

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН и на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:** доктор технических наук,  
Чухломина Людмила Николаевна

**Официальные оппоненты:** д.т.н, профессор,  
Плетенев Петр Михайлович,  
Сибирский государственный университет  
путей сообщения, профессор кафедры  
физики

д.т.н, профессор,  
Бичуров Георгий Владимирович,  
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный  
технический университет», профессор  
кафедры «Металловедение, порошковая  
металлургия, наноматериалы»

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт физики прочности и  
материаловедения» Сибирского отделения  
Российской академии наук

Защита состоится "8" декабря 2015 года в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/915/worklist>.

Автореферат разослан "    "            2015 г.

И.О.Ученого секретаря  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Ивашкина Е.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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°C), 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, а также 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**

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  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Алумосиликатная 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 в планетарной мельнице при центробежном ускорении  $G = 60$  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.

5. 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 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,

[Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F,OH)<sub>2</sub>]) и инертные добавки (зольные микросферы, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 «CAMEBAX 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 один патент Российской Федерации.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, определены цели и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** (*Керамические материалы на основе сиалона: синтез, свойства, применение*) обобщены литературные данные об основных физико-химических свойствах сиалона и соединений на его основе, традиционных методах их получения и областей применения. Представлены основы и отмечены основные преимущества метода СВС. Подробно рассмотрено получение сиалонов и сиалоновой керамики с использованием СВС метода. В институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН проводились исследования по получению сиалоновых материалов и изделий. Изучением фильтрационного горения смеси порошков кремния, алюминия и их оксидов и нитридов в атмосфере азота занимались А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.Э. Лорян, К.Л. Смирнов. Обобщены литературные данные по

особенностям горения ферросплавов в азоте. Показана проблема загрязнения окружающей среды органическими соединениями и представлены основные методы решения данной проблемы. Дана характеристика железосодержащих катализаторов и показана перспективность использования их в процессах очистки сточных вод. Исследования по получению железосодержащих сиалонов для каталитических процессов, используя метод СВС, ранее не проводилось. На основании анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследования.

**Во второй главе** (*Материалы, оборудование, методики исследований*) приведена характеристика исходных материалов и основного оборудования. Представлены методики проведения СВ- синтеза, измерения параметров горения. Синтез проводили в установке постоянного давления и реакторе объёмом 20 литров. В качестве сырья использовали порошок промышленного сплава – ферросиликоалюминия марки ФС65А15, содержащий 60,1%Si и 13,3%Al. Представлены методики проведения механической активации, измерения удельной поверхности и топографии исходных порошков, определения химического и фазового состава продуктов синтеза.

Морфологию частиц исходных компонентов и продуктов синтеза 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.

Представлены методики по изучению каталитической активности полученных образцов при деградации органических соединений в условиях УФО и озонирования.

Термодинамический расчет адиабатических температур и равновесного состава продуктов синтеза проводился с помощью программы «TERRA».

Приведена структурно-методологическая схема, позволяющая представить логику и этапы исследований.

**В третьей главе** (*Синтез железосодержащих композиций на основе сиалона*) представлены исследования общих закономерностей горения ферросиликоалюминия в азоте, влияние различных добавок на процесс азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения. Представлен механизм азотирования ферросиликоалюминия, показаны результаты рентгенофазового, химического и микроскопического анализов продуктов СВС-азотирования ферросиликоалюминия. Показано влияние механической активации исходных реагентов на процесс азотирования ферросплава в волне горения. Установлены условия получения двухфазной композиций  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  –  $\alpha$ -Fe из ферросиликоалюминия методом СВС.

В условиях фильтрационного горения важными факторами, влияющих на протекание процесса, являются состав шихты, давление азота, диаметр и плотность образца, дисперсность исходного сплава. Показано, что с



увеличением плотности шихты количество поглощаемого азота в образцах уменьшается (Рисунок 1), поскольку при увеличении плотности образца возникает затруднение фильтрации азота к зоне реакции. Поэтому в дальнейших экспериментах использовались образцы насыпной плотности.

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 2) содержание азота в продуктах горения незначительно возрастает, поскольку увеличивается концентрация азота в зоне реакции. При давлении 2 МПа и ниже горение сплава организовать не удается.

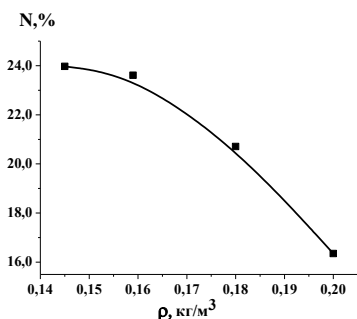


Рисунок 1 – Влияние плотности шихты на поглощение азота продуктом горения (P = 4 МПа, d = 40 мм).

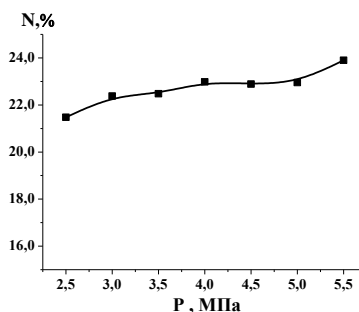


Рисунок 2 – Зависимость поглощения азота продуктом горения от давления азота.

Незначительное увеличение содержания усвоенного образцом азота от давления реагирующего газа обусловлено, 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 (Рисунок 3).

Горение ферросиликоалюминия реализуется в случае, если диаметр образца больше 30 мм. С увеличением диаметра образца содержание азота в продуктах горения практически не изменяется (Рисунок 4). При этом процесс горения замедляется, что не типично для процессов фильтрационного горения ферросилиция и кремния. 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



Рисунок 3 – Фотографии продукта горения ферросиликоалюминия в азоте (а) и поперечного разреза этого образца (б),  $P_{N_2} = 4\text{МПа}$ ,  $d = 40\text{ мм}$ .

излучение в объем реактора, но и на прогрев внутреннего объема образца, масса которого растет с увеличением диаметра.

На Рисунке 5 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 и скорость горения увеличивается, поскольку скорость химической реакции в общем случае является функцией концентрации реагирующих веществ. 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 ( $\text{Fe}+\text{Si}+\text{Al}$ ) в стехиометрии сплава инициировать не удалось. Этот факт можно объяснить с позиции каталитического влияния железа, атомы которого связаны в сплаве с атомами кремния и алюминия химическими связями, что может облегчить внутренний перенос электронов от кремния и алюминия через железо к азоту в процессах азотирования. При этом процесс азотирования сплава реализуется, а механической смеси элементов  $\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe}$  в аналогичных условиях не реализуется.

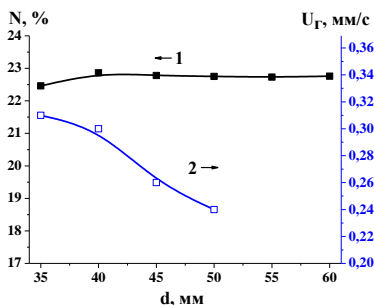


Рисунок 4 – Зависимость содержания азота в продуктах (1) и скорости горения (2) от диаметра образца ферросиликоалюминия.

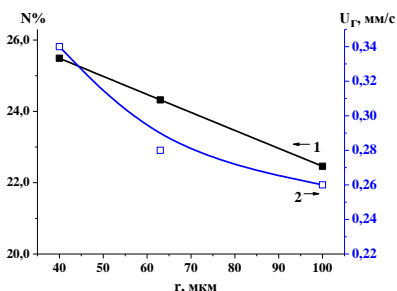


Рисунок 5 – Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от дисперсности ферросиликоалюминия.

Для установления механизма азотирования ФСА в волне горения было проведено исследование процесса азотирования в трубчатой печи при заданных температурах, а так же с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты исследования показали, что процесс азотирования сплава является многостадийным. В зависимости от температуры процесс 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  $Al_{0,5}Fe_{0,5}$ , 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 механизмам «жидкость - газ» и «пар - жидкость - кристалл».

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  $Si_3N_4$  с образованием твердого раствора на основе  $Si_3N_4$ , а так же образование  $\beta$ -сиалона состава  $Si_3Al_3O_3N_5$  повышают термическую устойчивость  $Si_3N_4$ .

Результаты РФА продуктов горения ФСА в азоте показали, что в исследуемых условиях не удастся достичь максимальной степени азотирования. Присутствие в продуктах горения силицидов железа различного состава ( $FeSi_2$ ,  $FeSi$ ,  $Fe_3Si_3$ ,  $Fe_3Si$ ) указывает на незавершенность процесса нитридообразования.

С целью увеличения степени азотирования и получения продукта с однородной структурой в исходный сплав вводились различные по своей природе добавки: предварительно азотированный ферросиликоалюминий, фторид аммония, топазовый концентрат, зольные микросферы, глинозем. Исследования показали, что 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. 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 фактически способствует тому, 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.

Введение в ФСА топазового концентрата в количестве 0,3 – 1,5 % переводит нестационарный режим горения, в послойный. При этом сгоревший образец имеет более однородную макроструктуру, устраняются поперечные трещины, обусловленные процессами плавления и усадки исходного сплава. Как видно из рисунка, с увеличением добавки количество поглощаемого азота (Рисунок 6) 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. Синтезируемый материал становится рыхлым, непрочным и легко превращается в порошок.

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. С увеличением добавки фторида аммония содержание азота в продуктах изменяется незначительно (Рисунок 7). Скорость распространения зоны реакции уменьшается. Уменьшение скорости горения связано, как и в случае с добавкой топаза, влиянием газофазного механизма азотирования кремний содержащих фаз через промежуточные продукты ( $\text{SiF}_4$ ).

Азотирование ферросиликоалюминия в присутствии зольных микросфер в количестве более 10 мас.% позволяет перевести нестационарный режим горения в стационарный. Продукт горения представляет собой спеченный 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. Степень азотирования достигает своего максимума при

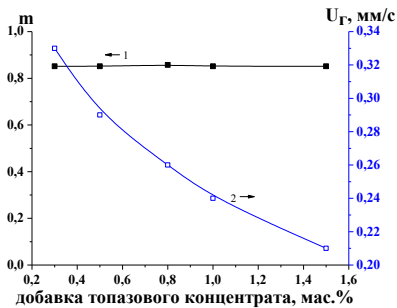


Рисунок 6 – Влияние добавки топазового концентрата на степень азотирования (1) и скорость горения (2) ферросиликоалюминия.  
 $P_{N_2} = 4 \text{ МПа}$ ,  $d = 40 \text{ мм}$ .

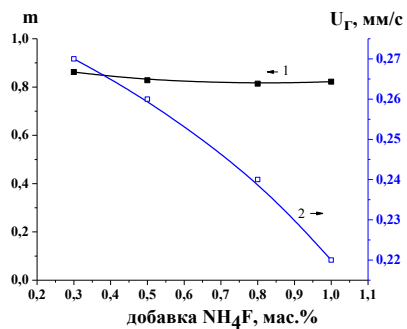


Рисунок 7 – Влияние добавки фторида аммония на степень азотирования (1) и скорость горения (2) ферросиликоалюминия.  
 $P_{N_2} = 4 \text{ МПа}$ ,  $d = 40 \text{ мм}$ .

15%-ом разбавлении шихты, а в продуктах горения преобладающей фазой является  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

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.%) и топазового концентрата (0,3 – 1,5 мас.%) и алюмосиликатных микросфер (15 мас.%). 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.%. 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. Из Рисунка 8 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выступающей в роли инертной добавки, что приводит к постепенному падению максимальной температуры реакции (Рисунок 9).

Определена зависимость фазового состава продуктов горения от состава исходной шихты. Согласно результатам РФА продукт горения ФСА

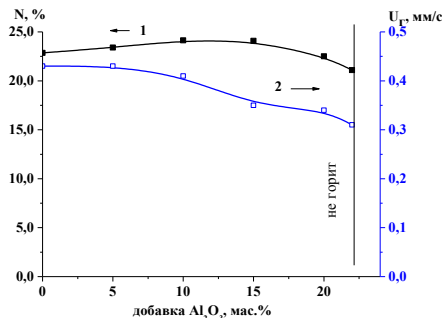


Рисунок 8 – Зависимость содержания азота в продуктах (1) и скорости горения (2) от количества добавки  $\alpha - Al_2O_3$  (давление азота 4 МПа).

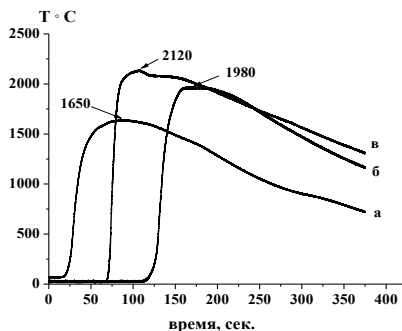


Рисунок 9 – Термограммы процесса горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии  $\alpha - Al_2O_3$ : а – 22 мас.%, б – 10 мас.%, в – без добавки.

представляет собой многофазный материал, состоящий из следующих фаз:  $\beta - Si_3N_4$ ,  $\beta - Si_3Al_3O_3N_5$ , FeSi и Fe (Рисунок 10).

Наличие в продуктах реакции моносилцида железа (FeSi) обусловлено диссоциацией высшего силицида  $FeSi_2$  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  $\beta$ -сиалон ( $Si_3Al_3O_3N_5$ ), что подтверждается данными РФА.

При введении в исходную шихту от 5 до 10 мас.% добавки предварительно азотированного ФСА, уменьшается количество непрореагировавшего моносилцида железа, и постепенно увеличивается количество свободного железа. При предельном разбавлении исходной шихты 30 %-ой добавкой количество свободного железа, а так же интенсивность рефлексов  $\beta - Si_3N_4$  и  $\beta - Si_3Al_3O_3N_5$  значительно увеличивается, что

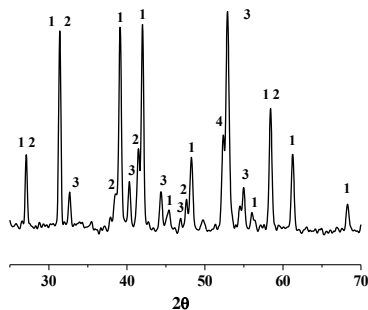


Рисунок 10 – Рентгенограмма продукта горения ферросиликоалюминия в азоте: 1 –  $\beta - Si_3N_4$ , 2 –  $\beta - Si_3Al_3O_3N_5$ , 3 – FeSi, 4 – Fe.

указывает на более высокую степень азотирования по сравнению с продуктом без добавок.

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 Fe. Наличие в продуктах горения силицида железа ( $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ) говорит о незавершенности процесса нитридообразования. При введении в исходную шихту 1,5 мас.% топазового концентрата, силицидные рефлексы практически отсутствуют, а количество рефлексов  $\alpha$ -Fe возрастает, что говорит о более глубоком протекании реакции нитридообразования. 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. 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 %, в то время как степень азотирования ФСА без добавок составляет 22,8%. 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 ( $2\theta$ ). 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.

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.%. Кроме того, в продуктах горения имеется достаточное количество исходных компонентов. Наибольшее поглощение азота наблюдается при введении в шихту в количестве 15 мас.%. При этом рефлексы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  значительно преобладают над рефлексами  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Продукты горения не имеют в своем составе исходных реагентов.

Исследование микроструктуры продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте (Рисунок 11а) показало наличие шаровидных частиц, размеры которых достигают 40 мкм.

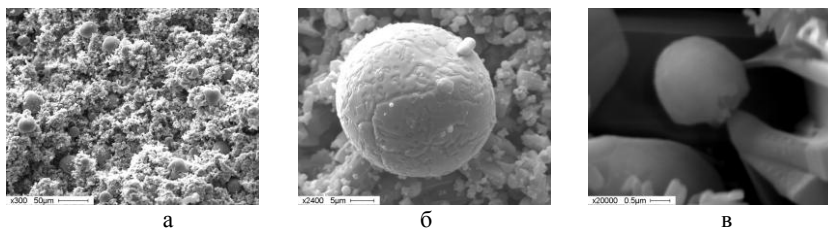


Рисунок 11 – Электронно-микроскопические снимки продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте: а – общий вид, б – микроструктура расплава на основе железа, в - микроструктура с характерной глобулой на вершине.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа шаровидные частицы представляют собой сплав, состоящий из Fe – Si – Al с различным соотношением компонентов. Капля расплава на основе железа имеет развитую поверхность, на которой видны зародыши и растущие кристаллы нитридов кремния и алюминия (Рисунок 11б). 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 11в представлена микроструктура с характерной глобулой на вершине, что указывает на рост кристаллов нитридов по механизму ПЖК.

Общая морфология частиц продуктов горения представлена на Рисунок 12а. В большей части образца частицы синтезированного сиалона представляют собой крупные пластинчатые кристаллы правильной формы (Рисунок 12б). Также, в меньшей степени, встречаются бесформенные кристаллы и столбчатые образования (Рисунок. 12в). На рисунке 12г показан рост кристалла сиалона правильной формы.



С целью расширения параметров горения исходный ферросплав подвергали механической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-3 в течение 1, 5 и 10 минут.

В Таблице 1 представлены результаты распределения частиц по размерам после механической активации.

При активации порошка в течение 5 минут происходит

некоторое укрупнение частиц, а после 10 минут активации размер частиц снова уменьшается, что вероятно связано с агрегированием частиц. При этом процесс агрегирования может способствовать образованию межглобулярных пор, дополняющих внутриглобулярную пористую структуру индивидуальных частиц. Поэтому в целом площадь удельной поверхности образца после механической активации в течении 5 минут не уменьшается, а наоборот увеличивается относительно образца, активированного в течении 1 минуты. В то же время количество самой мелкой фракции практически не меняется. 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.

Таблица 1 – Распределение по размерам частиц ферросиликоалюминия при разных временах механической активации

Без МА		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

Согласно экспериментальным данным, порошки, прошедшие МА, горят при минимальном диаметре 20 мм, в то время как горение порошка без

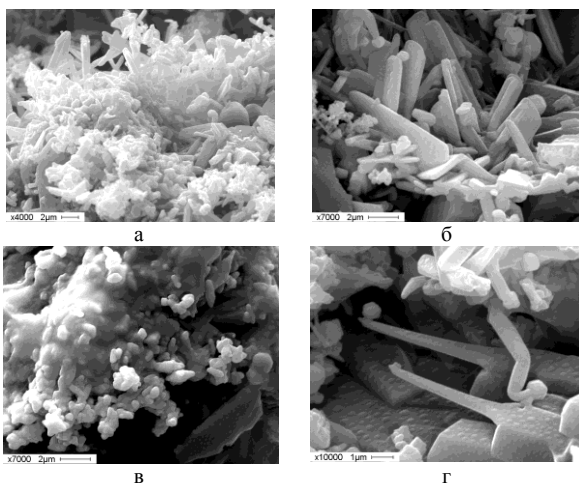


Рисунок 12 – Электронно-микроскопические снимки продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии добавки 22 мас.% глинозема.

предварительной МА реализуется только в случае, если диаметр образца более 30 мм. При азотировании активированных порошков в качестве основной фазы образуется  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , в то время, как при азотировании неактивированных порошков преимущественно образуется смесь фаз  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Вероятно, при горении тонких механоактивированных порошков реализуются более благоприятные условия для образования твердых растворов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т. е.  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

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  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . 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.

**Четвертая глава** (*Разработка технологии получения железосодержащего композита на сиалоновой матрице и его применение*) посвящена исследованию СВ – синтеза композита в реакторе опытно-промышленного типа, наработке партий материала и исследованию каталитических свойств композиции  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \alpha\text{-Fe}$  в процессах очистки вод от растворимых органических веществ. Принципиальная технологическая схема получения композиционного материала на сиалоновой матрице методом СВС представлена на Рисунке 13.

Синтез железосодержащего композита на сиалоновой матрице осуществляется в режиме горения в реакторе опытно – промышленного типа СВС – 20. Продукт горения измельчается в щековой дробилке. После дробления полученный материал помещается в просеивающую машину AS 200, где происходит просеивание материала и выделение гранулята необходимого размера.

Общая продолжительность проведения одного цикла СВ- синтеза железосодержащего композита на сиалоновой матрице из ферросиликоалюминия без учета параллельных операций составляет 10 часов. На опытно-промышленной установке по разработанной технологии были синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) опытные партии железосодержащего композита на сиалоновой матрице.

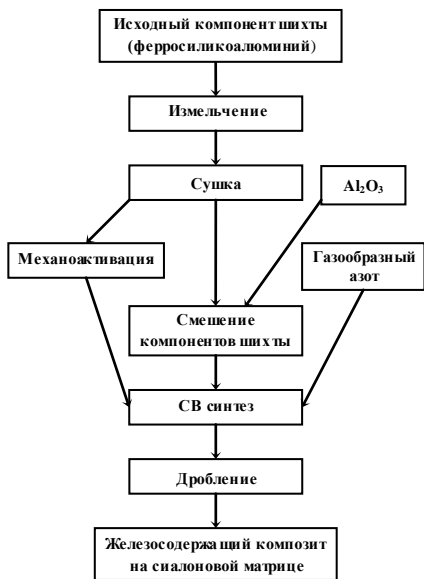


Рисунок 13 - Технологическая схема получения композиционного материала на силиконовой матрице из ферросиликоалюминия.

деструкция фенола наблюдается в условиях пероксид-ферриоксалатной системы, то есть при совмещении двух фотокаталитических систем.

Результаты деструкции пирокатехина в присутствии композитов SiAlON-Fe и ФС45-N представлены в Таблице 3.

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.



Рисунок 14 – Продукт дробления железосодержащего композита на силиконовой матрице с размером 0,63–2,5 мм.

Из продукта синтеза дроблением были получены гранулы размером от 0,63 мм до 2,5 мм (Рисунок 14). 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.

Исследована возможность каталитического окисления фенола в присутствии железосодержащего композита на силиконовой матрице в условиях озонирования и УФ излучения.

Из Таблицы 2 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

По-видимому, кислородсодержащая поверхность образца на основе силикона 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%. Результаты

исследования деструкции азокрасителей (метилловый оранжевый, метиленовый синий) при очистке сточных вод показали, что в присутствии композита  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5 - \text{Fe}$  100% деградация токсикантов наблюдается при использовании УФ – излучения в течении 30 минут и созданием ферриоксалатной системы.

Таблица 2 – Степень деградации (R, %) фенола в условиях озонирования и УФ излучения в присутствии композита SiAlON - Fe и реагентов-активаторов ( $c_{\text{ф.}} = 510^{-4}$  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(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

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

Образец	Фазовый состав	w(Fe),%	R, %	
			О <sub>3</sub>	УФ
SiAlON-Fe (>0,65 мм)	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5, \text{Fe}$ ,	17,5	94	95
ФС45- N (>0,65 мм)	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Fe}$	50	87	77

Проведена оценка степени загрязнения воды железом после каталитического процесса. Установлено, что концентрация железа в воде после очистки существенно (0,001-0,164 мг/л) ниже ПДК (0, мг/л).

Одним из важнейших технологических показателей катализаторов является сохранение их активности в повторных опытах. Синтезированный композит на сиалоновой матрице сохраняет свою активность в 6-ти повторных опытах, что так- же указывает на перспективность применения. Кроме того при полной выработке ресурса, т.е. после полного использования железа из композита, остается порошок сиалона, который не только не требует утилизации, а является ценным материалом для дальнейшего использования.

## 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 давлениях (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.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

1. Л.Н. Чухломина, **К.А. Болгару**, А.Н.Аврамчик СВ-синтез композиционной керамики на основе  $\beta$ -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al// Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №1-2. – С.15-19
2. Л.Н. Чухломина, **К.А. Болгару**, В.И. Верещагин Закономерности горения ферросиликоалюминия в азоте // Известия Вузов. Физика. – 2013. – №12/2. – С. 230-235.
3. Л.Н. Чухломина, **К.А. Болгару** Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии фторсодержащих добавок// Стекло и керамика. – 2014. – №6. – С 25-27.

### Патенты и свидетельства

4. 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.

### Статьи в других печатных изданиях

5. **Болгару К.А.**, Л.Н. Чухломина Азотирование ферросиликоалюминия методом СВС // Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Т. 2, Томск, 2011. – С. 103-104.
6. **Болгару К.А.**, Л.Н. Чухломина, Л.Н. Скворцова Глубокое окисление фенола в присутствии железосодержащего СВС катализатора // Сборник научных трудов по материалам Международной заочной научно- практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения». Тамбов, 2011. – С.30 – 32.
7. **Болгару К.А.**, Л.Н. Чухломина Исследование процесса азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск, 2012. – С. 121-122.
8. **Bolgaru K.A.**, L.N. Chukhlomina Composite ceramics on the basis of  $\beta$  – SiAlON using Fe-Si-Al // XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis in memory of Professor Alexander Merzhanov «SHS 2013», 21-24 October 2013. – South Padre Island, Texas, USA – P. 102-103.