

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Регер Антон Андреевич

**СИНТЕЗ СИАЛОНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ  
ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ МЕТОДОМ  
СВС И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Научный руководитель:**

**Болгару Константин Александрович**

к.т.н., заведующий лабораторией Новых металлургических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

**Научный консультант:**

**Верещагин Владимир Иванович**

д.т.н., профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

**Официальные оппоненты:**

**Жуков Илья Александрович**

д.т.н., заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

**Прибытков Геннадий Андреевич**

д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится 21 ноября 2023 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 117.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.24  
к.т.н., доцент



Н. А. Митина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

$\beta$ -сиалон - оксинитрид кремния и алюминия является востребованным материалом, который обладает уникальными физико-химическими свойствами: повышенной твердостью, высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, стойкостью в условиях высоких температур и т. д. Композиты на основе сиалона перспективны для использования в современных технологиях. Наиболее подходящим способом синтеза сиалоновых материалов является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Главное отличие СВС от традиционных методов состоит в том, что синтез сиалона осуществляется не в высокотемпературном поле при длительном нагреве, а в волне горения при экзотермическом взаимодействии порошков металлов и сплавов с азотом. Является перспективным использование в качестве исходных компонентов ферросплавов, которые взаимодействуют с азотом в дисперсном состоянии с выделением тепла. Актуальность работы заключается в разработке технологии получения сиалоновых материалов азотированием ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами кремния и алюминия методом СВС, что позволяет получать сиалоновые материалы с малой себестоимостью.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Разработка способа синтеза высокотемпературных фаз в процессе горения порошков (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) принадлежит научной школе Мержанова (А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро и др. в институте структурной макрокинетики АН СССР). Метод СВС получил развитие в Томском научном центре СО РАН в направлении использования в качестве исходных порошков для горения ферросплавов (М. Х. Зиатдинов, Л. Н. Чухломина). Впервые получение сиалонов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе ферросплавов было предложено в работах Л. Н. Чухломиной. Исследований по получению сиалоновых материалов с максимальным содержанием целевой фазы в режиме горения с использованием порошковой смеси на основе ферросиликоалюминия и дисперсных оксидов ранее не проводилось.

**Целью данной работы** является установление составов и разработка технологии синтеза сиалонсодержащих композиций методом СВС азотированием ферросиликоалюминия с добавками дисперсных оксидов кремния и алюминия.

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

1. Исследование процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения;
2. Исследование процессов синтеза сиалона при азотировании смесей ферросиликоалюминия с дисперсным кремнеземом (маршалит, микрокремнезем), в режиме горения;
3. Исследование процессов синтеза сиалона при азотировании смесей ферросиликоалюминия с дисперсным алюмосиликатом (каолином) в режиме горения;

4. Активации синтеза сиалона добавками продуктов азотирования и фторида аммония при азотировании в режиме горения исследованных смесей;

5. Разработка составов и технологии получения материалов методом СВС с максимальным содержанием сиалоновой фазы;

6. Разработка технологии получения сиалоновых порошков из продуктов азотирования шихт на основе ферросиликоалюминия с мелкодисперсными добавками оксидов (микрокремнезем, маршалит и каолин);

7. Разработка технологии получения пористого сиалонсодержащего композита на основе ферросиликоалюминия для использования его в качестве носителя фотокатализатора;

8. Использование сиалонсодержащих продуктов СВС в качестве фотокатализаторов и абразивных материалов.

#### **Научная новизна.**

1. Установлено, что дозированным введением в дисперсную смесь на основе ферросиликоалюминия –ФСА (Si 46,5 масс. %, Al 13,3 масс. %) кислорода оксидами кремния и алюминия (микрокремнезем 22 масс. %, маршалит 10 масс. %, каолин 15 масс. %) с последующим азотированием данной смеси методом СВС достигается получение  $\beta$ - сиалона ( $\beta$ -SiAlON) с выходом целевой фазы ~ 100 масс. % при условиях: давление азота 4 МПа, размер упаковки порошка (диаметр) 40 мм, дисперсность порошка менее 80 мкм, добавка азотированного продукта 20-30 %, добавка фторида аммония 0,5-1 %. Не азотированным продуктом является  $\alpha$ -Fe.

2. Установлена последовательность химических реакций синтеза сиалона при послонном горении смесей ферросиликоалюминия с дисперсными компонентами оксидов кремния и алюминия при температурах 1970-2070°C и скоростях распространения фронта волны горения 0.35-0.4 мм/с. Азотирование начинается с образования неустойчивых нитридов железа (300 °C) с последующим их разложением при 500-680°C. При температурах 800-870°C происходит синтез нитрида алюминия за счет алюминия из фаз  $Al_3Fe_2Si$  и  $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ . В температурном интервале 1000-1450°C происходит взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния ( $\beta$ - $Si_3N_4$ ) при разложении силицидных фаз:  $FeSi_2$ ,  $FeSi$ ,  $Fe_5Si_3$  и  $Fe_3Si$ . Плавление образовавшихся частиц железа происходит при температуре выше 1538°C. При 1595°C плавится эвтектическая смесь оксидов кремния и алюминия и происходит синтез сиалоновой фазы путем замещения атомов кремния и азота на атомы алюминия и кислорода соответственно с образованием твердого раствора переменного состава.

3. Установлены механизмы образования и кристаллизации сиалоновой фазы в продуктах азотирования смесей ферросиликоалюминия с оксидами кремния и алюминия и добавками предварительно азотированного продукта и фторида аммония при температурах 1890-1925°C. Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого расплава и кислородсодержащей добавки (механизм жидкость–кристалл) так и по механизму «пар-жидкость-кристалл». Образование нитевидных кристаллов происходит по механизму «твердое-жидкость-кристалл» и «газ-кристалл». Добавка фторида аммония разлагается в волне горения с

выделением легколетучих газов, которые проделывают дополнительные каналы фильтрации к зоне химической реакции, тем самым увеличивая количество азота в продуктах горения. Введение добавки фторида аммония приводит к увеличению доли протекания азотирования по механизму «газ кристалл».

#### **Теоретическая значимость.**

Получены новые данные о процессах азотирования в режиме горения смесей порошков ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами кремния и алюминия, обеспечивающих синтез сиалоновой фазы до ~ 100% при дополнительной активации синтеза сиалона азотсодержащими добавками - предварительно азотированного продукта и фторида аммония.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработаны состав и технология азотирования композиции ферросиликоалюминия с дисперсными добавками (микрокремнезем, маршалит и каолин) с максимальным выходом сиалоновой фазы в продукте;

2. Разработана технология получения дисперсных чистых сиалоновых материалов кислотным обогащением продуктов азотирования;

3. По разработанной технологии получена опытная партия сиалоновых материалов (композиционных спёков, пористых и чистых сиалонов) методом СВС на основе ферросиликоалюминия и кислородсодержащих добавок в установке постоянного давления объёмом 20 литров.

4. Материалы, полученные по разработанной технологии, использованы в качестве фотокатализатора, носителя катализатора и абразивного материала.

#### **Методология диссертационной работы.**

В основе методологии диссертационной работы лежит рабочая гипотеза, что дисперсный ферросплав – ферросиликоалюминий (ФСА) содержащий 46.5 масс. % кремния и 13.3 масс. % алюминия (промышленная марка ФС45А15), потенциально пригоден для синтеза сиалона при азотировании методом СВС при условии введения кислорода в исходную смесь оксидами кремния и алюминия. Что определяет последовательность этапов исследований: вначале исследование процесса азотирования ФСА затем смесей с маршалитом, микрокремнеземом и каолинитом с определением фазового состава продуктов.

#### **Методы диссертационной работы.**

В диссертационной работе для исследования полученных материалов использовали химический анализ на содержание азота и кислорода на приборе LECO ONH836, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Shimadzu XRD600 и электронный микроанализ на приборе Philips SEM 515. Процесс насыщения азотом исходной порошковой смеси проводили горением в режиме самораспространения (методом СВС) в условии естественной фильтрации азота, максимальные температуры горения определяли термопарным методом, для исследования процесса азотирования применен термический анализ на приборе JEOL JSM 6000.

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

1. Положение о граничных количествах компонентов, содержащих оксиды кремния и алюминия (микрокремнезем-  $20 \pm 2$  масс. %, маршалит  $-10 \pm 1$  масс. %, каолин  $-15 \pm 1$  масс. %), с выходом  $\beta$ -сиалона  $\sim 100$  масс. % при азотировании смеси на основе ферросиликоалюминия –ФСА (Si 46,5 масс. %, Al 13,3 масс. %) в режиме горения.

2. Положение о последовательности протекания химических реакций при горении смесей ферросиликоалюминия с компонентами оксидов кремния и алюминия с ростом температуры: при  $300^\circ\text{C}$  образование неустойчивых нитридов железа и последующим их разложением при  $500-680^\circ\text{C}$ , при  $800-870^\circ\text{C}$  синтез нитрида алюминия за счет алюминия из  $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ , В интервале  $1000-1450^\circ\text{C}$  взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), при  $1595^\circ\text{C}$  плавление эвтектической смеси оксидов кремния и алюминия далее до  $1025^\circ\text{C}$  синтез сиалоновой фазы путем замещения атомов кремния и азота на атомы алюминия и кислорода соответственно с образованием твердого раствора.

3. Механизмы синтеза и кристаллизации сиалоновой фазы при горении смесей ФСА с компонентами оксидов кремния, алюминия и добавками предварительно азотированного продукта и фторида аммония при температурах  $1890-1925^\circ\text{C}$ . Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого расплава и кислородсодержащей добавки (механизм жидкость–кристалл), так и по механизму «пар-жидкость-кристалл». Образование нитевидных кристаллов происходит по механизму «твердое-жидкость-кристалл» и «газ-кристалл». Разложение фторида аммония с выделением легколетучих газов активизирует механизм «газ-кристалл».

### **Достоверность результатов исследования.**

Подтверждается проведением статистической обработки полученных результатов многократно повторенных экспериментов и отсутствием противоречий с имеющимися литературными данными и основными физико-химическими и материаловедческими правилами. Исследования были проведены на оборудовании с поверочными сертификатами в аттестованных учреждениях.

### **Апробация результатов работы.**

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: XX международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва (г. Томск, 2019); Международная научно-техническая конференция Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения (г. Минск, 2020); XXII Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021); XIV Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2021); EFRE 2022: 5<sup>th</sup> International Conference on New Materials and High (г. Томск, 2022); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых (г. Томск, 2022).

**Личный вклад автора.**

Автор диссертационной работы принимал участие в формировании темы и постановке цели и задач. Автор лично провёл анализ литературы, синтез, обработал и интерпретировал экспериментальные результаты и разработал основы технологии получения силановых материалов методом СВС на основе ферросиликоалюминия и мелкодисперсных кислородсодержащих добавок. Результаты диссертационной работы были опубликованы в научных статьях. Общий вклад автора в публикации научных результатов составляет 70 %. Формирование темы, цели задач и выводов были проведены совместно с научным консультантом и научным руководителем.

**Публикации.**

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, входящих в список ВАК, 3 из которых входят в базу данных Scopus/Web of Science. Количество публикаций в материалах конференций 6.

**Объём диссертационного исследования.**

Объём диссертационной работы 131 страница и включает 60 рисунков и 23 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, заключения, списка сокращений и терминов, списка литературы (133 источника) и одного приложения.

**СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, показана степень разработанности тематики, сформулированы цели и задачи, представлена научная и практическая значимость результатов работы.

**В первой главе «Научные и практические разработки по синтезу и применению силана»** обобщены литературные данные о структуре, свойствах, применению и способах получения силана и материалов на его основе. Подробно описаны основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Отмечены преимущества метода СВС и его применимость в получение силана и материалов на его основе. Обобщена информация по применению ферросплавов в процессах фильтрационного СВС азотирования.

Материалы на основе силана обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, стойкостью в условиях высоких температур и т.д. Композиты на основе силана имеют высокую значимость в промышленности и могут быть применены в производстве люминофоров, абразивов, фотокатализаторов, носителей катализаторов, огнеупоров, фильтров, износостойких частей токарных станков, двигателей и т.д. Наиболее подходящим способом синтеза силановой керамики является метод СВС. Метод СВС позволяет осуществлять синтез материалов без затрат большого количества энергии и времени. Изучением метода СВС занимались А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, К. Л. Смирнов и В. Э. Лорян. Большой интерес представляет использование в качестве исходного сырья в процессах СВС материалов неподверженных глубокой химической

очистке таких, как ферросплавы. Развитие данной теме дали М. Х. Зиатдионов и Л. Н. Чухломина.

Во второй главе «Характеристики исходных материалов, методы исследования и методология работы» приведены характеристики исходных материалов: ферросиликоалюминия, кислородсодержащих добавок (микрокремнезем, маршалит и каолин), азотсодержащих добавок (предварительно азотированные материалы и фторид аммония) и газообразного азота. Характеристики исходных компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исходных материалов.

<b>Ферросиликоалюминий (ФС45А15)</b>					
Фазовый состав	FeSi <sub>2</sub> , Si, Al <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> и Al <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>				
Химический состав, масс. %	Si	Fe	Al	O	
	46.5	39.4	13.3	0.8	
Дисперсный состав, мкм	80-63	<63	<40	<20	
	30 %	70 %	35 %	19 %	
<b>Микрокремнезем (МК-85)</b>					
Химический состав	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>своб</sub>	Примеси
	88.90 масс. %	0.8 масс. %	0.67 масс. %	0.5 масс. %	остальное
Дисперсный состав, мкм	5-20 мкм	< 20 мкм		<0,5 мкм	
	35 масс. %	75 масс. %		40 масс. %	
<b>Маршалит</b>					
Химический состав	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	92,93 масс. %	6,80 масс. %	0,27 масс. %		
Дисперсный состав, мкм	<15		<8		
	89 %		54 %		
<b>Каолин (КЖФ-1)</b>					
Химический состав	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	37 масс. %	46.5 масс. %	0,5 масс. %		
Дисперсность	<20 мкм		<2 мкм		
	90 %		50 %		

Предварительно азотированные материалы получены однократным сжиганием исходной порошковой смеси на основе ФСА с введенными по отдельности добавками микрокремнезема, маршалита и каолина. Фторид аммония (ГОСТ 4518-75) использован как азотсодержащая газифицирующая добавка. В качестве азотсодержащего реагента был взят азот особой чистоты.

Исследование материалов проводили методами рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000), растровой электронной микроскопией (Philips SEM 515), химического анализа на кислород и азот (LECO-ONH 836) и ситовым анализом (сита Retsch).



В третьей главе «Физико-химические процессы азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения» представлено исследование процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения при различных условиях газовой среды и характеристик компакта порошка и механизм азотирования ферросиликоалюминия. Проведен анализ фазового состава и содержания азота в продуктах горения на основе ферросиликоалюминия и получены значения максимальных температур горения. Определены критические и оптимальные параметры горения ферросиликоалюминия.

Рассчитано что максимальное теоретическое значение поглощенного азота в полученных образцах на основе ферросиликоалюминия составляет 27.2 масс. %. При помощи варьирования параметров горения не удалось экспериментально достичь теоретически рассчитанного максимального значения количества поглощенного азота (Рисунок 1 А, Б, В, Г(3)).

При возрастании давления газообразного реагента от 2.7 до 6.5 МПа происходит увеличение количества поглощенного азота и скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 1 А). Данная зависимость объясняется тем, что при увеличении давления возрастает концентрация азота и скорость его фильтрации к зоне реакции. Однако при давлении азота 4 МПа увеличение количества поглощенного азота в продуктах синтеза и скорости горения незначительно. В процессе горения при давлении 4 МПа в зоне химической реакции не образуется градиента концентрации из-за высокой скорости доставки газообразного реагента. При давлении азота менее 2,7 МПа реализовать реакцию горения не удалось. Изменение максимальной температуры горения ФСА при повышении давления газообразного реагента является относительно незначительным и колеблется в пределах от 1950 до 2083 °С.

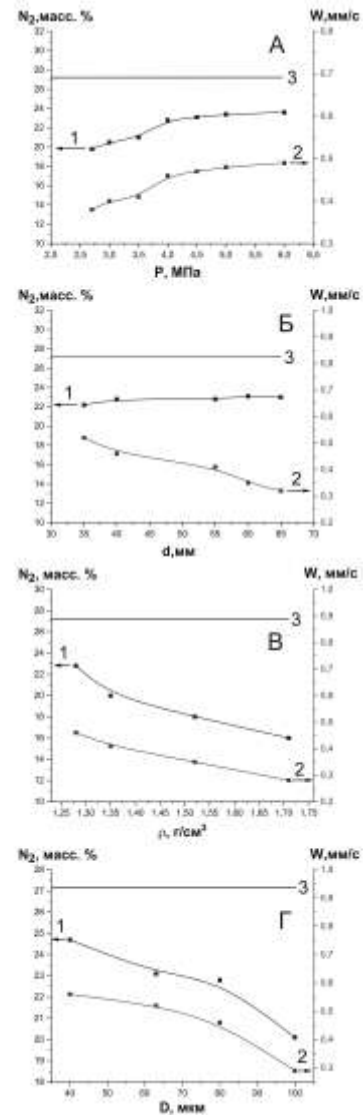


Рисунок 1. Зависимость количества поглощенного азота -  $N_2$  (1) и скорости горения -  $W$  (2) ФСА от: А – давления газообразного азота ( $P$ ), Б – диаметра исходного образца ( $d$ ), В – плотности компакта ( $\rho$ ), Г – дисперсности порошка ФСА ( $D$ ) (3 – теоретически рассчитанное максимальное значение поглощенного азота).

Увеличение диаметра исходных образцов не оказало значительного влияния на количество поглощенного азота и привело к снижению скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 1 Б). Данная зависимость объясняется поверхностным режимом горения ФСА. При увеличении диаметра исходных образцов значительно ухудшается фильтрация азота к зоне химической реакции из-за образования плотного спека и расплава в центре образца. При диаметре исходной заготовки менее 35 мм реализовать реакцию горения не удалось. Увеличение диаметра образцов не приводит к значительному изменению максимальной температуры горения ФСА (2060-2080 °С).

При увеличении плотности исходного образца уменьшается скорость продвижения фронта волны горения и количество поглощенного азота (Рисунок 1 В). Данная зависимость объясняется тем, что при увеличении плотности появляются значительные фильтрационные барьеры на пути доступа газообразного реагента к зоне химической реакции. Увеличение плотности исходного образца приводит к значительному уменьшению температуры горения от 2060 до 1590 °С.

На рисунке 1 Г представлена зависимость скорости распространения фронта волны горения и количества поглощенного азота в азотированных материалах от дисперсности исходного порошка ФСА. Реализовать реакцию горения порошка с дисперсностью более 100 мкм и в отсутствие мелкой фракции (менее 40 и 63 мкм) не удалось. Ввиду увеличения реакционноспособной удельной поверхности при уменьшении дисперсности исходного порошка ФСА наблюдается увеличение количества поглощенного азота и скорость распространения фронта волны горения. Уменьшение размера частиц исходного порошка приводит к незначительному увеличению температуры горения от 2045 до 2120 °С.

Таким образом, наиболее оптимально проводить азотирование ферросиликоалюминия при  $P = 4$  МПа,  $d = 40$  мм, насыпная плотность и  $D < 80$  мкм.

Продукты азотирования на основе ферросиликоалюминия являются многофазными материалами и содержат в своём составе  $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-SiAlON}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$  (Рисунок 2). Наличие фазы  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$  свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования исходного ферросиликоалюминия.

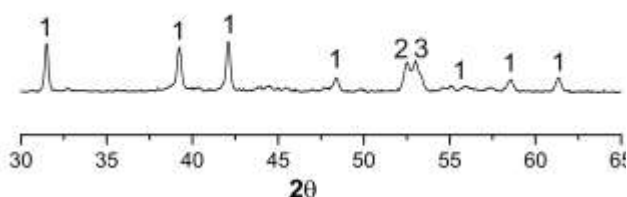


Рисунок 2. Фрагмент рентгенограммы азотированного ФСА (1 –  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-SiAlON}$ , 2 –  $\alpha\text{-Fe}$ , 3 –  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$ ). ( $P = 4$  МПа,  $d = 40$  мм,  $D > 80$  мкм и насыпной плотности).



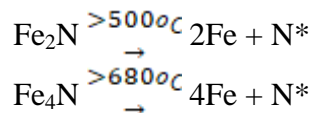
Рисунок 3. Изображение азотированного ферросиликоалюминия.

Горение ферросиликоалюминия протекает в нестационарном режиме. Азотированные образцы на основе ферросиликоалюминия характеризуются макронеоднородным составом с наличием большого количества трещин (Рисунок 3). Образование трещин обусловлено усадкой материала под действием высоких

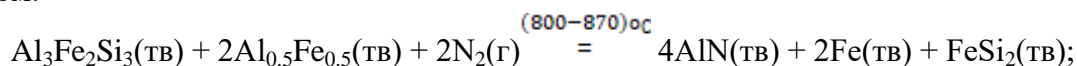
температур, которые развиваются в процесс горения и приводят к плавлению исходного материала.

Протекание азотирования ферросиликоалюминия может быть представлено следующими процессами:

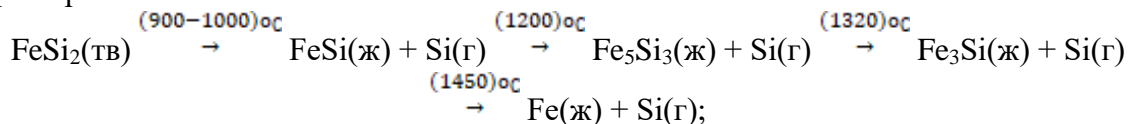
1) При 300-680 °С происходит образование и разложение неустойчивых нитридов железа:



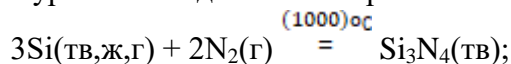
2) При температуре 800-870 °С протекает взаимодействие алюминия с азотом:



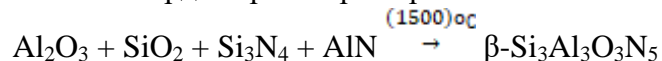
3) В температурном диапазоне от 900 до 1450 °С происходит разложение силицидных фаз с образованием кремниевых силицидных расплавов и образованием паров кремния:



4) При температуре от 1000 до 1450 °С протекает азотирование кремния:



5) При температуре свыше 1500 °С происходит плавление частиц железа и эвтектической смеси оксидов кремния и алюминия и происходит синтез сиалоновой фазы путем замещения атомов кремния и азота на атомы алюминия и кислорода соответственно с образованием твердого раствора переменного состава:



**В четвертой главе «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалона азотированием композиций ферросиликоалюминия с оксидами кремния и алюминия»** представлено исследование влияния азот- и кислородсодержащих добавок на химический и фазовый состав продуктов горения. Проведен анализ на содержание азота и кислорода в продуктах синтеза, определен фазовый состав и представлены микроструктуры продуктов горения. Определен состав исходной порошковой смеси, использование которой приводит к получению двухфазного материала –  $\beta$ -SiAlON и  $\alpha$ -Fe с содержанием азота приближенным к максимальному теоретически рассчитанному значению.

Добавление микрокремнеза к ФСА до 20 масс. % приводит к незначительному изменению количества поглощенного азота и уменьшению скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 4). Данная зависимость объясняется тем, что микрокремнезем является кислородсодержащей и инертной добавкой в процессах азотирования, которая приводит к замедлению продвижения фронта волны горения, тем самым увеличивая время пребывания исходной порошковой смеси в зоне химической реакции при условии относительно малого содержания. При добавлении

микрокремнезема в исходную смесь от 20 до 42 масс. % происходит увеличение кислорода в продуктах синтеза до 22,5 масс. %, уменьшение скорости распространения фронта волны горения до 0,1 мм/с и количества поглощённого азота в синтезированных образцах до 13,1 масс. %. Максимальная температура горения ФСА при добавлении 42 масс. % микрокремнезема снижается от 2080 до 1700 °С. Количество поглощенного азота в порошковой смеси на основе ФСА и микрокремнезема несколько меньше теоретически рассчитанного максимального значения (Рисунок 4 (4)). Для азотирования методом СВС оптимально использовать порошковую смесь на основе ФСА с 22 масс. % микрокремнезема так как при данном составе возможно внесение максимального количества кислорода при условии сохранения устойчивого горения.

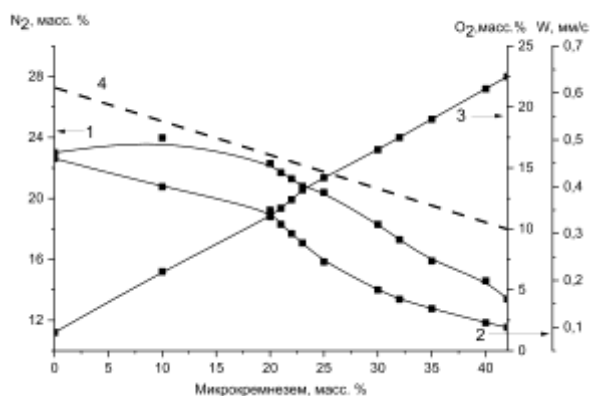


Рисунок 4. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2) и содержания кислорода (3) от количества микрокремнезема в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

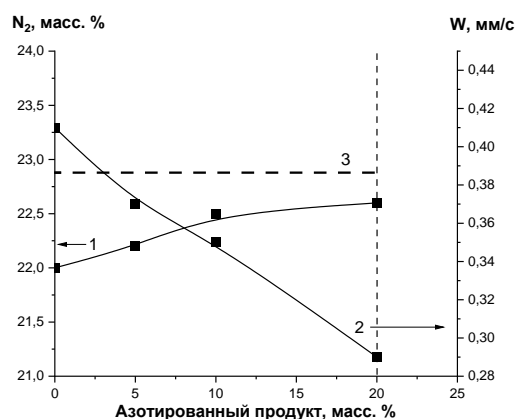
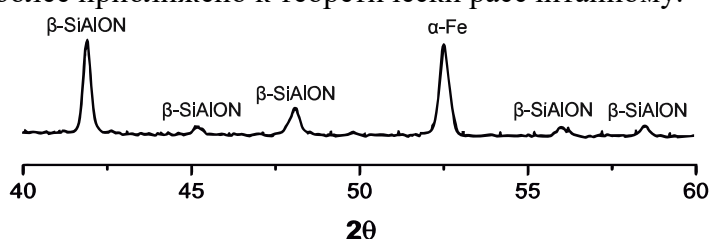
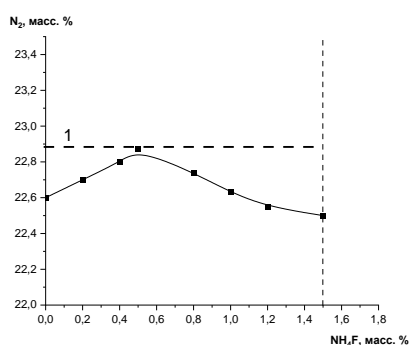


Рисунок 5. Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (78 масс. %) и микрокремнезем (22 масс. %) (3 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

Для активации синтеза в исходную смесь ФСА с микрокремнеземом (22 масс. %) была введена предварительно азотированная добавка. В качестве предварительно азотированной добавки был взят продукт горения на основе порошковой смеси 78 масс. % ФСА и 22 масс. % микрокремнезема. Введение предварительно азотированного продукта до 20 масс. % приводит к увеличению количества азота в продуктах горения от 22,00 до 22,60 масс. % и замедлению продвижения фронта волны горения от 0,41 до 0,29 мм/с (Рисунок 5). Увеличение количества азота объясняется тем, что при добавлении предварительно азотированного продукта происходит внесение дополнительного азота в исходную порошковую смесь и увеличение времени пребывания исходной порошковой смеси в зоне химической реакции. Добавление предварительно азотированного продукта более 20 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. Теоретически рассчитано, что максимальное содержание азота в порошковой смеси на основе 78 масс. % ФСА и 22 масс. % микрокремнезема составляет 22,88 масс. % что больше полученного экспериментального значения с азотированной добавкой на 0,28 масс. %. (Рисунок 5 (3)).

Для дополнительного насыщения исходной порошковой смеси азотом использована добавка фторида аммония. На рисунке 6 показана зависимость количества поглощенного азота от добавки фтористого аммония к порошковой смеси на основе ФСА, микрокремнезема и азотированного продукта (20 масс. %). При увеличении добавки фтористого аммония до 0,5 масс. % возрастает общее содержание азота в полученных образцах от 22,60 до 22,87 масс. %. Увеличение количества поглощенного азота при внесении фтористого аммония объясняется тем, что данная добавка содержит в своём составе азот и при горении разлагается с выделением легколетучих газов. Выделение легколетучих газов из объема образца приводит к образованию дополнительных каналов фильтрации азота к зоне химической реакции. Добавление фтористого аммония более 0,5 масс. % приводит к уменьшению содержания азота в продуктах из-за деформации образца ввиду чрезмерного газовыделения.

Максимальное экспериментально полученное количество поглощенного азота равняется 22,87 масс. % и соответствует исходному составу: 62,01 масс. % ФСА, 17,49 масс. % микрокремнезема, 20 масс. % предварительно азотированного продукта и 0,5 масс. %  $\text{NH}_4\text{F}$ . Данное значение наиболее приближено к теоретически рассчитанному.



Фаза	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiAlON}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{Fe}_x\text{Si}_y$
Содержание фазы, масс. %	2.47	61.31	35.21	1.01

Рисунок 6. Зависимость количества поглощенного азота от добавки  $\text{NH}_4\text{F}$  в композиции ферросиликоалюминий (62,4 масс. %), микрокремнезем (17,6 масс. %) и предварительно азотированного продукта (20 масс. %) (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

Рисунок 7. Содержание фаз и фрагмент рентгеновской дифрактограммы азотированного образца на основе ферросиликоалюминий (62,01 масс. %), микрокремнезем (17,49 масс. %), предварительно азотированный продукт (20 масс. %) и  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,5 масс. %).

Добавление микрокремнезема к исходному порошку на основе ФСА от 10 до 30 масс. % приводит к смещению рефлексов, соответствующих фазе  $\beta$ -нитрида кремния, в сторону углов, которые соответствуют фазе  $\beta$ -сиалона. При добавлении от 30 до 42 масс. % микрокремнезема в азотированных образцах происходит сдвиг рефлексов в сторону меньших углов с образованием фазы нитрида кремния и фаз, обнаруженных в исходных материалах. При содержании в исходном ФСА микрокремнезема в количестве 40-42 масс. % в полученных материалах образуется фаза  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Наиболее высокий выход сиалоновой фазы и минимальное содержание силицидной фазы наблюдается в продуктах азотирования порошковой смеси на основе ФСА с 22 масс. %

микрокремнезема. Введение предварительно азотированного продукта синтеза (полученного азотированием ФСА с 22 масс. % микрокремнезема) 20 масс. % и фторида аммония 0,5 масс. % в смесь порошков на основе ФСА и микрокремнезема до 20 масс. % позволило получить двухфазный материал на основе  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) и  $\alpha\text{-Fe}$  (Рисунок 7).

Введение маршалита к порошку ФСА до 10 масс. % приводит к незначительному изменению содержания азота в продуктах синтеза и скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 8). При добавлении маршалита от 10 до 35 масс. % наблюдается увеличение содержания кислорода до 11,4 масс. %, уменьшение количества поглощенного азота в полученных образцах до 16,1 масс. % и скорости распространения фронта волны горения до 0,1 мм/с. Добавка маршалита более 35 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. Введении маршалита до 35 масс. % приводит к уменьшению максимальной температуры горения исходной порошковой смеси от 2080 до 1870 °С. При использовании шихты на основе ФСА с добавками маршалита количество азота поглощенного в процессе горения ниже теоретически рассчитанного максимального значения (Рисунок 8 (4)). Оптимально использовать в процессах азотирования смесь на основе ФСА с 10 масс. % маршалита.

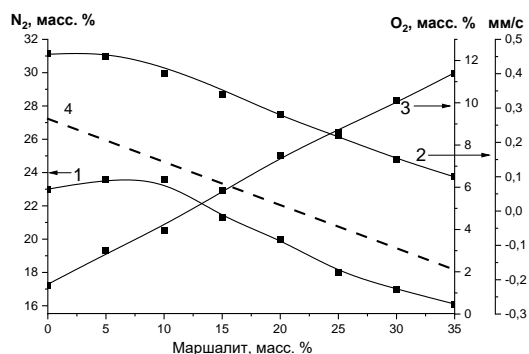


Рисунок 8. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2), и содержания кислорода (3) от количества маршалита в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

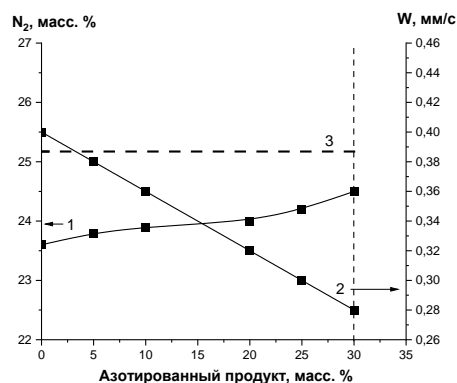


Рисунок 9. Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (90 масс. %) и маршалита (10 масс. %) (3 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

В качестве предварительно азотированной добавки для активации синтеза в смесь на основе ФСА и маршалита (10 масс. %) был введен продукт горения на основе ФСА с 10 масс. % маршалита. Введение предварительно азотированного материала приводит к увеличению общего содержания азота в продуктах горения и замедлению продвижения фронта волны горения до 0,28 мм/с. При добавлении предварительно азотированного продукта к исходной порошковой смеси более 30 масс. % реализовать реакцию горения не удалось (Рисунок 9). Максимальное содержание азота в продуктах горения при добавке 30 масс. % предварительно азотированного продукта составляет 24,5 масс. %. Данное значение ниже теоретически рассчитанного максимального количества поглощенного азота (25,16 масс. %) на 0,66 масс. %. Введение фтористого

аммония до 1 масс. % позволяет увеличить количество поглощенного азота до 25.0 масс. % (Рисунок 10).

Экспериментально полученное значение максимального количества поглощенного азота исходной порошковой смеси равняется 25 масс. % и получено при использовании состава 67.15 масс. % ФСА, 11.85 масс. % маршалита, 30 масс. % азотированного продукта и 1 масс. %  $\text{NH}_4\text{F}$ . Вышеуказанное значение максимально приближено к теоретически рассчитанному (25,16 масс. %) значению содержания азота. Полученные образцы на основе ФСА, маршалита, азотированного продукта и фторида аммония являются макрооднородными без видимых деформаций, трещин и капель расплава.

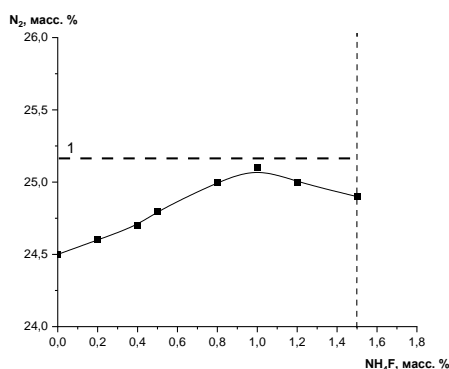


Рисунок 10. Зависимость количества поглощенного азота от добавки  $\text{NH}_4\text{F}$  к смеси на основе ФСА (63 масс. %), маршалита (7 масс. %) и предварительно азотированного продукта (30 масс. %) (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

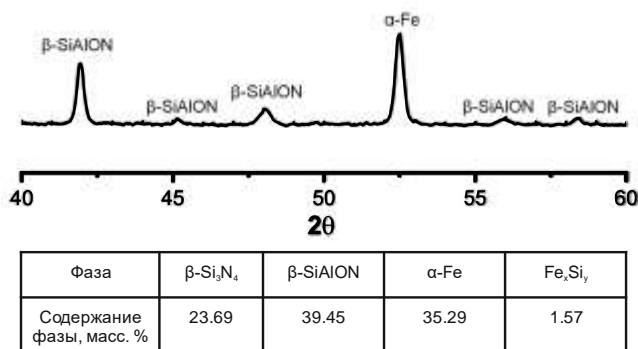


Рисунок 11. Содержание фаз и фрагмент рентгеновской дифрактограммы азотированного образца на основе ферросилоалюминия (62,1 масс. %), маршалита (6,9 масс. %), азотированного продукта (30 масс. %) и фторида аммония (1 масс. %).

Внесение маршалита в смесь с дисперсным ФСА от 10 до 20 масс. % приводит к смещению рефлексов, соответствующих нитридной фазе, в сторону малых углов соответствующих сиалоновой фазе в продуктах азотирования. Продукты азотирования на основе ФСА с 10-20 масс. % маршалита являются многофазными материалами и содержат в своём составе фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$ . При добавлении маршалита более 20 масс. % рефлексы сиалоновой фазы постепенно смещаются в сторону углов, соответствующих фазе нитрида кремния. При добавлении маршалита более 25 масс. % в продуктах азотирования обнаружена фаза диоксида кремния, которая содержится в исходном материале. Введение продукта азотирования в смесь на основе 90 масс. % ФСА и 10 масс. % маршалита до 30 масс. % и фторида аммония до 1 масс. % позволило постепенно уменьшить интенсивность фазы  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$  и получить двухфазный материал на основе  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) и  $\alpha\text{-Fe}$  (Рисунок 11).

Добавление каолина к исходному порошку ФСА до 15 масс. % не оказывает значительного влияния на содержание азота в продуктах горения и приводит к снижению скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 12). При добавлении каолина от 15 до 27 масс. % увеличивается содержание кислорода до 14

масс. %, уменьшается количество поглощенного азота до 16,9 масс. %, скорость распространения фронта волны горения от 0,43 до 0,15 мм/с и снижается максимальная температура горения до 1820 °С. При добавлении каолина более 27 масс. % реализовать реакцию горения не удалось. Оптимально в процессах горения использовать порошковую смесь на основе ФСА с 15 масс. % каолина.

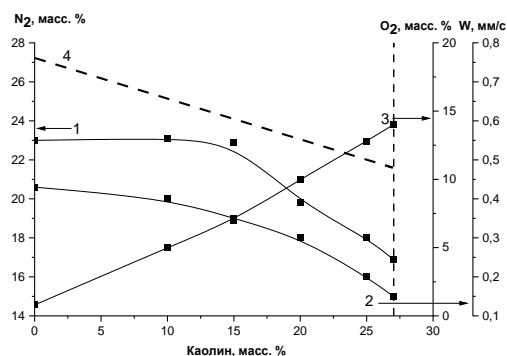


Рисунок 12. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2) и содержания кислорода (3) от количества каолина в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

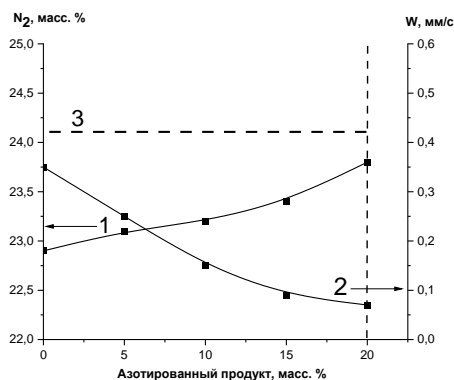


Рисунок 13. Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (85 масс. %) и каолина (15 масс. %) (3 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

В качестве предварительно азотированного продукта использована азотированная в режиме СВС смесь на основе ФСА с 15 масс. % каолина. Как показано на рисунке 13 введение предварительно азотированного продукта приводит к увеличению содержания азота в продуктах синтеза до 23,9 масс. %, замедлению распространения фронта волны горения и незначительному снижению максимальной температуры горения до 1925 °С. Введение предварительно азотированного продукта более 20 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. При использовании предварительно азотированного материала не удалось достичь теоретически рассчитанного максимального количества азота в продукте горения (24,32 масс. %).

Добавление фтористого аммония до 1 масс. % к порошковой смеси на основе ФСА, каолина и предварительно азотированного материала приводит к увеличению количества поглощенного азота до 24,25 %. (Рисунок 14). Максимальное количество поглощенного азота получено при использовании исходной порошковой смеси равняется 24,3 масс. % и соответствует составу 61,62 масс. % ФСА, 17,38 масс. % маршалита, 30 масс. % азотированный продукт и 1 масс. % NH<sub>4</sub>F. Полученное значение меньше теоретически рассчитанного на 0,02 масс. %. Данный азотированный образец однороден без видимых капель расплава и трещин.



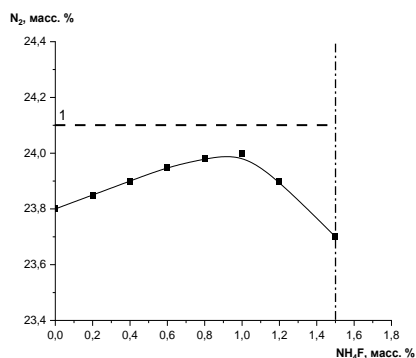


Рисунок 14. Зависимость количества поглощенного азота (N<sub>2</sub>) смесью на основе ферросиликоалюминия (68 масс. %), каолина (12 масс. %) и предварительно азотированного продукта (20 масс. %) от количества добавки NH<sub>4</sub>F (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

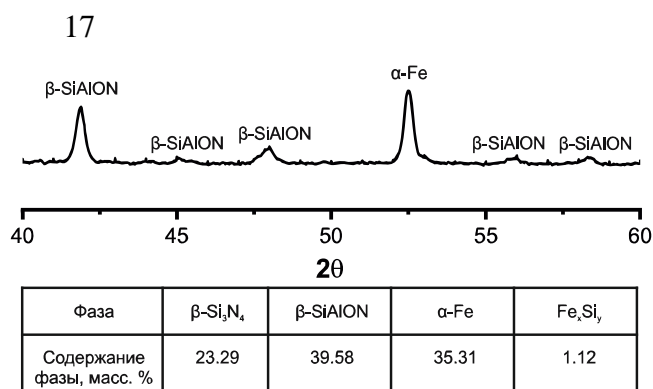


Рисунок 15. Содержание фаз и фрагмент рентгеновской дифрактограммы азотированного образца на основе ферросиликоалюминия (67,15 масс. %) и каолина (11,85 масс. %) с добавками азотированного продукта (20 масс. %) и фторида аммония (1 масс. %).

Внесение каолина к исходному ФСА от 5 до 25 масс. % приводит к смещению рефлексов в сторону меньших углов, соответствующих фазе сиалона. При добавлении каолина более 25 масс. % в продуктах горения начинает преобладать фаза нитрида кремния и в наблюдается фаза кремния. Наличие фаз Si и Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования. Введение 20 масс. % добавки предварительно азотированного материала и 1 масс. % фторида аммония в порошковую смесь на основе ФСА и каолина приводит к получению двухфазного материала (β-Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и α-Fe) (Рисунок 15).

На рисунке 16 изображены микрофотографии продукта азотирования ФСА. Как было отмечено ранее максимальная температура горения порошка ФСА составляет 2080 °С. При температуре свыше 1500 °С протекает плавление кремния и переход мелких частиц (менее 10 мкм) в процессе горения в газовую фазу. Затем происходит конденсирование азотированного кремния на твердой поверхности. Таким образом, процесс азотирования ФСА может проходить по двум механизмам «пар-газ» и «пар-жидкость-кристалл». В соответствии с механизмом «пар-жидкость-кристалл» рост кристаллов («вискеров») осуществляется при наличии сферических частиц на вершине (глобул) кристаллов (Рис. 16 в). Размеры глобул могут достигать размера в диаметре свыше 30 мкм (Рис. 16 б).

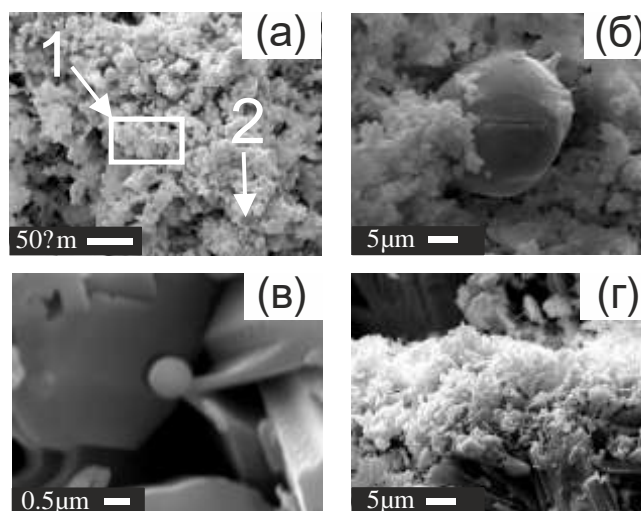


Рисунок 16. Микрофотографии продуктов азотирования ферросиликоалюминия.

Таблица 2: Локальный элементный микроанализ продуктов азотирования ферросиликоалюминия (рис.16 а).

Микрофотография	Точка на микрофотографии	Масс. %				
		Fe	Si	Al	O	N
Рисунок 16(а)	1	73.08	13.14	11.43	-	2.35
	2	8.85	47.53	9.11	0.2	34.13

Основу глобулярных частиц в продуктах азотирования ФСА составляет расплав железа (Таблица 2). Нитрид кремния/сиалон представлен бесформенными частицами, одинарными и двойниковыми /сросшимися кристаллами (Рис. 16 г). Образование двойных кристаллов происходит путем срастания кристаллов, рост которых происходит в процессе высокотемпературного горения.

Микроструктура продуктов азотирования с кислород- и азотсодержащими добавками будет представлена на примере смесей на основе ФСА и микрокремнезема. На рисунке 17 изображены микрофотографии продуктов азотирования на основе ФСА с добавкой микрокремнезема (рис. 17 а, б), предварительно азотированного материала (рис. 17 в, г) и фторида аммония (рис. 17 д, е). Микроструктура продуктов азотирования представлена бесформенными частицами, ограниченными кристаллами, нитевидными частицами («вискеры») и шаровидными глобулами. Наличие нитевидных частиц обосновано наличием в добавке микрокремнезема частиц менее 1 мкм, которые при воздействии высоких температур переходят в газовую фазу. Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого расплава и кислородсодержащей добавки (механизм жидкость–кристалл), так и по механизму «пар-жидкость-кристалл». Образование нитевидных кристаллов происходит по механизму «твердое-жидкость-кристалл» и «газ-кристалл».

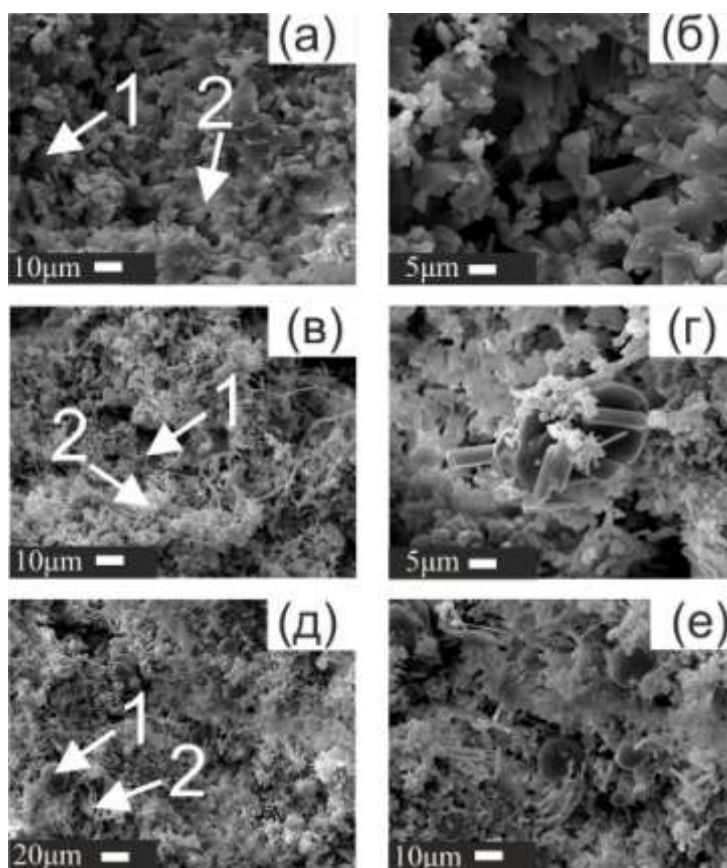


Рисунок 17. Микрофотографии продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом, азотированного продукта и фтористого аммония: а, б – ферросиликоалюминий (78 масс. %) и микрокремнезема (22 масс. %), в, г – ферросиликоалюминий (62,4 масс. %), микрокремнезема (17,6 масс. %) и азотированного продукта (20 масс. %), д, е - ферросиликоалюминий (62,01 масс. %), микрокремнезема (17,49 масс. %), азотированного продукта (20 масс. %) и  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,5 масс. %).

Добавка фторида аммония разлагается в волне горения с выделением легколетучих газов, которые проделывают дополнительные каналы фильтрации к зоне химической реакции. Введение добавки фторида аммония приводит к увеличению доли протекания азотирования по механизму «газ кристалл». По результатам локального микроанализа (Таблица 3) основу глобулы составляет расплав железа, наибольшее содержание железа в глобулах наблюдается при внесении предварительно азотированного материала и фторида аммония в порошковую смесь на основе ФСА и микрокремнезема.

Таблица 3: локальный элементный микроанализ продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом, азотированного продукта и фтористого аммония (рис. 17).

Микрофотография	Область на микрофотографии	Масс. %				
		Fe	Si	Al	O	N
а	1	89.06	6.53	1.12	-	3.29
	2	7.43	46.12	11.43	9.21	25.81
в	1	85.87	5.82	5.33	-	2.97
	2	6.98	42.35	9.75	10.51	30.31
д	1	92.31	4.41	0.97	-	2.31
	2	3.18	40.14	9.48	8.95	38.25

В пятой главе «Получение сиалонсодержащих материалов азотированием смесей ферросиликоалюминия с оксидами в режиме горения» представлены технология получения сиалоновых материалов методом СВС в полупромышленном реакторе объёмом 20 литров, дисперсных чистых порошков сиалона и сиалоновых материалов с заданной пористостью. Показано применение полученных по разработанной технологии материалов в качестве фотокатализаторов, носителей катализаторов и абразивов.

На рисунке 18 приведена технологическая схема получения сиалонсодержащего материала методом СВС. Стадия (1) включает в себя последовательное измельчение исходного ферросиликоалюминия (при необходимости) в щековой дробилке (А), дисковом истирателе (Б) и шаровой мельнице (В). Затем измельчённый материал просеивают до размера частиц менее 80 мкм (Г) и разбавляют кислородсодержащей добавкой (Д). После порошковую смесь на основе ФСА с кислородсодержащей добавкой подвергают СВС азотированию (Д). Стадия (2) включает в себя последовательное измельчение предварительно азотированного материала полученного на стадии (1) (А, Б, В) и просеивание данного материала до размера частиц менее 80 мкм (Г). После просеивания предварительно азотированный материал смешивают с порошками ФСА, кислородсодержащей добавкой и фторида аммония (Е). Затем порошковую смесь подвергают СВС азотированию. На стадии (3) азотированный спёк, состоящий из Fe и SiAlON, измельчают (А, Б, В) и классифицируют по размеру частиц (Г).

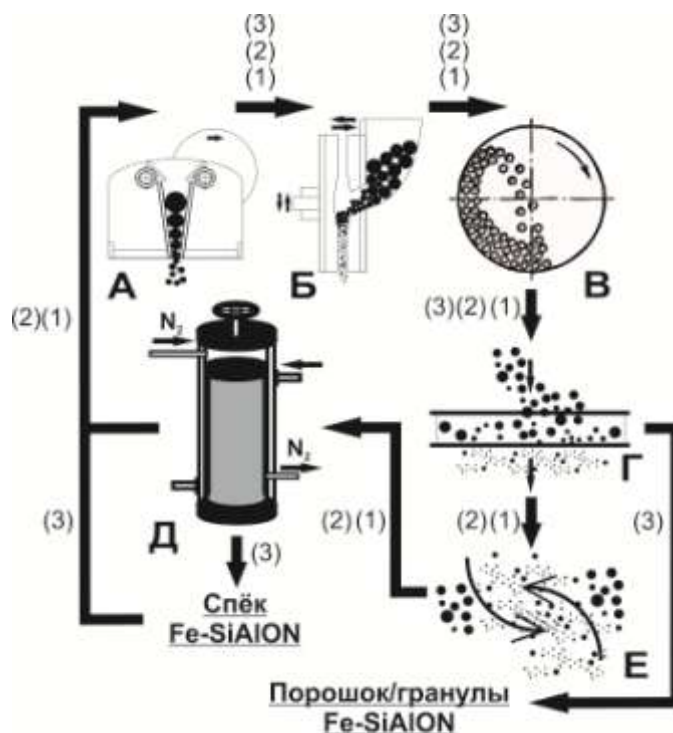


Рисунок 18. Технологическая схема получения сиалонсодержащего материала методом СВС. 1 – 1 стадия (предварительно азотированного материала), 2 – 2 стадия (получение сиалонного материала), 3 - 3 стадия (измельчение и классификация по размеру частиц) (А – щековая дробилка, Б – дисковый истиратель, В – шаровая мельница, Г - сито, Д - СВС реактор, Е – бочка смешения).

С целью получения чистого порошка SiAlON продукты горения на основе ФСА с кислород- и азотсодержащими добавками подвергали кислотной обработке для удаления железа. Наиболее эффективно удаление железа проводить в 30 % соляной кислоте при температуре кислотного раствора 80 °С и размере частиц порошка не более 40 мкм. Таким образом, удалось получить дисперсный порошок с содержанием целевой фазы до 99,5 масс. %.

Получение сиалонсодержащих материалов с заданной пористостью осуществляли путем сжигания предварительно структурированных образцов в условиях естественной фильтрации азота. Для получения пористых структурированных образцов исходный ферросиликоалюминий в сосуде определенной формы смешивали с водно-щелочным раствором. Образование устойчивой матрицы и пор происходило за счет газовыделения при химическом взаимодействии щелочи с алюминием и кремнием.

Установлена высокая активность композитов Fe-SiAlON в процессе фотокаталитической деградации диклофенака в водной среде при УФ-облучении (Таблица 4) с деградацией органического загрязнителя до 89 %. Фотокатализатор использовали в виде гранул с дисперсностью от 0,63 до 2,5 мм. Высокая фотокаталитическая активность композитов обусловлена наличием широкозонной полупроводниковой фазы SiAlON и фазы металлического железа, которые в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> дают возможность проводить гетерогенный фотокатализ и гомогенный фото-Фентон процесс в водной среде одновременно. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> использованы в качестве реагентов активаторов.

Таблица 4: Степень деградации (D, %) диклофенака в водной среде в условии УФ-облучения с применением реагентов активаторов  $H_2O_2$  и  $H_2C_2O_4$ .

Композит	D, %			
	УФ	УФ/ $H_2O_2$	УФ/ $H_2C_2O_4$	УФ/ $H_2O_2/H_2C_2O_4$
Fe-SiAlON	71	58	64	89

Пористый сиалонсодержащий композит был использован в качестве носителя фотокатализатора  $g-C_3N_4$  в фотокаталитической деградации мурексида ( $NH_4C_8H_4N_5O_6$ ) в условиях видимого излучения. Частицы  $g-C_3N_4$  синтезировали пиролизом мочевины в порах керамического композита полученного методом СВС. На рисунке 19 представлены результаты фотокаталитической деградации мурексида в условии видимого облучения. Удалось достичь деградации мурексида до  $\approx 90\%$  при использовании погружного фотокатализатора нанесенного на носитель. Стабильность фотокатализаторов сохраняется при множестве повторяющихся циклов использования (более 5 циклов) (рисунок 19).

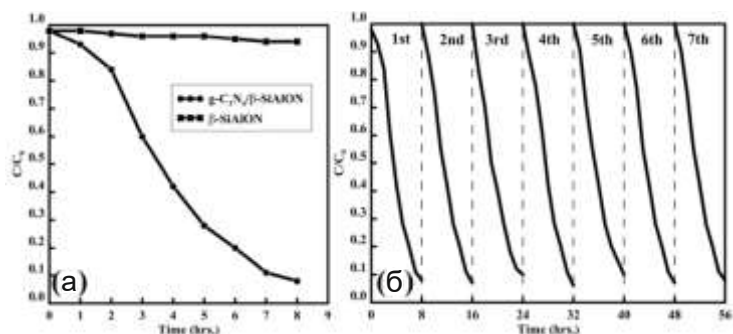


Рисунок 19. Фотокаталитическая деградация мурексида под действием видимого света в присутствии носителя катализатора и носителя катализатора с нанесенным фотокатализатором (а), активность фотокаталитической системы  $g-C_3N_4/Fe-\beta-SiAlON$  после семи циклов фотокаталитического разложения в условиях видимого светового облучения (б).

При изготовлении абразивных гранул в качестве абразивных компонентов использовали порошки на основе композита Fe-SiAlON и  $\beta-SiAlON$ . В качестве связующего материала была использована эпоксидная смола. Для получения абразивных гранул абразивные порошки смешивали с эпоксидной смолой и затем полученную смесь формовали в треугольные пирамиды с размером  $15 \times 15$  мм. Эффективность полученных гранул измеряли по режущей способности и удельному износу (Рисунок 20).

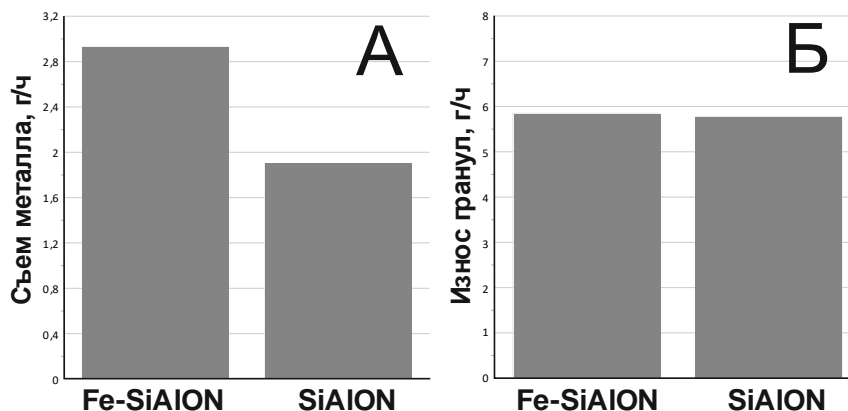


Рисунок 20. Режущая способность (а) и удельный износ (б) абразивных гранул на основе: Fe-SiAlON и  $\beta-SiAlON$ .

В заключение изложены основные итоги диссертационной работы и обозначены направления дальнейших исследований.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Азотированием дисперсных смесей ферросиликоалюминия –ФСА (Si 46,5 %, Al 13,3 %) с компонентами, содержащими оксиды кремния и алюминия, методом СВС достигается синтез  $\beta$ -сиалона с выходом до 98,5 % при условиях: давление азота 4 МПа, размер упаковки порошка (диаметр) 40 мм, дисперсность порошка <80 мкм, добавки азотированного продукта 20%, добавки фторида аммония 0,5 %. Добавка азотированного продукта обеспечивает и фторида аммония приводит к увеличению количества поглощенного азота.

2. Азотирование ферросиликоалюминия марки ФС45А15 в режиме горения протекает в нестационарном режиме при максимальной температуре 2080°C с образованием макронеоднородных образцов, содержащих следующие фазы:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\beta$ -SiAlON,  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. Наличие силицида железа (Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>) свидетельствует о незавершенности процесса азотирования, что связано со скоротечностью процесса СВС. Микроструктура продукта азотирования ФСА представлена бесформенными кристаллами нитрида кремния и сиалона (одинарными и сросшимися) и глобулярными частицами на основе железа.

3. Горение ферросиликоалюминия в среде азота не происходит при давлении газообразного азота менее 2,7 МПа, диаметре упаковки порошка менее 35 мм и размере частиц исходного ФСА более 100 мкм. Оптимальными условиями проведения СВС азотирования порошка ФСА является давление азота-Р = 4 МПа, диаметр упаковки порошка- d = 40 мм,  $\rho = 1.7$  г/см<sup>3</sup> (насыпная плотность), размер частиц порошка- D < 80 мкм.

4. Азотирование ферросиликоалюминия является стадийным процессом и начинается с образования и разложения неустойчивых нитридов железа до 680 °С. Затем протекает взаимодействие алюминия с азотом с образованием нитрида алюминия при температуре от 800°C. Образование фазы нитрида кремния начинается при температуре свыше 1000°C. Образование сиалоновой фазы наблюдается в высокотемпературной области (более 1500°C) при замещении атомов кремния и азота в нитриде кремния на атомы алюминия и кислорода соответственно.

5. Максимальный выход сиалона достигается при азотировании смесей ферросиликоалюминия с мелкодисперсными добавками: микрокремнезема (22 масс. %), маршалита (10 масс. %) и каолина (15 масс. %). Продукты азотирования на основе ферросиликоалюминия являются многофазными материалами с содержанием азота несколько ниже теоретически рассчитанного максимального значения. Азотированные материалы содержат в своём составе фазы  $\beta$ -SiAlON,  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. Фаза Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> свидетельствует о незавершенности процесса азотирования. Увеличение содержания мелкодисперсных добавок в исходной смеси на основе ферросиликоалюминия приводит к уменьшению количества поглощенного азота, скорости горения и увеличению содержания кислорода в продуктах горения. Процесс нитридообразования продуктов горения осуществляется по механизму «пар-жидкость кристалл».

6. Максимальное содержание сиалоновой фазы в продуктах азотирования смесей на основе ферросиликоалюминия достигается при введении азотсодержащей добавки фторида аммония в исходную смесь. При одновременном введении предварительно азотированного продукта и фторида аммония достигается максимальное приближение количества азота в продуктах горения к теоретически рассчитанному, что обеспечило получение двухфазного материала с фазами  $\beta$ -SiAlON и  $\alpha$ -Fe и представляет основу технологии дисперсного  $\beta$ -SiAlON кислотным обогащением продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом, маршалитом и каолином. Увеличение количества азота в продуктах синтеза при введении фторида аммония связано с тем, что при высокотемпературном воздействии фторид аммония разлагается с выделением газообразных веществ, в том числе азотсодержащих, которые проделывают дополнительные каналы фильтрации азота к зоне химической реакции. При введении фторида увеличивается доля азотирования по механизму «твердое-газ».

7. Композиционные материалы, полученные по разработанной технологии СВС, показали высокую фотокаталитическую активность в процессах деградации диклофенака в условиях УФ излучения. Пористые композиты эффективны в качестве носителя фотокатализатора  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в процессах фотокаталитического разложения красителя мурексида в условиях видимого излучения.

8. Сиалонсодержащие материалы, полученные методом СВС, проявили абразивные свойства.

### СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Болгару, К. А. Синтез сиалона и нитридных фаз на основе ферросиликоалюминия с добавками маршалита в режиме горения / К. А. Болгару, В. И. Верещагин, А. А. Регер и др. // **Новые огнеупоры**. – 2020. - № 11. – С. 34-37.

2. Bolgaru, K. Combustion synthesis of porous ceramic  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based composites with the use of ferroalloys / K. Bolgaru, A. Reger, V. Vereshchagin et al. // **Ceramics International**. – 2021. – Vol. 47. – P. 34765-34773.

3. Akulinkin, A. Facile synthesis of porous  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\beta\text{-SiAlON}$  material with visible light photocatalytic activity / A. Akulinkin, K. Bolgaru, A. Reger // **Materials Letters**. – 2021. – Vol. 305. – P. 130788.

4. Болгару, К. А. Синтез сиалонсодержащей композиции на основе ферросиликоалюминия и наноразмерного микрокремнезема в режиме горения / К. А. Болгару, А. А. Регер, В. И. Верещагин // **Новые огнеупоры**. – 2023. - № 1. – С. 26-30.

5. Combustion synthesis of  $\beta$ -SiAlON from a mixture of aluminum ferrosilicon and kaolin with nitrogen-containing additives using acid enrichment / K. Bolgaru, A. Reger, V. Vereshchagin et al. // **Ceramics International**. 2023. – Vol. 49. – P. 2302-2309.

#### Публикации в других изданиях:

6. Регер, А. А. Влияние добавки каолина на азотирование ферросиликоалюминия в режиме горения / К. А. Болгару А. А. Регер // **Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-**

практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых / Томский политехнический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – с. 40-42.

7. **Регер, А. А.** Синтез композиционных материалов на основе сиалона методом СВС из смеси ферросиликоалюминия с маршалитом / К. А. Болгару, В. И. Верещагин, А. А. Регер// Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения: материалы Междунар. Науч.-техн. конф., Минск: БГТУ. -2020. – с. 66-68.

8. **Регер, А. А.** Влияние состава смеси ферросиликоалюминия с маршалитом на выход  $\beta$ -SiAlON при азотировании в режиме горения /А. А. Регер, К. А. Болгару// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического института. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. - с. 112-113.

9. **Регер, А. А.** Получение пористых нитридсодержащих композитов с использованием ферросиликоалюминия методом СВС /В. И. Верещагин, К. А. Болгару, А. А. Регер// Современные проблемы машиностроения: сборник трудов XIV Международной научно-технической конференции. – Томск : Томский политехнический университет, 2021. – с. 129-130.

10. **Регер, А. А.** Obtaining of B-SiAlON SHS from aluminum ferrosilicon with the addition of marshalite /А. А. Reger, К. А. Bolgaru, А. А. Akulinkin// EFRE 2022: 5<sup>th</sup> International Conference on New Materials and High technologies Combustion: fundamentals and applications. – 2022.

11. **Регер, А. А.** Синтез композиционного материала на основе  $\beta$ -Сиалона из ферросиликоалюминия и каолина в режиме горения /Регер А. А., Болгару К. А.// Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – с. 137-138.