2006. V. 42. № 3. P. 309. <https://doi.org/10.1007/s10573-006-0056-0>].
28. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012.
29. Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Аврамчик А.Н. Взаимодействие ферросилиция с азотом в присутствии цирконового и ильменитового концентратов в процессе СВС // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 3. С. 28. [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. № 4. P. 336. <https://doi.org/10.3103/S1067821213040044>]
30. Kryukova O., Avramchik A. Self-propagating high-temperature synthesis of Si₃N₄-SiC using ferrosilicium and shungite // Proc. 7th Inter. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). 2020. P. 1209. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9242028>
31. Kryukova O.G., Bolgaru K.A., Avramchik A.N. Preparation of Si₃N₄-ZrO₂ ceramic composites by self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2021. V. 52. № 6. P. 402. <https://doi.org/10.1007/s11148-012-9450-1>
32. Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Гончарова И.С., Петухова Г.А., Буряк А.К. Влияние модифицирования на физико-химические характеристики шунгита // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 192. [Polunina I.A., V.V. Vysotskii, I.N. Senchikhin, Polunin K.E., Goncharova I.S., Petukhova G.A., Buryak A.K. The effect of modification on the physicochemical characteristics of shungite // Colloid J.V. 79. № 2. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020107>]. <https://doi.org/10.7868/S0023291217020100>
33. Садовничий П.В., Рожкова Н.Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород максовской залежи (Онежская структура) // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 148.
34. Садовничий П.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н., Инина И.С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. № 2. С. 73. <https://doi.org/10.17076/geo126>