

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ТОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

На правах рукописи

БОЛГАРУ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА  
СИАЛОНОВОЙ МАТРИЦЕ МЕТОДОМ СВС И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Л.Н. Чухломина

ТОМСК 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ.....	12
1.1 Структура, свойства, методы получения сиалона и его применение.....	12
1.2 СВ-синтез сиалонов и сиалоновой керамики .....	18
1.3 Особенности горения ферросплавов в азоте.....	22
1.4 Методы очистки воды от вредных органических соединений .....	25
1.4.1 Химические и электрохимические методы очистки .....	26
1.4.2 Биологические методы разложения органических веществ.....	27
1.4.3 Физико-химические методы очистки.....	27
1.5 Железосодержащие катализаторы очистки сточных вод от РОВ .....	29
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	31
2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	34
2.1 Объекты исследования .....	34
2.2 Методика СВС.....	40
2.3 Методики рентгенофазового и химического анализов.....	41
2.4 Электронно-микроскопический анализ.....	43
2.5 Методика проведения механической активации.....	43
2.6 Методика измерения удельной поверхности.....	45
2.7 Методика измерения распределения частиц по размерам .....	45
2.8 Метод термографии .....	45
2.9 Методика изучения каталитической активности образцов в условиях УФО или озонирования.....	46
2.10 Методика изучения каталитической активности образцов в условиях УФО в зависимости добавки щавелевой кислоты .....	46
2.11 Методика спектрофотометрического определения концентрации общего железа с тиоцианатом аммония.....	47
2.12 Термодинамический анализ реакций взаимодействия ферросиликоалюминия с азотом .....	48

3 СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА .....	54
3.1 Основные закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте .....	54
3.2 Влияние добавок на процесс горения ферросиликоалюминия .....	62
3.2.1 Горение ферросиликоалюминия в присутствии добавки предварительно азотированного продукта горения .....	62
3.2.2 Горение ферросиликоалюминия в присутствии фторсодержащих добавок .....	65
3.2.3 Горение ферросиликоалюминия в присутствии зольных микросфер. ....	70
3.3 Механизм азотирования ферросиликоалюминия. ....	73
3.4 Фазовый состав и структурообразование продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте.....	80
3.5 Электронно – микроскопические исследования структуры продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте. ....	88
3.6. Горение механически активированных порошков.....	97
3.7 Горение ферросиликоалюминия в присутствии добавки $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	109
3.8 Выводы.....	115
4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА НА СИАЛОНОВОЙ МАТРИЦЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ.....	117
4.1 Технологический процесс получения железосодержащего композита на сиалоновой матрице методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	117
4.2 Исследование каталитических свойств железосодержащего композита на сиалоновой матрице в процессах очистки вод от растворимых органических веществ.....	122
4.2.1 Каталитическая активность железосодержащего композита SiAlON-Fe в процессе деградации фенола.....	123
4.2.2 Каталитическая активность материалов в условиях озонирования и УФ - излучения в зависимости от pH раствора. ....	125

4.2.3 Каталитическая активность композита SiAlON-Fe в процессе деградации пирокатехина.....	126
4.2.4. Оценка степени деколоризации растворов метилового оранжевого и метиленового синего в условиях озонирования и УФ излучения с добавкой реагентов-активаторов.....	128
4.2.5 Оценка степени загрязнения воды железом после каталитического процесса и активности в повторных опытах.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы:**  $\beta$ -Сиалоны, представляющие собой твердые растворы переменного состава  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ , обладают уникальным сочетанием свойств: стабильностью при высоких температурах (1500 – 1800 °С), высокими показателями коррозионной, жаро- и износостойкости, значительной твердостью и прочностью, и рассматриваются в настоящее время как материалы, имеющие значительные технологические и коммерческие перспективы. В отличие от традиционных способов получения сиалонов и композиционных материалов на их основе (печной, плазмохимический, золь-гель, механохимический, реакционное спекание, горячее прессование и др.) процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) дает возможность осуществлять синтез без затрат энергии.

Синтез сиалонов совмещается с процессом горячего прессования смесей предварительно полученных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что обуславливает высокую стоимость керамических материалов. Традиционная СВС-технология синтеза предполагает использование элементных порошков. Технология значительно упрощается, а себестоимость сиалоновой керамики снижается, если использовать для ее изготовления сырье, не подвергнутое глубокой химической очистке, например, природные алюмосиликатные материалы или железосодержащие сплавы – ферросплавы. Научные исследования, связанные с разработкой синтеза сиалонов СВС методом из промышленных ферросплавов является актуальными.

Работа выполнялась в рамках программ фундаментальных исследований СО РАН: Проект V.37.1.2. «Совершенствование технологий высокотемпературного синтеза и модифицирования композитных материалов на основе силицидов, алюминидов и тугоплавких соединений» (2012 г.); Проект V.45.2.2. «Совершенствование технологий неизотермического синтеза и модифицирования композитных материалов и покрытий на основе оксидных, нитридных, интерметаллических и наноламинатных соединений» (2013-2014 г.); грантов

Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00604-а «Механизм формирования микроструктуры композиционных керамических материалов на основе тугоплавких нитридов в неизотермических условиях»; № 11-03-12110-офи-м-2011 «Физико-химические основы высокотемпературного синтеза нитридкремниевых композиционных материалов различного функционального назначения с использованием техногенных отходов производства ферросилиция».

**Целью работы** является разработка технологии получения железосодержащей композиции с сиалоновой матрицей из промышленного ферросплава – ферросиликоалюминия с использованием метода СВС и исследование каталитической активности полученной композиции в процессах глубокой деградации органических веществ.

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

1. Термодинамическая оценка максимальной температуры горения и равновесного состава продуктов реакции при азотировании ферросиликоалюминия для выявления оптимальных в термодинамическом отношении условий осуществления процесса.

2. Исследование основных закономерностей горения ферросиликоалюминия в азоте для определения оптимальных условий получения композиции «SiAlON – Fe».

3. Определение механизма взаимодействия ферросиликоалюминия с азотом в режиме горения для получения композиции «SiAlON – Fe» с заданными характеристиками.

4. Исследование влияния основных технологических параметров СВС на химический и фазовый состав композиции «SiAlON – Fe».

5. Оценка каталитической активности композиции «SiAlON – Fe» для очистки воды от растворимых органических веществ при воздействии ультрафиолетового облучения (УФО) и озонирования.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Установлено, что при азотировании ферросиликоалюминия режиме горения первичным продуктом является AlN, с дальнейшим синтезом  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и образованием твердых растворов на основе нитрида кремния.

2. Установлено, что конечным продуктом азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения является двухфазный материал, состоящий из  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  и  $\alpha\text{-Fe}$ , при условии введения 22 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходный ферросплав. Химически активная добавка фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  (1,5 мас.%) увеличивает выход  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Алюмосиликатная добавка в виде зольных микросфер (15 мас.%) обеспечивает улучшение фильтрации реагирующего газа к зоне реакции, одновременно являясь дополнительным поставщиком оксидов кремния и алюминия, что приводит к увеличению выхода сиалона.

3. Установлено, что механическая активация исходного ферросиликоалюминия при  $G = 60$  приводит к распаду ферросплава с выделением активного кремния, что ускоряет процесс азотирования и увеличивает выход сиалоновой фазы состава  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

4. Установлено, что каталитическая активность композиции  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \alpha\text{-Fe}$  в процессах деградации растворенных органических соединений определяется композиционной структурой продукта СВ-синтеза. Установлено, что композиция проявляет каталитическую активность без загрязнения воды железом вследствие особенностей структуры, характеризующейся распределением железа в сиалоновой матрице. При этом железо в условиях катализа находится в двух состояниях: в виде растворимого комплекса и металлического Fe, что приводит к совмещению гомогенного и гетерогенного катализа.

**Научная и практическая значимость результатов исследований:**

1. Исследован процесс азотирования сложного ферросплава, содержащего два нитридообразующих элемента, установлена последовательность

стадий нитридообразования, что позволяет управлять процессом синтеза для создания каталитически активного композита  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \alpha\text{-Fe}$ .

2. Разработаны составы шихт и технология получения композиционного материала  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \alpha\text{-Fe}$  из ферросиликоалюминия с использованием метода СВС.

3. Разработанная технология апробирована в опытно-промышленных условиях (реактор объемом 20 литров) для получения партии каталитически активного материала в процессах глубокой деградации органических загрязнителей при очистке сточных вод.

4. Результаты работы использованы в учебном процессе в Национальном Исследовательском Томском Государственном Университете при выполнении выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций.

#### **Методология и методы исследования**

Для получения железосодержащей композиции с сиалоновой матрицей в первую очередь проводился термодинамический анализ максимальных температур горения, поскольку расчет температур горения позволяет сформулировать оптимальные в термодинамическом отношении условия осуществления процесса и предсказать температуру синтеза, агрегатное состояние и фазовый состав конечных продуктов. В дальнейшем проводился СВ-синтез с целью определения оптимальных условий получения композиционных материалов на основе  $\beta$  – сиалона. Соответственно, были проконтролированы изменения структуры до и после процесса СВС. Для оценки изменений, происходящих в системе, применяли методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, химический, рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ.

Исследуемые материалы: промышленный ферросплав – ферросиликоалюминий (Fe-Si-Al), а так же газифицирующие ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $[\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2]$ ) и инертные добавки (зольные микросферы,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , предварительно азотированный ферросиликоалюминий).



Исследование фазового состава продуктов горения и исходных компонентов шихты проводили на дифрактометрах ДРОН - 2 с использованием  $Co$ -излучения и XRD – 6000 с использованием  $Cu$  – излучения. Определение общего содержания азота и кислорода проводили на приборе LECO – ONH836. Морфологию частиц исходных компонентов и продуктов горения 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. Сведения о кристаллической структуре изучаемых материалов получали с помощью прибора ЭМ - 125. Распределение концентраций элементов по образцу изучали методом локального рентгеноспектрального анализа на рентгеновском микроанализаторе «САМЕВАХ MICROBEAM». Механическую активацию и измельчение порошка проводили в планетарной мельнице АГО-3. Термический анализ проводился на приборе STA 449 F3 Jupiter. Термодинамические расчёты проведены для 12 модельных составов с использованием программы TERRA.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте без добавок, при разбавлении предварительно азотированным ферросиликоалюминием и при введении добавок (фторида аммония, зольных микросфер, топазового концентрата, оксида алюминия).
2. Физико-химические процессы, сопровождающие процесс азотирования ферросиликоалюминия, фазовый состав и структура продуктов синтеза.
3. Условия получения композиции «SiAlON – Fe» и влияние механической активации ферросиликоалюминия на процесс азотирования в режиме горения.
4. Оценка эффективности железосодержащих композитов с сиалоновой матрицей (SiAlON – Fe) в процессах глубокой деградации органических загрязнителей при очистке сточных вод.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов, представленных в работе, подтверждается наборами методов исследования и современного оборудования, использованного для их реализации: рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, термический и химический анализ.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на VI Международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды; КРОСС-2008» (Томск, 2008 г.), XVI, XVII и XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2010-2012 г.г.), Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении» (Томск 2010 г.), II Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы развития и безопасность автотранспортного комплекса» (Новокузнецк 2010 г.), Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» (Тамбов, 2011 г.), XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis in memory of Professor Alexander Merzhanov «SHS 2013» (South Padre Island, Texas, USA, 2013), а также на научных семинарах Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

### **Личный вклад автора**

Все экспериментальные результаты, проведенные в работе, получены самим автором. Диссертант принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, написании статей.

### **Публикации**

По результатам выполненных исследований опубликовано 8 работ в сборниках трудов, материалах конференций и симпозиумов, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах и получен один патент Российской Федерации.

### **Объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 100 наименований. Работа изложена на 147 страницах, содержит 14 таблиц и 67 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность

-научному руководителю, доктору технических наук, ведущему научному сотруднику Людмиле Николаевне Чухломиной за постоянное внимание к работе и помощь в обсуждении результатов,

- доктору технических наук, профессору Владимиру Ивановичу Верещагину,

- доктору технических наук, профессору Юрию Михайловичу Максимову,

- кандидату химических наук, научному сотруднику Владимиру Давыдовичу Китлеру за проведение работ на растровом электронном микроскопе и микроструктурный анализ,

- инженеру-технологу Згре Сунгатуловне Ахуновой за проведение химических анализов,

- старшему научному сотруднику Александру Николаевичу Аврамчику за помощь в проведении термодинамических расчетов,

- научному сотруднику Николаю Николаевичу Голобокову за проведение рентгенофазового анализа,

а также всему коллективу Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН за помощь в проведении исследований.

# 1 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

## 1.1 Структура, свойства, методы получения сиалона и его применение

Сиалон впервые был получен в 1970 году группой К.Н.Джек [1], и назван по первым буквам элементов входящих в состав: Si-Al-O-N. Сиалон представляет собой твердый раствор переменного состава, образующийся на основе нитрида кремния путем замещения атомов кремния алюминием и атомов азота кислородом. Поскольку сиалон обладает стабильностью при высоких температурах (1500 – 1800 °С), высокими показателями коррозионной, жаро- и износостойкости, значительной твердостью и прочностью, а так же стойкостью к агрессивным средам, сам сиалон и соединения на его основе являются одними из востребованных и перспективных соединений. Так, сиалоновая керамика может применяться для изготовления огнеупорных изделий (тигли, защитные чехлы термопар, штуцеров для перекачки расплавов цветных металлов и т.д.), газотурбинных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, трубопроводов, высокопроизводительных инструментов для металлообработки [2, 3], катализаторов и носителей катализаторов [4]. Немаловажным является и тот факт, что в состав сиалона входят наиболее доступные химические элементы: кремний, алюминий, кислород и азот.

На Рисунке 1.1 представлена квазиравновесная фазовая диаграмма состояния системы  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  разработанная К.Н.Джек [1], которая описывает имеющиеся в системе фазы и области их существования. Данная диаграмма показывает наличие 17 кристаллических фаз, 10 из которых являются сиалоновыми. В их состав входят сиалоновые фазы ( $\beta'$ , X', O', H, R), а так же нитрид кремния, нитрид алюминия, оксид кремния, оксид алюминия, оксинитрид кремния, муллит твердые растворы оксида и нитрида алюминия. К сожалению, диаграмма не описывает области существования  $\alpha$ -фазы.

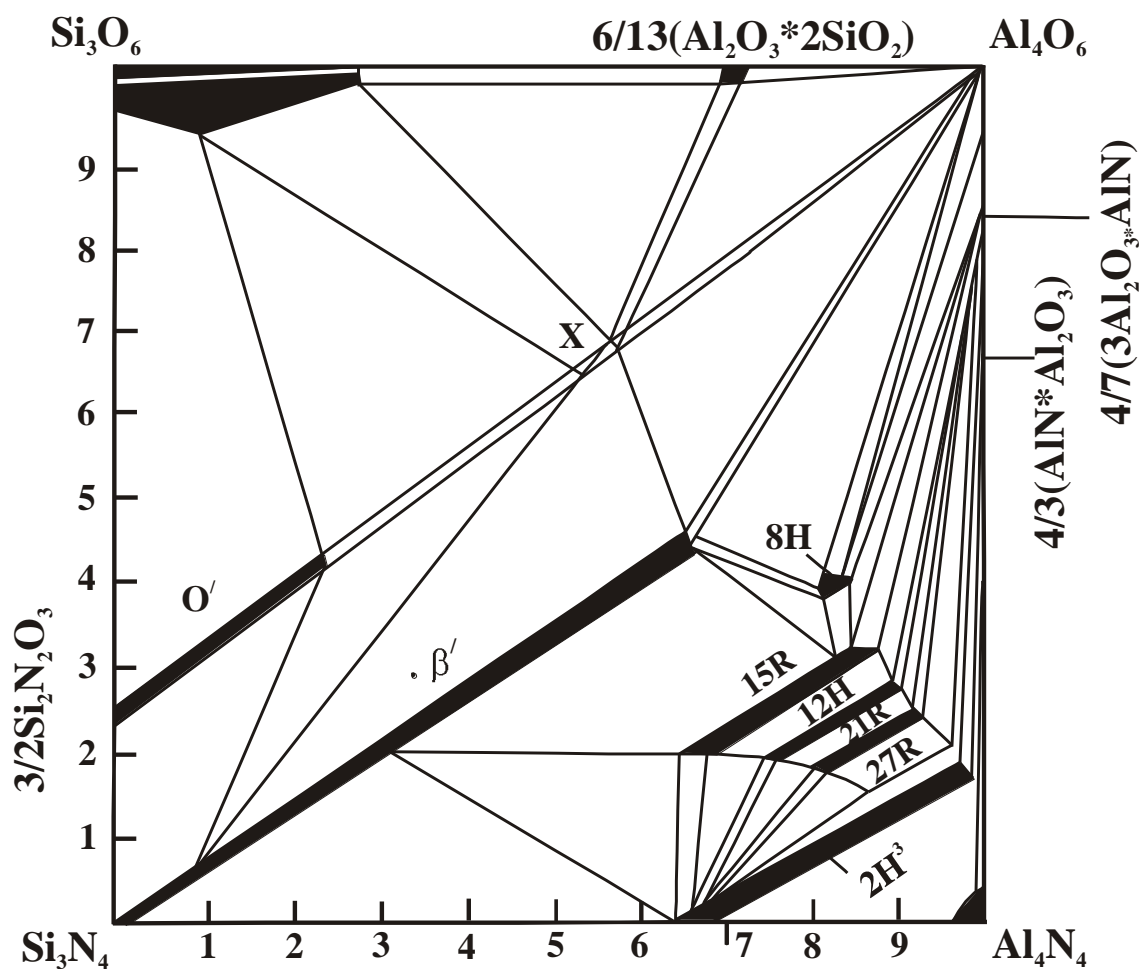


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{AlN}$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для стабилизации структуры в состав  $\alpha$ -сиалона входят редкоземельные ионы, и область существования находится вне плоскости системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{AlN}$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для описания существования  $\alpha$ -сиалона необходима пятикомпонентная система  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{AlN}$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Me}_2\text{O}_3$  (Рисунок 1.2).

Сиалон имеет кристаллическую структуру подобную тому соединению, к которому прилегает область его существования и вследствие этого крайне сложно получить однофазный материал заданного состава. В Таблице 1.1 приведены данные о структуре и некоторых свойствах сиалоновых фаз.

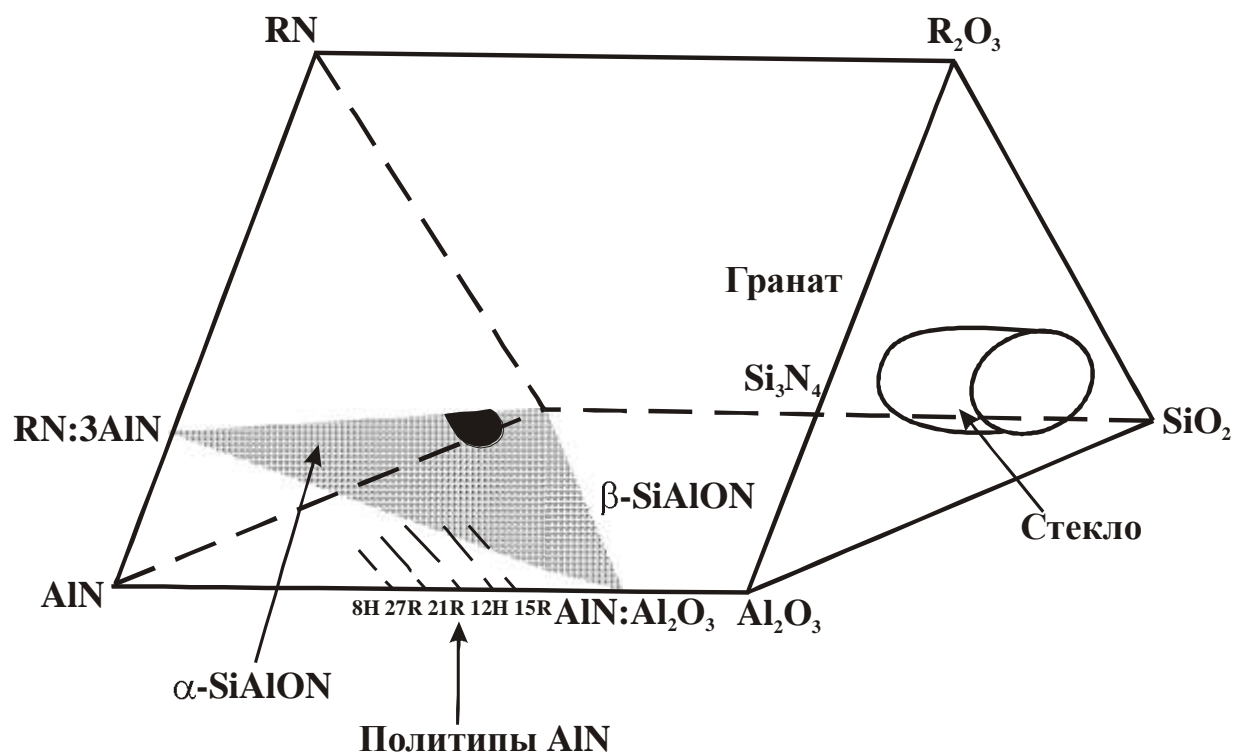
Рисунок 1.2 – Область существования  $\alpha$ -сиалона.

Таблица 1.1 – Обозначение, химический состав, структура сиалоновых фаз

Название	Основа	Химическая формула	Плотность г/см <sup>3</sup>	Кристаллическая решетка	Коэф. Лин. расш	T <sub>пл</sub> , °C	Теплопроводность Вт/м К
$\alpha$ -сиалон	$\alpha$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Me <sub>x</sub> (Si,Al) <sub>12</sub> (O,N) <sub>16</sub> X= 0÷2	3.15	Гексагон.	3*10 <sup>-6</sup>	2100	10
$\beta$ -сиалон	$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>6-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>x</sub> N <sub>8-x</sub> X= 0 ÷ 4.2	3.21	Гексагон.	2.7- 3*10 <sup>-6</sup>	2200	20
X-сиалон	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>	[Al <sub>2</sub> ](Al <sub>2+x</sub> Si <sub>2-x</sub> ) O <sub>10-0.5x</sub> x-кол-во пропущенного кислорода	3,09	Орторомб.	4,5- 5,7*10 <sup>-6</sup>	1670- 1800	
O-сиалон	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	Si <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>1+x</sub> N <sub>2-x</sub> X= 0.04÷0.4	2.80	Орторомб.	3.4*10 <sup>-6</sup>		
8H	AlN	SiAl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	3.12-3.27	Гексагон.	4-6*10 <sup>-6</sup>	2200	20-30
12H	AlN	SiAl <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub>		Гексагон. Ромбоэд.			
15R	AlN	SiAl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	2.9-3.04	Гексагон.			
21R	AlN	SiAl <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>		Ромбоэд.			
27R	AlN	SiAl <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>8</sub>					
33R	AlN	SiAl <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub>					

В настоящее время синтез сиалонов может осуществляться следующими способами:

1. Реакционное спекание смеси порошков нитридов и оксидов кремния и алюминия [5].

Суть метода состоит в том, что происходит уплотнение вещества вследствие образования новой фазы в результате химической реакции между твердым веществом и газовой фазой другого вещества. Главная особенность реакционного спекания состоит в том, что для его реализации необходим интенсивный массообмен между твердой и газовой фазой. В результате синтеза могут быть получены сиалоны однофазного состава с относительной плотностью  $> 85 \%$ . Основными параметрами, влияющими на образование однофазного сиалона являются: температура синтеза (температура синтеза выше  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), исходный состав шихты, газовая среда спекания, дисперсность исходных порошков.

В работе [6] показана возможность получения сиалоновой керамики из промышленного сплава ферросилиция и оксида алюминия методом реакционного спекания. Однако такой способ получения является технологически не выгодным, поскольку исходные реагенты нуждаются в предварительной пробоподготовке: измельчении в планетарной мельнице, брикетировании, холодном изостатическом прессовании.

Таким образом, реакционное спекание позволяет синтезировать материалы заданного фазового состава, однако необходимо использовать либо химически чистые исходные материалы, либо подвергать исходные реагенты дополнительной пробоподготовке.

2. Получение сиалона металлотермическим процессом.

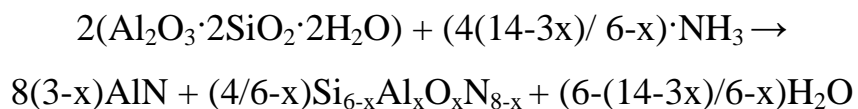
Метод основан на восстановлении металлов более активными металлами. Синтез сиалона происходит при термической обработке смеси кремния или алюминия с оксидами кремния или алюминия или алюмосиликатами в атмосфере азота. В зависимости от того, какую сиалоновую фазу необходимо получить, используют различные исходные металлы. Так, при использовании в качестве металла кремния образуется либо  $O'$  - сиалон (синтез осуществляется при  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$

в течение 4-12 часов) [7] либо X - сиалон [8]. Используя в качестве исходного металла алюминий возможно получить  $\beta$  - сиалон [9].

Как говорилось выше, для стабилизации структуры в состав  $\alpha$ -сиалона должны входить ионы редкоземельных металлов. По этой причине возможно получить смесь  $\alpha$ -сиалона и  $\beta$ -сиалона при использовании в качестве исходного металла кремния и добавки карбида кремния. Таким образом, используя металлотермический процесс при получении сиалонов необходим точный подбор исходного сырья для получения продуктов необходимого фазового состава.

### 3. Термообработка алюмосиликатов в среде аммиака.

При термообработке происходит поверхностное насыщение исходного реагента различными элементами, путем их диффузии из внешней среды при высоких температурах. В результате термообработки алюмосиликатов образуется  $\beta$ -сиалон и нитрид алюминия, температура синтеза составляет 1400 °С, а время обработки составляет 22 часа. Схематично процесс можно представить следующим образом:

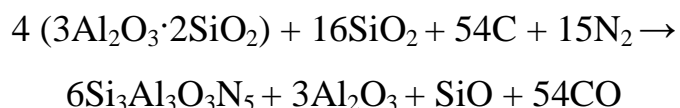


Главным недостатком процесса обработки алюмосиликатов в среде аммиака является длительность процесса и его взрывоопасность.

### 4. Метод карботермического восстановления и азотирования.

Как известно, для получения сиалоновой керамики методом карботермического восстановления чаще всего используют промышленные порошки AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [10, 11]. В то же время, в качестве исходных компонентов, можно использовать природные материалы. В работе [12] использовалась природная глина, которая состояла из каолина и кварца. В результате реакции получали  $\beta$ -сиалон. Авторами [13, 14, 15] описана карботермическая обработка смеси алюмосиликатов с углеродом в среде азота. В результате карботермического синтеза образуются различные типы сиалонов, а температура синтеза, как правило, составляет 1400 – 1800 °С. Схематично получение сиалонов из каолинов можно описать следующим образом:





В работе [16] описано получение пористых сиалоновых мембран методом карботермического восстановления, которые обеспечивают более высокие значения газопроницаемости по сравнению с традиционным методом выгорающих добавок. Авторами [17] показана возможность получения  $\beta$ -сиалона с дальнейшим восстановлением до 15R - фазы.

#### 5. Метод искрового плазменного спекания.

Применяя этот метод получают X - [18] и  $\alpha$ -сиалоны [19], используя в качестве исходного сырья смесь порошков восстановленного кремния, нитрида кремния, оксида алюминия и оксида кремния. Исходные реагенты предварительно уплотняют, нагревая при этом до 600 °С. и создавая давление 50 МПа. Далее проводят сам метод искрового плазменного спекания, который основан на пропускании импульсов постоянного тока через образец, вызывая непрерывные разряды, локализованные на поверхности частиц. Следует отметить, что этот метод подходит не только для получения, но и для дальнейшей обработки сиалоновой керамики. Так, в работе [20] показано использование искрового плазменного спекания различных нанопорошков сиалонов, а так же порошков сиалона полученных методом СВС [21].

#### 6. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

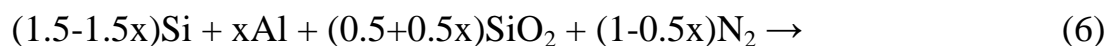
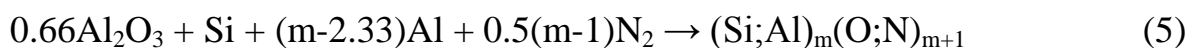
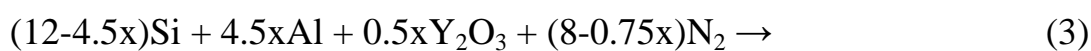
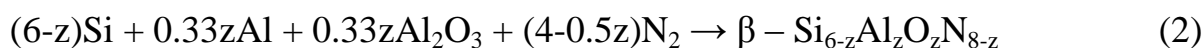
Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза впервые было обнаружено в 1967 году Мержановым А.Г., Боровинской И.П., Шкиро В. М. [22] при изучении горения спрессованных цилиндрических образцов, состоящих из смеси порошков титана и бора. Сущность СВС заключается в проведении экзотермической химической реакции двух или нескольких химических элементов в режиме горения, приводящей к образованию твердых продуктов. Немаловажным фактом является и то, что реакция горения протекает в отсутствие пламени, то есть газообразных продуктов сгорания, а так же того, что продукты реакции представляют собой высококачественные тугоплавкие соединения. Основными преимуществами СВ-синтеза являются: большая скорость

превращения реагентов, что позволяет повысить производительность процесса за счет использования химической энергии вместо электрической для нагрева исходных материалов, а так же простота оборудования [23].

## 1.2 СВ-синтез сиалонов и сиалоновой керамики

Впервые синтез сиалонов методом СВС был применен в институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН [24, 25, 26]. Этот метод основан на фильтрационном горении смесей порошков алюминия, кремния их оксидов и нитридов. Исходные реагенты предварительно измельчали в шаровых мельницах.

Синтез сиалонов можно представить следующими уравнениями химических реакций [27]:



СВ-синтез проводили в установках постоянного давления в атмосфере азота при давлениях от 3 до 50 МПа. На формирование структуры и протекание реакции большое влияние оказывают следующие факторы: давление газа, диаметр образца и его плотность, а так же введение различных добавок. Авторами [28] показано, что давление газа в реакторе должно быть не менее 3 МПа, а инициировать горение образцов с относительной плотностью более 0,6 г/см<sup>3</sup> не удастся. При изменении давления азота меняется характер горения. Так, при синтезе в области низких давлений горение проходит в поверхностном режиме, а при увеличении давления – в послойном.

К настоящему времени изучено влияние различных добавок на закономерности формирования структуры и эксплуатационные свойства сиалоновой керамики. Так, для лучшего доступа азота к зоне реакции в шихту вводили тугоплавкий разбавитель, это, как правило, целевой продукт в таком количестве, чтобы содержание горючих компонентов в смеси составляло 40-45 мас.%.

В работе [29] представлены результаты по получению однофазного  $\beta$ -сиалона ( $z=2-4$ ) из кремния, алюминия и оксида кремния, используя в качестве разбавителя  $\beta$ -сиалон ( $z=1$ ) в количестве до 50 мас.%. Полученные порошки превосходно показали себя при обработке методом искрового плазменного спекания.

Установлено, что введение в исходную смесь VN влияет на плотность синтезируемого материала и обеспечивает однородность композитов. Введение SiC практически не изменяет закономерности формирования структуры сиалона, в то время как улучшает ее прочностные характеристики. В работе [30] показано, что при использовании добавки SiC возможно получить карбидкремниевый огнеупор на основе сиалона, обладающий высокой прочностью и шлакоустойчивостью. Введение добавки  $TiB_2$  придает синтезированным материалам высокие значения электропроводности.

Немаловажным является подготовка исходных реагентов. Одним из эффективных способов подготовки является механическая активация. Так, в работе [31] описано получение  $\beta$ -сиалона ( $z=1$ ) методом СВС, с помощью активации исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице в атмосфере азота (0,7 – 2,5 МПа). Авторы показывают, что с увеличением времени активации увеличивается скорость синтеза сиалона. Однако слишком долгое измельчение порошков приводит к уменьшению температуры горения. Механическая активация исходных порошков позволяет синтезировать продукт при меньших давлениях (от 0,7 МПа). Показано, что для получения  $\beta$ -сиалона ( $z=3-4$ ) [32] и  $\beta$ -сиалона ( $z=1$ ) [33] достаточно активировать исходные реагенты в планетарной

мельнице в течение 18 минут. Давление азота при проведении СВ - синтеза составляет 1 МПа.

Другим интересным способом подготовки исходных реагентов является золь-гель метод. В работе [34] описано получение  $\beta$ -сиалона из смеси кремния и муллита, где частицы кремния окружены муллитовой фазой. Происходит взаимодействие между твердыми реагентами и предотвращается прямой доступ азота к кремнию. Использование золь-гель метода позволяет получить однофазный  $\beta$ -сиалон, без использования каких-либо добавок. При этом скорость образования сиалона увеличивается, а СВ-синтез можно проводить при более низких давлениях азота.

В работе [35] описан процесс фазообразования и рост стержневидных частиц  $\alpha$ -сиалона во время синтеза горением, используя в качестве основы  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Применяя метод закалки, авторы разделили процесс фазообразования на следующие стадии: азотирование порошка металлов, образование жидкой фазы и образование  $\alpha$ -сиалона, связанное с разложением нитридов. Показаны две различные модели роста кристаллов: первая – кристаллизация из жидкой фазы и вторая – зарождение и рост кристаллов на поверхности уже существующих больших кристаллов.

В работах [36, 37] в качестве основы для получения сиалонов были использованы  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а так же смесь  $(\alpha+\beta)$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что процесс горения осуществляется в спиновом режиме. Использование порошков  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и смеси  $(\alpha+\beta)$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  приводит к уменьшению температуры реакции и замедлению распространения волны горения. В результате реакции образуется как  $\alpha$ - так и  $\beta$ -сиалон. С увеличением количества  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  в исходной шихте, увеличивается количество  $\beta$ -SiAlON в конечном продукте. Использование 100 %  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  приводит к образованию только  $\alpha$ - фазы сиалона, которая имеет различную морфологию, включающую в себя равноосные кристаллы, вытянутые зерна и тонкие вискерсы. В отличие от морфологии  $\alpha$ -SiAlON, в структуре композита  $(\alpha + \beta)$ -SiAlON преобладают вытянутые зерна с высоким аспектным отношением.

Важную роль в производстве сиалоновой керамики играет выбор исходных материалов. Как правило, в качестве исходной шихты применяют смеси промышленных либо предварительно полученных порошков ( $Al$ ,  $Si$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ), что обуславливает высокую стоимость продуктов реакции. С целью удешевления производства сиалоновой керамики в состав исходной шихты включают природные алюмосиликатные минералы, такие как каолин, кварц, ильменит [38, 39]. Авторами [40] показана возможность замены кремния отходами производства полупроводникового кремния, включающего в свой состав 26 мас.%  $Si$ , 14 мас.%  $Al_2O_3$ , 31 мас.%  $ZrSiO_4$ , 27 мас.%  $Fe_2O_3$  и 2 мас.%  $CaO$ . В результате реакции продукт горения представляет собой многофазный материал, состоящий из различных фаз сиалона, силицидов железа и циркония. Полученный материал имеет свои плюсы: легко поддается спеканию и не требует спекающих добавок. Спеченые продукты могут применяться в качестве абразивов, коррозионно-стойких фильтров, износостойких материалов (до 1000 °C). В работе [32] авторы так же указывают на возможность использования в исходной шихте отходов производства полупроводникового кремния состава: 94.8 %  $Si$ , 3.58 %  $O$ , 0.08 %  $C$ . В отличие от предыдущих исследований удалось получить однофазный  $\beta$ - $SiAlON$  ( $z=3$ ).

Известны случаи использования в качестве исходного реагента отходов алюминия состава 75%  $AlN$ , 12%  $Al$ , 12%  $Al_2O_3$ , которые получают в процессе литья алюминия [40]. Смешивая его с кремнием (до 40 %) проводят СВ – синтез, в результате чего образуется многофазный материал, состоящий из  $\beta$ -сиалона и X-сиалона, а так же других примесных фаз. В дальнейшем полученный материал подвергают спеканию, в результате чего получают образцы с относительной плотностью до 80 %. С целью большего удешевления производства в качестве исходного сырья был использован песок пустыни Синай (Египет), чистоты 99 % и с размером частиц 40 микрон [40]. В результате СВС был получен двухфазный материал, состоящий из X-сиалона и нитрида кремния. Как показали исследования, синтезированный сиалон обладает механическими свойствами, не уступающими материалу, полученному методом спекания. Использование песка в

качестве кремниевого сырья для получения сиалонов так же рассматривалась в работе [41]. Авторами установлено, что при горении системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{Si}_3\text{N}_4$  возможно синтезировать однофазный  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  и композиционный материал  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Наибольший интерес представляет использование в качестве исходного реагента ферросплавов, содержащих один или два нитридообразующих элемента. В работе [42] уже показана возможность получения порошка  $\beta$ -сиалона из ферросилиция – промышленного ферросплава.

### 1.3 Особенности горения ферросплавов в азоте

Ферросплавами называют сплавы химических элементов с железом. При горении ферросплавов в атмосфере азота образуется продукт, состоящий из нитридов элементов и железа. Использование ферросплавов в качестве исходного сырья вместо дефицитных и дорогостоящих металлических порошков позволяет значительно уменьшить себестоимость полученных продуктов в процессах СВС [43].

#### 1. Закономерности горения ферросилиция в азоте.

Одним из важных факторов, влияющих на фильтрационное горение ферросилиция, является давление азота. С увеличением давления происходит снижение степени азотирования, связанное с тем, что при температуре 1210 – 1250 °С образуется значительное количество жидкой фазы, которая заправляет поры образца и препятствует дальнейшему азотированию. Зависимость скорости горения ферросилиция от давления подобна зависимости, полученной при горении кремния в азоте. Показано, что с увеличением давления увеличивается скорость фильтрации к зоне реакции.

При изменении диаметра образца наблюдались следующие результаты: увеличение диаметра образца приводит к снижению степени азотирования, что связано с уменьшением теплопотерь, увеличению температуры, а также приводит к плавлению образца и уменьшению реакционной поверхности. С уменьшением диаметра происходит увеличение теплопотерь излучением, что приводит к

уменьшению температуры и скорости реакции. Следует отметить, что при горении ферросилиция критический диаметр составляет 40 мм.

Большое влияние на скорость горения и глубину превращения оказывает плотность образцов. Так, при увеличении плотности образцов затрудняется фильтрация азота к зоне реакции, что приводит к уменьшению скорости горения и глубины превращения. Исследование влияния дисперсности частиц при горении ферросилиция в азоте привело к следующим результатам: с увеличением размера частиц глубина превращения уменьшается. Инициировать реакцию горения ферросилиция с размерами частиц 63 - 100 мкм в отсутствии мелкой фракции не удалось.

Как показали эксперименты, горение ферросилиция осуществляется не в стационарном, а в автоколебательном режиме. Сгоревший образец состоит из чередующихся слоев, различающихся по цвету и составу. Светлая часть обогащена нитридом кремния, темная – кремнием и силицидом железа.

## 2. Закономерности горения феррониобия в азоте.

Азотирование феррониобия, подобно ферросилицию, осуществляется за счет фильтрации азота из окружающего объема. Поэтому основными факторами, влияющими на содержание азота, являются давление азота, дисперсность и плотность сжигаемых образцов. Так, при увеличении давления увеличивается содержание азота в образцах. Скорость горения возрастает с увеличением давления, поскольку увеличивается скорость доставки азота к зоне реакции. Следует отметить, что при низких давлениях образец представляет собой спекшийся материал, состоящий из слоев разного фазового состава. Наибольшее количество азота содержится во внешнем слое, а минимальное в центре. Это говорит о том, что при низких давлениях азот не успевает проникать в центр образца. При высоких давлениях образец представляет собой однородный, слабоспеченый материал. Поскольку с уменьшением плотности содержание азота в продукте реакции увеличивается, использовался порошок насыпной плотности.

Существенное влияние на азотирование феррониобия оказывает дисперсность исходных порошков. СВ-синтез азотированного феррониобия осуществляется только на порошке с размером частиц менее 40 мкм.

Одним из важных факторов при азотировании феррониобия является скорости фильтрации азота к зоне реакции. При низкой скорости фильтрации реализуется поверхностный режим горения, о чем свидетельствует увеличение содержания азота от центра образца к поверхности. При высокой скорости фильтрации содержание азота во всем объеме одинаково, что указывает на то, что горение протекает в послыном режиме. Немаловажно отметить, что горение феррониобия в азоте сопровождается долгим свечением после прохождения волны горения, что указывает на процесс доазотирования ферросплава.

### 3. Закономерности горения феррохрома в азоте.

Одним из важных параметров, влияющих на протекание процесса азотирования, является давление азота. В условиях фильтрационного горения феррохрома степень азотирования продуктов монотонно возрастает с увеличением давления и достигает максимальных значений. Это связано с низкой теплотой образования нитрида хрома и его низкой термической устойчивостью.

При горении феррохрома с увеличением диаметра образца степень азотирования увеличивается, вследствие уменьшения теплопотерь в объем реактора. Инициировать реакцию с образцами диаметром менее 25 мм не удалось.

Дисперсность исходного порошка феррохрома имеет наибольшее значение в процессе азотирования. Образцы с размером частиц более 80 мкм, а так же образцы с размерами 40 – 63 мкм и 63 – 80 мкм в отсутствие мелкой фракции не горели.

### 4. Закономерности горения ферротитана в азоте.

При горении ферротитана, в отличие от феррохрома, во всем диапазоне давления азота максимальная степень азотирования не достигается. Горение ферротитана, как и титана, сопровождается процессами плавления, при этом



снижается газопроницаемость образца, что приводит к неполному превращению титана в нитрид.

При сжигании ферротитана диаметр образца не влияет на степень азотирования и скорость горения. Выявлены критические диаметры: так, при горении ферротитана с размером частиц менее 315 мкм критический диаметр составляет 18 мм, а при более мелкой дисперсности порошков – 10 мм.

С ростом размера частиц скорость горения ферротитана уменьшается, а степень азотирования растет. Это объясняется тем, что скорость тепловыделения при горении крупных порошков ниже, чем для тонкодисперсных и происходит замедление процессов плавления.

Горение ферротитана осуществляется в поверхностном режиме, особенностью которого является макронеоднородность. Образцы имели желто-коричневый рассыпающийся наружный слой, а внутренний слой представлял собой расплав, при этом степень азотирования наружных слоев выше, чем внутренних.

#### 5. Закономерности горения феррованадия в азоте.

Как и для других ферросплавов при горении феррованадия диаметр сжигаемого образца оказывает влияние на распространение фронта реакции. Поскольку горение ферросплава осуществляется в поверхностном режиме, при низких давлениях с увеличением диаметра образца скорость горения уменьшается. Для образцов, азотированных при давлении 6 МПа и выше, диаметр образцов не влияет на скорость горения. Влияние размера частиц исходного порошка при горении феррованадия аналогично влиянию размера частиц при горении ферротитана. С ростом размера частиц скорость горения уменьшается, а степень азотирования растет.

#### 1.4 Методы очистки воды от вредных органических соединений

В настоящее время существуют следующие методы очистки вод от органических загрязнителей:

#### 1.4.1 Химические и электрохимические методы очистки

Одним из наиболее часто используемых методов очистки воды является метод озонирования или окисление озоном. Метод озонирования широко используется при очистке вод от многих органических загрязнителей, железа, марганца и т.д. Озон обладает высокой окислительной способностью, бактерицидным действием, улучшает вкус и запах, а так же снижает цветность воды [44]. Озон применяется для деструкции органических веществ в сточных водах целлюлозно-бумажных производств, разрушения хлорированных углеводородов, очистки стоков от фенолов, нефтепродуктов, синтетических поверхностно-активных веществ, нитросоединений, тетраэтилсвинца, канцерогенных веществ, циан- и ртуть-содержащих соединений, доочистки биологически очищенных вод, а также доочистки бытовых вод.

Еще один широко распространенный метод очистки воды – хлорирование. Хлорирование позволяет очищать сточные воды от цианидов, сероводорода, гидросульфида, метилсернистых соединений, а так же фенола [45]. Поскольку хлорирование обладает бактерицидным действием, применение этого метода позволяет осуществлять простой контроль за процессами обеззараживания. К сожалению, этот метод обладает рядом недостатков, таких как токсичность и взрывоопасность самого реагента, а так же большая коррозионная активность водных растворов хлора.

Так же достаточно часто используемым методом очистки является окисление воды пероксидом водорода. Главными достоинствами этого метода являются высокая стабильность по сравнению с другими окислителями и простота конструктивного оформления. Следует отметить и то, что использование пероксида водорода не приводит к последующему вторичному загрязнению продуктами распада реагента.

Другим широко изученным методом очистки воды является электролиз [46, 47], в котором проходят процессы электрохимического восстановления на катоде и окисления на аноде. Основа метода состоит в том, что при анодном окислении

органические загрязнители подвергаются глубокому распаду до углекислого газа, воды, аммиака и азота.

В настоящее время одним из способов очистки воды от неорганических загрязнителей является радиационная обработка [48, 49]. Сущность метода состоит в радиолитическом разложении молекул воды, в результате которого происходит образование активных частиц. Основными недостатками этого метода являются сложное и дорогое оборудование и, главным образом, радиационная опасность.

#### 1.4.2 Биологические методы разложения органических веществ

В настоящее время нашли широкое применение биологические методы очистки вод. В процессе очистки происходит биохимическое окисление органических веществ и аммонийного азота в присутствии бактерий [50]. Для глубокой очистки сточных вод необходимо наличие достаточного количества элементов питания – углерода, азота и фосфора. Кроме того, при применении метода биологической очистки, возможно очищение сточных вод от неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) [51].

#### 1.4.3 Физико-химические методы очистки

Одним из наиболее распространенных методов очистки воды является использование ультрафиолетового облучения. При УФ облучении растворов органических и неорганических веществ, происходит поглощение кванта света, в результате которого появляется электронно-возбужденное или метастабильное триплетное состояние молекулы [52, 53, 54]. К таким первичным фотохимическим реакциям относятся фотодиссоциация, фотоакватация, внутримолекулярное окисление или фотовосстановление, что ведет к образованию высокоактивных частиц с неспаренным электроном – радикалов. Продукты первичных реакций участвуют во вторичных (темновых) процессах, которые начинают играть главную роль в растворах, содержащих, помимо растворенных органических

веществ (POB), кислород, взвеси и примеси металлов. Темновой процесс существенно зависит от концентрации окислителя, катализатора, температуры, режима перемешивания. В качестве эффективных окислителей выступают  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $TiO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$  и т.д. В результате процесса очистки органические вещества распадаются на воду, диоксид углерода и карбонаты ( $H_2CO_3$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ). Как показали исследования, большинство фотохимических процессов практически не зависят от pH и температуры воды.

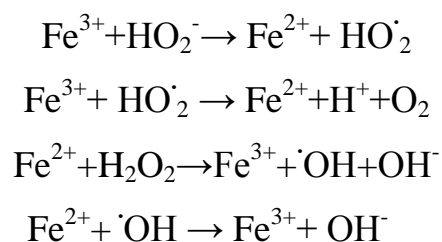
Применение метода УФ-излучения совместно с окислителями и катализаторами фотохимических процессов позволяет многократно усилить очищающее действие по сравнению с воздействием УФ-излучения с окислителями и катализаторами по отдельности. Так, совместная обработка раствора УФ и озоном позволяет значительно повысить эффективность очистки от СПАВ [55], а так же возможно полное окисление продуктов биохимического разложения, например, уксусной кислоты. При совместном воздействии уксусная кислота может быть окислена до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Использование совместного воздействия окислителей и ультрафиолетового излучения, позволяет окислять галогенированные и частично окисленные углеводородные компоненты, цианистые комплексные соединения, хлоруглеводороды, органические комплексообразователи, алкилфосфорные соединения.

Другим перспективным методом очистки питьевых и сточных вод является каталитическое озонирование. Как правило, в процессах гетерогенного каталитического озонирования применяются катализаторы на основе оксидов металлов ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe(III)$ ), а также металлы или их оксиды. Так же широко применяются катализаторы, нанесенные на поверхность или внедренные в объем оксидной матрицы, например,  $Cu^{2+}$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Co-Al_2O_3$ ,  $Cu-TiO_2$ ,  $Ru/CeO_2$ ,  $VO/TiO_2$ ,  $VO/кремнегель$ ,  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Pt/графит$ ,  $Co_3O_4/Al_2O_3$ . Эффективность используемых катализаторов основывается на каталитическом распаде озона и повышенной генерации гидроксил-радикалов. К катализаторам, применяемым в процессах каталитического озонирования,

предъявляются значительные требования: они должны обладать химической стабильностью и иметь активные поверхностные центры Льюиса.

Гетерогенное фотокаталитическое окисление в настоящее время является одним из наиболее перспективных методов очистки от органических загрязнителей. Генерация в различных условиях радикальных частиц, обладающих более высокой окислительной способностью, чем такие перспективные окислители, как пероксид водорода, позволяют более глубоко осуществить окислительную деструкцию загрязнителей. Из литературных данных известно, что высокую активность в процессах окисления РОВ проявляют фотокатализаторы на основе диоксида титана [56, 57], соединений висмута (III) [58], оксидов цинка [59] и их композиции - ZnO/TiO<sub>2</sub> [60], Bi/ NaTaO<sub>3</sub> [61].

Окисление органических веществ, с помощью систем Фентона и Раффа. Эти системы относятся к гомогенному катализу и используются в замкнутом цикле, в которых соединения железа выступают в качестве катализаторов окисления. Такими системами называют систему Фентона для Fe<sup>2+</sup> и Раффа для Fe<sup>3+</sup>. Введение в систему ионов железа способствует образованию свободных радикалов из пероксида водорода. Авторами [62] показано, что процесс диспропорционирования пероксида водорода аква-ионами Fe<sup>3+</sup> протекает по радикально-цепному механизму, схема которого была предложена Габером и Вейсом [63]:



Железосодержащие катализаторы показали себя перспективными в процессах очистки сточных вод от РОВ.

### 1.5 Железосодержащие катализаторы очистки сточных вод от РОВ

В настоящее время проводится большое количество исследований, связанных с поиском новых катализаторов, способных заменить катализаторы

производных драгоценных металлов. Одними из таких катализаторов, отличающихся доступностью и дешевизной, являются железосодержащие катализаторы. В работе [64] рассмотрен способ утилизации фенольных вод, в котором в качестве катализатора используют порошок извести и окислов железа, что позволяет снизить концентрацию фенола от 3000 мг/л до 0,0001 г/м<sup>3</sup> и цианида от 1000 мг/л до 0,0001 г/м<sup>3</sup>. В литературе немало данных, показывающих возможность применения железосодержащих катализаторов в процессах каталитической очистки. Открытие каталитических процессов окисления органических веществ пероксидом водорода, в присутствии ионов железа (реакция Фентона), дало продолжение в развитии так называемых методов, основанных на Передовых Окислительных Процессах (AOPs). Под руководством российских учёных (В.Н. Пармон, К.И. Замараев и др.) впервые систематически исследованы каталитические свойства железосодержащих цеолитов в качестве гетерогенных катализаторов Фентона для очистки водных растворов от органических загрязнителей. В работе [65] авторами был получен активный при окислении под действием света этанола и бензола кислородом фотокатализатор  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , который в настоящее время активно применяется в процессах очистки сточных вод целлюлозно-бумажного комбината.

Большое число работ посвящено нанесенным катализаторам. В проведенных исследованиях [66] были получены катализаторы нанесением хлорида железа (III) на мезопористое молекулярное сито MCM-41 путем физической адсорбции, которые показали высокую каталитическую активность при жидкофазном окислении фенола в присутствии пероксида водорода.

Перспективными в процессах очистки показали себя катализаторы на основе текстильных материалов из каталитически активных волокон, содержащие ионы железа [67]. Применение волокнистого материала, содержащего ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , позволяет окислять фенол до низкомолекулярных соединений.

В условиях воздействия УФ излучения и системы Раффа-Фентона, хорошую сорбционную и каталитическую активность показали торф и цеолит, модифицированные ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [68, 69], в процессе деградации щавелевой

кислоты. Показано, что в условиях УФО образуется фотоактивный ферриоксалат, выполняющий функцию фотокатализатора. В работе [70] представлены результаты разрушения РОВ в водных средах под действием УФО и системы Раффа-Фентона с использованием железосодержащих композитов на основе природных торфа и цеолитов. Исследования показали, что применение железосодержащих композитов позволяет достичь степени разрушения щавелевой кислоты до 95 % , а фенола до 97 %. Установлено, что при многократном использовании железосодержащего торфяного композита при очистке от щавелевой кислоты каталитическая активность не снижается.

Как было показано выше, железосодержащие катализаторы представляют интерес для создания каталитических систем Фентона, Раффа-Фентона, ферриоксалатной и др. Наиболее перспективными являются катализаторы, полученные азотированием ферросплавов методом СВС. В настоящее время уже изучена каталитическая активность композиций нитрида кремния и нитрида бора в процессах очистки вод от РОВ в условиях совмещения гетерогенного и гомогенного катализа. Исследования показали высокую эффективность материала на основе нитрида бора при каталитическом разрушении щавелевой кислоты [71], что немаловажно, поскольку по токсичности щавелевая кислота превосходит многие высокомолекулярные органические соединения. Так же высокую каталитическую активность показывают композиции Si-N-Fe и B-N-Fe в процессах деградации формальдегида [72] и фенольных соединений [73].

## 1.6 Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных, посвященных сиалону и материалам на его основе, показал широкое многообразие способов его получения. В то же время большинство способов имеют ряд недостатков связанных со значительными энергетическими затратами и продолжительностью технологического процесса [10, 19]. В связи с этим наиболее целесообразно при получении сиалонов использовать метод СВС, который лишен данных недостатков. Как правило, при

получении сиалонов и материалов на его основе методом СВС используются дорогостоящие высокодисперсные металлические порошки [24, 25].

Материалы из сиалоновой керамики широко применяются в различных областях, но на наш взгляд наиболее перспективно применять сиалоны в каталитических процессах. Благодаря своей стойкости в агрессивных средах сиалон применяется в качестве матрицы, на которую наносится активный элемент.

Значительно повысить эффективность метода СВС возможно, если использовать в качестве исходных компонентов шихты промышленные ферросплавы, которые значительно дешевле элементных порошков. В литературе уже показана возможность получения порошка сиалона из ферросилиция [43].

В настоящей работе в качестве исходного материала использовался ферросиликоалюминий, который содержит в своем составе сразу два нитридообразующих элемента – Si и Al. Кроме того, наличие в сплаве железа – активного элемента в процессах катализа, позволяет получить железосодержащий катализатор на сиалоновой матрице методом СВС в одну стадию. Следует отметить, что работ по азотированию комплексных ферросплавов ранее не проводилось.

Известно, что для получения материалов с заданным составом и свойствами методом СВС, необходимо изучить, каким образом влияют регулируемые параметры синтеза (давление, плотность и дисперсность порошка, диаметр образца) на скорость процесса, фазовый состав и структуру продукта горения. Известно, что продукты СВ-синтеза, как правило, отличаются от аналогичных материалов, полученных другими методами, вследствие высоких температур синтеза и больших скоростей протекания реакций. Поэтому изучение физико-химических свойств композиционного материала  $\text{SiAlON} - \text{Fe}$ , полученного в результате СВ-синтеза, актуально и представляет большой интерес.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно сформулировать постановку задачи диссертационного исследования следующим образом:



- Исследование основных закономерностей горения ферросиликоалюминия в азоте.
- Исследование физико-химических процессов и фазового состава при азотировании ферросиликоалюминия.
- Исследование влияния различных параметров (состава шихты, давления газа, диаметра образца, плотности и дисперсности порошка) на структуру и фазовый состав полученных композиций.
- Разработка оптимальных условий подготовки исходных компонентов и проведения СВ-синтеза с целью получения железосодержащих композиционных материалов на основе сиалона.
- Разработка технологии получения железосодержащего композита на основе сиалона с использованием в качестве исходного материала ферросиликоалюминия.

## 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследований был выбран промышленный ферросплав – ферросиликоалюминий, марки ФС65А15. Ферросплав получен по «бездымному миниметаллургическому способу получения ферросплавов и лигатур» (СТ ТОО 38397431-001-2006). Ферросиликоалюминий может быть получен из сырья с пониженным содержанием глинозема и повышенным содержанием окислов железа и кремния, т. е. из сырья, которое при получении чистого алюминия считается некондиционным [74]. Этот сплав является комплексным раскислителем стали и восстановителем, который используют при силикоалюмотермических процессах получения ферросплавов [75]. Химический состав сплава представлен в Таблице 2.1, а внешний вид исходного ферросплава представлен на Рисунке 2.1. В исследованиях использовался измельченный полидисперсный порошок с размером частиц менее 100 мкм.

Таблица 2.1 – Химический состав ферросиликоалюминия

Исходный сплав	Марка	Содержание основных компонентов, мас. %			Содержание примесей, не более мас. %		
		Si	Fe	Al	O	S	P
Ферросиликоалюминий	ФС65А15	60.1	25.6	13.3	0.9	0.02	0.07

По результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 2.2) исходный ферросплав представляет собой многофазный материал, состоящий из кремния, высокотемпературного лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ). В качестве примесных фаз присутствуют  $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Рисунок 2.1 – Фотография сплава ФС65А15.

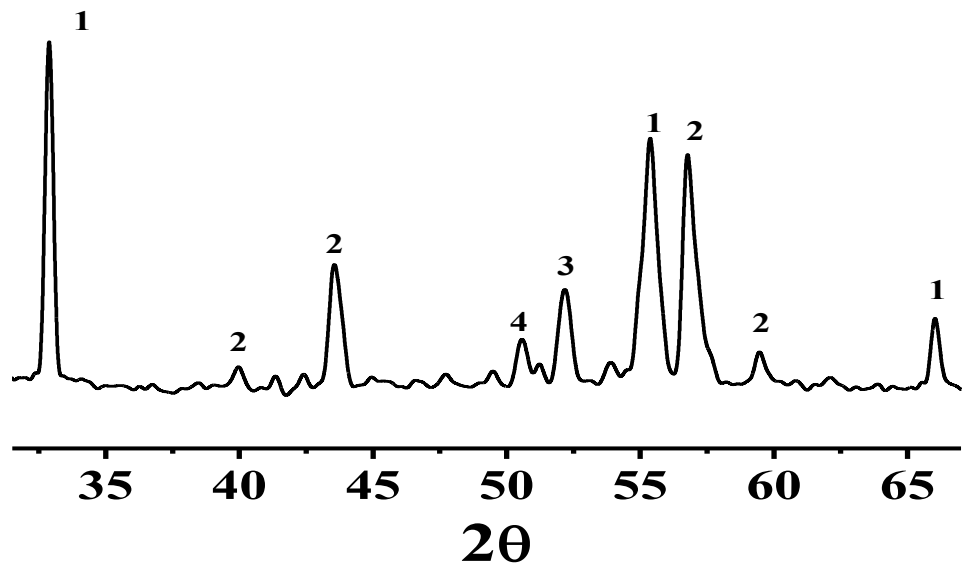


Рисунок 2.2 – Фрагмент рентгенограммы исходного ферросиликоалюминия:

1 – Si, 2 – FeSi<sub>2</sub>, 3 – Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>, 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

На Рисунках 2.3 и 2.4 представлены диаграммы состояния трехкомпонентной системы Al – Fe – Si [76]. Диаграмма состояния тройной системы Al – Fe – Si представляет собой сложную систему, в которой образуются тройное соединение постоянного состава и ряд твердых растворов. Точка А на Рисунках 2.3 и 2.4 соответствует химическому составу ферросиликоалюминия (Таблица 2.1), который использовался в настоящей работе.

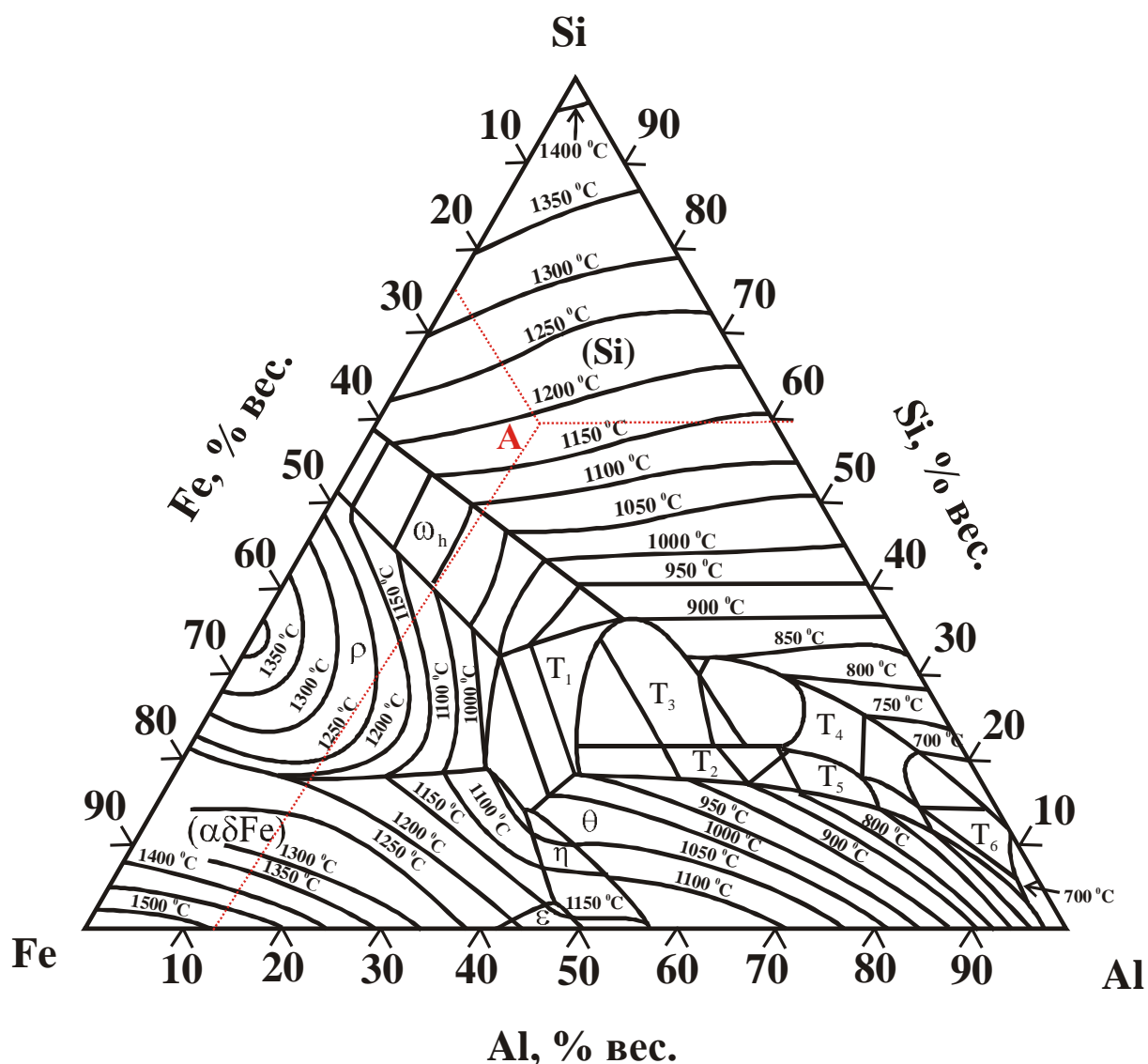


Рисунок 2.3 – Поверхность ликвидуса системы Al-Fe-Si.

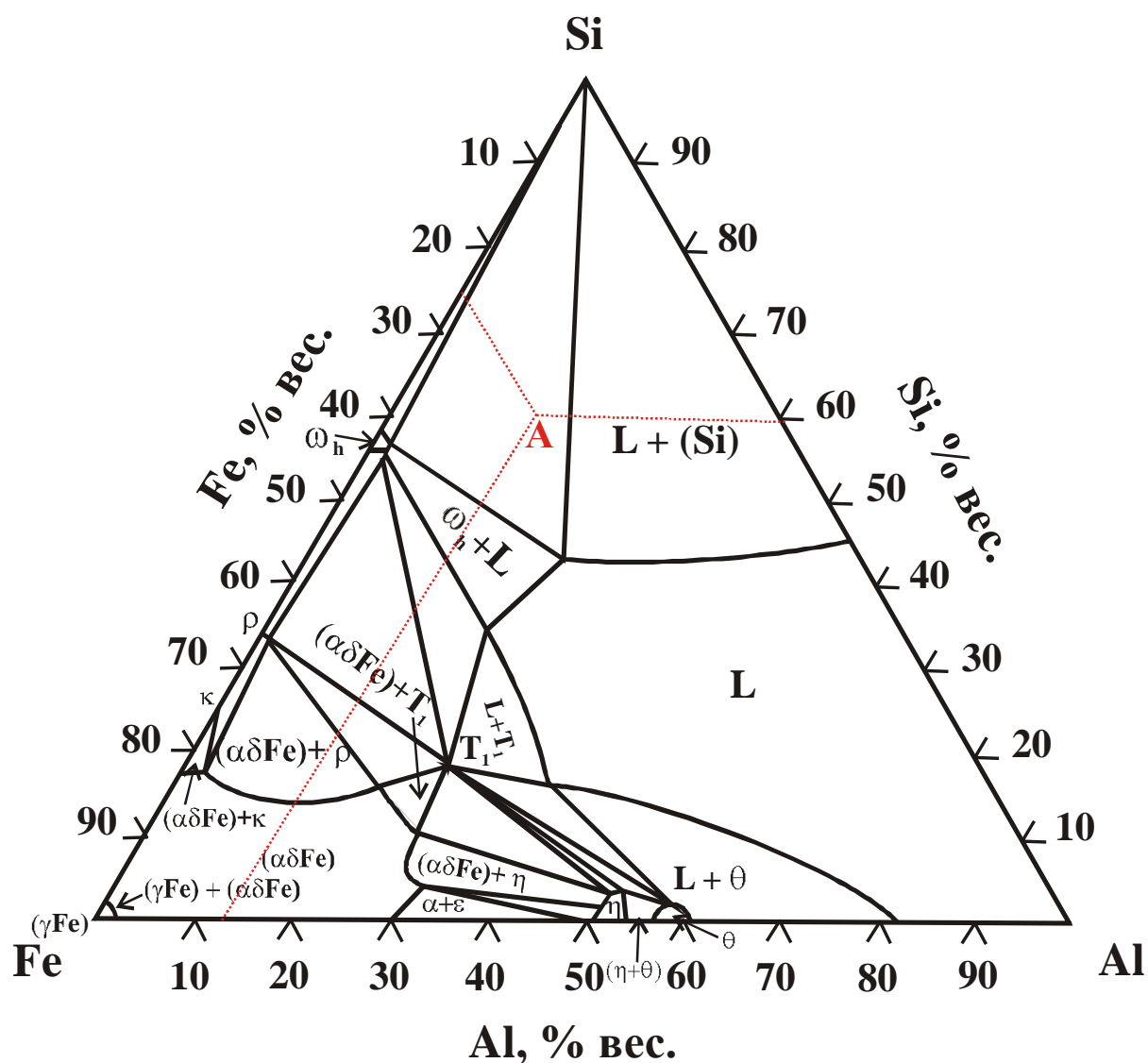


Рисунок 2.4 – Изотермическая часть диаграммы системы Al-Fe-Si при 1000 °С.

В работе использовали газообразный азот по ГОСТ 9293-74 повышенной чистоты (Таблица 2.2).

Предварительно азотированный ферросиликоалюминий (Fe – Si – Al – N) был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза путем азотирования ферросиликоалюминия. По данным рентгенофазового анализа предварительно азотированный ферросиликоалюминий, с размерами частиц менее 100 мкм, представлен следующими фазами:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , Fe.

Таблица 2.2 – Жидкий и газообразный азот [77]

Наименование		Норма для марки газообразного и жидкого азота					
		Особой чистоты		Повышенной чистоты		Технический	
Объемная доля, %		1-ый сорт	2-ой сорт	1-ый сорт	2-ой сорт	1-ый сорт	2-ой сорт
1	Азота, не менее	99,999	99,996	99,99	99,95	99,6	99,0
2	Кислорода, не более	0,0005	0,001	0,001	0,05	0,3	0,1
3	Водяных паров в газообразном азоте, не более	0,0007	0,0007	0,001	0,004	0,009	

В качестве добавок применялся топазовый концентрат месторождения «Копна» Кемеровской области состава (мас.%):  $\text{SiO}_2$  – 40.98,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 34.98,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2.36,  $(\text{H}_2\text{O} + \text{F})$  – 19.1,  $\text{CaO}$  – 1.4,  $\text{MgO}$  – 1.2. Содержание топаза в концентрате составляло 73 мас.%, кварца – 27 мас.%. В исследованиях использовался измельченный полидисперсный порошок топазового концентрата с размером частиц менее 80 мкм.

В исследованиях применялся промышленный оксид алюминия (чистый), произведенный по ТУ 6-09-426-75.

В качестве разбавителя использовались алюмосиликатные микросферы (СЗ), которые образуются при пылеугольном сжигании твердого топлива на Новосибирской ТЭС (Рисунок 2.5). СЗ состоит из сферических гранул с гладкой внешней поверхностью размером 20-500 мкм и насыпной плотностью 380-420 кг/м<sup>3</sup>. Газовая фаза внутри микросфер состоит в основном из азота, кислорода, оксида углерода и водяного пара (Таблица 2.3).

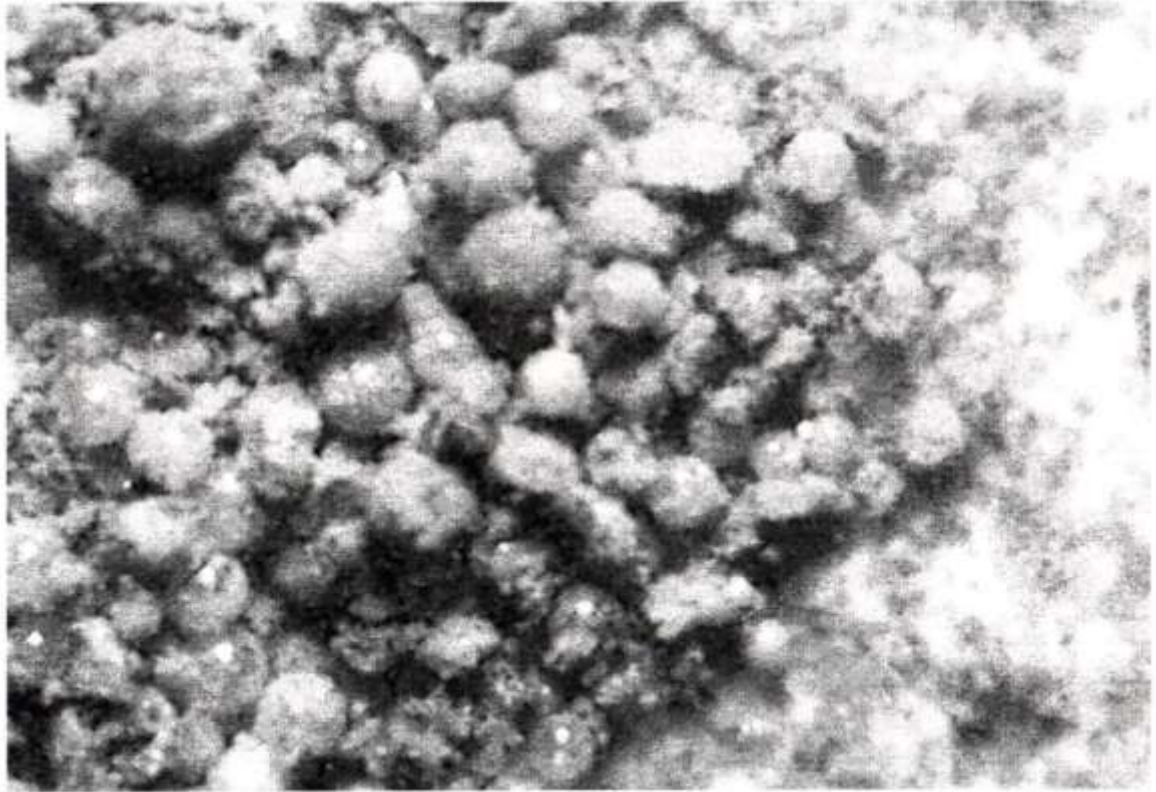


Рисунок 2.5 – Микрофотография смеси ОГЖ-250 со СЗ (1:1),  
увеличение в 1000 раз.

Таблица 2.3 – Состав алюмосиликатных микросфер

Содержание оксидов, массовая доля в %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
60-70	20-30	2-4	1-3	0,5-1	0,5-2	0,1-2

## 2.2 Методика СВС

Перед проведением процесса СВС исходные порошки подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150-200 °С для удаления влаги и летучих примесей. СВ-синтез осуществляли в установках постоянного давления по методике [78]. Установка представляет собой толстостенный сосуд объемом 3 литра, снабженный вентилями для ввода и вывода газа, манометром, поджигающим устройством, а так же смотровыми окнами (Рисунок 2.6). Приготовленную шихту засыпали в газопроницаемые, цилиндрические трубки диаметром от 20 до 60 мм и сжигали в установке постоянного давления от 10 до 60 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Относительная плотность образцов составляла  $\approx 0,4 \text{ г/м}^3$ .

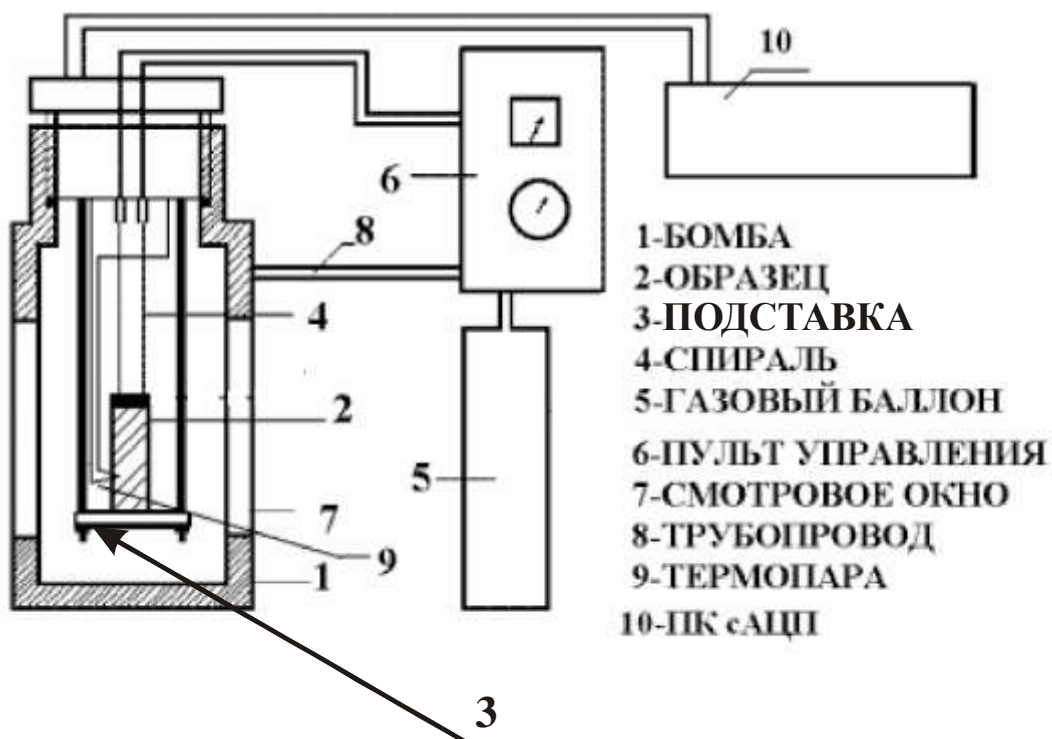


Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки.



При воспламенении поджигающей смеси возникала химическая реакция с большим выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца, в результате чего возникала волна горения. После прохождения волны горения образец выдерживался в установке до полного остывания в течении 30 минут для полного доазотирования, затем извлекался для дальнейших исследований.

Измерение максимальных температур горения осуществляли с помощью термопарного метода [79, 80]. Термопары изготавливали из проволок сплава вольфрама с 5 % рения и сплава вольфрама с 20 % рения толщиной 100 мкм. Спай термопары, сваренный контактным способом встык, прокатывался на ручных вальцах до толщины спаия 100 мкм. Отрезок термопары, который вводили внутрь образца, защищали путем покрытия из нитрида бора, оставляя открытым только спай термопары. Полученные сигналы от образца через термопару поступали на аналогово-цифровой преобразователь ЛА-20 USB и затем обрабатывались на персональном компьютере с помощью графических редакторов.

Определение скорости распространения фронта горения осуществлялось с помощью секундомера. Средняя скорость горения рассчитывалась по формуле:

$$V = h / t_{\text{гор}},$$

где  $h$  – высота образца (мм);  $t_{\text{гор}}$  – время прохождения волны горения (сек).

### 2.3 Методики рентгенофазового и химического анализов

Фазовый состав продуктов горения исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) [81], который осуществлялся на дифрактометрах ДРОН – 2 с использованием  $Co$ -излучения и XRD – 6000 с использованием  $Cu$  – излучения. Скорость съемки составляла 2 – 4 град /мин, напряжение анод – катод 30 – 40 кВ, анодный ток 15 – 25 мА. Дифракционная картина регистрировалась самопишущим потенциометром КСП – 4. В определении фазового состава использовались базы данных PCPDFWIN и JCPDS, используя программы полнопрофильного анализа POWDER CELL, а так же IDENT – 4.

Содержание азота, усвоенное в процессе горения, определяли по привесу. Привес определяли путем взвешивания образцов до и после горения с точностью до  $\pm 0,005$  г.

Определение общего содержания азота и кислорода проводили на приборе LECO – ONH836. Метод основан на плавлении пробы в высокочистом графитовом тигле при температуре выше  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере гелия. Кислород в пробе реагирует с углеродом из тигля в форму окиси углерода, азот выделяется в форме молекулярного азота. Кислород определяется в фазах CO и CO<sub>2</sub> с помощью инфракрасной ячейки. Азот определяется с помощью ячейки теплопроводности.

Содержание железа в образцах определяли двумя методами: химическим восстановлением алюминием до железа (II) с последующим титрованием бихроматом и фотоколориметрическим анализом с сульфосалициловой кислотой.

Содержание кремния определяли фотоколориметрическим анализом, основанным на способности кремниевой кислоты в кислой среде образовывать с ионами молибдата окрашенные в желтый цвет гетерополикислоты, которые под действием восстановителя приобретают синюю окраску.

Для фотоколориметрического анализа применялся метод дифференциальной спектрофотометрии, при котором оптическую плотность растворов кремне-молибденовой сини измеряли относительно стандартного раствора с определенной концентрацией, близкой к концентрации исследуемого раствора. Измерение проводили на спектрофотометре СФ - 26 при длине волны 815 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм через 15 минут после его образования.

Содержание алюминия определяли с помощью метода комплексонометрического титрования, основанного на образовании комплексного соединения алюминия с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) с последующим разрушением этого соединения фтористым натрием. Эквивалентное количество выделившегося трилона титруют раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора – ксиленового оранжевого.

## 2.4 Электронно-микроскопический анализ

Исследование микроструктур исходных веществ и продуктов СВС проводили с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Для проведения металлографических исследований образцы заливались эпоксидной смолой, затем образцы шлифовали и полировали. При подготовке образцов на растровую электронную микроскопию учитывалось, что образцы должны быть электропроводящими. Поэтому с помощью напыления на образцы наносилась тонкая пленка электропроводника (серебра).

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) основан на зондировании поверхности изучаемого образца [82]. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов – так называемым электронным зондом. Растровая электронная микроскопия обладает достаточной глубиной резкости, позволяет исследовать структуру всей поверхности объектов при малых увеличениях и детально изучать интересующий участок при больших увеличениях.

Морфологию частиц исходных компонентов и продуктов горения 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.

Сведения о кристаллической структуре изучаемых материалов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронно-дифракционного анализа [83], который осуществлялся на приборе ЭМ - 125. Распределение концентраций элементов по образцу изучали методом локального рентгеноспектрального анализа на рентгеновском микроанализаторе «САМЕВАХ MICROBEAM».

## 2.5 Методика проведения механической активации

Механическая активация (МА) представляет собой способ интенсификации физико-химических процессов, в основе которого лежит изменение реакционной

способности твердых веществ под действием механических сил. Механическую активацию и измельчение порошка с размером частиц менее 100 мкм, проводили в планетарной мельнице АГО-3 (Рисунок 2.7) в атмосфере аргона. Объем стального барабана составлял  $2000 \text{ см}^3$ , центробежная сила относительно силы тяжести 60G, диаметр стальных закаленных шаров 0,5 см. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 10:1.

Время механической активации набирали двумя вариантами. В первом случае время механической активации набирали по 5 минут, т.е. через каждые 5 минут мельницу останавливали и охлаждали барабаны. Во втором случае время механической активации набирали по 1 минуте, т.е. после каждой минуты мельницу останавливали и охлаждали барабаны.



Рисунок 2.7 – Мельница планетарная с водяным охлаждением АГО-3.

## 2.6 Методика измерения удельной поверхности

Перед измерением удельной поверхности образцов проводилась их термотренировка в станции предварительной подготовки образцов SorbiPrep с целью дегазации исследуемого образца. Образцы подвергались термическому нагреву в потоке инертного газа при 200 °С в течение 60 мин.

Удельную поверхность образцов определяли на приборе СОРБИ-М путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. Измерение удельной поверхности проводилось по 4-х точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовался газообразный азот ГОСТ 9293-74, в качестве газа-носителя использовался газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02.

## 2.7 Методика измерения распределения частиц по размерам

Измерение распределения частиц по размерам осуществлялось с помощью лазерного прибора для измерения размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus. В измерительном блоке один полупроводниковый лазер с излучением зеленого цвета используется для измерения частиц малого размера, а инфракрасный полупроводниковый лазер – для измерения более крупных частиц. Образец помещается на путь лазерного луча и, вследствие частичного отклонения лазерного излучения позади пробы, возникает характерное, кольцеобразное распределение интенсивности, которое и измеряется детектором.

## 2.8 Метод термографии

Термический анализ проводился на приборе STA 449 F3 Jupiter, представляющий собой совмещенный ДСК – ДТА – ТГ – ДТГ анализатор, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Скорость нагрева образца составляла 30 °/мин.

Исследование процесса азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях осуществляли в трубчатой печи сопротивления в токе азота в диапазоне температур 800 – 1250 °С. Порошок ферросиликоалюминия насыпали в корундовые лодочки, помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали в течении 1 часа. Для проведения экспериментов использовали сплав дисперсностью менее 100 мкм. После азотирования определяли изменение веса порошков.

## 2.9 Методика изучения каталитической активности образцов в условиях УФО или озонирования

Навеску образца (железосодержащего композита) массой 200 мг помещали в стакан (для УФО в кварцевый) и заливали 10 мл раствора формальдегида с концентрацией  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Для изучения влияния добавки щавелевой кислоты, добавлялся рассчитанный объем кислоты с концентрацией  $5.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л до соблюдения нужной пропорции. Время так же варьировалось в зависимости от условий эксперимента. По истечении времени отбирали аликвотную часть раствора (5 мл) и определяли остаточную концентрацию формальдегида спектрофотометрическим методом по методике с хромотроповой кислотой. Степень деградации HCOH вычисляли по формуле:

$$R = ((C^0_{\text{НСОН}} - C_{\text{экс}}) / C^0_{\text{НСОН}}) \cdot 100\%$$

## 2.10 Методика изучения каталитической активности образцов в условиях УФО в зависимости добавки щавелевой кислоты

Навеску образца массой 200 мг помещали в стакан (для УФО в кварцевый) и заливали 10 мл формальдегида с концентрацией  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Затем добавляли раствор щавелевой кислоты с концентрацией так, чтобы соотношение формальдегид/кислота было: 1/0.1; 1/0.5; 1/1; 1/2; 1/5; 1/10. Для образцов сорбцию проводили в условиях УФО при перемешивании на магнитной мешалке в течение

40 минут. По истечении времени отбирали аликвотную часть раствора (5 мл) и определяли остаточную концентрацию формальдегида спектрофотометрическим методом. Степень убыли вычисляли по формуле:

$$R = ((C^0_{\text{НСОН}} - C_{\text{экс}}) / C^0_{\text{НСОН}}) \cdot 100\%$$

## 2.11 Методика спектрофотометрического определения концентрации общего железа с тиоцианатом аммония

Метод основан на взаимодействии в сильнокислой среде окисленного железа и тиоцианата аммония с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения роданового железа. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Чувствительность метода 0.05 мг/л Fe.

В мерную колбу вместимостью 25 мл отбирают 5 мл тщательно перемешанной исследуемой воды, содержащей по качественной пробе не более 1.0 мг/дм<sup>3</sup> железа. Затем добавляют 1 мл соляной кислоты (плотностью 1.12 г/см<sup>3</sup>), несколько кристаллов персульфата аммония, перемешивают и добавляют 0.5 мл роданида калия. После перемешивания сразу же измеряют оптическую плотность, применяя сине-зеленый светофильтр ( $\lambda = 490\text{—}500$  нм) в кюветах с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл вносят 0; 0.25; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; мл рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов (в 1 мл 0,01 мг железа). Получают серию растворов с массовой концентрацией железа: 0.0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; мг/л. К стандартным растворам и раствору сравнения прибавляют 1 мл соляной кислоты (плотностью 1.12 г/см<sup>3</sup>), несколько кристаллов персульфата аммония и перемешивают. Затем в раствор сравнения и стандартный раствор с массовой концентрацией железа 0.1 мг/дм<sup>3</sup> прибавляют по 0.5 мл раствора роданида калия, содержимое перемешивают, доводят до метки и сразу же измеряют оптическую плотность в

тех же условиях, что и исследуемой воды. Затем добавляют роданид калия в следующий стандартный раствор и опять определяют оптическую плотность. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа в мг/л, а по оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

## 2.12 Термодинамический анализ реакций взаимодействия ферросиликоалюминия с азотом

Ключевую роль в протекании процессов горения и формирования целевых продуктов играет температура СВ-синтеза. Расчет температур горения и равновесных концентраций конденсированных и газообразных продуктов реакции позволяет сформулировать оптимальные в термодинамическом отношении условия осуществления процесса и предсказать температуру синтеза, агрегатное состояние и фазовый состав конечных продуктов. Поэтому начальным этапом разработки любого химико-технологического процесса является термодинамический анализ.

Термодинамические расчёты проведены для 12 модельных составов с использованием программы TERRA, разработанной профессором МГТУ им. Н.Э.Баумана Б.Г.Трусовым [84] для давлений азота 0.5, 1, 2, 4, 6 МПа. Содержание Si по отношению к сумме твердых веществ варьировали на уровнях 60, 50, 40 мас.%, Al – на уровнях 10, 15, 20, 25 мас.%, Fe – остальное. Азот вводили в количестве, необходимом для полного превращения Si и Al в нитриды. С учетом массы введённого N<sub>2</sub> процентное содержание твердых веществ несколько снижалось (Таблица 2.4).

Расчётная степень азотирования кремния ( $\eta$ ) определялась по результатам термодинамического расчёта как отношение массы азотированного кремния к массе кремния в исходной смеси:

$$\eta = [m(\text{Si}_{\text{исх}}) - m(\text{Si}_{\text{кон}})]/m(\text{Si}_{\text{исх}}), \text{ где}$$

$m(\text{Si}_{\text{исх}})$  – масса кремния в исходной смеси,

$m(\text{Si}_{\text{кон}})$  – масса свободного кремния в равновесном составе конечных продуктов.



Таблица 2.4 – Содержание исходных веществ в модельных составах, мас. %

Состав №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m(Al)	6,892	10,156	13,308	16,352	7,223	10,635	13,924	17,096	7,588	11,161	14,600	17,911
m(Si)	41,352	40,625	39,924	39,246	36,115	35,451	34,810	34,192	30,350	29,764	29,200	28,657
m(Fe)	20,676	16,927	13,308	9,811	28,892	24,816	20,886	17,096	37,938	33,484	29,200	25,075
m(N <sub>2</sub> )	31,078	32,289	33,459	34,589	27,767	29,097	30,378	31,614	24,122	25,588	26,998	28,356
m(Ar)	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001

На Рисунке 2.8 представлены результаты расчётов адиабатической температуры горения ( $T_{ад}$ ) в зависимости от состава исходных смесей и давления в системе. По оси абсцисс отложены значения содержания исходного Al в смесях, соответствующее нормировке всех веществ смеси на 1 кг, что однозначно указывает на каждый из модельных составов, представленных в Таблице 2.4.

Из рисунка видно, что  $T_{ад}$  превышает 2100 К для всего рассмотренного диапазона давлений и составов, и, следовательно, сплавы системы Si – Al - Fe могут быть проазотированы в режиме горения. Видно также, что  $T_{ад}$  не зависит от содержания Al и Si при изменении состава смесей твёрдых веществ в пределах 10-25 мас.% для Al и 60-40 мас.% для Si, и определяется только давлением азота в системе. Фазовый состав конечных продуктов изменяется монотонно при росте давления, увеличении доли Al или убывании доли Si в исходной смеси, что позволяет иллюстрировать тенденции его изменения, ограничившись крайними значениями рассмотренного диапазона параметров (Рисунок 2.8).

На Рисунке 2.9 представлены результаты расчетов равновесного состава продуктов при  $T_{ад}$ . Видно, что давление не влияет на содержание AlN и Fe в составе продуктов. Их массовая доля зависит только от состава исходной смеси. Это происходит потому, что AlN является устойчивым нитридом, диссоциация которого при  $T_{ад}$  практически не происходит. Железо, в свою очередь, не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами с образованием твёрдых или газообразных продуктов. Его можно условно рассматривать как инертную добавку, образующую при  $T_{ад}$  лишь раствор-расплав со свободным кремнием.

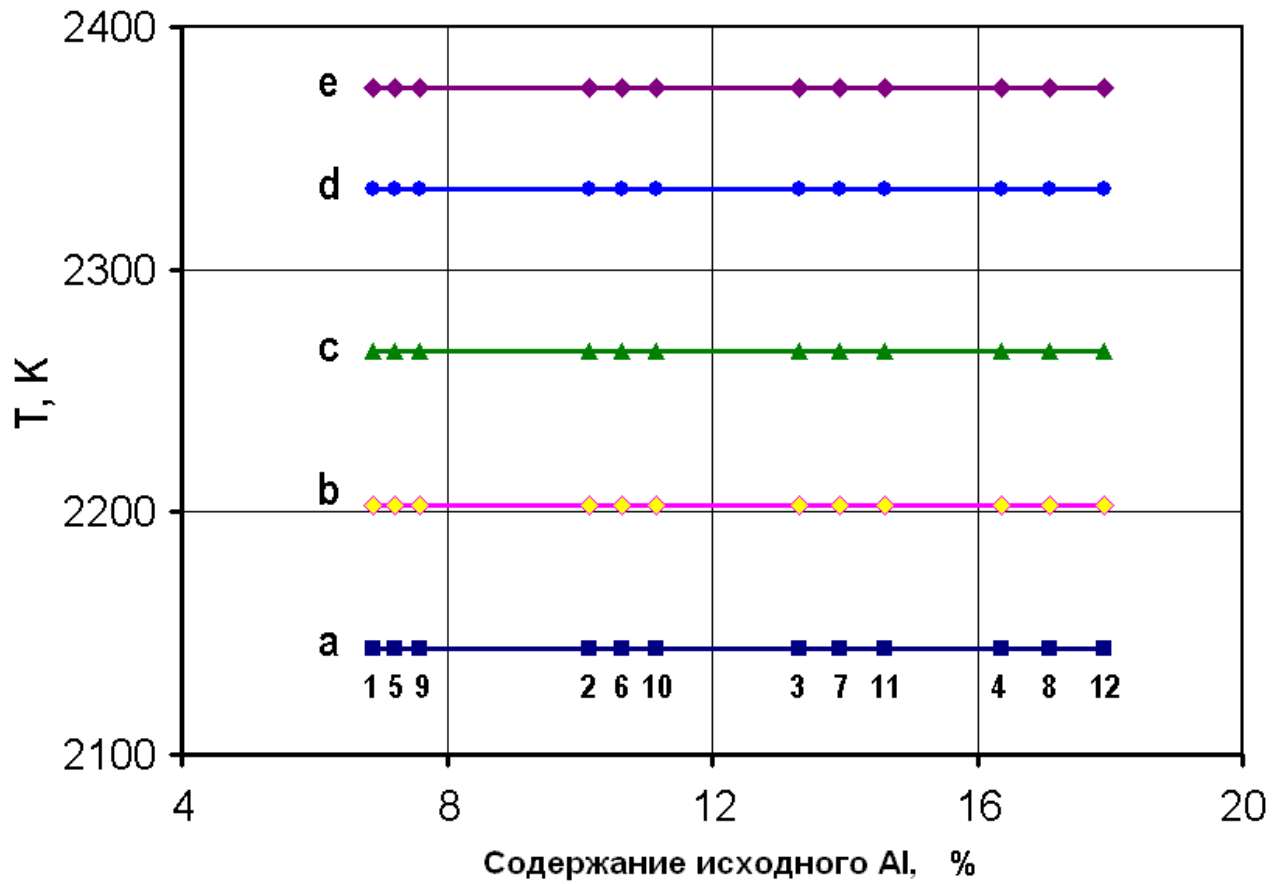


Рисунок 2.8 – Зависимость  $T_{ад}$  от содержания Al и Si и давления в системе Si-Al-Fe-N<sub>2</sub> (цифры у расчетных точек соответствуют номерам составов из Таблицы 2.4);  
 $P = 0.5$  (a), 1 (b), 2 (c), 4 (d), 6 (e) МПа.

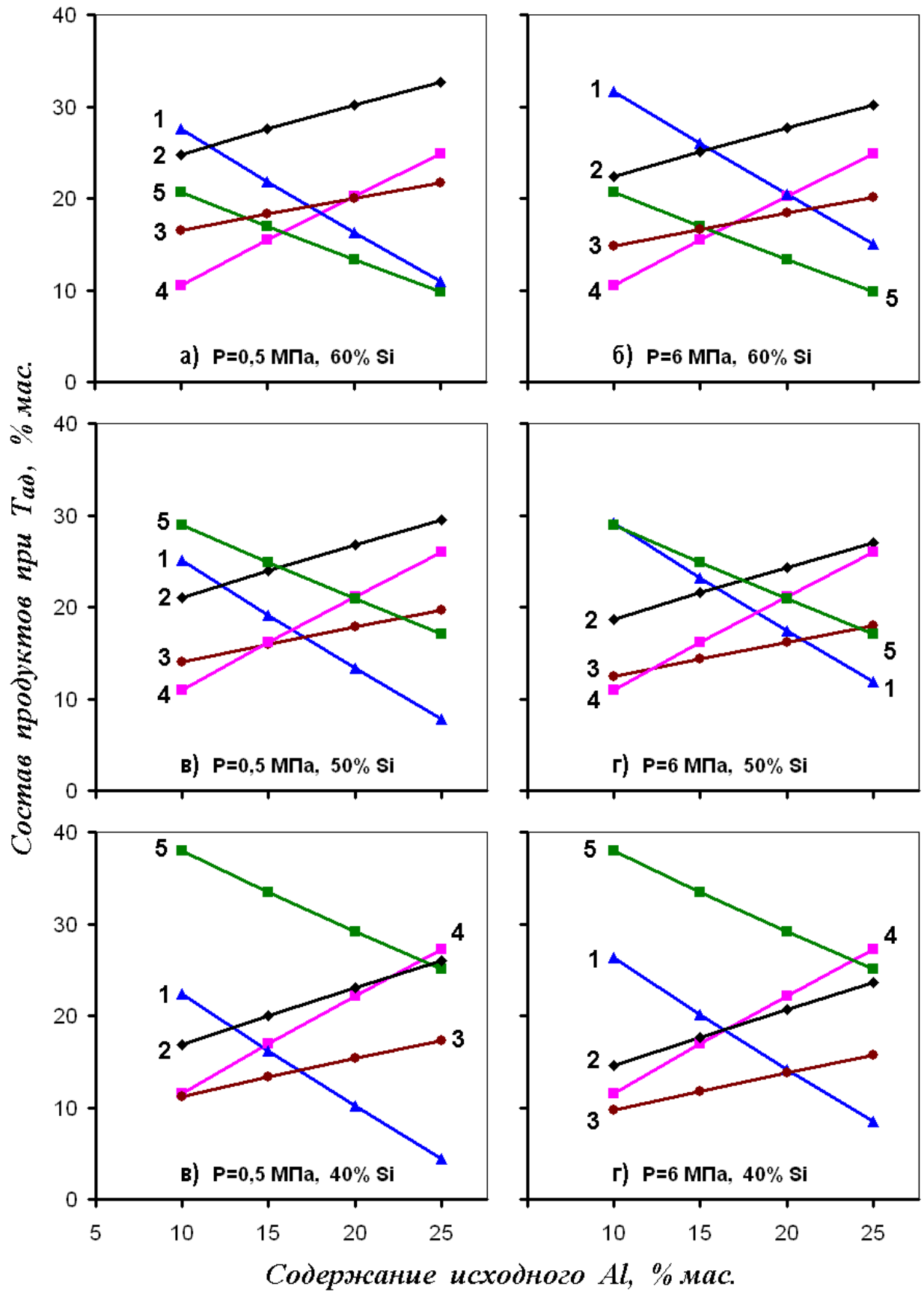


Рисунок 2.9 – Равновесный состав продуктов при  $T_{ад}$ :

1 –  $Si_3N_4$ ; 2 – Si; 3 –  $N_2$ ; 4 – AlN; 5 – Fe.

С другой стороны рост давления приводит к увеличению содержания  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и снижению количества Si и  $\text{N}_2$ , что является следствием подавления диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при росте давления. С увеличением степени диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  глубина азотирования кремния уменьшается (Рисунок 2.10). Сопоставление данных по степени азотирования кремния с адиабатическими температурами (Рисунок 2.7) показывает, что именно диссоциация  $\text{Si}_3\text{N}_4$  контролирует  $T_{\text{ад}}$ .

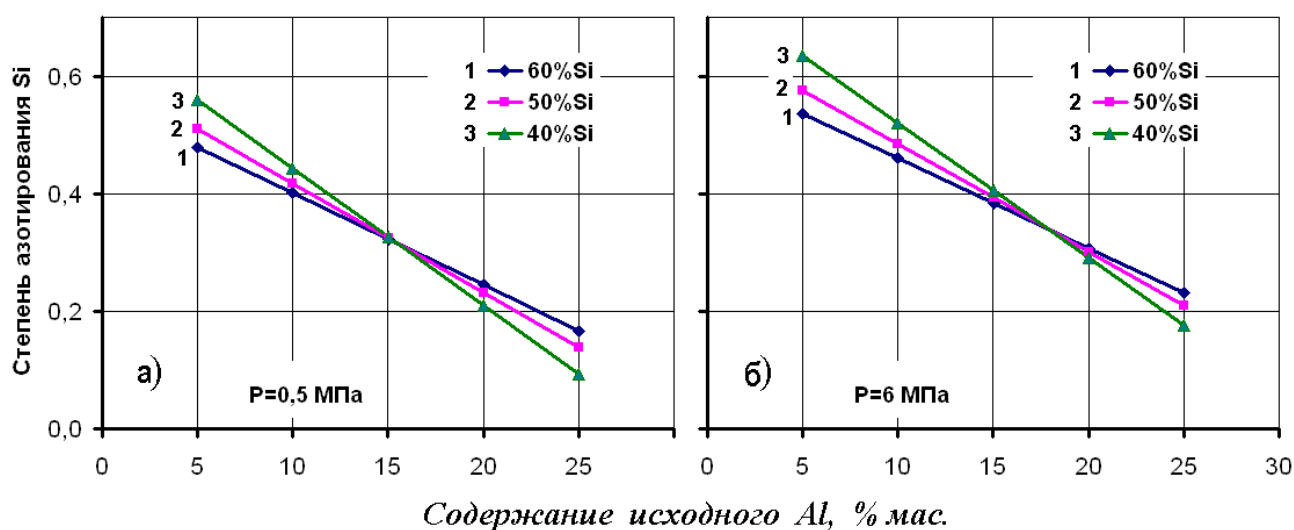


Рисунок 2.10 – Степень азотирования Si при  $T = T_{\text{ад}}$  в зависимости от содержания Al и Si для различных давлений азота: а) 0,5 МПа, б) 6 МПа.

Введение Al увеличивает термичность процесса за счёт тепла, выделяющегося при образовании AlN. Но при этом температура, контролируемая диссоциацией  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , остаётся неизменной. Происходит авторегулирование температуры: чем больше вводится элемента, образующего устойчивый к диссоциации нитрид, тем меньше синтезируется нитрида кремния за счёт его высокотемпературной диссоциации, и наоборот. Следовательно, введение добавки, повышающей экзотермичность процесса, приводит к снижению выхода нитрида кремния в процессе синтеза, что необходимо учитывать при разработке процессов азотирования многокомпонентных систем, содержащих кремний.

На Рисунке 2.11 приведена структурно-методологическая схема экспериментальных исследований.

**Цель исследования:** Разработка научных основ технологии получения железосодержащих композиций с сиалоновой матрицей из промышленного ферросплава с использованием метода СВС

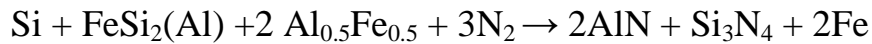


Рисунок 2.11 – Структурно-методологическая схема экспериментальных исследований.

### 3 СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА

#### 3.1 Основные закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте

Ферросиликоалюминий (ФСА) представляет собой многофазный материал, состоящий из кремния, высокотемпературного лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ) и примесных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ . Общую реакцию азотирования ферросиликоалюминия в случае реализации максимальной степени азотирования (т.е. получения продукта синтеза, состоящего из нитрида кремния, нитрида алюминия и железа) можно представить следующим образом:



Азотирование ферросплава происходит с большим тепловыделением, которое обусловлено экзотермическим взаимодействием алюминия с азотом (320 кДж/моль) и кремния с азотом (750 кДж/моль). Железо, находящееся в сплаве, в условиях СВС не образует нитридов, поскольку нитриды железа являются термически неустойчивыми и разлагаются при 500 °С ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) и 680 °С ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Так как железо не образует нитридов, то степень азотирования можно представить как отношение количества азота, поглощенного образцом в процессе СВС, к количеству азота, необходимому для полного превращения нитридообразующих элементов (Si и Al) в нитрид. Максимальная глубина превращения, равная единице, будет получаться при образовании материала, состоящего только из нитрида кремния, нитрида алюминия и  $\alpha$  – железа:

$$m = (n_{\text{Si}_3\text{N}_4} + n_{\text{AlN}})_{\text{практ.}} / (n_{\text{Si}_3\text{N}_4} + n_{\text{AlN}})_{\text{теор.}}$$

Горение ФСА в азоте осуществляется в нестационарном режиме [85]. Распространение волны горения представлено на Рисунке 3.1 и протекает следующим образом: после инициирования реакции наблюдается яркая вспышка, возникает широкий фронт горения, а через некоторое время образуется трещина, которая может быть обусловлена усадкой сплава в результате его плавления. Очаг

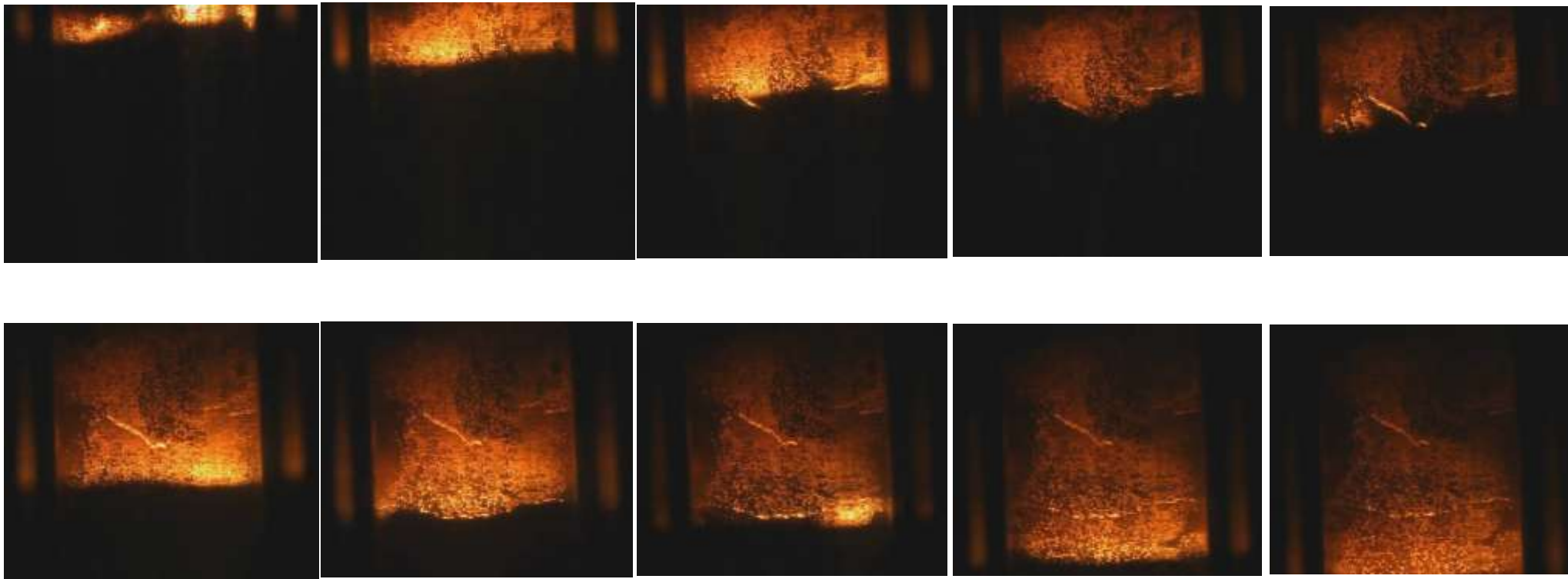


Рисунок 3.1 – Фотографии процесса горения ферросиликоалюминия в азоте с интервалом 5 сек.

реакции, продвигаясь вдоль трещины, выходит на боковую поверхность образца, образуя на поверхности два движущихся навстречу друг другу в поперечном направлении очага, которые в итоге сливаются. Далее формируется широкая зона, которая с примерно постоянной скоростью перемещается по образцу до его нижнего торца. Количество образующихся трещин зависит от высоты образца.

На Рисунке 3.2 представлен внешний вид продукта горения ФСА в азоте. Как видно из рисунка на образце высотой 10 см образуются две-три трещины. Трещины являются каналами ускоренной фильтрации азота к зоне реакции, поэтому скорость распространения фронта горения вдоль трещины выше средней скорости горения в объеме. Кроме того, вдоль трещины пары кремния и алюминия могут устремляться к наружным слоям образца и там, взаимодействуя с азотом, конденсироваться в виде нитридов. При этом по периметру образца образуется тонкая пленка светлого цвета (Рисунок 3.2, б).



а



б

Рисунок 3.2 – Фотографии продукта горения ферросиликоалюминия в азоте (а) и поперечного разреза этого образца (б),

$$P_{N_2} = 4 \text{ МПа}, d = 40 \text{ мм.}$$



С увеличением плотности шихты количество поглощаемого азота в образцах уменьшается (Рисунок 3.3), поскольку при увеличении плотности образца возникает затруднение фильтрации азота к зоне реакции. Поэтому в дальнейших экспериментах использовались образцы насыпной плотности.

В условиях фильтрационного горения одним из важных факторов, влияющих на протекание процесса, является давление азота. Величина начального давления существенно влияет на характеристики фильтрационного горения, и, соответственно, на степень азотирования продуктов синтеза. Однако эксперименты показали, что с ростом начального давления азота от 2.5 до 5.5 МПа (Рисунок 3.4) содержание азота в продуктах горения увеличивается незначительно. Независимость степени азотирования от давления реагирующего газа обусловлена, вероятно, поверхностным режимом горения. За данный вывод говорит и тот факт, что макроструктура сгоревшего образца в поперечном сечении неоднородна: наружная часть образца более светлого цвета по сравнению с внутренней частью. Результаты исследования методом РФА показали, что интенсивность рефлексов нитрида кремния во внутренней темной части несколько ниже, чем в наружной светлой части. Сегрегации нитридов кремния и алюминия образуются из газовой фазы и располагаются в виде тонкой пленки вдоль трещин образца (Рисунок 3.2, б).

Поверхностный режим горения в общем случае реализуется, когда скорость фильтрации мала и газ не успевает проникать внутрь образца. Как правило, при горении элементных порошков или сплавов поверхностный режим горения наблюдается при невысоких давлениях азота (менее 10 МПа). Нестационарный режим горения ФСА, вероятно, связан с низкой температурой плавления сплава.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии плавление сплава начинается при температуре 871 °С, что на 330 °С ниже, чем температура плавления ферросилиция. Образование расплава в процессе горения может играть двойную роль. С одной стороны, появление жидкой фазы значительно интенсифицирует процесс за счет перевода режима реакционной диффузии в режим жидкофазной реакции. С другой, появление значительных количеств

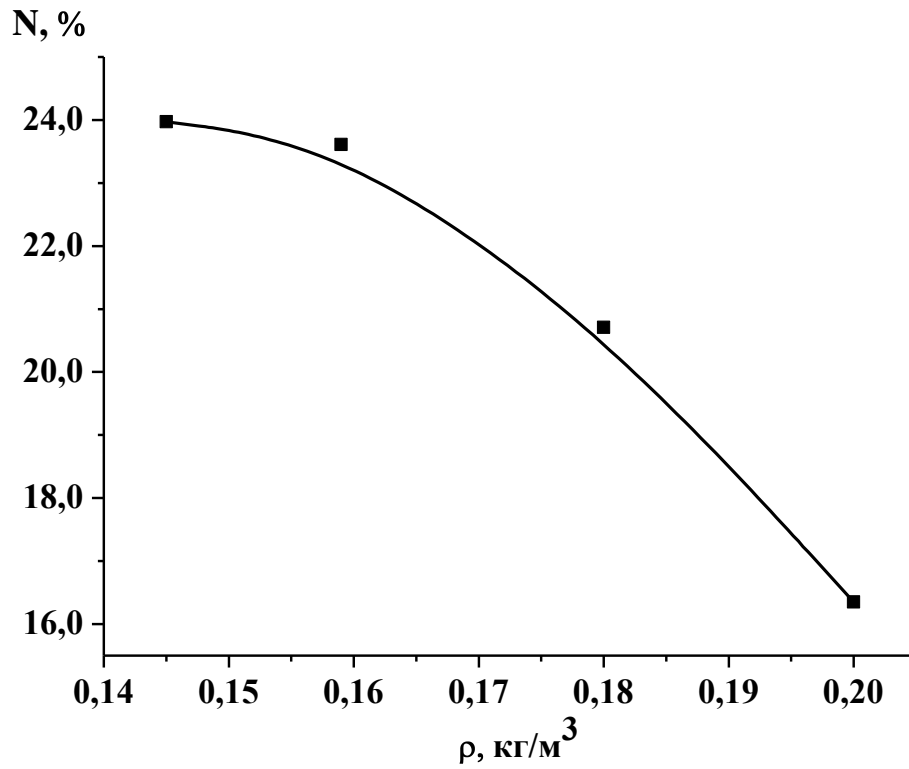


Рисунок 3.3 – Влияние плотности шихты на поглощение азота продуктом горения.

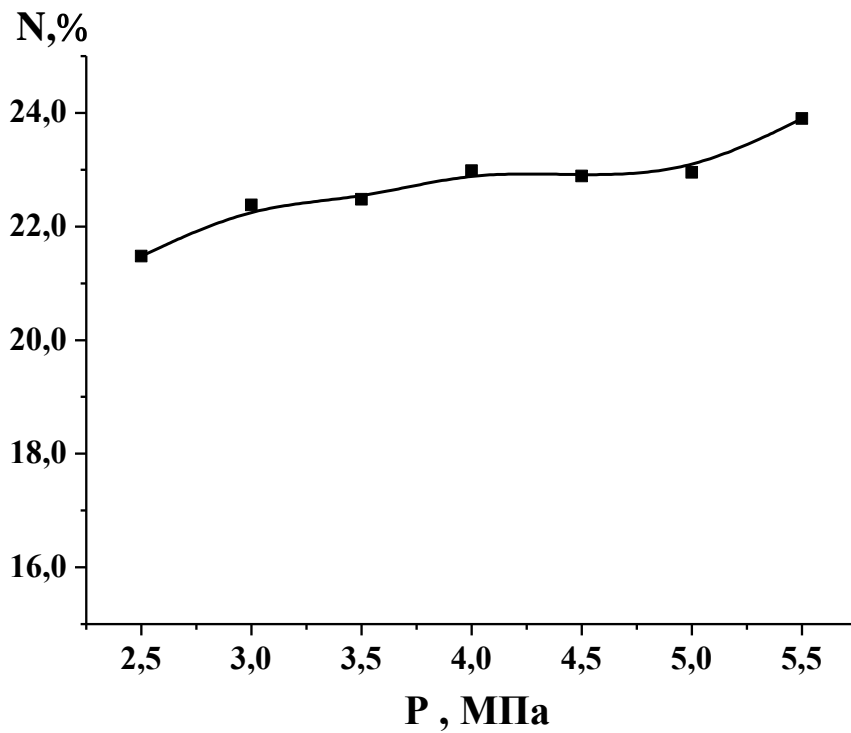


Рисунок 3.4 – Зависимость поглощения азота продуктом горения от давления азота.

расплава может приводить к появлению единого «зеркала» реагентов, что снижает газопроницаемость образца, и, как следствие, горение осуществляется в нестационарном режиме с низкой степенью превращения реагентов.

С ростом давления содержание азота в продуктах горения незначительно возрастает (Рисунок 3.4), поскольку увеличивается концентрация азота в зоне реакции. При давлении 2 МПа и ниже горение сплава организовать не удастся.

Горение ферросиликоалюминия реализуется в случае, если диаметр образца больше 30 мм. С увеличением диаметра образца содержание азота в продуктах горения практически не изменяется (Рисунок 3.5). При этом процесс горения замедляется, что не типично для процессов фильтрационного горения ферросилиция и кремния. Как правило, скорость горения с увеличением диаметра образца растет, так как уменьшаются теплотери излучением, которые зависят от соотношения площади поверхности образца и его объема. С увеличением диаметра образца это соотношение уменьшается.

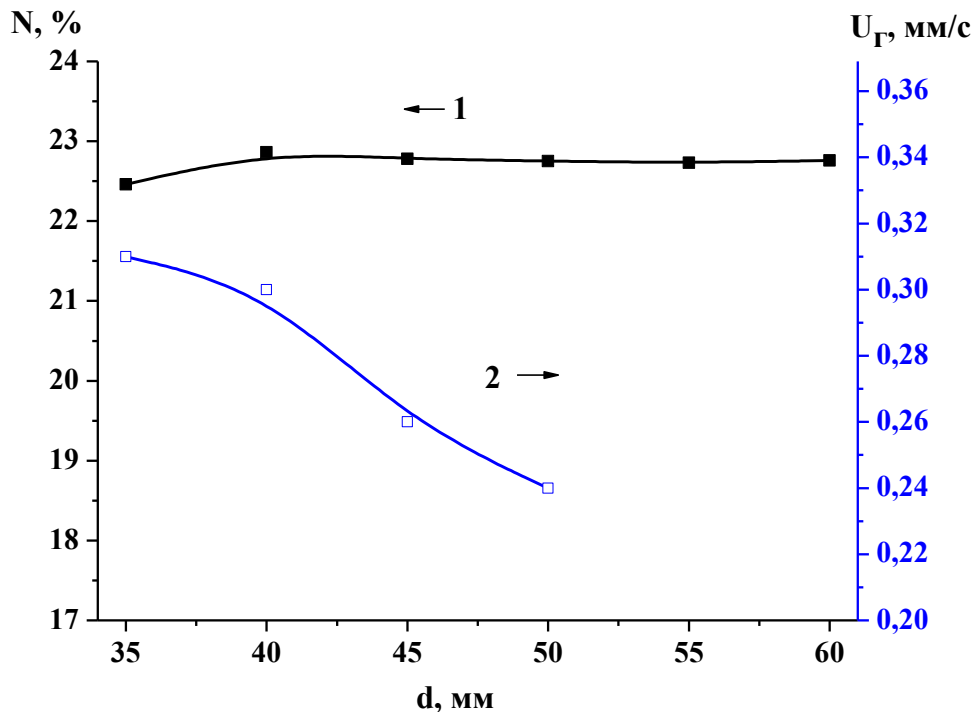


Рисунок 3.5 – Зависимость содержания азота в продуктах (1) и скорости горения (2) от диаметра образца ферросиликоалюминия ( $P_{N_2} = 4$  МПа).

Установленное в данной работе замедление процесса с ростом диаметра образца для ФСА может быть связано с поверхностным режимом горения, при котором горение начинается с поверхности образца. При этом выделяющееся тепло расходуется не только на излучение в объем реактора, но и на прогрев внутреннего объема образца, масса которого растет с увеличением диаметра.

Исследование температурных характеристик процесса горения ФСА показало, что независимо от диаметра образца максимальная температура процесса составляет  $2110 - 2140 \text{ }^\circ\text{C} \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.6). Сравнение результатов экспериментальных измерений температуры процесса ( $2120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и данных термодинамического расчета (Рисунок 2.8,  $2333 \text{ K} = 2060 \text{ }^\circ\text{C}$ ) показало, что реальная температура горения выше расчетной на  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это, вероятно, связано со стабилизирующим воздействием AlN на  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При синтезе в реакционной зоне будет происходить частичное растворение AlN в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с образованием твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Связи Al-N прочнее связей Si-N, что следует из сравнения температур диссоциации этих соединений, и можно полагать, что температура диссоциации у твердого раствора AlN в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  будет выше, чем у чистого  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Исследование фазового состава продуктов горения (Глава 3.2) подтверждает вышесказанное, поскольку нитрид алюминия не обнаруживается в виде самостоятельной фазы. Кроме того, в присутствии оксида алюминия (примесная фаза в исходном сплаве) происходит одновременная замена Si на Al и N на O, о чем свидетельствует появление на рентгенограмме рефлекса  $\beta$ -сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Растворение нитрида алюминия и оксида алюминия – более устойчивых соединений, стабилизирует нитрид кремния и повышает температуру его диссоциации, а, следовательно, и максимальную температуру процесса горения.

На Рисунке 3.7 представлена зависимость скорости горения и количества поглощенного в результате реакции азота от дисперсности исходного порошка. Видно, что с уменьшением размера частиц сплава количество поглощенного азота

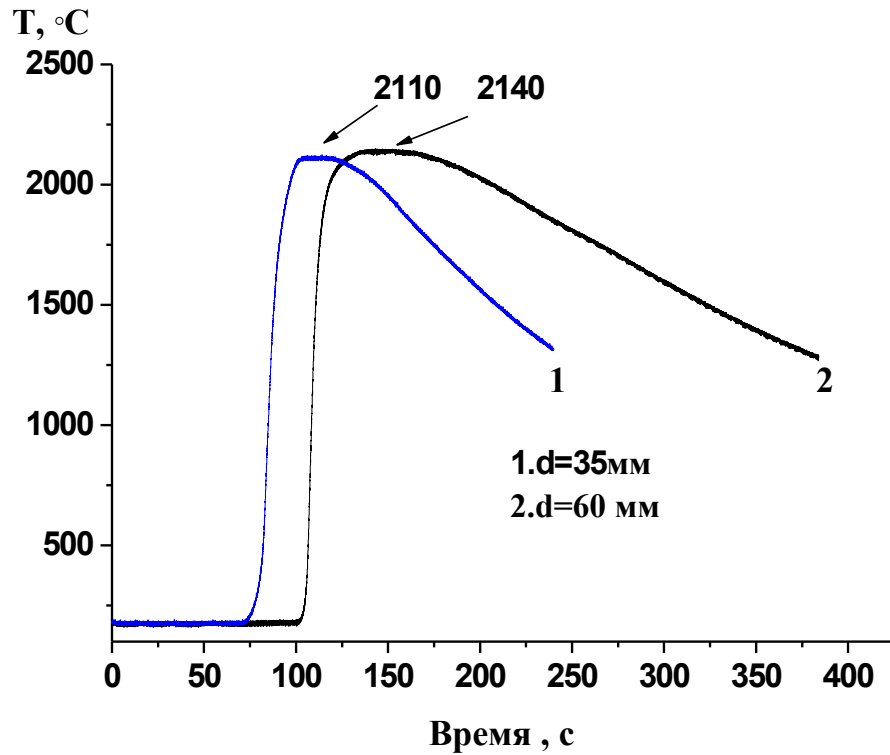


Рисунок 3.6 – Фрагменты термограмм процессов горения ферросиликоалюминия в азоте ( $P_{N_2} = 4$  МПа).

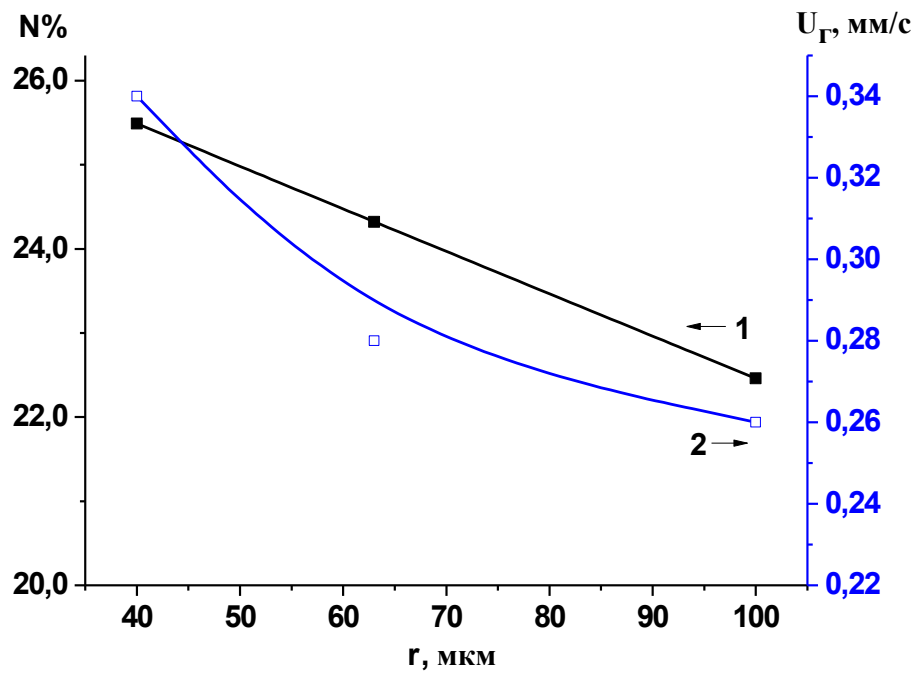


Рисунок 3.7 – Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от дисперсности ферросиликоалюминия.

и скорость горения увеличивается, поскольку скорость химической реакции в общем случае является функцией концентрации реагирующих веществ. С уменьшением размера частиц исходного сплава увеличивается площадь реагирующей поверхности. Установлено, что ФСА, с размером частиц более 40 мкм, т.е. в отсутствие мелкой фракции, не азотируется в режиме СВС.

Необходимо отметить, что процесс азотирования механической смеси элементарных порошков (Fe+Si+Al) в стехиометрии сплава инициировать не удалось. Результаты РФА продуктов горения ФСА в азоте показали, что в исследуемых условиях не удается достичь максимальной степени азотирования. Присутствие в продуктах горения силицидов железа различного состава ( $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ) указывает на незавершенность процесса азотирования.

Для получения продукта с большей степенью азотирования, а так же для достижения более однородной макроструктуры продуктов горения необходимо смягчить условия синтеза. Одним из способов уменьшить температуру и скорость горения, а так же увеличить степень азотирования и обеспечить однородность продуктов синтеза является введение различных добавок.

### 3.2 Влияние добавок на процесс горения ферросиликоалюминия.

#### 3.2.1 Горение ферросиликоалюминия в присутствии добавки предварительно азотированного продукта горения

Известно, что для увеличения содержания азота в продуктах СВС, используются различного рода добавки. Одним из способов увеличения степени азотирования является разбавление шихты предварительно азотированным продуктом горения.

Введение в исходную шихту предварительно азотированного ФСА (состава  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ) с малой степенью азотирования позволяет увеличить степень азотирования продукта реакции (Рисунок 3.8). Следует отметить, что при расчете степени азотирования учитывалось количество азота,

содержащееся во вводимом разбавителе. С увеличением вводимой добавки степень азотирования растёт, поскольку разбавитель является более тугоплавким по сравнению с исходным сплавом, из-за наличия в нём нитридокремниевой и силаноновой фаз. При этом устраняется действие процессов плавления и коагуляции исходного сплава, что в совокупности способствует более глубокой газопроницаемости образца. Скорость реакции падает вследствие разбавления исходного сплава инертными компонентами ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ) (Рисунок 3.8). Уменьшение скорости горения увеличивает длительность пребывания реагентов в высокотемпературной зоне реакции, обеспечивая тем самым более высокую степень азотирования ферросиликоалюминия. При разбавлении шихты конечным продуктом более чем на 30 % инициировать реакцию не удастся.

Температура горения ферросиликоалюминия с добавкой 25 мас.% предварительно азотированного ферросиликоалюминия несколько ниже (2080 °С) (Рисунок 3.9), чем соответствующая температура горения ферросиликоалюминия без добавки.

Введение в исходный ферросиликоалюминий добавки предварительно азотированного ферросиликоалюминия в количестве 20 – 30 мас.% переводит режим горения исходной смеси в стационарный, при котором реакционная волна горения распространяется по образцу с постоянной линейной скоростью. Сгоревшие в стационарном режиме образцы не имеют трещин и характеризуются химической и фазовой однородностью (Рисунок 3.10). Это связано с тем, что вводимая добавка, как более тугоплавкая, препятствует образованию крупных частиц, возникающих в процессе плавления частиц исходного сплава.

В целом введение предварительно азотированного ферросиликоалюминия в качестве компонента в исходный ферросплав позволяет увеличить степень азотирования продуктов горения с 0,7 до 0,9 и получить материал с однородной макроструктурой. Механизм действия указанной добавки связан с присутствием в ней тугоплавких составляющих ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ), что предотвращает коагуляцию расплавленных частиц исходного сплава в зоне прогрева и

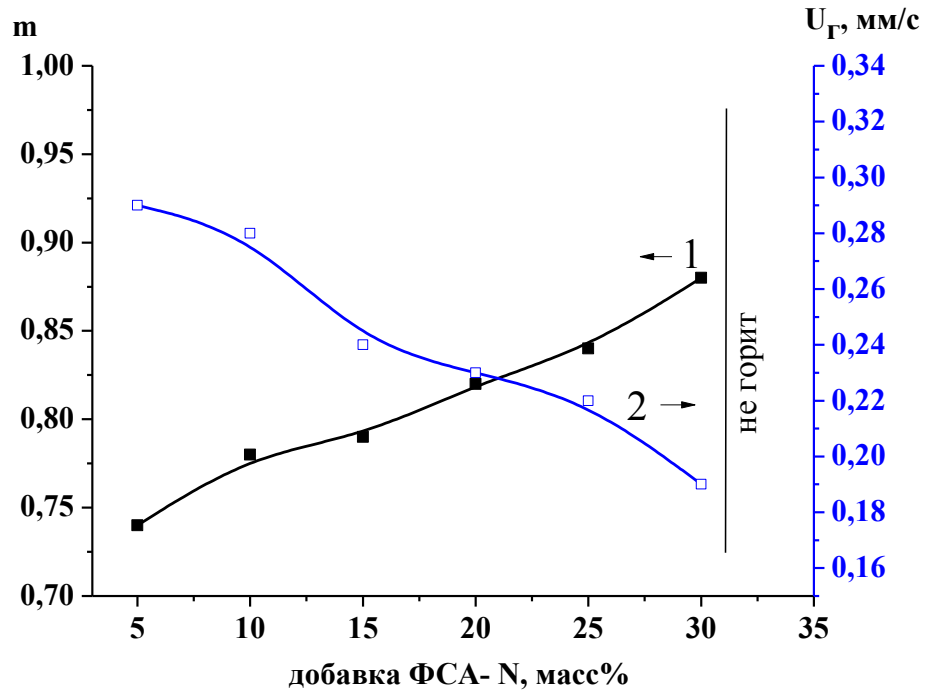


Рисунок 3.8 – Зависимость глубины превращения (1) и скорости горения (2) от разбавления азотированным ферросиликоалюминием.  $P_{N_2} = 4\text{Мпа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .

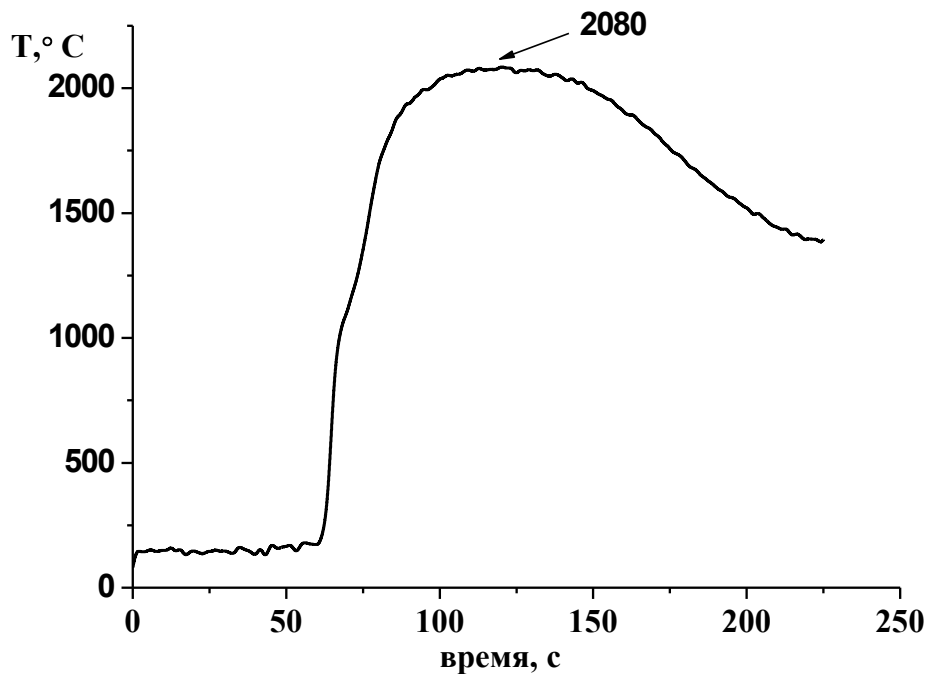


Рисунок 3.9 – Фрагмент термограммы процесса горения смеси: ферросиликоалюминий + 25 мас.% азотированный ферросиликоалюминий,  $P_{N_2} = 4\text{Мпа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .





Рисунок 3.10 – Фотографии продукта горения ферросиликоалюминия в азоте с разбавлением конечным продуктом в количестве: а – 5 мас.%, б – 25 мас.%,  $P_{N_2} = 4\text{Мпа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .

фактически способствует тому, что характерный размер частиц, вступающих в реакцию, соответствует размеру частиц исходного сплава. Кроме того, инертные составляющие за счет теплоотвода снижают скорость реакции, что благоприятно сказывается на степени азотирования.

### 3.2.2 Горение ферросиликоалюминия в присутствии фторсодержащих добавок

Известно [86], что для достижения более глубокой степени азотирования, а так же получения нитридов с однородной макроструктурой, при азотировании ферросплавов применяют фторсодержащие добавки.

Эксперименты показали, что введение в ФСА топазового концентрата в количестве 0,3 – 1,5 мас.% переводит нестационарный режим горения (Рисунок 3.11 а), в стационарный (Рисунок 3.11 б). Образец, сгоревший в стационарном режиме горения, имеет более однородную макроструктуру, устраняются поперечные трещины, обусловленные процессами плавления и усадки исходного



Рисунок 3.11 – Фотографии продукта горения ферросиликоалюминия в азоте без добавок (а) и с добавкой 0,3 мас.% топазового концентрата (б),

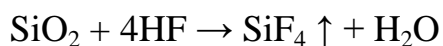
$$P_{N_2} = 4 \text{ МПа}, d = 40 \text{ мм.}$$

сплава. Использование топазового концентрата в количестве более 1,5 мас.% нецелесообразно, поскольку степень азотирования образцов с добавкой 0,3 мас.% и 1,5 мас.% практически одинакова. Кроме того, синтезируемый материал становится рыхлым, непрочным и легко превращается в порошок.

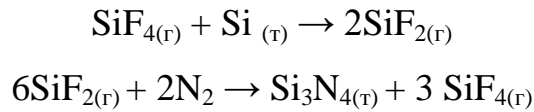
Механизм действия топазового концентрата обусловлен физико-химическими процессами, происходящими в волне горения. Перед фронтом горения топаз подвергается термической деструкции, в результате чего образуется муллит, кремнезем в виде кристобалита, и газообразный фтористый водород [87]:



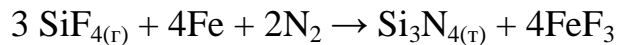
При дальнейшем повышении температуры происходит взаимодействие фтористого водорода с оксидом кремния:



При достижении температуры 1800 °С происходит плавление муллита с разложением, при этом выделяется корунд. Тетрафторид кремния в процессе горения азотируется с образованием нитрида кремния по схеме:



При завершении процесса азотирования тетрафторид кремния взаимодействует с железом в атмосфере азота с образованием трифторида железа:



Таким образом, образующиеся в результате термического разложения топазового концентрата газообразные продукты (HF, SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>2</sub>) разрыхляют образец, способствуя процессу фильтрации азота к зоне реакции, что приводит к увеличению степени азотирования по сравнению с горением сплава без добавки.

На Рисунке 3.12 представлена зависимость степени азотирования и скорости горения ферросиликоалюминия от количества добавки топазового концентрата.

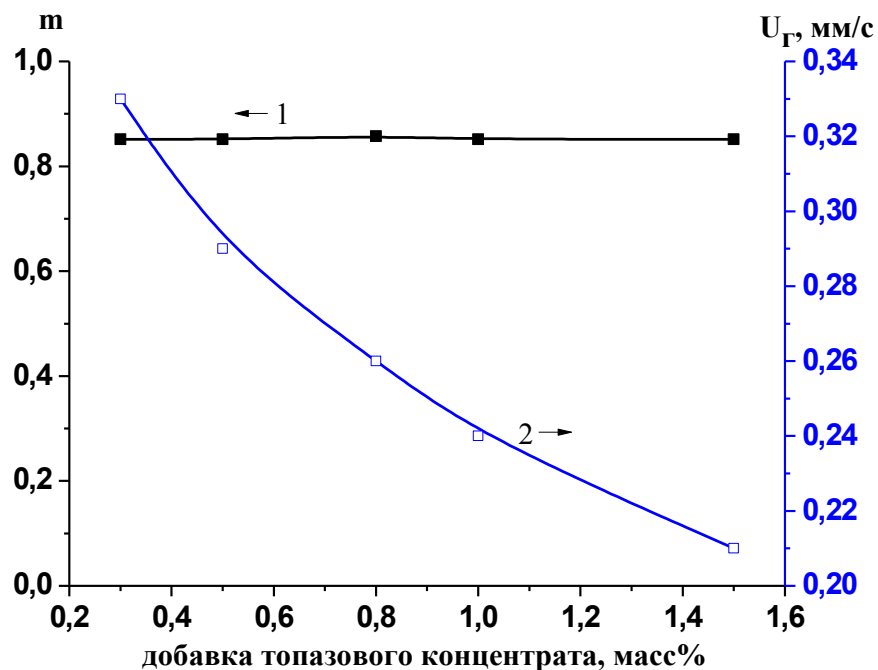


Рисунок 3.12 – Влияние добавки топазового концентрата на степень азотирования (1) и скорость горения (2) ферросиликоалюминия,

$$P_{\text{N}_2} = 4\text{МПа}, d = 40\text{ мм}.$$

Как видно из рисунка, с увеличением добавки количество поглощаемого азота не изменяется, а скорость горения уменьшается. Уменьшение скорости горения примерно в 1,5 раза связано с появлением второго механизма азотирования ферросиликоалюминия – через образование промежуточного продукта  $\text{SiF}_4$ . Этот механизм является сложным, многостадийным, что и отражается на кинетических характеристиках процесса горения. С увеличением добавки топаза роль газофазного процесса азотирования через промежуточные продукты возрастает, а скорость горения соответственно падает.

Из литературных данных известно, что при получении нитридов часто используют добавки в виде солей аммония [88, 89]. Эксперименты показали, что в отличие от топазового концентрата добавка в исходную шихту фторида аммония в количестве 0,3 мас.% не изменяет режим горения. Стационарный режим горения удается организовать при введении в ФСА 0,5 – 1,5 мас.% добавки  $\text{NH}_4\text{F}$ . Продукты азотирования ФСА в присутствии фторида аммония плотно спечены и обладают механической прочностью. Эффективность применения фторида аммония для получения нитридов связана с тем, что перед фронтом горения фторид аммония разлагается на аммиак и фтористый водород:



На рисунке 3.13 представлена зависимость степени азотирования и скорости горения от количества добавки фторида аммония. Как следует из графика, с увеличением добавки фторида аммония содержание азота в продуктах изменяется незначительно. Скорость распространения зоны реакции уменьшается. Температура в зоне реакции падает, о чем свидетельствует термограмма процесса горения (Рисунок 3.14). Уменьшение скорости горения связано, как и в случае добавки топаза, с влиянием газофазного механизма азотирования кремнийсодержащих фаз через промежуточные продукты ( $\text{SiF}_4$ ) [90].

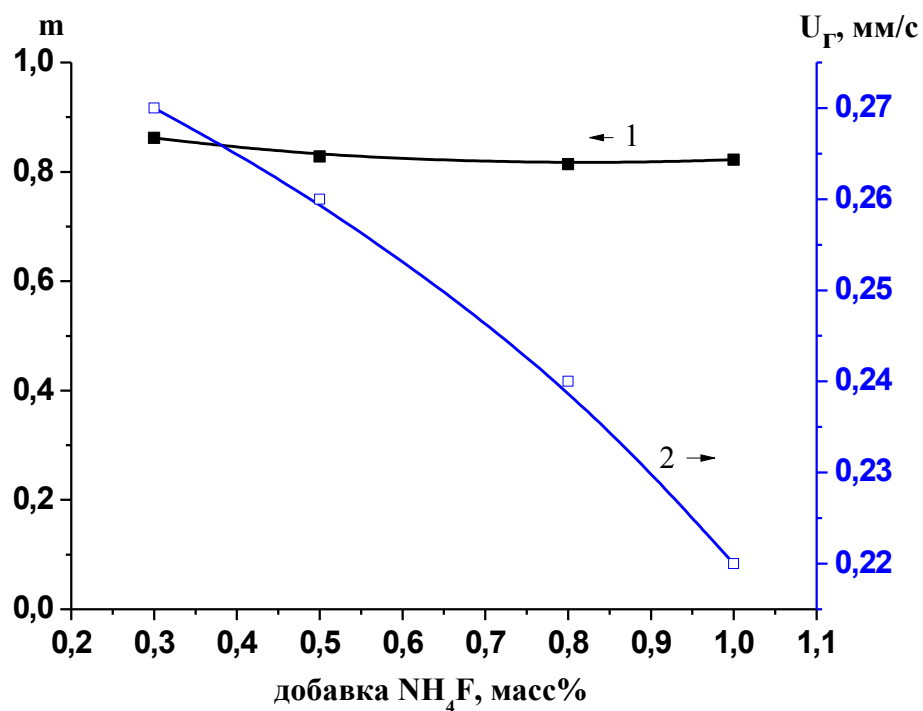


Рисунок 3.13 – Влияние добавки фторида аммония на глубину превращения (1) и скорость горения (2) ферросиликоалюминия.  $P_{\text{N}_2} = 4\text{МПа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .

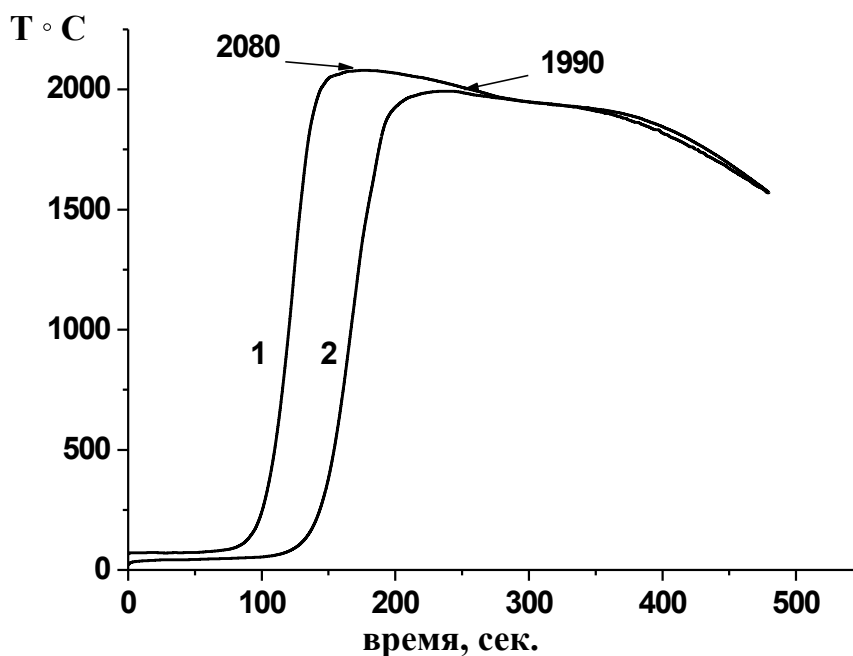


Рисунок 3.14 – Фрагменты термограмм процессов горения ферросиликоалюминия с разбавлением фторидом аммония: 1 – 0,3 масс.%  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 – 1 масс.%  $\text{NH}_4\text{F}$ .

$P_{\text{N}_2} = 4\text{МПа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .

### 3.2.3 Горение ферросиликоалюминия в присутствии зольных микросфер.

Зольные микросферы являются продуктами сжигания топлив на ТЭС и представляют собой мелкодисперсные полые микросферы основного состава:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сферические гранулы имеют гладкую внешнюю поверхность, имеют размер 20 – 500 мкм, насыпная плотность 380 – 420 кг/м<sup>3</sup>. Использование алюмосиликатных полых микросфер в качестве добавки к ферросиликоалюминию для получения  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  обусловлено двумя причинами:

1. Поскольку микросферы являются полыми и имеют высокую насыпную плотность, то возможно улучшение фильтрационных характеристик образца, что в свою очередь приведет к повышению степени азотирования продуктов синтеза.

2. Микросферы содержат в своем составе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , являющиеся главным сырьем при получении сиалонов.

В работе [74] показана возможность получения  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  из зольных отходов методом карботермического восстановления в атмосфере азота. Однако полученный продукт загрязнен карбидами, оксинитридными соединениями алюминия, а так же исходными компонентами.

Азотирование ферросиликоалюминия в присутствии зольных микросфер в количестве более 10 мас.% позволяет перевести нестационарный режим горения в стационарный. На Рисунке 3.15 представлены фотографии продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии 15 мас.% добавки алюмосиликатных микросфер. Видно, что продукт горения представляет собой спеченый пористый материал, однородный по всему объему. Как показали исследования, размер пор образца, как правило, определяется размером частиц зольных микросфер. Организовать процесс горения ФСА при разбавлении шихты более 25 мас.% не удалось.



а



б

Рисунок 3.15 – Фотографии скола продукта горения ферросиликоалюминия в азоте при 15 мас.% разбавлении алюмосиликатными сферами (а) и поперечного разреза этого образца (б).

$$P_{N_2} = 4 \text{ Мпа, } d = 40 \text{ мм.}$$

На Рисунке 3.16 представлены зависимости степени азотирования и скорости распространения волны горения от количества добавки. Видно, что с увеличением количества добавки скорость распространения волны горения падает. Степень азотирования достигает своего максимума при 15%-ом разбавлении шихты, а затем уменьшается. По-видимому, разбавление шихты зольными микросферами оказывает двойной эффект. С одной стороны, увеличение инертной добавки снижает температуру горения, о чем свидетельствует термограммы процесса горения (Рисунок 3.17). Уменьшение температуры горения происходит из-за того, что в процессе азотирования общая масса образца увеличивается, а разбавитель, поскольку он инертен, не вносит вклад в тепловыделение. С другой стороны, разбавление влияет на изменение фильтрации азота в шихте. При увеличении количества добавки замедляются процессы спекания в материале, что повышает газопроницаемость образца.

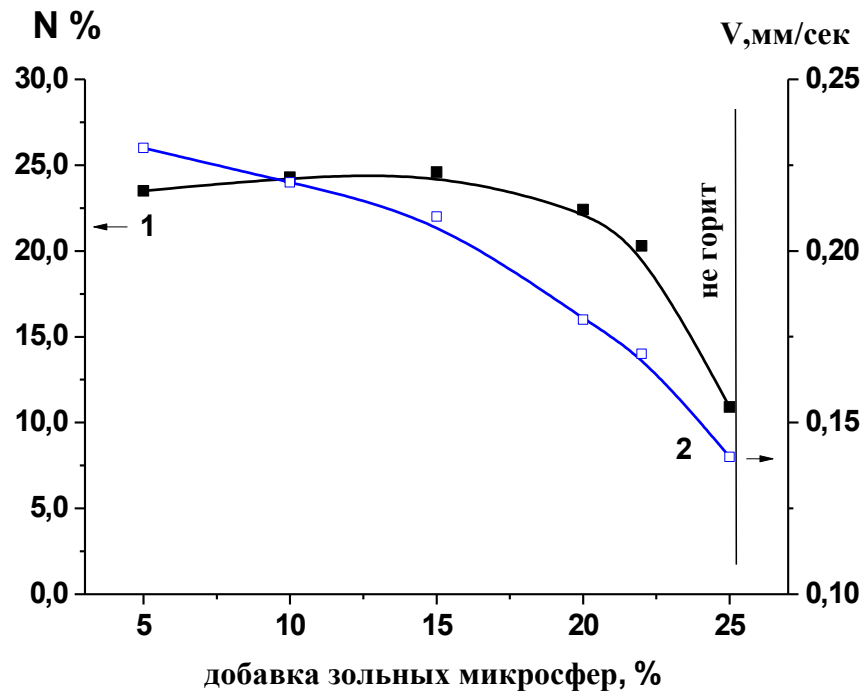


Рисунок 3.16 – Зависимость степени азотирования (1) и скорости распространения волны горения (2) от количества добавки зольных микросфер.

$$P_{N_2} = 4 \text{ МПа}, d = 40 \text{ мм}.$$

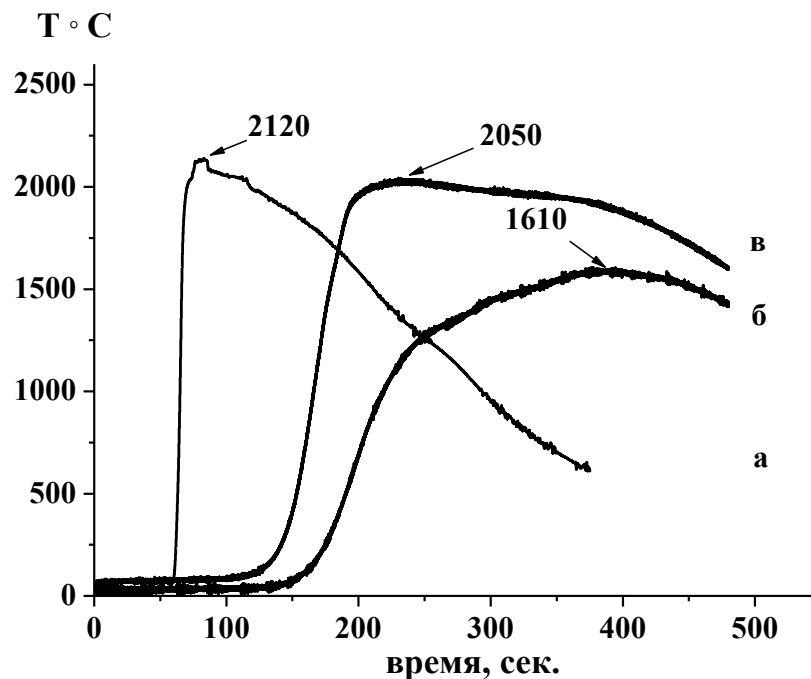


Рисунок 3.17 – Термограммы процесса горения ферросиликоалюминия в азоте и в присутствии зольных микросфер: а – без добавки, б – 25 мас.%, в – 15 мас.%..

$$P_{N_2} = 4 \text{ МПа}, d = 40 \text{ мм}.$$



Если первый фактор снижает температуру горения и, соответственно, уменьшает скорость реакции и величину усвоения азота, то второй фактор способствует увеличению поглощения азота за фронтом горения, где происходит объемное догорание. О наличии процессов доазотирования свидетельствует значительное время свечения образца после прохождения фронта горения, а также увеличенное время остывания на температурном профиле (Рисунок 3.17 в). Таким образом, при небольших разбавлениях решающее влияние оказывает второй фактор, а при больших разбавлениях – первый.

В целом, использование зольных микросфер в качестве разбавителя позволяет:

- перевести поверхностный режим горения в послойный, что позволяет получить образец с однородной макроструктурой;
- получить спеченый пористый материал;
- при разбавлении исходного ферросплава на 15 мас.% в продуктах горения преобладающей фазой является  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

Таким образом, в результате проведенных исследований по влиянию добавок на процесс азотирования ферросиликоалюминия установлено, что получение продукта с большей глубиной превращения и более однородной макроструктурой продуктов горения достигается при использовании в качестве добавок предварительно азотированного ферросиликоалюминия, фторида аммония (0,3 мас.%), топазового концентрата (0,3 – 1,5 мас.%) и алюмосиликатных микросфер (15 мас.%).

### 3.3 Механизм азотирования ферросиликоалюминия.

В настоящее время механизм азотирования ферросилиция в режиме горения достаточно хорошо изучен [43]. В отличие от ферросилиция, процесс азотирования в режиме горения сложных ферросплавов, к которым относится ферросиликоалюминий, содержащий в своем составе два нитридообразующих элемента (алюминий и кремний), ранее не изучалось.

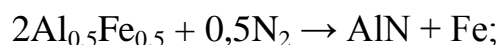
Для детального изучения химических и физических превращений, протекающих при взаимодействии ферросиликоалюминия с азотом, был исследован процесс азотирования сплава в трубчатой печи при заданных температурах, а так же с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследование процесса азотирования ферросплава в изотермических условиях проводилось в диапазоне температур 800 – 1250 °С. Анализ зависимости количества азота, поглощенного образцом от температуры, показал, что с ростом температуры содержание азота в образцах увеличивается (Рисунок 3.18)

При азотировании сплава в изотермических условиях установлено, что при температуре выше 800 °С в продуктах синтеза обнаруживается фаза нитрида алюминия AlN (Рисунок 3.19).

Следует отметить, что алюминий в сплаве в чистом виде не обнаруживается, а входит в состав  $\alpha$ -лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ). По результатам микрорентгеноспектрального анализа установлено две области с различным соотношением кремния и алюминия:  $\text{FeSi}_{2,2}\text{Al}_{0,4}$  и  $\text{FeSi}_{1,6}\text{Al}_{2,2}$ . Кроме того, определена фаза  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ , что подтверждается данными РФА.

В области температур 800 – 900 °С обнаружено уширение и раздвоение пиков  $\text{FeSi}_2$ . Данный факт, вероятно, связан с перестройкой кристаллической решетки лебоита за счет взаимодействия алюминия с азотом с образованием нитрида алюминия. При этом местоположение рефлексов той части лебоита, которая не проазотировалась с образованием нитрида алюминия, совпадает с местоположением рефлексов исходного ферросиликоалюминия. Параметры кристаллической решетки лебоита, вступившего в реакцию азотирования, сдвинуты в сторону больших углов и совпадают с табличными значениями лебоита из картотеки ASTM [35-822]. Кроме того, установлено отсутствие в продуктах горения фазы  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$  и наличие фаз AlN и  $\alpha$ -Fe, что свидетельствует о протекании следующей реакции:



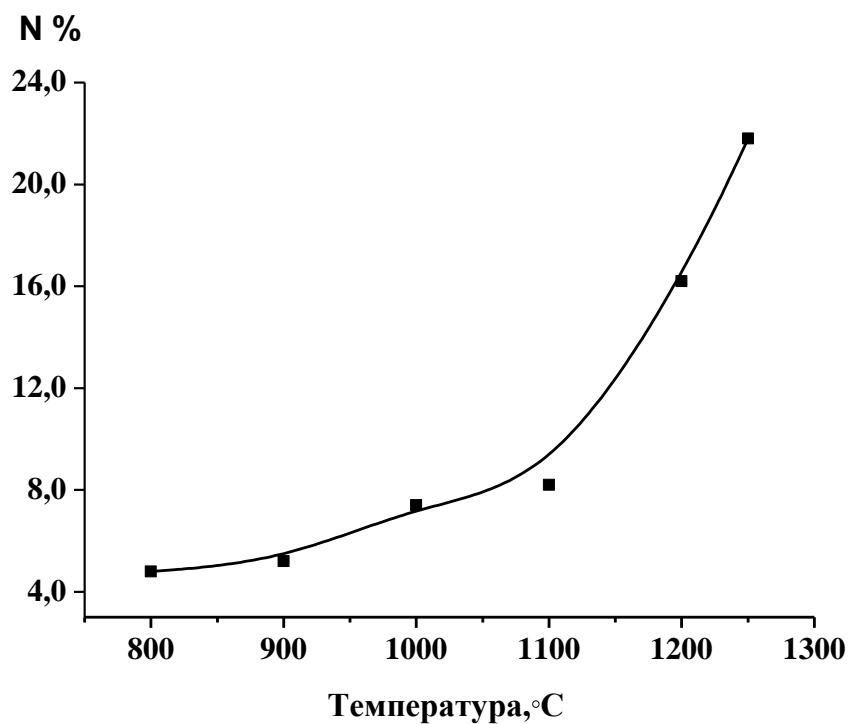


Рисунок 3.18 – Изменение содержания азота в образцах от температуры.

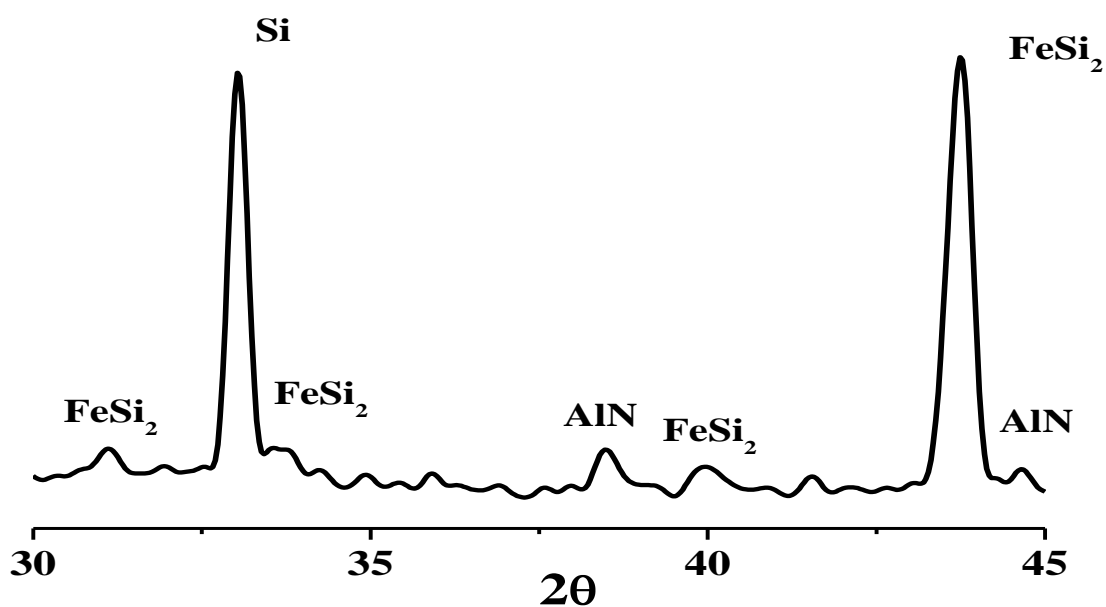


Рисунок 3.19 – Фрагмент рентгенограммы продукта азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях при температуре 800 °C.

Согласно результатам рентгенофазового и химического анализов в диапазоне температур от 800 – 950 °С в продуктах реакции нитрида кремния не обнаружено.

По данным РФА образование  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  начинается при температуре 1000 °С (Рисунок 3.20). Кремний в сплаве находится в двух состояниях: в свободном виде – как самостоятельная фаза и в связанном – в виде лебоита. В соответствии с диаграммой состояния при температуре 900 – 1000 °С  $\alpha$ -лебоит претерпевает фазовый переход из высокотемпературной модификации в низкотемпературную с выделением кремния. Выделившийся в результате распада кремний взаимодействует с азотом с образованием нитрида кремния по твердофазному механизму. Одновременно происходит взаимодействие свободного кремния с азотом, о чем свидетельствует некоторое уменьшение рефлексов кремния в продуктах реакции. Из рентгенограммы на Рисунке 3.20 видно, что одновременно с образованием нитрида кремния продолжается образование нитрида алюминия.

При дальнейшем повышении температуры в промежутке от 1200 – 1300 °С происходит значительный рост интенсивности пиков нитрида кремния и одновременно уменьшение количество фазы  $\text{FeSi}_2$  (Рисунок 3.21). Это связано с тем, что в области температур 1200 – 1300 °С существует ряд следующих фазовых переходов: при температуре 1206 °С плавится эвтектика  $\text{FeSi}_2$  – Si, испаряющийся кремний реагирует с азотом в газовой фазе, образуя нитрид кремния. При температуре 1212 °С происходит плавление эвтектики  $\text{FeSi}_2$  –  $\text{FeSi}$ , которое так же сопровождается выделением кремния с последующим его азотированием и образованием  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Таким образом, согласно результатам исследований процесса нитридообразования в изотермических условиях показано, что азотирование ФСА начинается с образования  $\text{AlN}$  в интервале температур 800 – 900 °С, а нитрида кремния при 1100 °С, что коррелирует с теплотами образования нитридов алюминия и кремния.

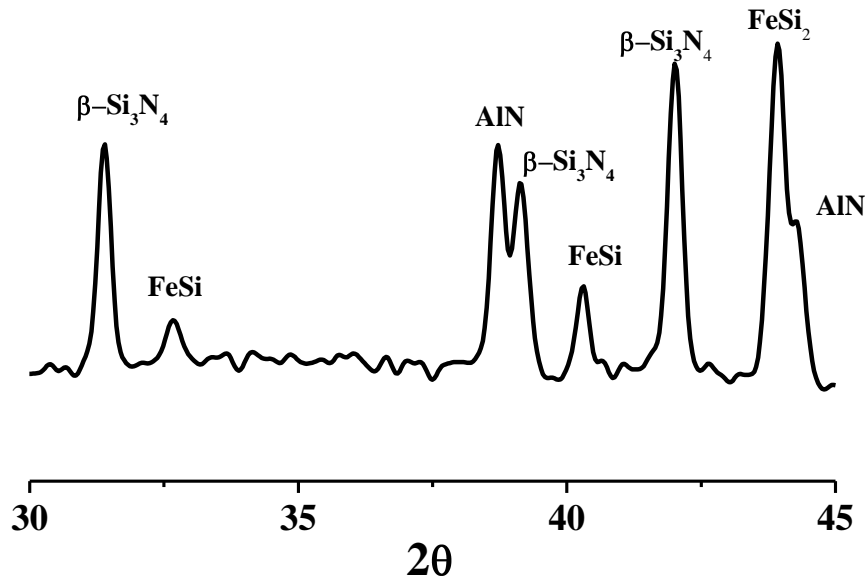


Рисунок 3.20 – Фрагмент рентгенограммы продукта азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях при температуре 1000 °С.

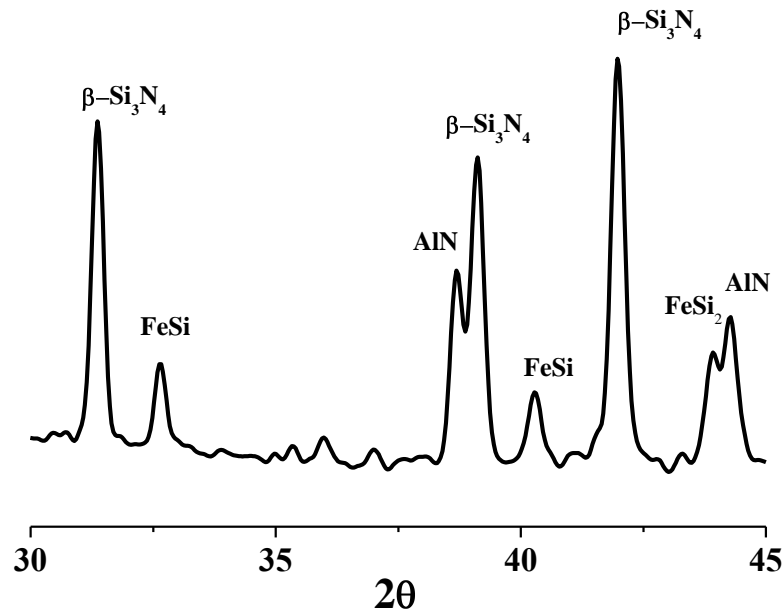


Рисунок 3.21 – Фрагмент рентгенограммы продукта азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях при температуре 1250 °С.

Результаты комплексного термического анализа (Рисунок 3.22) свидетельствуют о том, что процесс азотирования ФСА имеет 3 характерные стадии, отличающиеся скоростью. В целом скорость азотирования нарастает с повышением температуры. В области I (до 850 °С) наблюдается медленное увеличение массы образца, не превышающее 1%, что связано с процессами сорбции и хемосорбции азота поверхностью образца.

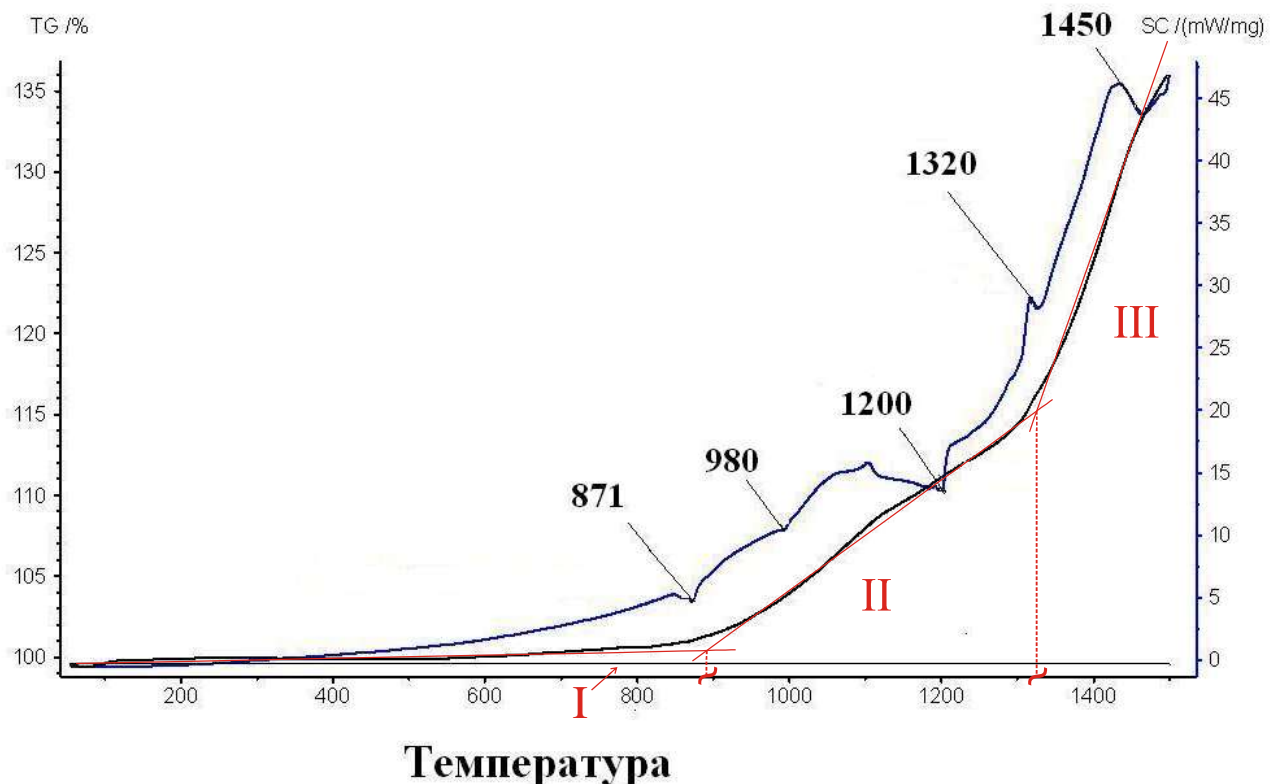


Рисунок 3.22 – Кривые ТГ, ДСК комплексного термического анализа порошка ферросиликоалюминия в азоте.

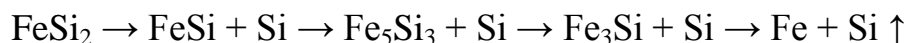
В области температур 850 – 1330 °С наблюдается значительное ускорение процесса азотирования, а увеличение массы образца составляет около 15 %. В этой области на кривой ДСК регистрируются 3 эндотермических эффекта, с максимумами при температурах 871 °С, 980 °С и 1200 °С. Первый эндотермический эффект наблюдается при температуре 871 °С и соответствует частичной диссоциации  $\alpha$ -лебоита с выделением алюминия. При этом

выделившийся алюминий взаимодействует с азотом с образованием нитрида алюминия и выделением тепла, что приводит к ускорению процесса азотирования. Резкое изменение скорости процесса при температуре 850 °С может служить указанием на смену механизма реакции.

Следующий эндоэффект наблюдается при температуре 980 °С и обусловлен эвтектическим разложением высокотемпературного  $\alpha$ -лебоита до низкотемпературного  $\beta$ -лебоита с выделением кремния. На этой стадии выделившийся кремний реагирует с азотом с образованием нитрида кремния, что приводит к дальнейшему росту кривой ДТА.

Широкий эндотермический максимум при температуре около 1200 °С обусловлен плавлением эвтектики  $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$  и плавлением лебоита, что согласуется с диаграммой состояния. Образование железокремниевого расплава ускоряет процесс азотирования, поскольку скорость нитридообразования при взаимодействии «жидкость – газ» выше, чем скорость азотирования по механизму «твердое – газ».

В области температур 1320 – 1450 °С на кривой ДСК регистрируются два эндотермических эффекта с максимумами при температурах 1320 °С и 1450 °С. Первый соответствует диссоциации силицидов железа по схеме:



Второй максимум отвечает плавлению и испарению кремния. Оба процесса способствуют ускоренному развитию реакции нитридообразования, в том числе в газовой фазе, что приводит к ускорению процесса (область III). Изменение массы образца в этой области составляет 20%.

Таким образом, механизм нитридообразования ферросплава, содержащего два нитридообразующих элемента, можно представить следующим образом:

1.  $T = 800 - 900$  °С. Происходит взаимодействие азота с алюминием, входящим в состав лебоита, и алюминием, входящим в состав фазы  $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ , с образованием нитрида алюминия.

2.  $T = 900 - 1200$  °С. Фазовый переход высокотемпературного  $\alpha$ -лебоита с выделением кремния, твердофазное азотирование кремния.

3.  $T = 1200 - 1350$  °С. Образование силицидных расплавов и образование нитрида кремния преимущественно по механизму «жидкость – газ».

4.  $T = 1350 - 1500$  °С. Диссоциация силицидов железа с выделением кремния, взаимодействие выделяющегося кремния с азотом с образованием нитрида кремния. В этом температурном интервале кремний испаряется из эвтектического расплава и образует нитрид кремния в газовой фазе по реакции:



5. В высокотемпературной области возможна диссоциация нитрида кремния. Однако растворение AlN в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с образованием твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а так же образование  $\beta$ -сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  повышают термическую устойчивость  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### 3.4 Фазовый состав и структурообразование продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте

Согласно результатам РФА, исходный ферросиликоалюминий является многофазным материалом и состоит из следующих фаз:  $\alpha$ -лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ), кремния (Si), интерметаллической фазы  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ . В качестве примесной фазы обнаружена фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По результатам микрорентгеноспектрального анализа исходного ферросиликоалюминия, установлено, что алюминий в основном находится в составе твердого раствора на основе  $\alpha$  -  $\text{FeSi}_2$ , образуя две фазы с различным соотношением кремния и алюминия:  $\text{FeSi}_{2,2}\text{Al}_{0,4}$  и  $\text{FeSi}_{1,6}\text{Al}_{2,2}$  (Рисунок 3.23). Алюминий в виде самостоятельной фазы не обнаружен.

Согласно результатам РФА продукт горения ФСА представляет собой многофазный материал, состоящий из следующих фаз:  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , FeSi и Fe (Рисунок 3.24).



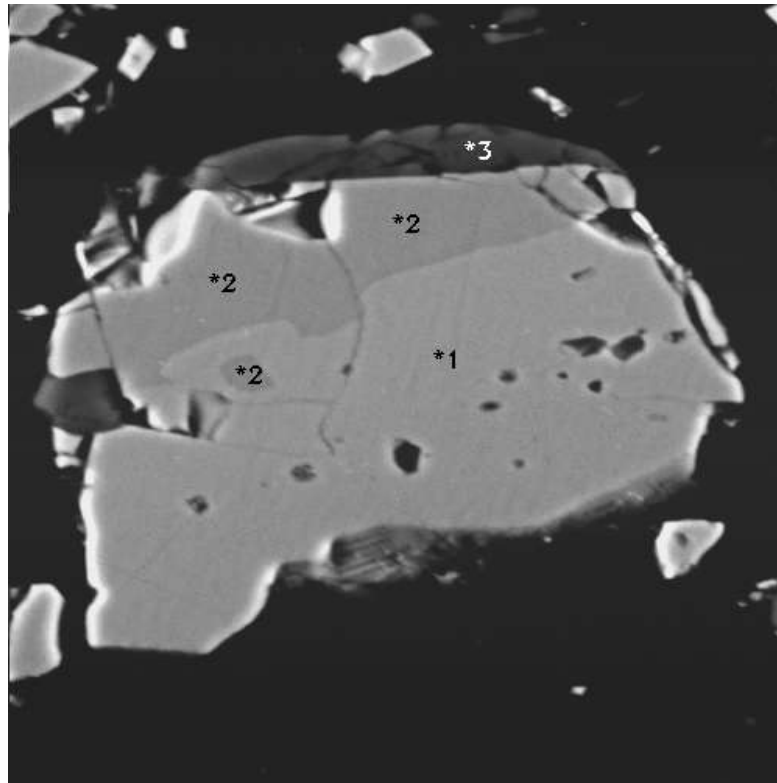


Рисунок 3.23 – Микрофотография частицы исходного ферросиликоалюминия и результаты микрорентгеноспектрального анализа:

1 -  $\text{FeSi}_{2,2}\text{Al}_{0,4}$ ; 2 -  $\text{FeSi}_{1,6}\text{Al}_{2,2}$ ; 3 – Si.

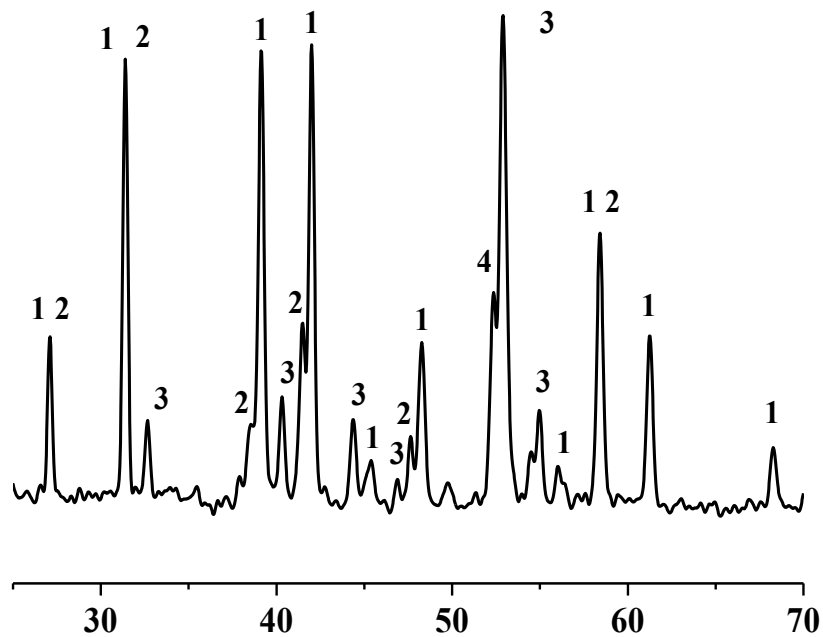


Рисунок 3.24 – Рентгенограмма продукта горения ферросиликоалюминия в азоте:

1 –  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 2 –  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , 3 – FeSi, 4 – Fe.

Наличие в продуктах реакции моносилицида железа ( $\text{FeSi}$ ) обусловлено диссоциацией высшего силицида  $\text{FeSi}_2$  в процессе горения, и свидетельствует о незавершенности процесса нитридообразования.

Нитрид алюминия в виде самостоятельной фазы не обнаружен. Это связано с тем, что нитрид алюминия образует твердый раствор на основе нитрида кремния. А в присутствии оксида алюминия (примесная фаза в исходном сплаве) образуется так называемый  $\beta$ -сиалон ( $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ), что подтверждается данными РФА.

Как уже было сказано в разделе 3.2, одним из методов, повышающих степень азотирования, является разбавление шихты предварительно азотированным продуктом. Так, при введении в исходную шихту от 5 до 10 мас.% добавки уменьшается количество непрореагировавшего моносилицида железа, и постепенно увеличивается интенсивность пика свободного железа (Рисунок 3.25 а, б). При предельном разбавлении исходной шихты 30 %-ой добавкой количество свободного железа, а так же интенсивность рефлексов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  значительно увеличивается, что указывает на более высокую степень азотирования по сравнению с продуктом без добавок (Рисунок 3.26 в). На это так же указывает отсутствие исходных реагентов после проведения синтеза, однако, наличие в продуктах горения промежуточного продукта ступенчатой диссоциации  $\text{FeSi}_2$  моносилицида железа ( $\text{FeSi}$ ), не позволяет говорить о завершенности процесса нитридообразования.

Разбавление исходной шихты фторсодержащими добавками (топазовым концентратом и фторидом аммония) так же значительно влияет на фазовый состав продуктов горения. По результатам РФА продукты горения ФСА с добавкой 0,3 мас.% топазового концентрата представлены следующими фазами:  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Fe}$  (Рисунок 3.26 а). Наличие в продуктах горения силицида железа ( $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ) говорит о незавершенности процесса нитридообразования.

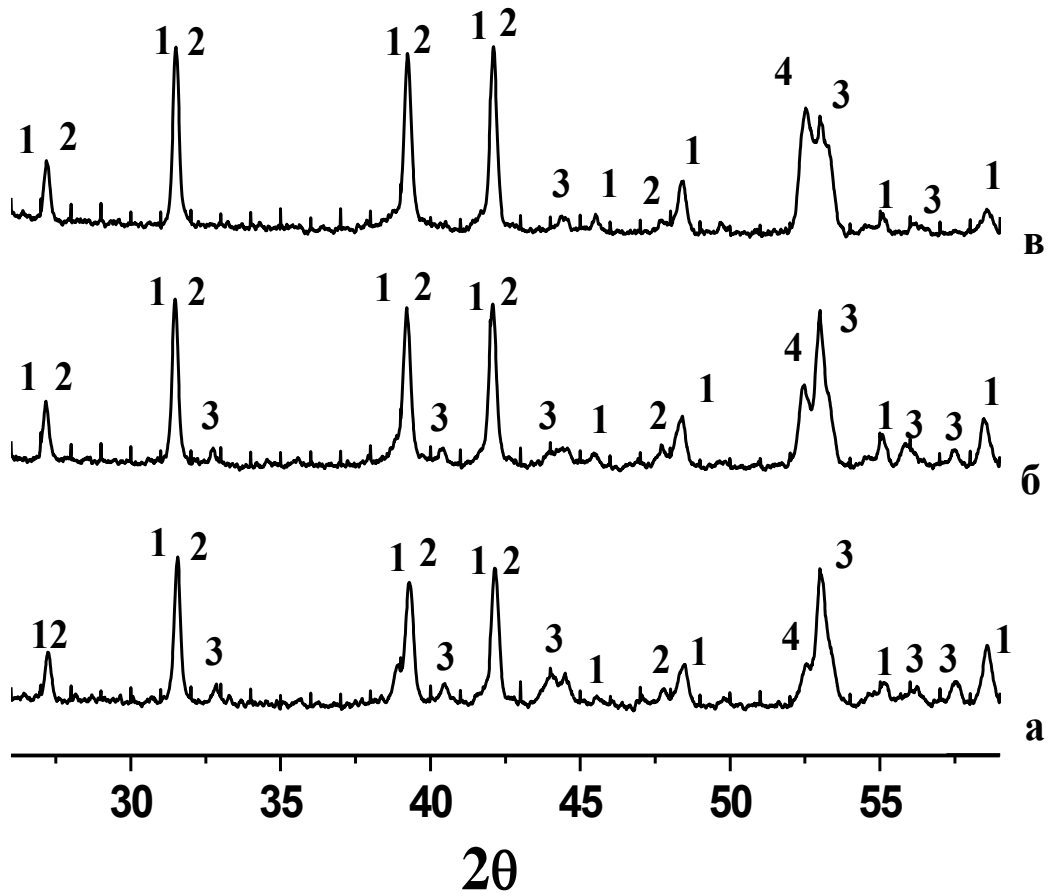


Рисунок 3.25 – Фрагменты рентгенограмм продуктов горения при разбавлении исходного ферросиликоалюминия азотированным (мас.%):

а – 5 %, б – 10 %, в – 30 %;

1 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , 3 – FeSi, 4 – Fe.

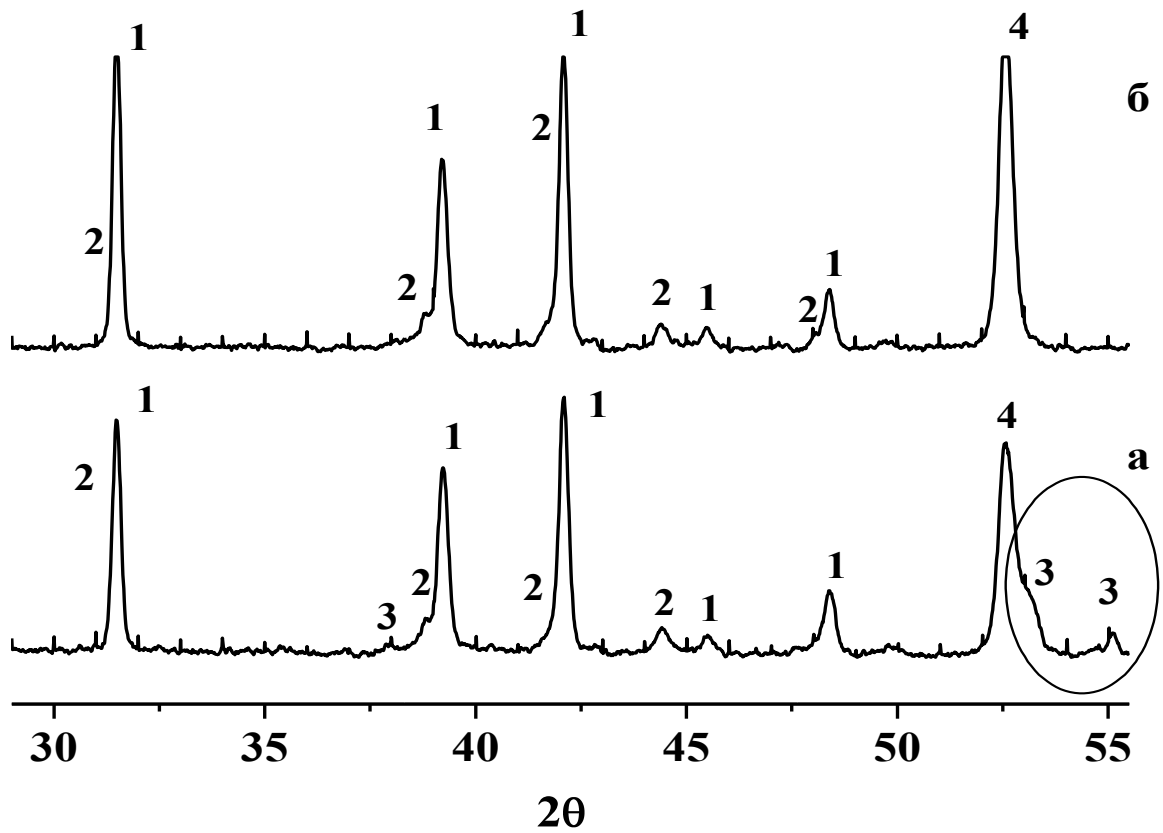


Рисунок 3.26 - Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте  
в присутствии добавок топазового концентрата:

а – 0,3%, б – 1,5 %;

1 -  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 2 -  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ; 3 -  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ; 4 – Fe.

При введении в исходную шихту 1,5 мас.% топазового концентрата, силицидные рефлексy практически отсутствуют, что говорит о более глубоком протекании реакции нитридообразования (Рисунок 3.26 б). Об этом же свидетельствует увеличение рефлексов  $\alpha$ -Fe в присутствии 1,5 мас.% топаза.

Добавка в исходную шихту фторида аммония в количестве 0,3 – 1,5 мас.% так же существенно изменяет фазовый состав продуктов горения. Данные РФА показывают, что в присутствии фторида аммония продукты горения не содержат компонентов исходного ферросиликоалюминия ( $\text{FeSi}_2$ , Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ), а интенсивность рефлексов  $\alpha$ -Fe значительно выше соответствующих пиков, наблюдаемых в присутствии топазового концентрата (Рисунок 3.26).

Немаловажно и то, что продукты горения не содержат промежуточных продуктов ступенчатой диссоциации  $\text{FeSi}_2$ . Кроме того, из дифракционного профиля видно, что с увеличением количества добавки фторида аммония образование сиалоновой фазы протекает более интенсивно (Рисунок 3.27 б). Более глубокое азотирование вероятно связано с тем, что фторид аммония разлагается в зоне прогрева на фтористый водород и аммиак. Последний, в свою очередь, является дополнительным азотирующим агентом.

Проведенные исследования показали, что для достижения более высокой степени азотирования ФСА можно использовать как фторид аммония, так и топазовый концентрат. При этом максимальное поглощение азота для обеих добавок практически одинаково и составляет 27,2 %. Продукты горения ФСА в азоте в присутствии топазового концентрата представляют собой рыхлый, практически неспеченый порошкообразный материал, который можно использовать для получения керамических материалов с использованием известных методов компактирования (горячее прессование, спекание и т.п.).

Продукты азотирования ФСА в присутствии фторида аммония, напротив, обладают механической прочностью, плотно спечены и могут быть использованы в качестве пористого фильтрующего элемента, а так же активного железосодержащего катализатора.

При разбавлении ферросиликоалюминия полыми микросферами, фазовый состав продуктов горения зависит от количества добавки. При горении ферросплава в азоте без добавок в продуктах горения количество  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  преобладает над количеством  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Эта же зависимость сохраняется при разбавлении шихты зольными микросферами на 5 мас.% (Рисунок 3.28 а). Кроме того, в продуктах горения имеется достаточное количество исходных компонентов.

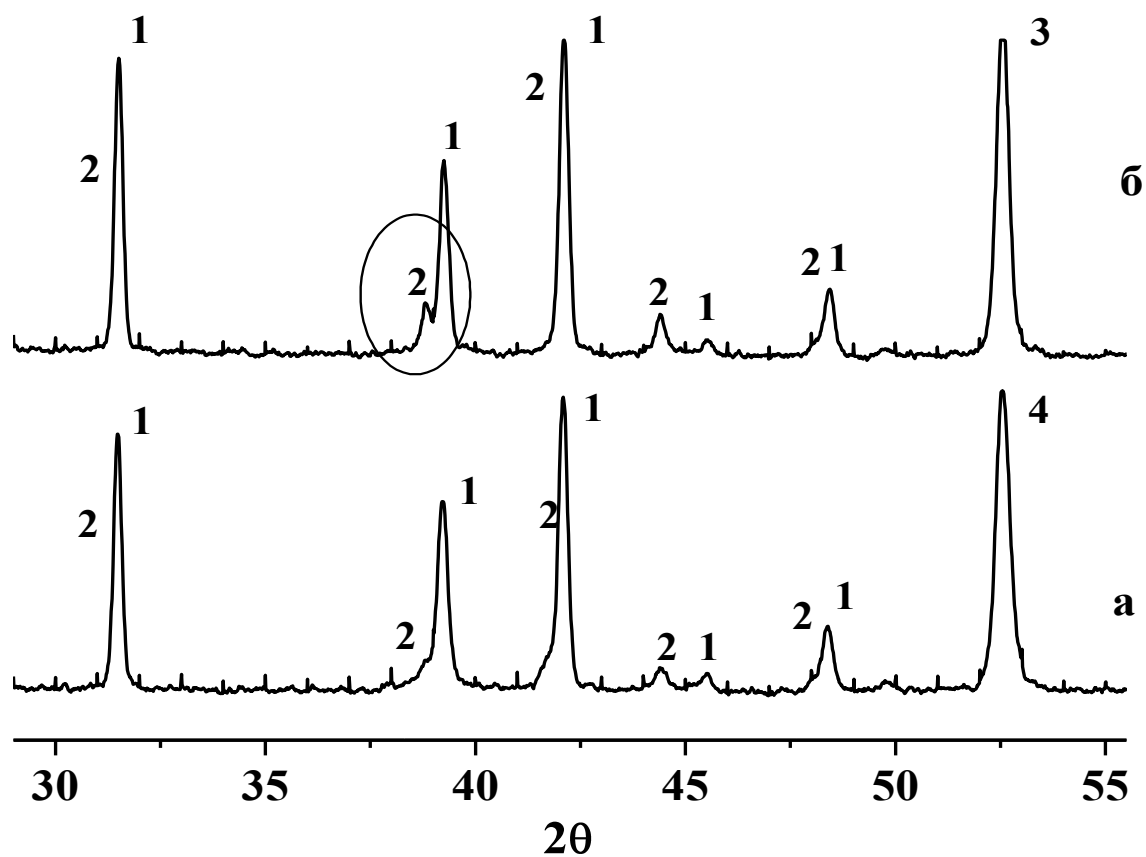


Рисунок 3.27 – Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии фторида аммония:

а – 0,3%, б – 1,0 %;

1 -  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; 2 -  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ; 3 – Fe.

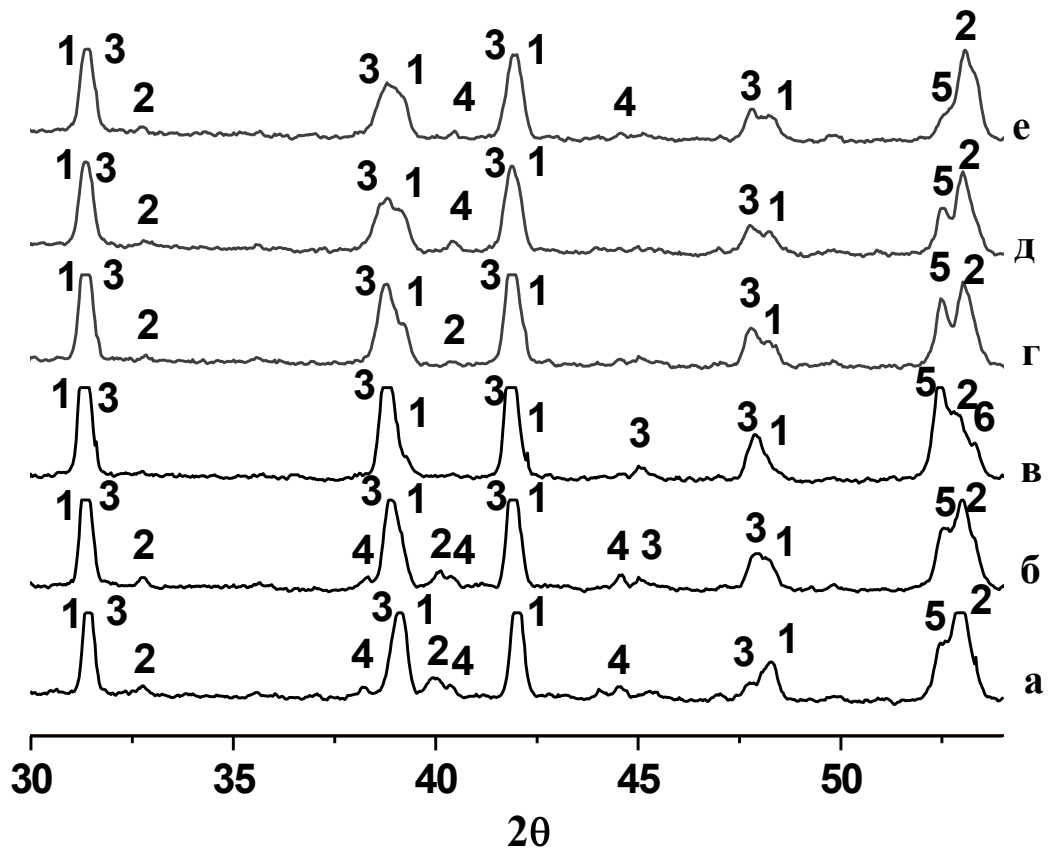


Рисунок 3.28 – Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте

при разбавлении шихты зольными микросферами (мас.%):

а – 5%, б – 10%, в – 15%, г – 20%, д – 22%, е – 25%;

1 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2 –  $\text{FeSi}$ , 3 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , 4 –  $\text{FeSi}_2$ , 5 –  $\text{Fe}$ , 6 –  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .

С увеличением количества добавки постепенно увеличивается количество фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , и при 10%-ом разбавлении количество сиалоновой и нитридкремниевой фаз становится практически одинаковым.

Так же в продуктах реакции фиксируются рефлексы исходных компонентов и продуктов ступенчатой диссоциации силицида железа (Рисунок 3.28 б). Наибольшее поглощение азота наблюдается при введении в шихту в количестве 15 мас.%. При этом рефлекс  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  значительно преобладает над рефлексом  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (Рисунок 3.28 в). Продукты горения не имеют в своем составе исходных реагентов. Появление в составе продуктов синтеза фазы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  – продукта ступенчатой диссоциации  $\text{FeSi}_2$ , а так же значительно возросшего рефлекса  $\alpha$ - железа указывает на более глубокое протекание реакции. Дальнейшее разбавление шихты приводит к значительному снижению температуры синтеза, что приводит к понижению степени азотирования продуктов. При этом в продуктах горения фиксируется значительное количество непрореагировавших исходных компонентов ( $\text{FeSi}_2$ , Si).

3.5 Электронно – микроскопические исследования структуры продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте.

Экспериментально измеренные температуры горения ферросиликоалюминия в азоте ( $\sim 2100$  °C) свидетельствует о том, что процесс нитридообразования может осуществляться по трем механизмам: «жидкость – газ», «пар – газ» и «пар – жидкость – кристалл». Исследование микроструктуры продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте показало наличие шаровидных частиц, размеры которых достигают 40 мкм (Рисунок 3.29). По результатам микрорентгеноспектрального анализа шаровидные частицы представляют собой сплав, состоящий из Fe – Si – Al с различным соотношением компонентов (Рисунок 3.30).

Из рисунка 3.31 видно, что капля расплава на основе железа имеет развитую поверхность, на которой видны зародыши и растущие кристаллы нитридов кремния и алюминия. Аналогичная картина наблюдалась ранее [43] при



исследовании продуктов горения ферросилиция (сплава, не содержащего алюминий) в азоте. Анализ электронно – микроскопических данных продуктов СВС позволяет утверждать, что механизм образования нитридов кремния и алюминия кристаллизацией из расплава на основе железа является одним из основных.

При высоких температурах синтеза равновесное давление паров кремния и алюминия может быть значительным и, в соответствии с литературными данными, возможна реализация процесса азотирования через газовую фазу по двум механизмам: «пар – газ» и «пар – жидкость – кристалл» (ПЖК). Известно, что скорости кристаллизации по механизму ПЖК значительно выше, чем по механизму «пар – газ», что важно для процессов СВС, протекающих с высокой скоростью. Характерной особенностью механизма ПЖК является наличие на конце растущего кристалла сферической частицы – «глобулы».

На Рисунке 3.32 представлена микроструктура с характерной глобулой на вершине, что указывает на рост кристаллов нитридов по механизму ПЖК. В соответствии с механизмом ПЖК возможно образование пластинчатых кристаллов и двойниковое срастание развитых граней кристаллов, что отражено на Рисунке 3.33.

При введении фторсодержащих добавок возрастает роль газофазного механизма через образование промежуточных соединений ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{Si}(\text{NH}_2)$ ). Поскольку реакция нитридообразования протекает с участием низкотемпературного режима, то образуются частицы меньших размеров различного габитуса. В основном это бесформенные образования, а так же сросшиеся пластинчатые кристаллы (Рисунок 3.34).

По результатам микрорентгеноспектрального анализа мелкие частицы и сросшиеся кристаллы представляют собой твердый раствор нитрида алюминия в нитриде кремния (Рисунок 3.35).

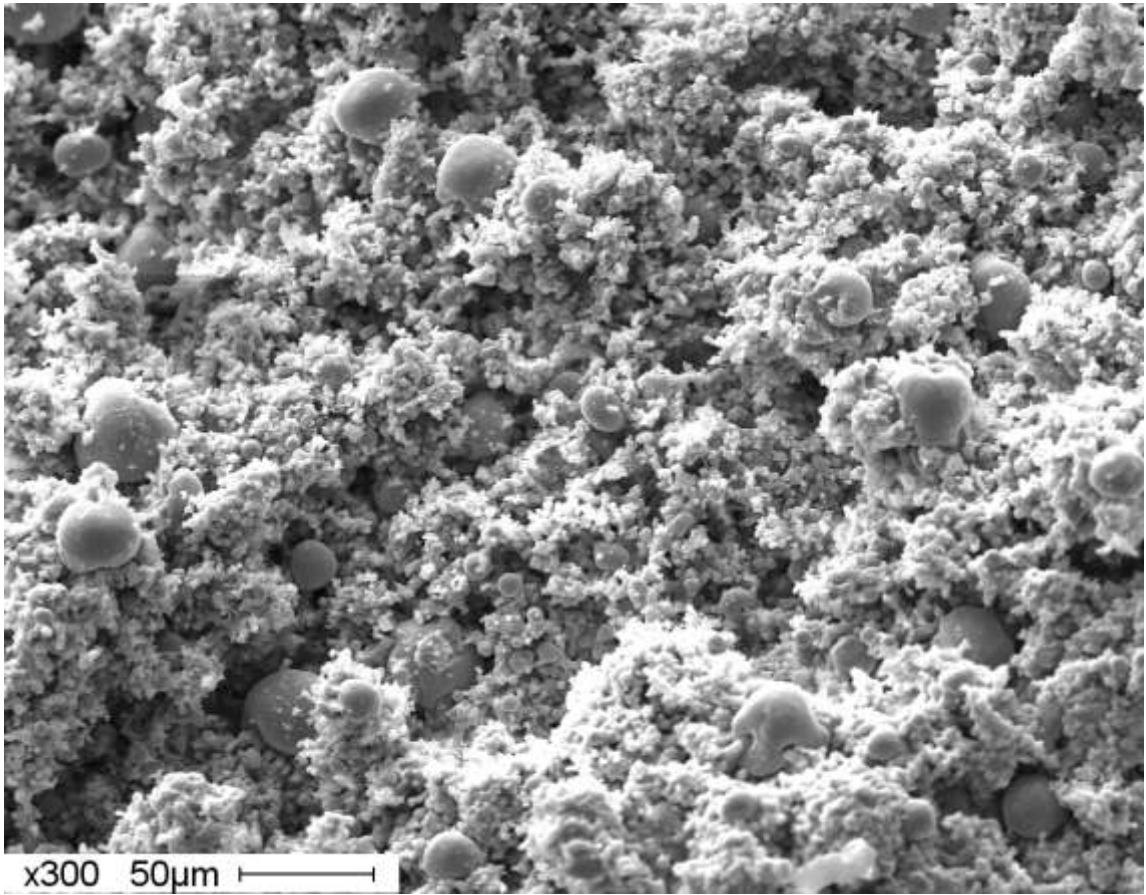


Рисунок 3.29 – Электронно-микроскопический снимок продуктов взаимодействия ферросиликоалюминия с азотом.

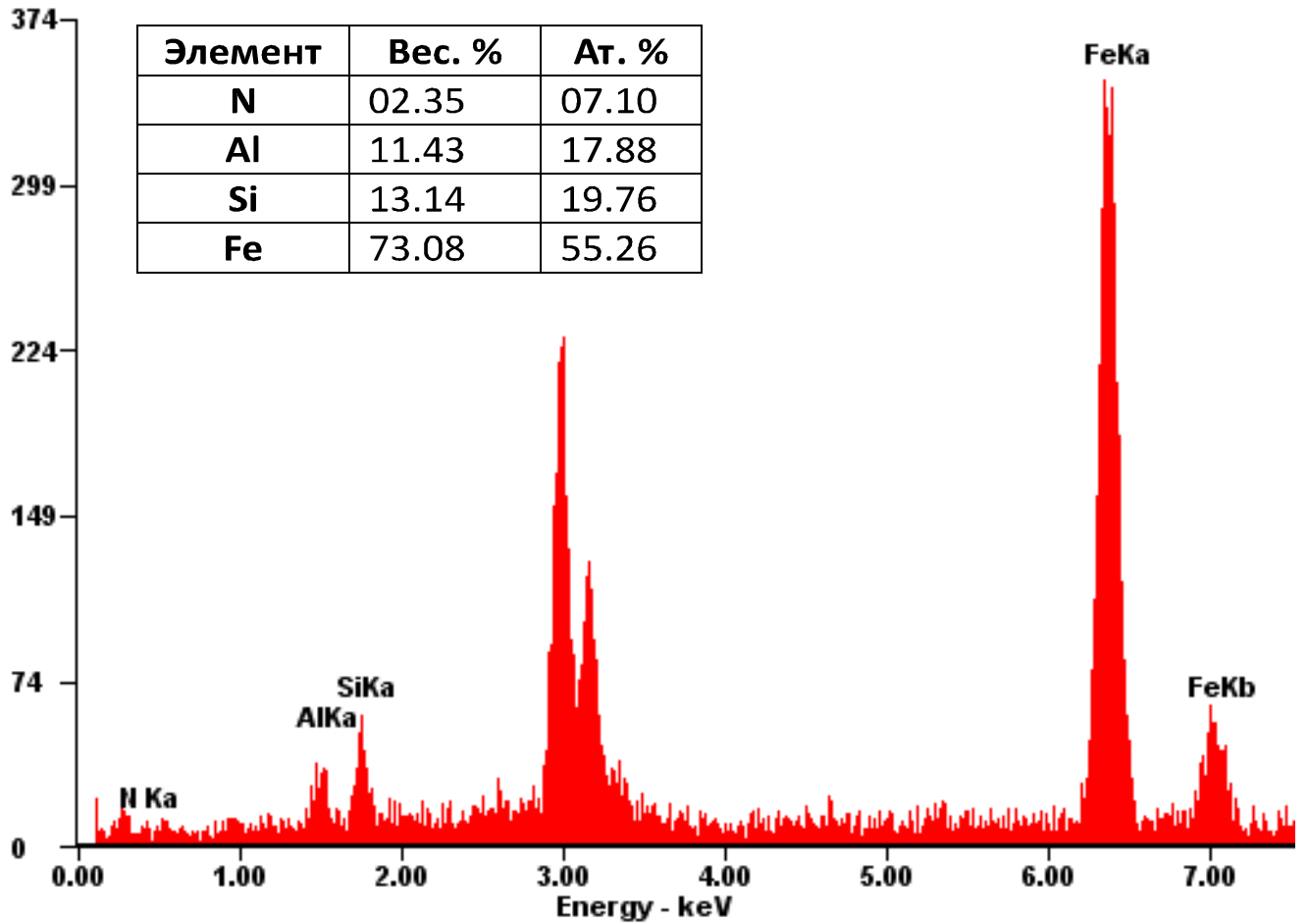


Рисунок 3.30 – Результаты локального элементного микроанализа продуктов взаимодействия ферросиликоалюминия с азотом.

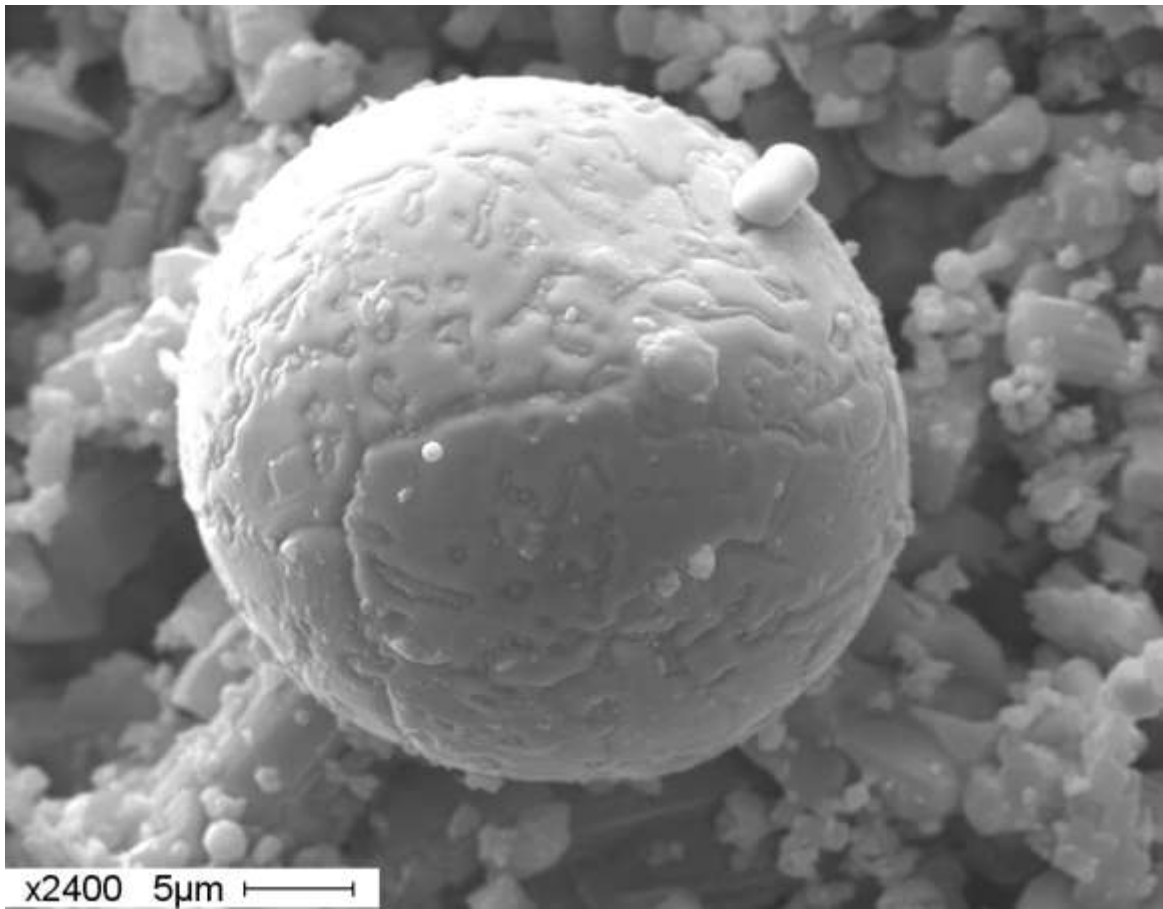


Рисунок 3.31 – Микроструктура расплава на основе железа.

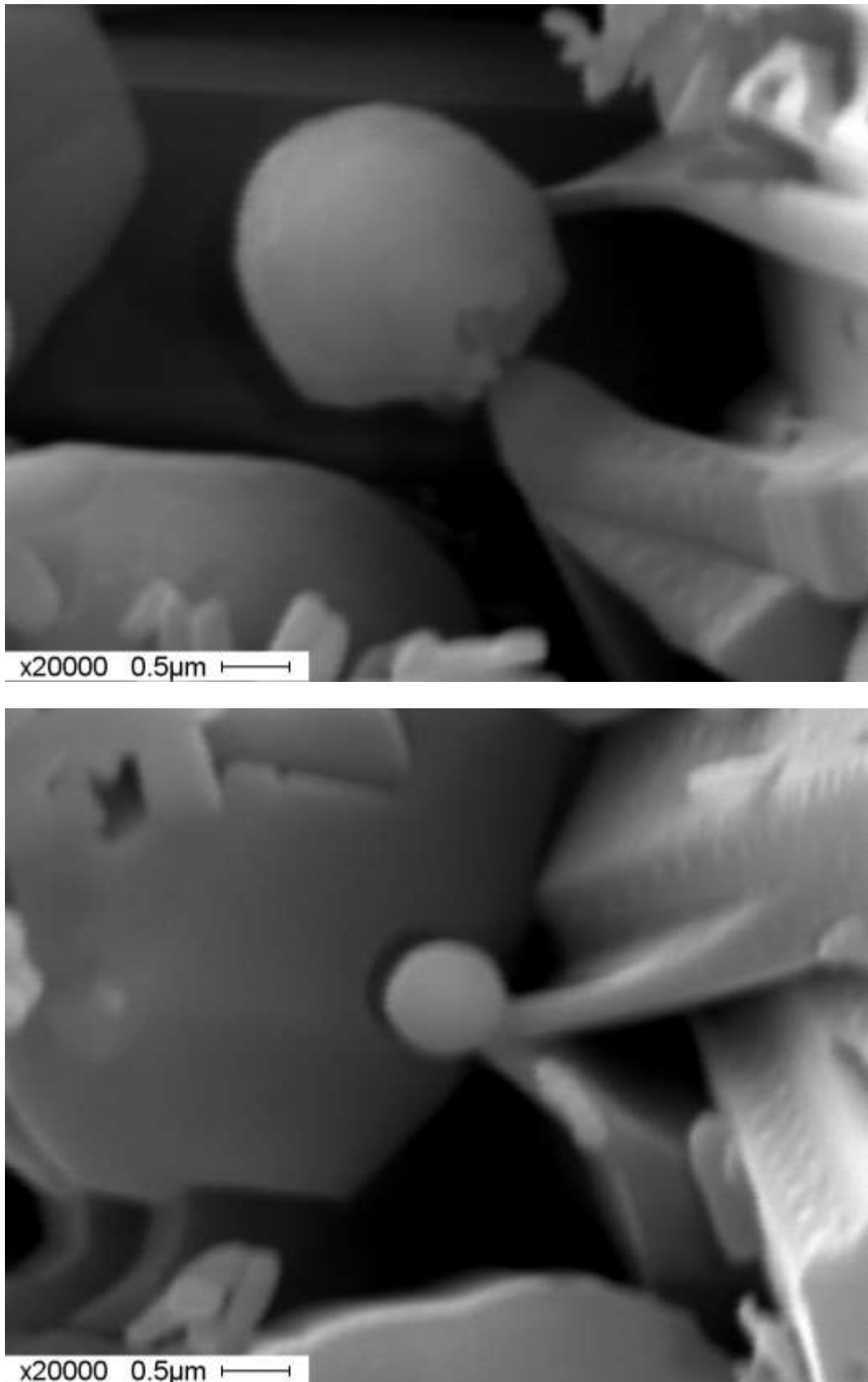


Рисунок 3.32 – Электронно – микроскопические снимки азотированного ферросиликоалюминия с глобулой на вершине.

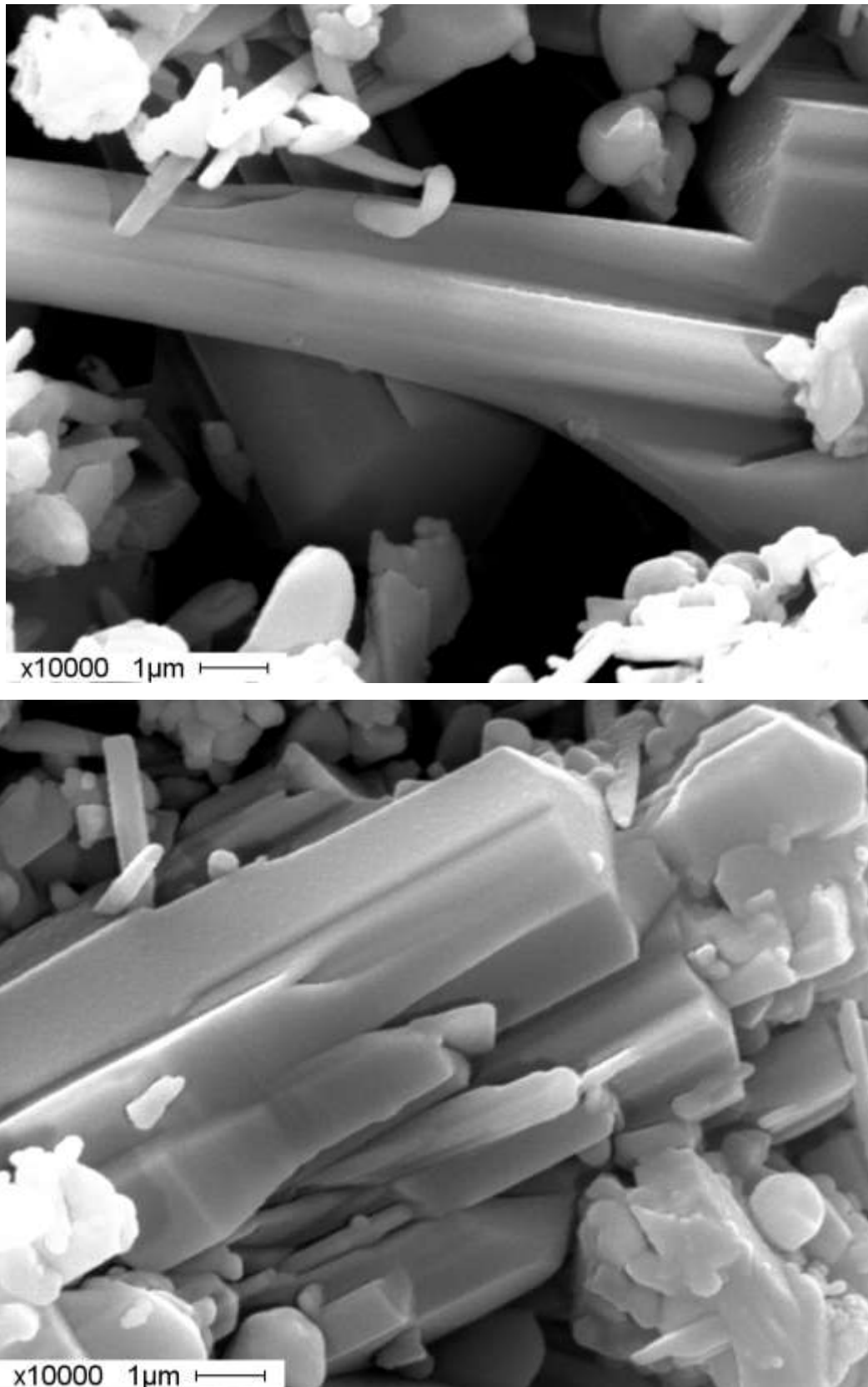


Рисунок 3.33 – Электронно – микроскопические снимки с образованием пластинчатых кристаллов и двойниковое срастание развитых граней кристаллов в продуктах горения ферросиликоалюминия.

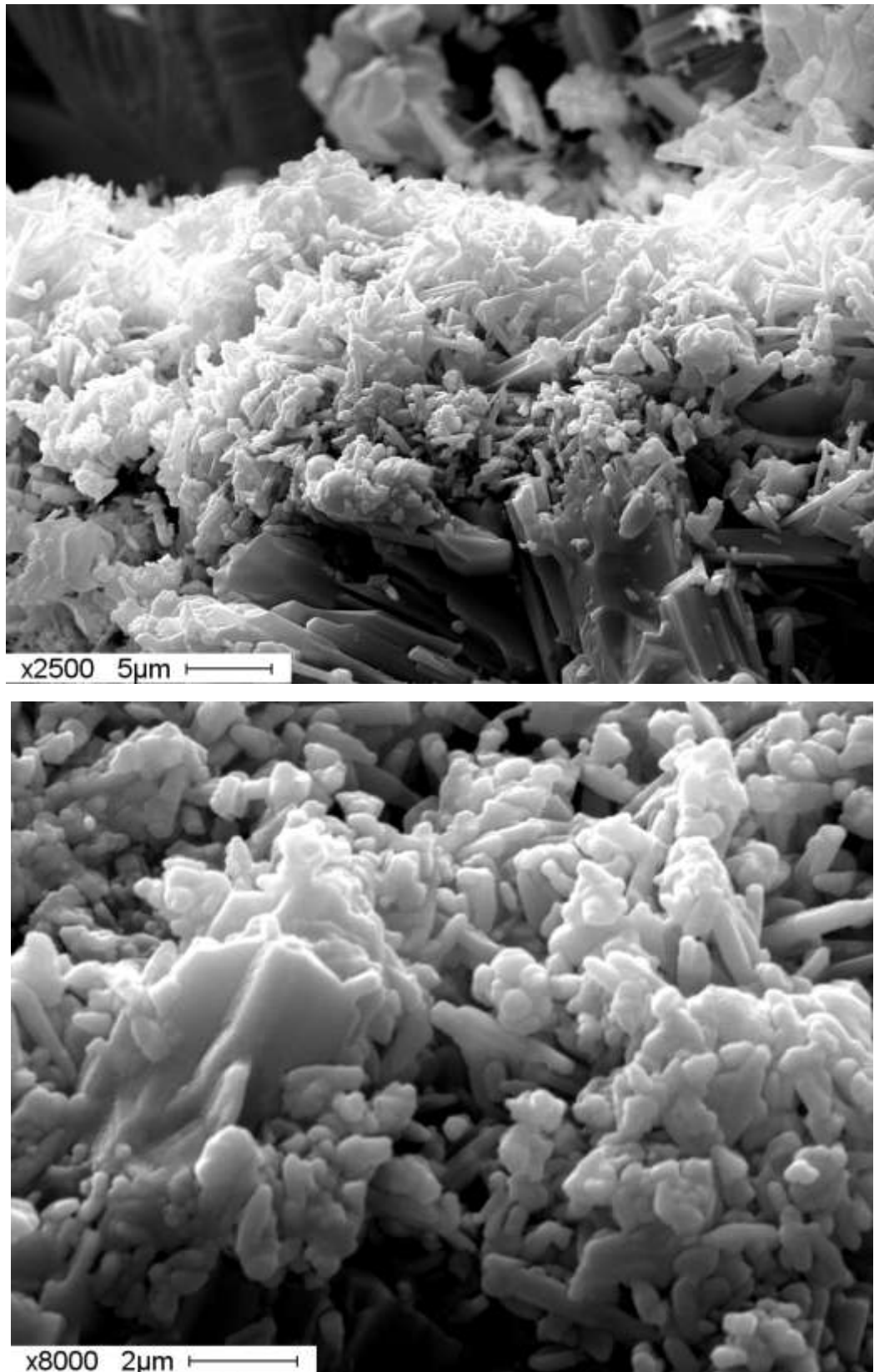


Рисунок 3.34 – Электронно – микроскопические снимки бесформенных образований и сросшихся пластинчатых кристаллов в продуктах горения ферросиликоалюминия.

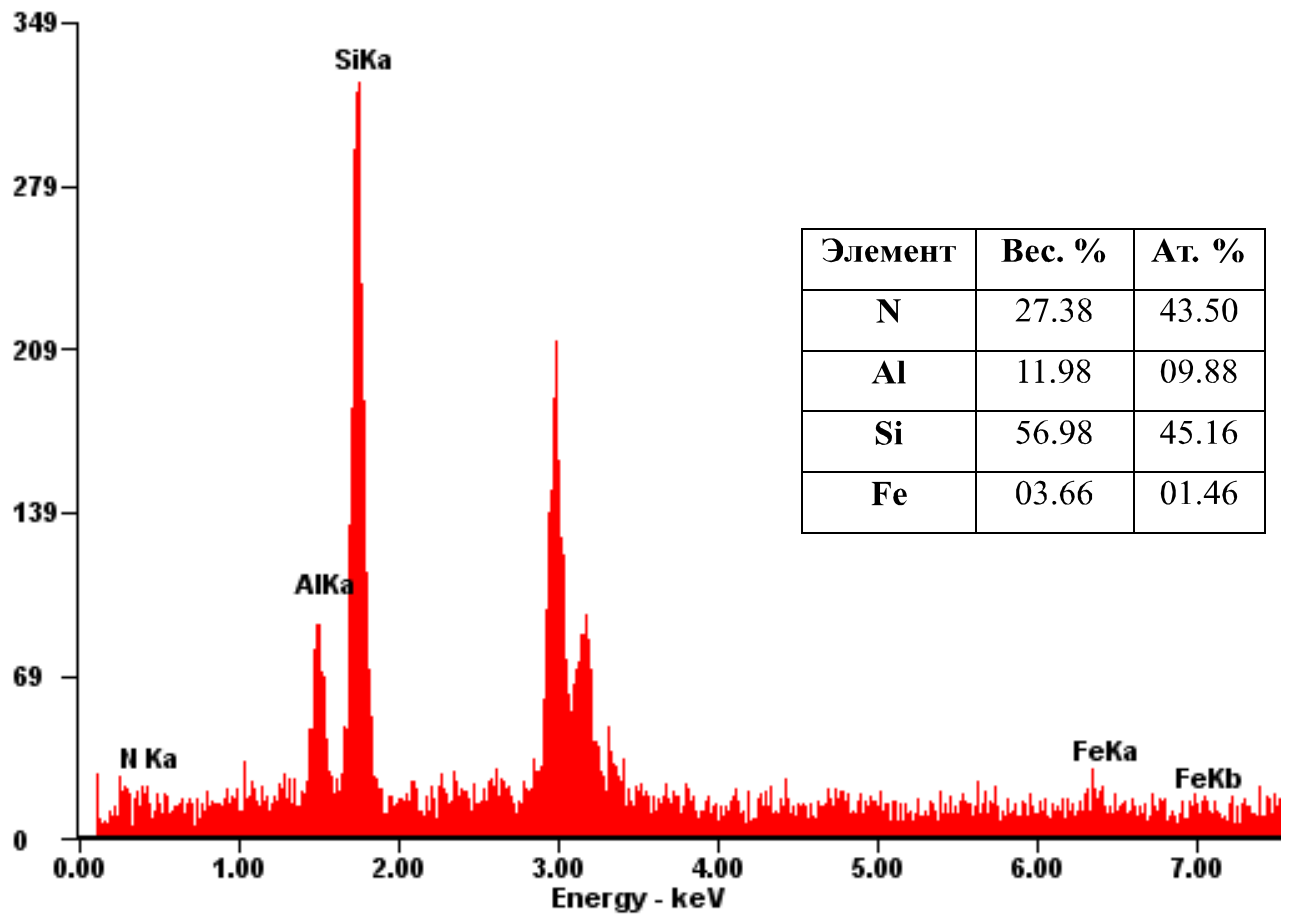


Рисунок 3.35 – Данные электронного микроанализа срощеюся кристалла.



### 3.6. Горение механически активированных порошков

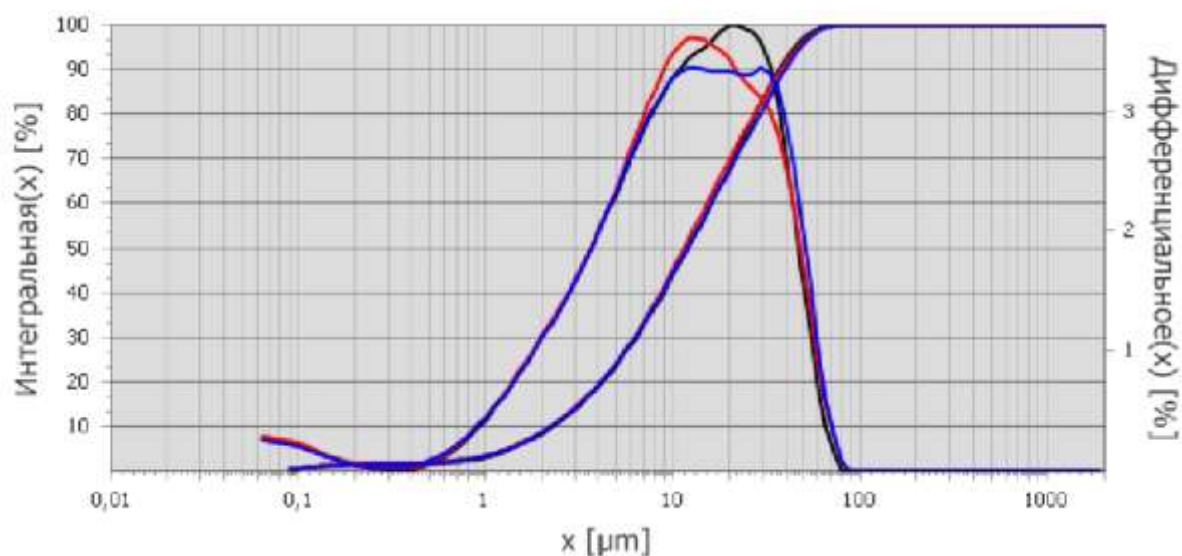
В настоящее время механическая активация является одним из способов корректировки условий СВС путем изменения реакционной способности свежеразмолотых твердых частиц. Как правило, подготовка реагентов с помощью механической активации позволяет расширять пределы горения, менять термические параметры фронта, увеличивать скорость СВ-синтеза.

В работе механическую активацию и измельчение порошка с размером частиц менее 100 мкм, проводили в планетарной мельнице АГО-3 в течение 1, 5 и 10 минут. Одной из важнейших характеристик, влияющих на процесс горения ферросплава, является размер частиц порошка и его удельная поверхность. В Таблице 3.1 и на Рисунках 3.36 – 3.39 представлены результаты распределения частиц по размерам после механической активации.

Из рисунков видно, что порошок исходного ферросиликоалюминия характеризуется кривыми распределения, имеющими широкие пики, что свидетельствует о полидисперсности системы. Кривые распределения частиц по размерам после механической активации имеют два отчетливо выраженных пика. Такое распределение считается бимодальным. При этом с увеличением времени активации бимодальность становится более выраженной.

Таблица 3.1 – Распределение по размерам частиц ФСА при разных временах механической активации

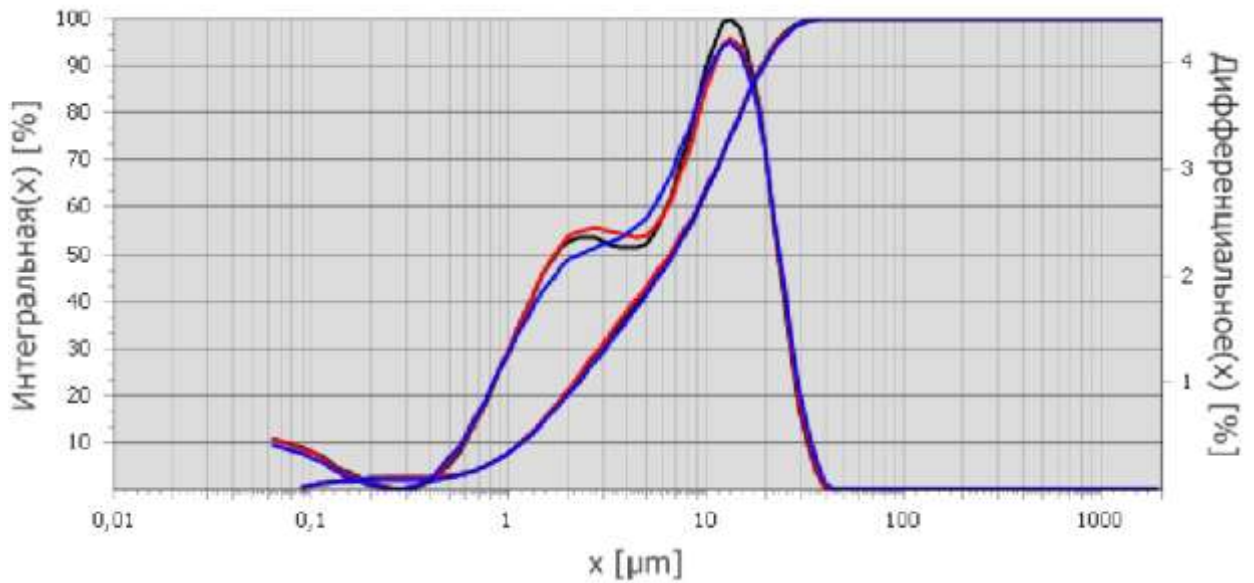
Без м/а		1 мин.		5 мин.		10 мин.	
% объемные	< мкм	% объемные	< мкм	% объемные	< мкм	% объемные	< мкм
10	2.2	10	1.2	10	1.2	10	1.1
50	11.8	50	6.7	50	6.5	50	4.9
90	38.0	90	19.2	90	22.8	90	17.8
100	100.0	100	45.0	100	75.0	100	75.0



% объемные	< мкм	Козфф.вариаци и, %	M556	M557	M558
10	2,2	1,5	2,3	2,2	2,2
50	11,8	2,1	12,1	11,5	11,9
90	38	3,1	36,7	37,7	39,6

< мкм	% объемные	Козфф.вариаци и, %	M556	M557	M558
0,1	0,6	5,6	0,6	0,6	0,5
0,2	1,5	5	1,5	1,6	1,4
0,4	1,6	3,4	1,6	1,7	1,6
0,7	2	4,2	1,9	2,1	2,1
1	3,3	4	3,1	3,4	3,4
2,5	11,4	1,7	11,2	11,6	11,5
4	19,3	1,1	19	19,5	19,3
8	37,1	1,1	36,6	37,6	37
15	58,4	1,6	57,7	59,7	57,8
30	82,5	1,3	83,2	83,2	81
55	97,9	0,4	98,5	97,8	97,6
100	100	0	100	100	100

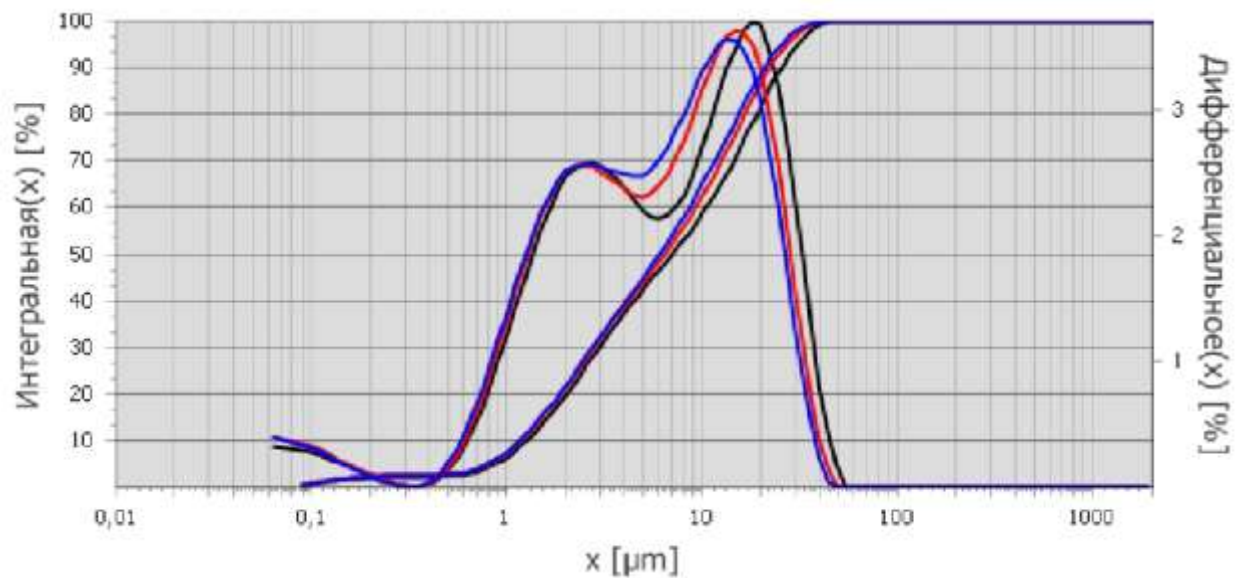
Рисунок 3.36 – Распределение частиц по размеру образца ФСА без механической активации.



% объемные	< мкм	Козфф.вариаци и,%	M538	M539	M540
10	1,2	0,5	1,2	1,1	1,2
50	6,7	2	6,8	6,5	6,8
90	19,2	1,2	19	19,2	19,5

< мкм	% объемные	Козфф.вариаци и,%	M538	M539	M540
0,1	0,9	5,1	0,9	0,9	0,8
0,2	2,2	7,8	2,3	2,2	1,9
0,3	2,3	8,4	2,4	2,3	2
0,5	2,8	4,2	2,9	2,8	2,6
<b>1</b>	<b>7,9</b>	<b>0,7</b>	<b>7,8</b>	<b>8</b>	<b>7,9</b>
1,5	14,6	1,3	14,7	14,8	14,4
3	30,4	2,6	30,6	31,2	29,3
5	42,5	1,8	42,3	43,5	41,6
<b>10</b>	<b>63,5</b>	<b>0,4</b>	<b>63,2</b>	<b>63,9</b>	<b>63,4</b>
15	80,4	0,3	80,6	80,5	80,1
25	96,7	0,3	97	96,8	96,3
45	100	0	100	100	100

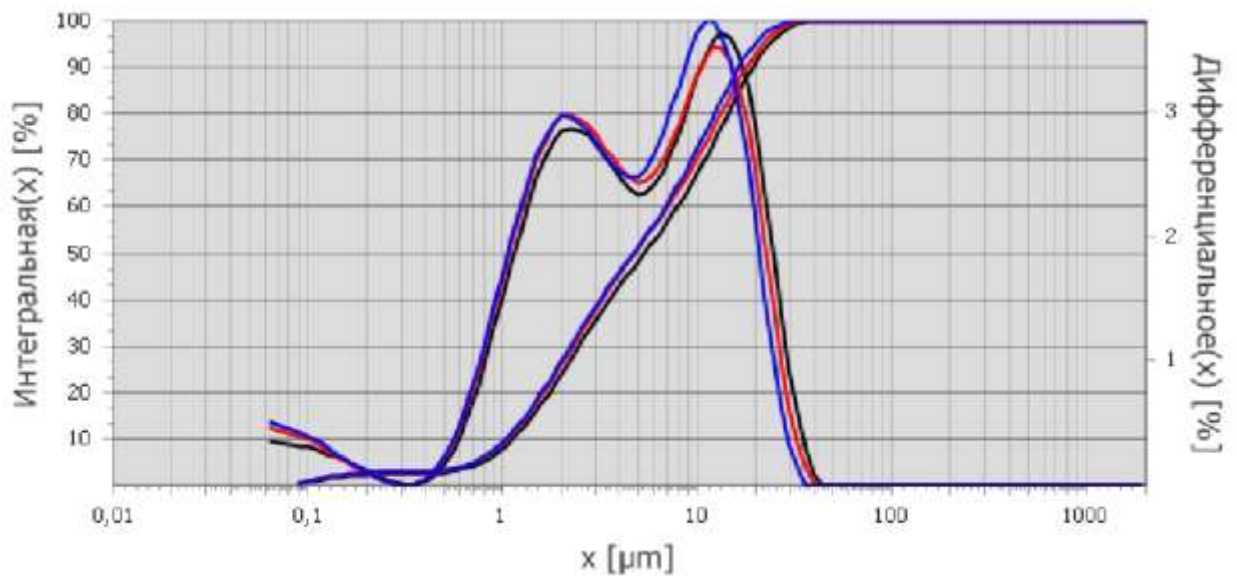
Рисунок 3.37 – Распределение частиц по размеру образца ФСА после механической активации в течение 1 минуты.



% объемные	< мкм	Козфф.вариаци и,%	M541	M542	M543
10	1,2	3,6	1,3	1,2	1,2
50	6,5	6,3	7	6,4	6
90	22,8	8,3	25,3	22,2	20,8

< мкм	% объемные	Козфф.вариаци и,%	M541	M542	M543
<b>1</b>	<b>7,1</b>	<b>6,7</b>	<b>6,5</b>	<b>7,3</b>	<b>7,6</b>
1,1	8,5	6,5	7,7	8,7	9
2	21	4,2	19,8	21,3	21,8
3	31,4	2,8	30,2	31,7	32,3
5	43,9	2,5	42,5	44	45,2
7	52	3,3	49,9	52,1	54
10	61,9	4,2	58,5	62,3	64,9
11	64,9	4,4	61,2	65,4	68,1
15	75,6	4,3	71,3	76,5	79,1
25	92,5	2,3	89,6	93,3	94,7
35	98,5	0,8	97,5	98,8	99,3
50	100	0	100	100	100
75	100	0	100	100	100

Рисунок 3.38 – Распределение частиц по размеру образца ФСА после механической активации в течение 5 минут.



% объемные	< мкм	Козфф.вариации и,%	M544	M545	M546
10	1,1	3,8	1,1	1,1	1
50	4,9	6	5,3	4,8	4,7
90	17,8	6,8	19,3	17,8	16,3

< мкм	% объемные	Козфф.вариации и,%	M544	M545	M546
<b>1</b>	<b>8,7</b>	<b>7,2</b>	<b>7,9</b>	<b>8,9</b>	<b>9,4</b>
1,1	10,4	6,8	9,5	10,7	11,1
2	25,5	4,5	23,9	25,9	26,6
3	37,3	3,4	35,5	37,9	38,5
5	50,4	2,8	48,4	51,2	51,7
7	59	2,9	56,6	59,7	60,7
10	70	3,1	67,1	70,4	72,5
11	73,3	3,2	70,4	73,7	76
15	84,5	2,8	81,5	84,5	87,3
25	97,5	1	96,3	97,5	98,7
35	99,8	0,1	99,7	99,9	100
50	100	0	100	100	100
75	100	0	100	100	100

Рисунок 3.39 – Распределение частиц по размеру образца ФСА после механической активации в течение 10 минут.

С увеличением времени активации порошка ферросиликоалюминия удельная поверхность возрастает (Рисунок 3.40). Монотонное возрастание удельной поверхности свидетельствует о накоплении частиц мелкой фракции. Следует отметить, что при активации порошка в течение 5 минут происходит некоторое укрупнение частиц, а после 10 минут активации размер частиц снова уменьшается, что позволяет предположить наличие процессов агрегирования частиц. При этом процесс агрегирования частиц может способствовать образованию межглобулярных пор, дополняющих внутриглобулярную пористую структуру индивидуальных частиц. Поэтому в целом площадь удельной поверхности образца после механической активации в течение 5 минут не уменьшается, а наоборот увеличивается относительно образца, активированного в течение 1 минуты. В то же время количество самой мелкой фракции практически не меняется.

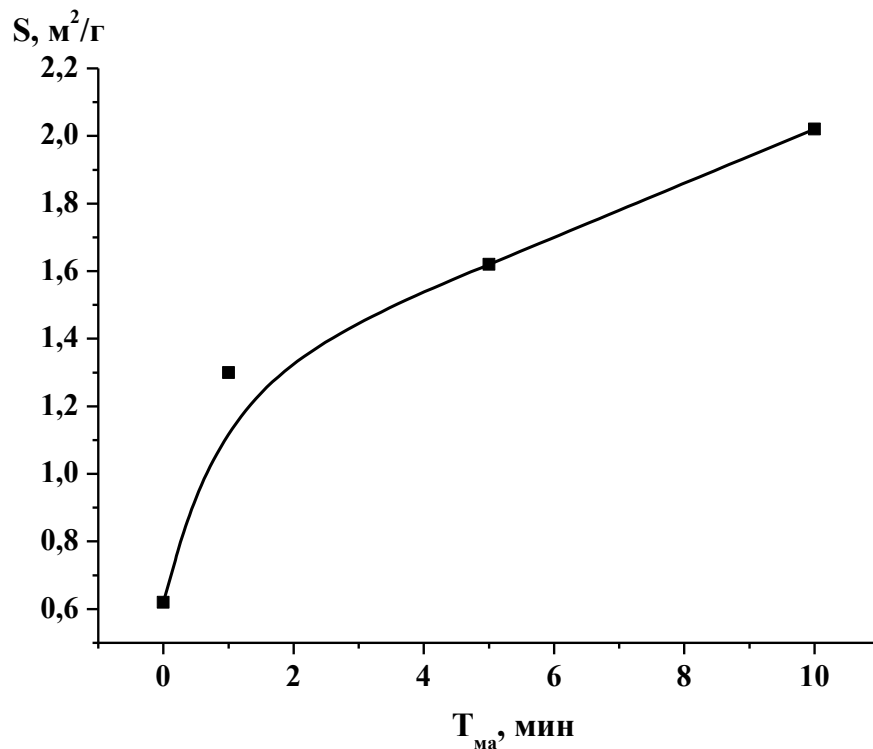


Рисунок 3.40 – Зависимость площади удельной поверхности от продолжительности механической активации.

Горение механически активированных порошков происходит в нестационарном режиме, о чем свидетельствует наличие в образце темных и светлых зон, трещин. То есть с помощью механической активации не удается перевести режим горения из нестационарного в стационарный.

Как было сказано выше (глава 3.1), одним из важнейших параметров, влияющих на процесс горения ферросиликоалюминия, является давление азота. Благодаря механической активации удалось инициировать синтез при давлении азота 1 МПа, в то время как в отсутствие активации организовать процесс горения удавалось при 2,5 МПа.

Было установлено, что с увеличением времени механической активации возрастает скорость распространения волны горения (Рисунок 3.41), в то время как наибольшее количество азота поглощается образцом, активированным в течение 1 минуты. Это связано с тем, что возрастание удельной поверхности приводит к увеличению скорости реакции. При этом повышается темп тепловыделения, что соответственно приводит к увеличению скорости подъёма температуры в волне горения и зоне прогрева. Следствием этого является интенсивное плавление образца в зоне прогрева и нарушение газопроницаемости образца. Одновременно уменьшается усвоение азота на стадии догорания (за фронтом горения). Уменьшение газопроницаемости образцов с увеличением времени механической активации может быть связано так же с усилением бимодальности распределения частиц по размер, что может обеспечить более плотную упаковку частиц исходного ФСА. В условия фильтрационного подвода азота к зоне реакции высокая плотность образца нежелательна. В целом, несмотря на то, что с увеличением продолжительности мехактивации содержание усвоенного образцом азота уменьшается, оно все-таки значительно выше, чем в образцах без механоактивации.



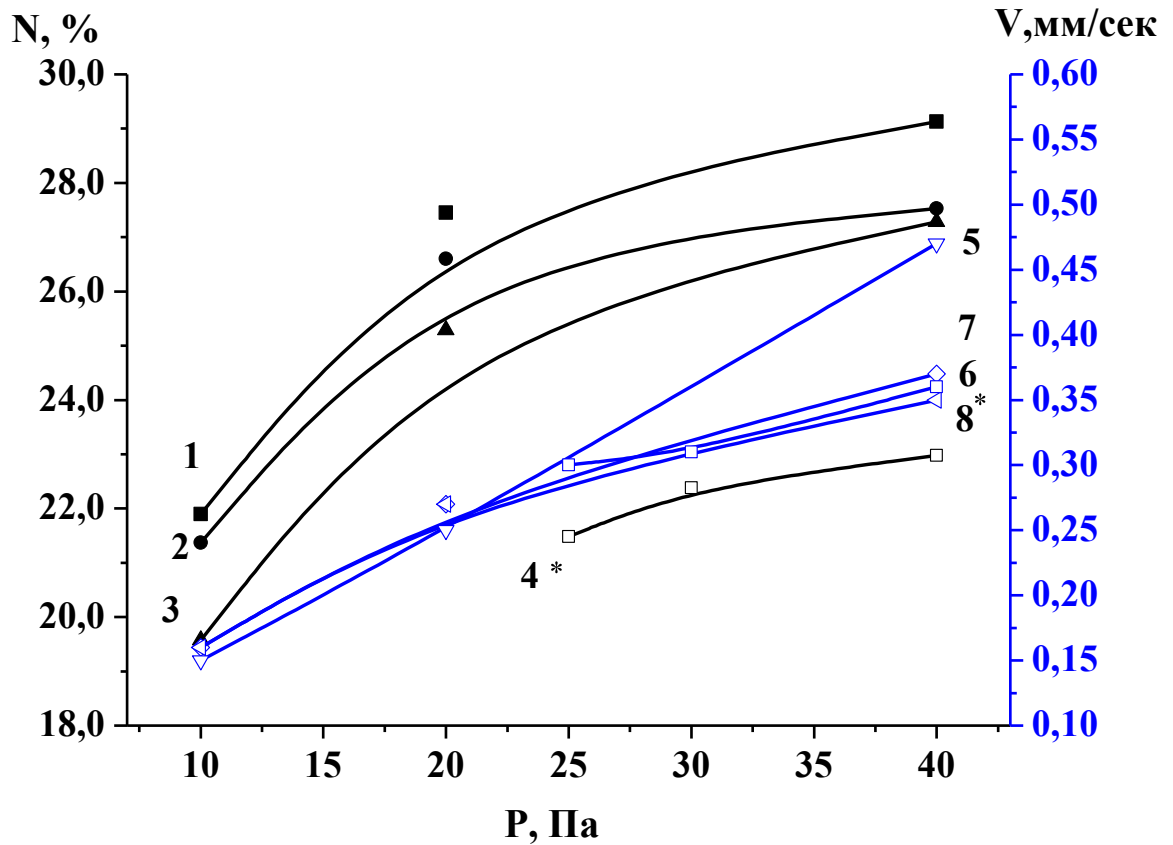


Рисунок 3.41 – Зависимость содержания азота в продуктах СВС (1, 2, 3, 4) и скорости горения (5, 6, 7, 8) от давления и времени механической активации (МА) исходного ферросиликоалюминия:

1, 6 – МА 1 мин.; 2, 7 – МА 5 мин.; 3, 5 – МА 10 мин.; 4\*, 8\* – без МА.

В условиях фильтрационного горения большое влияние на процесс азотирования и состав продуктов оказывает диаметр образца. Горение механически активированного ФСА несколько отличается от горения исходного порошка. В частности механическая обработка позволяет расширить параметры горения и позволяет инициировать реакцию при меньших диаметрах. Согласно экспериментальным данным, порошки, прошедшие МА, горят при минимальном диаметре 20 мм, в то время как горение порошка без предварительной МА реализуется только в случае, если диаметр образца более 30 мм.

Как показали исследования, скорость горения с увеличением диаметра имеет тенденцию к снижению (Рисунок 3.42), в то же время скорость горения



активированных порошков несколько выше, что связано с меньшим размером частиц исходного ФСА. Замедление процесса с ростом диаметра образцов как для активированных, так и для неактивированных порошков, вероятно, связано с увеличением пути фильтрации реагирующего азота.

С увеличением диаметра значительно возрастает количество поглощенного азота в образцах. Как показано на Рисунке 3.42, наиболее высокое поглощение азота достигается при активации порошка в течение 1 минуты. Образец, активированный в течение 1 минуты меньше, горит медленнее, чем образцы, активированные в течение 5 и 10 минут. Более низкая скорость горения увеличивает длительность пребывания реагентов в высокотемпературной зоне реакции, что обеспечивает более высокую степень азотирования продуктов.

После осуществления механической активации фазовый состав исходного сплава несколько меняется. Согласно результатам РФА механически активированные порошки при всех временах активации имеют в своем составе ряд таких же фаз, как у неактивированного: Si, FeSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> (Рисунок 3.43). Однако, наряду с представленными фазами в составе механически активированных порошков обнаруживается одна дополнительная фаза – металлическое железо (Fe), появление которой связано с образованием намола в результате механической активации в стальных барабанах. Наличие фазы железа может несколько увеличивать скорость реакции, поскольку железо является катализатором реакции азотирования [75].

На Рисунке 3.44 представлен фазовый состав продуктов горения ФСА в азоте при различных временах механической активации. Из представленных рентгенограмм видно, что при азотировании активированных порошков в качестве основной фазы образуется  $\beta$ -Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, в то время, как при азотировании неактивированных порошков преимущественно образуется смесь фаз  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\beta$ -Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Вероятно, при горении тонких механоактивированных порошков реализуются более благоприятные условия для образования твердых растворов на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, т. е.  $\beta$ -Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.

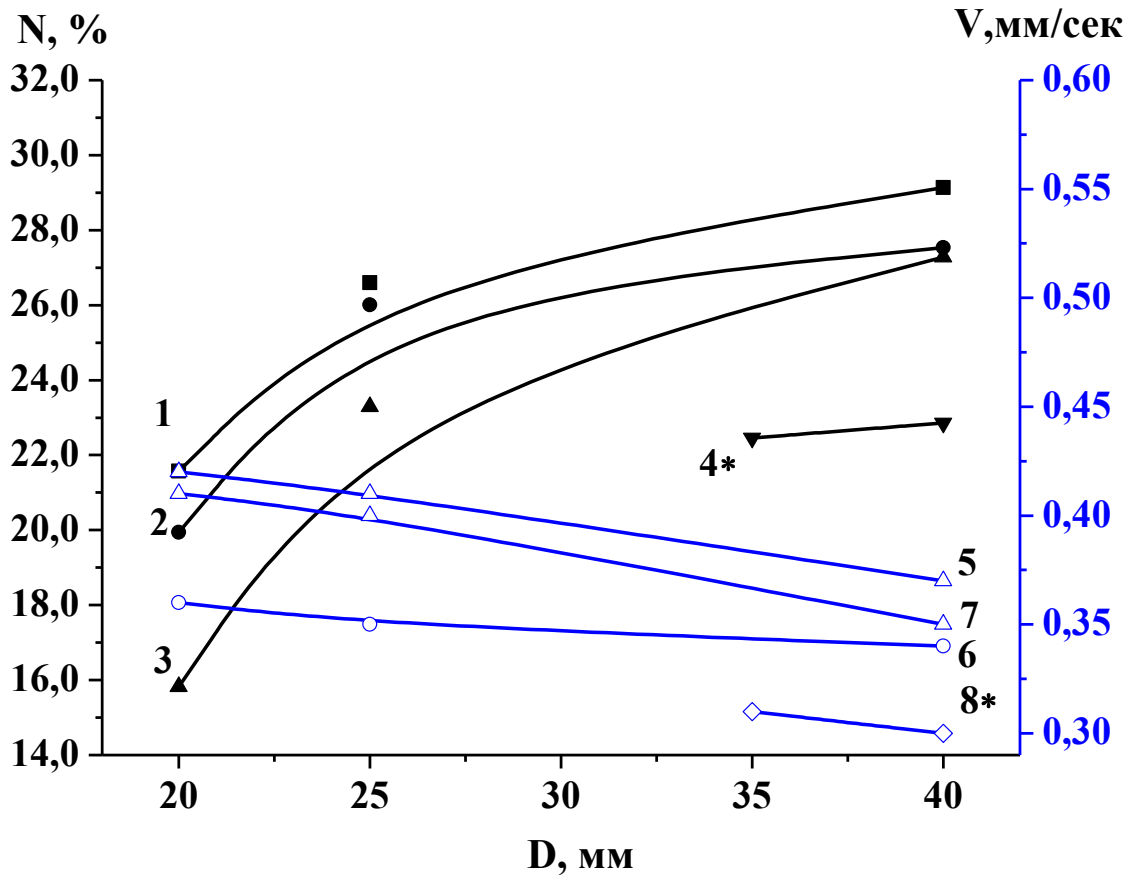


Рисунок 3.42 – Зависимость содержания азота в продуктах СВС (1, 2, 3, 4) и скорости горения (5, 6, 7, 8) от диаметра и времени механической активации исходного ферросиликоалюминия:

1, 6 – МА 1 мин.; 2, 7 – МА 5 мин; 3, 5 – МА 10 мин; 4\*, 8\* – без МА.

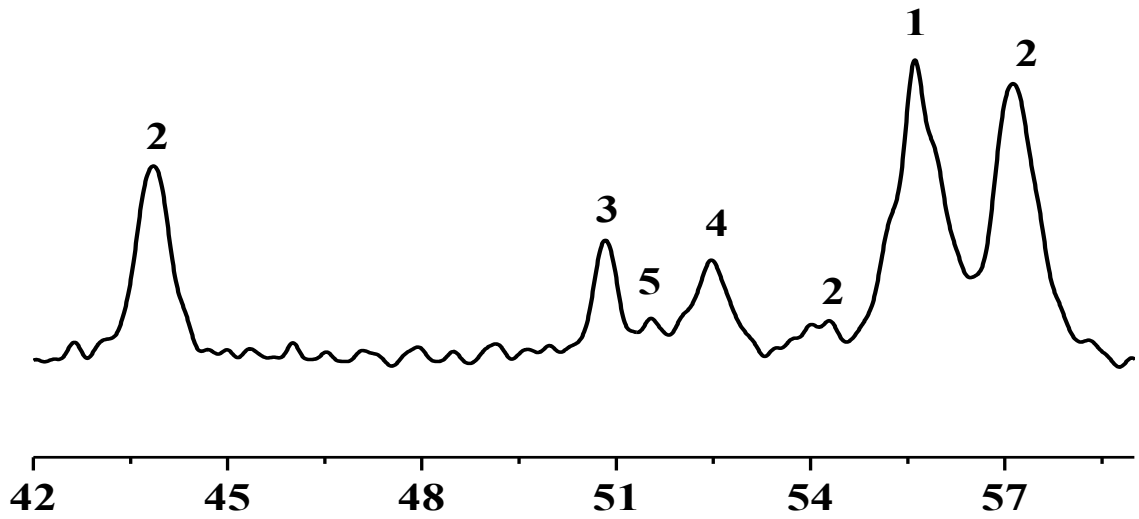


Рисунок 3.43 – Фрагмент рентгенограммы исходной смеси после механической активации в течение 1 минуты:

1 – Si, 2 – FeSi<sub>2</sub>, 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>, 5 – Fe.

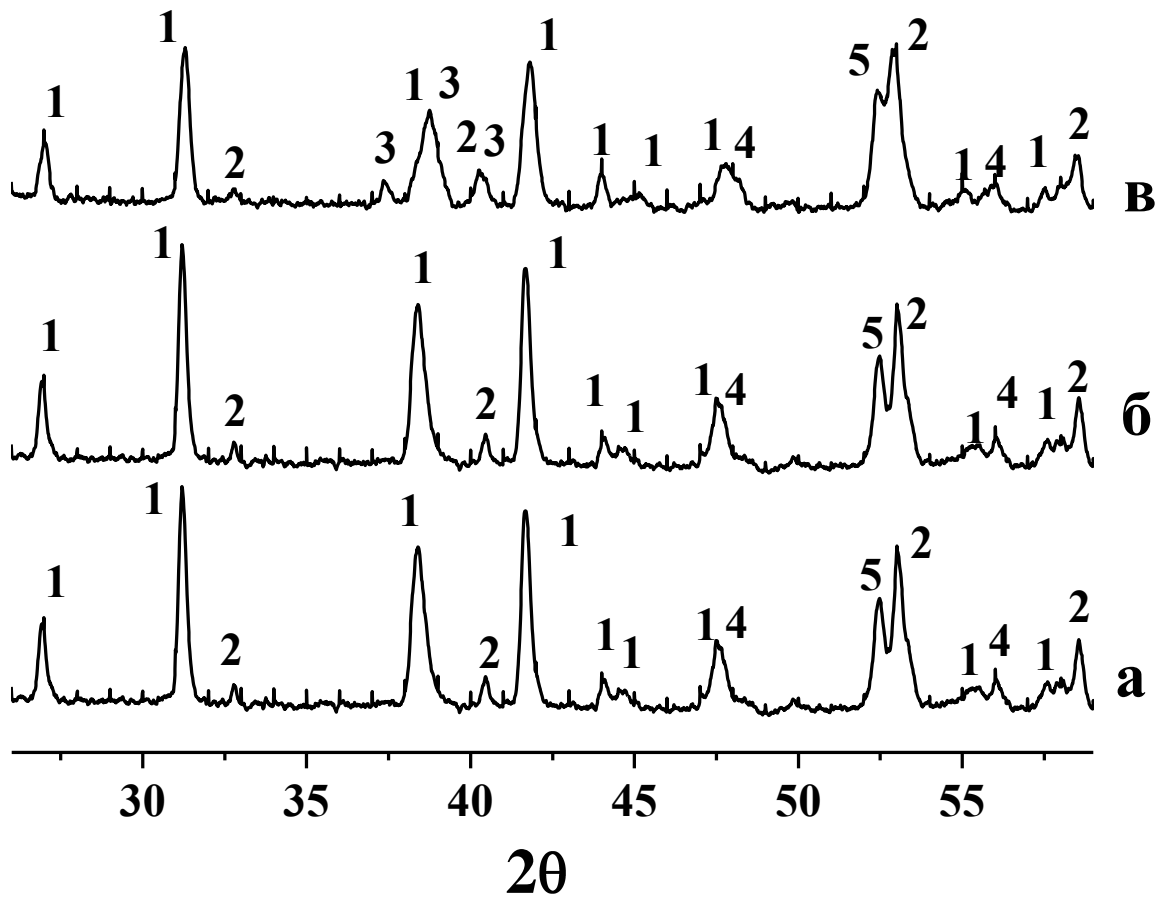


Рисунок 3.44 – Фазовый состав продуктов горения ФСА в азоте при различных временах активации: а – 1 мин., б – 5 мин., в – 10 мин.;  
1 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , 2 – FeSi, 3 – SiAlON, 4 – FeSi<sub>2</sub>, 5 – Fe.

В то же время в азотированных образцах обнаруживается значительное количество силицидов железа (FeSi и FeSi<sub>2</sub>), что указывает на незавершенность процесса нитридообразования. Анализ рентгенограмм показал, что с увеличением времени активации исходного сплава до 10 минут, основной рефлекс  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  уменьшается. При этом появляется дополнительная фаза сиалона – SiAlON [32 - 0026]. Эта фаза относится к 15R-политипу и образуется на основе AlN.

Таким образом, в результате проведенных исследований по влиянию механической активации на процесс горения ФСА показано, что:

– Механическая активация исходных порошков позволяет инициировать реакцию СВС при меньших давлении и диаметре, т.е. позволяет расширить параметры горения ФСА в азоте.

– Использование механически активированных порошков в СВ-процессах позволяет получить продукт с более высоким содержанием азота.

– Азотирование механически активированных порошков позволяет получить продукт реакции, состоящий главным образом из  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

– Наличие в продуктах реакции исходных компонентов, а так же промежуточных продуктов диссоциации указывает на неполную глубину превращения.

### 3.7 Горение ферросиликоалюминия в присутствии добавки $\alpha$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$

Как было показано выше, при азотировании ферросиликоалюминия в продуктах горения помимо фазы  $\beta$  – сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  присутствует нитрид кремния. Кроме того, наличие в продуктах горения силицидов железа указывает на неполное превращение исходных реагентов. Для достижения максимально возможной степени азотирования продуктов синтеза и с целью получения  $\beta$ -сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  в исходную шихту дополнительно вводили добавки глинозема ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в количестве 5 – 22 мас.% [91]. При введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свыше 22 мас.% горение ферросиликоалюминия организовать не удастся. Введение в шихту более 5 мас.% добавки глинозема позволяет перевести режим горения из нестационарного в стационарный. На Рисунке 3.45 представлена зависимость содержания азота и скорости горения ФСА от количества добавки глинозёма.

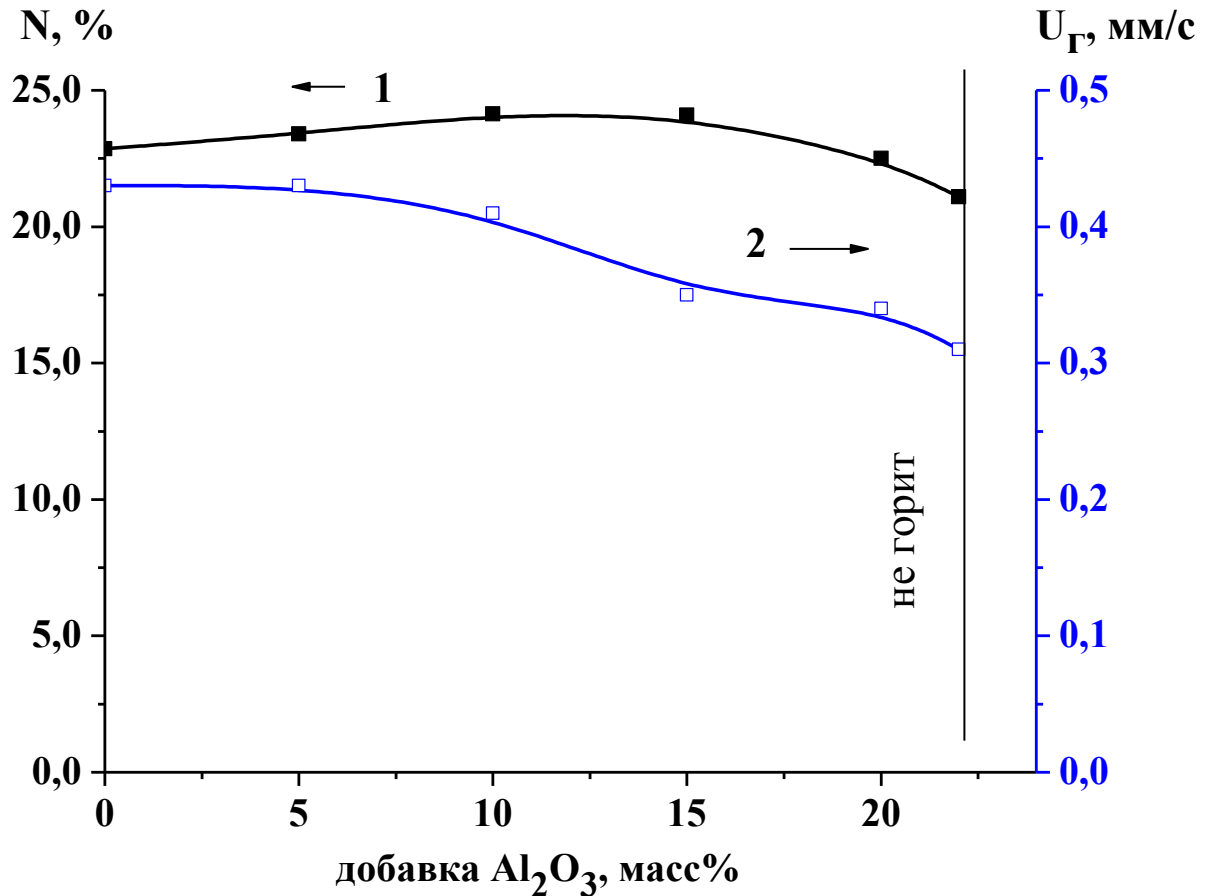


Рисунок 3.45 – Зависимость содержания азота в продуктах (1) и скорости горения (2) от количества добавки  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$P_{\text{N}_2} = 4 \text{ МПа}, d = 40 \text{ мм}.$$

Из рисунка видно, что с увеличением добавки количество поглощаемого азота изменяется незначительно, а скорость горения постепенно падает. Постепенное уменьшение скорости горения связано с увеличением в шихте количества  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , выступающего в роли инертной добавки, что приводит к постепенному падению максимальной температуры реакции (Рисунок 3.46).

Детальное исследование полученного дифракционного профиля продуктов горения ферросиликоалюминия в присутствии добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показало, что наблюдается смещение положения всех дифракционных максимумов в сторону меньших углов ( $2\theta$ ).

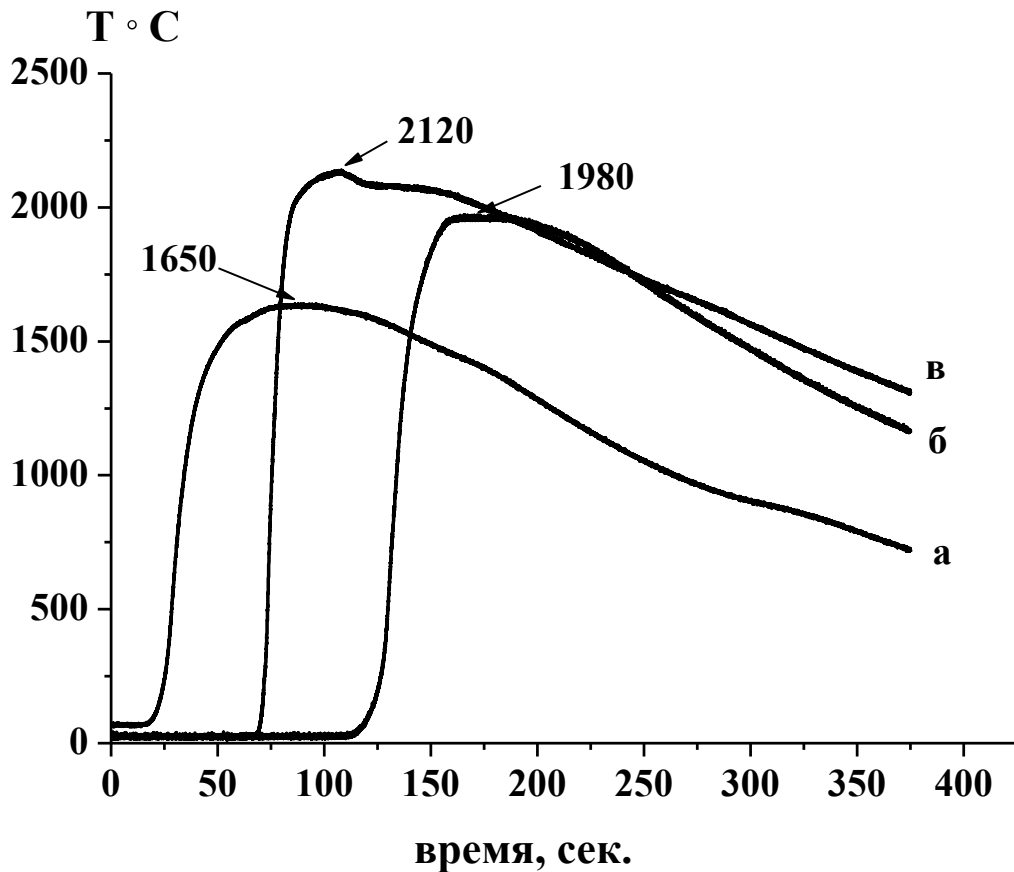


Рисунок 3.46 – Термограммы процесса горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – 22 мас.%, б – 10 мас.%, в – без добавки.

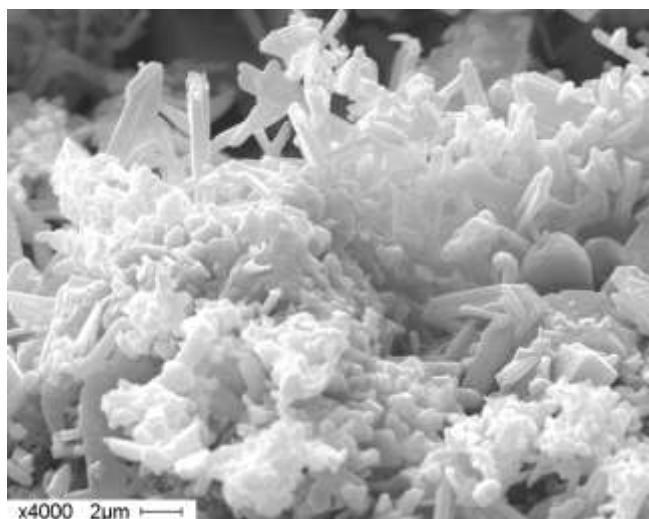
В Таблице 3.2 представлен полученный ряд межплоскостных расстояний для различного содержания оксида алюминия в исходной шихте. Сравнение проводилось с табличными значениями для  $\beta$  - сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  ([36-1333] картотека данных JCPDS). Видно, что с увеличением добавки оксида алюминия параметры кристаллической решетки приближаются к табличным значениям для  $\beta$  –  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  и при 22 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигают максимального соответствия. При этом образуется практически двухфазный продукт горения, состоящий из  $\beta$  –  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  и  $\alpha$ -Fe. Для получения чистого сиалона достаточно обработать продукт горения слабым раствором соляной кислоты.

Таблица 3.2 – Сравнение экспериментального ряда межплоскостных расстояний с табличными данными картотеки JCPDS для сиалона ( $\beta$  –  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ )

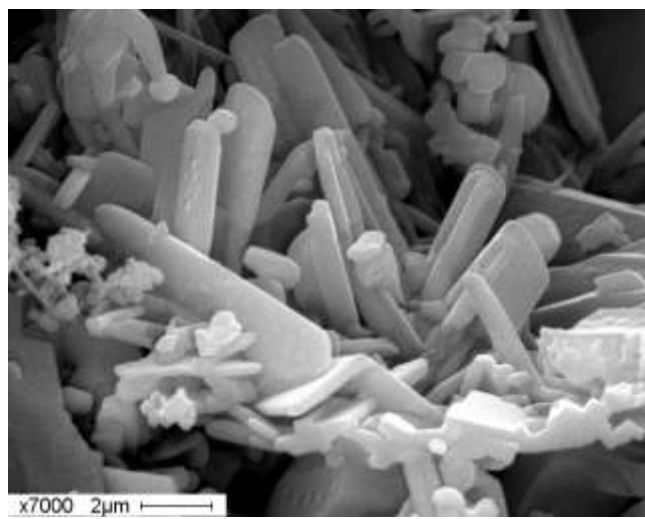
Межплоскостные расстояния d (Å)				
$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ [36-1333]	Продукт СВ-синтеза с различным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте (мас.%)			
	10%	15%	20%	22%
3.840	3.823	3.827	3.834	3.839
3.324	3.311	3.315	3.322	3.324
2.716	2.683	2.688	2.712	2.716
2.513	2.499	2.504	2.511	2.513
2.353	2.346	2.349	2.353	2.353
2.217	2.195	2.210	2.214	2.216
1.920	1.907	1.909	1.919	1.920
1.844	1.834	1.835	1.843	1.845
1.777	1.761	1.774	1.774	1.777
1.613	1.601	1.603	1.610	1.613
1.568	1.556	1.557	1.566	1.567
1.525	1.516	1.517	1.525	1.527
1.488	1.473	1.486	1.487	1.488
1.451	1.435	1.442	1.450	1.451
1.357	1.346	1.351	1.355	1.357

На Рисунке 3.47 представлены электронно-микроскопические снимки продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии добавки глинозема в количестве 22 мас.%. Общая морфология частиц продуктов горения представлена на Рисунке 3.47 а. В большей части образца частицы синтезированного сиалона представляют собой крупные пластинчатые кристаллы правильной формы (Рисунок 3.47 б). Также, в меньшей степени, встречаются бесформенные кристаллы и столбчатые образования (Рисунок. 3.47 в). На рисунке 3.47 г показан рост кристалла сиалона правильной формы.

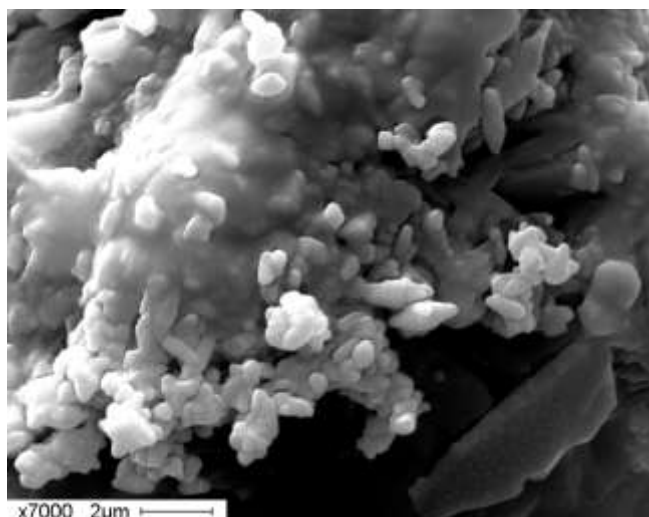




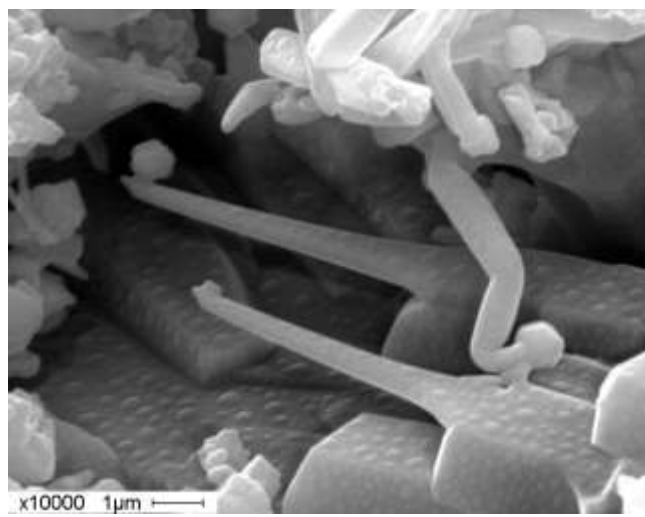
а



б



в



г

Рисунок 3.47 – Электронно-микроскопические снимки продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии добавки 22 мас.% глинозема.

Как было показано в главе 3.6, большое влияние на процесс горения оказывает механическая активация исходной смеси. В результате СВ-синтеза механически активированной смеси (ферросиликоалюминий + глинозем) фазовый состав продуктов горения практически не отличается от продуктов горения неактивированной смеси. На Рисунке 3.48 представлена зависимость глубины превращения и скорости горения от времени активации смеси.

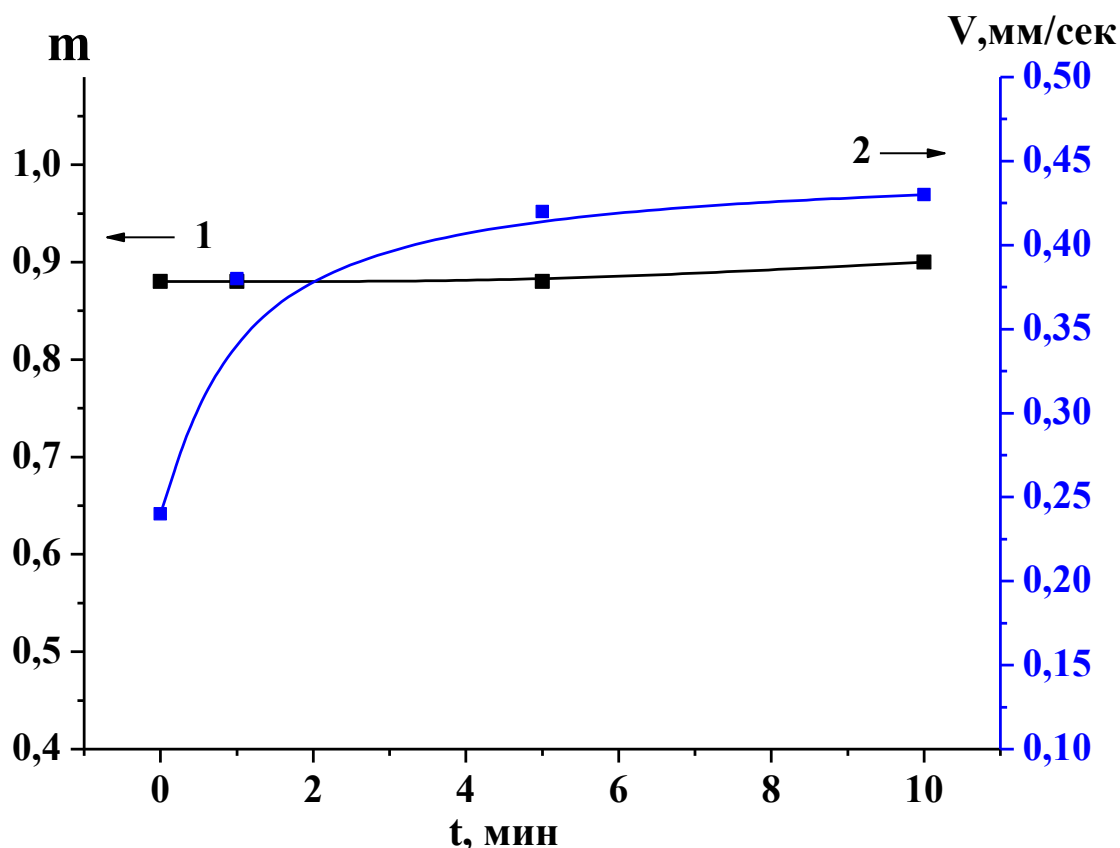


Рисунок 3.48 – Зависимость глубины превращения (1) и скорости горения (2) от времени активации смеси ферросиликоалюминия и глинозема.

Из рисунка видно, что время активации смеси практически не влияет на глубину превращения. Однако, применение в СВ-синтезе механически активированных смесей позволяет значительно увеличить скорость распространения волны горения и, соответственно, увеличить скорость химической реакции, что в свою очередь ведет к улучшению экономических показателей СВС. Кроме того, механически активированные смеси позволяют значительно расширить параметры горения: инициировать реакцию при меньших диаметрах образцов и низких давлениях азота.

### 3.8 Выводы

1. Установлено влияние давления азота, диаметра и плотности образца, дисперсности порошка на процесс горения ферросиликоалюминия в азоте. Выявлены условия инициации реакции горения. Показано, что при давлении 2 МПа и ниже, а так же при диаметре образца менее 30 мм, горение сплава организовать не удастся. Установлено, что ФСА, с размером частиц более 40 мкм, т.е. в отсутствии мелкой фракции, не азотируется в режиме СВС.

2. Показано, что при азотировании ферросиликоалюминия в продуктах СВ-синтеза наряду с нитридом кремния, сиалоном, присутствуют силициды железа ( $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ), что свидетельствует о низкой степени превращения. Получение композиционного материала с большей степенью азотирования возможно при введении в исходную смесь следующих добавок: предварительно азотированного ферросиликоалюминия, топазового концентрата, фторида аммония, зольных микросфер, глинозема.

3. Установлено, что горение ферросиликоалюминия осуществляется в нестационарном режиме. Введение в шихту предварительно азотированного ферросиликоалюминия и различных добавок (топазового концентрата, фторида аммония, зольных микросфер) позволяет перевести режим горения в стационарный.

4. Процесс азотирования ферросиликоалюминия начинается с взаимодействия с азотом алюминий-содержащих фаз ( $\alpha$  –  $\text{FeSi}_2\text{Al}$  и  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) и образования нитрида алюминия. Одновременно при увеличении температуры в зоне реакции до 90 – 1200 °С происходит взаимодействие Si с  $\text{N}_2$  с образованием  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В дальнейшем происходит растворение  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с образованием твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , и  $\beta$ -сиалона состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  путем замещения Si на Al и N на O.

5. Продукты горения ФСА в азоте в присутствии топазового концентрата представляют собой рыхлый, практически неспеченый порошкообразный материал; в присутствии фторида аммония - механически прочные, плотно

спеченый материал; в присутствии зольных микросфер – представляют спеченый пористый материал.

6. Установлено влияние механически активированных порошков на процесс горения ферросиликоалюминия. Показано, что для получения продукта с большей глубиной превращения достаточно активировать исходный порошок в течение 1 минуты.

7. Азотирование механически активированных порошков позволяет получить продукт реакции с большим содержанием азота (до 28 мас.%  $N_2$ ) и состоящий главным образом из  $\beta - Si_3Al_3O_3N_5$ .

8. Установлено, что конечным продуктом азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения является двухфазный материал, состоящий из  $\beta - Si_3Al_3O_3N_5$  и  $\alpha-Fe$ , при условии введения 22 мас.%  $Al_2O_3$  в исходный ферросплав.

#### **4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА НА СИАЛОНОВОЙ МАТРИЦЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

4.1 Технологический процесс получения железосодержащего композита на сиалоновой матрице методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Технологический процесс получения железосодержащего композита на сиалоновой матрице включает в себя следующие этапы:

1. Подготовительный этап.

На данном этапе осуществляется подготовка исходных компонентов смеси (измельчение, взвешивание, сушка), их смешивание и загрузка в СВС - реактор.

2. Механическая активация (при необходимости).

На этом этапе осуществляется загрузка и выгрузка исходной смеси в планетарные мельницы, механическая активация порошков.

3. СВС – азотирование.

На этом этапе осуществляется СВ-синтез, охлаждение продукта синтеза в реакторе, выгрузка из реактора азотированного продукта, очистка продукта.

4. Дробление и классификация

На этом этапе осуществляется измельчение и дробление продукта СВ-синтеза, просеивание через сита для получения гранул определенного диаметра.

Технологическая схема получения железосодержащего композита на сиалоновой матрице представлена на Рисунке 4.1.

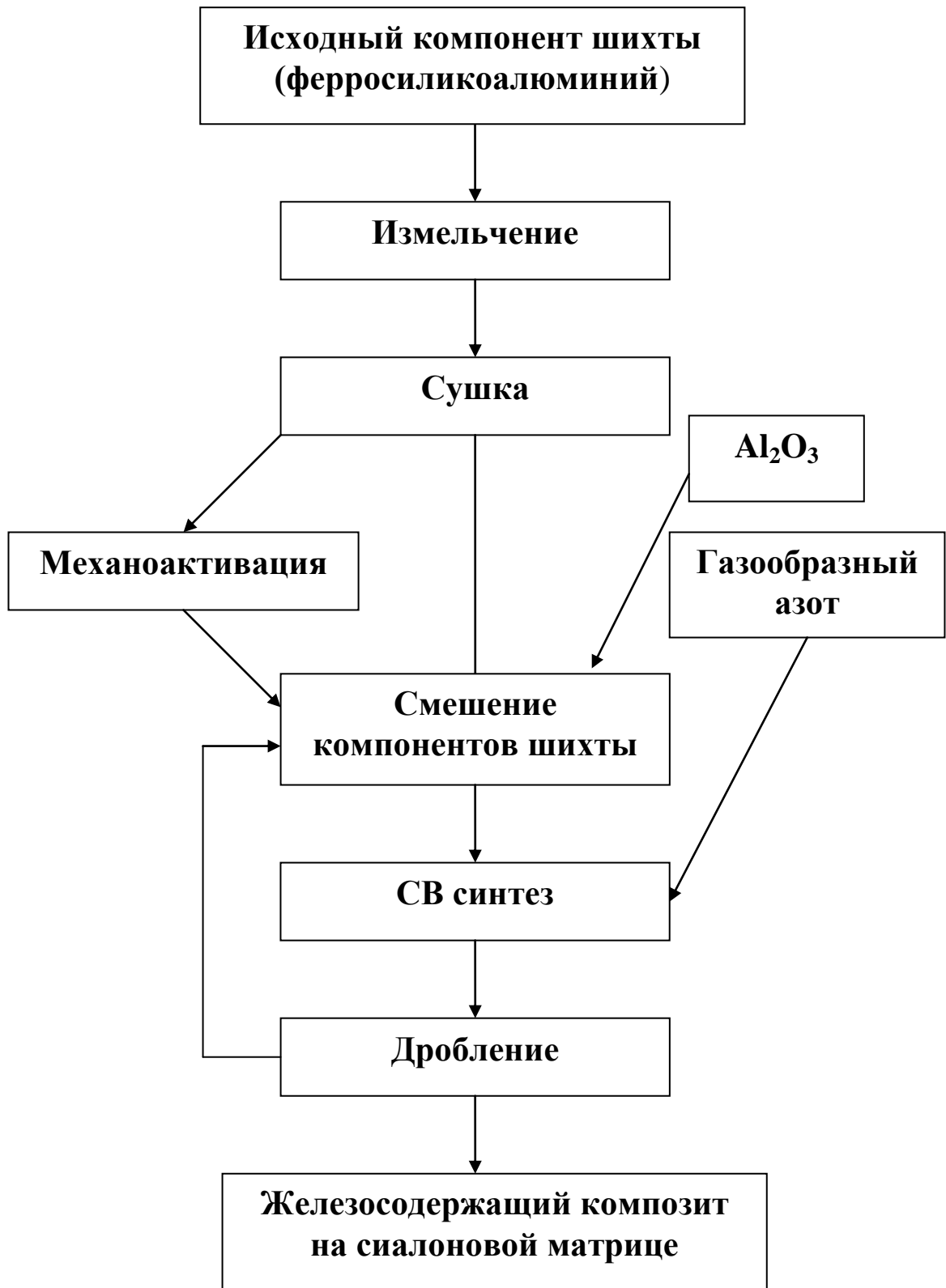


Рисунок 4.1 – Технологическая схема получения композиционного материала на силиконовой матрице из ферросиликоалюминия.

1 этап.

Измельчение ферросиликоалюминия марки ФС65А15 производится в шаровой мельнице.

2 этап.

Механическая активация исходных порошков проводится в планетарной мельнице АГО-3 в атмосфере аргона, которая позволяет загружать одновременно 3 барабана (при необходимости).

Смешение ферросиликоалюминия с оксидом алюминия проводится в шаровых барабанных смесителях.

3 этап.

Синтез железосодержащего композита на сиалоновой матрице осуществляется в режиме горения в реакторе опытно – промышленного типа СВС – 20 (Рисунок 4.2) по инструкции [92], разработанной в Институте структурной макрокинетики РАН. Реактор представляет собой толстостенный сосуд с затворами диаметром 219 мм, длиной 1000 мм и толщиной стенок 20 мм, имеющий водоохлаждаемую рубашку. Реактор выполнен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т рассчитанной на давления до 15 МПа.

Загрузка шихты осуществляется в контейнер с газопроницаемой стенкой, который имеет диаметр меньший, чем внутренний диаметр реактора, что снижает количество теплотерь. После загрузки шихты реактор закрывают и осуществляют его продувку путем заполнения азотом до  $1,0 \div 1,5$  МПа для очистки рабочего объема от воздуха. После продувки реактор заполняют азотом до необходимого давления. Инициирование химической реакции осуществляется путем подачи кратковременного электрического импульса ( $10 \div 30$  А, длительностью  $5 \div 10$  с) на вольфрамовую спираль, соприкасающуюся с поджигающим составом, в качестве которого используется железоалюминиевый термит. После протекания СВС – реакции необходимо выдержать продукт в реакторе в течение 1 часа при рабочем давлении для доазотирования и дальнейшего охлаждения. После этого производят сброс давления, продукт горения извлекается из реактора и направляется на дробление.

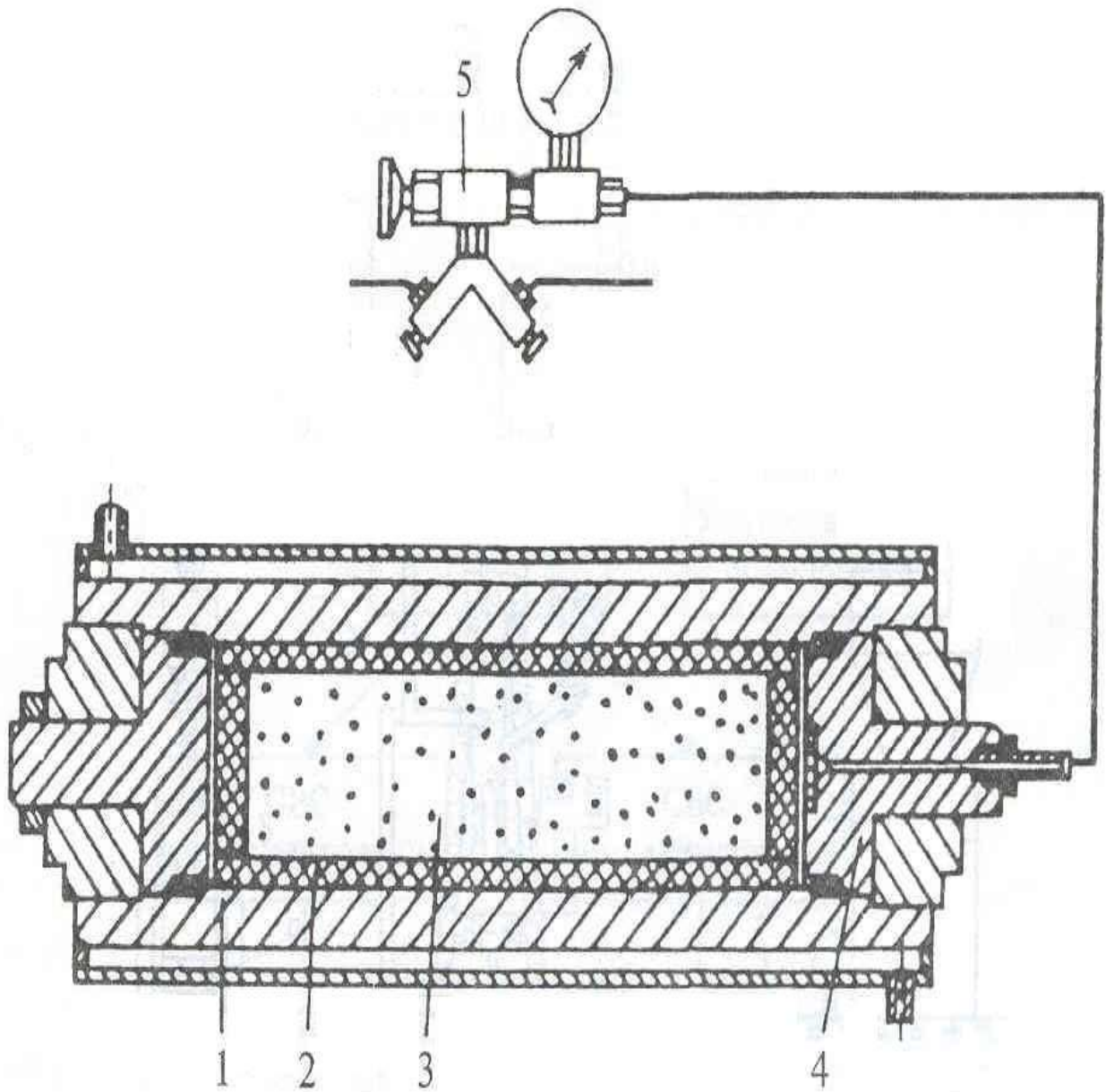


Рисунок 4.2 – Общая схема СВС – реактора:

1 – корпус, 2 – газопроницаемый контейнер, 3 – реакционная шихта,  
4 – грибковый затвор, 5 – газораспределительный узел.



4 этап.

Продукт горения измельчается в щековой дробилке. После дробления полученный материал помещается в просеивающую машину AS 200, где происходит просеивание материала и выделение отсева необходимого размера.

Общая продолжительность проведения одного цикла СВ-синтеза железосодержащего композита на сиалоновой матрице из ферросиликоалюминия без учета параллельных операций составляет 10 часов (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Нормы технологического режима получения гранул железосодержащего композита на сиалоновой матрице

Наименование операции	Продолжительность, час
1. Взвешивание, измельчение, исходной смеси	0,5
2. Механоактивация, смешение компонентов исходной смеси	0,5
2. Загрузка в реактор, сборка реактора, продувка азотом, заполнение азотом до необходимого значения рабочего давления	0,5
3. Синтез	1
4. Охлаждение реактора	1
5. Разгрузка реактора, очистка образца	0,5
6. Измельчение и дробление продуктов синтеза	4
7. Фракционирование	4
Итого	10

#### 4.2 Исследование каталитических свойств железосодержащего композита на сиалоновой матрице в процессах очистки вод от растворимых органических веществ

На опытно-промышленной установке по разработанной технологии были синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза опытные партии железосодержащего композита на сиалоновой матрице. Из продукта синтеза дроблением были получены гранулы размером от 0,63 мм до 2,5 мм (Рисунок 4.3). Полученный материал с дисперсностью 0,63-2,5 мм был исследован в качестве катализатора процессов деградации органических загрязнителей (фенол, пирокатехин, и др.) в водных растворах при наложении УФ излучения и озонирования.



Рисунок 4.3 – Продукт дробления железосодержащего композита на сиалоновой матрице с размером 0,63–2,5 мм.

В ряде работ установлено [71, 72, 93], что железосодержащие композиты на основе нитридов бора и кремния проявляют фотоактивность в процессах деградации растворимых органических веществ (РОВ), в частности, щавелевой кислоты, формальдегида, фенольных соединений. Эффективность композитов

связана с созданием в растворе различных фотокаталитических систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатной системы и др.) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа. Возникновение фотоактивных систем происходит при внесении в раствор реагентов-активаторов:  $\text{H}_2\text{O}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Железосодержащие катализаторы привлекательны с экономической точки зрения, являются экологически безопасными и уже широко используются в различных каталитических процессах.

В этой связи представляет интерес оценить каталитическую активность железосодержащего композита на основе сиалона в процессах очистки сточных вод от органических супертоксикатов.

#### 4.2.1 Каталитическая активность железосодержащего композита SiAlON-Fe в процессе деградации фенола

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов. Минимальные токсические дозы, уменьшающие на 50 % количество микроорганизмов, обеспечивающих обезвреживание опасных соединений в воде, для фенола, гидрохинона и катехина составляют всего лишь 22.1 мг/л, 0.08 мг/л, 31.8 мг/л, соответственно. Таким образом, попадание в водоем даже незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации с помощью имеющегося геобиоценоза и невозможности в дальнейшем дезактивации других загрязнений.

Гетерогенное каталитическое окисление является в настоящее время самым прогрессивным методом очистки воды от органических загрязнителей, поскольку приводит к образованию низкомолекулярных продуктов – воды и  $\text{CO}_2$ . Главная цель такого процесса – использование максимальной окислительной способности гидроксильного радикала.

В работе была исследована возможность каталитического окисления фенола в присутствии железосодержащего композита на сиалоновой матрице в условиях озонирования и УФ излучения. Содержание фенола в растворе контролировали

спектрофотометрическим методом с помощью реагента 4-аминоантипирина. Результаты оценки каталитической активности композита приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Степень деградации (R, %) фенола в условиях озонирования и УФ излучения в присутствии композита SiAlON - Fe и реагентов-активаторов ( $c_{\text{ф.}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; pH 4,5;  $m_{\text{кт}} = 100$  мг;  $v_{\text{р-ра}} = 10$  мл; оз. = 10 мин; УФ = 30 мин;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=1:1$ )

Образец	$w(\text{Fe}),\%$	R, % в условиях			
		Озонирование	УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2$	УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
SiAlON-Fe	17,5	66	48	56	76

Из таблицы видно, что образец проявляет каталитическую активность практически во всех экспериментах. Причём степень деградации фенола при озонировании несколько выше, чем в условиях фотокаталитических систем Раффа-Фентона и ферриоксалатной. Наибольшая деструкция фенола наблюдается в условиях пероксид-ферриоксалатной системы, то есть при совмещении двух фотокаталитических систем.

Поскольку жёсткий ультрафиолет является дорогостоящим, одной из актуальных задач является смещение фотокаталитического процесса в видимую область света. Из Рисунка 4.4 видно, что поглощение  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  сдвинуто в длинноволновую область. Согласно [94], более высокая фотоактивность  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}_2$  связана с более широким спектром его поглощения.

Таким образом, полученный в настоящей работе композит на основе сиалона является носителем железа при совмещении гомогенного и гетерогенного катализа и позволяет использовать менее жесткое УФ излучение (350–400 нм) [95].

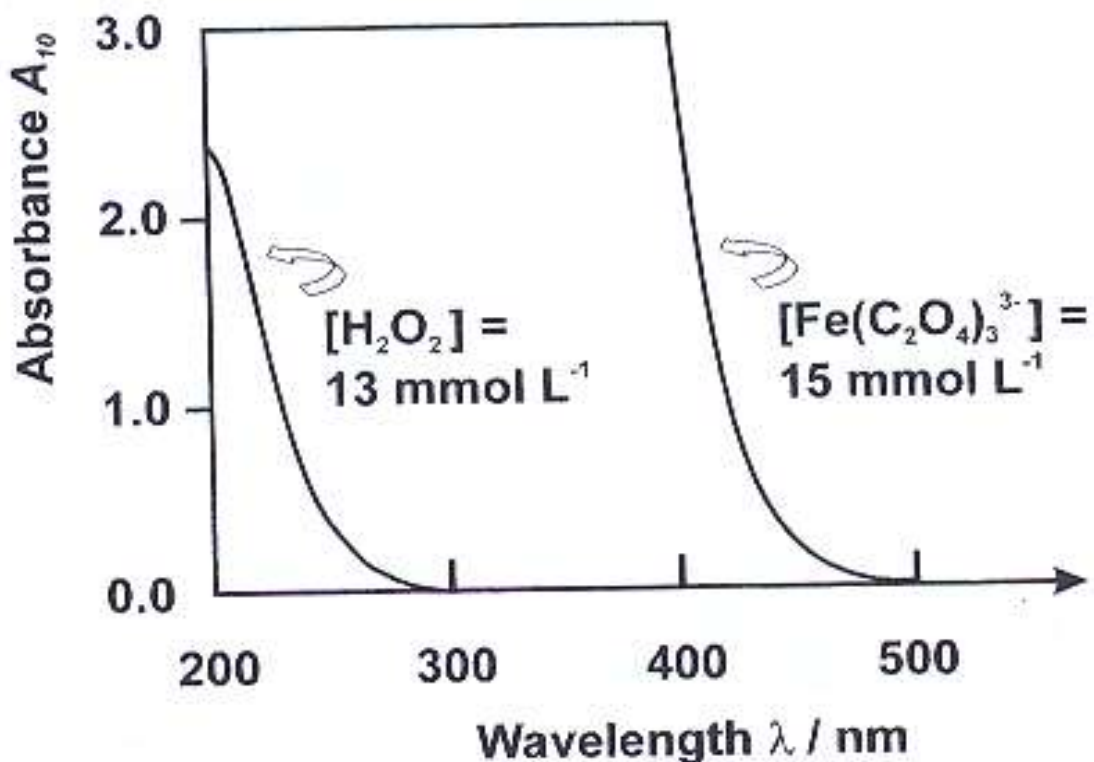
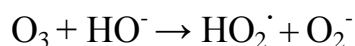


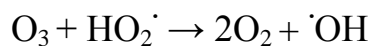
Рисунок 4.4 – Сравнение УФ-спектров поглощения водных растворов пероксида водорода и ферриоксалата [94].

4.2.2 Каталитическая активность материалов в условиях озонирования и УФ - излучения в зависимости от pH раствора.

Кислотность раствора является важным фактором в процессе гетерогенного каталитического окисления, так как может влиять не только на процесс разложения озона и образование гидроксил-радикалов, но и на поверхностные свойства катализатора.

Согласно [96, 97] в щелочной среде озон взаимодействует с  $\text{OH}^-$  ионами с образованием  $\text{OH}^-$  радикалов (реакции), что способствует радикально-цепному механизму разложения поллютантов:





Ферриоксалатная система, состоящая из растворимого комплекса железа, наиболее активна в слабокислых или нейтральных растворах [98, 99]. Поэтому с целью поиска оптимальной кислотности для повышения степени деградации фенола было исследовано влияние pH раствора.

Результаты Таблицы 4.3 подтверждают, что при оптимальной кислотности раствора в условиях озонирования наблюдается практически полная деградация фенола в присутствии Fe-содержащего композита, в условиях ферриоксалатной системы она также значительно повышается. Для сравнения в таблице приведены данные по деструкции фенола с применением металлического железа, что свидетельствует о роли железа в исследуемых каталитических процессах.

Таблица 4.3 – Степень деградации (R, %) фенола в условиях озонирования и УФ излучения в зависимости от pH раствора в присутствии композита SiAlON – Fe и Fe

Образец	Озонирование		УФ/Н <sub>2</sub> С <sub>2</sub> О <sub>4</sub>	
	pH = 4,5	pH = 9	[Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> , pH = 4,5	[Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> , pH = 6
<b>SiAlON - Fe</b>	66	98	48	72
<b>Fe<sup>0</sup></b>	68	100	59	67

4.2.3 Каталитическая активность композита SiAlON-Fe в процессе деградации пирокатехина.

Пирокатехин является малоустойчивым промежуточным продуктом деструкции фенола. Представляло интерес исследовать возможность его каталитического окисления в присутствии композита SiAlON-Fe. Содержание пирокатехина в растворе контролировали спектрофотометрическим методом с Fe(III). В работе [70] показана возможность использования железосодержащего

композита на основе нитрида кремния для глубокой деградации данного загрязнителя. Результаты деструкции пирокатехина в присутствии композитов SiAlON-Fe и ФС45-N представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Степень удаления пирокатехина (R, %) из раствора в присутствии композитов SiAlON-Fe и ФС45-N в условиях озонирования и УФ излучения ( $c_{п.} = 0,1$  г/л ( $9,110^{-3}$ ) моль/л;  $m_{кт} = 100$  мг;  $v_{p-ра} = 10$  мл; = 10 мин)

Образец	Фазовый состав	w(Fe),%	R, %	
			O <sub>3</sub>	УФ
SiAlON-Fe (>0,65 мм)	$\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Fe,	17,5	94	95
ФС45- N (>0,65 мм)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe	50	87	77

Из таблицы видно, что, несмотря на меньшее содержание железа в композите SiAlON-Fe, степень деструкции пирокатехина выше при его использовании, чем в случае с материалом на основе нитрида кремния ФС45-N. По-видимому, кислородсодержащая поверхность образца на основе сиалона способствует большей адсорбции органического загрязнителя и, вследствие этого, большей степени его деградации. Установлено, что в условиях озонирования и УФ излучения в присутствии исследуемых композитов степень деградации пирокатехина достаточно высока (90 –100 %), что может быть обусловлено его меньшей химической устойчивостью по сравнению с фенолом.

#### 4.2.4. Оценка степени деколоризации растворов метилового оранжевого и метиленового синего в условиях озонирования и УФ излучения с добавкой реагентов-активаторов

Одной из экологических проблем современности является загрязнение водных бассейнов органическими красителями, содержащимися в сточных водах красильно-отделочных производств. Многие красители являются токсичными, обладают канцерогенным и мутагенным действием по отношению к живым организмам. Представлялось интересным исследовать возможности железосодержащего композиционного материала SiAlON-Fe для деструкции азокрасителей (метиловый оранжевый, метиленовый синий) с целью очистки сточных вод. Результаты по деколоризации указанных красителей представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты деколоризации растворов метилового оранжевого и метиленового синего в присутствии композита SiAlON-Fe ( $c_{м/с.} = 10$  мг/л;  $c_{м/о.} = 10$  мг/л; pH = 5,8;  $m_{кт} = 200$  мг;  $v_{р-ра} = 20$  мл; оз. = 10 мин; УФ = 20 мин)

Краситель	Степень деколоризации, %				
	O <sub>3</sub>	УФ	УФ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	УФ/H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	УФ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Метиловый оранжевый	93	20	38	92	94
Метиленовый синий	97	27	42	70	91
Холостой опыт	70	2	8	14	16

Проведенные исследования по деградации исследуемых красителей в условиях озонирования указывают на высокую степень деколоризации растворов даже без композита.

Фотокаталитическая активность композита в отсутствие реагента-активатора и с добавкой пероксида водорода значительно ниже, чем степень



деградации красителей в условиях ферриоксалатной и пероксид-ферриоксалатной систем. Невысокую активность системы Раффа-Фентона можно объяснить тем, что процесс происходит в слабокислой среде ( $\text{pH} = 5\text{--}6$ ), а не при оптимальной кислотности раствора ( $\text{pH} = 2\text{--}3$ ). Ферриоксалатная система наиболее эффективна в слабокислой и нейтральной средах.

Для достижения 100%-ной деструкции метиленового синего в присутствии композита SiAlON-Fe было проведено исследование влияния времени УФ излучения в совмещённой пероксид-ферриоксалатной системе (Рисунок 4.5). Из рисунка видно, что увеличивая продолжительность УФ излучения до 30 мин удаётся добиться полной деколоризации красителя.

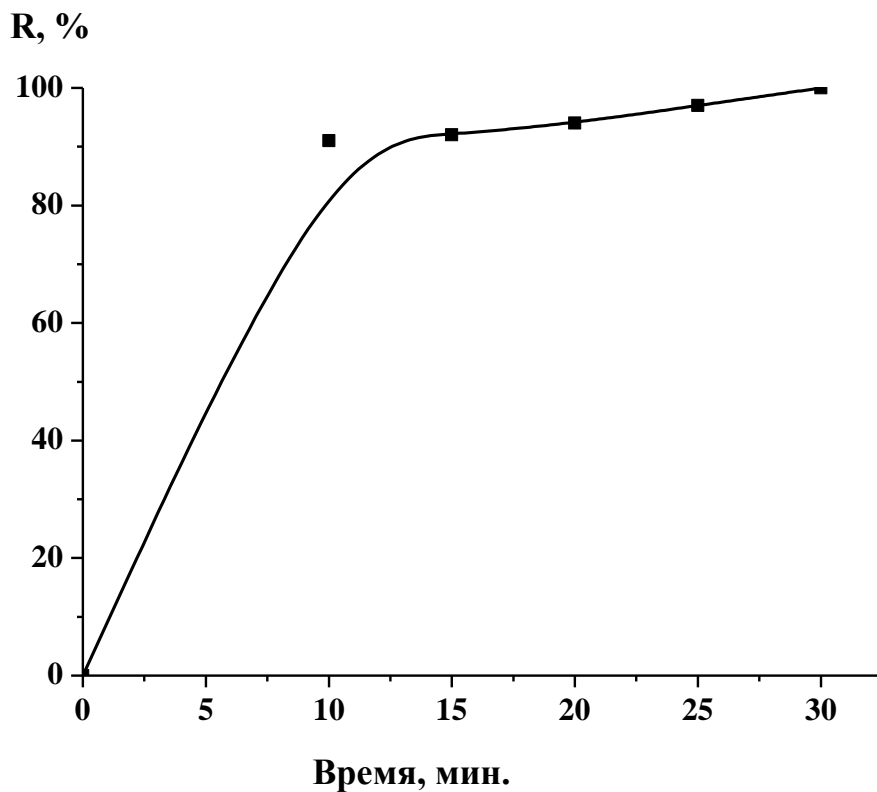


Рисунок 4.5 – Зависимость степени деколоризации раствора метиленового синего в условиях УФ/  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии композита SiAlON-Fe,

$$c_{\text{м/с}} = 5 \text{ мг/л}; \text{pH} = 5,6; m_{\text{кт}} = 200 \text{ мг}; v_{\text{р-ра}} = 20 \text{ мл}.$$

Для оптимизации времени озонирования растворов красителей в исследуемых реакционных системах исследовано влияние продолжительности воздействия озоном на степень окисления метиленового синего и метилового оранжевого (Рисунок 4.6).

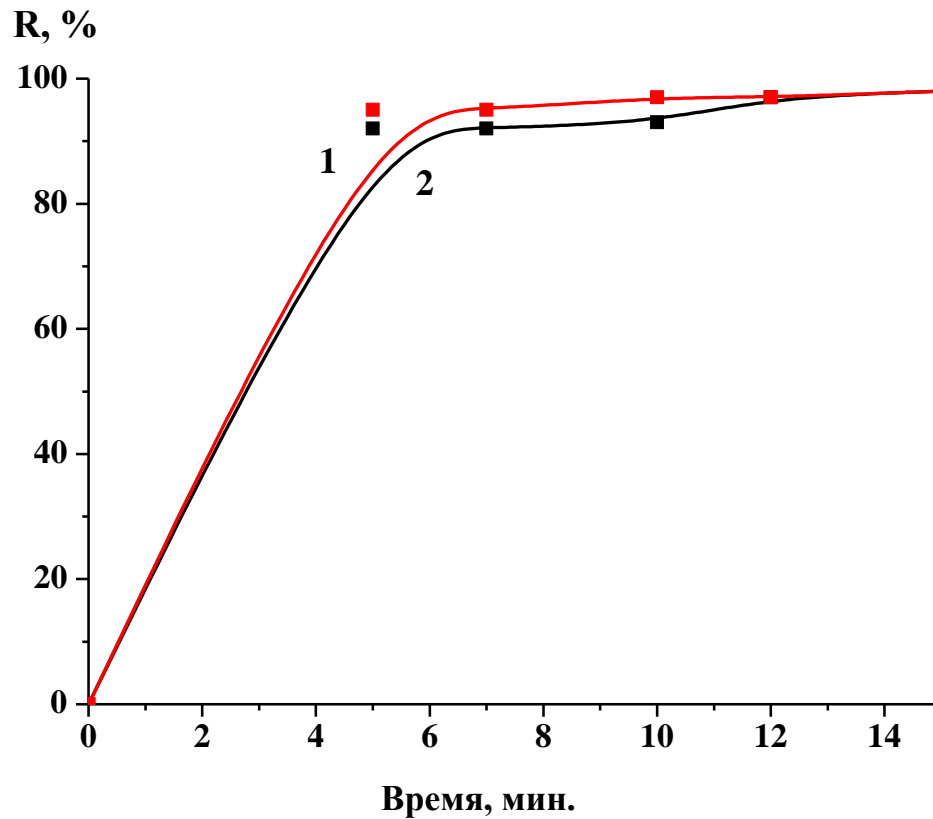


Рисунок 4.6 – Зависимость степени окисления метиленового синего (1) и метилового оранжевого (2) от времени озонирования,

$$c_{\text{м/с.}} = 5 \text{ мг/л}; c_{\text{м/о.}} = 10 \text{ мг/л}; \text{pH} = 5,6; m_{\text{кт}} = 200 \text{ мг}; v_{\text{р-ра}} = 20 \text{ мл.}$$

Из рисунка видно, что пятиминутного барботирования озона в раствор красителя достаточно для достижения практически его полной деградации.

Таким образом, полученные результаты по исследованию каталитической активности композиционного материала SiAlON-Fe показали, что композит является перспективным для очистки сточных вод от красителей как в условиях озонирования, так и в условиях УФ излучения при использовании системы

УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Вместе с тем, для более глубокой деградации органических веществ предпочтительнее фотокаталитические системы, в которых в качестве основного реагента выступает супер-окислитель – гидроксил-радикалы.

#### 4.2.5 Оценка степени загрязнения воды железом после каталитического процесса и активности в повторных опытах

При использовании в качестве катализаторов железосодержащих материалов часто происходит загрязнение воды железом, что требует проведения дополнительной стадии – обезжелезивания воды. Такой недостаток отмечен в работах тайваньских учёных, посвященных исследованию каталитической активности различных оксидов железа в процессе деструкции фенола [100].

Для оценки степени загрязнения воды железом при использовании материалов на основе сиалона SiAlON-Fe в реакционных растворах после осуществления каталитического процесса контролировали содержание железа спектрофотометрическим методом с тиоцианатом аммония. Для сравнения в качестве катализатора и потенциального источника загрязнения испытывали восстановленное железо. Результаты определения железа в различных опытах представлены в Таблице 4.6. Из результатов таблицы видно, что концентрация железа в растворах после каталитического процесса с использованием композита SiAlON-Fe существенно ниже ПДК в воде. При использовании металлического железа наблюдается значительное загрязнение воды железом, что требует её последующей очистки.

Одним из важнейших технологических показателей для катализаторов является сохранение каталитической активности при многократном применении. В Таблице 4.7 представлены результаты удаления фенола (R,%) из раствора в присутствии композита SiAlON-Fe в повторных опытах. Исследования показали, что железосодержащий композит на основе сиалона сохраняет свою активность в 6 повторных опытах, что говорит о перспективности его применения для очистки воды от органических загрязнителей.

Таким образом, композит на основе сиалона является источником железа для пролонгированного каталитического действия в условиях совмещённого гетерогенного и гомогенного катализа.

Таблица 4.6 – Содержание общего железа (мг/л) в растворе после каталитического окисления фенола ( $m_{\text{Кт}} = 100$  мг;  $V_{\text{р-ра}} = 10$  мл;  $C_{\text{ф}} = 0,0025$  М;  $C_6H_5OH:H_2C_2O_4 = 1:1$ )

Условия каталитического процесса		$C_{\text{Fe}}, \text{мг/л}$	ПДК, мг/л
Озонирование, 10 мин	SiAlON- Fe	0,001	0,3 (РФ)  0,2 (ЕС)
УФ излучение, 20 мин		0,034	
УФО/ $H_2C_2O_4$ , 20 мин		0,164	
УФ излучение, 20 мин	$Fe_{\text{вост.}}$	0,862	
УФО/ $H_2C_2O_4$ , 20 мин		1,543	

Таблица 4.7 – Степень удаления фенола (R,%) из раствора в присутствии композита SiAlON-Fe в повторных опытах

Условия \ № опыта	№ опыта					
	1	2	3	4	5	6
Озонирование: 10 мин., pH=9	98	96	95	90	87	84
УФ/ $H_2C_2O_4$ : 20 мин., соотношение фенол : кислота = 1:1	72	69	67	65	66	63

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были выявлены основные закономерности горения сложного ферросплава в азоте. Изучено влияние различного рода добавок (предварительно азотированного ферросиликоалюминия, фторида аммония, топазового концентрата, зольных микросфер, глинозема) на структуру и фазовый состав продуктов СВ-синтеза. Исследована стадийность процесса нитридообразования при горении сложного ферросплава, содержащего два нитридообразующих элемента. Выявлены условия стационарного режима горения, при котором достигается максимальная степень азотирования и химическая и фазовая однородность продуктов синтеза.

Так же изучено влияние предварительной механической активации исходных реагентов на процесс нитридообразования. Механическая активация позволяет расширить параметры инициирования реакции. По результатам полученных данных были выявлены оптимальные условия для синтеза композиции «SiAlON – Fe».

В работе показана возможность использования синтезированного композиционного материала (SiAlON – Fe) в качестве катализатора в процессах деградации органических загрязнителей. Данный катализатор обладает высокой каталитической активностью и пролонгированным действием при очистке сточных вод. Использование в процессах очистки сточных вод от РОВ относительно недорогого, по сравнению с аналогами, катализатора, определяет перспективность дальнейшего использования представленной в работе СВ-технологии.

Выбор в качестве реагентов сложных сплавов, содержащих несколько нитридообразующих элементов, входящих в состав целевого продукта и использование простого энергосберегающего метода СВС является перспективным для получения новых функциональных материалов. Продукты СВ-синтеза могут быть использованы как каталитические системы при очистке

сточных вод, так и в качестве компонентов огнеупорных леточных масс в металлургической отрасли. Использование метода кислотного обогащения для удаления железа из композиции «SiAlON – Fe» позволит получить пористый компактный материал, который может быть использован в качестве носителя для нанесения активных каталитических фаз для различных областей катализа.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Ферросиликоалюминий, содержащий 60,1 мас.% Si, 13,3 мас.% Al, остальное – Fe, азотируется в режиме горения с образованием железосодержащей композиции на основе сиалона. При этом сиалон выступает матрицей, в которой распределено металлическое железо.

2. Основными параметрами, влияющими на процесс горения ферросиликоалюминия в азоте, являются: давление азота, диаметр и плотность образца, дисперсность исходного сплава. Критические параметры, при которых горение организовать не удастся: давление 2 МПа и ниже, диаметр образца менее 30 мм.

3. Процесс азотирования ферросиликоалюминия в режиме СВС в неконтролируемых условиях осуществляется в нестационарном режиме. При этом продукт синтеза является многофазным. Наличие в продуктах горения силицидов железа ( $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ) свидетельствует о незавершенности процесса нитридообразования.

4. Получение композиционного материала в большей степени возможно при введении в исходный сплав следующих добавок: предварительно азотированного ферросиликоалюминия, фторида аммония, топазового концентрата, зольных микросфер, глинозема. Введение добавок меняет режим горения от нестационарного в стационарный. При этом значительно (до 100 %) увеличивается выход  $\beta - \text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

5. Процесс азотирования ферросиликоалюминия начинается с взаимодействия с азотом алюминий-содержащих фаз ( $\alpha - \text{FeSi}_2\text{Al}$  и  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) и образования нитрида алюминия. Одновременно при увеличении температуры в зоне реакции до 90 – 1200 °С происходит взаимодействие Si с  $\text{N}_2$  с образованием  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В дальнейшем происходит растворение  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с образованием твердого раствора на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , состава  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  путем замещения Si на Al и N на O.

6. Механическая активация исходных реагентов обеспечивает увеличение степени азотирования и скорости распространения волны горения. Использование механически активированных порошков позволяет инициировать реакцию СВС при меньших давлении (от 1 МПа) и диаметре (от 20 мм.), расширяет параметры горения сплава в азоте.

7. Железосодержащие композиции на сиалоновой матрице проявляют высокую каталитическую активность в процессе глубокой деградации органических соединений (фенол, пирокатехин, красители: метиловый оранжевый, метиленовый синий) при очистке сточных вод. Высокие каталитические свойства определяются композиционной структурой продукта СВ-синтеза. При этом композиция  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \text{Fe}$ , являясь источником Fe для пролонгированного каталитического действия, не загрязняет воду железом вследствие особенностей структуры, характеризующейся тем, что Fe распределено внутри сиалоновой матрицы. При этом железо в условиях катализа находится в двух состояниях: в виде растворимого комплекса  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и металлического Fe, что приводит к совмещению гомогенного и гетерогенного катализа.

8. Выпуск опытной партии подтверждает эффективность разработанной технологии получения железосодержащей композиции на сиалоновой матрице методом СВС из шихты на основе ферросиликоалюминия.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Jack K. H. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems / K. H. Jack, W. I. Wilson // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – P. 28-29.
2. Jack K. H. SiAlON: ceramics alloys for the engineering applications // *Ceramic: toward the 21st century* / eds. N. Soga, A. Kato. – Tokyo, 1991. – P. 465-482.
3. Exstrom T. SiAlON ceramics / T. Exstrom, M. Nygren // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1992. – Vol. 75, iss. 2. – P. 259-276.
4. Сиалон как новый класс носителей катализаторов окисления / В. Н. Борщ, С. Я. Жук, Н. А. Вакин [и др.] // *Докл. акад. наук*. – 2008. – Т. 420, № 4. – С. 496-499.
5. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : учеб. пособие для вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1996. – 608 с.
6. Reaction sintered Fe-SiAlON ceramic composite: processing, characterization and high temperature erosion wear behavior [Electronic resource] / Yang Jing-Zhou, Huang Zhou-Hui, Fang Ming-Hao [et al.] // *J. Asian Ceram. Soc.* – 2013. – Vol. 1, iss. 2. – P. 163-169. – doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.05.001>, free. – Tit. from the screen (26.09.13).
7. Pat. 5851943 USA, Int. Cl.<sup>6</sup> C04B 035/599. Ceramic production process [Electronic resource] / Barris G. C. (NZ), Hodren G. M. (NZ) – Appl. № 750272; Filed 06.06.95; Issued 22.12.98; U. S. NPC 501/98.1 – Access. from the US Patent and Trademark Office (USPTO).
8. Sheppard C. M. Silicothermal synthesis and densification of X- SiAlON in the presence of metal oxide additives / C. M. Sheppard, K. J. D. Mac Kenzie // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 19, iss. 5 – P. 535-541.
9. Pat. 4460528 USA, Int. Cl.<sup>3</sup> C04B 035/02. Refractory [Electronic resource] / Petrak D. R., Winkelbauer H. M., Keeb T. R., Wang K. Ch. – Appl. № 263390; Filed 12.05.81; Issued 17.06.84; U. S. NPC 264/65. – Access. from the US Patent and Trademark Office (USPTO).

- 
10. Krestan J. Corrosion of  $\beta$ -SiAlON – based ceramic by molten steel / J. Krestan, O. Prituta, L. Smrcok // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 27, iss. 5. – P. 2137-2143.
  11. Noaman M. Comparison of two SiAlON ceramics prepared from synthesis and natural raw materials / M. Noaman, Z. Lences, Z. Gabrisova // *Acta Chim. Slovaca.* – 2009. – Vol. 2, № 2. – P. 3-13.
  12. Optimal design and preparation of  $\beta$ -SiAlON multiphase materials from natural clay / L.H. Xu, F. Lian, H. Zhang [et al.] // *Mater. Design.* – 2006. – Vol. 27, iss. 7. – P. 595-600.
  13. Carbothermal Formation of  $\beta$ - SiAlON from kaolinite and halloysite / K. J. D. Mac Kenzic, R. N. Meinkold, G. V. White, C. M. Sheppard // *J. Mater. Sci.* – 1994. – Vol. 29, № 10. – P. 2611-2619.
  14. Швейкин Г. П. Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением / Г. П. Швейкин, В. А. Переляев // *Изв. Акад.наук. Сер. хим.* – 1997. – № 2. – С. 223-245.
  15. Zheng J. Carbothermal preparation of  $\beta$ -SiAlON powder at elevated nitrogen pressures / J. Zheng, B. Forslund // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 19, iss. 2. – P. 175-185.
  16. Анциферов В. Н. Мембранно-пористые материалы из сиалона / В. Н. Анциферов, Г. П. Швейкин, В. Г. Гилев // *Огнеупоры и техн. керамика.* – 2001. – № 2. – С. 2-8.
  17. Исследование синтеза сиалона из каолина карботермическим восстановлением и одновременным азотированием / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, В. Я. Беккер, И. В. Филимонова // *Там же.* – 2000. – № 10. – С. 6-12.
  18. Nygren M. Spark plasma sintering of  $x$ -SiAlON / M. Nygren, Z. Shen, G. C. Barns // *J. Aust. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 43, № 3. – P. 138-142.
  19. Zalite I.  $\alpha$ -SiAlON ceramics fabricated from nanopowders by sintering and hot pressing / I. Zalite, N. Zhilinska // *Proc. Eston. Acad. Sci. Eng.* – 2006. – Vol. 12, № 4. – P. 455-463.

- 
20. Spark plasma sintering of SiAlON nanopowder [Electronic resource] / I. Zalite, N. Zhilinska, I. Steins, J. Kvasting // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2011. – Vol. 25. – 012022 (7 p.). – Access. from IOPscience.
21. Smirnov K. L. Spark plasma sintering of SiAlON ceramics // *Int. J. Self-Propagat. High-Temp. Syn.* – 2007. – Vol. 18, № 2. – P. 92-96.
22. Явление волновой локализации автотормозящих твердофазных реакций : диплом № 287 / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. – № ОТ–10114; заявл. 17.09.79; опубл. 30.08.84; приоритет 05.06.1967, № 1170735/23-26.
23. А. с. 255221 СССР, МКИ С01 G1/00. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И. П. – № 1170735/23-26; заявл. 05.07. 67; опубл. 11.03.71.
24. Пат. 1649778 Российская Федерация, МПК С04 В35/58. Способ получения изделий из  $\beta$ -сиалона / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. Э. Лорян, К. Л. Смирнов. – № 4667592/33; заявл. 08.02.89; опубл. 10.07.03.
25. Пат. 1774612 Российская Федерация, МПК С04 В35/58. Способ получения порошка сиалона / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Лорян В. Э., Смирнов К. Л. – № 4826404/33; заявл. 30.03. 90; опубл. 09.01.95.
26. Пат. 1626601 Российская Федерация, МПК С04В35/58. Способ получения порошков  $\beta'$ -сиалона / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Лорян В Э., Смирнов К. Л. – № 4667593/33; заявл. 08.02.89; опубл. 09.06.95.
27. Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалоновой керамики / И. П. Боровинская, К.Л. Смирнов // *Наука – пр-ву.* – 1998. – № 8 (10). – С. 39-44.
28. Смирнов К. Л. Синтез горением керамических композитов на основе сиалонов / К. Л. Смирнов, И. П. Боровинская // *Порошковая металлургия.* – 2003. – № 11/12. – С. 64-72.
29. Combustion synthesis of single-phase  $\beta$ -SiAlON ( $z = 2-4$ ) / M. Shahien, Radwan M., Kihara S. [et al] // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 30, iss. 9. – P. 1925-1930.

- 
30. Иванова Н. О. Силон-содержащий СВС-огнеупор / Н. О. Иванова, Т. А. Бойко, Г. И. Ксандопуло // Огнеупоры и техн. керамика. – 1996. – № 10. – С. 20-21.
31. Yi X. Mechanical-activated, combustion synthesis of  $\beta$ -SiAlON / X. Yi, T. Akiyama // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 495, iss. 1. – P. 144-148.
32. A new route to synthesis  $\beta$ -Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub> powders / K. Aoyagi, T. Hikari, R. Sivakumar [et al.] // Ibid. – 2007. – Vol. 441, iss. 1-2. – P. 236-240.
33. Reaction mechanism for combustion synthesis of  $\beta$ -SiAlON by using Si, Al, and SiO<sub>2</sub> as raw materials / X. Yi, J. Niu, T. Nakamura [et al.] // Ibid. – 2013. – Vol. 561. – P. 1-4.
34. Synthesis of  $\beta$ -SiAlON: A combined method using sol-gel and SHS processes / N. Pradeilles, M. C. Record, D. Granier [et al.] // Ceram. Int. – 2008. – Vol. 34, iss. 5. – P. 1189-1194.
35. Phase transformation and growth of rod-like  $\alpha$ -SiAlON particles during combustion synthesis / G. Liu, K. Chen, H. Zhou [et al.] // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60, iss. 9-10. – P. 1276-1279.
36. Yeh C. L. Effect of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as precursors on combustion synthesis of ( $\alpha$ + $\beta$ )-SiAlON composites / C. L. Yeh, F. S. Wu, Y. L. Chen // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509, iss. 9. – P. 3985-3990.
37. Yeh C. L. Effect of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN additional on formation of  $\alpha$ -SiAlON by combustion synthesis / C. L. Yeh, K. C. Sheng // Ibid. – 2011. – Vol. 509, iss. 2. – P. 529-534.
38. Силонны на основе природного глинистого сырья / И. Я. Боярина, А. Б. Пучков, А. М. Гавриш [и др.] // Огнеупоры. – 1982. – № 4. – С. 44-48.
39. Mukerji J. Synthesis of SiAlON from natural aluminosilicates / J. Mukerji, S. Bandyopadhyay // Indian J. Technol. – 1985. – Vol. 23, iss. 6. – P. 227-231.
40. Miyamoto Y., Kahnehira S., Radwan M. Recycling of Industrial and Natural Wastes to SiAlON// Refractories Application and News. - 2004. – V. 9. - № 1. – P. 14-17.

- 
41. Абовян Л. С. Закономерности горения системы SiO<sub>2</sub>-Al-N и СВ синтез моносиалона и композитов на основе нитрида кремния / Л. С. Абовян, С. Л. Харатян // Хим. журн. Армении. – 2007. – Т. 60, № 2. – С. 330-341.
42. Пат. № 2388227 Российская Федерация, МПК С04В35/599, С04В35/65. Способ получения порошка сиалона / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов. – № 2008113973/03; заявл. 09.04.2008; опубл. 10.01.2010, Бюл. № 1. – 10 с.
43. Чухломина Л. Н. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11 / Чухломина Людмила Николаевна. – Томск, 2009. – 386 с.
44. Кузубова Л. И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) : аналит. обзор / Л. И. Кузубова, В. Н. Кобрина. – Новосибирск, 1996. – Вып. 42. – 132 с.
45. Bogatu C. Advanced oxidation of some phenolic compounds in water solutions by use of chlorine dioxide and fenton reagent // Ecological Chemistry 2005 : 3<sup>rd</sup> Int. Conf., May 20-21, 2005, Chisinau, Republic of Moldova. – Chisinau, 2005. – P. 139-148.
46. Recovery of ammonium sulfate from waste waters by electro dialysis / I. Siminiceanu, I. L. Cotet, M. Harasek [et al.] // Ibid. – P. 235-242.
47. Idris A. Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution / A. Idris, K. Saed // Global Nest. – 2002. – Vol. 4, iss. 2-3. – P. 139-144.
48. Пикаев А. К. Радиационные методы очистки воды, сточных вод и выбросных газов на международном химическом Конгрессе стран бассейна Тихого океана // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 315-317.
49. Пикаев А. К. Механизм радиационной очистки загрязнений воды и сточных вод // Там же. – 2001. – Т. 35, № 5. – С. 346-351.

- 
50. Degradation of poly (ethylene glycol)-based nonionic surfactants by different bacterial isolates from river water / A. Corti, S. D'Antone, R. Solaro [et al.] // *J. Environ. Polym. Degr.* – 1998. – Vol. 6, iss. 3. – P. 121-131.
51. Пузырева С. Г. Биотехнологический метод утилизации СПАВ / С. Г. Пузырева, Д. В. Шалбуев, В. С. Думков // *Биология – наука XXI века : 7 Пущинская шк.-конф. молодых ученых, Пушкино, 14-18 апр. : сб. тез.* – Пушкино, 2003. – С. 124-125.
52. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения / М. В. Ломаев, В. С. Скакун, Э. А. Соснин [и др.] // *Успехи физ. наук.* – 2003. – Т. 173, № 2. – С. 201-217.
53. Введение в фотохимию органических соединений / под. ред. Г. О. Беккера, А. В. Ельцова. – Л., 1976. – 380 с.
54. Окаде Х. Фотохимия малых молекул / Х. Окаде ; под. ред. М. Г. Кузьмина. – М., 1981. – 500 с.
55. Контроль остаточных концентраций окислителей в растворах СПАВ при их озонировании и ОЗ/УФ-обработке / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Ю. О. Швадчина [и др.] // *Химия и технол. воды.* – 2004. – Т. 26, № 6. – С. 529-543.
56. Photocatalytic degradation of phenol in a fluidized bed reactor utilizing immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst: characterization and process studies / M. Zulfakar, N. A. H. Hairul, H. M. R. Akmal [et al.] // *J. Appl. Sci.* – 2011. – Vol. 11, iss. 13. – P. 2320-2326.
57. Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials / A. Mantilla, F. Banuelos, J. L. Fernandez [et al.] // *Top. Catal.* – 2011. – Vol. 54, iss. 1-4. – P. 257-263.
58. On the photocatalytic degradation of phenol and dichloroacetate by BiVO<sub>4</sub>: The need of a sacrificial electron acceptor / N. C. Castillo, L. Ding, A. Heel [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2010. – Vol. 216, Iss. 2-3. – P. 221-227.
59. Photodegradation of o-cresol by ZnO under UV irradiation / Y. Abdollahi, A. H. Abdullah, Z. Zainal [et al.] // *Int. J. Chem.* – 2012. – Vol. 1, iss. 2. – P. 165-170.

- 
60. Gao S. J. Process optimization and application of supported nano-photocatalytic materials / S. J. Gao, W. L. Zhang, G. Q. Hou // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 287-290. – P. 235-238.
61. Kanhere P. D. Site specific optical and photocatalytic properties of Bi-doped NaTaO<sub>3</sub> / P. D. Kanhere, J. Zheng, Z. Chen // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, iss. 23. – P. 11846-11853.
62. Гончарук В. В. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапенко, В. Ф. Вакуленко // *Химия и технол. воды.* – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3-33.
63. Haber F. Über die Katalyse des Hydroperoxydes / F. Haber, J. Weiss // *Naturwissenschaften.* – 1932. – Bd. 20, №. 51. – P. 948-950.
64. Пат. 2181383, Российская Федерация, МПК C21C5/38, F27D17/00. Способ утилизации фенольных вод / Великанов А. А., Бабанакон В. В., Гуров А. К. [и др.]. – № 2001119240/02; заявл. 12.07.01; опубл. 20.04.02.
65. Кузнецова Е. А. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов окисления органических веществ в мягких условиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Кузнецова Екатерина Васильевна. – Новосибирск, 2005. – 151 с.
66. Каталитические свойства хлорида железа (III), нанесенного на молекулярное сито МСМ-41 в жидкофазном окислении фенола / С. В. Сиротин, И. Ф. Московская, Ю. Г. Колягин [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 453-459.
67. Смирнов А. Ю. Изучение кинетики процесса окисления фенола на волокнистом катализаторе / А. Ю.Смирнов, С. В. Петров, Р. Ф. Витковская // *Журн. прикладной химии.* – 2012. – Т. 85, вып. 2. – С. 259-262.
68. Исследование сорбционной и каталитической активности композиционного материала на основе торфа по отношению к органическим загрязнителям в водах /

- 
- Л. Б. Наумова, Н. В. Баталова Г. М. Мокроусов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 83, вып. 3. – С. 396-400.
69. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity [Electronic resource] / L. F Kiotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 162, iss. 2-3. – P. 586-606. – Access. from ScienceDirect.
70. Исследование возможности использования железосодержащих природных композитов для разрушения органических веществ в водных средах / Л. Б. Наумова, Н. В. Баталова, М. А. Киселева [и др.] // Вестн.Том. гос. архитектур.-строит. ун-та. – 2013. – № 2. – С. 285-296.
71. Исследование сорбционной и каталитической активности композиции В-N-Fe при очистке от щавелевой кислоты / Л. И. Скворцова, Л. Н. Чухломина, Г. Б. Мокроусов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, вып. 9. – С. 1444-1447.
72. Применение композиции Si-N-Fe для деградации в условиях совмещенного гетерогенного и гомогенного катализа / Л. И. Скворцова, Л. Н. Чухломина, Г. М. Мокроусов [и др.] // Там же. – 2013. – Т. 86, вып. 1. – С. 42-46.
73. Каталитическое окисление фенола в присутствии железосодержащих композиций на основе нитридов кремния и бора / Л. И. Скворцова, Л. Н. Чухломина, Г. М. Мокроусов Г. М. [и др.] // Там же. – 2010. – Т. 83, вып. 1. – С. 44-48.
74. Швейкин Г. П. Получение  $\beta$ -сиалона из зольных отходов тепловых электростанций / Г. П. Швейкин, И. А. Тимощук // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 9. – С. 1067-1071.
75. Яцимирский В. К. Взаимодействие молекулярного азота с кластерами железа / В. К. Яцимирский, Н. И. Тиренкова // Теорет. и эксперимент. химия. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 378-381.
76. Raynor G. V. Phase equilibria in iron ternary alloys: A critical assessment of the experimental literature / G.V. Raynor, V.G. Rivlin. – London, 1988. – 485 p.



- 
77. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия [Электронный ресурс]. – Впервые введ. 1974-25-07, № 1773. – Доступ из справочно-правовой системы «Кодекс».
78. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. акад. наук СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366-369.
79. Данишевский К. С. Высокотемпературные термопары / К. С. Данишевский, И. И. Сведе-Швец. – М., 1977. – 231 с.
80. Маслов В. М. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 79-85.
81. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М., 1976. – 232 с.
82. Микроанализ и растровая электронная микроскопия : пер. с фр. / под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. – М., 1985. – 408 с.
83. Пилянкевич А. Н. Просвечивающая электронная микроскопия / А. Н. Пилянквич. – Киев, 1975. – 219 с.
84. Трусов Б. Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия : материалы 3 Междунар. симпоз., 24-26 авг. 2005 г., Алматы, Казахстан. – Алматы, 2005. – С. 52-57.
85. Чухломина Л.Н. Закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте / Л.Н. Чухломина, К.А. Болгару, В.И. Верещагин // Известия Вузов. Физика. – 2013. – №12/2. – С. 230-235.
86. Чухломина Л. Н. Фазовый состав продуктов горения ферросилиция в азоте в присутствии фторсодержащих добавок / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2008. – № 7. – С. 22-24.

- 
87. Вакалова Т. В. Активизация процесса твердофазного спекания муллита добавками топаза / Т. В. Вакалова, А. В. Иванченков, В. М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2005. – № 1. – С. 40-45.
88. Borovinskaya I. P. Chemical classes of the SHS processes and materials // Pure Appl. Chem. – 1992. – Vol. 64, iss. 7. – P. 919-940.
89. Химия и физика нитридов / под ред. Г. В. Самсонова. – Киев, 1968. – 171 с.
90. Чухломина Л.Н. Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии фторсодержащих добавок / Л.Н. Чухломина, К.А.Болгару // Стекло и керамика. – 2014. – №6. – С 25-27.
91. Чухломина Л.Н. СВ-синтез композиционной керамики на основе  $\beta$ -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al / Л.Н. Чухломина, К.А.Болгару, А.Н.Аврамчик // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №1-2. – С.15-19.
92. Инструкция по безопасной эксплуатации оборудования для СВС / под. ред. А. Г. Мержанова. – Черноголовка, 2002. – 32 с.
93. Каталитическое окисление фенола в присутствии железосодержащих композиций на основе нитридов кремния и бора / Л. Н. Скворцова, Л. Н. Чухломина, Г. М. Мокроусов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, вып. 1. – С. 44-48.
94. Hislop K. A. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system / K. A. Hislop, J. R. Bolton // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33, iss. 18. – P. 3119-3126.
95. Пат. № 2540579 Российская Федерация, МПК51 CO2F 1/78, B01J 21/00, B22F 3/23, CO2F 101/30. Способ получения катализатора для очистки сточных вод от фенола, катализатор, полученный этим способом, и способ очистки сточных вод от фенола с использованием этого катализатора / Л.Н. Чухломина, Л.Н. Скворцова, К.А. Болгару, Ю.М. Максимов // – №2013126658 ; заявл. 10.06.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. №4. –7 с.

- 
96. Кузубова Л. И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) : анализ. обзор / Л. И. Кузубова, В. Н. Кобрина.– Новосибирск, 1996. – 132 с. – (Экология ; вып. 42).
97. Seredynska-Sobecka B. Removal of micropollutants from water by ozonation/biofiltration process / B. Seredynska-Sobecka, M. Tomaszewska, A. W. Morawski // *Desalination*. – 2005. – Vol. 182, iss. 1-3. – P. 151-157.
98. Monteagudo J. M. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions / J. M. Monteagudo, A. Durán, C. López-Almodóvar // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2008. – Vol. 83, iss. 1-2. – P. 46-55.
99. Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: on-line and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry / F. P Raquel [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38, iss. 5 – P. 1754-1758.
100. Pat. I262899 TW, Int. Cl. C02F1/64. Method for removing ferrous ion in water solution [Electronic resource] / Huang Y.H., Cho L.T., Chen C. Y. – Appl. № 093136228; Filed 18.11.04; Issued 01.10.06. – Access. from Taiwan Patent Search System.