

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский научный
центр Сибирского отделения Российской академии наук

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский 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**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
К. А. Болгару

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор В. И. Верещагин

Томск – 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
1 НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ ПО СИНТЕЗУ И ПРИМЕНЕНИЮ СИАЛОНОВ	13
1.1 Структура, свойства и применение сиалона и материалов на его основе ..	13
1.2 Способы получения сиалона и материалов на основе сиалона.....	19
1.3 СВ-синтез сиалона и материалов на его основе	21
1.4 Использование ферросплавов в процессах СВС азотирования.	24
1.5 Постановка цели и задач диссертационного исследования.....	28
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	31
2.1 Характеристики исходных материалов	31
2.2 Методика определения кремния, алюминия и железа в исходных порошках	34
2.3 Метод СВС для синтеза нитридов и сиалонов в режиме горения.	35
2.4 Измерение температуры и скорости горения.....	37
2.5 Методы исследования.	38
2.5.1 Рентгенофазовый анализ.	38
2.5.2 Электронная микроскопия.	39
2.5.3 Определение кислорода и азота на приборе LECO в продуктах синтеза.	39
2.6 Методология работы.....	40
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ АЗОТИРОВАНИЯ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ	42
3.1 Вероятные химические реакции образования фаз в продуктах горения ферросиликоалюминия в среде азота.....	42

3.2 Исследование процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения при различных условиях газовой среды и характеристик компакта порошка	44
3.2.1 Влияние давления азота на процесс азотирования при горении ферросиликоалюминия.....	44
3.2.2 Влияние диаметра исходного образца ферросиликоалюминия на параметры горения.....	46
3.2.3 Влияние плотности компакта порошка ферросиликоалюминия на параметры горения.....	48
3.2.4 Влияние дисперсности порошков ферросиликоалюминия на параметры горения	49
3.3 Физико-химические процессы синтеза фаз при азотировании ферросиликоалюминия в режиме горения	51
3.3.1. Анализ продуктов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения	51
3.3.2. Механизмы синтеза фаз при азотировании ферросиликоалюминия в режиме горения	52
Выводы по главе 3	57
4 САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИАЛОНА АЗОТИРОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ.....	59
4.1 Процессы азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом (SiO_2) в режиме горения.....	60
4.2 Влияние добавок предварительно азотированного продукта и NH_4F на азотирование смеси ферросиликоалюминия с микрокремнеземом	63
4.3 Процессы азотирования смесей ферросиликоалюминия с маршалитом (SiO_2) в режиме горения	66

4.4 Влияние добавки предварительно азотированного продукта и NH_4F на горение смеси порошков ферросиликоалюминия с маршалитом.....	68
4.5 Влияние добавки каолина на азотирование ферросиликоалюминия	71
4.6 Влияние добавки предварительно азотированного продукта и NH_4F на горение смеси порошков ферросиликоалюминия с каолином.....	74
4.7 Фазовый состав продуктов азотирования смесей на основе ферросиликоалюминия в режиме горения	77
4.8. Структура продуктов азотирования смесей на основе ферросиликоалюминия в режиме горения	90
Выводы по главе 4.....	98
5 ПОЛУЧЕНИЕ СИАЛОНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОРОШКОВ АЗОТИРОВАНИЕМ СМЕСЕЙ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ОКСИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ.....	100
5.1 Технология получения сиалонсодержащего композита азотированием смеси ферросиликоалюминия и каолина с добавками азотированного продукта и фторида аммония.....	100
5.2 Технология получения чистого мелкодисперсного сиалона с применением кислотной обработки продуктов горения.....	104
5.3 Технология сиалонсодержащих пористых материалов на основе сиалона методом СВС из ферросиликоалюминия	105
5.4 Применение сиалонсодержащих материалов в фотокаталитической деградации растворимых органических соединений	106
5.4.1 Каталитическая активность композита Fe-SiAlON в деградации диклофенака.....	106
5.4.2 Применение пористого композита на основе сиалона в качестве носителя катализатора g- C_3N_4 в фотокаталитической деградации мурексида в условии видимого света	107

5.5 Применение порошков на основе сиалона для абразивов	108
Выводы по главе 5	109
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
Список сокращений и условных обозначений	115
Список литературы	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт об использовании результатов НИР	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

β -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 β -сиалона (β -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 α -Fe.

2. Установлена последовательность химических реакций синтеза сиалона при послойном 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 $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ и $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$. В температурном интервале 1000-1450°C происходит взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния (β - 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 железокремниевой 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

проделявают 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 CBC) 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 ± 2 масс. %, маршалит -10 ± 1 масс. %, каолин -15 ± 1 масс. %), с выходом β -сиалона ~ 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°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°C плавление эвтектической смеси оксидов кремния и алюминия далее до 1025°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°C. Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железосиликонового 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: 5th 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 силикатных материалов методом СВЧ 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.

Объем 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.

1 НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ ПО СИНТЕЗУ И ПРИМЕНЕНИЮ СИАЛОНОВ

1.1 Структура, свойства и применение сиалона и материалов на его основе

Впервые сиалон был получен в 70-х годах одновременно в Японии и Англии из смеси порошков нитрида кремния и оксида алюминия методом горячего прессования [1-3]. Сиалоном является твердый раствор с переменным составом, где оксид алюминия растворен в нитриде кремния. Данный раствор образуется путем замещения атомов кремния и азота в кристаллической решетке нитрида кремния атомами алюминия и кислорода соответственно [4]. Структурным элементом сиалона является тетраэдр нитрида кремния. Наиболее устойчивыми формами сиалона являются две кристаллические аллотропные модификации на основе α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 . На основе данных тетраэдров соответственно образуются две наиболее устойчивые модификации α - и β -сиалоны [5].

В работе И.П. Боровинской [6] приведены диаграммы состояния 4-х компонентной системы Si_3N_4 , AlO_2 , SiO_2 и AlN и 5-ти компонентной Y-Si-Al-O-N. В 4-х компонентной диаграмме состояния (Рисунок 1.1). В данных диаграммах описаны 10 сиалоновых фаз, фазы нитрида кремния, нитрида алюминия, оксида алюминия, оксида кремния и оксинитрида кремния. В число сиалоновых фаз входят фазы β -, X-, O-, H- и R- сиалонов. 4-х компонентная диаграмма состояние не описывает область существования фазы α -сиалона. Для описания данной фазы используют 5-ти компонентная система так как для стабилизации α -сиалона необходимо введение дополнительно редкоземельного элемента. (Рисунок 1.2). Формулы и физические свойства сиалоновых фаз указаны в таблице 1.

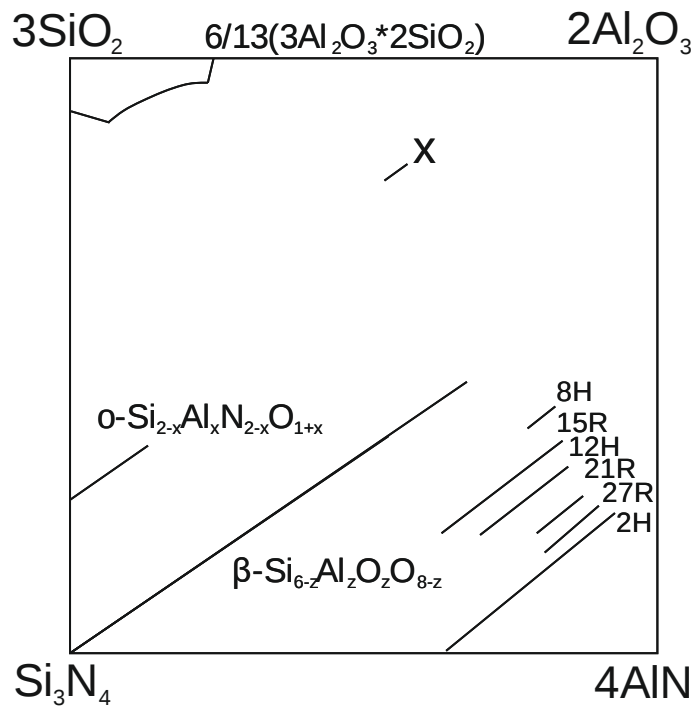


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния 4-х компонентной системы Si_3N_4 , AlO_2 , SiO_2 и AlN ($x - 0:2$; $z - 0:4.2$) [6].

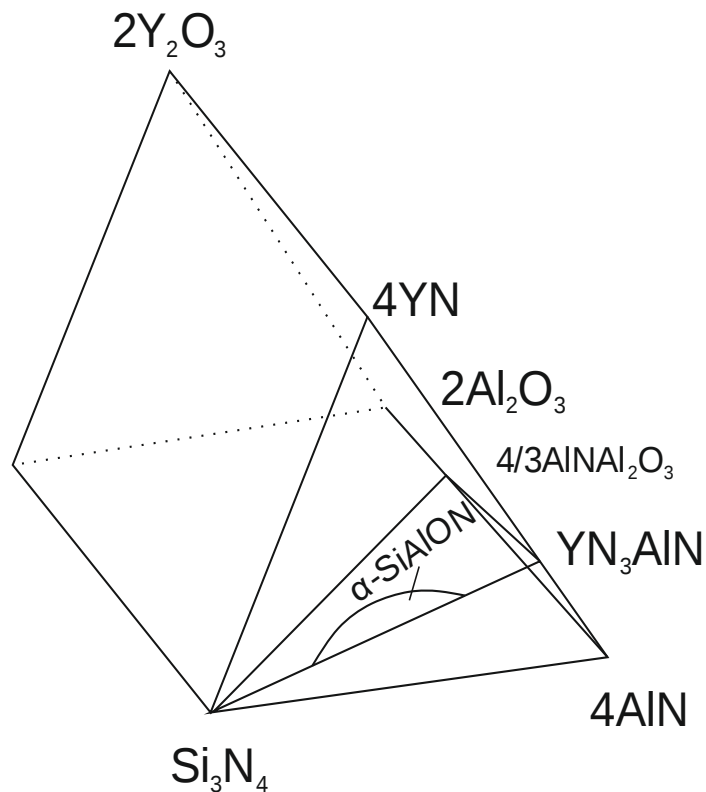


Рисунок 1.2. Диаграмма состояния 5-ти компонентной системы Y-Si-Al-O-N [6].

В таблице 1.1 показаны формулы сиалоновых фаз.

Таблица 1.1 Таблица формул сиалоновых фаз.

Фаза	Основа	Формула
α	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Me}_x(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{O},\text{N})_{16}$, где $x=0:2$
β	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$
		$\text{Si}_3\text{Al}_{2.67}\text{O}_4\text{N}_4$
		$\text{Si}_{4.69}\text{Al}_{1.31}\text{O}_{1.31}\text{N}_{6.69}$
X	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
		$\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
		$\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$
		$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_9\text{N}_8$
		$\text{Si}_{12}\text{Al}_{11}\text{O}_{39}\text{N}_8$
O	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	$\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_7\text{N}_8$
		$\text{Si}_9\text{AlO}_6\text{N}_9$
		$\text{Si}_{1.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{1.16}\text{N}_{1.84}$
		$\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$
		Si_2ON_2
8H	AlN	$\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_3$
12H		$\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$
15R		$\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$
21R		$\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$
27R		$\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$
33R		$\text{SiAl}_{10}\text{O}_2\text{N}_{10}$

Сиалон и материалы на его основе обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств: высокой химической стойкостью, огнеупорностью и выдающимися механическими свойствами [7, 8]. Следует отметить, что SiAlON по своим физико-химическим свойствам превосходит нитрид кремния.

Материалы на основе α -сиалона обладают большей твердостью, а на основе β -сиалона более высокой ударной вязкостью. Таким образом, регулируя соотношение кристаллических фаз сиалона в материале или изделии можно в широком спектре изменять их свойства.

Использование различных армирующих добавок позволяет улучшать свойства сиалоновой керамики. Наиболее изучено использование добавки SiC к сиалону. Сочетание SiAlON-SiC позволяет получить материалы с более высокой теплопроводностью и улучшенными механическими свойствами относительно материалов без добавки SiC [9-11]. Достаточно широко писаны свойства композитов на основе SiAlON-BN. В [12-15] показано, что добавка BN к SiAlON способствует улучшению механических свойств полученного материала. В работе [16] авторы показали, что материалы на основе WC/ β -SiAlON проявляют более высокие механические свойства нежели WC и β -SiAlON по отдельности.

Сиалон и материалы на его основе могут применяться в качестве люминофоров, огнеупоров, фильтров, носителей катализаторов, фотокатализаторов и исходных материалов в производстве газотурбинных двигателей, труб, тиглей, чехлов термопар и т.д.

В литературе широко описано применение материалов на основе сиалона в создание светоизлучающих изделий. К примеру, в статье [17] авторы изготовили прозрачные/полупрозрачные керамические пластины на основе сиалона с различными легирующими добавками редкоземельных элементов для диодов. В качестве добавок использовали оксиды европия, гадолиния и празеодима. Полученные композиты содержали различные фазы и в сочетании с синими светодиодами излучали холодный, дневной и теплый цвета. В обзорной статье [18] описаны разработки в области оксинитридных и нитридных люминофоров, активированных редкоземельными элементами. В работе [19] получены зеленые люминофоры на основе β -SiAlON легированного европием (Eu). В данной работе в качестве исходного сырья были использованы порошки Al, Si, AlN, Al₂O₃, α -Si₃N₄ и Eu₂O₃. Авторам удалось произвести сильное излучение полученного материала в диапазоне зеленого цвета при возбуждении УФ или синим цветом. В

литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных синтезу, где подробно описаны свойства люминофоров на основе нитрида и оксинитрида кремния, излучающих широкий спектр цветов [20-24].

В работе [25] рассмотрено применение нитрида кремния и сialона в производстве атмосферостойких, электромагнитно прозрачных защитных кожухов (обтекателей) антенн. Авторы отметили, что сialон обладает превосходными механическими свойствами, однако его применение в данной сфере значительно ограничивается ввиду высокой диэлектрической проницаемости.

Благодаря своим физико-химическим свойствам сialон может быть использован в качестве носителей оксидных и металлических катализаторов (переходных металлов) в процессах окисления углеводородов и CO [26, 27].

В работе [28] установлено, что трение поверхностей в присутствии смазок, содержащих сialон, способствует снижению повреждения поверхности трением.

В статье [29] показано возможность использования изделий из сialона в качестве мембран. Подготовленные сialоновые мембраны показали высокую эффективность при разделении водно-масляной эмульсии. Данные мембраны имеют большой потенциал в области очистки воды.

Достаточно широко в литературе рассмотрено применение сialона в изготовлении износостойкого оборудования. В исследовании [30] разобраны механизмы износа керамических фрезерных инструментов на основе SiAlON. В работе [31] представлены режущие материалы из SiAlON армированные SiC, Ti, MoSi₂ и WC. Авторы исследовали механические свойства полученных материалов. Было показано, что наилучшие характеристики износостойкости показали материалы с 10 об. % содержанием SiC. В работе [32] были изготовлены и исследованы буровые инструменты на основе SiAlON различной геометрической формы. Данные инструменты могут быть использованы при бурении в аэрокосмической отрасли. В статье [33] авторы утверждают, что режущая керамика на основе сialона в первую очередь предназначена для обработки жаропрочных сплавов. Также режущие сialоновые инструменты могут

быть использованы для высокоскоростной чистовой и получистовой обработке чугунов.

В настоящее время материалы на основе нитрида кремния имеют высокий потенциал в медицинской области для создания имплантов. В работе [34] рассмотрены свойства нитрида кремния и проведено сравнение данного материала с существующими аналогами в области имплантологии. В статье авторы утверждают, что применение нитрида кремния для создания коленных суставов, тазобедренных костей и деталей, необходимых для сращивания позвоночника, позволяет увеличить износостойкость и соответственно срок службы данных протезов. Было изучено влияние добавки Y_2O_3 на физические свойства и биосовместимость сиаоновой керамики в статье [35]. Авторы показали, что данную керамику возможно потенциально использовать как костно-восстановительный материал. В работе [36] авторы утверждают, что керамика на основе SiAlON- Al_2O_3 биосовместима и потенциально может быть использована в качестве биокерамических материалов.

Известны работы с применением композитов на основе сиалона в процессах деградации растворимых органических веществ в водных растворах. В статье [37] показано применение сиалонсодержащего композита в деструкции лекарственного препарата - диклофенака натрия. Авторам удалось разрушить органическое вещество до таких экологически безопасных веществ как CO_2 и H_2O вплоть до 80 масс. %. Известны работы, где металлокерамические композиты на основе сиалона применяют в фотокаталитическом генерировании водорода при деградации карбоновых кислот, карбоновых оксикислот, гидразина и сахарозы [38]. Авторы достигли достаточно высоких показателей производительности водорода вплоть до 923 мкмоль/г*ч. В [39] описано фотокаталитическое генерирование водорода в процессе деградации щавелевой кислоты и гидразина в водных растворах в присутствии металлокомпозита на основе сиалона. Наибольшая производительность водорода соответствовала 620 мкмоль/г*ч.

В настоящее время наиболее перспективными предприятиями, производящими изделия на основе сиалона являются Sialon ceramics LTD [40] и

International Syalons [41]. На данных предприятиях производят защитные чехлы для термопар, высокотемпературные трубы, ковши, тигли, механические уплотнения, крюки, режущие изделия, мелющие шары, сварочные ролики и многое другое.

1.2 Способы получения сиалона и материалов на основе сиалона

Существует достаточно большое количество способов получения сиалона и материалов на его основе:

1) Искровое плазменное спекание (ИПС)

Данный метод подразумевает нагрев образцов и пресс-формы за счет пропускания напрямую через них мощных импульсов постоянного электрического тока. Данный метод с успехом используется для спекания различных материалов.

В работе [42] методом искрового плазменного спекания получен материал на основе сиалона, используя нанопорошки: Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 и Y_2O_3 . В статье [43] авторы на первой стадии получали относительно загрязненный β -SiAlON в режиме горения и затем данный порошок использовали в процессах ИПС в условиях нагрузки 50 МПа при 1600 градусов в течение 12 минут без спекающих добавок. Получен сиалоновый материал с чистотой более 99 %. В работе [44] получили огнеупорный материал на основе сиалона с использованием метода ИПС. В работе [45] приведены закономерности искрового плазменного спекания сиалоновой керамики. В данной работе все основное исходное сырье было получено методом СВС. В качестве спекающей добавки добавляли Y_2O_3 .

2) Высокотемпературный синтез в атмосфере газообразного реагента

Dickon и другие [46] показали возможность получения фазы β -SiAlON спеканием в печи. Спекание производили в горизонтальной трубчатой печи в потоке азота при 1600 градусах в течение 2 часов. В качестве исходного сырья авторами были выбраны порошки Si, Al и SiO_2 .

Также достаточно интересным является синтез оксинитрида алюмосиликатов (SiAlON) с совмещением золь-гель метода и

высокотемпературный обжиг в трубчатой печи [47]. Авторы в процессах обжига при температуре 1600-1700 градусов в атмосфере азота использовали реакционные смеси, состоящие из нитридов кремния и алюминия в кристаллическом виде и аморфных высокодисперсных гидратированных оксидов (SiO_2 (золь)+AlN; Al_2O_3 (золь)+ Si_3N_4 ; Al_2O_3 (золь)+ Si_3N_4 +AlN).

В работе [48] авторы реакционным спеканием в атмосфере азота получили композиционный материал на основе сиалона из ферросплава – ферросилиция (промышленной марки ФС75) и оксида алюминия. Перед обжигом порошки прессовали в таблетки. Затем производили азотирование в печах для спекания в потоке азота при давлении 0,9 МПа в диапазоне температур 1200-1700 градусов. Полученный материал состоял из фаз β -SiAlON и Fe_3Si . Возможно получение сиалона из смеси порошков боксита, кремния и алюминия спеканием в трубчатой печи в потоке азота [49]

В целом в литературе достаточно широко описано применение в качестве исходной шихты в процессах спекания таких природных материалов как: боксит [50], угольной породы [51, 52], каолина [53], золы [54], цеолита [55], глины [56] и т.д. [57, 58].

3) Карботермическое восстановление

Суть получения сиалона данным методом состоит в восстановлении алюмосиликатов углеродом в атмосфере азота.

В работе [59] авторы получили сиалон методом карботермического восстановления в трубчатой печи при температуре 1400-1600 градусов в течение 9 часов в условиях потока азота. В качестве исходного сырья использовался каолин, углерод и жидкий азот. Исследовано получение сиалонсодержащих порошков карботермическим восстановлением алюмосиликатов углеродом на воздухе. Синтез проводили при составе смеси каолина 75-90 масс. % и углерода 10-25 масс. % в интервале температур 1650-1850 градусов. Известны работы, в которых β -SiAlON получают карботермическим восстановлением каолина [60], отходов ТЭЦ [61] и муллита.

Несмотря на широкое распространение вышеперечисленных методов они имеют достаточно существенные недостатки, которые заключаются в высоких энергозатратах на поддержание температуры синтеза и продолжительным временем получения готовых продуктов. Наиболее перспективным способом получения сиалона является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в среде азота.

1.3 СВ-синтез сиалона и материалов на его основе

Основа метода СВС в частности фильтрационного горения заключается в самоподдерживании протекания процесса синтеза без постоянного подвода тепла. Для инициирования процесса горения необходим небольшой энергетический импульс. После инициирования реакции происходит формирование фронта волны горения, продвижение которого поддерживается инициированием реакции горения в каждом последующем слое путём передачи тепла от слоя к слою. При данном режиме синтеза конечный продукт образуется после прохождения фронта волны горения [62-64].

Метод СВС характеризуется:

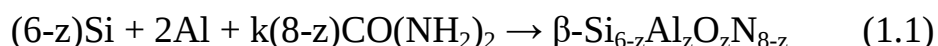
- Высокой скоростью получения готовых продуктов
- Малыми энергозатратами. Для реализации азотирования необходим кратковременный энергетический импульс.
- Экологичностью. Практически полное отсутствие каких-либо выбросов и отходов производства.
- Простым оборудованием. Азотирование методом СВС проводят в установке постоянного давления.

Впервые сиалон методом СВС был получен группой ученых Института структурной макрокинетики АН СССР [65]. В качестве исходных материалов использовали порошки кремния, алюминия, оксида иттрия и нитрида кремния.

В настоящее время известно большое количество работ, посвященных получению сиалона методом СВС. В работе [66] сиалон получен из смеси

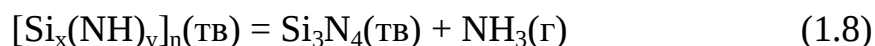
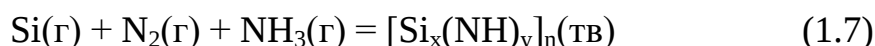
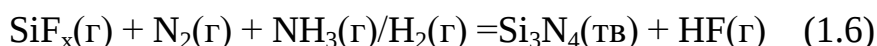
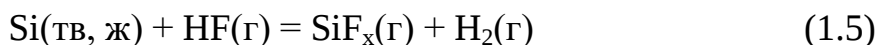
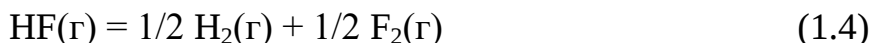
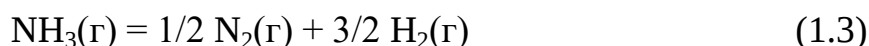
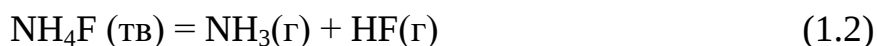
порошков Si, Al, AlN, Si₃N₄ и Al₂O₃ при естественной фильтрации азота. Было показано, что из данных компонентов возможно получение чистого сиалона.

В статье [67] авторами показана возможность получения сиалона в режиме горения на воздухе. В качестве исходной шихты была использована смесь кремния, алюминия, мочевины и фторида аммония. В результатах работы авторы описывают относительно чистый β-сиалон, полученный на воздухе из приведенного выше сырья. Реакция синтеза проведена в соответствие с:



Jing Niu и другие [68] в камере горизонтального типа в режиме горения получили β-SiAlON с использованием порошков кремния, алюминия, диоксида кремния, разбавленных β-SiAlON или NaCl.

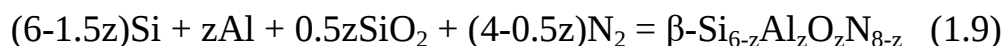
В работах [69, 70] рассмотрена каталитическая роль добавки NH₄F в процессах азотирования алюминия и кремния:



Известна работа [71], где авторы получили однофазный материал на основе сиалона (нитрида кремния) в режиме горения из смеси порошков кремния, алюминия, диоксида кремния и порошка сиалона, используемого в качестве разбавителя. Следует отметить, что авторы проводили синтез при относительно низком давлении равном 1 МПа.

Известны работы с использованием хлорида аммония в процессах азотирования в режиме горения [72]. Внесение хлорида аммония к исходным реагентам оказывает каталитическое влияние на азотирование кремнезема в нитрид кремния с промежуточным продуктом в виде тетрахлорида кремния [73]

В статьях [74, 75] описан метод получения порошка сиалона субмикронного размера путем синтеза горением с использованием хлорида натрия в качестве разбавителя. Синтез осуществляли с использованием смеси порошков Si, Al и SiO₂ с добавками различного количества NaCl. Реакция горения осуществляется в соответствии с:



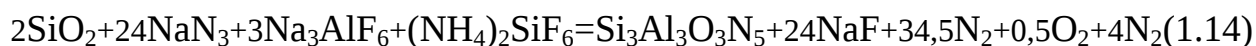
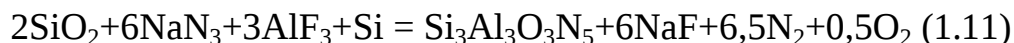
Авторами в статье [69] методом СВС получен α -SiAlON содержащий иттербий. Синтез проводили при давлении азота 2.17 МПа. Порошковые заготовки были приготовлены из смеси Yb₂O₃, Si, Al, Si₃N₄ и AlN.

Достаточно распространённым способом интенсифицирования реакций горения порошков в атмосфере азота является введение в исходную смесь порошков азидов т.е. применение азидной технологии или сокращено СВС-аз. Данная технология основана на применении твердых солей азидной кислоты в качестве источника азота или зачастую вместо. Наибольшее распространение получило применение азид натрия [76]. При нагревании в волне горения азид натрия разлагается с выделением атомарного азота:



Использование азид натрия в качестве источника азота улучшает протекание процесса СВС и позволяет повысить степень азотирования исходного порошка [77]. Достаточно подробно описано использование азид натрия в качестве катализатора для роста нитевидных кристаллов нитрида кремния [78].

В статье [79] исследована возможность синтеза сиалона в режиме СВС-аз и составлены уравнения реакций:



Основой шихты в данном исследовании является речной песок, в состав которого входят 97.19 масс. % оксиды кремния, 1.12 масс. % алюминия и 0.23 масс. % железа.

Одним из способов интенсификации процессов горения является предварительная механическая активация исходных материалов. Предварительная механическая активация приводит к образованию и запасу кинетической энергии, сверхтонкому и тонкому измельчению исходных порошков. Таким образом, применение механически активированных порошков в процессах СВС позволяют значительно расширить пределы горения и инициировать горение в низкоэнергетических системах [80]. В работе [81] авторы подвергали механической активации исходные порошки кремния, алюминия и оксида кремния. Затем механически активированную смесь порошков сжигали в атмосфере азота. Механическая активация позволила расширить пределы горения и увеличить выход сиалоновой фазы.

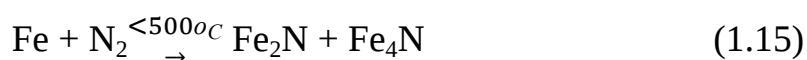
Несмотря на высокий интерес и неоспоримые достоинства продолжительное время метод СВС не удавалось реализовать на промышленном уровне. Главным образом это связано с дороговизной исходных компонентов. Зачастую себестоимость исходных материалов превосходила средне рыночную стоимость продуктов, полученных другими методами. В связи с этим наиболее интересным является использование дешевых и доступных ферросплавов в процессах СВС.

1.4 Использование ферросплавов в процессах СВС азотирования

Ферросплавами являются сплавы металлов и неметаллов с железом. Ферросплавы разделяют на простые (ферросилиций, ферротитан, феррохром) и сложные (ферросиликомарганец, феррохромалюминий, ферросиликохром, ферросиликоалюминий). Простые ферросплавы содержат в своем составе железо с 1 элементом, а сложные с 2-мя и более элементами.

В настоящее время в России наиболее удачно на промышленном уровне реализовано использование ферросплавов в процессах СВС в Научно-технической производственной фирме «Эталон» [82]. В НТПФ «Эталон» поставлены технологические циклы получения композиционных нитридных легирующих сплавов на основе ферросилиция – $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$, феррохрома – CrN-

$\text{Cr}_2\text{N-Fe}$, феррованадия – VN-Fe , азотированный ферромарганец и ферросиликомарганец [83-85]. Использование ферросплавов в процессах СВС обусловлено главным образом их низкой стоимостью относительно элементных порошков. Также наличие железа в ферросплавах позволяет увеличить количество поглощенного азота ввиду каталитического влияния железа на процесс азотирования других нитридообразующих элементов, входящих в состав ферросплава [86]. Катализ азотирования проходит за счет разложения нитридов железа при повышенной температуре с выделением атомарного реакционноспособного азота:



В литературе представлены работы по азотированию феррониобия [87, 88], феррохрома [89-92], феррованадия [93-95], ферротитана [96], феррохромалюминия [97, 98] и ферроалюмосиликоциркония [99].

Для получения нитрид кремниевых и силаноновых материалов методом СВС в среде газообразного азота могут быть использованы ферросилиций и ферросиликоалюминий:

1. Ферросилиций - в процессах азотирования методом СВС используются сплавы ферросилиция с широким диапазоном содержания кремния. Соотношение Si:Fe в ферросилиции отображает почти весь концентрационный диапазон данной системы [100]. Возможно реализовать реакцию горения всех марок ферросилиция с содержанием кремния не менее 40 масс. %. Для азотирования в процессах СВС используют порошки ФС90, ФС75, ФС65 и ФС45. Наиболее изучено горение ферросилиция марки ФС45 и ФС75.

Экспериментально было показано, что горение ферросилиция протекает в автоколебательном режиме. Влияние параметров синтеза на закономерности горения ферросилиция промышленной марки ФС75 достаточно подробно изучены в [101]. С увеличением давления газообразного азота происходит

уменьшение глубины превращения исходных материалов и увеличивается скорость горения. Уменьшение глубины превращения связано с процессами плавления, которые приводят к закупориванию каналов фильтрации азота. Данная зависимость скорости горения от давления типична для процессов азотирования в режиме фильтрационного горения. Это связано с тем, что при повышении давления азота скорость фильтрации газообразного азота к зоне реакции значительно увеличивается что способствует ускорению реакции. С увеличением диаметра исходной заготовки происходит сильно увеличение скорости горения. Однако зависимость глубины превращения исходного материала от диаметра образцов имеет сложный характер. С одной стороны увеличение диаметра приводит к уменьшению теплотерь при горении образцов, а с другой к ухудшению фильтрации азота к зоне реакции. Увеличение плотности исходных заготовок приводит к уменьшению глубины превращения исходного материала и уменьшению скорости горения. Это связано с тем, что повышение плотности создаёт значительные фильтрационные трудности на пути газа-реагента к зоне реакции. С уменьшением дисперсности исходного образца происходит увеличение скорости горения и глубины превращения исходного материала. Вышеперечисленные зависимости значительно влияют на процесс горения ферросилиция, однако изменения данных параметров не позволяет приблизиться к глубине превращения исходного материал равной единице. Достичь данной глубины превращения позволяет введение 40-60 % конечного азотированного продукта в исходную смесь. Продукты азотирования на основе ферросилиция в качестве основной фазы содержат в своём составе нитрид кремния. Отмечено, что использование галоидных солей аммония и топазового концентрата приводит к увеличению глубины превращения исходного ферросилиция [102-104]. Это связано с тем, что введение солей аммония уменьшает фильтрационные трудности. В работе [105] описано получение однофазного материала на основе ферросилиция. Авторы методом СВС получили двухфазный материал, состоящий из нитрида кремния и железа. Затем методом кислотного обогащения было удалено железо. Авторам удалось достичь практически 100 процентного

растворения железа. В настоящее время в литературе достаточно подробно описаны продукты азотирования ферросилиция в режиме горения и его торговые марки [106-108].

Получение сиалоновой фазы в продуктах горения на основе ферросиликоалюминия с добавками ильменита проводили в работе [109]. Полученные материалы содержали в своём составе фазы нитрида кремния, β -сиалона, нитрида титана и железа.

Для увеличения выхода сиалоновой фазы в исходный ферросиликоалюминий вводили добавки глинозема в количестве 10-30 масс % и фторалюмосиликата до 1 масс. %. Увеличение добавки глинозема приводило к увеличению содержания фазы сиалона в продуктах горения. Полученные продукты имели примесные фазы в виде силицидов железа. Для увеличения выхода сиалоновой и удаления примесных фаз вводили предварительно азотированный продукт в количестве 20-30 масс. % [100].

2. Ферросиликоалюминий - известны работы по получению сиалонсодержащих материалов на основе ферросиликоалюминия с содержанием кремния более 65 масс. %.

В работе [110, 111] изучены закономерности горения ферросиликоалюминия марки ФС65А15. С увеличением плотности исходных образцов наблюдается типичная зависимость – уменьшение скорости горения и количества поглощенного азота. При увеличении давления газообразного азота наблюдается незначительное увеличение количества поглощенного азота. Это возможно связано с поверхностным режимом прохождения фронта волны горения. В значительной степени закономерности горения ферросиликоалюминия зависят от размера частиц. Так с уменьшением размера частиц наблюдается увеличение содержания азота в продуктах синтеза и скорости горения. Следует отметить, что реализовать реакции горения ФСА в отсутствии мелкой фракции авторам не удалось. Изменение диаметра исходных образцов не влияет на количество поглощенного азота и приводит к уменьшению скорости горения. Это связано с тем, что на процесс горения при изменении диаметра с одной стороны

уменьшаются тепловые потери, но с другой появляются фильтрационные трудности на пути доступа азота к зоне реакции. Уменьшение скорости горения с увеличением диаметра нетипично для процессов фильтрационного СВС. Вероятно это связано с поверхностным режимом горения [83, 85]. Продукты азотирования на основе ферросиликоалюминия являются многофазными материалами и содержат в своём составе в качестве основных фаз нитрид кремния, железо, силицид железа и в качестве примеси ввиду наличия в составе ферросплава адсорбированного кислорода сиалоновую фазу. В статье [110] описано получение композиционного материала на основе сиалоновой фазы из ферросиликоалюминия с добавками Al_2O_3 . Добавка оксида алюминия использована в качестве источника кислорода для формирования сиалоновой фазы. Оптимальной добавкой Al_2O_3 с максимальным выходом сиалоновой фазы является 22 масс. %. В [112] показана возможность синтеза сиалона методом СВС из ферросплава в присутствии кислородсодержащих зольных микросфер. Автором показано, что оптимальной добавкой микросфер к ферросиликоалюминию является 15 масс. % микросфер. В полученных продуктах преобладала фаза β -SiAlON.

1.5 Постановка цели и задач диссертационного исследования

Исходя из анализа литературных данных, можно утверждать, что сиалон является достаточно востребованным в прикладной и теоретической областях материалом с уникальными физико-химическими свойствами. Существует множество способов получения сиалоновых материалов. Однако большинство из них характеризуются высокими энергетическими и временными затратами. Одним из наиболее подходящих способов получения сиалона является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Достаточно подробно в литературе описано получение сиалоновых материалов методом СВС из чистых элементных порошков, оксидов и нитридов. Однако перспективность метода фильтрационного СВС в прикладном плане заключается в использовании дешевых и доступных ферросплавов в процессах азотирования. В настоящий

момент на основе ферросплавов получают большое количество нитридных соединений (TiN , BN , ZrN и т.д.). В литературе описано получение сиалоновых материалов с использованием таких ферросплавов, как ферросилиций и ферросиликоалюминий (ФС65А15) с кислород- и азотсодержащими добавками (оксиды кремния и алюминия). Для получения материала с максимальным содержанием целевой сиалоновой фазы на основе ферросплавов необходимо определение оптимальных условий синтеза и составов исходных смесей на основе ферросплава и кислородсодержащей добавки.

В данной работе в качестве исходного материала был использован ферросиликоалюминий. Выбор данного ферросплава обусловлен наличием в его составе таких нитридообразующих элементов как кремний и алюминий. В качестве кислородсодержащих добавок для формирования сиалоновой фазы использованы мелкодисперсные оксиды – каолин, маршалит и микрокремнезем. С целью увеличения выхода сиалоновой фазы был выбран способ внесения азотсодержащих добавок - предварительно азотированного продукта и азотсодержащей газифицирующей добавки NH_4F .

Таким образом, целью данной работы является разработка составов и технологии синтеза сиалонсодержащих композиций методом СВС азотированием ферросиликоалюминия с добавками дисперсных оксидов кремния и алюминия и материалов на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

- Активации синтеза сиалона добавками продуктов азотирования и фторида аммония при азотировании в режиме горения исследованных смесей;
- Разработка составов и технологии получения продуктов методом СВС с максимальным содержанием сиалоновой фазы;
- Разработка основ технологии получения сиалоновых порошков из продуктов азотирования шихт на основе ферросиликоалюминия с мелкодисперсными добавками оксидов (микрокремнезем, маршалит и каолин);
- Разработка основ технологии получения пористого сиалонсодержащего композита на основе ферросиликоалюминия для использования его в качестве носителя фотокатализатора;
- Использование сиалонсодержащих продуктов синтеза методом СВС в качестве фотокатализаторов и абразивных материалов.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристики исходных материалов

Объектом исследования был выбран сложный ферросплав – ферросиликоалюминий (ФСА), промышленной марки ФС45А15. По результатам химического анализа ферросплав содержит в своем составе Si – 46,5 масс. %, Fe – 39,4 масс. %, Al – 13,3 масс. % и O₂ - 0,8 масс. % в качестве примеси. По результатам рентгенофазового анализа ферросиликоалюминий является многофазным материалом и содержит в своем составе фазы: FeSi₂, Si, Al_{0,5}Fe_{0,5} и Al₃Fe₂Si₃ (Рисунок 2.1).

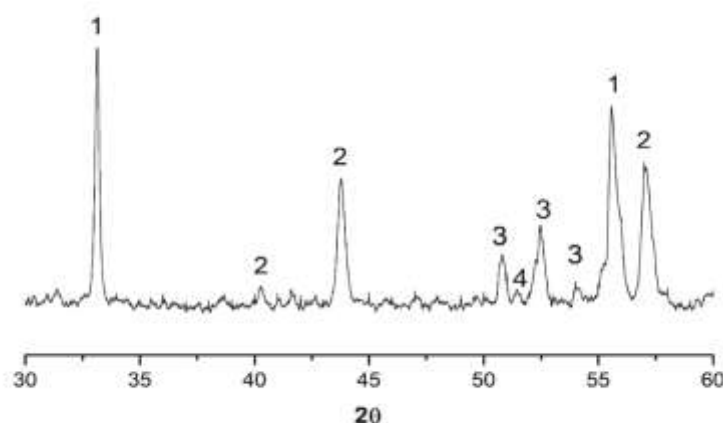


Рисунок 2.1 Фрагмент рентгенограммы исходного порошка ФСА. (1 – Si, 2 – FeSi₂, 3 – Al₃Fe₂Si₃, 4 – Al_{0,5}Fe_{0,5}).

Перед синтезом исходный ферросплав измельчали и отсеивали до размера частиц менее 80 мкм в шаровых мельницах объемом 10 литров при соотношении шаров к порошку 10:1 соответственно (масса шаров -15 кг., масса порошка 1,5 кг.). Дисперсный состав измельченного ферросиликоалюминия представлен в таблице 2.1. На рисунке 2.2 представлено фото измельченного порошка ФСА.

Таблица 2.1: Дисперсный состав ферросиликоалюминия.

Дисперсность, мкм	80-63	<63	40-60	<40	<20
Масс. %	30	70	16	35	19



Рисунок 2.2. Фото измельченного порошка ферросиликоалюминия.

В качестве газообразного реагента был взят азот особой чистоты (Е – 941), полученный фракционной перегонкой жидкого воздуха (ректификацией). Состав газообразного азота представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2: состав газообразного азота.

Элемент	Содержание, объемная доля %
Азот	99,99
Примеси (кислород, водяной пар, водород, углеродсодержащие соединения)	следы

В качестве газифицирующей азотсодержащей добавки был взят фторид аммония ГОСТ 4518-75.

В качестве мелкодисперсных кислородсодержащих добавок были выбраны:

1) Микрокремнезем марки МК-85 производства ОАО «Кузнецкие ферросплавы». Микрокремнезем содержит в своей структуре аморфный диоксид

кремния с ультрадисперсным размером частиц [113]. Фазовый и дисперсный состав микрокремнезема МК-5 указан в таблице 2.3.

Таблица 2.3: химический и дисперсионный состав микрокремнезема.

Химический состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si _{своб}	Примеси
	88.90 мас. %	0.8 мас. %	0.67 мас. %	0.5 мас. %	остальное
Дисперсный состав	5-20 мкм	<20 мкм		<0,5 мкм	
	35 масс. %	75 масс. %		40 масс. %	

2) Маршалит Елбашинского месторождения (Новосибирская область). Химический и дисперсный состав маршалита представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4: химический и дисперсионный состав маршалита [114].

Химический состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	92,93 масс. %	6,80 масс. %	0,27 масс. %
Дисперсность	<15 мкм		<8 мкм
	89 %		54 %

3) Каолин [115] марки КЖФ-1 Журавлиный лог П-95. Химический и дисперсионный состав каолина представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5: Химический и дисперсный состав каолина.

Химический состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	37 масс. %	46.5 масс. %	0,5 масс. %
Дисперсность	<20 мкм		<2 мкм
	90 %		50 %

В качестве предварительно азотированных добавок использовали продукты азотирования методом СВС на основе смесей порошков:

- 1) 78 масс. % ФСА и 22 масс. % микрокремнезема;
- 2) 90 масс. % ФСА и 10 масс. % маршалита;
- 3) 85 масс. % ФСА и 15 масс. % каолин.

Перед синтезом исходные порошки высушивали в сушильном вакуумном шкафу при температуре 150 градусов в течение 3 часов для удаления влаги и летучих примесных соединений.

2.2 Методика определения кремния, алюминия и железа в исходных порошках

Метод определения кремния в составе ФСА основан на его разложении сплавлением с гидроксидом натрия и последующим определением в виде кремниевой кислоты.

Метод определения общего содержания алюминия в ферросиликоалюминии основан на удалении кремния в виде фторида и отделении мешающих компонентов раствором гидроксида натрия. Определение алюминия основано на образовании комплексного соединения алюминия с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) с последующим разрушением этого соединения фторидом натрия. Эквивалентное количество выделившегося трилона Б титруют раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора – ксиленового оранжевого.

Метод анализа содержания железа в ферросиликоалюминии основан на восстановлении трёхвалентного железа металлическим алюминием. Двухвалентное железо оттитровывали раствором бихромата калия в присутствии индикатора дефиниламиносульфата натрия. Мешающее влияние кремния устраняли удалением его в виде фторида калия.

2.3 Метод СВС для синтеза нитридов и сиалонов в режиме горения

Сжигание порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 литра, с рабочим давлением 6 МПа в условии естественной фильтрации азота. Установка постоянного давления представляется собой цилиндр, сделанный из толстостенной стали, с герметичной крышкой и смотровыми окнами (2). Необходимое давление газообразного реагента набирали из баллона с азотом (1) в соответствие с показаниями манометра (10). Для синтеза исходный материал в виде порошка засыпали в металлическую газопроницаемую сетку (5), установленную на непроводящей подставке (6). Сверху исходной шихты помещали поджигающий состав (4) и к нему подводили металлическую спираль (3) для передачи электрического тока от трансформатора (9) с целью инициирования реакции горения. Затем подставку с образцом помещали в установку постоянного давления и герметично закрывали. Значение максимальной температуры и скорости горения проводили с помощью термопар ВР 5/20 с толщиной 50 мкм (11). Регистрирование показаний термопар осуществляли при помощи АЦП (7). Показания, взятые с АЦП, обрабатывали на персональном компьютере (8) в графическом редакторе (Рисунок 2.3).

После подачи электрического импульса наблюдалось инициирование реакции горения поджигающей смеси, сопровождаемое яркой вспышкой. Затем тепло выделившееся в результате горения поджигающей смеси инициировало формирование и продвижение фронта горения по исходной шихте. Фронт волны горения продвигался по исходной шихте, оставляя за собой азотированные продукты синтеза (Рисунок 2.4).

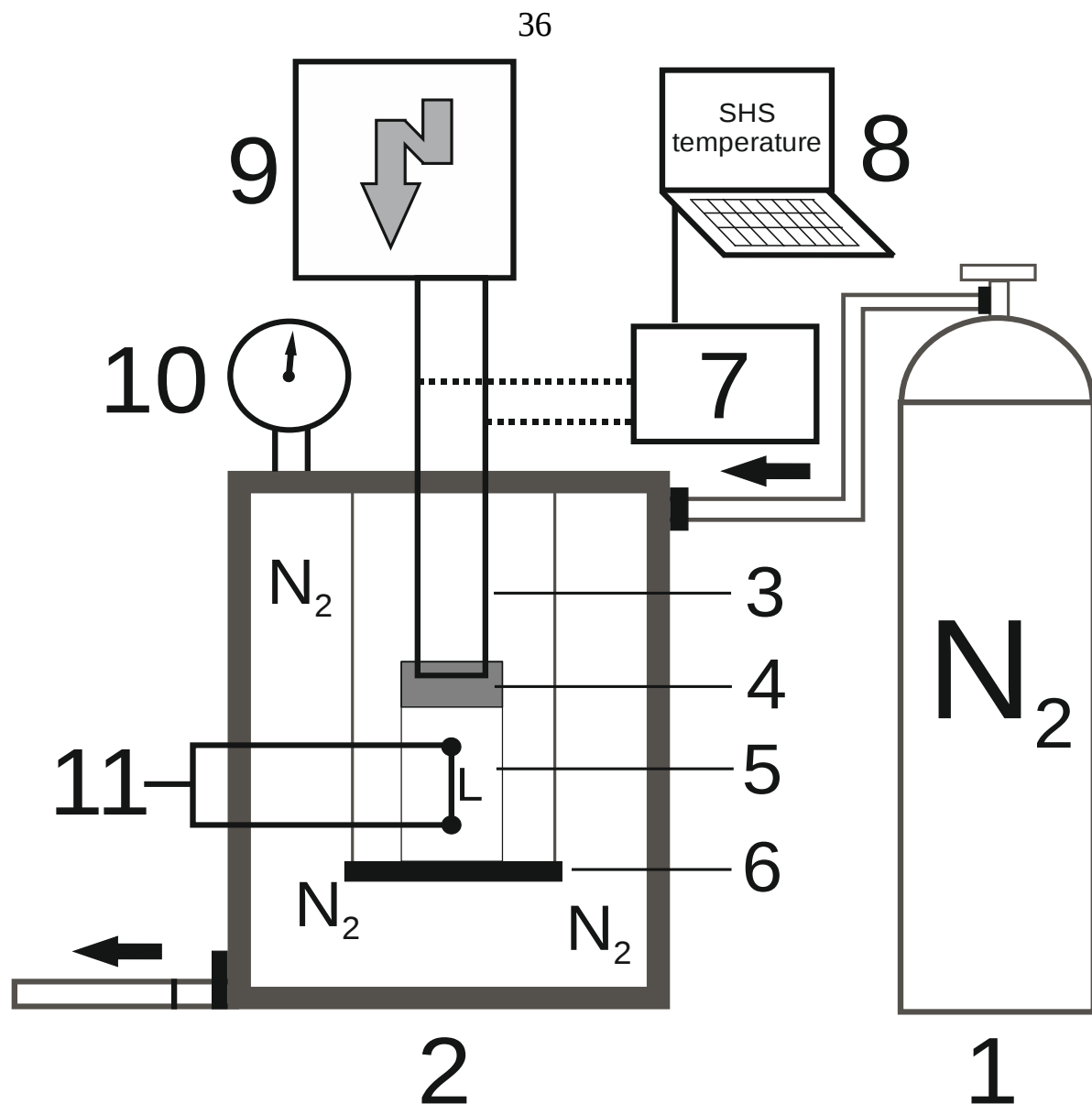


Рисунок 2.3. Схема установки постоянного давления (1- баллон с азотом, 2- установка постоянного давления, 3 – спираль, 4 – поджигающая состав, 5 – образец в сетке, 6 – непроводящая подставка, 7 – АЦП, 8 – персональный компьютер, 9 – трансформатор, 10 – манометр, 11 – две термопары на расстояние L.

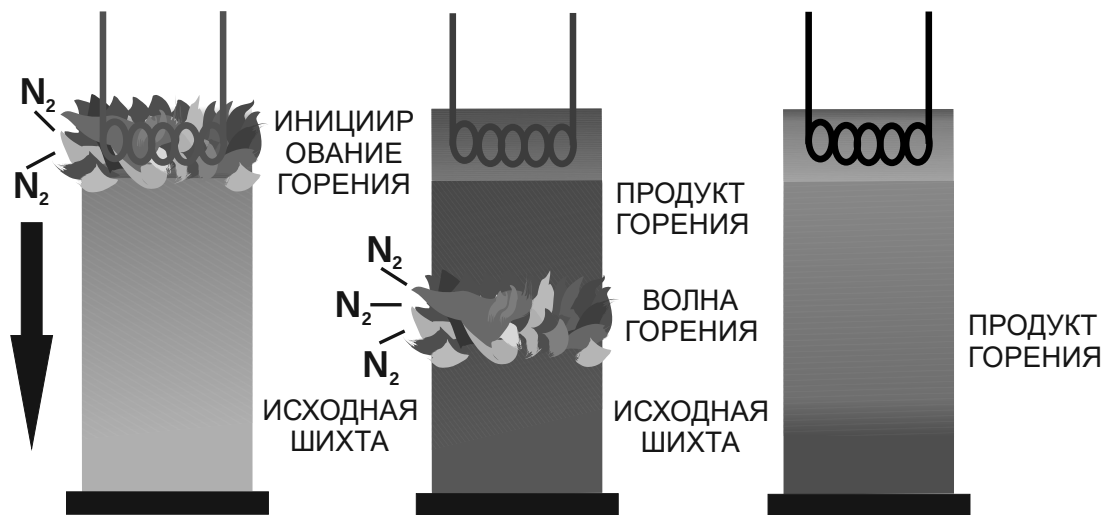


Рисунок 2.4. Методика фильтрационного СВС.

2.4 Измерение температуры и скорости горения

Измерение температуры проводили с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20 толщиной 50 мкм. Термопарой называется один из компонентов в приборах, основу работу которого составляет термоэлектрический эффект [116]. Термопара состоит из разнородных проводников, которые соединены спаем. Термопарное измерение основано на эффекте Зеебека: появление разницы потенциалов в месте соединения (спае) двух разнородных проводников [116-118]. Разницу потенциалов регистрировали с помощью АЦП ЛА20USB. Полученные данные переводили из милливольт в градусы и обрабатывали на персональном компьютере. Погрешность измерения максимальной температуры горения не превышала 4 %.

Скорость распространения фронта волны горения оценивали по времени изменения максимальной температуры горения на второй термопаре относительно первой, расположенной на расстояние L от первой:

$$W_{\text{гор}} = L/t \quad (2.1)$$

, где $W_{\text{гор}}$, мм/с – скорость горения; L , мм – расстояние между термопарами; t , с – время прохождения волны горения между термопарами.

Погрешность измерения скорости распространения фронта волны горения не превышала 9 %.

2.5 Методы исследования

2.5.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав исходных и полученных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа. В основе рентгенофазового анализа лежит явление рассеяния волн от кристаллической решетки исследуемого материала при заданном угле падения и длины волны. Интенсивные пики образуются только тогда, когда выполняется условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \text{ где} \quad (2.2)$$

d – межплоскостное расстояние;

θ – угол падения рентгеновского луча;

λ – длина волны рентгеновского луча;

n – порядок.

Таким образом, при взаимодействии мелкодисперсного порошка с монохроматическими рентгеновскими лучами всегда существуют в определенном количестве кристаллики, которые попадают в отражающее положение. В данном случае под определенным углом θ наблюдается дифракционный максимум для любых плоскостей, которые характеризуются разными интенсивностями [119, 120].

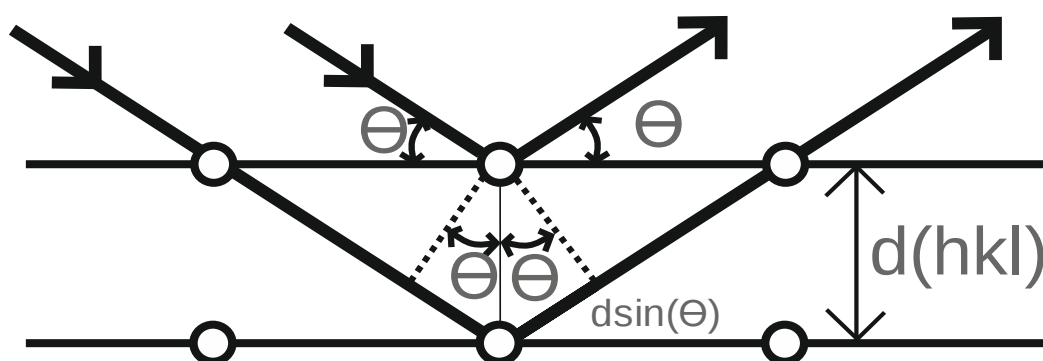


Рисунок 2.5. Схема РФА.

Фазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в Co-излучение. Скорость съемки составляла 4 град./мин. Напряжение анод-катод 35

кВ, анодный ток 25мА. Определение фазового состава осуществляли в программе Match3! с использованием базы данных PDF-4. Схема РФА изображена на рисунке 2.5.

2.5.2 Электронная микроскопия

Микроанализ продуктов азотирования производили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Philips SEM 515. Перед съемкой продукты азотирования покрывали слоем серебра толщиной $\sim 0,1$ нм с целью устранения зарядки поверхности.

Объемные изображения исследуемых материалов методом РЭМ получают путем сканирования поверхности сфокусированным пучком электронов. Взаимодействие сфокусированного электронного пучка с поверхностью исследуемого материала приводит к возбуждению разнообразных сигналов (вторичные электроны, оже-электроны, отраженные электроны и т.д.). Возбужденные сигналы фиксируют при помощи детекторов. Полученные сигналы проводить подробное исследование микроструктуры исследуемого материала [121, 122].

2.5.3 Определение кислорода и азота на приборе LECO в продуктах синтеза

Определение кислорода и азота в материалах производили на приборе LECO- ONH 836. Метод основан на плавлении исходного материала в графитовом тигле в инертной среде гелия при 3000 градусов. В результате плавления образцов выделяется кислород, азот и водород. Водород выделяется в виде O_2 , азот – N_2 а кислород – CO и CO_2 . Затем выделившиеся газы гелием проносят через реагент, где происходит окисление CO до CO_2 , а H_2 до H_2O . После происходит измерение водорода в виде H_2O , азота и кислорода (как CO и дважды как CO_2). Погрешность измерения составила $\pm 0,001$ %.

2.6 Методология работы

В основе методологии данной диссертационной работы лежит рабочая гипотеза о том, что получение сиалонового материала методом фильтрационного горения возможно с использованием ферросиликоалюминия с добавками дисперсных оксидов кремния и алюминия. Для получения материалов с максимальным содержанием сиалоновой фазы в описанной работе исследованы физико-химические основы получения сиалона методом фильтрационного СВС и исследовано влияние параметров азотирования на закономерности горения.

На рисунке 2.6 представлена методологическая схема работы.



Рисунок 2.6. Методологическая схема работы.

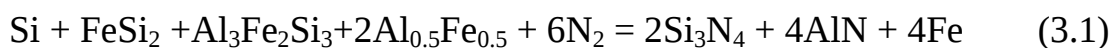
На первой стадии проводили исследование влияние различных параметрах синтеза (давление азота, диаметр образцов, дисперсность и плотность и плотность исходного порошка) на азотирование ферросиликоалюминия в режиме горения для определения оптимальных условий азотирования и физико-химических процессов для определения механизмов азотирования ферросиликоалюминия.

На второй стадии проводили исследование влияние состава исходной порошковой смеси (с добавки азот- и кислородсодержащих соединений) на процесс азотирования и фазовый состав продуктов горения с целью определения оптимальных составов с максимальным выходом силоновой фазы в продуктах горения. На основе полученных результатов разработана технология получения двухфазных материалов с максимальным содержанием сиалоновой фазы, чистых дисперсных сиалонов и пористых сиалонсодержащих материалов. Материалы, полученные по разработанным технологиям, использованы в качестве фотокатализаторов, носителей катализаторов и абразивных материалов.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ АЗОТИРОВАНИЯ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

3.1 Вероятные химические реакции образования фаз в продуктах горения ферросиликоалюминия в среде азота

Исходный ферросиликоалюминий является многофазным материалом и содержит в своем составе фазы Si, FeSi₂, Al₃Fe₂Si₃ и Al_{0.5}Fe_{0.5}. Реакция азотирования ФСА схематично может быть представлена как:



Указанная выше реакция соответствует условиям полного превращения исходной шихты в нитрид кремния и нитрид алюминия. Ввиду малого времени пребывания шихты в зоне реакции продукты СВС азотирования имеют высокое содержание непрореагировавшего материала и промежуточных соединений, образующихся в процессе синтеза. Глубина превращения исходного ФСА методом СВС вычисляется по формуле:

$$n = \frac{n(\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4)_{\text{экспериментальное}}}{n(\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4)_{\text{теоретическое}}} \quad (3.2)$$

При максимальной глубине превращения $n = 1$.

Теоретически рассчитано, что при максимальной глубине превращения ($n = 1$) ФС45А15 поглощает 27.2 масс. % азота. При горении ФСА достичь данного показателя не удалось. О незавершенности процесса азотирования свидетельствует наличие фазы Fe_xSi_y. Одним из способов увеличения глубины превращения исходного порошка (количества поглощенного азота) может быть внесение азотсодержащих добавок.

Горение ФСА в режиме самораспространения главным образом обусловлено наличием в его составе таких элементов как кремний и алюминий, химическая реакция которых с азотом проходит с высоким тепловыделением. Экзотермичное взаимодействие алюминия с азотом и кремния с азотом протекает с высоким тепловыделением 320 кДж/моль и 750 кДж/моль соответственно [118].

Железо, которое входит в состав ферросплава, реагирует эндотермически с азотом, но образованные нитриды железа полностью разлагаются при температуре до 680 °С с выделением активного азота в то время как горение ферросиликоалюминия протекает при температуре около 2000 °С. Таким образом, железо, входящее в состав ФСА, оказывает каталитическое влияние на процесс азотирования остальных нитридообразующих элементов.

Экспериментально показано, что горение ФСА проходит в нестационарном режиме с непостоянной скоростью распространения фронта волны горения. Продукты азотирования ФСА характеризуются неоднородностью состава и наличием трещин вдоль образца. Образование трещин обусловлено усадкой порошков вследствие плавления при азотировании фаз исходного материала [123]. Неоднородность состава продуктов синтеза в центральной части образца и поверхностном слое обуславливается поверхностным режимом горения. Содержание азота в более светлой части образца на поверхности выше на 2-3 масс. % относительно центральной части. По результатам рентгенофазового анализа светлый слой содержит в своём составе повышенное содержание нитрида кремния относительно темной центральной части. На рисунке 3.1 показано фото азотированного образца ФСА.



Рисунок 3.1. Фотография продукта азотирования ферросиликоалюминия.

Также следует отметить, что СВС-азотирование смеси порошков железа, кремния и алюминия взятых в соотношении, которое соответствует химическому

составу ферросиликоалюминия, в режиме самораспространения реализовать не удалось. Это связано с тем, что нитридообразующие элементы (алюминий и кремний), входящие в состав ферросиликоалюминия, находятся в связанном состоянии. При горении химические связи в соединениях, находящихся в составе ферросплава, разрушаются с выделением энергии. Вследствие чего выделяются элементы, которые активно вступают в реакцию с азотом.

3.2 Исследование процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения при различных условиях газовой среды и характеристик компакта порошка

На фильтрационное горение порошковых материалов в значительной степени влияют такие параметры как: размер частиц исходного порошка, плотность исходного образца его диаметр и давление газообразного реагента. Для изучения влияния на процесс горения ферросиликоалюминия давления азота, размера частиц и диаметра образцов использован порошок насыпной плотности, помещенный в газопроницаемую стальную сетку.

3.2.1 Влияние давления азота на процесс азотирования при горении ферросиликоалюминия

Давление газообразного реагента в процессах фильтрационного СВС-горения является важным параметром, который в значительной степени влияет на процесс азотирования исходного материала и в целом на возможность реализации горения в режиме самораспространения.

Экспериментально установлено, что при увеличении давления азота в реакторе степень азотирования и скорость распространения фронта волны горения увеличиваются. Данная зависимость объясняется тем, что при увеличении давления возрастает концентрация азота и скорость его фильтрации к зоне реакции. Однако при давлении азота 4 МПа изменение количества

поглощенного азота в продуктах синтеза и скорости горения незначительно. При давлении более 4 МПа скорость фильтрации азота перестает быть лимитирующим фактором, который оказывает значительное влияние на процесс горения в целом. В процессе горения при давлении 4 МПа в зоне горения (химических реакций азотирования) не образуется градиента концентрации из-за высокой скорости доставки азота в зону химической реакции (Рисунок 3.2).

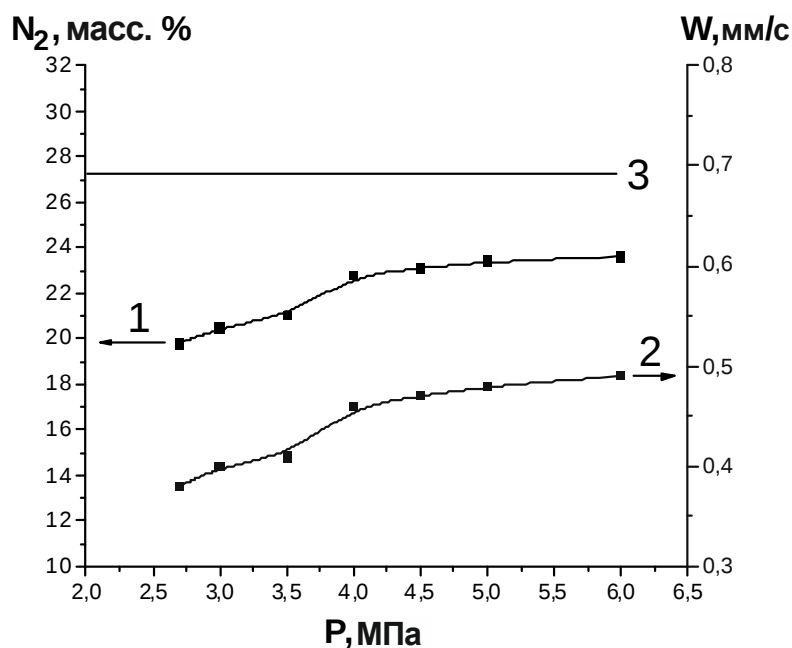


Рисунок 3.2. Зависимость количества поглощенного азота ферросиликоалюминием (1) и скорости горения (2) от давления газообразного азота (3-теоретически максимальное количество поглощенного азота).

При давлении 4 МПа ферросиликоалюминий поглощает 22,8 масс. % азота, в то время как теоретически рассчитанное максимальное количество поглощенного азота соответствует 27,2 масс. % (Рис. 3.2 (3)). Т.е. степень превращения $\approx 0,84$ (уравнение 3.2). Это связано с тем, что процесс азотирования в режиме горения протекает с высокой скоростью, вследствие чего ФСА пребывает недостаточное время в зоне химической реакции. При столь высокой скорости продвижения фронта волны горения (0,45 мм/с) невозможно в полной мере насытить исходный материал азотом. При давлении азота менее 2,7 МПа реализовать реакцию горения не удалось. Данная зависимость объясняется тем,

что концентрации газа реагента в зоне химической реакции недостаточно для реализации процесса азотирования в самораспространяющемся режиме.

Изменение максимальной температуры горения ФСА при повышении давления газообразного реагента является относительно незначительным и колеблется в пределах от 1950 до 2083 °С (Рисунок 3.3).

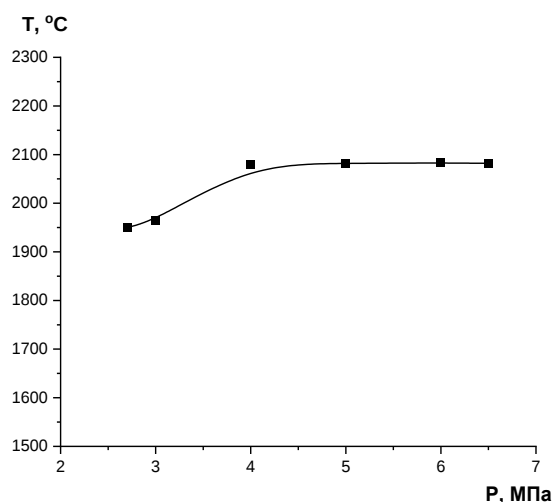


Рисунок 3.3. Зависимость максимальной температуры горения ферросиликоалюминия от давления газообразного азота.

3.2.2 Влияние диаметра исходного образца ферросиликоалюминия на параметры горения

Диаметр исходных образцов не оказывает значительного влияния на количество поглощенного азота и приводит к снижению скорости распространения фронта волны горения (Рисунок 3.4). Данная зависимость связана с поверхностным режимом горения ферросиликоалюминия. При горении образцов больших диаметров в центре образца, образуется плотно спеченные участки и расплав. Следовательно, при увеличении диаметра образцов появляются значительные фильтрационные трудности на пути доступа азота к зоне химической реакции. При диаметре исходной заготовки менее 35 мм реализовать реакцию горения не удалось. При малом диаметре тепло, которое

выделяется в процессе горения, главным образом расходуется не на прогрев исходной порошковой шихты, а на прогрев внутреннего объёма установки постоянного давления.

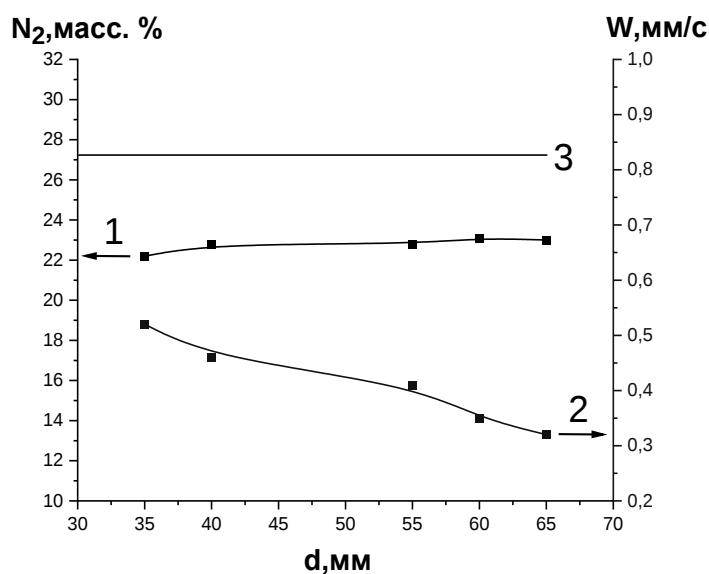


Рисунок 3.4. Зависимость количества поглощенного азота ферросиликоалюминием (1) и скорости горения (2) от диаметра исходного образца компакта порошка при $P = 4$ МПа (3-теоретически максимальное количество поглощенного азота).

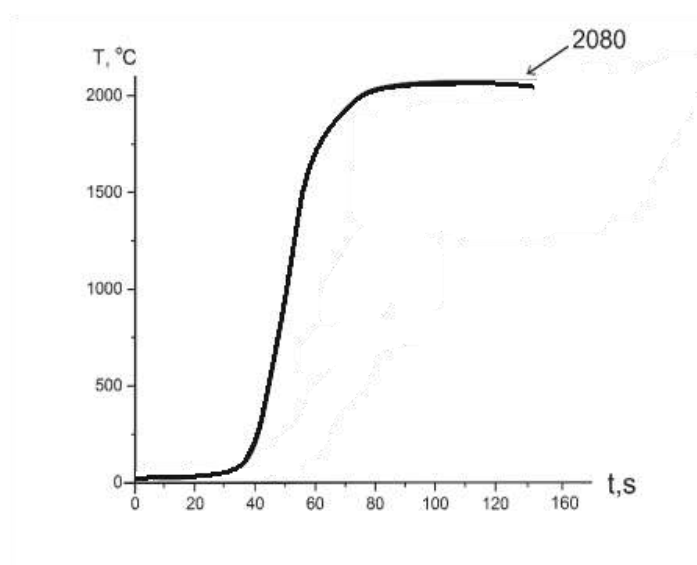


Рисунок 3.5. Термограмма горения ферросиликоалюминия при диаметре компакта порошка 40 мм.

На рисунке 3.5 представлена термограмма горения ферросиликоалюминия с диаметром 40 мм. Увеличение диаметра образцов не приводит к значительному изменению максимальной температуры горения ФСА (от 2060 до 2080 °С).

3.2.3 Влияние плотности компакта порошка ферросиликоалюминия на параметры горения

Для увеличения плотности образцов исходный порошок ферросиликоалюминия прессовали в «таблетки» на прессе. Для прессования была использована пресс-форма диаметром 40 мм.. Для исследований использовали «таблетки» диаметром 40 мм., высотой 40 мм. и плотностью от 1,30 до 1,65 г/см³.

При увеличении плотности исходного образца уменьшается скорость продвижения фронта волны горения и количество поглощенного азота (Рисунок 3.6). Данная зависимость типична для процессов фильтрационного горения. При увеличении плотности исходного образца появляются значительные фильтрационные трудности при доступе газообразного реагента к зоне химической реакции.

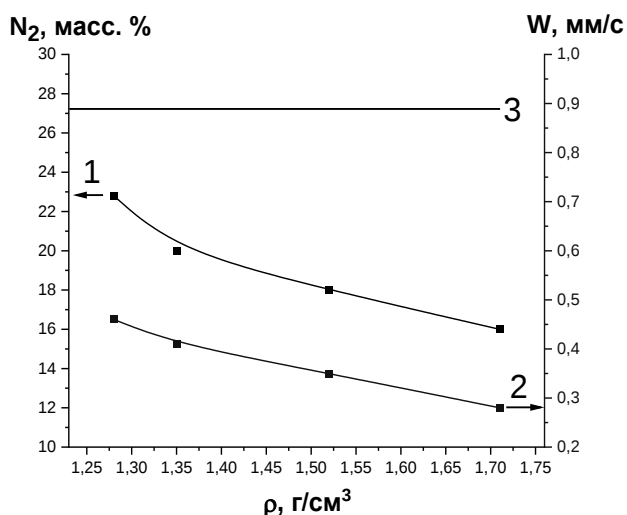


Рисунок 3.6. Зависимость количества поглощенного азота ферросиликоалюминием (1) и скорости горения (2) от плотности компакта порошка (ρ) ферросиликоалюминия (3-теоретически максимальное количество поглощенного азота).

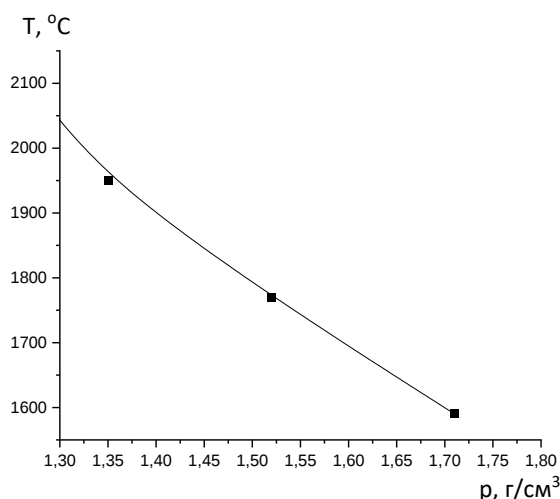


Рисунок 3.7. Зависимость максимальной температуры горения от плотности образцов компактов порошка ферросиликоалюминия.

Увеличение плотности исходного образца приводит к значительному уменьшению температуры горения от 2060 до 1590 °C (Рисунок 3.7).

3.2.4 Влияние дисперсности порошков ферросиликоалюминия на параметры горения

На рисунке 3.8 представлена зависимость скорости распространения фронта волны горения и количества поглощенного азота в азотированных материалах от дисперсности исходного порошка. Реализовать реакцию горения порошка с дисперсностью более 100 мкм и в отсутствии мелкой фракции (менее 40 и 63 мкм) не удалось. При уменьшении дисперсности исходного порошка ФСА наблюдается увеличение количества поглощенного азота и скорости распространения фронта волны горения. Это связано с тем, что уменьшение размера частиц приводит к увеличению удельной поверхности порошка способной реагировать с газообразным реагентом.

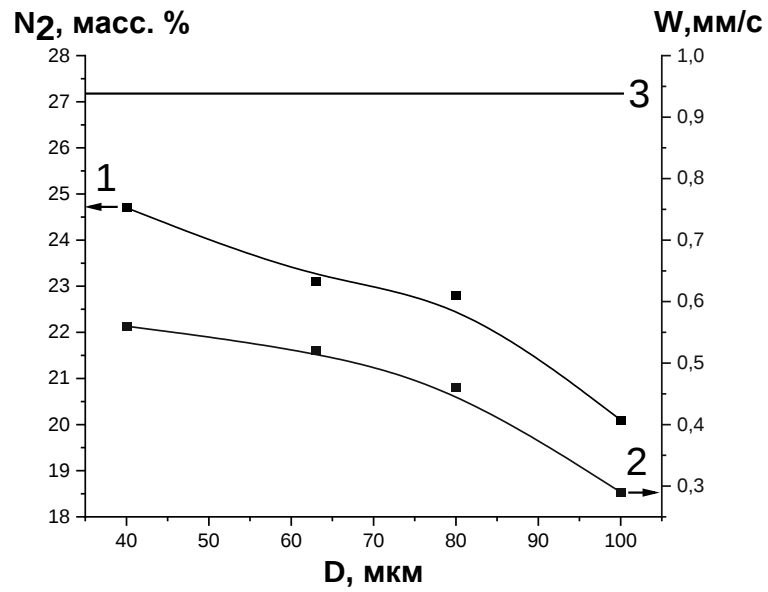


Рисунок 3.8. Зависимость количества поглощенного азота ферросиликоалюминием (1) и скорости горения (2) от дисперсности порошка ферросиликоалюминия (3-теоретически максимальное количество поглощенного азота).

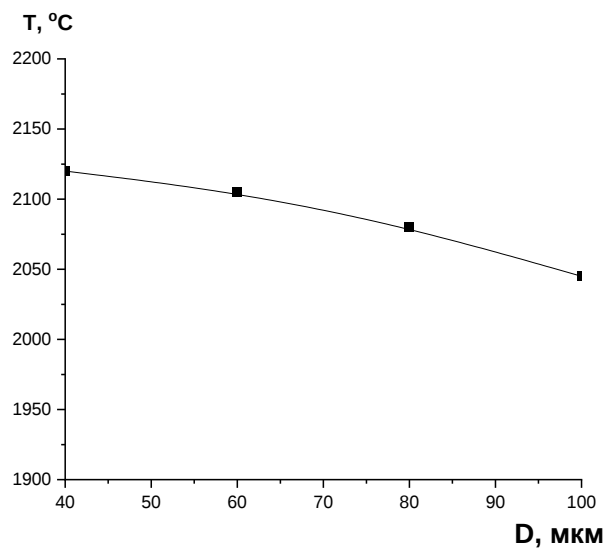


Рисунок 3.9. Зависимость максимальной температуры горения от дисперсности порошка ферросиликоалюминия.

Уменьшение размера частиц исходного порошка приводит к незначительному увеличению температуры горения от 2045 до 2120 °С (Рисунок 3.9).

В таблице 2.1 кратко представлено влияние увеличения значений основных параметров на закономерности азотирования ферросиликоалюминия.

Таблица 2.1 Влияние увеличения значения основных параметров горения на закономерности азотирования ферросиликоалюминия.

	Количество поглощенного азота	Скорость горения	Температура горения
Давление	Увеличение	Увеличение	увеличение
Диаметр образца	Не изменяется	Уменьшение	Не изменяется
Плотность образца	Уменьшение	Уменьшение	Уменьшение
Размер частиц	Уменьшение	Уменьшение	Уменьшение

3.3 Физико-химические процессы синтеза фаз при азотировании ферросиликоалюминия в режиме горения

3.3.1. Анализ продуктов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения

Исходный ферросиликоалюминий является многофазным материалом и представлен следующими фазами: FeSi_2 , Si , $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$. Ферросиликоалюминий содержит в своём составе два нитридообразующих элемента – Si и Al . При азотировании ферросиликоалюминия в режиме самораспространения в условиях естественной фильтрации азота получен многофазный композиционный материал, который содержит в своём составе следующие фазы: $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-SiAlON}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_xSi_y (Рисунок 3.10). Наличие фазы Fe_xSi_y свидетельствует о незавершенности процесса нитридообразования.

Изменение условий синтеза (давление, диаметр образца, дисперсность исходного и плотность исходного порошка) незначительно повлияло на количественное соотношение фаз, входящих в продукты азотирования ферросиликоалюминия.

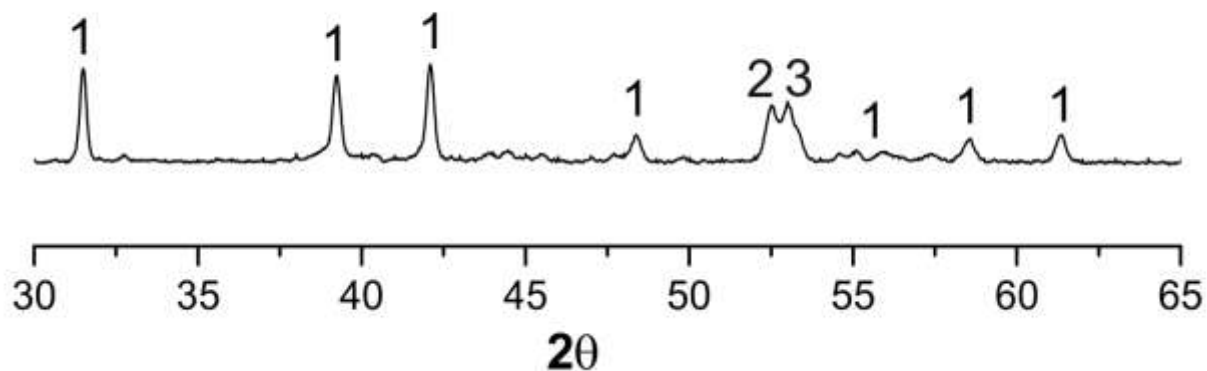


Рисунок 3.10. Фрагмент рентгенограммы азотированного ФСА (1 – β - Si_3N_4 (следы- β - SiAlON), 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y). (при $P = 4$ МПа, $d = 40$ мм, $D > 80$ мкм и насыпной плотности).

3.3.2. Механизмы синтеза фаз при азотировании ферросиликоалюминия в режиме горения

Физико-химические процессы азотирования сложного ферросплава – ферросиликоалюминия (ФС45А15) в режиме горения в условиях естественной фильтрации азота были изучены при помощи азотирования в трубчатой печи в атмосфере азота при заданной температуре (от 800 до 1350 °С) и дифференциально сканирующей калориметрии.

При азотировании ферросиликоалюминия в трубчатой печи увеличение массы за счет поглощенного азота начинает наблюдаться при температуре от 800 °С. При увеличении температуры азотирования возрастает количество поглощенного азота, содержащегося в синтезированных образцах до 15 масс. % (Рисунок 3.11). Степень превращения при температуре 1350 °С в трубчатой печи составляет 0,55.

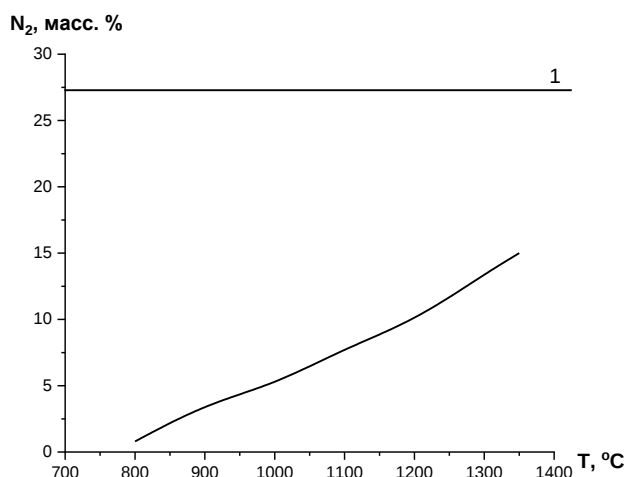


Рисунок 3.11. Зависимость количества поглощенного азота в образцах на основе ферросиликоалюминия от температуры азотирования в трубчатой печи (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

На рисунке 3.12 представлены фрагменты рентгенограмм образцов азотированных в трубчатой печи в изотермических условиях в диапазоне температур 800-1350 °С.

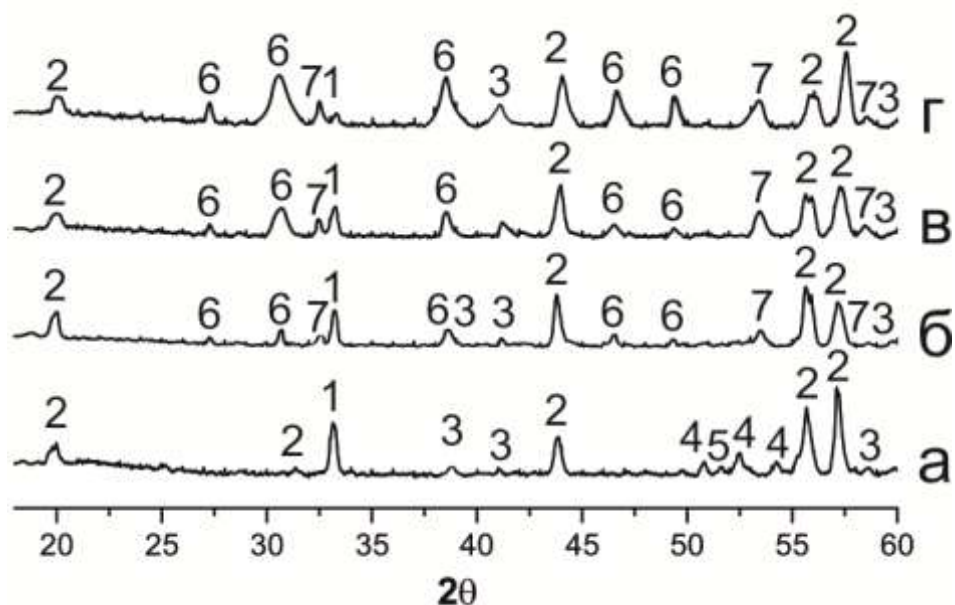
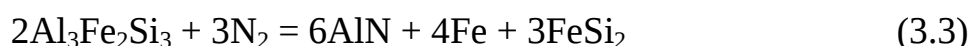


Рисунок 3.12. Фрагменты рентгенограмм продуктов азотирования ферросиликоалюминия в изотермических условиях при температурах: °С, а - 800, б - 1000, в - 1200, г - 1350 (1 - Si, 2 - FeSi_2 , 3 - AlN , 4 - $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$, 5 - $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, 6 - $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 7 - FeSi).

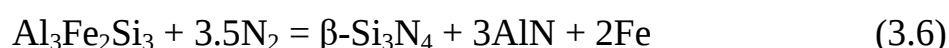
Реакция азотирования ферросиликоалюминия начинается при температуре от 800 °С. При данной температуре в продуктах азотирования обнаружены рефлексы нитрида алюминия. Алюминий в исходном ферросплаве в свободном виде не обнаружен и входит в состав фаз $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ и $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$. Реакция образования нитрида алюминия может быть представлена следующими уравнениями:



При температуре ниже 1000 °С образование фазы нитрида кремния на рентгенограмме не наблюдается. Реакция взаимодействия кремния с азотом начинается при температуре свыше 1000 °С.

Образование нитрида кремния происходит на основе несвязанного кремния и кремния, выделившегося при высокотемпературном разложении фаз $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ и FeSi_2 . При дальнейшем повышении температуры в диапазоне 1200 – 1350 °С происходит разрушение силицидов железа с дальнейшим выделением кремния. Пары кремния интенсивно реагирует с азотом с образованием нитрида кремния β -модификации.

Реакция образования нитрида кремния может быть представлена следующими уравнениями:



При увеличении температуры азотирования наблюдается постепенное уменьшение интенсивности фаз несвязанного Si, FeSi_2 и увеличение интенсивностей фаз AlN и Si_3N_4 . При температуре свыше 1000 °С в азотированных образцах обнаружена фаза FeSi и при дальнейшем увеличении температуры интенсивность данной фазы постепенно возрастает, что связано с разложением фазы FeSi_2 .

Таким образом, было показано, что азотирование ФСА начинается при температуре от 800 °С с образованием фазы нитрида алюминия. Затем при

температуре более 1000 °С одновременно с азотированием алюминия начинает протекать образование нитрида кремния.

По результатам термического анализа сделан вывод, что процесс азотирования ферросиликоалюминия может быть разделен на три стадии.

Первая стадия азотирования протекает при температуре до 845 °С, характеризуется медленным увеличением массы до 0,5 масс. % и малой скоростью протекания процесса (Рисунок 3.13).

Вторая стадия протекает при температурах от 845 до 1325 °С. На данной стадии значительно ускоряется процесс азотирования и увеличение массы составляет до 15 %.

Третья стадия протекает при температурах от 1330 до 1450 °С. Относительно второй стадии данная стадия характеризуется более высокой скоростью протекания процесса и увеличением массы до 35 масс. %.

На кривой ДСК в общей сумме зарегистрировано 5 эндотермических эффектов. Эндотермические эффекты при температурах 870, 890 и 1200 °С соответствуют второй стадии и эндотермический эффект при 1320 и 1450 °С соответствуют третьей стадии.

Эндотермический эффект при 870 °С обусловлен выделением алюминия из фаз $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ и $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ с последующим образованием нитрида алюминия. При 980 °С эндотермический эффект соответствует разложению FeSi_2 на FeSi и Si . Эндотермические эффекты при 1200, 1320 и 1450 °С обусловлены процессами эвтектического разложения более низкотемпературных соединений силицида железа (FeSi , Fe_5Si_3 и Fe_3Si) с выделением паров кремния. Ускорение процесса азотирования происходит из-за того, что реакция с участием парообразных компонентов протекает значительно быстрее.

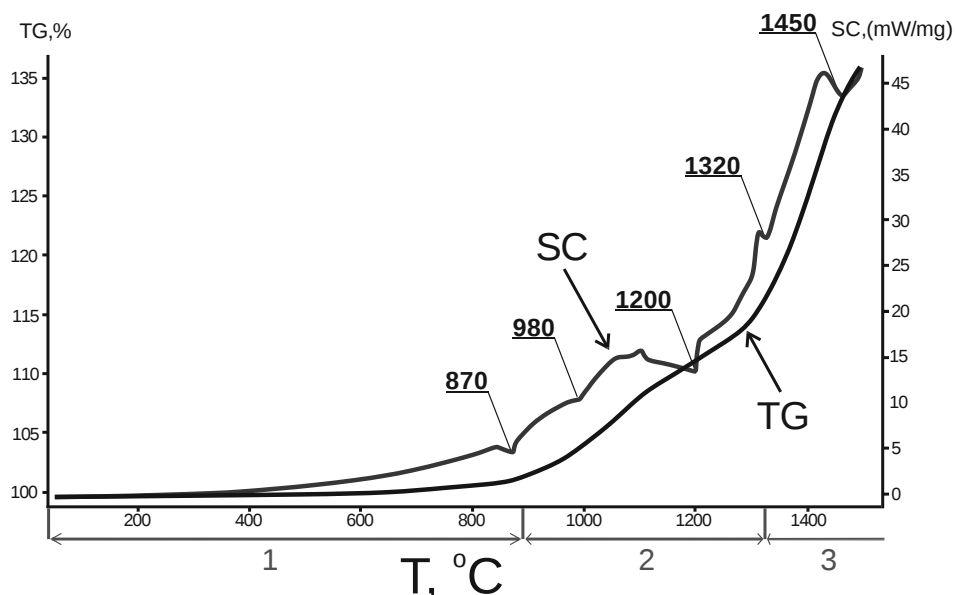


Рисунок 3.13. Результат термического анализа ФСА (ТГ, ДСК) (1 стадия, 2 стадия, 3 стадия).

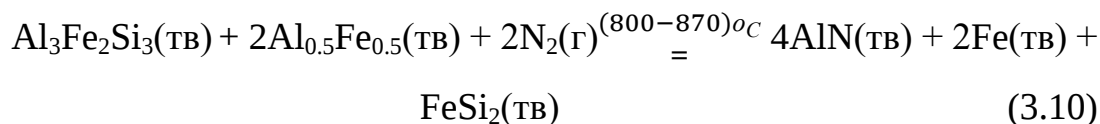
Образование сиалоновой фазы протекает в более высоких температурных диапазонах, где происходит изоморфное замещение атомов Si и N на атомы Al и O соответственно с образованием SiAlON.

Таким образом, протекание процесса азотирования ферросиликоалюминия может быть представлено следующими химическими реакциями:

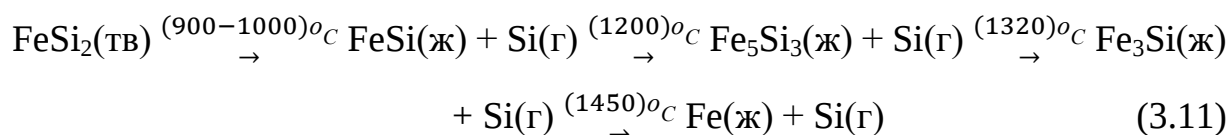
-При температуре 300-680 °C происходит образование и разложение неустойчивых нитридов железа;



-При температуре 800-870 °C протекает взаимодействие алюминия с азотом.



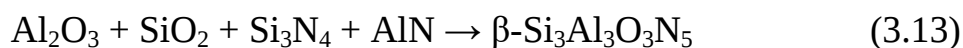
-В температурном диапазоне от 900 до 1450 °C происходит разложение силицидных фаз с образованием расплавов кремния, силицидов железа и паров кремния:



-При температуре от 1000 до 1450 °С протекает азотирование кремния.



-При 1595°С 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.



Выводы по главе 3

Таким образом, были сделаны следующие выводы:

1) Скорость горения и количество поглощенного азота в продуктах азотирования ферросиликоалюминия возрастает при увеличении давления газообразного азота и уменьшении размера исходного материала. Диаметр исходных образцов практически не влияет на количество поглощенного азота и приводит к снижению скорости продвижения фронта волны горения. Увеличение плотности исходного образца приводит к уменьшению количества поглощенного азота и скорости распространения фронта волны горения.

2) Максимальная температура горения практически не зависит от давления, диаметра образца. Увеличение плотности исходного образца приводит к уменьшению максимальной температуры горения.

3) Азотирование шихты на основе ферросиликоалюминия возможно реализовать при давлении азота более 2,7 МПа, диаметре образца не менее 35 мм, размере частиц не более 100 мкм и плотности исходного образца не более 1,7 г/см³.

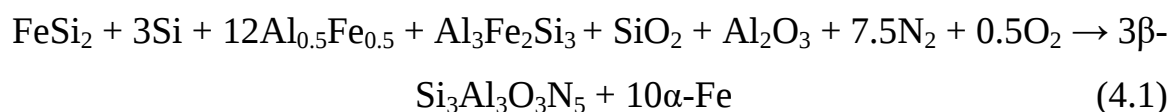
4) Азотирование ферросиликоалюминия наиболее результативно протекает в условиях естественной фильтрации азота при давлении азота 4 МПа, дисперсности исходного порошка не более 80 мкм и диаметре 40 мм и насыпной плотности исходных образцов (1.3 г/см³).

5) Азотирование ферросиликоалюминия начинается с образования нитрида алюминия при 800 °С. Образование фазы нитрида кремния происходит при температурах выше 1000 °С. Нитрид алюминия образуется на основе алюминия, который выделяется при разложении фаз $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ и $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$. Нитрид кремния образуется на основе свободного кремния и кремния выделившегося в процессе разложения кремнийсодержащих фаз. Образование сиалоновой фазы происходит в высокотемпературной области (более 1500 °С) при замещении в нитриде кремния атомов кремния и азота атомами алюминия и кислорода соответственно.

4 САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИАЛОНА АЗОТИРОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

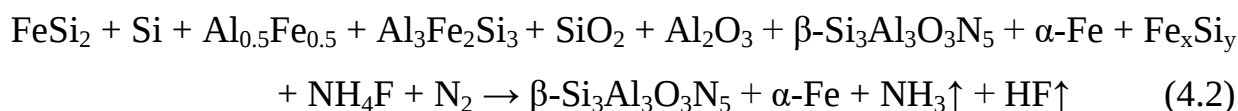
В качестве кислородсодержащих добавок были использованы дисперсные оксиды кремния – микрокремнезем, маршалит и алюмосиликат - каолин. Выбор данных добавок обусловлен тем, что они являются доступными, мелкодисперсными (не требуют стадии измельчения) и содержат в своём составе элементы необходимые для формирования целевой сиалоновой фазы – O, Si и Al.

Схематично химическая реакция азотирования ФСА с добавками оксида кремния и алюмосиликата (микрокремнезем, маршалит, каолин) в условиях естественной фильтрации азота может быть представлена как:



Вышеуказанная реакция соответствуют полному азотированию исходной порошковой смеси при $n = 1$.

По результатам практических экспериментов азотирование исходной шихты на основе ферросиликоалюминия с добавками мелкодисперсных алюмосиликатов протекает не в полной мере с образованием фаз силицидов железа - Fe_xSi_y . Для увеличения выхода основной сиалоновой фазы были внесены добавки предварительно азотированного материала и фторида аммония (NH_4F). Схематично химическая реакция азотирования в присутствии предварительно азотированного продукта и фторида аммония может быть изображена как:



Вышеуказанные реакции соответствуют полному азотированию исходной порошковой смеси при $n = 1$.

4.1 Процессы азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом (SiO_2) в режиме горения

Добавка микрокремнеза до 20 масс. % приводит к незначительному изменению количества поглощенного азота и уменьшению скорости распространения фронта волны горения от 0,46 до 0,35 мм/с (Рисунок 4.1). Данная зависимость объясняется тем, что микрокремнезем является инертной добавкой в процессах азотирования, присутствие которой позволяет замедлить продвижение фронта волны горения, тем самым увеличивая время пребывания исходной порошковой смеси в зоне химической реакции при условии относительно малой добавки инерта [123].

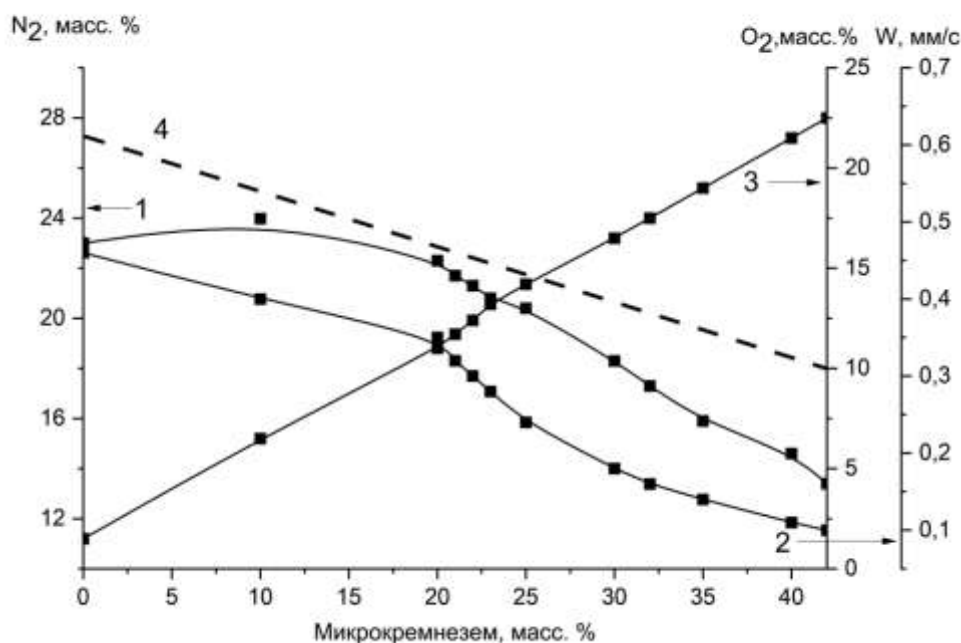


Рисунок 4.1. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2) и содержания кислорода (3) от количества микрокремнезема в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

Добавление микрокремнезема до 20 масс. % приводит к незначительному уменьшению максимальной температуры горения $\approx$ до 2000 °С (Рисунок 4.2).

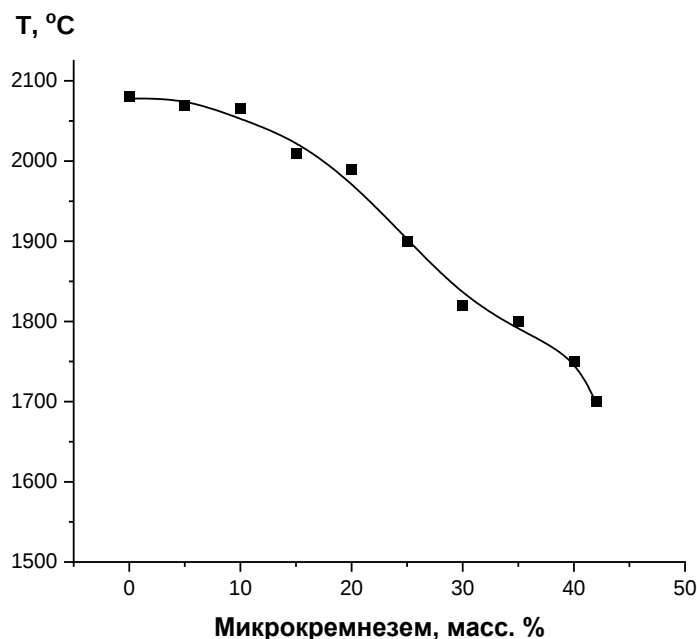


Рисунок 4.2. Зависимость максимальной температуры горения ферросиликоалюминия от количества микрокремнезема в композиции.

При дальнейшем увеличении содержания микрокремнезема в исходной смеси от 20 до 42 масс. % происходит увеличение содержания 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. %. При добавлении микрокремнезема более 42 масс. % реализовать реакцию горения не удалось. Данная зависимость объясняется тем, что микрокремнезем не вносит положительного теплового эффекта в горение порошковой смеси в режиме самораспространения. Максимальная температура горения ФСА при добавлении микрокремнезема до 42 масс. % снижается от 2080 до 1700 °C (Рисунок 4.2).

Количество поглощенного азота в порошковой смеси на основе ФСА и микрокремнезема меньше теоретически рассчитанного максимального значения (Рисунок 4.1 (4)). Это связано со скоротечностью процесса СВС азотирования и, следовательно, малым временем пребывания порошка в зоне химической реакции, за которое происходит неполное поглощение азота. Использование смеси на основе 78 масс. % ФСА и 22 масс. % микрокремнезема в процессах СВС

горения приводит к получению азотированного материала с высоким содержанием кислорода, необходимого для формирования сиалоновой фазы, при условии сохранения устойчивого горения. Продукты азотирования на основе данной порошковой смеси содержат в своём составе на 1.56 масс. % поглощенного азота меньше максимального теоретически рассчитанного значения.

Как было отмечено ранее, горение ФСА протекает в нестационарном режиме и продукты азотирования на основе ФСА характеризуются макронеоднородным составом. Внесение микрокремнезема более 15 масс. % позволяет проводить горение исходной порошковой смеси в режиме с постоянной скоростью распространения фронта волны горения (в стационарном режиме). На рисунке 4.3 представлено фото азотированной порошковой смеси на основе ФСА и 22 масс. % микрокремнезема. Как показано данный образец имеет однородную структуру и светло-серый цвет. Темный налёт по краям образцов образован в результате высоких теплотерь на поверхности в месте прилегания образцов к газопроницаемой сетке.



Рисунок 4.3. Фото продукта азотирования композиции ферросиликоалюминия (78 масс. %) и микрокремнезема (22 масс. %).

4.2 Влияние добавок предварительно азотированного продукта и NH_4F на азотирование смеси ферросиликоалюминия с микрокремнеземом

В качестве предварительно азотированной добавки был взят продукт горения на основе порошковой смеси 78 масс. % ФСА и 22 масс. % микрокремнезема. Введение предварительно азотированного продукта 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 4.4).

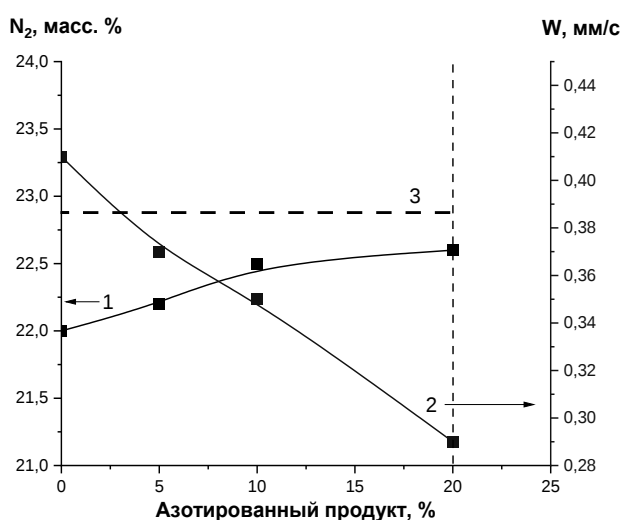


Рисунок 4.4. Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости горения (2) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (78 масс. %) и микрокремнезем (22 масс. %) (3 – теоретически рассчитанное максимальное количество поглощенного азота).

Увеличение количества поглощенного азота объясняется тем, что при добавлении предварительно азотированного продукта происходит внесение дополнительного азота в исходную порошковую смесь и замедление продвижения фронта волны горения. При замедлении продвижения фронта волны горения увеличивается пребывание исходной порошковой смеси в зоне химической реакции и таким образом реакционноспособная составляющая шихты поглощает большее количество азота. Теоретически рассчитано, что максимальное содержание азота в порошковой смеси на основе 78 масс. % ФСА и 22 масс. %

микрокремнезема составляет 22,86 масс. % что больше полученного экспериментального значения на 0,26 масс. %. При добавлении предварительно азотированного продукта более 20 масс. % к порошковой смеси на основе ФСА с 22 масс. % микрокремнезема реализовать реакцию горения не удалось. Это связано с тем, что предварительно азотированная добавка является относительно инертным тугоплавким материалом в процессах азотирования, которая приводит к замедлению продвижения фронта волны горения. Внесение предварительно азотированной добавки до 20 масс. % позволило незначительно снизить максимальную температуру горения исходной порошковой смеси от 1945 до 1890 °С.

На рисунке 4.5 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 22,86 %.

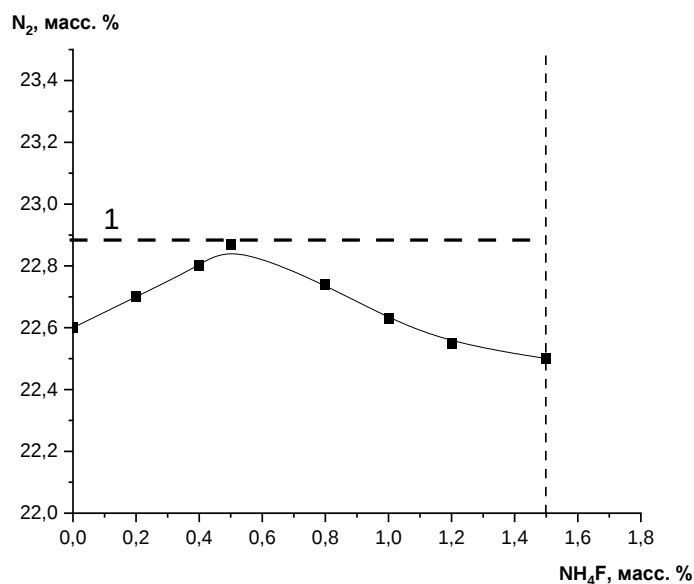


Рисунок 4.5. Зависимость количества поглощенного азота от добавки NH_4F в композиции ферросиликоалюминий (62,4 масс. %), микрокремнезем (17,6 масс. %) и предварительно азотированного продукта (20 масс. %) (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

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 деформации образца из-за чрезмерного газовыделения.

Максимальное количество поглощенного азота в исходной порошковой смеси равняется 22,86 % и соответствует составу 62,01 масс. % ФСА, 17,49 масс. % микрокремнезема, 20 масс. % предварительно азотированного продукта и 0,5 масс. % NH_4F .

На рисунке 4.6 представлено фото азотированного продукта на основе порошковой смеси ФСА и микрокремнезема с добавками предварительно азотированного продукта и фтористого аммония. Образец имеет светло серый цвет. Тёмные участки по краям образца образованы в результате того, что горение по краям образца проходит при более низких температурах в результате высоких теплопотерь.



Рисунок 4.6. Фото азотированного образца композиции: ферросиликоалюминий (62,01 масс. %), микрокремнезем (17,49 масс. %), предварительно азотированный продукт (20 масс. %) и NH_4F (0,5 масс. %).

4.3 Процессы азотирования смесей ферросиликоалюминия с маршалитом (SiO_2) в режиме горения

Введение маршалита к порошку ФСА до 10 масс. % не приводит к значительному изменению содержания азота в продуктах синтеза и позволяет снизить скорость распространения фронта волны горения (Рисунок 4.7).

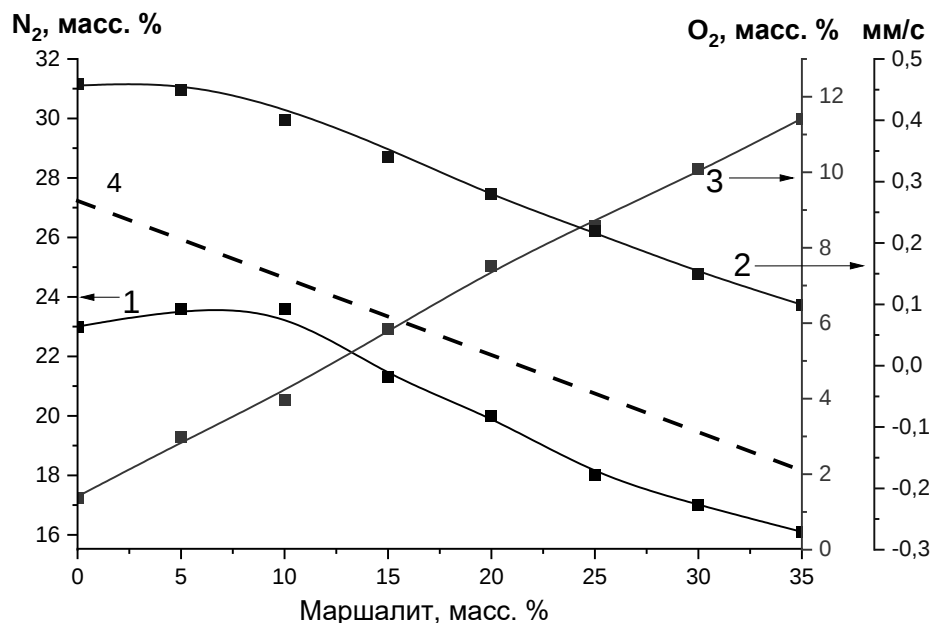


Рисунок 4.7. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2) и содержания кислорода (3) от количества маршалита в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

Данная зависимость объясняется тем, что при введении относительно небольшого количества инертного вещества (до 10 масс. % маршалита) горение исходной шихты протекает при меньшей скорости с сохранением максимальной температуры горения примерно на том же уровне что и для ФСА без добавок (Рисунок 4.8). Таким образом, исходная порошковая смесь пребывает большее время в зоне химической реакции в высокотемпературных условиях. При добавлении маршалита более 10 масс. % происходит 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. Это связано с тем, что маршалит является кислородсодержащим и относительно инертным веществом в процессах азотирования. При добавлении маршалита более 35 масс. % реализовать реакцию горения не удастся. Введение маршалита до 35 масс. % приводит к уменьшению максимальной температуры горения исходной порошковой смеси от 2080 до 1870 °С (Рисунок 4.8) [124].

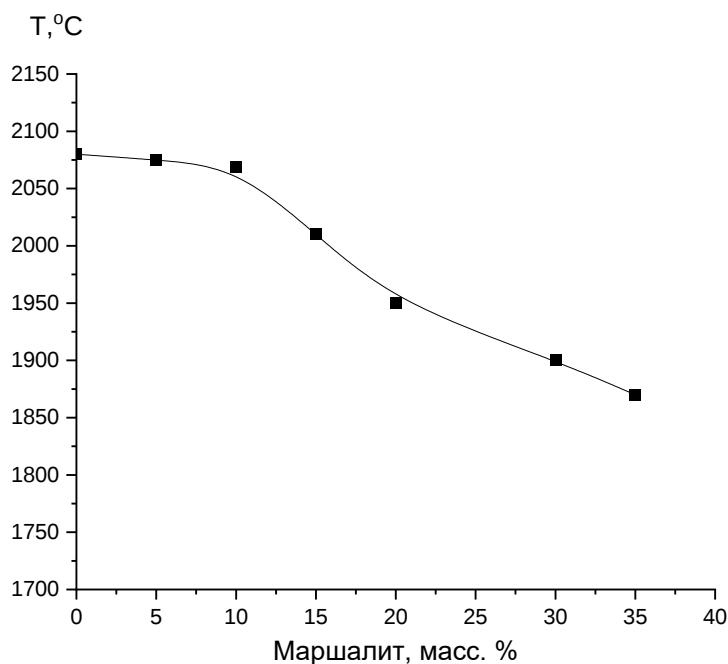


Рисунок 4.8. Зависимость максимальной температуры горения ферросиликоалюминия от количества маршалита в композиции.

Внесение маршалита к исходному ФСА не позволило перевести режим распространения фронта волны горения в стационарный, при котором полученные образцы имеют макронеоднородный состав. При использовании шихты на основе ФСА с добавками маршалита количество азота поглощенного в процессе горения ниже теоретически рассчитанного максимального значения (Рисунок 4.8 (4)). Азотированием порошковой смеси на основе 90 масс. % ФСА и 10 масс. % маршалита получен сиалонсодержащий материал с максимальным содержанием кислорода, синтез которого возможен при условии устойчивого протекания реакции азотирования в режиме самораспространения.

Фото азотированного образца на основе ФСА с 10 масс. % маршалита представлено на рисунке 4.9. Образец имеет большое количество трещин и макронеоднородный состав.



Рисунок 4.9. Фото азотированного образца композиции на основе ферросиликоалюминия (90 масс. %) и маршалита (10 масс. %).

4.4 Влияние добавки предварительно азотированного продукта и NH_4F на горение смеси порошков ферросиликоалюминия с маршалитом

В качестве предварительно азотированной добавки был использован продукт горения на основе ФСА с 10 масс. % маршалита. Введение предварительно азотированного продукта 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 4.10).

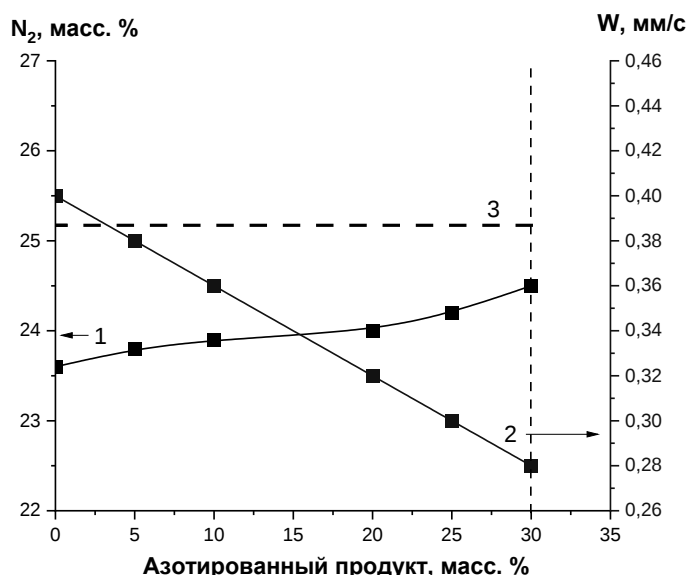


Рисунок 4.10. Зависимость скорости горения (2) и количества поглощенного азота (N_2) (1) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (90 масс. %) и маршалита (10 масс. %) (3 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

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. %. Увеличение количества поглощенного азота связано с тем, что использование предварительно азотированной добавки приводит к внесению дополнительного азота в исходную шихту и увеличению времени пребывания азотируемого материала в зоне химической реакции ввиду замедления продвижения фронта волны горения. Несмотря на относительную инертность азотированного продукта в процессах СВС азотирования максимальная температура горения значительно не изменилась (снижение до 1925 °C).

Введение фтористого аммония до 1 масс. % позволяет увеличить количество поглощенного азота до 25,1 % (Рисунок 4.11). Дальнейшее увеличение добавки фтористого аммония (более 1 масс. %) приводит к уменьшению количества азота в продуктах горения. Это связано с тем, что добавка фтористого

аммония в количестве более 1 масс. % приводит к значительной деформации образцов из-за интенсивного газовыделения в процессе горения.

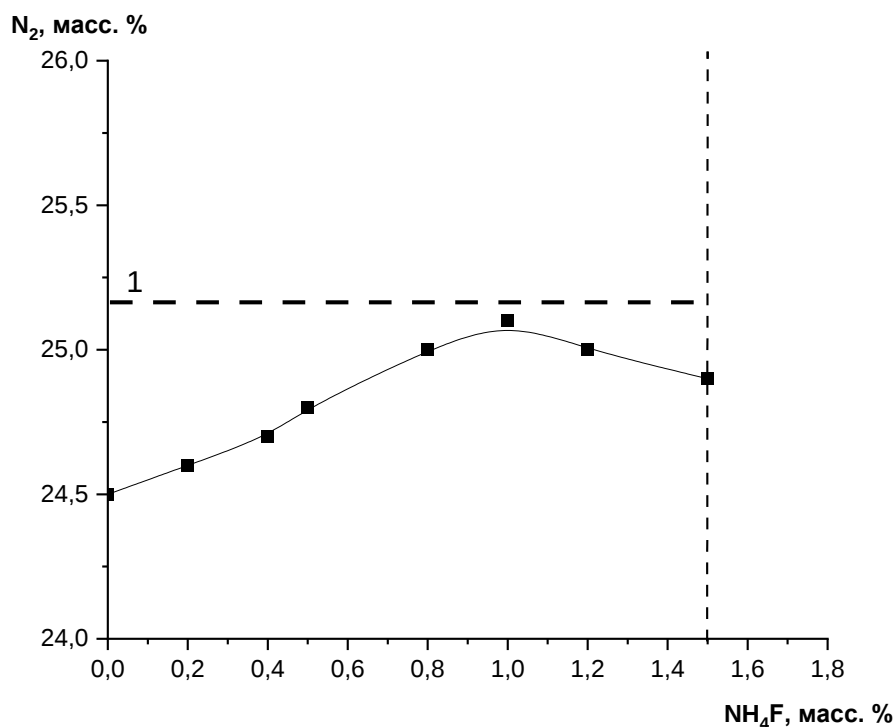


Рисунок 4.11. Зависимость количества поглощенного азота от добавки NH_4F к смеси на основе ФСА (63 масс. %), маршалита (7 масс. %) и предварительно азотированного продукта (30 масс. %) (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

Экспериментально полученное максимальное количество поглощенного азота исходной порошковой смеси равняется 25,1 масс. % и получено при использовании состава 67,15 масс. % ФСА, 11,85 масс. % маршалита, 30 масс. % азотированного продукта и 1 масс. % NH_4F (Рисунок 4.11). Вышеуказанное значение максимально приближено к теоретически рассчитанному (25,16 %) значению максимального поглощения азота [125-127].

Полученные образцы на основе ФСА, маршалита, азотированного продукта и фторида аммония являются макрооднородными без видимых деформаций, трещин, капель расплава со светло-серым цветом (Рисунок 4.12).



Рисунок 4.12. Фото азотированного образца смеси ферросиликоалюминия (62,1 масс. %), маршалита (6,9 масс. %), азотированного продукта (30 масс. %) и фторида аммония (1 масс. %).

4.5 Влияние добавки каолина на азотирование ферросиликоалюминия

Добавление каолина к исходному порошку ФСА до 15 масс. % не оказывает значительного влияния на содержание азота в продуктах горения ($\approx 23\%$) и приводит к снижению скорости распространения фронта волны горения до 0,35 мм/с (Рисунок 4.13). Незначительное изменение количества поглощенного азота в процессе горения шихтой на основе ФСА с добавкой до 15 масс. % каолина связано с тем, что данная добавка является относительно инертным материалов в процессах азотирования и при малом содержании в исходной шихте приводит к уменьшению скорости распространения фронта волны горения при сравнительно малом снижении (на 70 °C) максимальной температуры горения. Таким образом, исходная порошковая смесь находится большее время в зоне химической реакции в условии высокой температуры горения.

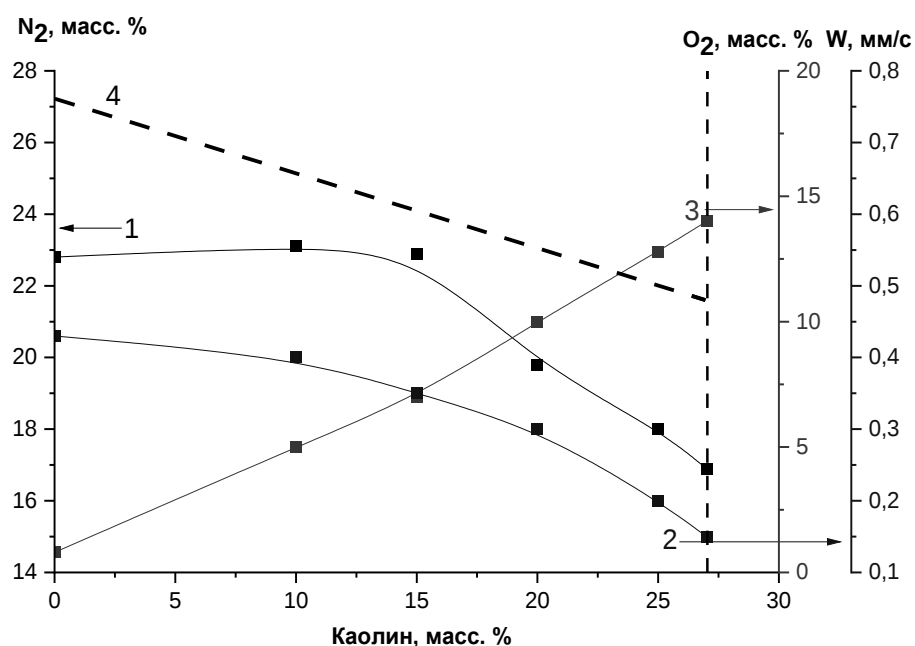


Рисунок 4.13. Зависимость количества поглощенного азота (1), скорости горения (2) и содержания кислорода (3) от количества каолина в композициях с ферросиликоалюминием (4 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

При добавлении каолина от 15 до 27 масс. % увеличивается содержание кислорода до 14 масс. %, уменьшается количество поглощенного азота до 16,9 масс. % и скорость распространения фронта волны горения от 0,43 до 0,15 мм/с. При добавлении каолина более 27 масс. % реализовать реакцию горения не удалось. Данная зависимость связана с тем, что каолин является относительно инертным веществом в процессах азотирования и не вносит положительного теплового эффекта в СВС горение [128, 129]. На рисунке 4.14 изображена зависимость максимальной температуры горения от разбавления исходной смеси каолином. При увеличении содержания каолина в исходной смеси порошков происходит уменьшение максимальной температуры горения с 2080 до 1820 °С.

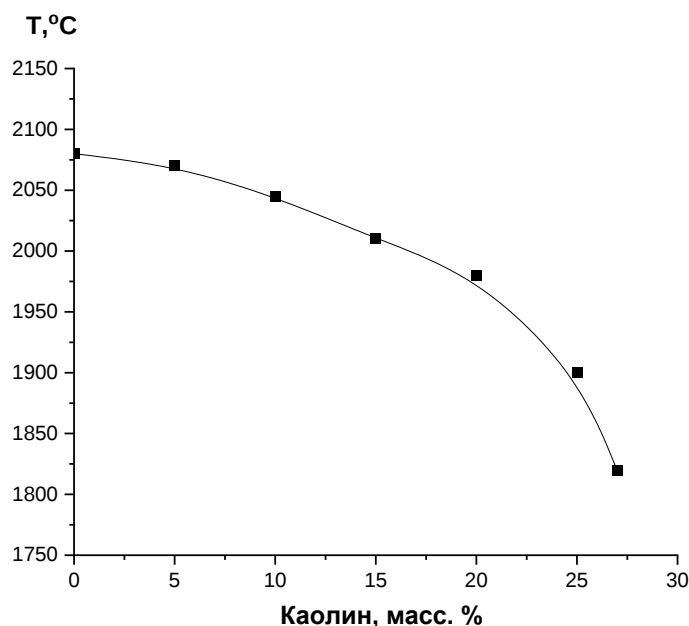


Рисунок 4.14. Зависимость максимальной температуры горения ферросиликоалюминия от количества каолина в композиции.

Продукты горения на основе ФСА с добавками каолина характеризуются малым содержанием поглощенного азота относительно теоретически рассчитанного значения (Рисунок 4.13 (4)). Это объясняется высокими скоростями распространения фронта волны горения, из-за которых время пребывания исходных реакционноспособных элементов мало для их полного насыщения азотом. Устойчивое горение в режиме самораспространения с максимальным содержанием кислорода, необходимого для формирования сиалоновой фазы, наблюдается в продуктах горения на основе 85 масс. % ФСА и 15 масс. % каолина.

На рисунке 4.15 изображено фото азотированного образца на основе ФСА с добавкой 15 масс. % каолина. Данный образец имеет темно серый цвет без значительного цветового градиента по объёму образца. Темные края на поверхности образца образованы в месте прилегания исходного материала к газопроницаемой сетке, где крайне высоки теплопотери в процессе горения.



Рисунок 4.15. Фото азотированного образца смеси ферросиликоалюминия (85 масс. %) с каолином (15 масс. %).

4.6 Влияние добавки предварительно азотированного продукта и NH_4F на горение смеси порошков ферросиликоалюминия с каолином

В качестве предварительно азотированного продукта использована азотированная в режиме СВС смесь на основе ФСА с 15 масс. % каолина. Как показано на рисунке 4.16 введение предварительно азотированного продукта приводит к увеличению содержания азота в продуктах синтеза до 23,8 % и замедлению распространения фронта волны горения до 0,07 мм/с. Данная зависимость объясняется тем, что предварительно азотированная добавка является инертным тугоплавким и азотсодержащим соединением. При замедлении продвижения фронта волны горения исходный реакционноспособный материал находится большее время в зоне химической реакции с газообразным азотом и таким образом азотируется в большей степени. При использовании предварительно азотированного материала не удалось достичь теоретически рассчитанного максимального количества азота в продукте горения (24,1 %). Введение предварительно азотированного продукта более 20 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. Присутствие предварительно

азотированного продукта в исходной порошковой смеси в значительной степени не повлияло на максимальную температуру горения порошковой смеси (происходит снижение до 1925 °C).

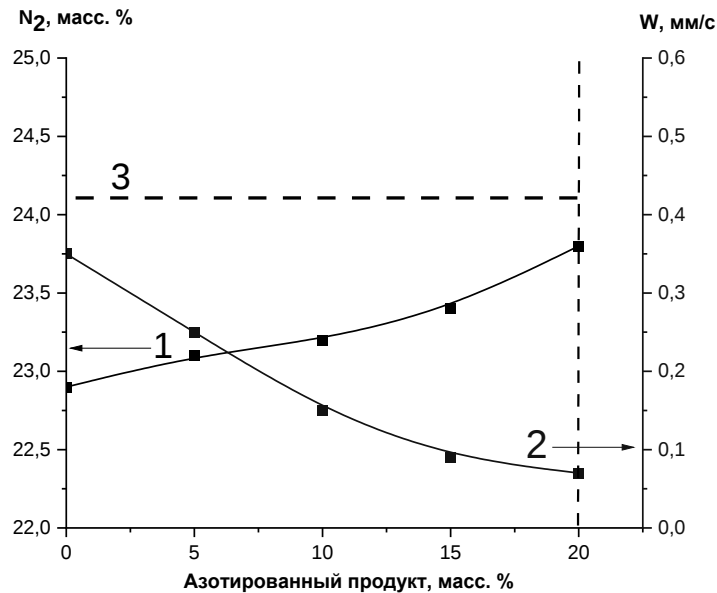


Рисунок 4.16. Зависимость скорости горения (2) и количества поглощенного азота (1) от содержания азотированного продукта в смеси: ферросиликоалюминий (85 масс. %) и каолина (15 масс. %) (3 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

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 масс. %. При добавлении фтористого аммония более 1 масс. % наблюдается уменьшение количества поглощенного азота (Рисунок 4.17). Данная зависимость объясняется тем, что фтористый аммоний является азотсодержащим материалом, который под действием высоких температур разлагается с выделением газообразных соединений. При выделении газов прodelываются дополнительные каналы фильтрации азота к зоне химической реакций. При чрезмерном внесении фтористого аммония (более 1 масс. %) газовыделение обильно и разрушает образец [130]. Максимальное количество поглощенного азота получено при использовании исходной порошковой смеси равняется 24 масс. % и соответствует

составу 61.62 масс. % ФСА, 17.38 масс. % маршалита, 30 масс. % азотированный продукт и 1 масс. % NH_4F . Полученное значение меньше теоретически рассчитанного на 0,1 %.

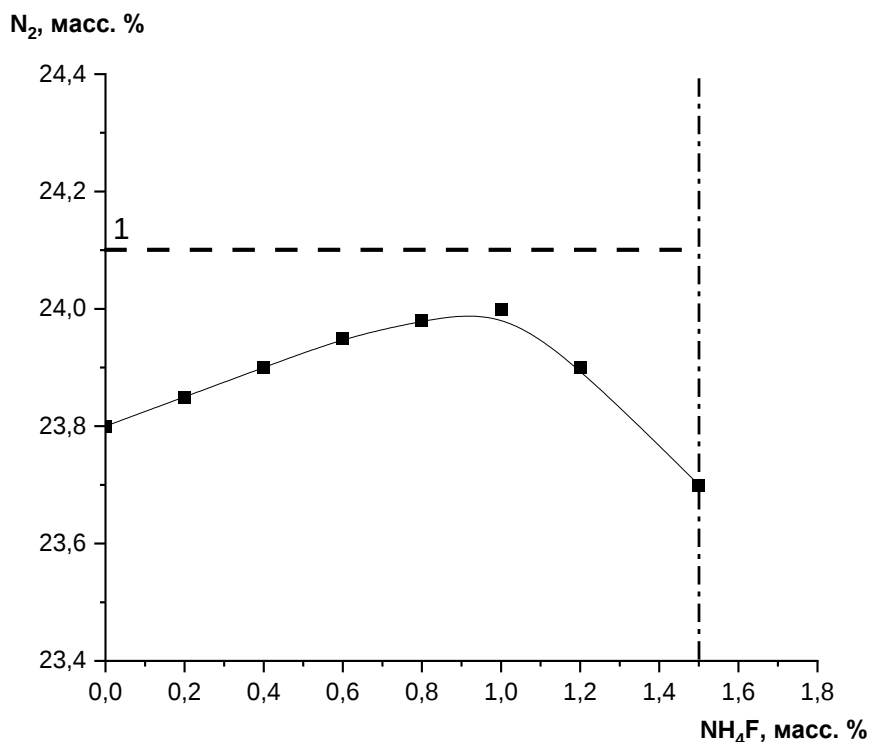


Рисунок 4.17. Зависимость количества поглощенного азота (N_2) смесью на основе ферросиликоалюминия (68 масс. %), каолина (12 масс. %) и предварительно азотированного продукта (20 масс. %) от количества добавки NH_4F (1 - теоретически максимальное количество поглощенного азота).

На рисунке 4.18 изображено фото азотированного образца на основе ФСА и каолина с добавками фторида аммония и азотированного продукта. Данный азотированный образец имеет однородную макроструктуру без наличия капель расплава и трещин. Темный слой на поверхности образца образован в результате высоких тепловых потерь по краям.



Рисунок 4.18. Фото азотированного образца на основе ферросиликоалюминия (67,15 масс. %) и каолина (11,85 масс. %) с добавками азотированного продукта (20 масс. %) и фторида аммония (1 масс. %).

4.7 Фазовый состав продуктов азотирования смесей на основе ферросиликоалюминия в режиме горения

Продуктом азотирования ФСА является многофазный материал, содержащий такие фазы как: β - Si_3N_4 (следы- β -SiAlON), α -Fe и Fe_xSi_y (содержание фаз указано в таблице 4.1_. Наличие фазы силицида железа свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования. На рентгенограмме рефлексы нитрида алюминия как отдельной фазы не обнаружены. Это связано с тем, что весь алюминий, содержащийся в исходной порошковой смеси, полностью входит в состав сиалоновой фазы (рисунок 4.19).

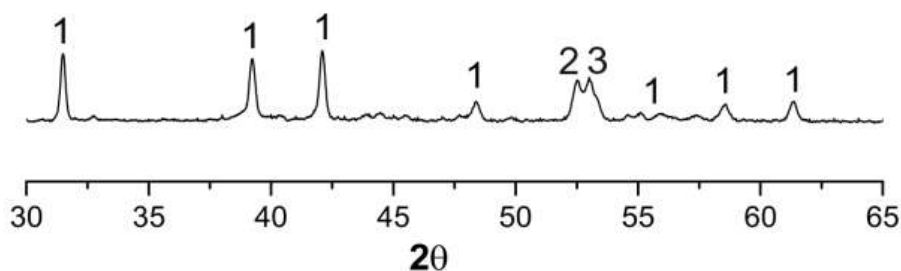


Рисунок 4.19. Рентгеновская дифрактограмма продукта азотирования ФСА (1 – β - Si_3N_4 (следы- β -SiAlON), 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.1: Содержание фаз в масс. % в азотированном ферросиликоалюминии (рисунок 19).

Фаза	Содержание фазы, масс. %
β - Si_3N_4	46.26
β -SiAlON	3.85
α -Fe	22.96
Fe_xSi_y	26.93

Из анализа рентгеновских дифрактограмм (рисунок 4.20) следует, что добавление микрокремнезема к исходному порошку на основе ФСА от 10 до 30 масс. % приводит к смещению рефлексов, соответствующих фазе β -нитрида кремния, в сторону углов, которые соответствуют фазе β -сиалона. При добавлении от 30 до 42 масс. % микрокремнезема в фазовом составе азотированных образцов наблюдается 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 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Внесение микрокремнезема более 42 масс. % к порошку ФСА приводит к невозможности реализации реакции горения в самораспространяющемся режиме. В продукте горения на основе ФСА с 22 масс. % микрокремнезема наблюдается минимальное содержание фазы силицида железа. В таблице 4.2 указано распределение фаз в азотированной смеси на основе ФСА с добавками микрокремнезема.

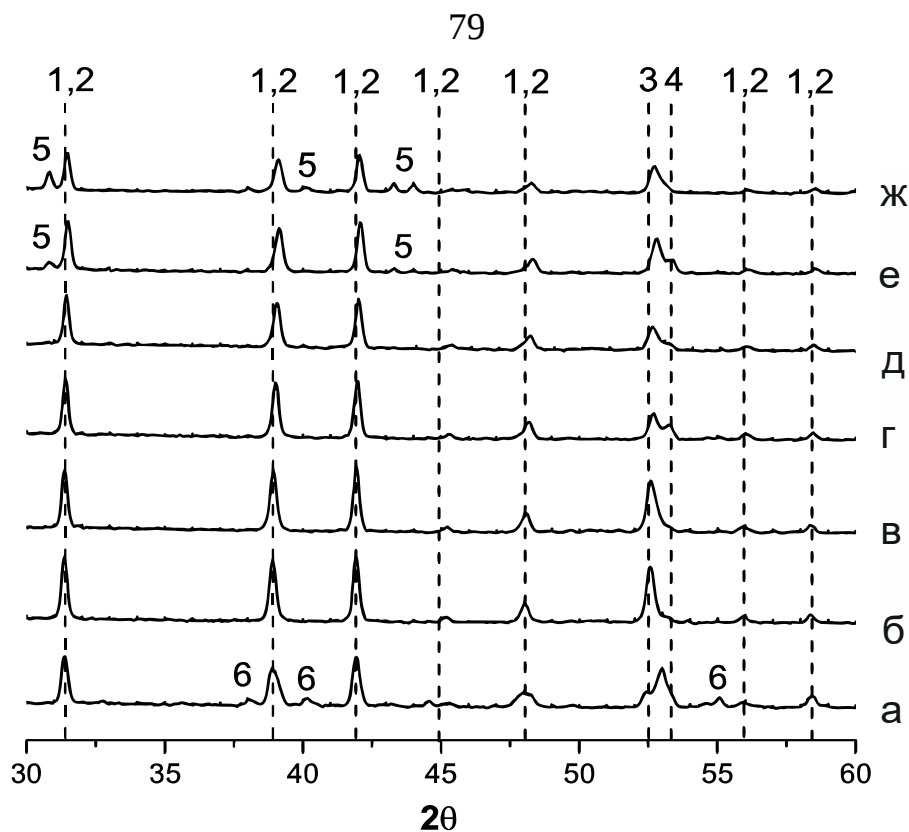


Рисунок 4.20. Рентгеновские дифрактограммы азотированных образцов на основе ферросиликоалюминия с добавками микрокремнезема: 1 – β - Si_3N_4 , 2 – β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, 3 – α -Fe, 4 – Fe_xSi_y , 5 – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 6 – Fe_5Si_3 . Содержание микрокремнезема (масс. %): а – 10, б – 20, в – 22, г – 30, д – 35, е – 40, ж – 42.

Таблица 4.2: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитов на основе ферросиликоалюминия и микрокремнезема (рисунок 4.20).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
А	β - Si_3N_4	26.98
	β -SiAlON	18.20
	α -Fe	8.60
	Fe_xSi_y	40.1
	Fe_5Si_3	6.12
В	β - Si_3N_4	1.5
	β -SiAlON	60.54
	α -Fe	32.07
	Fe_xSi_y	5.89

Ж	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	16,31
	$\beta\text{-SiAlON}$	28,34
	$\alpha\text{-Fe}$	27,52
	Fe_xSi_y	7,52
	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	20,31

По данным РФА (рисунок 4.21) введение предварительно азотированного продукта синтеза (полученного азотированием ФСА с 22 масс. % микрокремнезема) в смесь порошков на основе ФСА и 22 масс. % микрокремнезема до 20 масс. % позволило уменьшить интенсивность рефлекса силицида железа и увеличить выход целевой сиалоновой фазы (таблица 4.3). Введение предварительно азотированного материала более 20 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения.

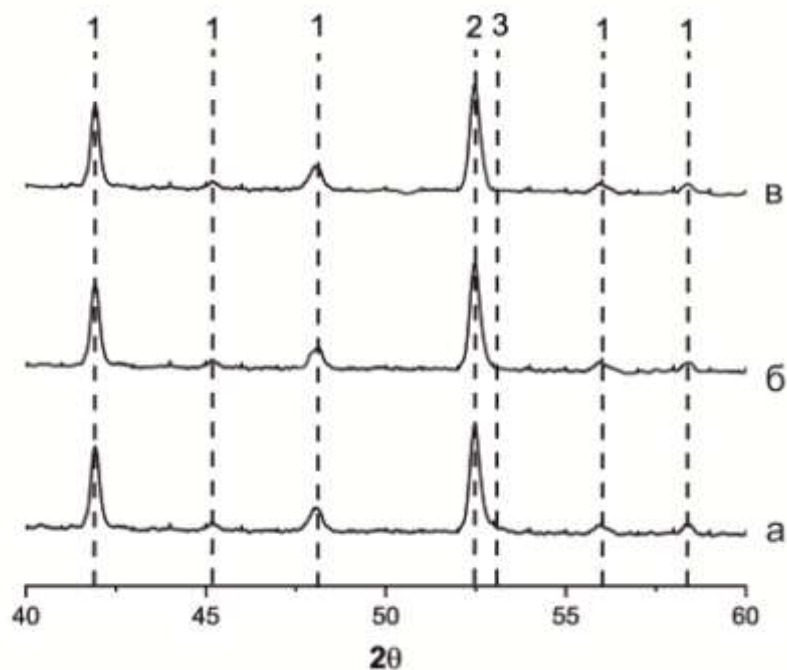


Рисунок 4.21. Рентгеновские дифрактограммы продуктов азотирования смеси ферросиликоалюминия (78 масс. %) и микрокремнезема (22 масс. %) с добавками предварительно азотированного продукта (а- 0 %, б – 10 %, в – 20 масс. %); 1 – $\beta\text{-SiAlON}$, 2 – $\alpha\text{-Fe}$, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.3: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитах на основе ферросиликоалюминия и микрокремнезема с добавкой предварительно азотированного материала (рисунок 4.21).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
В	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	2.35
	$\beta\text{-SiAlON}$	61.21
	$\alpha\text{-Fe}$	35.25
	Fe_xSi_y	1.19

Введение фтористого аммония к порошковой смеси на основе ФСА, микрокремнезема и предварительно азотированного материала до 0,5 масс. % позволило получить двухфазный материал, состоящий из фаз $\beta\text{-SiAlON}$ и $\alpha\text{-Fe}$, содержание фазы силицида железа в диапазоне погрешности (таблица 4.4). Введение фторида аммония более 0,5 масс. % приводит к деформации азотированных образцов ввиду чрезмерного газовыделения и увеличению интенсивности фазы силицида железа (рисунок 4.22).

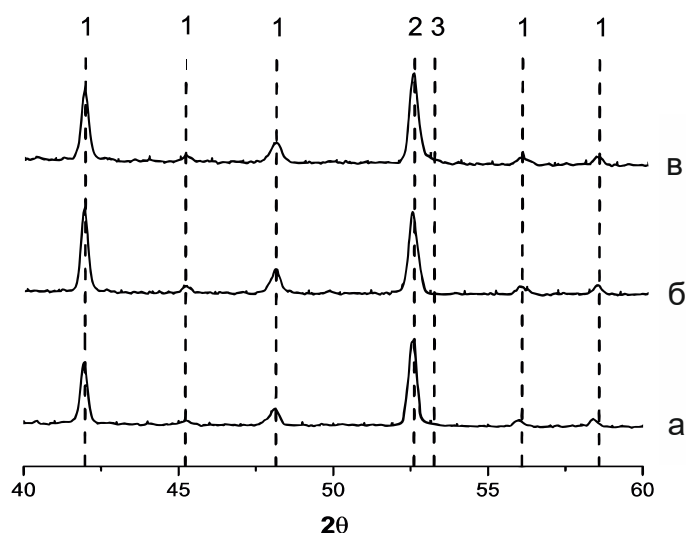


Рисунок 4.22. Рентгеновские дифрактограммы азотированных смесей порошков ферросиликоалюминия (62,4 масс. %), микрокремнезема (17,6 масс. %) и предварительно азотированного продукта (20 масс. %) с добавками NH_4F (**а**– 0,5, **б** – 1, **в** – 1.5 масс. % NH_4F ; 1 – $\beta\text{-SiAlON}$, 2 – $\alpha\text{-Fe}$, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.4: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитах на основе ферросиликоалюминия и микрокремнезема с добавкой NH_4F (рисунок 4.22).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
А	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	2,47
	$\beta\text{-SiAlON}$	61,31
	$\alpha\text{-Fe}$	35.21
	Fe_xSi_y	1.01

При содержании маршалита в смесях с дисперсным ФСА от 10 до 20 масс. % наблюдается смещение 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 Fe_xSi_y . При добавлении маршалита более 20 масс. % рефлексы сиалоновой фазы постепенно смещаются в сторону больших углов, соответствующих фазе нитрида кремния. При добавлении маршалита более 25 масс. % в продуктах азотирования обнаружена фаза диоксида кремния, которая содержится в исходном материале (рисунок 4.23). Внесение маршалита более 35 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. Содержание фаз в азотированных материалах в масс. % указано в таблице 4.5.

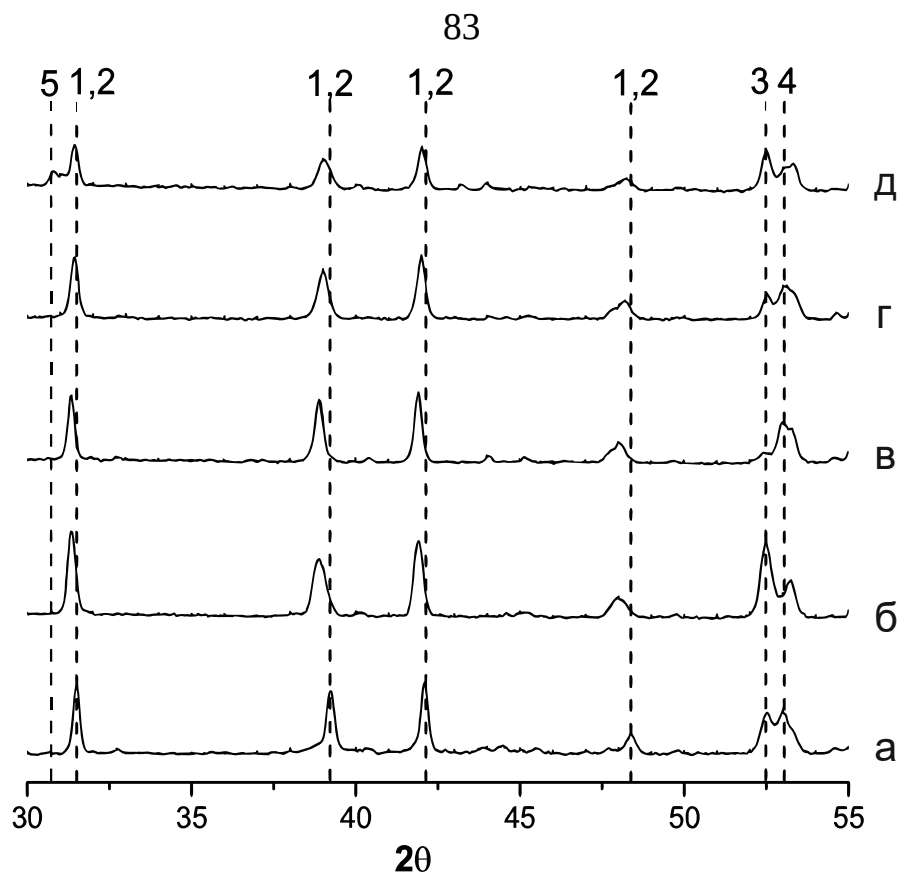


Рисунок 4.23. Рентгеновские диффрактограммы азотированных образцов на основе ферросиликоалюминия с добавками маршалита (а – 0, б – 10, в – 20, г – 25, д – 35 масс. % маршалита; 1 – β -Si₃N₄, 2 – β -Si₃Al₃O₃N₅, 3 – α -Fe, 4 – Fe_xSi_y, 5 – SiO₂).

Таблица 4.5: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитов на основе ферросиликоалюминия и маршалита (рисунок 4.23).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
Б	β -Si ₃ N ₄	21.99
	β -SiAlON	36.45
	α -Fe	22.35
	Fe _x Si _y	19.21
Д	β -Si ₃ N ₄	24.12
	β -SiAlON	29.30
	α -Fe	20.14
	Fe _x Si _y	17.23
	SiO ₂	9.21

Введение продукта азотирования в смесь на основе 90 масс. % ФСА и 10 масс. % маршалита до 30 масс. % позволило постепенно увеличить выход сиалоновой фазы и уменьшить интенсивность рефлексов силицида железа (таблица 4.6). При добавлении предварительно азотированного продукта в количестве 30 масс. % полученный материал содержит в своем составе фазы β -SiAlON, α -Fe и Fe_xSi_y . Введение более 30 масс. % предварительно азотированного продукта приводит к невозможности реализации реакции горения исходной порошковой смеси (рисунок 4.24).

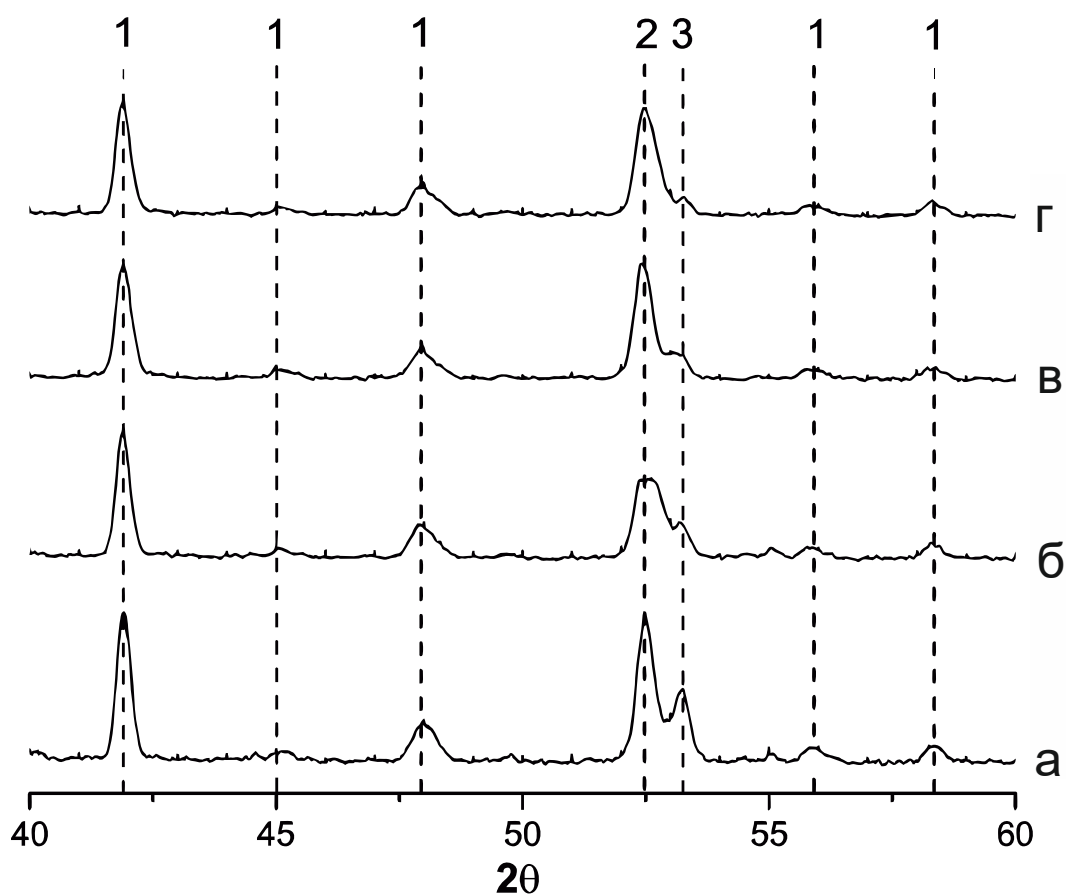


Рисунок 4.24. Рентгеновские дифрактограммы продуктов азотирования смеси ферросиликоалюминия (90 масс. %) и маршалита (10 масс. %) с добавками предварительно азотированного продукта (а- 10, б – 20, в – 25, г – 30 масс. % предварительно азотированного продукта; 1 – β -SiAlON, 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.6: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитах на основе ферросиликоалюминия и маршалита с добавкой предварительно азотированного материала (рисунок 4.24).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
Г	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	23.05
	$\beta\text{-SiAlON}$	38.17
	$\alpha\text{-Fe}$	31.24
	Fe_xSi_y	7.54

На рисунке 4.26 приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов азотирования на основе ФСА, каолина и предварительно азотированного материала с добавками фторида аммония. При введении фторида аммония в количестве до 1 масс. %. фиксируется уменьшение интенсивности рефлекса силицида железа и увеличение интенсивности рентгеновских максимумов сиалоновой фазы (таблица 4.7). Добавка фтористого аммония более 1 масс. % не оказывает значительного влияния на фазовый состав азотированных продуктов.

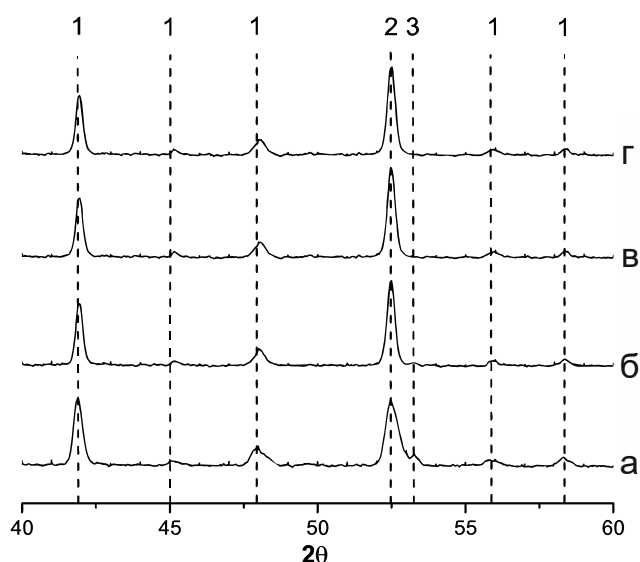


Рисунок 4.25. Рентгеновские дифрактограммы азотированной смеси порошков ферросиликоалюминия (63 масс. %), маршалита (7 масс. %), азотированного продукта (30 масс. %) с добавками NH_4F (а – 0, б – 0.5, в – 1, г – 1.5 масс. % NH_4F ; 1 – $\beta\text{-SiAlON}$, 2 – $\alpha\text{-Fe}$, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.7: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитах на основе ферросиликоалюминия и микрокремнезема с добавкой NH_4F (рисунок 4.25).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
В	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	23.69
	$\beta\text{-SiAlON}$	39.45
	$\alpha\text{-Fe}$	35.29
	Fe_xSi_y	1.57

По данным РФА (рисунок 4.26) продуктом горения смеси порошков ФСА с каолином является полифазный материал, состоящий из фаз: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiAlON}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_xSi_y . 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. % преобладает фаза нитрида кремния и в продуктах азотирования наблюдается наличие фазы кремния. Наличие фаз Si и Fe_xSi_y свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования. Как показано на рисунке 50 наименьшая интенсивность рефлексов исходных фаз и продуктов промежуточного синтеза соответствует составу 85 масс. % ФСА и 15 масс. % каолина. При добавлении каолина к исходному ФСА более 27 масс. % реализовать реакцию горения в режиме самораспространения не удалось. Содержание фаз в азотированных композитах на основе ФСА с добавками каолина указано в таблице 4.8.

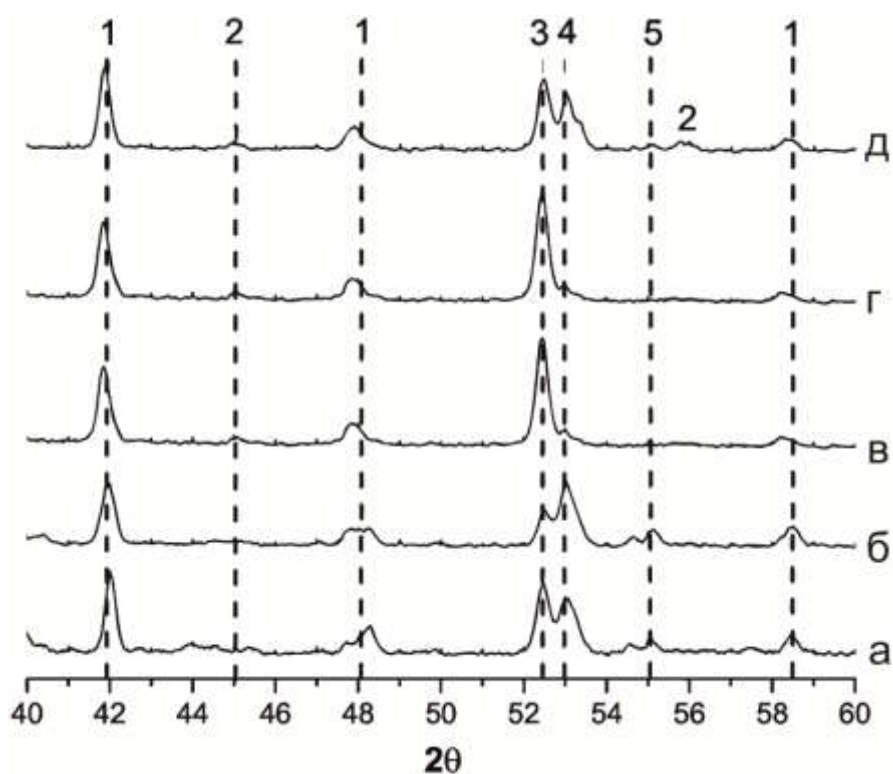


Рисунок 4.26. Рентгеновские дифрактограммы азотированных образцов на основе ферросиликоалюминия с добавками каолина (а – 5, б – 10, в – 15, г – 20, д – 27 масс. % каолина; 1 – β - Si_3N_4 , 2 – β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, 3 – α -Fe, 4 – Fe_xSi_y , 5 – Si).

Таблица 4.8: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитов на основе ферросиликоалюминия и каолина (рисунок 4.26).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
Б	β - Si_3N_4	38.17
	β -SiAlON	18.31
	α -Fe	12.31
	Fe_xSi_y	31.21
В	β - Si_3N_4	25.31
	β -SiAlON	32.25
	α -Fe	35.12
	Fe_xSi_y	7.32
	β - Si_3N_4	15.48
	β -SiAlON	31.53

Д	α -Fe	21.53
	Fe_xSi_y	27.25
	Si	4.21

Увеличение добавки предварительно азотированного материала в порошковой смеси на основе 85 масс. % ФСА и 15 масс. % каолина приводит к постепенному уменьшению интенсивности фазы силицида железа (рисунок 4.27). Введение предварительно азотированного материала более 20 масс. % приводит к невозможности реализации реакции горения. Полученные материалы содержат в своём составе 3 фазы: β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, α -Fe и Fe_xSi_y (таблица 4.9). При максимально возможной добавки азотированного продукта наличие фазы силицида железа минимально.

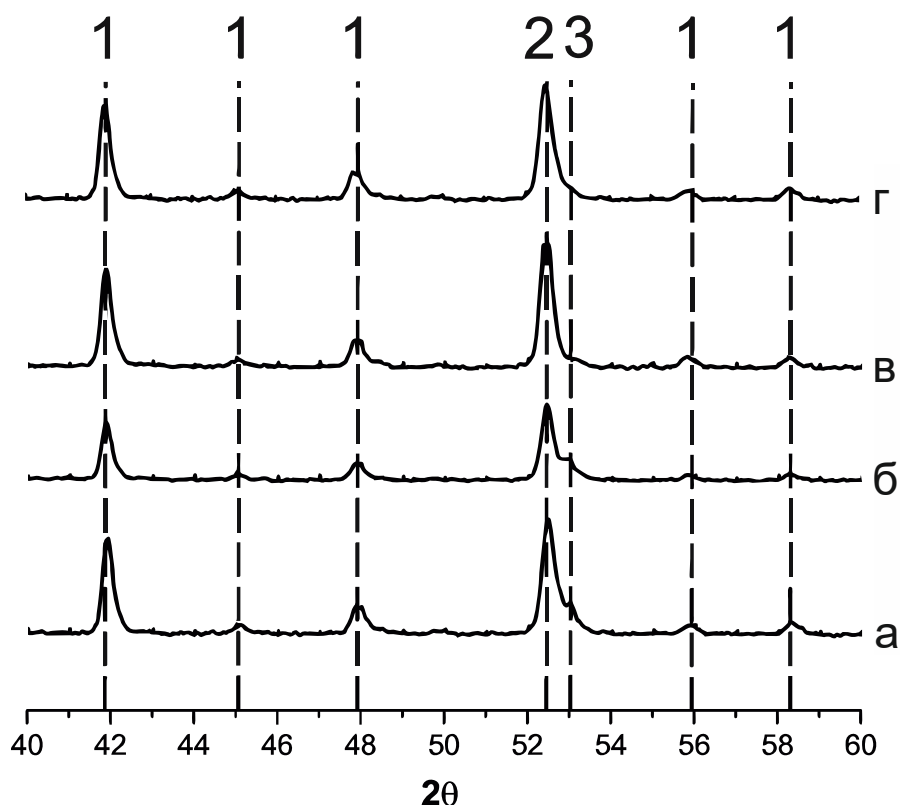


Рисунок 4.27. Рентгеновские дифрактограммы продуктов азотирования смеси ферросиликоалюминия (85 масс. %) и каолина (15 масс. %) с добавками азотированного продукта (а – 5, б – 10, в – 15, г – 20 мас.% азотированного продукта; 1 – β -SiAlON, 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.9: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитах на основе ферросиликоалюминия и каолина с добавкой предварительно азотированного материала (рисунок 4.27).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
Г	β -Si ₃ N ₄	24.00
	β -SiAlON	39.23
	α -Fe	34.46
	Fe _x Si _y	2.31

По результатам рентгенофазового анализа внесение фторида аммония в исходную порошковую смесь на основе ФСА, каолина и предварительно азотированного материала до 1 масс. % приводит к получению двухфазного материала на основе β -Si₃Al₃O₃N₅ и α -Fe. Содержание фазы силицида железа в пределах погрешности (таблица 4.10). Внесение фторида аммония более 1 масс. % не оказывает значительного влияния на фазовый состав продуктов СВС азотирования (рисунок 4.28).

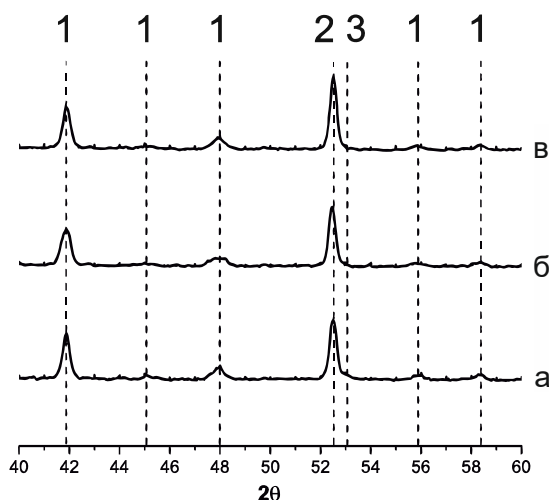


Рисунок 4.28. Рентгеновские дифрактограммы продуктов азотирования смеси порошков ферросиликоалюминия (68 масс. %), каолина (12 масс. %) и азотированного продукта (20 масс. %) с добавками NH₄F (а – 0.5, б – 1, в – 1.5 масс. % NH₄F; 1 – β -SiAlON, 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y).

Таблица 4.10: Содержание фаз в масс. % в азотированных композитов на основе ферросиликоалюминия и каолина с добавкой NH_4F (рисунок 4.28).

Композит	Фаза	Содержание фазы, масс. %
Б	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	23.29
	$\beta\text{-SiAlON}$	39.58
	$\alpha\text{-Fe}$	35.31
	Fe_xSi_y	1.12

4.8. Структура продуктов азотирования смесей на основе ферросиликоалюминия в режиме горения

Для исследования микроструктур и определения формы и размеров частиц продуктов азотирования на основе ФСА с добавками мелкодисперсных кремнезема и алюмосиликата (микрокремнезем, маршалит и каолин) была использована растровая электронная микроскопия.

На рисунке 4.29 изображены микрофотографии продукта азотирования ФСА. Как было отмечено ранее максимальная температура горения порошка ФСА равняется $2080\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре свыше $1500\text{ }^\circ\text{C}$ происходит 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 соответствие с механизмом «пар-жидкость-кристалл» рост кристаллов («вискеров») осуществляется при наличии сферических частиц на вершине (глобул) кристаллов (рисунок 4.29 в). Размеры глобул могут достигать размера в диаметре свыше 30 мкм (рисунок 4.29 б). Основу глобулярных частиц составляет расплав железа (таблица 4.11). Нитрид кремния/сиалон представлен бесформенными частицами, одинарными и двойниковыми/сросшимися кристаллами (рисунок 4.29 г). Образование двойных кристаллов происходит путем срастания кристаллов, образование которых происходит в процессе высокотемпературного горения.

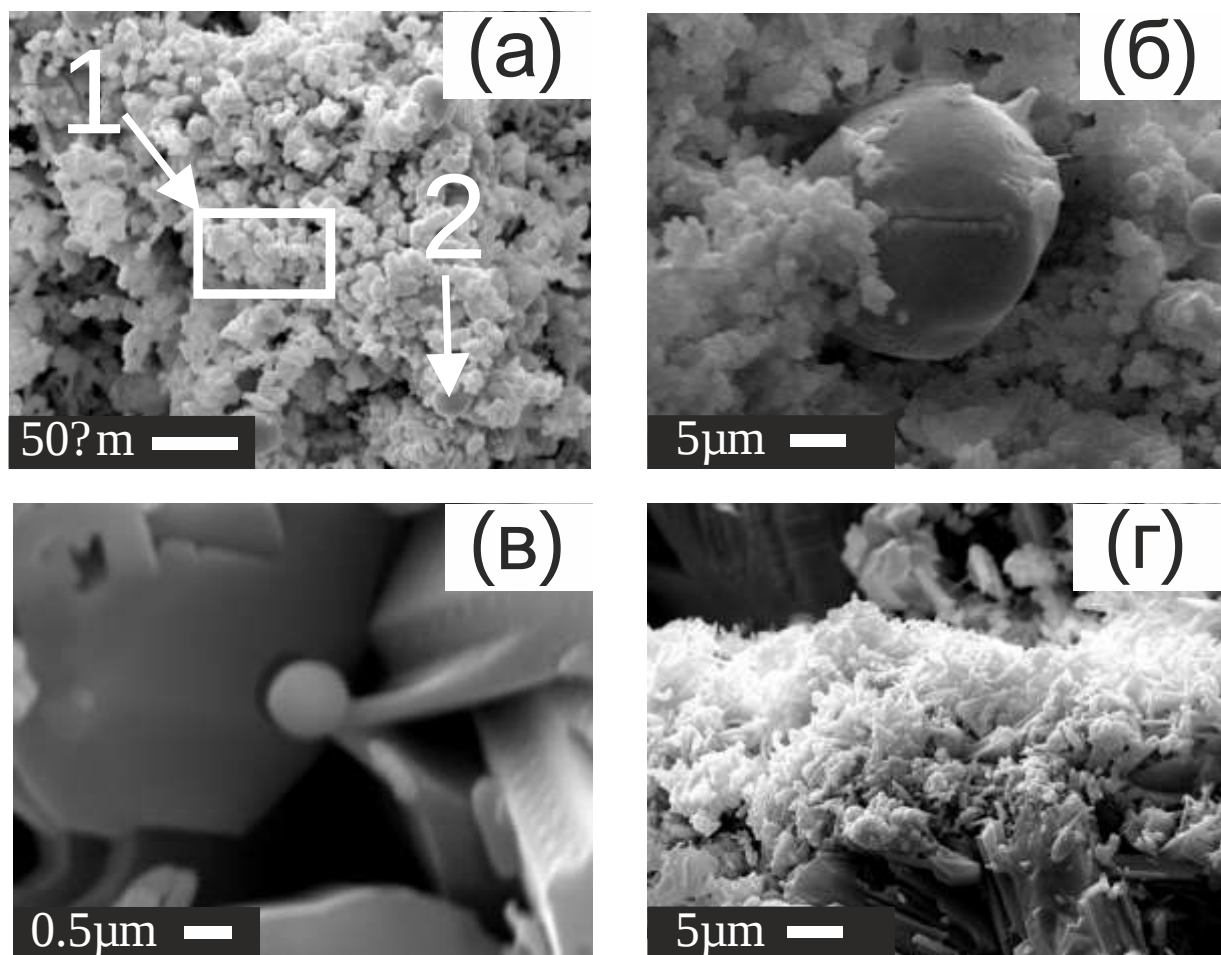


Рисунок 4.29. Микрофотографии продуктов азотирования ферросиликоалюминия (а – продукт азотирования ФСА, б – глобула на основе железа, в – нитридные кристаллы с глобулярной частицей на вершине, г – бесформенные частицы и кристаллы на основе нитридной фазы).

Таблица 4.11: Локальный элементный микроанализ продуктов азотирования ферросиликоалюминия (рисунок 4.29 а).

Микрофото	Точка на микро фото	Масс. %				
		Fe	Si	Al	O	N
Рисунок 53(а)	1	73.08	13.14	11.43	-	2.35
	2	8.85	47.53	9.11	0.2	34.13

На рисунке 4.30 изображены микрофотографии и результаты локального элементного микроанализа продуктов азотирования на основе ФСА с 22 масс. % добавкой микрокремнезема (рисунок 4.30 а, б), предварительно азотированного

материала (рисунок 4.30 в, г) и фторида аммония (рисунок 4.30 д, е). На микрофотографиях изображены бесформенные частицы, ограниченные кристаллы, нитевидные «вискерсы» и шаровидные глобулы. 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 железосиликонового 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». По результатам локального микроанализа (таблица 4.12) 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.

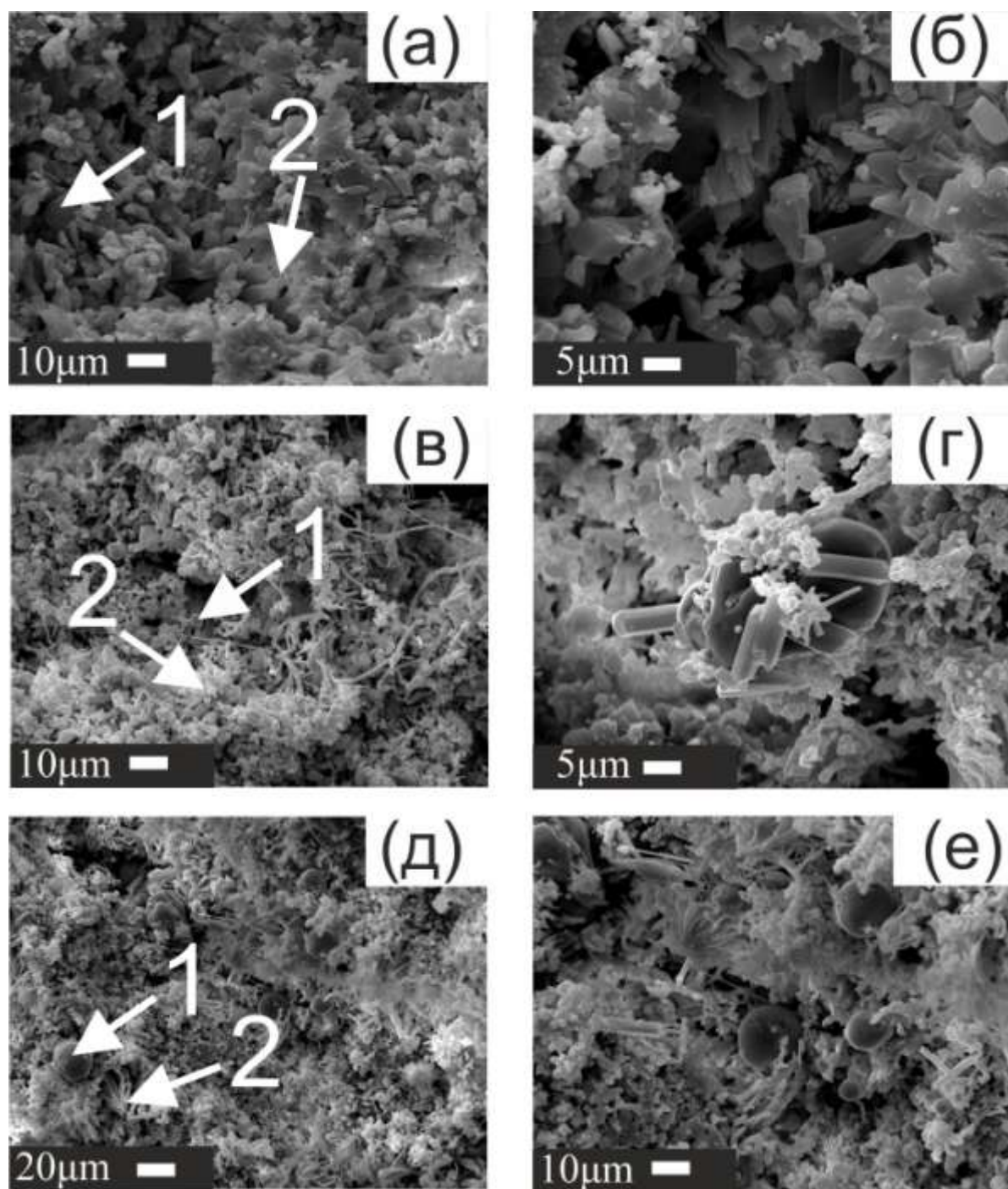


Рисунок 4.30. Микрофотографии продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с добавками микрокремнезема, азотированного продукта и фтористого аммония: а, б – ферросиликоалюминий (78 масс. %) и микрокремнезема (22 масс. %); в, г – ферросиликоалюминий (54,6 масс. %), микрокремнезема (15,4 масс. %) и азотированного продукта (30 масс. %); д, е – ферросиликоалюминий (54,21 масс. %), микрокремнезема (15,29 масс. %), азотированного продукта (30 масс. %) и NH_4F (0,5 масс. %).

Таблица 4.12: локальный элементный микроанализ продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с микрокремнеземом, азотированного продукта и фтористого аммония (рисунок 4.30).

Микро фото	Точка на микро фото	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
с	1	85.87	5.82	5.33	-	2.97
	2	6.98	42.35	9.75	10.51	30.31
е	1	92.31	4.41	0.97	-	2.31
	2	3.18	40.14	9.48	8.95	38.25

Микроструктура продукта азотирования порошка на основе ФСА с 10 масс. % маршалита изображена на рисунке 4.31 а, б. Микроструктура продуктов азотирования данного состава представлена бесформенными частицами, глобулами, одинарными и двойниковыми кристаллами. По результатам локального микроанализа основу глобулярных частиц составляет расплав железа, а основу бесформенных частиц и кристаллов составляет SiAlON.

На рисунке 4.31 изображена микроструктура продукта азотирования на основе ФСА и маршалита с добавками предварительно азотированного продукта (в, г) и дополнительно фторида аммония (д, е). По результатам локального микроанализа (таблица 4.13) при введении двух азотсодержащих добавок наблюдается более высокое содержание железа в глобулярных частицах. В микроструктуре продуктов азотирования на рисунке 4.31 е наблюдаются ограненные сросшиеся кристаллы.

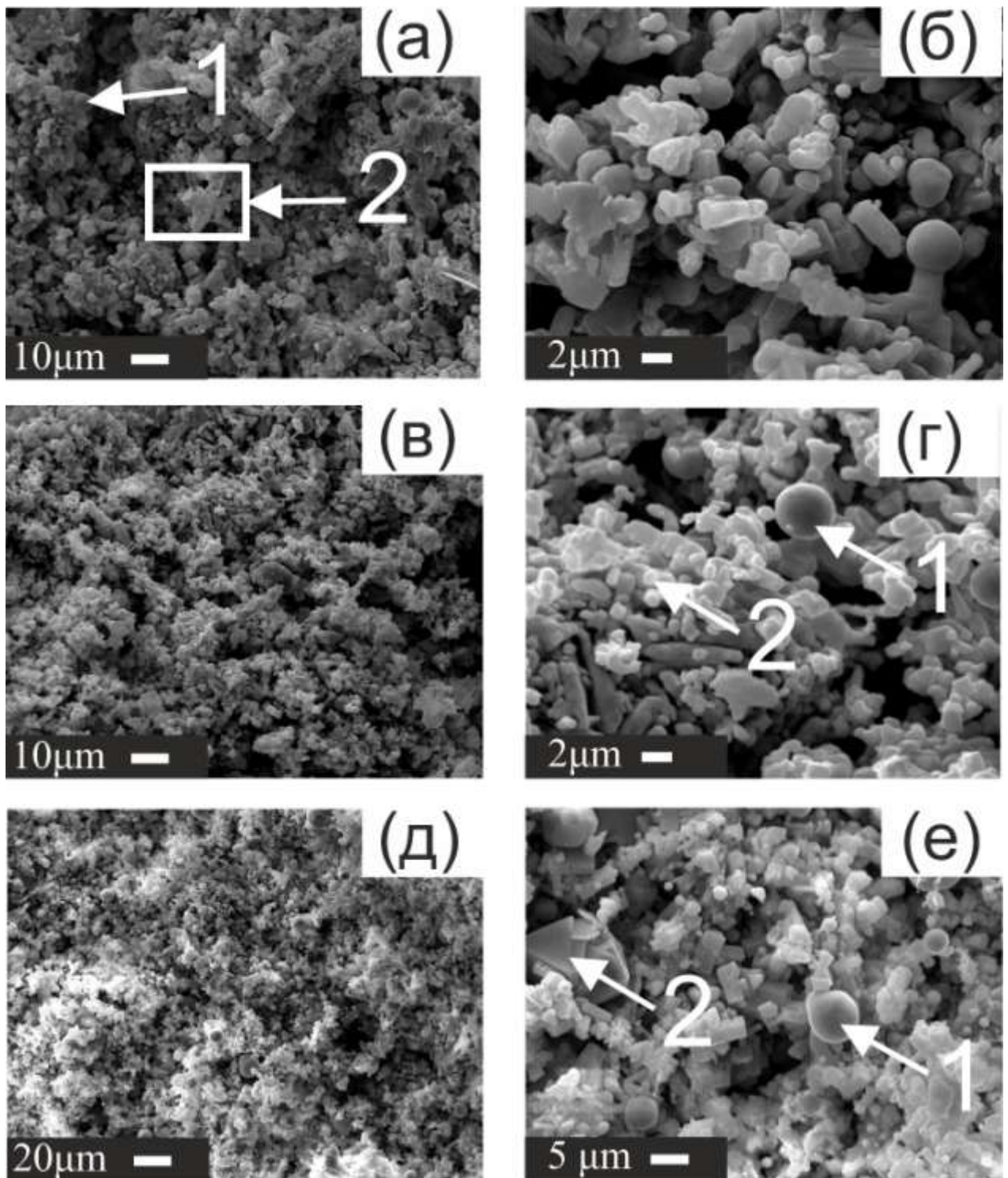


Рисунок 4.31. Микрофотографии продуктов азотирования ферросиликоалюминия с добавками маршалита, азотированного продукта и фтористого аммония: а, б – ферросиликоалюминий (90 масс. %), маршалит (10 масс. %); в, г – ферросиликоалюминий (63 масс. %), маршалит (7 масс. %) и азотированный продукт (30 масс. %); д, е – ферросиликоалюминий (67.15 масс. %), маршалит (11.85 масс. %), азотированный продукт (20 масс. %) и NH_4F (1 масс. %).

Таблица 4.13: локальный элементный микроанализ продуктов азотирования смеси ФСА с маршалитом, азотированным продуктом и фтористым аммонием (рисунок 4.31).

Микро фото	Точка на микрофото	Масс. %				
		Fe	Si	Al	O	N
a	1	87.18	4.41	1.79	-	6.62
	2	7.34	47.08	10.52	6.49	28.57
d	1	88.87	4.77	1.88	-	4.48
	2	6.82	40.86	8.98	10.03	33.31
f	1	92.62	3.95	1.12	-	2.31
	2	3.23	39.19	9.48	10.61	37.18

Микроструктура азотированного материала на основе ФСА с 15 масс. % каолина представлена бесформенными кристаллами, глобулярными частицами и нитевидными отростками («вискерсы») (Рисунок 4.32 а, б). В микроструктуре в продуктах горения с азотсодержащими добавками (рисунок 4.32 в, г, д, е) отсутствуют «вискерсы». В основном микроструктура данных материалов представлена глобулами (таблица 4.14) на основе железа, бесформенными частицами и кристаллами, основу которых составляет сиалон.

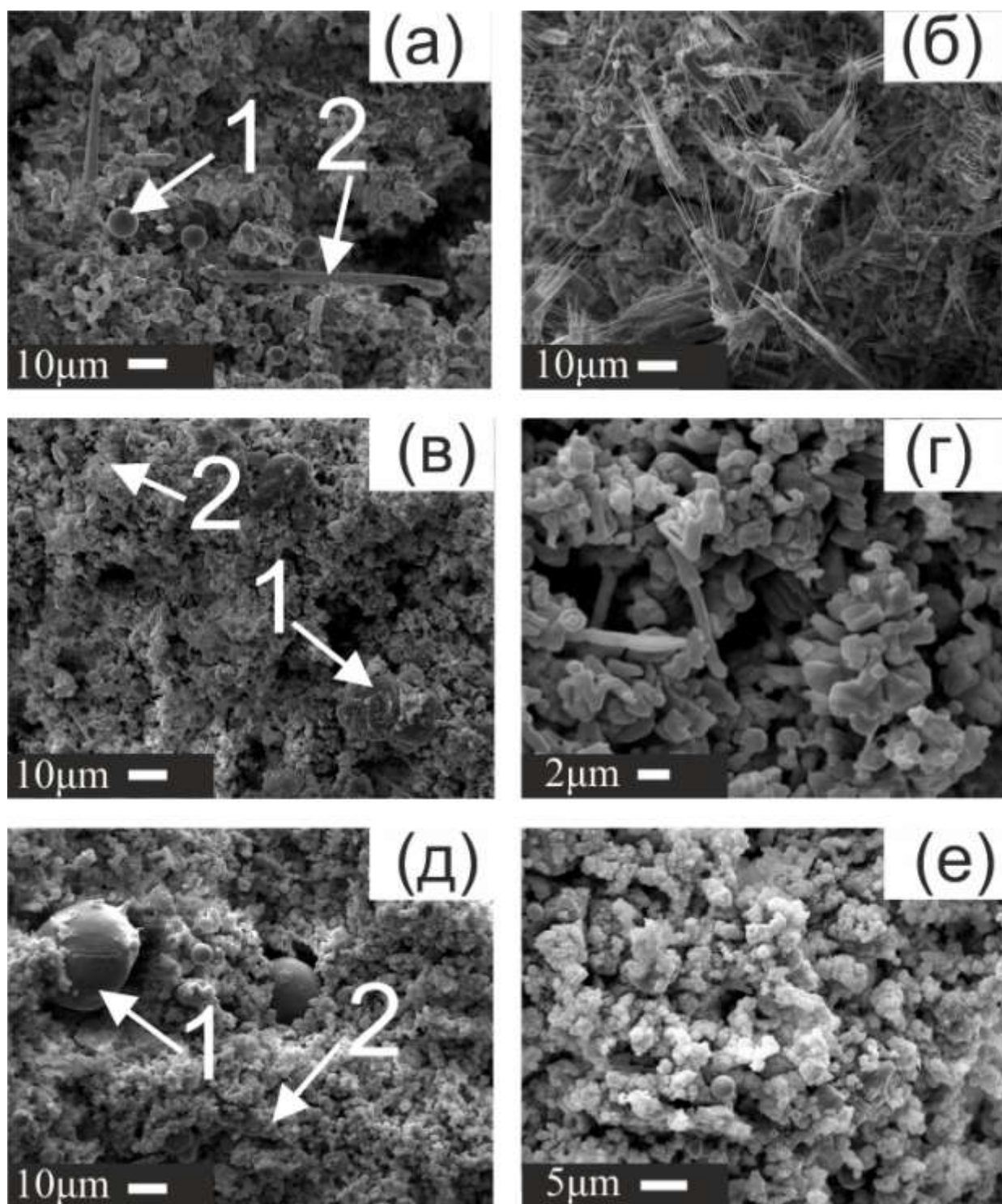


Рисунок 4.32. Микрофотографии продуктов азотирования смеси ферросиликоалюминия с добавками каолина, азотированного продукта и фтористого аммония: а, б – ферросиликоалюминий (85 масс. %) и каолин (15 масс. %); в, г – ферросиликоалюминий (68 масс. %), каолин (12 масс. %) и 20 масс. % азотированный продукт; д, е – ферросиликоалюминий (67.15 масс. %) + каолин (11.85 масс. %), азотированный продукт (20 масс. %) и NH_4F (1 масс. %).

Таблица 4.14: локальный элементный микроанализ продуктов азотирования смеси ферросиликоалюминия (ФСА) с каолином, азотированным продуктом и фтористым аммонием (рисунок 4.32)

Микрофото	Точка на микрофото	Масс. %				
		Fe	Si	Al	O	N
а	1	91.01	5.03	2.18	-	1.78
	2	6.59	40.30	12.79	10.3	30.02
с	1	75.74	8.93	8.35	-	6.98
	2	5.98	39.35	12.2	9.51	32.96
е	1	94.51	3.47	1.9	-	1.12
	2	2.12	35.84	13.17	9.45	39.42

Выводы по главе 4

1. Введение микрокремнезема до 42.5 масс. % к исходному порошку ферросиликоалюминия приводит к уменьшению количества поглощенного азота от 24 до 13.1 %, скорости распространения фронта волны горения от 0.43 мм/с до 0.1 мм/с и максимальной температуры горения от 2080 до 1700 °С.
2. Введение маршалита до 35 масс. % к исходному порошку ферросиликоалюминия приводит к уменьшению количества поглощенного азота от 24 до 16,1 %, скорости горения 0.43 мм/с до 0,1 мм/с. И максимальной температуры горения до 1700 °С.
3. При введении каолина до 27 масс. % к ферросиликоалюминию происходит уменьшение количества поглощенного азота от 24 до 16,9 %, скорости распространения фронта волны горения 0.43 мм/с до 0,15 мм/с и максимальной температуры горения до 1820 °С.
4. Дополнительное введение предварительно азотированного материала к порошковой смеси на основе ферросиликоалюминия с мелкодисперсными

кислородсодержащими добавками приводит к увеличению содержания азота в продуктах горения и замедлению продвижения фронта волны горения.

5. Добавка фторида аммония к порошковой смеси на основе ферросиликоалюминия, мелкодисперсных алюмосиликатов (микрокремнезем, маршалит и каолин) и предварительно азотированного материала приводит к увеличению значения количества азота в продуктах горения максимально приближенное к теоретически рассчитанным максимальным значениям.

6. Фазовый состав продуктов азотирования смесей ферросиликоалюминия с кислородсодержащими компонентами кремния и алюминия представлен фазами: β -SiAlON, α -Fe и Fe_xSi_y . Наличие фазы Fe_xSi_y свидетельствует о незавершенности процесса азотирования.

7. Введение азотсодержащих добавок (предварительно азотированный материал и фторид аммония) в смесь ферросиликоалюминия с кислородсодержащими компонентами кремния и алюминия приводит к уменьшению количества фазы Fe_xSi_y . При внесении фторида аммония получен 2-х фазный продукт азотирования: β -SiAlON и α -Fe.

8. Микроструктура продуктов азотирования представлена глобулярными частица, основу которых составляет расплав железа, бесформенными частица и кристаллами сиалона. При введении азотсодержащих добавок доля железа в глобулярных частицах постепенно увеличивается.

9. Определены составы исходных смесей на основе дисперсного ФСА и кислородсодержащих компонентов (микрокремнезем, маршалит и каолин) с азотсодержащими добавками (предварительно азотированный материал и NH_4F) при азотировании, которых методом СВС возможно получение двухфазных продуктов. Исходная смесь ФСА с микрокремнеземом содержит: ФСА- 54,21 масс. %, микрокремнезема 15,29 масс. %, азотированного продукта 30 масс. %, NH_4F 0,5 масс. %; Смесь ФСА с маршалитом: ФСА 67.15 масс. %, маршалита 11.85 масс. %, 30 масс. %, азотированный продукт 30 масс. %, NH_4F 1 масс. % NH_4F ; Смесь ФСА с каолином содержит: ФСА 67.15 масс. %, каолин 11.85 масс. %, 20 масс. % азотированный продукт 20 масс. %, NH_4F 1,0 масс. %.

5 ПОЛУЧЕНИЕ СИАЛОНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОРОШКОВ АЗОТИРОВАНИЕМ СМЕСЕЙ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ОКСИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

5.1 Технология получения сиалонсодержащего композита азотированием смеси ферросиликоалюминия и каолина с добавками азотированного продукта и фторида аммония

Композиты на основе сиалона получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях естественной фильтрации азота из смеси порошков ферросиликоалюминия (или пыли, которая образована при производстве ферросиликоалюминия) и мелкодисперсного каолина с применением азотсодержащих добавок – предварительно азотированный продукт и фторид аммония.

Синтез сиалонсодержащих композитов проводили в установке постоянного давления вертикального расположения. Реактор постоянного давления представляет собой герметичный сосуд объёмом 20 литров, выполненный из толстостенной стали (20 мм.) марки 12Х18Н10Т, диаметром 219 мм., высотой 1000 мм. и способный выдерживать давление до 15 МПа. В качестве источника азота использовали кассету, состоящую из баллонов с азотом. Управление процессом СВС-азотирования осуществляли при помощи пульта управления (рисунок 5.1).

Для проведения СВ-синтеза исходную шихту с поджигающим составом помещали в газопроницаемый цилиндрический контейнер, диаметр которого меньше диаметра установки. После газопроницаемый контейнер с порошковой шихтой и поджигающим составом помещали в установку постоянного давления и герметично закрывали. Для удаления воздуха установку продували азотом и затем набирали необходимое давление газообразного азота. Инициирование реакции горения осуществляли путем передачи электрического импульса от

трансформатора через тугоплавкую спираль, подведенную к поджигающей смеси. После полного протекания реакции азотирования и остывания, полученный спёк вынимали.

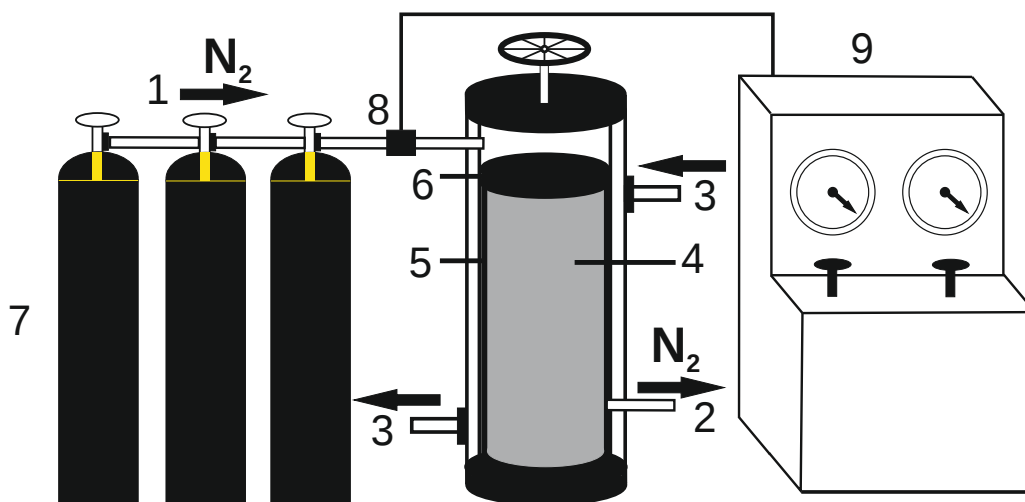


Рисунок 5.1. Общая схема СВС-реактора (1 – устройство подачи азота, 2 – клапан сброса азота, 3 – водяное охлаждение, 4 – исходная порошковая смесь, 5 – газопроницаемый контейнер, 6 – смесь розжига, 7 – баллоны с азотом, 8 – регулировочный клапан давления, 9 – пульт управления).

Технологический процесс синтеза сиалонсодержащего материала включает в себя следующие этапы:

1 этап:

Измельчение (при необходимости), просев до размера частиц не более 80 мкм. и высушивание исходных материалов при 150 °С в течение 3 часов. Затем смешение порошков ФСА с 15 масс. % каолина, СВС азотирование данной смеси в условиях естественной фильтрации при давлении азота 4 МПа и измельчение полученного азотированного продукта до размера частиц менее 80 мкм.

2 этап:

На данном этапе проводят смешение порошков ФСА, каолина, предварительно азотированного материала и фторида аммония. Затем данную смесь подвергают СВС азотированию порошковой смеси, с последующей выгрузкой и очисткой полученного спёка.

3 этап:

Данный этап включает в себя измельчение полученного азотированного спёка из 2 этапа и классификацию порошка или гранул на основе сиалона по размеру частиц.

Технологическая схема получения сиалонсодержащего материала в режиме горения представлена на рисунке 58.



Рисунок 5.2. Технологическая схема получения сиалонсодержащего материала в режиме горения.

На рисунке 5.3 представлена подробная технологическая схема СВС азотирования с визуализацией необходимой приборной базы.

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 15 масс. % каолина (Е). После порошковую смесь на основе ФСА с 15 масс. % подвергли СВС азотированию (Д).

Стадия (2) включает в себя последовательное измельчение предварительно азотированного материала (А, Б, В), просеивание данного материала до размера частиц менее 80 мкм (Г). После просеивания предварительно азотированный материал смешивают с порошками ФСА, каолина и фторида аммония (Е). Затем порошковую смесь подвергли СВС азотированию. Полученный спёк охлаждали и вынимали.

На стадии (3) азотированный спёк, состоящий из Fe и SiAlON, измельчали (А, Б, В) и классифицировали по размеру частиц (Г).

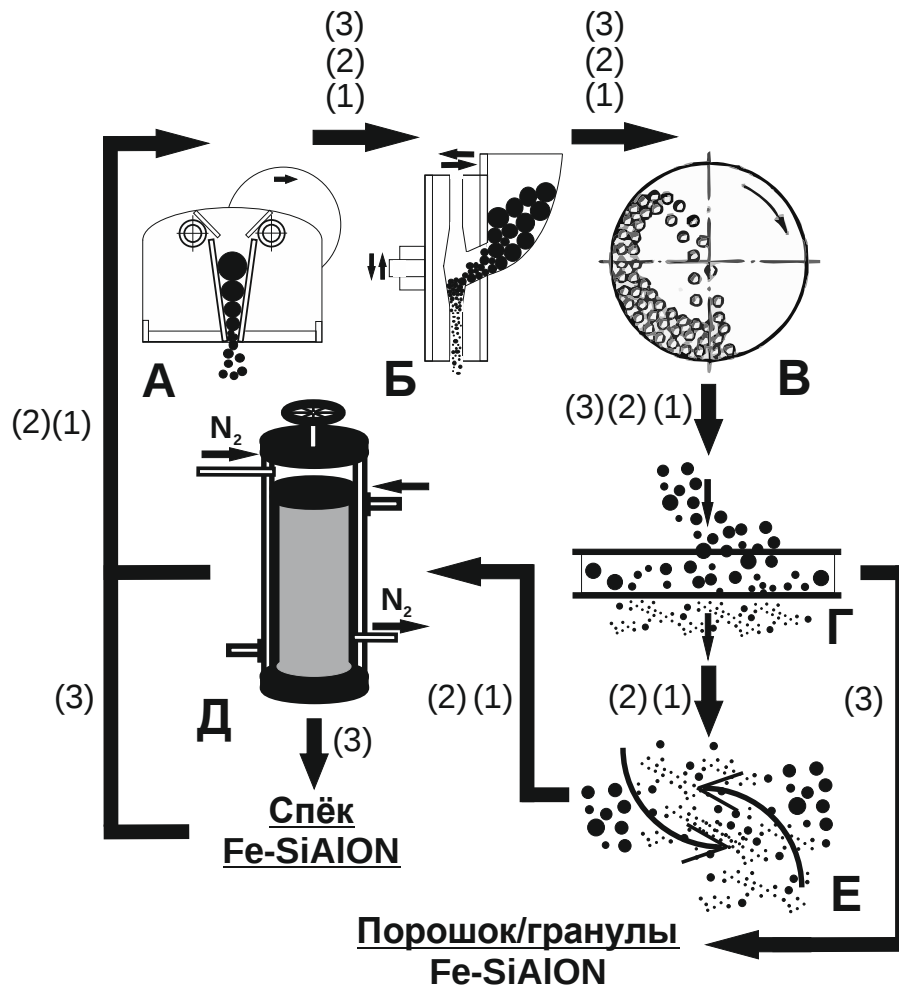


Рисунок 5.3. Технологическая схема получения сиалонсодержащего материала методом СВС. 1 – 1 стадия (предварительно азотированного материала), 2 – 2 стадия (получение сиалонового материала), 3 – 3 стадия (измельчение и классификация по размеру частиц) (А – щековая дробилка, Б – дисковый истиратель, В – шаровая мельница, Г – сито, Д – СВС реактор, Е – бочка смешения).

5.2 Технология получения чистого мелкодисперсного сиалона с применением кислотной обработки продуктов горения

С целью получения чистого порошка SiAlON продукт горения порошковой смеси на основе ФСА и каолина с добавками предварительно азотированного материала и фторида аммония, полученный технологией, описанной в пункте 5.1, подвергали кислотной обработке [128]. Перед кислотной обработкой продукты горения измельчали до размера частиц менее 40 мкм. Кислотную обработку азотированных материалов проводили в 30 % соляной кислоте при температуре кислотного раствора 80 °С.

Кислотное обогащение проводили в пластиковом реакторе объемом 10 литров при соотношении объёмных процентов отмываемого порошка к кислотному раствору 1:10 соответственно в течение 30 минут (Рисунок 5.4). После кислотной обработки порошки промывали водой и слабо щелочным раствором.

В таблице 5.1 указана чистота порошков, полученных путем кислотной обработки продуктов горения на основе ФСА с кислородсодержащими (маршалит, микрокремнезем) и азотсодержащими добавками.

Таблица 5.1: содержание целевой фазы в продуктах горения после кислотной обработки.

Состав исходной шихты, используемой в горение ФСА/оксид/азотированный продукт/ NH_4F , масс. %	Содержание целевой фазы после кислотной обработки, %
62,01/17,49(микрокремнезем)/20/0,5	99,5
62,10/6,9(маршалит)/30/1	99,4
67,15/11,85(каолин)/20/1	99,4

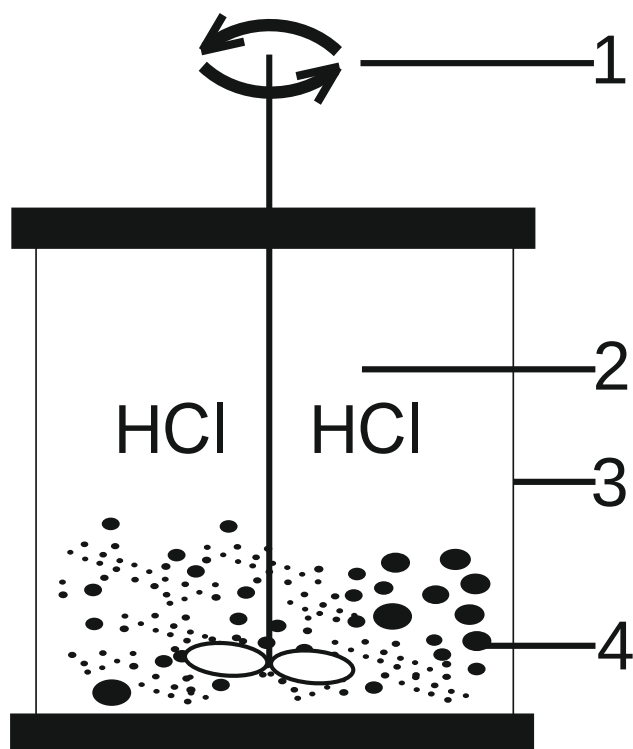


Рисунок 5.4. Схема реактора кислотного обогащения объемом 10 литров (1 – мешалка, 2- кислотный раствор, 3 - пластиковый сосуд, 4 – исходный порошок).

5.3 Технология сиалонсодержащих пористых материалов на основе сиалона методом СВС из ферросиликоалюминия

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. Регулирование пористости возможно применением водно-щелочного раствора различной концентрации [131, 132]. Схематично процесс получения пористого сиалонсодержащего материала методом СВС изображен на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5. Схема получения пористого сиалонсодержащего материала методом СВС

Таким образом, получены образцы с общей пористостью в диапазоне от 25 до 55 %.

5.4 Применение сиалонсодержащих материалов в фотокаталитической деградации растворимых органических соединений

5.4.1 Каталитическая активность композита Fe-SiAlON в деградации диклофенака

Установлена высокая активность композитов Fe-SiAlON в процессе фотокаталитической деградации диклофенака в водной среде при УФ-облучении. 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 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дают возможность проводить гетерогенный фотокатализ и гомогенный фото-Фентон процесс в водной среде одновременно. H_2O_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ использованы в качестве реагентов активаторов.

Композиты Fe-SiAlON использовали в процессах фотокаталитической деградации диклофенака. Результаты фотокаталитической деградации диклофенака в водной среде в присутствии композита Fe-SiAlON представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2: Степень деградации (D, %) диклофенака в водной среде в условии УФ-облучения и 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

5.4.2 Применение пористого композита на основе сialона в качестве носителя катализатора g- C_3N_4 в фотокаталитической деградации мурексида в условии видимого света

Композит на основе сialона, полученный в пункте 5.3 был использован в качестве носителя фотокатализатора в фотокаталитической деградации мурексида ($NH_4C_8H_4N_5O_6$) в условиях видимого излучения.

Частицы g- C_3N_4 получали пиролизом мочевины в порах керамического композита, полученного методом СВС. Для получения частиц g- C_3N_4 с одновременным нанесением их на носитель катализатора мочевины с пористой керамической пластиной выдерживали в муфельной печи при 170 °C в течение 30 минут для плавления мочевины с последующим проникновением массы расплавленной мочевины в поры. После проникновения мочевины в поры, температуру повышали до 550 °C и выдерживали в течение 3 часов. Затем полученные образцы высушивали и использовали в процессах фотокаталитической деградации мурексида.

На рисунке 5.6 представлены результаты фотокаталитической деградации мурексида в условии видимого облучения. Удалось достичь деградации мурексида до 90 % при использовании погружного фотокатализатора нанесенного на носитель катализатора (рисунок 5.6 а). Стабильность фотокатализаторов

сохраняется при множестве повторяющихся циклов использования (более 5 циклов) (рисунок 5.6 б) [133].

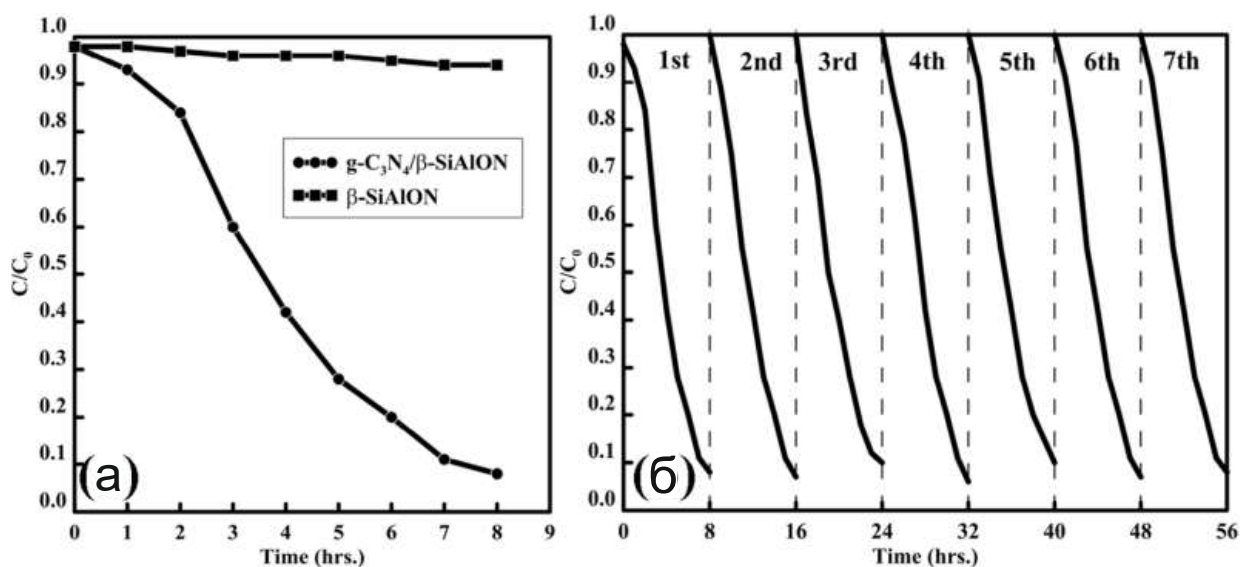


Рисунок 5.6. Фотокаталитическая деградация мурексида под действием видимого света в присутствии носителя катализатора и носителя катализатора с нанесенным фотокатализатором (а), активность фотокатилитеской системы g-C₃N₄/Fe-β-SiAlON после семи циклов фотокаталитического разложения в условиях видимого светового облучения (б).

5.5 Применение порошков на основе сиалона для абразивов

При изготовлении абразивных гранул в качестве абразивных компонентов использовали порошки на основе композита Fe-SiAlON (полученного в пункте 5.1) и β-SiAlON (полученного в пункте 5.2). 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*15 мм. Эффективность полученных абразивных гранул измеряли по режущей способности и удельному износу (рисунок 5.7).

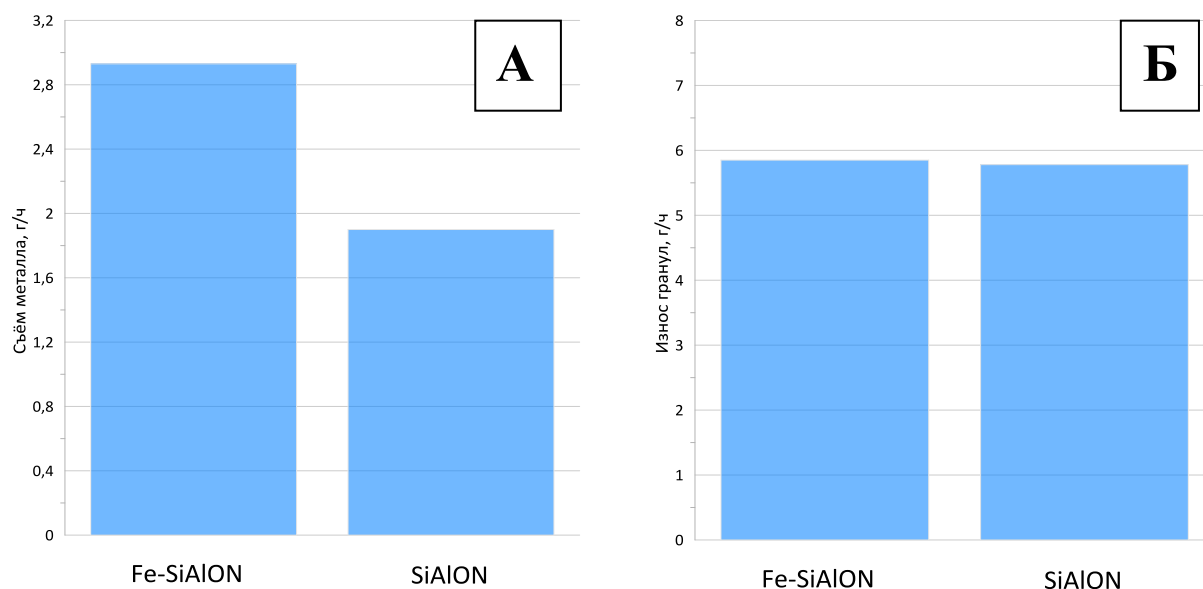


Рисунок 5.7. Режущая способность (а) и удельный износ (б) абразивных гранул на основе: 1 – Fe-SiAlON и 2 - β -SiAlON.

Выводы по главе 5

1. Разработанная технология синтеза сиалонсодержащего композита азотированием смеси ферросиликоалюминия и каолина в режиме горения (метод СВС) позволяет получать двухфазный продукт: β -SiAlON и α -Fe.
2. Предложенная технология получения мелкодисперсного сиалона из азотированного методом СВС материала на основе ферросиликоалюминия и каолина методом кислотного обогащения продуктов азотирования обеспечивает содержание основной целевой сиалоновой фазы до 99,6 %. Приведена технология получения пористого сиалонсодержащего материала на основе ферросиликоалюминия методом СВС.
3. Железосодержащие композиты на основе сиалона проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессах деградации диклофенака с разрушением растворимого органического загрязнителя до 82 %.
4. Пористые сиалонсодержащие композиты применены в качестве носителя фотокатализатора ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) в процессах фотокаталитической деградации мурексида в условиях видимого света. Деградация загрязнителя в модельном растворе достигла 90 %.
5. Получены абразивы на основе СВС материалов.

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 β -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: β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -SiAlON, α -Fe и Fe_xSi_y . Наличие силицида железа (Fe_xSi_y) 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- $P = 4$ МПа, диаметр упаковки порошка- $d = 40$ мм, $\rho = 1.7$ г/см³ (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°C . 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 β -SiAlON, α -Fe и Fe_xSi_y . Фаза Fe_xSi_y 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 осуществлялся 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 β -SiAlON и α -Fe и представляет основу технологии дисперсного β -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 выделения газообразных веществ, в том числе азотсодержащих, которые проделывают дополнительные каналы фильтрации азота к зоне химической реакции. При введении фторида увеличивается доля азотирования по механизму «твёрдое-газ».

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследованы физико-химические процессы азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения, закономерности азотирования ферросиликалюминия и смесей ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами и азотсодержащими добавками. Определен фазовый состав продуктов СВС азотирования. Определены оптимальные условия и составы для получения сиалоновых материалов. Разработаны технологии получения сиалоновых материалов методом СВС на основе ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами. Получены сиалоновые материалы с максимальным содержанием целевой фазы, чистые дисперсные сиалоновые порошки и пористые сиалонсодержащие материалы. Полученные материалы использованы в качестве фотокатализаторов, носителей катализаторов и абразивов.

Горение ферросиликоалюминия оптимально проводить при давлении азота 4 МПа, диаметре образцов 40 мм, размере частиц не более 80 мкм и насыпной плотности. Установлена последовательность химических реакций синтеза сиалона при послойном 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. Вначале (300°C) образуются неустойчивые нитриды железа с последующим их разложением при 500-680°C. При температурах 800-870°C происходит синтез нитрида алюминия. В температурном интервале 1000-1450°C происходит взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния (β -Si₃N₄). Плавление частиц железа происходит при температуре свыше 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.

Продукты азотирования на основе ферросиликоалюминия характеризуются макронеоднородностью, малым количеством поглощенного азота и многофазным

составом: β - Si_3N_4 (следы- β - SiAlON), α -Fe и Fe_xSi_y . Наличие фазы Fe_xSi_y свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования.

Внесение дисперсных оксидов в целом приводит к увеличению содержания кислорода и уменьшению количества поглощенного азота и скорости горения. Оптимально использовать смеси ферросиликаолюминия с добавкой 22 масс. % микрокремнезема, 10 масс. % маршалита и 15 масс. % каолина.

Внесение азотсодержащих добавок к ферросиликаолюминия с дисперсными оксидами приводит к увеличению количества поглощенного азота до значения близкого к теоретически рассчитанному максимальному. Присутствие азотсодержащих добавок позволяет уменьшить интенсивность фазы Fe_xSi_y и получить двухфазный материал, который содержит фазы β - SiAlON и α -Fe.

Микроструктура азотированных материалов представлена глобулярными частицами, основу которых составляет расплав железа, и нитевидных частиц, бесформенных частиц и ограненных кристаллов на основе нитридов и оксинитридов.

Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железосилициевого 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».

Дальнейшие исследования в области получения керамических материалов, основу которых составляет силон, будут направлены на получение пористых и прочных износостойких изделий для применения в экстремальных условиях.

Список сокращений и условных обозначений

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ФСА – ферросиликоалюминий

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

Список литературы

1. Oyama, Y. Solid solubility of some oxide in Si_3N_4 / Y. Oyama, O. Kamigaito // Japanese J. of Appl. Physics. – 1971. – V. 10. – № 11. – P. 1637.
2. Jack, K. H. Ceramics based on Si-Al-O-N / K. H. Jack, W.I. Wilson // Phys. Sci. – 1972. - V. 238. – P. 28-29.
3. Jack, K. H. Sialons and related nitrogen ceramics / K.H. Jack // J. of mater. sci. – 1976. – V. 11. – P. 1135.
4. Григорьев, О. Н. Горячепрессованный сиалон-перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов / О.Н. Григорьев, Т.В. Дубовкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - № 2. с. 10-14.
5. Гриценко, В. А. Электронная структура нитрида кремния / В. А. Гриценко // Успехи физических наук. – 2012. - Т. 182. - № 5. С. 531-541.
6. Боровинская, И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалоновой керамики / И. П. Боровинская, К.Л. Смирнов // Наука производству. – 1998. - № 8. – с. 39-45.
7. Seniz R. Kushan Akin A comparative study of silicon nitride and SiAlON ceramics against E. coli / Seniz R. Kushan Akin, Caterina Bartomeu Garcia, Thomas J. Webster // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – № 2. - P. 1837-1843.
8. Qin, Y. Oxidation kinetics of bauxite-based β -SiAlON with different particle sizes / Y. Qin, X. Liu, Q. Zhang, F. Zhao, X. Liu, Q. Jia // Corrosion Sci. – 2020. – V. - 166. – P. 108446.
9. Lao, X. Effects of various sintering additives on the properties of β -SiAlON-SiC ceramics obtained by liquid phase sintering / X. Lao, X. Xu, W. Jiang, L. Miao, G. Leng // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. - № 9. - P. 13078-13092.
10. Akin, S. Effect of SiC addition on the thermal diffusivity of SiAlON ceramics / S.R.K. Akin, S. Turan, P. Gencoglu, H. Mandal // Ceram. Int. – 2017. - V. 43. - № 16. - P. 13469–13474.

11. Liu, Q. Hard sialon ceramics reinforced with SiC nanoparticles / Q. Liu, L. Gao, D.S. Yan, D.P. Thompson // *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* – 1999. - Vol. 269. - № 1-2. - P. 1–7.
12. Li, Y. Enhanced mechanical properties of mechinable $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites by spark plasma sintering / Y.-L. Li, R.-X. Li, J.-X. Zhang // *Mater. Sci. and Engineering: A.* – 2008. – V. 483-484.– P. 207-210.
13. Tian, Z. Thermal shock resistance of rare-earth doped in-situ SiAlON reinforced h-BN matrix ceramics under vacuum thermal cycling / Z. Tian, Y. P. Yang, Y. Wang, H. Wu, W. Liu, Sh. Wu // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – № 16. – P. 20121-20127.
14. Li, Y. Synthesis of β -SiAlON/h-BN nanocomposite by a precursor infiltration and pyrolysis (PIP) route / Y. Li, H. Yu, Z. Shi, H. Jin, G. Qiao, Z. Jin // *Mater. Let.* – 2015. – V. 139. – P. 303-306.
15. Смирнов, К. Л. Получение гетеромодульных керамических композитов SiAlON-BN методами фильтрационного горения и искрового плазменного спекания / К. Л. Смирнов, Е. Г. Григорьев // *Новые материалы и перспективные технологии.* – 2020. – Т. 2. - с. 210-213.
16. Sarkar, S. Densification, microstructure and tribomechanical properties of SPS processed β -SiAlON bonded WC composites / S. Sarkar, R. Halder, M. Biswas, S. Bandyopadhyay // *Int. j. of refractory metals and hard mater.* – 2020. – V. 92. - P. – 105318.
17. Joshi, B. Transparent phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications / B. Joshi, J. S. Hoon, Y. K. Kshetri, G. Gyawali, S. W. Lee // *Ceram. Inter.* – 2018. – V. 44. – № 18. - P. 23116-23124.
18. Xie, R. J. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review / R.-J. Xie, N. Hirosaki // *Sci. and technology of advance mater..* – 2007. -. V. 8. – № 7-8. – P. 588-600.
19. Yiyao, G.E. Effect of comburent ratios on combustion synthesis of Eu-doped β -SiAlON green phosphors / G.E. Yiyao, Z. Tian, Y. Chen, S. Sun, J. Zhang, Z. Xie // *J. of Rare Earths.* - 2017. - V. 35. – № 5. – P. 430-435.

20. Tian, Z. Nitrogen-rich Ca-Sialon: Eu^{2+} phosphor prepared by freeze drying assisted combustion synthesis / Z. Tian, C. Zuo, Y. Ge, Z. Chen, S. Sun, J. Zhang, W. Cui, X. Yuan, G. Liu, K. Chen // J. of alloys and compd. – 2019. – V. 771. – P. 1040-1043.
21. Piao, X. Self-propagating high temperature synthesis of yellow-emitting $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes / X. Piao, K.-i. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. -91. – P. 041908.
22. Zhou, Y. Preparation of Eu Doped b-sialon phosphors by combustion synthesis / Y. Zhou, Y.-I. Yoshizawa, K. Hirao et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – P. 3082-3085.
23. Zhou, Y. Combustion synthesis of $\text{LaSi}_3\text{N}_5\text{:Eu}^{2+}$ phosphor powders / Y. Zhou, Y.-I. Yoshizawa, K. Hirao // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – P. 151-157.
24. Ge, Y. Impact of Si/Al ratio in comburents on the combustion synthesis of Eu^{2+} - doped α -SiAlON yellow phosphors / Y. Ge, S. Sun, M. Zhou et al. // Ceram. Inter. – 2016. – V. 42. – № 16. - P. 19420-19424.
25. Nag, A. P. High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review / A. Nag, R. Ramachandra Rao, P. K. Panda // Ceram. Inter. – 2021. – V. 47. - № 15. – P. 20793-20806.
26. Borshch, V. N. Sialon-supported catalysts for deep oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons / V. N. Borshch, S. Ya. Zhuk, N. A. Vakin, K. L. Smirnov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov // Catal. in industry. – 2009. – V. 1. - № 2. – P. 111-116.
27. Borshch, V. N. Sialons as a new class of supports for oxidation catalysts / V. N. Borshch, S. Ya. Zhuk, N. A. Vakin K. L. Smirnov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov // Doklady physical chemistry. – 2008. – V. 420. - № 2. – p. 121-124.
28. Волнянко, Е.Н. Влияние смазочной композиции, модифицированной нанодисперсным β -сиалоном, на структуру поверхности трения стали / Е. Н. Волнянко, С. Ф. Ермаков, В. А. Смуругов // Поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2008. - № 9. – с. 65-71.

29. Wang, F. Superhydrophobic β -Sialon-mullite ceramic membranes with high performance in water treatment / F. Wang, B. Dong, N. Ke, M. Yang, R. Qian, J. Wang, J. Yu, L. Hao, L. Yin, X. Xu, S. Agathopoulos // *Ceram. Inter.* – 2021. – V. 47. – № 6. – P. 8375-8381.
30. Celik, A. Wear behavior of solid SiAlON milling tools during high speed milling of Inconel 718 / A. Celik, M. Sert Alagac, S. Turan, A. Kara, F. Kara // *Wear.* – 2017. – V. 378-379. – P. 58-67.
31. Bitterlich, B. SiAlON based ceramic cutting tools / B. Bitterlich, S. Bitsch, K. Friederich // *J. of the European ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – № 5. - P. 989-994.
32. Celik, A. Investigation on the performance of SiAlON ceramic drills on aerospace grade / A. Celik, I. Lazoglu, A. Kara, F. Kara // *J. of mater. processing technology.* – 2015. – V. 223. – P. 39-47.
33. Зубков, Н. Н. Инструментальные материалы для изготовления лезвийных инструментов / Н. Н. Зубков // *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана.* – 2013. - № 5. – с. 75-100.
34. Bal, B. S. Orhopedic applications of silicon nitride ceramics / B. S. Bal, M. N. Rahaman // *Actabiomaterialia.* – 2012. – V. 8. - № 8. – P. 2889-2898.
35. Li, M. Effect of Y_2O_3 on the physical properties and biocompatibility of β -SiAlON ceramics / M. Li, L. Zhang, C. Zhang, E. Xu, X. Liu, F. Zhao, X. Sun, H. Chen, J. Gao // *Ceram. Inter.* – 2020. - V. 46. – № 15. - P. 23427-23432.
36. Xie, H. SiAlON- Al_2O_3 ceramics as potential biomaterials / H. Xie, L. Zhang, E. Xu, H. Yuan, F. Zhao, J. Gao // *Ceram. Inter.* – V. 45. – № 14. - P. 16809-16813.
37. Скворцова, Л. Н. Дegradaция диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа / Л. Н. Скворцова, К. А. Болгару, М. В. Шерстобаева, К. А. Дычко // *Журнал физической химии.* – 2020. – Т. 94. - № 6. – с. 926-931.
38. Скворцова, Л. Н. Фотокаталитическое генерирование водорода при деградации растворимых органических поллютантов с применением металлокерамических композитов / Л. Н. Скворцова, Л. Н. Баталова, К. А.

Болгару, И. А. Артюх, А. А. Регер // Журнал прикладной химии. - 2019. – Т 92. - № 1. – с. 126-132.

39. Скворцова, Л. Н. Железосодержащие металлокерамические композиты для фотокаталитического генерирования водорода из водных растворов органических загрязнителей / Л. Н. Скворцова, Л. Н. Чухломина, К. А. Болгару, В. Н. Баталова, О. А. Шашкина // Успехи современного естествознания. – 2017. - № 12. – с. 9-15.

40. Technical ceramics for the molten non-ferrous industry since 1986. Интернет ресурс, режим доступа www.sialon.com/sialon-ceramics.html.

41. Sialon applications, syalon solutions, history. Интернет ресурс, режим доступа www.syalons.com/resources/articles-and-guides/applications.html.

42. Zalite, I. Spark plasma sintering of SiAlON nanopowder / I. Zalite, N. Zilinska, I. Steins et al. // IOP Conference series: Materials science and engineering. – 2011. – V. 25.

43. Yi, X. Fabrication of dense β -SiAlON by a combination of combustion synthesis (CS) and spark plasma sintering (SPS) / X. Yi, Kotaro Watanabe, T. Akiyama // Intermetallics. – 2010. – V. 18. – P. 536-541.

44. Letwada, L. J. Development and microstructural analysis of ebta-SiAlONs produced by spark plasma sintering / L. J. Letwada, I. Tihabadira, I. A. Daniyan, M. Seerane, E.R. Sadiku, L. Masu // Materials today: proceedings. – 2021. – V. 38. – P. 590-594.

45. Смирнов, К.Л. Исследование закономерностей искрового плазменного спекания β -сиалоновой керамики / К. Л. Смирнов, Е. Г. Григорьев // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2019. – Т 7. - № 3. – С. 36-39.

46. Ng, D. Fabrication of single crystalline β' -SiAlON nanowires / D. Ng, T. Cheung, F. L. Kwong, Y.-F. Li, R. Yang // Mater. Let. – 2008. – V. 62. – P. 1349-1352.

47. Ивичева, С.Н. Синтез оксинитридоалюмосиликатов (SiAlON) золь-гель методом / С.Н. Ивичева, Н. А. Овсянникова, А.С. Лысенков и др. // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. - № 12. – С. 1614-1625.

48. Yang, Y. Z. Huang Reaction sintered Fe-SiAlON ceramic composite: processing, characterization and high temperature erosion wear behavior / J. Z. Yang, Z. H. Huang // J. of Asian ceram. soc. – 2013. - № 23. – P. 1-7.
49. Qin, Y. Oxidation kinetics of bauxite-based β -SiAlON with different particle sizes / Y. Qin, X. Liu, Q. Zhang, F. Zhao, X. Liu, Q. Jia // Corrosion sci. – 2020. – V. 166. – P. 108446.
50. Guo, Y.Q. Synthesis of bauxite based β -SiAlON by compound reduction nitridation / Y.Q. Guo, H. X. Li // Adv. Mater. Res. – 2006. – Vol. 591–593. – P. 1026–1029.
51. Hou, X. M. Thermal oxidation of SiAlON powders synthesized from coal gangue / X. M. Hou, C.S. Yue, M. Zhang, K. Chou // Int. J. Miner. Metall. and Mater. – 2011. – V. 18. - P. 77–82.
52. Luo, X. Y. Synthesis of β -SiAlON from coal gangue / X. Y. Luo, J. L. Sun, C. J. Deng et al. // J. Mater. Sci. Technol. – 2003. – V. 19. - P. 93–96.
53. Tatli, Z. Effects of processing parameters on the production of β -SiAlON powder from kaolinite / Z. Tatli, A. Demir, R. Yilmaz, F. Caliskan, O. Kurt // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27. – P. 743–747.
54. Ma, B. Y. Effects of synthesis temperature and raw materials composition on preparation of β -SiAlON based composites from fly ash / B. Y. Ma, Y. Li, C. Yan, Y. Ding // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2012. – V. 22. - № 1. – P. 129–133.
55. Li, F.J. Elucidation of the formation mechanism of β -SiAlON from a zeolite / F.J. Li, T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K. Mackenzie // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 90. - № 5. - P. 1541–1544.
56. Xu, L. H. Optimal design and preparation of β -SiAlON multiphase materials from natural clay / L. H. Xu, F. Lian, H. Zhang, Y. Bi, K. Cheng, Y. Qian // Mater. Des. – 2006. – V. 27. – № 7. - P. 595–600.
57. Křest'an, J. Carbothermal reduction and nitridation of powder pyrophyllite raw material / J. Křest'an, P. Šajgalík, Z. Pánek // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – V. 24. – № 5. - P. 791–796.

58. Григорьев, О. Н. Горячепрессованный сиапон перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов / О. Н. Григорьев, Т. В. Дубовик, В. Б. Винокуров и т.д. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - № 2. – с. 10-14.
59. Суворов, С. А. Фазовый состав сиапонсодержащего порошка карботермического синтеза / С. А. Суворов, Н. В. Долгушев, А. И. Поникаровский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - № 6. – с. 15-22.
60. Способ разложения сероводорода и/или меркаптанов // Патент России № 2004109969/15 от 10.10.2005 / Старцев А. Н., Пашигрева А. В., Ворошина О. В., Захаров И. И., Пармон В. Н..
61. Способ получения β -СИАЛОНА // Патент России № 98122474/03 от 27.12.2000 / Тимошук Т. А., Швейкин Г. П.
62. Левашов, Е. А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие / Е. А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид. - М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – с. 377
63. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Материалы и технологии / Под ред. В. В. Евстигнеева, Е.М. Белова – Н.: Наука, 2001. – 284 с.
64. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. - М.: Издательство БИНОМ. – 176 с.
65. Способ получения порошка сиалона // Патент СССР № 4826404/33 от 30.03.1990 / Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Лорян В. Э., Смирнов К. Л.
66. Li, Z. Oxidation behavior of β -SiAlON powders fabricated by combustion synthesis / Z. Li, Z. Wang, M. Zhu, J. Li, Z. Zhang // Ceram. Inter. – 2016. – V. 42. – № 6. - P. 7290-7299.
67. Tavassoli, O. Influence of NH_4F additive on the combustion synthesis of β -SiAlON in air / O. Tavassoli, M. Bavand-Vandchali // Ceram. Inter. – 2018. – V. 44. – № 5. - P. 5683-5691.

68. Niu, J. Reaction characteristics of combustion synthesis of β -SiAlON using different additives / J. Niu, T. Nakamura, I. Nakatsugawa, T. Akiyama // Chemical engineering j. – 2014. – V. 241. – P. 235-242.
69. Liu, G. H. Effects of diluents and NH_4F additive on the combustion synthesis of Yb α -SiAlON / G. H. Liu, K. X. Chen, H. P. Zhou, X. Ning, J. M. F. Ferreira // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. - № 14. - P. 3361-3366.
70. Hwang, C.C. Combustion Synthesis of Boron Nitride Powder / C.C. Hwang, S.L. Chung // J. of Mater. Res. – 1998. – V. 13. – P. 680-686.
71. Lee, W.C. Combustion synthesis of Si_3N_4 powder / W.C. Lee, S.L. Chung // Mater. Res. – 1997. – V. 12. - P. 7.
72. Niu, J. Salt-assisted combustion synthesis of β -SiAlON fine powder / J. Niu, X. Yi, I. Nakatsugawa, T. Akiyama // Intermetallics. – 2013. – V. 35. – P. 53-59.
73. Yeh, C. L. Effects of α - and β - Si_3N_4 as precursors on combustion synthesis of (α + β)-SiAlON composites / C. L. Yeh, F. S. Wu, Y. L. Chen // J. of alloys and compd. – 2011. – V. 509. – № 9. - P. 3985-3990.
74. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. - М.: Машиностроение-1. – 2007. – 567 с.
75. Kheirandish, A. R. Self-propagating high temperature synthesis of SiAlON / A. R. Kheirandish, Kh. A. Nekouee, R. A. Khosrohashi et al. // Inter. J. of Refractory metals and hard mater.. – V. 55. - 2016. – P. 68-79.
76. Aruna, S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S.T. Aruna, A.S. Mukasyan // Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. -2008. – V. 12. - № 3-4. – P. 7.
77. Won, H.I. Salt-assisted combustion synthesis of silicon nitride with high α -phase content / H.I. Won, C.W. Won, H.H. Nersisyan, K. S. Yoon // J. Alloys Compd. - 2010. – V. 496. - № 1-2. - P. 4.
78. Rubtsova, N.M. Gas phase nature of Si—N bond formation in the self-propagating high temperature synthesis of silicon nitride by the azide method / N.M.

Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, G. B. Bichurov // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2010. - V. 44. – P. 458-460.

79. Кондратьева, Л. А. Изучение теоретических расчетов и экспериментальных результатов исследований получения порошка сиалона методом СВС-аз / Л. А. Кондратьева // *Современные материалы, техника и технологии*. – 2020. - № 3. с. 27-31.

80. Bolgaru, K. Combustion of mechanically activated ferrosilicoaluminum in nitrogen: Experiment and theoretical estimates / K. Bolgaru, O. Lapshin, A. Reger, A. Akulinkin // *Mater. Today Communications*. – 2022. – V. 30. – P. 103080.

81. Yi, X. Mechanical-activated, combustion synthesis of β -SiAlON / X. Yi, T. Akiyama, // *J. of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 495 – P. 144-148.

82. Азотированные ферросилиций, феррохром, феррованадий, нитрид кремния. Интернет ресурс, режим доступа [www.ntpf-etalon.ru.html](http://www.ntpf-etalon.ru/html).

83. Зиятдинов, М. Х., Опыт разработки, производства и применения СВС-материалов для металлургии / М. Х. Зиятдинов, И. М. Шатохин // *Наука, техника, производство*. – 2008. - № 12. – с. 50-55.

84. Zhang, M. In situ nitriding reaction formation of β -Sialon with fibers using transition metal catalysts / M. Zhang, Z. Chen, J. Huang, S. Wang, Q. Xiong, Z. Feng, Q. Liu, Z. Sun, X. Li // *Ceram. Inter.* – 2019. – V. 45. - № 17. – P 21923-21930.

85. Чухломина, Л. Н. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения / Л.Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В.Д. Китлер, О. Г. Витушкина // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42. - № 3. - № 71-78.

86. Гасик, М. И. Электрометаллургия ферросплавов / М. И. Гасик, Б.И. Емлин. - Киев: Донецк, Издательство головное. – 1983. –344 с.

87. Chuchlolina, L. N. Investigation and properties of niobium nitrides obtained from SHS nitrided ferroniobium / L. N. Chuchlolina, M. Kh. Ziatdinov // *International journal SHS*. – 2002. - V. 11. - № 1. – p. 55-63.

88. Чухломина, Л. Н. Получение нитрида ниобия из азотированного СВС-методом феррониобия / Л. Н. Чухломина, М. Х. Зиятдинов, Ю. М. Максимов и др. // Цветная металлургия. - 2001. - № 1. – с. 57.

89. Способ получения азотированного феррохрома // патент 2075870 Россия от 28.11.1994 / Зиятдинов М. Х., Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Чернега Н. И., Галкин М. В.

90. Чухломина Л. Н. Синтез нитридов хрома горением феррохрома и газообразном азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // Материалы международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск. – 2006, с. 159-160.

91. Чухломина, Л. Н. Закономерности синтеза нитрида хрома при горении феррохрома в азоте / Материалы общероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 75-летию химического факультета Томского гос. Ун-та «Полифункциональные химические материалы и технологии» // Л. Н. Чухломина. - Томск, 2007. – с. 186-188.

92. Зиятдинов, М.Х. Технология СВС композиционных ферросплавов Часть 1. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохром / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. - № 5. – с. 339-347.

93. Зиятдинов, М. Х. Производство СВС-нитрида феррованадия для выплавки высокопрочных низколегированных сталей / М. Х. Зиятдинов, И. М. Шатохин // Сталь. – 2009. - № 11. – с. 39.

94. Браверман, Б. Ш. Получение азотированного феррованадия при вынужденной фильтрации азота / Б. Ш. Браверман, Ю. В. Цыбульник, Ю. М. Максимов // Химия и химическая технология. - 2011. – Т. 54. – с. 100-102.

95. Зиятдинов, М. Х. Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производств: дис. ... док. техн. наук: 05.16.02. – Томск, 2017. – 246 с.

96. Чухломина, Л. Н. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения: дис. ... док. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2019. – 246 с.

97. Bolgaru, K. A. Nitriding of ferrochromium during combustion and evaluation of the photocatalytic activity of obtained composites / K. A. Bolgaru, A. A. Reger, L. N. Skvortsova // IOP Conf. Series: Materials science and engineering. -2019 – V. 511. - p. 6

98. Регер, А. А. Азотирование феррохромалюминия в режиме горения / А. А. Регер, К. А. Болгару // Сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции. – Томск: изд.-во Томского политехнического университета, 2018. - с. 225-227.

99. Болгару, К.А. Синтез композиции нитридов кремния, алюминия и циркония азотированием в режиме горения сложного ферросплава – ферроалюмосиликоциркония / К.А. Болгару, В. И. Верещагин, А. А. Регер // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т 64. - № 7. – с. 68-74.

100. Чухломина, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В. И. Верещагин. - Новосибирск: Наука, 2012. – с. 260.

101. Чухломина, Л. Н. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения / Л. Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер и т.д. // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. - № 3. – с. 71-78.

102. Зиатдинов, М. Х. Производство азотированного ферросилиция в режиме горения / М. Х. Зиатдинов, И. М. Шатохин, А. С. Бессмертных, В. Ф. Коротких, А. В. Катищев, Е. П. Годына, И. Р. Манашев, А. Е. Букреев. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2007. - № 1. - с. 41-43.

103. Чухломина, Л. Н. Фазовый состав продуктов горения ферросилиция в азоте в присутствии фторсодержащих добавок / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2008. - № 7. – с 22-24.

104. Wang, Y. Effect of dilution and additive on direct nitridation of ferrosilicon / Y. Wang, L. Cheng, J. Guan, L. Zhang // J. of the Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34. – № 5. – p. 1115-1122.

105. Чухломина, Л. Н. Получение нитрида кремния методом кислотного обогащения продуктов горения ферросилиция в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, З. С. Ахунова // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2007. – № 5. – с. 65-69.

106. Зиатдинов, М. Х. Перспективы производства и применения СВС-нитрида ферросилиция / М. Х. Зиатдинов, И. М. Шатохин // Сталь. – 2008. – №1. – с. 26-31.

107. Шатохин, И. М. СВС-нитрид ферросилиция NITRO-FESILTL – новый огнеупорный компонент леточных для доменных печей / И. М. Шатохин, М. Х. Зиатдинов, Э. М. Манашева // Новые огнеупоры. – 2013. – № 9. – с 3-9.

108. Зиатдинов, М. Х. Технология СВС композиционных ферросплавов часть 2. Синтез нитрида ферросилиция и борида ферротитана / М. Х. Зиатдинов, И. М. Шатохин, Л. И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т 61. – № 7. – с. 527-535.

109. Чухломина, Л. Н. СВС-азотирование ферросилиция в присутствии ильменита / Чухломина Л.Н., Витушкина О. Г. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т 54. – № 5. – с. 105-108.

110. Болгару, К. А. Исследование механизма и закономерностей азотирования комплексного ферросплава – ферросиликоалюминия в режиме СВС / К.А. Болгару, Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 4. – С. 34-40.

111. Чухломина, Л.Н. СВ-синтез композиционной керамики на основе β -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al / Л.Н. Чухломина, К.А. Болгару, Аврамчик А.Н. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1-2. – с. 15-19.

112. Bolgaru, K. A. Effect of aluminium oxide and ash microspheres on nitriding of aluminium ferrosilicon in the combustion mode / K. A. Bolgaru, L. N. Skvortsova, A. A. Akulinkin // J. of Physics: Conf. series. – 2018. – V. 1115. – P. 7.
113. Дубенский, М. С. Микрокремнезем – отход или современная добавка? / М. С. Дубенский, А. А. Каргин // Вестник кузбасского государственного технического университета. – 2012. – V. 89. - № 1 – с. 119-120.
114. Верещагин, В. И. Активация спекания строительной керамики на основе легкоплавкого и тугоплавкого глинистого сырья добавками маршалита / В. И. Верещагин, И. Г. Мельникова, Н. В. Могилевская // Вестник томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – V. 47. - № 6. - с. 109-116.
115. Аргынбаев, Т. М. Месторождение каолинов Журавлиный-Лог – комплексное сырье для производства строительных материалов / Т. М. Аргынбаев, З. В. Стахеева, Е. В. Белогуб // Материалы и технологии. – 2014. – с. 68-71.
116. Дитц, А. А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов на воздухе: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Дитц Александр Андреевич. -Томск, 2006. – с. 163 с.
117. Данилевский, К. С., Высокотемпературные термопары / К. С. Данилевский, Н. И. Сведе-Швец. – М.: Металлургия, 1977. –232 с.
118. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. - М.: Дрофа, 2008. –685 с.
119. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: изд-во московского университета, 1976. - 183 с.
120. Теория рентгенофазового анализа: учебно-методическое пособие [Электронный ресурс] / А. О. Дмитриенко, Г. Н. Макушова, М. В. Пожаров, 2016. - 51 С.
121. Полонянкин, Д. А. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов / Д. А. Полонянкин, А. И. Блесман, Д. В. Постников и др. – Омск: ОмГТУ, 2019. - 116 с.

122. Введенский, В. Ю. Экспериментальные методы физического материаловедения : монография / В. Ю. Введенский, А. С. Лилеев, А. С. Перминов. — Москва: Изд-во МИСиС, 2011. — 310 с.

123. 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.

124. 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, Л. Н. Скворцова // Новые огнеупоры. – 2020. - № 11. – с. 34-37.

125. Болгару, К. 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.

126. Reger, A. A. Obtaining of B-SiAlON SHS from aluminum ferrosilicon with the addition of marshalite /A. A. Reger, K. A. Bolgaru, A. A. Akulinkin// EFRE 2022: 5th International Conference on New Materials and High technologies Combustion: fundamentals and applications. – 2022.

127. Регер, А. А. Влияние состава смеси ферросиликоалюминия с маршалитом на выход β -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.

128. Combustion synthesis of β -SiAlON from a mixture of aluminum ferrosilicon and kaolin with nitrogen-containing additives using acid enrichment / К.

Bolgaru, A. Reger, V. Vereshchagin et al. // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 2. - P. 2302-2309.

129. 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.

130. Регер, А. А. Синтез композиционного материала на основе β -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.

131. Bolgaru, K. Combustion synthesis of porous ceramic β - Si_3N_4 -based composites with the use of ferroalloys / K. Bolgaru, A. Reger, V. Vereshchagin, A. Akulinkin // *Ceramics International*. – 2021. - V. 47. - № 24. - P. 34765-34773.

132. 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.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(ТГУ, НИ ТГУ)

Ленина пр., 36, г. Томск, 634050
Тел. (3822) 52-98-52, Факс (3822) 52-95-85
E-mail: rector@tsu.ru
http://www.tsu.ru
ОКПО 02069318, ОГРН 1027000853978
ИНН 7018012970, КПП 701701001

№ _____
на № _____ от _____

У.В. ПРОКОПЬЕВ «НД» УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и
инновационной деятельности ТГУ
д-р физ.-мат. наук, профессор
А.Б. Ворожцов
« ____ » _____ 2023 г.

АКТ
ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР
по теме диссертации на соискание учёной степени кандидата технических
наук

На кафедре аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета для решения задач в области разработки методов очистки воды от стойких органических токсикантов методом фотокаталитического окисления использованы сиалонные материалы, разработанные в диссертационной работе А.А. Редер «Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе». Данные материалы показали высокую фотокаталитическую активность в процессе деградации диклофенака натрия в условиях УФ облучения. Подобраны условия, в которых деградация исследуемого фармацевтического загрязнителя достигает 89 %.

Заведующий кафедрой аналитической химии,
к.х.н., доцент

 В.В. Шелковников

Доцент кафедры аналитической химии,
к.х.н.

 Л.Н. Скворцова