

Витушкина Ольга Геннадьевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СВЧ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН и на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

Чухломина Людмила Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, профессор

Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Защита состоится « 15 » сентября 2009 года в 14 часов 00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Нитрид кремния является одним из востребованных и перспективных соединений для создания керамических материалов, обладающих высокой механической прочностью, низким коэффициентом термического расширения, высокой термостойкостью и др.

В настоящее время актуальным является разработка методов получения керамических порошков и материалов на основе нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{BN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$). Керамика из нитрида кремния с диоксидом циркония обладает высокой трещиностойкостью, обусловленной фазовыми превращениями, осуществляющимися с существенным объемным эффектом. Кроме того, материалы системы $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ отличаются повышенной стойкостью к окислению и термостойкостью. Материалы системы $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, в зависимости от содержания нитрида титана являются электроизоляционными или электропроводящими. Обладая высокой твердостью эти материалы перспективны в качестве режущего инструмента.

Получение керамических материалов на основе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ осуществляется с использованием предварительно синтезированных порошков нитридов кремния, титана и диоксида циркония. Традиционные методы их получения (термический синтез, плазмохимический, газофазный, карботермическое восстановление оксидов с одновременным азотированием) характеризуются значительными энергетическими затратами и многостадийностью технологического процесса. Это в последствии существенно увеличивает себестоимость готовых керамических материалов.

К принципиально новым методам синтеза неорганических веществ относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на экзотермическом взаимодействии химических соединений, протекающем в режиме горения.

Использование в качестве исходного сырья для получения порошков Si_3N_4 методом СВС относительно дешевого промышленного ферросилиция или отходов, возникающих при его дроблении, может существенно повысить эффективность СВС - процесса. Высокий тепловой эффект реакции образования нитрида кремния (750 кДж/моль) позволяет вводить в исходный сплав до 70 мас. % * второго компонента, открывая широкие возможности для синтеза композиционных порошков. Применение железосодержащих порошков, вместо кремния полупроводниковой чистоты, позволяет использовать неочищенные минеральные концентраты – циркон и ильменит. Синтез нитридно-оксидных керамических порошков методом СВС – азотирования смесей ферросилиция с цирконом или ильменитом является актуальным. В результате в процессе СВ- синтеза в одну стадию получают композиционные порошки на основе нитрида кремния. Использование

* - Здесь и далее массовые проценты

стадии кислотного обогащения для разделения компонентов позволит получать достаточно чистые композиционные керамические порошки на основе нитрида кремния.

Работа выполнена в рамках конкурсной программы фундаментальных исследований СО РАН № 18.2 «Получение, свойства и применение органических, неорганических и композиционных материалов»; программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № 5.8.4 «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов»; в рамках госбюджетной темы НИР 1.29.01 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Объект исследования – композиции на основе нитрида кремния, полученные из смесей «ферросилиций – циркон» и «ферросилиций – ильменит» методом СВС.

Предмет исследования – физико-химические процессы, протекающие при СВС – азотировании смесей «ферросилиций – циркон», «ферросилиций – ильменит».

Цель работы – разработка технологии нитридсодержащих композиций в системах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием ферросилиция, циркона и ильменита.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Термодинамический расчет максимальной температуры горения и равновесного состава продуктов реакции при азотировании ферросилиция в присутствии циркона и ильменита с целью выявления оптимальных в термодинамическом отношении условий осуществления процесса.

2. Исследование основных закономерностей горения ферросилиция в атмосфере азота в присутствии циркона и ильменита с целью определения оптимальных условий получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Fe}$ соответственно.

3. Исследование физико-химических процессов взаимодействия ферросилиция с азотом в присутствии циркона и ильменита.

4. Исследование влияния основных технологических параметров СВ-синтеза на химический, фазовый и морфологический составы получаемых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Fe}$.

5. Определение оптимальных условий процесса кислотного обогащения продуктов горения с целью получения композиционных керамических порошков на основе нитрида кремния высокой чистоты.

6. Исследование свойств полученных композиционных керамических материалов $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что в процессе СВС – азотирования смеси «ферросилиций – циркон» происходит образование нитрида кремния с максимальной степенью азотирования 0,96 при введении в исходную смесь добавки циркона в количестве 50 %. В продуктах СВС – азотирования образуется диоксид циркония (ZrO_2) за счет термического разложения циркона и оксинитрид кремния (Si_2N_2O) за счет азотирования выделяющегося диоксида кремния (SiO_2). При азотировании не происходит образования нитрида циркония вследствие того, что к моменту выделения диоксида циркония из циркона восстановитель (кремний) полностью прореагировал.

2. Установлено, что при азотировании смеси «ферросилиций – ильменит» максимальная степень азотирования, равная единице, достигается при введении продуктов азотирования ферросилиция. При этом образуется нитрид титана за счет восстановления ильменита с образованием интерметаллического соединения с титаном ($FeTi$) с последующим его азотированием. Восстановление оксидов железа и титана кремнием сопровождается образованием диоксида кремния, который при взаимодействии с азотом образует оксинитрид кремния.

3. Установлено, что азотирование смеси «ферросилиций - циркон» при содержании в исходной смеси циркона 5 – 60 % происходит в поверхностном режиме. Поверхностные слои образца обогащены оксинитридом кремния вследствие образования газообразного монооксида кремния, который проникает в более холодные, поверхностные слои, где азотируется и конденсируется с образованием оксинитрида кремния.

4. Установлено, что при азотировании смесей «ферросилиций – циркон», «ферросилиций – ильменит» образование и рост кристаллов нитрида кремния осуществляется как кристаллизацией из железосилициевого расплава, так и по механизму «пар – жидкость – кристалл». Образование нитевидных кристаллов оксинитрида кремния происходит по механизму «пар – жидкость – кристалл» и «кристалл – газ».

Практическая значимость результатов исследований

1. Разработана технология получения композиционных керамических порошков состава $Si_3N_4 - ZrO_2 - Si_2N_2O$, $Si_3N_4 - TiN - Si_2N_2O$ с использованием метода СВС и кислотного обогащения, и керамические изделия на их основе.

2. Разработаны составы шихт, включающие ферросилиций, циркон и ильменит, которые обеспечивают максимальный выход нитрида кремния в процессе СВ- синтеза.

3. По разработанной технологии на опытно-промышленной установке (объем 20 литров) получены опытные партии порошков на основе нитрида кремния, использованные для получения керамических материалов.

Реализация результатов работы

Полученные по разработанной технологии композиционные порошки на основе нитрида кремния использованы в качестве наполнителя при получении абразивных гранул (ООО «Горнорезущий инструмент», г. Новокузнецк), при производстве полировальных паст на предприятии ЗАО «ИНФ - АБРАЗИВ» (г. Волжский, Волгоградская обл.), в качестве электроизоляционного покрытия при производстве пленочных нагревателей, в качестве катализаторов в процессах глубокой деградации органических супертоксикатов при очистке сточных вод (химический факультет, Томский государственный университет) (акты прилагаются).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Основные закономерности горения ферросилиция в азоте в присутствии циркона и ильменита, а также при разбавлении исходных смесей «ферросилиций – циркон», «ферросилиций – ильменит» предварительно азотированным ферросилицием.
2. Физико-химические процессы, сопровождающие процесс азотирования ферросилиция в присутствии циркона и ильменита (плавление исходного сплава, испарение кремния из железокремниевых расплава, высокотемпературная диссоциация циркона на составляющие его оксиды, плавление ильменита и окислительно-восстановительное взаимодействие последнего с железокремниевым расплавом, а также диссоциация нитрида кремния) и определяющие фазовый состав и структуру продуктов синтеза.
3. Условия осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиций « Si_3N_4 - ZrO_2 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Fe» и « Si_3N_4 - TiN - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Fe» азотированием ферросилиция в присутствии циркона и ильменита.
4. Условия проведения кислотного обогащения продуктов СВ- синтеза с целью получения нитридсодержащих композиций состава « Si_3N_4 - ZrO_2 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ » и « Si_3N_4 - TiN - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ».
5. Технология получения нитридсодержащих керамических композиций с использованием метода СВС и кислотного обогащения.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на Первой Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2005 г.), Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005 г.), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации.» (Новосибирск, 2005 г.), XIII и XIV Международной научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2007 г., 2008 г.), Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007 г.), IV Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия» (Казахстан, Алматы, 2007 г.), VI

Международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2008 г.), XI Международной научно-практической конференции «Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2008 г.), Всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008 г.), VI Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2008 г.), Международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке» (Москва, 2008 г.), а также на научных семинарах Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН и кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 20 работ в сборниках трудов, материалов конференций и симпозиумов, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах и один патент Российской Федерации.

Объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 155 наименований и приложения. Работа изложена на 165 страницах, содержит 13 таблиц и 54 рисунка.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Верещагину В.И. за консультации по методикам работы и физико-химическим процессам исследуемых оксидно-нитридных систем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагается актуальность исследований, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе (*Нитрид кремния и композиционные керамические материалы на его основе*) обобщены литературные данные об основных физико-химических свойствах нитридов кремния и титана, диоксида циркония, традиционных методах их получения и областей применения. Представлены основы и отмечены основные преимущества СВС процесса. Более подробно рассмотрено получение нитридов кремния и титана с использованием СВС метода. Отмечено, что СВС – технология азотирования ферросплавов, разработанная в отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, позволяет синтезировать нитрид кремния как из порошка промышленного ферросилиция, так и из пылевидной фракции, образующейся при его дроблении. Данная работа является продолжением исследований и направлена на получение композиций на основе нитрида кремния методом СВС с использованием относительно доступного и дешевого сырья – ферросилиция, циркония, ильменита. Проведен анализ основных способов получения композиционных керамических материалов на основе нитрида

кремния систем $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе (*Материалы, оборудование, методы и методики исследований*) приведена характеристика исходных материалов и основного оборудования. Представлены методики проведения СВ- синтеза, процесса кислотного обогащения, измерения параметров горения, определения химического состава продуктов синтеза, а также методики консолидации полученных порошковых композиций методом горячего прессования и определения их механических характеристик. В качестве объектов исследований использовались отходы производства ферросилиция марки ПУД – 75, циркон и ильменит Туганского месторождения Томской области.

Морфологию частиц исходных компонентов (ферросилиций, циркон, ильменит) и керамических композиций ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$) изучали с помощью электронного микроскопа JEM-100CXII с растровой приставкой ACID-4D (JEOL, Япония), а также РЭМ марки Jeol SM - 894 и PHILIPS SEM 515. Для компактных образцов определялась кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение, твёрдость по Роквеллу (твёрдомер «ТП-7Р»), микротвёрдость (микротвёрдомер «ПМТ-3»), предел прочности на изгиб (INSTRON – 3369). Приведена структурно-методологическая схема проведения исследований.

В третьей главе (*Синтез композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния в режиме СВС*) представлены исследования основных закономерностей горения смесей «ферросилиций – циркон», «ферросилиций - ильменит», физико-химических процессов при взаимодействии ферросилиция с азотом в присутствии циркона и ильменита, результаты рентгенофазового, химического и микроскопического анализов продуктов СВС – азотирования ферросилиция с цирконом, ильменитом. Получение композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ из продуктов горения методом кислотного обогащения.

Первая часть главы 3 посвящена получению композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ в режиме горения. Установлено влияние основных параметров синтеза (состав смеси, давление азота, диаметр образца) на степень азотирования ферросилиция. Показано, что с увеличением количества циркона в исходной смеси «ферросилиций – циркон» степень азотирования увеличивается, но при этом максимальной степени азотирования, равной единице, не достигается (рисунок 1). С увеличением давления азота степень азотирования и скорость горения увеличиваются за счет увеличения скорости подвода азота к зоне реакции (рисунок 2). Максимальная степень азотирования и скорость горения наблюдаются при давлении азота 6 МПа. Максимальная степень азотирования характерна для образцов диаметром 40мм.

Изменение основных параметров СВ- синтеза не приводит к достижению максимальной степени азотирования. Процесс азотирования ферросилиция в присутствии циркона осуществляется в поверхностном

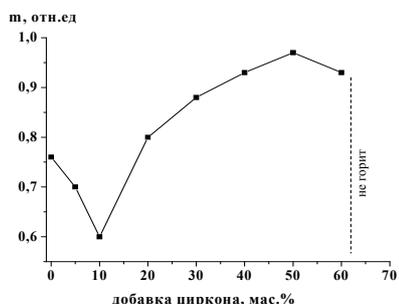


Рисунок 1 – Зависимость степени азотирования ферросилиция от добавок циркона (P = 4 МПа, d = 40 мм)

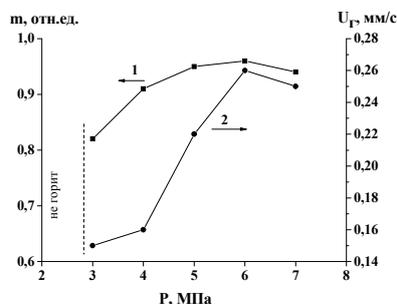


Рисунок 2 – Зависимость степени азотирования (1) и скорости горения (2) смеси (50 % ферросилиций, 50 % циркон) от давления азота

режиме (рисунок 3). Образец имеет «кайму» более светлого цвета (край образца) и центральную часть более темного цвета.

Экспериментальные данные определения максимальной температуры горения согласуются с данными термодинамического расчета. Максимальная температура горения составляет 2036°C, дальнейший ее рост ограничивается температурой диссоциации нитрида кремния.



Рисунок 3 – Поперечный (а) и продольный (б) разрез образца, сгоревшего в поверхностном режиме

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволил «смоделировать» процесс СВС – азотирования ферросилиция в присутствии циркона и при этом зафиксировать протекающие физические и химические превращения, сопровождающиеся экзо- или эндотермическими эффектами. Программированный нагрев циркона ($ZrSiO_4$) и смеси (40 % ферросилиций, 60 % циркон) осуществлялся в среде азота до температуры 1500°C. Скорость нагрева образца составляла 20 °/мин.

Результаты ДСК – ТГ – анализа показали, что циркон в условиях программированного нагрева в диапазоне температур 20 - 1500°C не претерпевает физико-химических превращений.

Ход кривых ДСК –ТГ смеси «ферросилиций – 60 % циркон» (рисунок 4, кривые 2, 3) качественно совпадает с аналогичными кривыми для ферросилиция без циркона (рисунок 4, кривые 4, 1). Пропорционально концентрации ферросилиция в смеси на кривой ДСК (2) фиксируется уменьшение величины эндотермических эффектов. При этом стадия активного азотирования сдвигается в более высокотемпературную область (1325°С) поскольку часть тепла, которое необходимо для реакции азотирования расходуется на прогрев циркона. Процесс азотирования смеси «ферросилиций – циркон» сопровождается поглощением меньшего количества азота (121,4 % против 133,9 % для ферросилиция без добавок), но

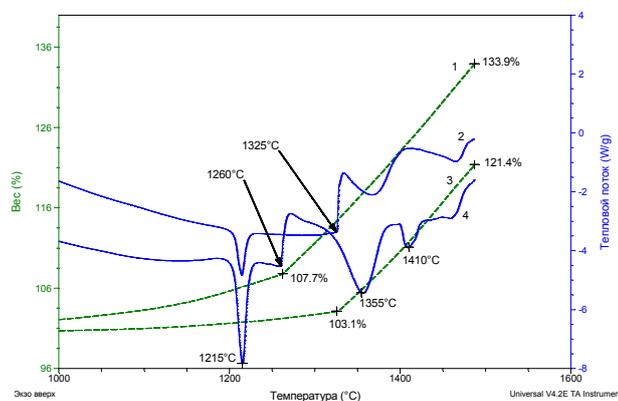


Рисунок 4 – Кривые ТГ (1,3), ДСК (2,4) комплексного термического анализа порошка ферросилиция (1, 4) и смеси (40 % ферросилиций, 60 % циркон) (3, 2) в азоте

при этом степень азотирования ферросилиция в присутствии циркона выше, чем без него. Это объясняется тем, что в диапазоне исследуемых температур (20 – 1500°С) тугоплавкий циркон улучшает условия фильтрации азота к реакционной зоне за счет предотвращения коагуляции расплавленных частиц исходного ферросилиция.

По данным РФА основными фазами в продуктах азотирования смеси «ферросилиций – циркон» являются β – модификация нитрида кремния (β – Si_3N_4), моноклинная и тетрагональная модификации диоксида циркония (ZrO_2), оксинитрид кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) (рисунок 5, I, II). Наряду с основными фазами в продуктах горения присутствуют силициды железа (FeSi_2 , FeSi), что свидетельствует о низкой степени азотирования ферросилиция (достижение максимально возможной степени азотирования приводит к образованию только нитрида кремния и железа). В поверхностном слое наблюдается более высокая степень азотирования, что подтверждается присутствием α – Fe в продуктах СВ- синтеза (рисунок 5, I).

Отличительная особенность процесса СВС – азотирования ферросилиция в присутствии циркона заключается в образовании фазы оксинитрида кремния. При этом содержание данной фазы в наружной и центральной частях образца различно. Так, при введении уже 10 % циркона в поверхностном слое появляются рефлексы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, в то время как в центральной части рефлексы оксинитрида кремния фиксируются лишь с введением 30 % циркона.

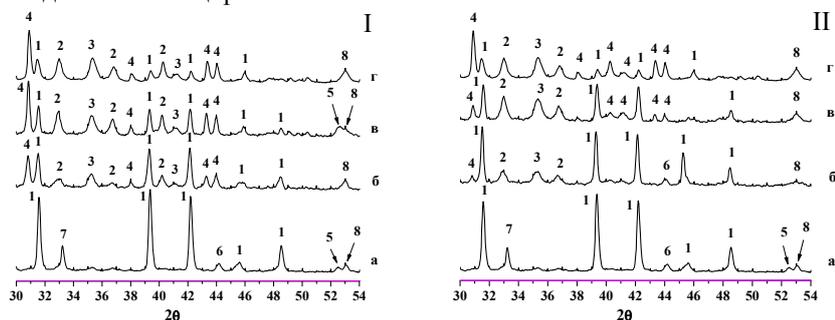


Рисунок 5 – Рентгенограммы продуктов СВС – азотирования смеси «ферросилиций – циркон» при различном содержании циркона

I – наружная часть образца, II – центральная часть

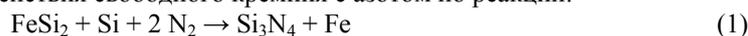
а – добавка циркона 10%, б – 30%, в – 50%, г – 60%

1 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2 – ZrO_2 (M), 3 – ZrO_2 (T), 4 – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 5 – $\alpha\text{-Fe}$, 6 – FeSi_2 ,
7 – Si, 8 – FeSi

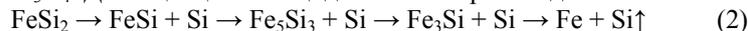
Результаты термодинамического расчета равновесного состава конденсированных продуктов СВС – азотирования смеси «ферросилиций – циркон» не совпадают с экспериментальными данными. Основным отличием экспериментальных данных от данных термодинамического расчета является то, что в соответствии с результатами термодинамического расчета при введении в ферросилиций циркона до 60 % образуется нитрид циркония (ZrN). Однако следует отметить, что в условиях эксперимента в продуктах горения образуется только диоксид циркония (ZrO_2).

В зависимости от температуры синтеза при распространении волны горения протекают следующие физико-химические процессы:

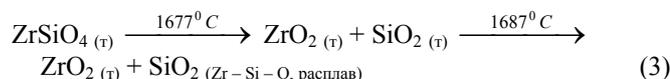
- при температуре 1206°C , в соответствии с диаграммой состояния Fe – Si, происходит плавление эвтектики FeSi_2 – Si, образование железокремниевого расплава и начало процесса образования Si_3N_4 за счет взаимодействия свободного кремния с азотом по реакции:



- выше 1350°C происходит диссоциация силицидов железа с образованием кремния, который впоследствии при взаимодействии с азотом образует Si_3N_4 . Диссоциация силицидов железа происходит по схеме:



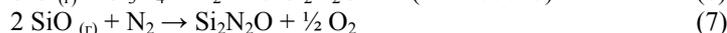
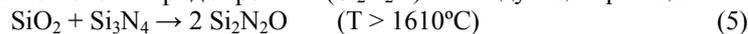
- при достижении температуры более 1677°C, в соответствии с диаграммой состояния $ZrO_2 - SiO_2$, в реакционной волне горения происходит плавление циркона с разложением на составляющие его оксиды: диоксид циркония (ZrO_2) и крестобалит (SiO_2). При температуре 1687°C образуется эвтектический расплав состава 5 % ZrO_2 + 95 % SiO_2 . Высокотемпературные превращения циркона при температуре 1677 – 1687°C можно представить следующей схемой:



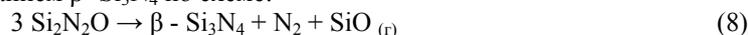
Высококремнеземистый цирконийсиликатный расплав, взаимодействуя с железокремниевым расплавом, образует газообразный монооксид кремния по схеме:



Далее газообразный монооксид кремния может азотироваться с образованием оксинитрида кремния (Si_2N_2O) по следующим реакциям:



- при температуре более 1750°C возможно разложение Si_2N_2O с образованием β - Si_3N_4 по схеме:



Образующийся газообразный монооксид кремния ($SiO (т)$) конденсируется в более холодной (наружной) части образца и азотируется с образованием Si_2N_2O .

В процессе СВС – азотирования введение в исходную смесь «ферросилиций – циркон» предварительно азотированного ферросилиция ($Fe-Si-N$) в количестве 20 – 30 % достигается наиболее полная степень азотирования, и продукты горения состоят из Si_3N_4 , ZrO_2 , Si_2N_2O и железа (α -Fe).

По данным термодинамического расчета процесс восстановления циркония (Zr) из его диоксида возможен, но в условиях эксперимента не осуществляется. При температуре 1206°C начинается образование нитрида кремния за счет кремния, находящегося в эвтектическом расплаве ($FeSi_2 - Si$). По достижении температуры плавления циркона с разложением (1677°C) на соответствующие оксиды ZrO_2 и SiO_2 , свободного кремния нет, поскольку он уже полностью прореагировал с образованием Si_3N_4 .

СВС – азотирование ферросилиция в присутствии циркона осуществляется при температуре 2036°C, которая значительно превышает температуру появления жидкой фазы в системе $FeSi_2 - Si$, поэтому рост кристаллов Si_3N_4 по твердофазному механизму не возможен. При азотировании смеси «ферросилиций – циркон» наблюдаются аналогичные капли железокремниевое расплава (рисунок 6, а), как и в процессе азотирования ферросилиция без добавок. Для капли железокремниевое

расплава характерно наличие развитой поверхности с многочисленными зародышами и кристаллами Si_3N_4 .

Рост кристаллов нитрида кремния осуществляется и из газовой фазы по двум механизмам «пар - кристалл» и «пар - жидкость - кристалл» (ПЖК) (рисунок 6, б, в). Наличие характерной глобулы на вершине растущего кристалла является отличительным признаком роста кристаллов по механизму ПЖК.

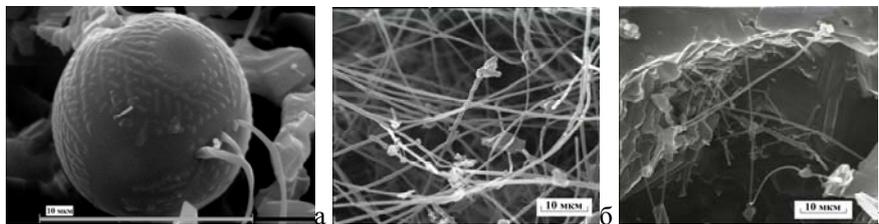


Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки железокремниевого расплава (а) и нитевидных кристаллов Si_3N_4 , растущих по механизму «пар – жидкость – кристалл» (б, в); а – х 8800, б – х 5000, в – х 5000

Продукты СВ – синтеза представлены кристаллами различной морфологической структуры. Кристаллизация из железокремниевого расплава приводит к формированию более крупных кристаллов (10 – 20 мкм), представляющих собой сростки мелких ограненных кристаллов, которые имеют в сечении шестигранник (рисунок 7, а). Механизм роста кристаллов «пар - жидкость - кристалл», «пар - кристалл» сопровождается образованием нитевидных кристаллов (рисунок 6, б, в), «двухуровневых» нитевидных кристаллов длиной 100 - 120 мкм, диаметром около 0,5 мкм (рисунок 7, б, в). Сопоставление результатов РФА, растровой электронной микроскопии позволяет предположить, что «двухуровневые» нитевидные кристаллы являются оксинитридом кремния.

Вторая часть главы 3 посвящена получению композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ методом СВС. Исследования зависимостей азотирования ферросилиция в присутствии ильменита показали, что с увеличением количества ильменита в исходной смеси «ферросилиций - ильменит» наблюдается уменьшение степени азотирования (рисунок 8). Это обусловлено тем, что в процессе распространения реакционной волны по образцу в зоне прогрева наряду с плавлением эвтектики $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$ при температуре 1206°C происходит плавление ильменита при температуре свыше 1365°C. В результате чего количество расплава в волне горения увеличивается, что приводит к фильтрационным затруднениям подвода азота к зоне реакции.

Для увеличения степени азотирования в исходную смесь «ферросилиций - ильменит» вводился предварительно азотированный ферросилиций. Исследования показали, что максимальное значение степени азотирования

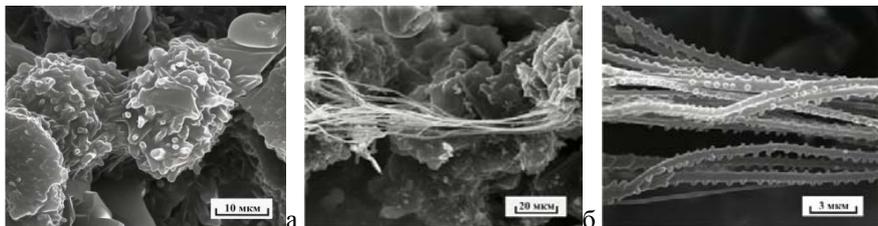


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические снимки продуктов горения смеси (60 % ферросилиций, 40 % циркон)

(а – центральная часть, б, в – наружная часть образца)
а – х 2000, б – х 800, в – х 6000

достигается при введении в смесь (50 - 45 % ферросилиций, 15 - 25 % ильменит) предварительно азотированного ферросилиция в количестве 35 - 30 %. Дальнейшие исследования зависимости степени азотирования от давления азота, диаметра образца проводили для смеси состава – 45 % ферросилиций, 25 % ильменит, 30 % предварительно азотированный ферросилиций.

С ростом давления скорость горения и степень азотирования увеличиваются, вследствие увеличения скорости подвода азота к зоне реакции. Максимальные значения степени азотирования и скорости горения достигаются при давлении азота 4 и 5 МПа соответственно. Максимальное значение степени азотирования характерно для образцов диаметром 40 мм.

Максимальная температура горения ферросилиция в азоте в присутствии ильменита согласуется с данными термодинамического расчета и составляет 2058°C (рисунок 9). Температура горения определяется равновесием между нитридом кремния и продуктами его диссоциации – кремнием и азотом.

Результаты комплексного термического анализа смеси «ферросилиций – ильменит» в среде азота показали, что на кривой ДСК регистрируются два эндотермических эффекта при температурах 1211°C и 1380°C, которые относятся соответственно к плавлению эвтектики $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$ и ильменита.

По данным рентгенофазового анализа продукты СВС – азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» представлены нитридом кремния ($\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$), нитридом титана (TiN) и оксинитридом кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). Помимо основных фаз в продуктах горения, независимо от количества ильменита, присутствует значительное количество исходных компонентов ферросилиция - кремния (Si) и дисилицида железа (FeSi_2), что свидетельствует о неполной степени азотирования кремния в нитрид.

Введение в смесь (50 - 45 % ферросилиций, 15 - 25 % ильменит) предварительно азотированного ферросилиция в количестве 35 - 30 % позволяет в процессе СВС – азотирования получить композиционный порошок, состоящий из $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$, TiN, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и железа ($\alpha - \text{Fe}$). Данные термодинамического расчета равновесного состава конденсированных

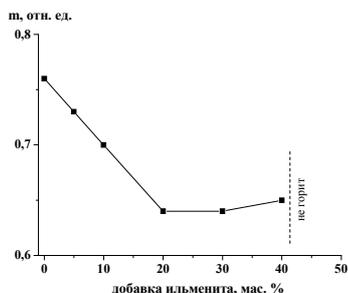


Рисунок 8 – Зависимость степени азотирования ферросилиция от добавок ильменита (P = 4 МПа, d = 40 мм)

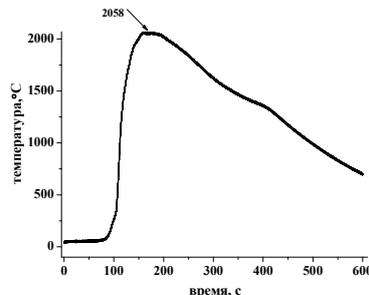
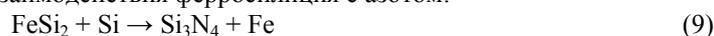


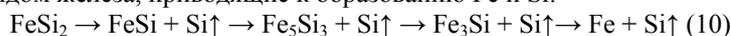
Рисунок 9 – Термограмма процесса горения смеси (70 % ферросилиций, 30 % ильменит) в атмосфере азота (P = 4 МПа, d = 40 мм)

продуктов в процессе азотирования ферросилиция с ильменитом согласуются с экспериментальными данными.

Основной реакцией при взаимодействии ферросилиция с азотом в присутствии ильменита, как и для смеси «ферросилиций – циркон», является реакция взаимодействия ферросилиция с азотом:



При этом протекают аналогичные физико-химические превращения с дисилицидом железа, приводящие к образованию Fe и Si:

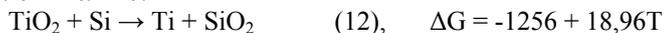


Тепловыделение реакции образования нитрида кремния индуцирует окислительно-восстановительные процессы с участием ильменита.

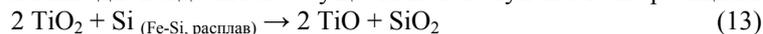
При температуре 1365°C, в соответствии с диаграммой состояния FeO – TiO₂, происходит плавление ильменита:



Вследствие меньшего сродства к кислороду кремния, чем титана, осуществление реакции восстановления диоксида титана (TiO₂) до титана (Ti) термодинамически невозможно, поскольку изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции (12) при температуре синтеза (1300 – 2000°C) положительно.

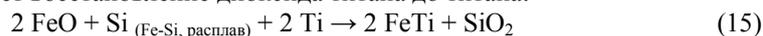


Для осуществления данной реакции необходимы условия: 1) наличие железа в смеси, которое растворяет титан; 2) высокая концентрация кремния. Необходимые условия реализуются в СВС процессе. В результате чего восстановление диоксида титана осуществляется ступенчато по реакциям:



При этом в реакционной волне горения одновременно с восстановлением TiO₂ происходит восстановление оксида железа с

образованием интерметаллического соединения с титаном (FeTi), что облегчает восстановление диоксида титана до титана:



В результате взаимодействия SiO_2 с железокремниевым расплавом образуется газообразный монооксид кремния ($\text{SiO}_{(\text{r})}$), который стремится в наружные, более холодные слои образца, где конденсируется с одновременным азотированием с образованием $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:



Реакции образования оксинитрида кремния в процессе взаимодействия ферросилиция с ильменитом аналогичны реакциям азотирования смеси «ферросилиций – циркон» (реакции 5, 6, 8).

Образование кристаллов Si_3N_4 в процессе СВС – азотирования ферросилиция с ильменитом осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого расплава (рисунок 10, а), так и по механизму «пар - жидкость - кристалл» (рисунок 10, б).

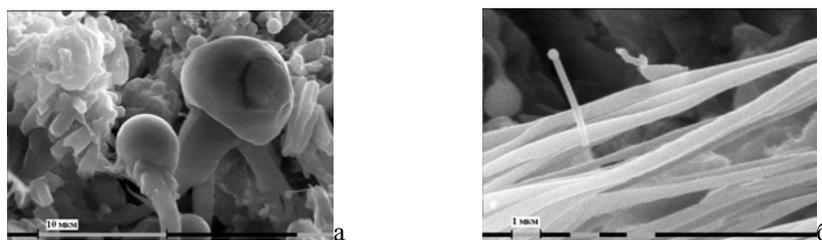


Рисунок 10 – Электронные микроснимки роста кристаллов нитрида кремния из железокремниевого расплава (а) и по механизму ПЖК (б)
а – х 5000, б – х 10400

Продукты СВС – азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» представлены сростками мелких ограненных кристаллов (рисунок 11, а), нитевидными кристаллами диаметром 0,1 – 0,2 мкм и длиной более 50 мкм (рисунок 11, б) и кристаллами в виде «перьев» (рисунок 11, в).

Методом кислотного обогащения продуктов взаимодействия смесей «ферросилиций – циркон», «ферросилиций – ильменит» с азотом получены композиционные порошки составов $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ с остаточным содержанием железа не более 0,5 %.

В четвертой главе (*Технологический процесс получения керамических композиций, исследование их свойств и получение нитридсодержащей керамики*) представлена технологическая схема получения керамических композиций на основе нитрида кремния методом СВС и кислотного обогащения (рисунок 12). Основные их характеристики представлены в таблице 1.

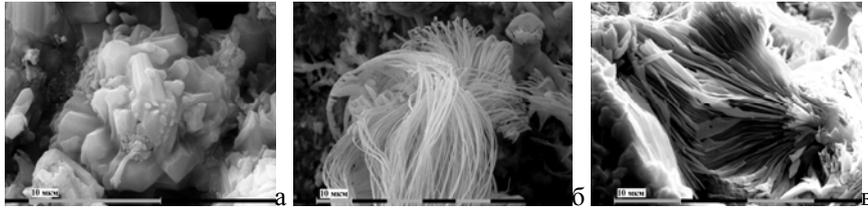


Рисунок 11 – Электронно-микроскопические снимки продуктов азотирования ферросилиция в присутствии ильменита; а – х 6200, б – х 1550, в – х 3100

Процесс получения композиционных порошков на основе нитрида кремния осуществлялся в реакторе опытно-промышленного типа СВС – 20.

Для предварительной очистки продуктов горения от железа применяется магнитная сепарация, позволяющая снизить содержание железа в композициях на основе нитрида кремния, что значительно снижает время последующего кислотного обогащения и уменьшает расход соляной кислоты. Продолжительность процесса кислотного обогащения в расчете на один цикл СВ – синтеза составляет 24 часа.

Таблица 1 – Основные характеристики керамических композиций на основе нитрида кремния

Композиция	Характеристика порошков		
	фазовый состав	содержание железа, мас. %	удельная поверхность, м ² /г
продукт СВС - азотирования смеси «ферросилиций - циркон»	α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , ZrO_2 (M, T), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, α -Fe	7,68	2,0
продукт СВС - азотирования смеси «ферросилиций - циркон» после кислотного обогащения	α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , ZrO_2 (M, T), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	0,50	3,0
продукт СВС - азотирования смеси «ферросилиций - ильменит»	β - Si_3N_4 TiN $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ α - Fe	15,01	2,0
продукт СВС - азотирования смеси «ферросилиций - ильменит» после кислотного обогащения	β - Si_3N_4 TiN $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	0,50	2,0

Опытные партии порошков композиций на основе нитрида кремния были опробованы в качестве наполнителей для получения абразивных

гранул. Гранулы композиции состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$ обеспечивают более высокое качество обрабатываемых поверхностей деталей по сравнению со стандартным нормальным электрокорундом. Использование композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$ эффективно в технологии производства полировальных паст для ювелирной промышленности, где важно снижение шероховатости поверхности при минимальном съеме драгоценного металла. Композиция состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$ использована в качестве электроизоляционного слоя при создании пленочных бытовых нагревателей с рабочей температурой до 300°C . Гранулы композиций состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$, полученные методом СВС, являются высокоактивными катализаторами в процессах очистки сточных вод от органических супертоксикатов.

Для получения композиционных керамических материалов на основе нитрида кремния использовался метод горячего прессования. Процесс горячего прессования осуществлялся на установке горячего прессования УГП – 02 в научном центре порошкового материаловедения (г. Пермь). Исследования показали, что в процессе горячего прессования при температурах 1500°C и 1650°C не наблюдается спекания керамической композиции состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Открытая пористость образцов

составляет $41,3\%$ при 1500°C и $39,4\%$ – 1650°C . Фазовый состав керамических материалов после горячего прессования представлен α , β – модификациями нитрида кремния, моноклинной и тетрагональной модификациями диоксида циркония, оксинитридом кремния.

Для увеличения плотности керамических материалов в исходную композицию состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ вводились добавки плазмохимических порошков $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ в количестве 5% , что позволило получить композиционный керамический материал на

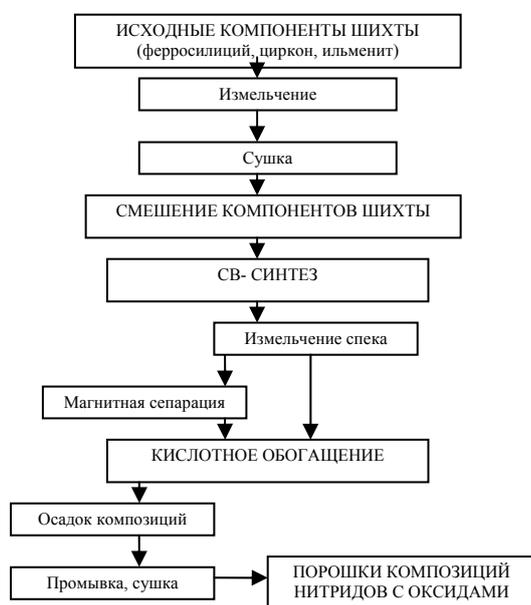


Рисунок 12 – Технологическая схема получения керамических композиций методом СВС с использованием смесей ферросилиция с цирконом или ильменитом

основе нитрида кремния с открытой пористостью менее 4,3 % и твердостью по Роквеллу (HRA) не менее 87 (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства горячепрессованной оксидно-нитридной керамики

Керамическая композиция	Температура спекания, °С	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Микротвердость, Н _{v50} , ГПа	Твердость, HRA
Si ₃ N ₄ -ZrO ₂ - Si ₂ N ₂ O + 5% ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	1650	1,4	4,3	3,18	24	не менее 87
Si ₃ N ₄ -ZrO ₂ - Si ₂ N ₂ O+5% Al ₂ O ₃ ·Y ₂ O ₃	1650	9,2	23,8	2,6	16	не менее 70

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Использование исходных смесей ферросилиция с цирконом и ферросилиция с ильменитом обеспечивает получение керамических композиций Si₃N₄ – ZrO₂ – Si₂N₂O и Si₃N₄ – TiN – Si₂N₂O методом СВС.
2. В процессе СВ- синтеза введение циркона в исходную смесь «ферросилиций – циркон» в количестве до 60 % приводит к увеличению степени азотирования ферросилиция. Максимальное значение степени азотирования ферросилиция (0,96) достигается для смеси состава «50 % ферросилиций, 50 % циркон» при диаметре образца 40 мм и давлении азота 6 МПа.
3. СВС – азотирование смеси «ферросилиций – циркон» при содержании циркона до 60 % осуществляется в поверхностном режиме. Продукт горения многофазный. Наряду с основными фазами Si₃N₄, ZrO₂ (M, T) Si₂N₂O присутствуют силициды железа (FeSi₂, FeSi), что свидетельствует о низкой степени азотирования ферросилиция. Поверхностные слои обогащены оксинитридом кремния. При введении в исходную смесь «ферросилиций – циркон» предварительно азотированного ферросилиция в количестве 20 – 30 % получается композиционный порошок состава Si₃N₄ – ZrO₂ – Si₂N₂O – Fe.
4. В условиях программированного нагрева присутствие циркона в исходной смеси «ферросилиций – циркон» в количестве 60 % сдвигает начало активного азотирования ферросилиция в более высокотемпературную область (1325°С). В СВС – процессе в присутствии добавок циркона тепло, выделяющееся в процессе взаимодействия кремния с азотом, индуцирует эндотермический процесс диссоциации циркона. При этом происходит плавление с разложением циркона на составляющие его оксиды ZrO₂ и SiO₂.
5. В процессе СВС – азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» при введении ильменита до 50 % происходит уменьшение степени азотирования ферросилиция. В условиях СВС – процесса при разбавлении смеси состава «50 - 45 % ферросилиций, 15 - 25 % ильменит» предварительно азотированным ферросилицием в количестве 35 - 30 %, диаметре образца 40

мм и давлении азота 4 МПа получается композиция состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN} - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Fe}$.

6. По результатам комплексного термического анализа процесс азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» сопровождается меньшим поглощением азота (110,2 %), чем ферросилиция без добавок (133,9 %) вследствие возникновения фильтрационных затруднений для подвода азота к зоне реакции из-за процесса плавления ильменита при температуре 1365°C. В СВС – процессе при введении ильменита в ферросилиций, тепловыделение реакции образования нитрида кремния, индуцирует окислительно-восстановительные процессы с участием ильменита.

7. Продукты СВ- синтеза смесей «ферросилиций – циркон» и «ферросилиций – ильменит» представлены крупными кристаллами (10 – 20 мкм), представляющие собой сростки мелких ограненных кристаллов, которые имеют в сечении шестигранник, нитевидными кристаллами диаметром 0,1 – 0,5 мкм и длиной более 100 – 120 мкм и кристаллами в виде «перьев». Рост кристаллов нитрида кремния осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого расплава, так и по механизму «пар – жидкость – кристалл». Образование нитевидных кристаллов оксинитрида кремния осуществляется по механизмам «пар – жидкость – кристалл» и «кристалл – газ».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Чухломина Л.Н. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер, **О.Г. Витушкина** // Физика горения и взрыва. 2006. – Т.42. №3. С. 71 – 77.
2. Чухломина Л.Н. Фазовый состав и морфология продуктов горения ферросилиция в азоте / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, **О.Г. Витушкина**, Н.Н. Голобоков, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. 2007. - №2. С. 28 - 30.
3. Чухломина Л.Н. Фазовый состав продуктов азотирования ферросилиция с добавками цирконового концентрата / Л.Н. Чухломина, **О.Г. Витушкина**, Н.Н. Голобоков, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. 2008. - №2. С. 8 - 10.
4. Чухломина Л.Н. Азотирование ферросилиция в присутствии добавок цирконового концентрата / Л.Н. Чухломина, **О.Г. Витушкина**, Ю.М. Максимов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2008. - Т. 51, №9. С. 86 - 89.
5. Чухломина Л.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ с использованием ферросилиция и цирконового концентрата / Л.Н. Чухломина, **О.Г. Витушкина**, Ю.М. Максимов // Перспективные материалы. 2008. - №5. С. 79 – 84.
6. **Витушкина О.Г.** Термодинамический анализ горения ферросилиция в азоте / О.Г. Витушкина, А.Н. Аврамчик, Л.Н. Чухломина // Материалы

первой всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск, 26-29 апреля, 2005. - С.357 - 358.

7. Витушкина О.Г. О закономерностях горения ферросилиция в азоте / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Материалы первой всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск, 26-29 апреля, 2005. - С.359 - 360.

8. Чухломина Л.Н. Термодинамический анализ взаимодействия ферросплавов с азотом / Л.Н. Чухломина, А.Н. Аврамчик, **О.Г. Витушкина** // Тезисы докладов пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 26-28 сентября, 2005. - С. 71.

9. Чухломина Л.Н. Фазообразование нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте / Л.Н. Чухломина, **О.Г. Витушкина**, Н.Н. Голобоков // Тезисы докладов пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 26-28 сентября, 2005. - С. 152.

10. Витушкина О.Г. Получение нитрида кремния из ферросилиция с использованием метода СВС / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Сборник материалов всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации». Новосибирск, 8 – 11 декабря, 2005. - С. 92 - 93.

11. Витушкина О.Г. О возможности получения композиционных керамических порошков на основе нитрида кремния из ферросилиция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Сборник трудов XIII международной научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск, 26 - 30 марта, 2007. - С. 45 - 47.

12. Витушкина О.Г. Закономерности азотирования ферросилиция в присутствии цирконового концентрата / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Материалы общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск, 23 - 25 мая, 2007. - С. 79 - 81.

13. Витушкина О.Г. Получение композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония методом СВС / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина, Н.Н. Голобоков, Ю.М. Максимов // Материалы IV международного симпозиума «Горение и плазмохимия». Казахстан, Алматы, 12 - 14 сентября, 2007. - С. 162 - 163.

14. Ленчукова Т.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония / Т.В. Ленчукова, **О.Г. Витушкина**, Л.Н. Чухломина // Сборник трудов XIV международной научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск, 24 - 28 марта, 2008. - С. 102 – 103.

15. Витушкина О.Г. СВС композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония / О.Г. Витушкина, Л.Н.

Чухломина // Сборник статей VI международной научно – технической конференции «Материалы и технологии XXI века». Пенза, 27 - 28 марта, 2008. - С. 13 - 15.

16. Витушкина О.Г. Синтез нитрида кремния и композиционных керамических порошков на его основе из ферросилиция методом СВС / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Труды XI международной научно – практической конференции «Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 22 - 25 апреля, 2008. - С. 22 - 23.

17. Витушкина О.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Всероссийская с международным участием конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». Томск, 19 - 22 сентября, 2008. - С. 110 - 113.

18. Витушкина О.Г. Закономерности азотирования ферросилиция в присутствии природных минеральных добавок / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина // Материалы VI всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики». Томск, 30 сентября - 2 октября, 2008. - С. 93 – 94.

19. Витушкина О.Г. Получение керамической композиции « $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ » методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / О.Г. Витушкина, Л.Н. Чухломина, В.И. Верещагин // Материалы международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке». Москва, 12 - 13 ноября, 2008. С. 110-111.

20. Патент на изобретение № 2351435 РФ МПК⁵¹ B22F 1/00, B22F 3/23. Способ получения композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония и шихта для его осуществления / Л.Н. Чухломина, **О.Г. Витушкина**, Ю.М. Максимов // Заявлено 13.06.2007. Оpubл. 10.04.2009. Бюл. № 10.