

К. т. н. **В. В. Закоржевский** (✉), д. т. н. **В. Э. Лорян**, д. х. н. **И. П. Боровинская**,
А. В. Кириллов, к. т. н. **С. Н. Санникова**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН», г. Черноголовка, Россия

УДК 661.55:666.762.091

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Показаны результаты исследований по получению порошков нитрида циркония в режиме горения в лабораторном реакторе из элементов. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония по таким параметрам, как состав шихты и начальное давление азота. Изготовлены опытные образцы порошков нитрида циркония с содержанием основного вещества до 99,5 %.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошок нитрида циркония, импортозамещение.

ВВЕДЕНИЕ

Порошок нитрида циркония благодаря своим уникальным свойствам (высоким твердости, износостойкости, термостойкости) нашел широкое применение в качестве компонента при получении металлокерамики и для создания защитных износостойких или декоративных покрытий на металле, графите и других целях. В настоящее время в мире большая часть порошков нитрида циркония производится печным способом. Этот метод является очень энергоемким и имеет длительный технологический цикл. Возросшие требования к керамическим материалам ужесточили требования к качеству исходных порошков, что, в свою очередь, потребовало развития существующих методов и разработки новых способов производства.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) неорганических соединений является перспективным направлением в разработке технологии производства керамических порошков [1, 2]. По сравнению с существующими способами метод СВС экономически более выгоден за счет высокой производительности, гибкости производства и простоты технологического цикла. Метод СВС позволяет проводить синтез в широком диапазоне температур и давлений.

В предлагаемой статье показаны результаты исследований, выполненных по программе импортозамещения, по получению порошка нитрида циркония методом СВС из элементов в реакторе объемом 8 л.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили в лабораторном реакторе СВС-8. Исходные порошки циркония сушили при 50–70 °С в течение 24 ч. Компоненты шихты дозировали с помощью электронных весов (точность ±2 г) и смешивали в барабане из нержавеющей стали емкостью 3 л без использования мелющих тел.

Реакционную лодочку покрывали слоем из порошка нитрида циркония, который выполнял функцию теплоизолятора и защитного барьера от прямого контакта шихты с графитом. На лодочку засыпали шихту и разравнивали ее слоем толщиной 20–30 мм. Затем лодочку с шихтой помещали в реактор. Реактор герметизировали, продували азотом для удаления кислорода из объема реактора, а затем заполняли азотом до необходимого давления, далее осуществляли иницирование. В процессе синтеза фиксировали время горения и изменение давления в реакторе. После охлаждения спек извлекали из реактора и подвергали зачистке, дроблению и измельчению. Измельчение проводили в барабане из нержавеющей стали с использованием шаров из карбида вольфрама.

Морфологию порошков нитрида циркония изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss SMT AG Company». Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М, излучение $\text{Cu K}\alpha$. Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного седиментографа «MicroSizer 201».

ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

Для проведения исследований были использованы порошки циркония двух марок: марки ПЦрК-1 по ТУ 48-4-234–84, полученный методом кальцийтермического восстановления ZrO_2 , и марки



В. В. Закоржевский
E-mail: zakvl@ism.ac.ru

Таблица 1. Основные характеристики порошков циркония

Марка	Содержание элемента, мас. %						Размер частиц, мкм	Содержание ZrH_2 , %
	Zr	O	Fe	Ca	Cl	C		
ПЦрК-1 (ТУ 48-4-234-84)	96,4–97,6	0,9–1,2	0,04–0,05	0,05	0,001	0,01	<50	12–13
ПЦЭ-ЗР (ТУ 95259–99)	99,8	0,1	0,01	0,01	0,003	0,01	<700	~2

ПЦЭ-ЗР по ТУ 95259–99, полученный методом электрохимического осаждения. По данным РФА, в порошке циркония марки ПЦрК-1 присутствует вторичная фаза гидроксида циркония ZrH_2 , содержание которой относительно интенсивности 100 %-ного пика циркония составляет 12–13 %. В порошке циркония марки ПЦЭ-ЗР фаза гидроксида циркония присутствует на уровне фона (~2 %).

Основные характеристики порошков циркония представлены в табл. 1. Наиболее чистым является порошок марки ПЦЭ-ЗР. Особенностью этого порошка является крупный размер частиц.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ НА СТЕПЕНЬ АЗОТИРОВАНИЯ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

Для определения оптимального состава шихты были проведены эксперименты по синтезу нитрида циркония с разным содержанием циркония. Содержание циркония марки ПЦрК-1 изменяли от 30 до 100 мас. %. Начальное давление азота 50 ат. Установлено, что при снижении доли порошка циркония в шихте от 60 до 50 мас. % содержание азота возрастает и достигает максимального значения 11,6 мас. % при содержании порошка циркония в шихте 50 мас. %. При дальнейшем снижении доли циркония в шихте содержание азота снижается и при 30 мас. % порошка циркония шихта не воспламеняется. Таким образом, наиболее оптимальной является шихта с содержанием порошка циркония 50 мас. % (см. рис. 1, а).

Для определения оптимального состава шихты на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР ввиду крупного размера частиц синтез проводили при давлении 80 ат, а начальное содержание циркония в шихте составляло 100 мас. %. Установлено, что увеличение содержания азота в продукте синтеза происходит при снижении доли порошка Zr в шихте. Максимальное содержание азота 13,1 мас. % было достигнуто при содержании Zr 60 мас. %. При дальнейшем снижении Zr в шихте до 55 мас. % процесс горения не инициировался, что объясняется крупным размером частиц (см. рис. 1).

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА НА СТЕПЕНЬ АЗОТИРОВАНИЯ

Для изучения влияния начального давления азота на степень азотирования были использованы составы с оптимальным содержанием порошка циркония. Начальное давление азота изменяли от 30 до 80 ат. Эксперименты показали, что с увеличением начального давления азота степень азотирования возрастает. Максимальное содержание азота в ZrN , полученном из порошка

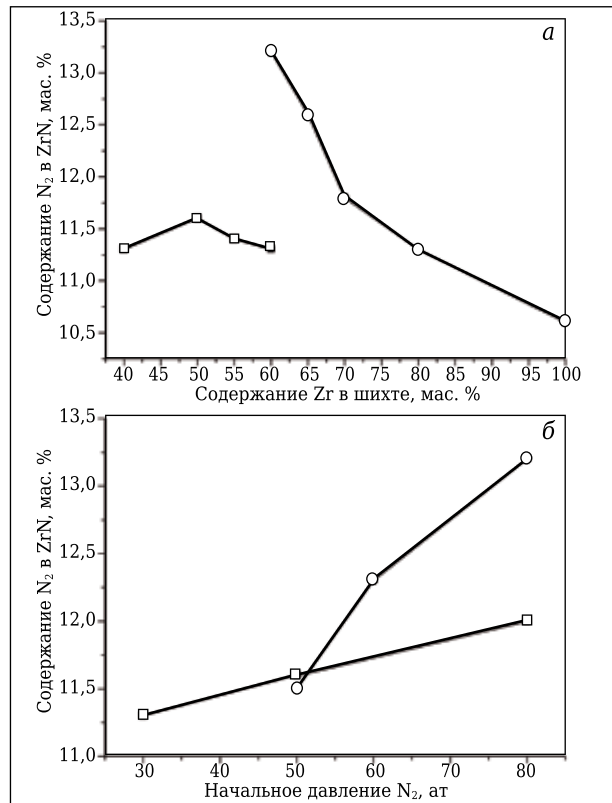


Рис. 1. Зависимость содержания азота в нитриде циркония от состава шихты (а) и начального давления азота (б): □ — порошок циркония марки ПЦрК-1; ○ — порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР

циркония марки ПЦрК-1, составило 12,0 мас. % при начальном давлении синтеза 80 ат. Максимальное содержание азота в ZrN , полученном из порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, составило 13,1 мас. % при том же давлении (рис. 1, б).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Спеки нитрида циркония, получаемые на стадии синтеза, состоят из спекшихся частиц размерами 0,5–1 мм. Для получения порошка с требуемым размером частиц (<50 мкм) проводили дополнительное измельчение в шаровой мельнице, представляющей собой стальной барабан объемом 10 л, футерованный пластинами из карбида вольфрама (сплав ВК6). Мелющие тела — шары из карбида вольфрама (сплав ВК8) диаметром 10 мм, измельчаемый материал — крошка нитрида циркония с размером частиц около 0,5 мм. Соотношение шары : крошка 5 : 1, масса шаров 20 кг. Длительность измельчения изменяли от 1 до 8 ч. После каждого периода измельчения анализировали

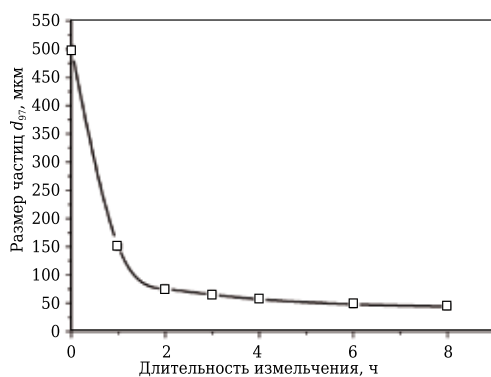


Рис. 2. Зависимость размера частиц d_{97} от длительности измельчения

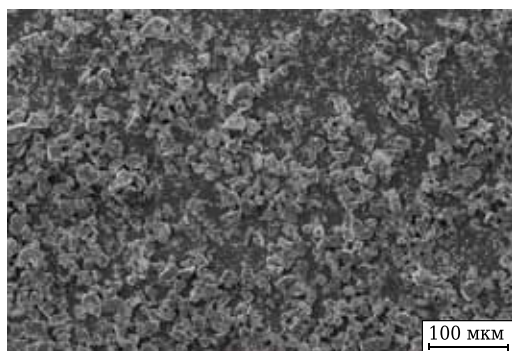


Рис. 3. Морфология частиц порошка нитрида циркония. Длительность измельчения 8 ч

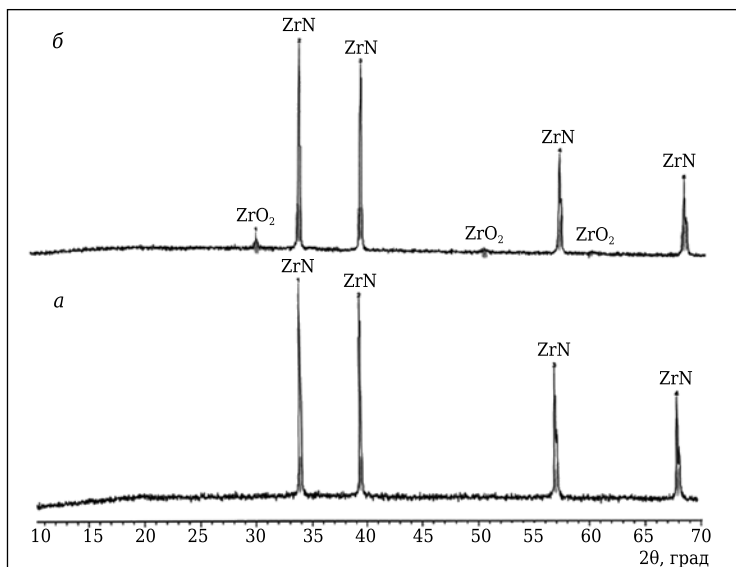


Рис. 4. Рентгенограмма порошка ZrN: а — порошок получен из шихты на основе порошка циркония марки ПЦЭ-3Р (60 мас. %); б — порошок получен в оптимальных условиях из шихты на основе порошка циркония марки ПЦрК (50 мас. %)

Таблица 2. Сравнительная характеристика порошков нитрида циркония, полученных из разного сырья

Марка порошка циркония	Начальное давление азота, ат	Химический состав, мас. %		Вторичная фаза — интенсивность, %
		N	O	
ПЦрК-1	80	12,0	1,84	ZrO ₂ — 8,5 %
ПЦЭ-3Р	80	13,1	0,35	ZrO ₂ — 0 %
ZrN Донецкого завода химических реактивов	Печной способ	10,6	1,05	ZrO ₂ — 2,5 % Zr — 3,0 %

гранулометрический состав порошка с помощью лазерного седиментографа. В качестве реперной точки фиксировали размер частиц d_{97} . На основании полученных данных была построена кривая измельчения (рис. 2). Минимальная длительность измельчения 6 ч. Полученный порошок имел полидисперсное распределение и осколочную форму частиц (рис. 3).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВ ZrN, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНОГО СЫРЬЯ

Сравнительный анализ порошков, полученных в оптимальных условиях, по таким параметрам, как содержание азота, примесь кислорода и фазовый состав, показал, что порошок ZrN, полученный из порошка циркония марки ПЦЭ-3Р, имеет наилучшие показатели. Содержание азота 13,1 мас. %, кислорода 0,35 мас. %; вторичные фазы отсутствуют (рис. 4, а). В то же время наилучший порошок ZrN, полученный из порошка циркония марки ПЦрК-1, содержит 12,0 мас. % азота, 1,84 мас. % кислорода, вторичную фазу ZrO₂ в количестве 8,5 % (рис. 4, б), что обусловлено чистотой исходных компонентов. Начальные условия синтеза и характеристики продуктов синтеза приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках импортозамещения выполнены исследования, касающиеся синтеза нитрида циркония методом СВС. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-3Р. Разработана методика получения порошка нитрида циркония. Изготовлены и исследованы опытные образцы. Порошки нитрида циркония, полученные методом СВС, по чистоте превосходят ранее используемые порошки ZrN Донецкого завода химических реактивов.

Библиографический список

1. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 512 с.
2. Borovinskaya, I. P. Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications / I. P. Borovinskaya, V. E. Loryan, V. V. Zakorzhevsky ; ed. by A. A. Gromov, L. N. Chukhlomina. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. — 360 p. ■

Получено 25.07.16

© В. В. Загоржевский, В. Э. Лорян, И. П. Боровинская, А. В. Кириллов, С. Н. Санникова, 2016 г.