

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 546.05

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ  
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ  $ZrO_2$  МАГНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ  $Na_2CO_3$   
В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

© 2019 г. Р. А. Шишкин<sup>а,\*</sup>, В. С. Кудрякова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

\* e-mail: roman.shishkin@urfu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 09.11.2018 г.

Принята к публикации 20.11.2018 г.

Исследованы физико-химические превращения в процессе низкотемпературного синтеза карбонитрида циркония при восстановлении оксида циркония магнием в присутствии карбоната натрия в атмосфере азота. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы как реакции, ведущие к образованию  $Zr_2CN$ , так и побочные процессы, протекающие в шихте. На основании полученных результатов сделан вывод о возможности образования карбонитрида циркония в температурном диапазоне 600–675°C. Показано, что применение графита не приводит к образованию карбида или карбонитрида циркония в исследуемом интервале температур, а использование мочевины практически не влияет на конечный продукт.

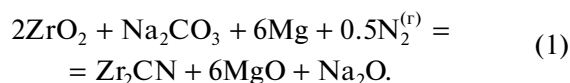
**Ключевые слова:** совместное восстановление, механизм, карбонитрид циркония, нитрид циркония, карбонат натрия, низкотемпературный синтез

**DOI:** 10.1134/S0044453719080272

Карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов III–V групп представляют большой интерес благодаря их выдающимся физико-химическим свойствам [1], в частности, высокой температуре плавления, твердости, химической стойкости, прочности, износостойкости, термостойкости [2, 3]. Такие характеристики  $Zr_2CN$  позволяют его применять в качестве износостойких покрытий, барьерных слоев.

На текущий момент разработан ряд методов синтеза карбонитридов переходных металлов, в том числе карбонитрида циркония: пиролиз органических прекурсоров [4–6], сольво-термический синтез [7, 8], химическое осаждение из газовой фазы [9], карботермическое восстановление в среде азотсодержащего газа [10, 11] или сжигание [11, 12]. В последние годы особый интерес прикован к методам совместного восстановления неорганических соединений, содержащих переходный металл, и карбоната щелочного или щелочно-земельного металла металлическим магнием [13–15]. Однако при этом не рассматривалась возможность проведения синтеза в азотсодержащей атмосфере, использование которой представляется перспективным как с точки зрения источника азота, так и дополнительного восстановителя.

Реакция образования карбонитрида циркония может быть записана в следующем виде:



Однако, остаются неясными химические превращения при совместном восстановлении оксида циркония и карбоната щелочного металла металлическим магнием в азотсодержащей атмосфере. Исследование процессов, происходящих в шихте, позволит не только подобрать оптимальные температуры синтеза, но и отказаться от использования стального автоклава и длительного времени синтеза 8–12 ч, стандартно применяемых в таких технологиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали оксид циркония (“ос.ч.” 9-2), карбонат натрия (“х.ч.”), порошок металлического магния (МПФ-1, хранящийся в керосине), графит порошкообразный (ГИИ-А) и мочевины (“ч.д.а.”). Состав четырех образцов представлен в табл. 1. Исследуемые образцы помещали в алуновое тигель, в котором проводили синхронный термогравиметрический анализ с дифференциально-сканирующей калориметрией

**Таблица 1.** Состав образцов, мол. %

№	ZrO <sub>2</sub>	Mg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C	Мочевина
1	33	67	—	—	—
2	29	57	—	14	—
3	22	67	11	—	—
4	20	60	10	—	10

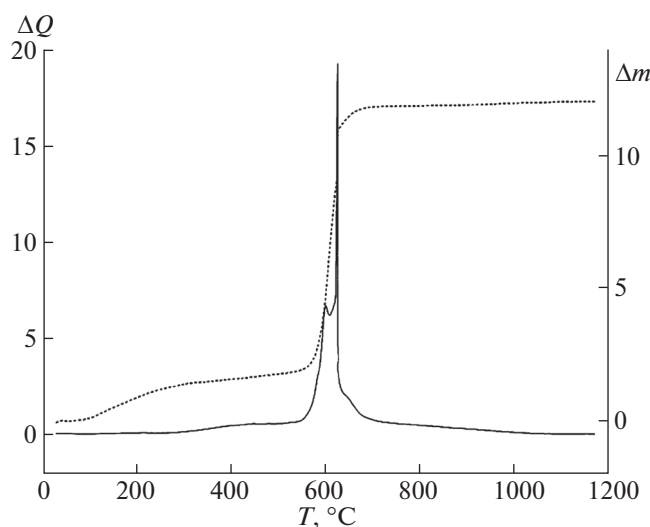
на приборе Sentsys EVO 1600 при нагревании до 1200°C в атмосфере азота особой чистоты (99.999%). Полученный продукт промывали 0.1 М соляной кислотой и изопропиловым спиртом на фильтре белая лента, после чего сушили в течение 4 ч при 90°C.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Xpert PRO MRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром на вторичном пучке на излучении CuK<sub>α</sub> с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Для расшифровки полученных данных использовали картотеку PDF-2 и специализированное программное обеспечение полнопрофильного анализа Rietvelda.

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.

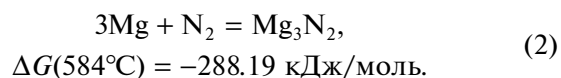
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Образец 1.* Термограмма образца 1, представленная на рис. 1, показала наличие нескольких экзотермических процессов, протекающих при

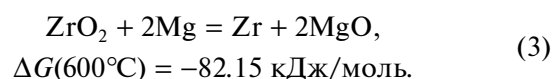


**Рис. 1.** ТГ-ДСК термограмма образца 1;  $\Delta m$  — потеря массы, мас. %;  $\Delta Q$  — тепловой поток, Вт/г.

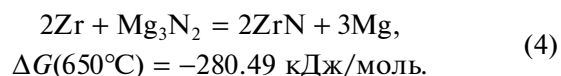
восстановлении оксида циркония металлическим магнием в потоке азота. До 500°C наблюдается увеличение массы шихты на 1.79%, что может быть связано с поглощением газообразного азота металлическим магнием. При 584.07°C (–1.63 Дж/г) происходит реакция образования нитрида магния:



Дальнейшее увеличение температуры приводит к восстановлению оксида циркония металлическим магнием при температуре 600.93°C с выделением тепла (–115.08 Дж/г):



Начало образования нитрида циркония зафиксировано при температуре 627.33°C с экзотермическим эффектом –1953.03 Дж/г. Совокупное увеличение массы, вызванное азотированием циркония и магния в температурном диапазоне от 500 до 700°C, составило 10.08%. Последний экзотермический процесс при 651.02°C (–4.02 Дж/г) можно объяснить реакцией между нитридом магния и непрореагировавшим металлическим цирконием:



*Образец 2.* Во втором образце, представляющей собой механическую смесь порошков оксида циркония, металлического магния и графита, также наблюдается увеличение массы шихты при температурах до 500°C на 1.35% (рис. 2). Характер основного экзотермического пика остается аналогичным зарегистрированному с образца 1 — происходит азотирование магния (реакция (2)), восстановление оксида циркония (реакция (3)) и последующее его азотирование.

Однако перечисленные процессы наблюдаются в более высокотемпературной области по сравнению с образцом 1 вследствие наличия в шихте графита. Так, пик, отвечающий восстановлению оксида циркония, зафиксирован при температуре 647.15°C, а образование нитрида циркония происходит при 661.96°C. Также значительно уменьшилась величина экзотермических пиков этих реакций — восстановление циркония из оксида сопровождается выделением 70.93 Дж/г, что на 38% ниже, чем в первом образце. А азотирование циркония сопровождается экзотермическим эффектом – 845.20 Дж/г, что на 56% меньше, чем в отсутствие графита.

Следует отметить, что увеличение массы шихты в температурном диапазоне от 500 до 700°C составило 9.98%, как и в случае с образцом 1. Пик на

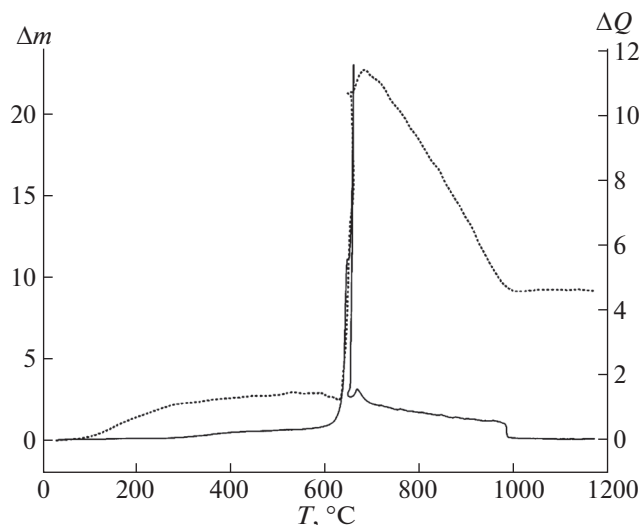


Рис. 2. ТГ-ДСК термограмма образца 2;  $\Delta m$  – потеря массы, мас.%;  $\Delta Q$  – тепловой поток, Вт/г.

669.97°C с выделением 53.37 Дж/г тепла связан с реакцией (4). Однако, в отличие от первого образца, наблюдается резкое снижение массы образца на 6.78% при температурах выше 700°C без явных химических превращений, что может быть связано с медленным тлением графита ввиду наличия на его поверхности адсорбированного кислорода. Это подтверждается ярко выраженным падением теплового потока при 1000°C, которое совпадает с окончанием падения массы шихты. На дифрактограмме образца 2 присутствуют пики нитрида циркония и графита, не вступившего в реакцию при температурах синтеза, и полностью отсутствуют пики  $ZrC$  и  $Zr_2CN$ .

**Образец 3.** Термограмма образца 3, представляющего собой механическую смесь оксида циркония, карбоната натрия и металлического магния в атмосфере азота представлена на рис. 3.

Первый процесс эндотермического характера (9.09 Дж/г) связан с разрушением кристаллогидрата карбоната натрия при 143.64°C и падением массы шихты на 0.33%. До 500°C происходит поглощение азота металлическим магнием и, как следствие, увеличение массы шихты на 1.05%.

Характер основного экзотермического процесса значительно отличается от наблюдаемого для предыдущих образцов (однако при этом не происходит смещения пиков, как в образце 2): наблюдаются два сильных экзотермических процесса при 601.32 и 615.36°C с выделением тепла в количестве 1718.59 и 67.19 Дж/г соответственно. Первый процесс связан с восстановлением оксида циркония и карбоната натрия металлическим магнием (реакции (3), (5)). При протекании реакции восстановления  $Na_2CO_3$  (5) происходит образование активной формы углерода [16–18], кото-

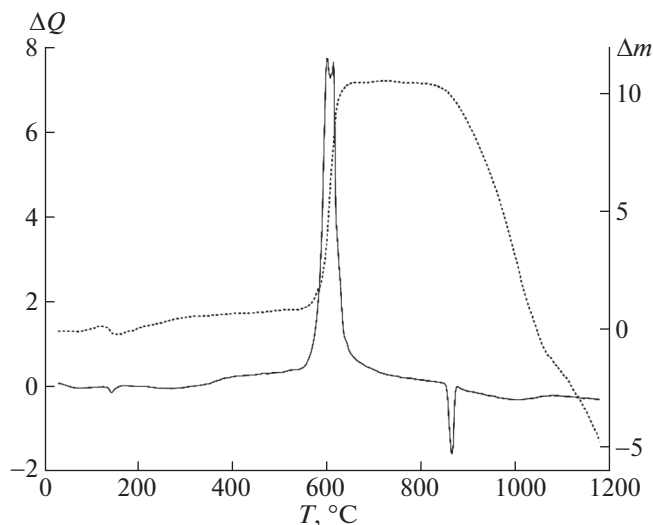
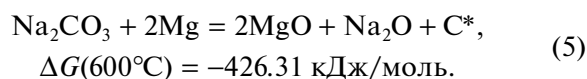
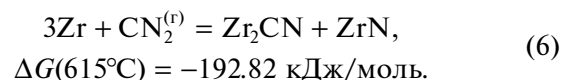


Рис. 3. ТГ-ДСК термограмма образца 3;  $\Delta m$  – потеря массы, мас.%;  $\Delta Q$  – тепловой поток, Вт/г.

рая способствует образованию карбида циркония при низких температурах:



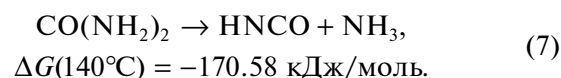
Второй процесс, в результате которого масса шихты увеличивается на 9.69%, связан с формированием карбонитрида и нитрида циркония:



Разложение непрореагировавшего карбоната натрия с убылью массы на 11.72% происходит при 865.97°C.

Дифрактограмма полученного образца представлена на рис. 4. Очевидно, присутствие двух основных фаз – карбонитрида циркония (2/1/1) и нитрида циркония;  $ZrN$  сформировался из-за недостатка активного углерода, вследствие недостаточной степени завершенности реакции (5).

**Образец 4.** Добавка мочевины в исходную шихту вызывает ряд новых процессов при формировании карбонитрида циркония. Как и в образце 2 при 140.05°C происходит разрушение кристаллогидрата карбоната натрия с эндотермическим эффектом 25.97 Дж/г. Разложение карбамида происходит при 182.49°C и с потерей массы шихты на 7.69%:



Далее происходит разложение образовавшихся соединений при 242.26°C (2.19 Дж/г) с потерей еще 0.68% массы при 260°C и 1.06% массы при 560°C. Окончательное разложение субпродуктов

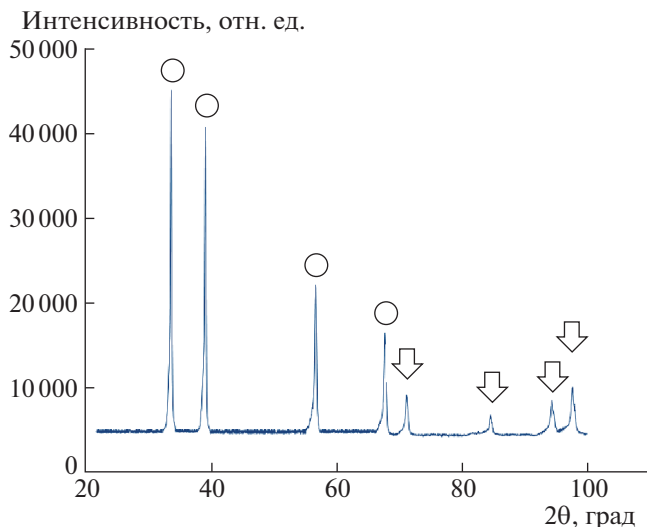


Рис. 4. Дифрактограмма продукта синтеза: ○ –  $Zr_2CN$ , ↓ –  $ZrN$ .

пиролиза мочевины происходит при  $543.19^\circ C$  с поглощением  $33.15$  Дж/г и уменьшением массы на  $0.48\%$ , что согласуется с известными данными [19].

Термограмма образца 4 значительно отличается от полученных для других образцов (рис. 5).

Азотирование магния наблюдается при  $641.28^\circ C$ , восстановление оксида циркония и карбоната натрия при  $648.78^\circ C$ . Образование карбонитрида и нитрида циркония происходит при  $672.42^\circ C$  с экзотермическим эффектом  $347.98$  Дж/г (по реакции (6)). Происходит увеличение массы навески  $14.08\%$  с ростом температуры от  $600$  до  $750^\circ C$ , что подтверждает образование нитрида и карбонитрида циркония. Добавление мочевины и ее пиролиз повлияли на проведение магнийтермии оксида циркония схожим образом, как и графит в образце 2: химические реакции смещены в более высокотемпературную зону на  $50\text{--}70^\circ C$ .

Последний пик, относящийся к пиролизу мочевины [19], наблюдается при  $683.07^\circ C$  ( $-14.04$  Дж/г) и соответствует разложению моноамида циануровой кислоты. Образующиеся в результате разложения продуктов пиролиза мочевины пары  $NH_3$  и  $CO$  вступают в реакцию с непрореагировавшим цирконием с образованием нитрида ( $729.06^\circ C$ ,  $-16.19$  Дж/г) и карбида циркония ( $766.29^\circ C$ ,  $-1.26$  Дж/г) соответственно:

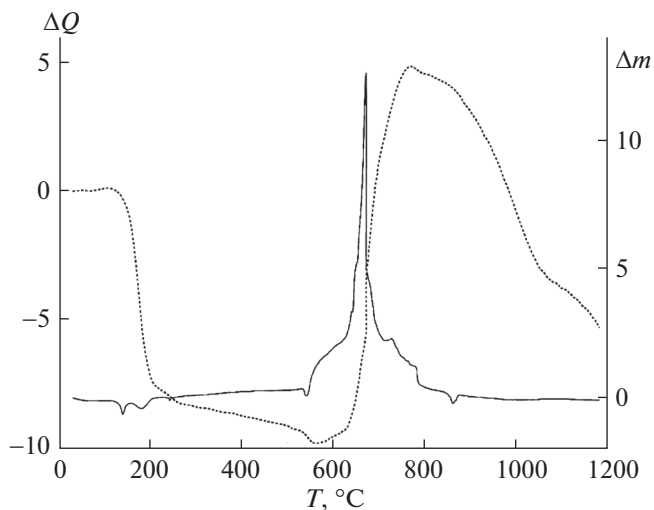
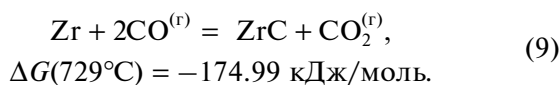
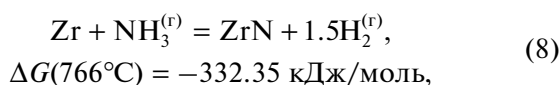


Рис. 5. ТГ-ДСК термограмма образца 4;  $\Delta m$  – потеря массы, мас. %;  $\Delta Q$  – тепловой поток, Вт/г.

При  $863.06^\circ C$  происходит плавление с разложением непрореагировавшего карбоната натрия с падением массы на  $9.37\%$ .

Таким образом, при изучении физико-химических процессов, протекающих при совместном восстановлении оксида циркония и карбоната натрия в азотсодержащей атмосфере, установлено, что в потоке азота происходит образование карбонитрида циркония в температурном интервале  $600\text{--}675^\circ C$ . С помощью рентгенофазового анализа подтверждено, что использование графита не приводит к образованию ни карбида, ни карбонитрида циркония в процессе низкотемпературного синтеза, однако присутствие графита приводит к смещению процессов образования карбонитрида циркония в более высокотемпературную область.

Исследования проводились в рамках выполнения работ по ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, соглашение № 14.578.21.0200 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFME-FI57816X0200).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jalaly M., Gotor F.J., Sayagues M.J. // J. Solid State Chem. 2018. V. 267. P. 106.
2. Toth L.E. Transition Metal Carbides and Nitrides. London.: Academic Press, Inc., 1971. 279 с.
3. Oyama S.T. The Chemistry of Transition Carbides and Nitrides. Cornwall.: Hartnolls LTD, 1996. 537 с.
4. Potts S.E., Carmalt C.J., Blackman C.S. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1838.
5. Carmalt C.J., Newport A.C., O’Neil S.A. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 615.

6. Zhang T., Zheng S.F., Wen G. // *Materials Letters*. 2014. V. 132. P. 277.
7. Huang F.L., Cao C.B., Xiang X. *et al.* // *Diamond and Related Materials*. 2004. V. 13. P. 1757.
8. Chen D., Huang Y., Hu X. *et al.* // *Materials*. 2018. V. 11. P. 387.
9. Puyoo G., Teysandier F., Paillet R. *et al.* // *Carbon*. 2017. V. 122. P. 19.
10. Faziev Sh. A., Paizullakhanov M.S., Nurmatov Sh.R. // *Heliotechnical Materials Science*. 2010. V. 46. P. 53.
11. Sun J., Liang B., Huang Y. *et al.* // *Catalysis Today*. 2016. V. 274. P. 123.
12. Jalay M., Gotor F.J., Sayagues M.J. // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 763. P. 18.
13. Wang L., Su Y., Zhu Y.Q. // *Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. V. 38. P. 134.
14. Rasaki S.A., Zhang B., Anbalgam K. *et al.* // *Progress in Solid State Chem.* 2018. V. 50. P. 1.
15. Wang L., Xi W., Mei T. *et al.* // *J. Ceramic Soc. Japan*. 2017. V. 125. № 10. P. 789.
16. Ma J., Du Y. // *J. Alloys and Compounds*. 2008. V. 448. P. 215.
17. Ma J., Wu M., Du Y. *et al.* // *Materials Science and Engineering B*. 2008. V. 153. P. 96.
18. Ma J., Wu M., Du Y. *et al.* // *Materials Letters*. 2009. V. 63. P. 905.
19. Schaber P.M., Colson J., Higgins S. *et al.* // *Thermochemica Acta*. 2004. V. 424. P. 131.