Р. А. Шишкин (🖂), В. С. Кудякова, Н. В. Жиренкина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3].762.85:661.811 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Изучено совместное восстановление оксида циркония и карбоната натрия с образованием карбида циркония. Показано, что при магнийтермии ZrO₂ и Na₂CO₃ восстановление ZrO₂ происходит в диапазоне 600–620 °C, а Na₂CO₃ при 590–610 °C. Термодинамические расчеты и результаты РФА позволили судить о происходящих в процессе синтеза превращениях и образующихся продуктах реакции. Установлено, что использование графита в качестве источника углерода не приводит к образованию ZrC в диапазоне 700–900 °C, в отличие от Na₂CO₃.

Ключевые слова: совместное восстановление, магнийтермия, карбид циркония ZrC, карбонат натрия Na₂CO₃, низкотемпературный синтез.

введение

Карбиды переходных металлов представляют Кольшой интерес для промышленности и являются объектами многочисленных научных исследований благодаря своим физико-химическим свойствам: высокой температуре плавления, химической стабильности и твердости. Благодаря высокой твердости карбид циркония ZrC применяется для нанесения покрытий на сверла и режущие инструменты, а высокая термическая стойкость позволяет применять его как огнеупорное покрытие частиц диоксида урана в ядерных реакторах. Также ZrC является перспективным конструкционным материалом для работы в условиях высоких температур [1].

На настоящее время был разработан ряд методов синтеза карбидов переходных металлов, в том числе ZrC, включающих в себя прямую карбидизацию, карботермическое восстановление, зольгель синтез, химическое осаждение из газовой фазы, твердофазную реакцию оксидов металлов с органическими соединениями, ультразвуковой химический синтез, термический и электрохимический синтез [2]. В последние годы особый интерес представляют методы совместного восстановления неорганических соединений, содержащих переходный металл и карбонат щелочного или щелочноземельного металла, металлическим магнием [1–7]. Твердофазная реакция получения ZrC может быть записана в следующим виде:

 $ZrO_2 + Na_2CO_3 + 4Mg = ZrC + 4MgO + Na_2O,$ $\Delta G (600 \ ^{\circ}C) = -693,48 \ \kappa Дж/моль.$ (1)

> ⊠ P. A. Шишкин E-mail: roman.shishkin@urfu.ru

Однако остаются неясными химические превращения, протекающие при совместном восстановлении ZrO₂ и карбоната щелочного металла металлическим магнием. Исследование физико-химических превращений, происходящих в процессе синтеза, позволит не только подобрать оптимальные температуры синтеза, но и отказаться от использования стального автоклава и длительного времени синтеза (8–12 ч), применяемых в таких технологиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использ овали ZrO₂ (ос. ч. 9–2), Na₂CO₃ (х. ч.), порошок металлического магния (МПФ-1, хранящийся в керосине), графит порошкообразный (ГИИ-А).

Порошки для изготовления образцов (см. таблицу) перемешивали в разной пропорции в фарфоровой ступке и помещали в алундовый тигель, в котором проводили синхронный термогравиметрический анализ с дифференциальносканирующей калориметрией на приборе Sentsys EVO 1600 при нагревании до 1200 °C в атмосфере аргона высшего сорта (99,993 %). Полученные продукты промывали соляной кислотой (0,1 М) и изопропиловым спиртом на фильтре белая лента, после чего сушили в течение 4 ч при 90 °C.

РФА выполняли на дифрактометре Xpert PROMRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром на вторичном пучке при Cu K_αизлучении с фокусировкой по Брэггу – Брентано. Для расшифровки полученных данных использовали картотеку PDF-2 и специализированную программу полнопрофильного анализа Ритвельда. Морфологию частиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6490LV фир-

Состав	образцов,	мол.	%
--------	-----------	------	---

	• • •			
Образец	ZrO_2	Mg	Na ₂ CO ₃	С
1	33	67	_	_
2	-	67	33	-
3	17	66	17	-
4	17	66	-	17

мы Jeol. Расчеты проводили с помощью программы HSC Chemistry v.6.1, имеющей полную базу современных взаимосогласованных термодинамических данных и позволяющей рассчитывать термодинамические параметры с учетом образования твердых, жидких и газообразных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана термограмма образца 1, который представляет собой смесь ZrO₂ и металлического Mg. При температурах выше 250 °C наблюдается небольшое уменьшение массы (0,30 %), которое может быть связано с удалением адсорбировавшегося на поверхности Mg керосина. Увеличение массы образца в интервале 580–680 °C на 7,22 % может быть связано с взаимодействием металлического Mg с кислородом и азотом, поступающими в систему в качестве примесей газообразного аргона. Это подтверждает и первый пик ярко выраженного



Рис. 1. $T\Gamma$ -ДСК-термограмма смеси ZrO_2 + Mg (образец 1)

экзотермического процесса, который наблюдается при 607,48 °C (-1652,93 Дж/г):

2Mg +O₂ = 2MgO, ΔG (610 °C) = -1013,22 кДж/моль, (2) 3Mg + N₂ = Mg₃N₂, ΔG (610 °C) = -283,14 кДж/моль. (3)

Второй пик зафиксирован при 615,84 °С (-14,46 Дж/г), что можно связать с восстановлением Al_2O_3 (материала тигля) металлическим Mg:

$$3Mg + Al_2O_3 = MgO + Zr,$$

 $\Delta G (615 \ ^{\circ}C) = -119,96 \ \kappa Дж/моль.$ (4)

Третий пик — восстановление ZrO₂ металлическим Mg при 623,94 °C (-38,04 Дж/г): 2Mg + ZrO₂ = MgO + Zr, ΔG (625 °C) = -81,49 кДж/моль. (5)

Небольшой экзотермический пик при 661,94 °С (-26,10 Дж/г) может быть связан с дальнейшим восстановлением Al₂O₃ металлическим Zr:

1,5Zr +
$$Al_2O_3 = 1,5ZrO_2 + 2Al^{(I)},$$

 ΔG (665 °C) = -0,04 кДж/моль. (6)

Восстановление ZrO₂ происходит в диапазоне 600-650 °C, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в статье [1].

Образец 2 был проанализирован для изучения процессов восстановления Na_2CO_3 металлическим Mg (рис. 2). При восстановлении Na_2CO_3 наблюдается больше процессов, чем при восстановлении ZrO_2 . Первый значимый эндотермический эффект наблюдается при 145,14 °C (135,13 Дж/г) и сопровождается уменьшением массы образца на 1,42 %. Это связано с разрушением кристаллогидрата Na_2CO_3 . При дальнейшем нагреве происходит полиморфное превращение Na_2CO_3 из α -модификации в β [8] при 356,03 °C (1,12 Дж/г). Значимый экзотермический эффект, связанный с восстановлением Na_2CO_3 , зафиксирован при 594,83 °C (-123,20 Дж/г).



Рис. 2. ТГ-ДСК-термограмма смеси Na₂CO₃ + Mg (образец 2)

$$Na_2CO_3 + 2Mg = Na_2O + 2Mg + C^0,$$

 $\Delta G (595 \ ^{\circ}C) = -426,73 \ \kappa Дж/моль.$ (7)

Взаимодействие металлического Mg с примесями газообразного аргона (азотом и кислородом) также было зафиксировано при 625,63 °C (-670,09 Дж/г) и сопровождалось увеличением массы образца на 3,37 %. Плавление непрореагировавшей соды с разложением (убыль массы на 20,11 %) наблюдается при 867,74 °C (143,56 Дж/г), а полиморфное превращение образованного по реакции (7) оксида натрия из β-модификации в α [9] происходит при 924,33 °C (59,47 Дж/г).

Термограмма образца, содержащего ZrO₂, Na₂CO₃ и металлический Mg (образец 3) показана

на рис. 3. Разрушение кристаллогидрата Na₂CO₃, как и в предыдущем случае, происходит при 144,28 °C (11,38 Дж/г) с потерей массы образца 0,83 %.

В отличие от образца 2 наблюдается несколько экзотермических пиков в диапазоне от 580 до 610 °C. При 586,29 °C (-42,77 Дж/г) наблюдается восстановление соды, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее (см. рис. 2). Восстановление ZrO₂ происходит при 609,30 °C (-2,82 Дж/г), что также согласуется с пиками образца 1 (см. рис. 1). Наиболее ярко выраженный экзотермический пик соответствует побочной реакции взаимодействия металлического Mg с азотом и кислородом, как и в предыдущих образцах, при 622,52 °C (-863,69 Дж/г), сопровождающейся увеличением массы на 4,07 %. При 834,64 °C (0,30 Дж/г) происходит образование цирконата натрия по реакции:

 $Na_2CO_3 + ZrO_2 = Na_2ZrO_3 + C_2^{(g)},$ $\Delta G (835 \ ^{\circ}C) = -5,94 \ \kappa Дж/моль.$ (8)

Протекание реакции образования Na₂ZrO₃ подтверждается началом падения массы образца при температурах выше 700 °C. Непрореагировавший Na₂CO₃ начинает плавиться при 841,78 °C (13,89 Дж/г). В диапазоне 700–1090 °C образец потерял 18,92 % своей массы в виде паров CO₂. Последний эндотермический пик может быть связан с кипением непрореагировавшего металлического Mg при 1093 °C (4,78 Дж/г).

На дифрактограмме полученного образца (рис. 4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе ZrC, который был образован в результате химической реакции за счет взаимодействия активного углерода, образовавшегося по реакции (7), с металлическим Zr, образовавшимся по реакции (5):

Предположительно, пик, относящийся к образованию ZrC, совпадает с наиболее ярко выраженным экзотермическим пиком побочной реакции горения металлического Mg.



Рис. 3. $T\Gamma$ –ДСК-термограмма смеси $ZrO_2 + Na_2CO_3 + Mg$ (образец 3)

Морфология частиц полученного образца была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 5). Частицы представляют собой агломераты размером 5–15 мкм с наноструктурированной поверхностью. Форма частиц свидетельствует о том, что они были получены в результате твердофазной реакции.

Термограмма образца 4 (смесь ZrO₂ с металлическим Mg и добавлением графита в качестве источника углерода) показана на рис. 6. Первый экзотермический пик зафиксирован при 609,84 °C (-70,61 Дж/г), что связано с началом магнийтермии ZrO₂ (5). При 625,42 °C (-1947,53 Дж/г) происходит окисление металлического Mg, сопровождающееся увеличением массы образца на 12,83 %. При 637,90 °C зафиксирован экзотермический эффект, предположительно связанный с взаимодействием Al₂O₃ с металлическим Mg,







Рис. 5. Морфология частиц полученного ZrC



Рис. 6. ТГ–ДСК-термограмма смеси $ZrO_2 + Mg + C$ (образец 4)

как и в образце 1. При дальнейшем повышении температуры начинается уменьшение массы образца, совпадающее с экзотермическим превращением при 653,63 °С (-46,88 Дж/г), являющееся горением графита при взаимодействии с примесью кислорода в газообразном аргоне и образованием монооксида углерода, что и обуславливает падение массы образца на 4,70 %:

Последний экзотермический пик на 684,11 °С (-9,59 Дж/г), как и в образце 1, связан с реакцией восстановления Al₂O₃ цирконием. Дифрактограмма образца 4 не показала присутствие пиков ZrC. Таким образом, для осуществления реакции металлического циркония с графитом необходимы более высокие температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что восстановление ZrO₂ происходит в диапазоне 600-620 °C, а Na₂CO₃ при 590-610 °C. Низкотемпературным методом можно получить дисперсный ZrC, чистый в пределах

Библиографический список

1. *Wang, L.* Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature / *L. Wang, L. Si, Y. Zhu, Y. Qian //* Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2013. — Vol. 38. — C. 134–136.

2. *Rasaki, S. A.* Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review / *S. A. Rasaki, B. Zhang, K. Anbalgam, T. Thomas, M. Yang //* Prog. Solid State Chem. — 2018. — Vol. 50. — C. 1–15.

3. **Ma**, **J**. Synthesis of nanocrystalline hexagonal tungsten carbide via co-reduction of tungsten hexachloride and sodium carbonate with metallic magnesium / J. Ma, Y. Du // J. Alloys Compd. -2008. -Vol. 448. -C. 215–218.

4. **Ma, J.** One simple synthesis route to nanocrystalline tantalum carbide via the reaction of tantalum pentachloride and sodium carbonate with metallic magnesium / J. Ma, Y. Du, M. Wu, M. Pan // Mater. Lett. -2007. -Vol. 61. -C. 3658-3661.

5. *Ma, J.* Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal

РФА при температурах выше 620 °С. Использование порошкообразного графита не приводит к образованию ZrC в диапазоне 20-1200 °C. Результаты ТГ-ДСК-анализа превращений в системе Mg-Zr-C-O, показали, что дисперсный ZrC, чистый в пределах РФА, образуется при ~600 °С за счет взаимодействия углерода, образовавшегося при восстановлении Na₂CO₃ с металлическим Zr, образованным при магнийтермическом восстановлении ZrO₂. При этом выход реакции близок к 100 %. В качестве источника углерода необходимо использовать именно карбонат щелочного металла (например, соль Na₂CO₃), которая при восстановлении разлагается с образованием активной формы углерода. При использовании в качестве источника углерода порошкообразного графита доминирует реакция его взаимодействия с примесью кислорода в газообразном аргоне с образованием монооксида углерода, а не взаимодействия с металлическим цирконием с образованием карбида.

Установлены наиболее подходящие параметры синтеза ZrC при его совместном восстановлении магнием: диапазон температур синтеза 600–700 °C, при превышении верхней границы которого начинается процесс образования цирконата натрия; в качестве источника углерода необходимо использовать карбонат щелочного металла, например Na₂CO₃. В результате синтеза образуется ZrC, чистый в пределах РФА. Частицы получаемого карбида представляют собой агломераты размером 5–15 мкм с наноструктурированной поверхностью и могут быть использованы в качестве абразивных материалов.

* * *

Исследования проводились в рамках выполнения работ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение № 14.578.21.0200 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI 57816Х0200).

stability / J. Ma, M. Wu, Y. Du [et al.] // Mater. Sci. Eng., B. — 2008. — Vol. 153. — C. 96–99.

6. *Ma*, *J*. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) / *J*. *Ma*, *M*. *Wu*, *Y*. *Du* [et al.] // Mater. Lett. — 2009. — Vol. 63. — C. 905–907.

7. *Wang, L.* Facile one-step solid-state reaction to synthesis of hafnium carbide nanoparticles at low temperature / *L. Wang, W. Xi, T. Mei* [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2017. — Vol. 125, № 10. — С. 789–791.

8. **Dessureault, Y.** Coupled phase diagram/thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates and sulfates of lithium, sodium, and potassium / Y. Dessureault, A. D. Pelton//J. Electrochem. Soc. — 1990. — Vol. 9, № 137. — C. 2941–2950.

9. Zaitsev, A. I. Thermodynamics of Na_2O-SiO_2 melts / A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, B. M. Mogutunov // Inorg. Mater. — 2000. — Vol. 36, Ne 6. — C. 529–543.

Получено 27.11.18 © Р. А. Шишкин, В. С. Кудякова, Н. В. Жиренкина, 2019 г.