

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Трусов В.Н., Бичуров Г.В., Трусов Д.В.

Самарский государственный аэрокосмический университет, г. Самара

В условиях сложившейся экономической ситуации острой проблемой встала задача создания новых материалов и видов техники, производства новых конструкционных материалов и изделий на их основе, создания и внедрения новых технологических процессов.

Современные способы производства нитрида циркония не позволяют получать продукт при удовлетворении всех требований, как по качеству получаемого нитрида, так и по экологическим показателям. В связи с этим разработка новой более производительной и дешёвой технологии получения порошкообразных чистых нитридов является важной задачей. Эту задачу можно решить при использовании в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азидов (СВС-Аз) оксидов азотируемых элементов, вместо чистых элементов, что позволяет удешевить процесс и освободиться от вредных примесей.

Задача данной работы заключается в установлении некоторых закономерностей горения систем цирконий-азид натрия-оксид циркония, исследовании чистоты конечных продуктов от технологических параметров синтеза (давление внешнего газа, количественное соотношение компонентов в шихте, плотность исходной шихты, относительная плотность загрузки реактора), нахождении оптимальных условий синтеза.

Изучение процесса синтеза в режиме СВС, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС - Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра. Внутренний диаметр рабочего пространства реактора составлял 0,147 м, высота - 0,255 м.

Методика проведения синтеза нитридов элементов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза состоит в следующем:

Из исходных реагентов-порошка азотируемого элемента, азиды натрия, оксида азотируемого элемента с определенным соотношением реагентов готовят смесь в шаровой мельнице типа "пьяной бочки". Затем формуют из приготовленной смеси цилиндрические образцы с насыпной плотностью в калковом патроне. Образец помещают в реактор постоянного давления, вакуумируют его, промывают два раза

азотом, заполняют им до требуемого давления и воспламеняют раскалённой вольфрамовой спиралью. После сгорания дают образцу остыть, вынимают из реактора, разрушают вручную, промывают в воде, сушат на воздухе и анализируют на содержание элементов в продукте.

Фазовый состав продуктов устанавливался с помощью рентгенофазового анализа.

Максимальная загрузка исходной шихтой лабораторного реактора составляла 0,3 кг.

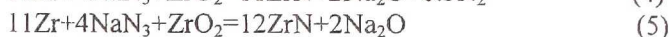
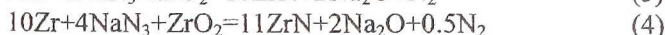
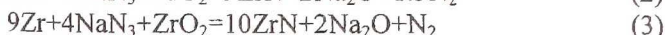
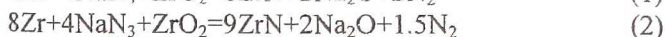
Максимальные температуры и линейные скорости процесса горения измерялись с помощью двух вольфрам-ренийевых термопар.

#### *Исследование основных закономерностей горения систем цирконий—азид натрия—оксид циркония*

Широкие исследования закономерностей распространения фронта реакции в СВС-системах различных типов показали, что, как и при обычном горении, основные параметры процесса (скорость горения и режим распространения фронта, температура горения во фронте) определяются главным образом условиями тепло- и массопереноса в системе, зависящими от давления и температуры. Однако высокая теплоемкость продуктов СВС, низкие скорости массопереноса в конденсированной фазе, своеобразии кинетических законов взаимодействия компонентов СВС-систем, наличие высокотемпературных фазовых переходов в реагентах и продуктах реакций обуславливают весьма специфическую картину протекания СВС-процессов, сильно отличающуюся от описываемой классической теорией горения.

#### *Исследование влияния содержания циркония в системе: $x\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ на параметры горения при синтезе нитрида циркония*

Исследование процессов горения и синтеза нитрида циркония при различном соотношении компонентов в исследуемой системе проводилось при давлении азота 0.1 МПа (1 атмосфера), насыпной плотности ( $\Delta=0.42$ ), относительной плотности загрузки реактора 3.658 кг/м<sup>3</sup> (диаметр образца 20 мм). Стехиометрические уравнения химических реакций имеют вид:



Результаты исследований представлены на рис 1.



Рис. 1. Зависимость параметров процесса горения о количественного соотношения компонентов: U1- скорость реакции восстановления; T1-температура реакции восстановления; U2 скорость процесса азотирования; T2- температура азотирования

Полнота превращения конечного продукта напрямую зависят от температуры и скорости реакции при получении целевого продукта (нитрид циркония) СВС-Аз способом. Чем больше температура и скорость горения, тем, как правило, выше полнота химического превращения в СВС-системах и, как следствие, выше степень чистоты целевых продуктов синтеза.

Увеличение количества циркония на один моль обусловлено недостаточной температурой синтеза. Видно, что с увеличением содержания циркония в исходной смеси скорость и температура горения растут, а также возрастает чистота конечного продукта. Стабильное горение смеси компонентов системы и отсутствие побочного продукта синтеза- $\text{Na}_2\text{O}$  (рН-конечного продукта 7) в получаемом порошке наблюдается при содержании циркония больше 9 моль (температура горения 2050 °C).

Далее исследуются системы  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  (так как наблюдается стабильное горение смеси компонентов данной системы, отсутствие побочного продукта синтеза ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) в получаемом порошке) и  $11\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ , так как смесь компонентов данной системы



является "стехиометрической", т.е., согласно уравнению реакции, весь азот азидов увязывается в нитрид

*Исследование влияния давления газовой среды на параметры горения при синтезе нитрида циркония для систем:  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  и  $11\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ .*

Исследования данной зависимости сводились, в основном, к изучению влияния области низких давлений ( $P=0.1-7$  МПа), так как она является наиболее приемлемой для создания промышленной технологии получения порошка нитрида циркония в режиме СВС-Аз. При этом использовались следующие технологические параметры процесса СВС-Аз: система  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ , относительная плотность загрузки реактора 3.658 (диаметр образца - 20 мм), относительная плотность исходной шихты-насыпная ( $\Delta=0.42$ ); система  $11\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ , относительная плотность загрузки реактора 3.658 (диаметр образца-20 мм), относительная плотность исходной шихты-насыпная ( $\Delta=0.42$ ).

Результаты исследований системы  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  представлены на рис. 2.

Как видно из полученных результатов исследований, с увеличением давления внешнего азота в реакторе увеличиваются как температура, так и скорость реакции, достигая максимальных значений (температура реакции восстановления  $1270$  °С, температура реакции азотирования  $2500$  °С) при давлении азота более  $1.5-2.0$  МПа. Осциллограмма горения системы:  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  представлена на рис.6. Скорость горения с увеличением давления азота в реакторе растёт (при максимальном давлении азота  $7$  МПа линейная скорость горения достигает  $2.5$  см/с). Причём, полнота превращения начальных продуктов в целевой напрямую зависит от температуры и скорости реакции при использовании СВС-Аз системы "цирконий - азид натрия - оксид циркония". Чем больше температура и скорость горения, тем, как правило, выше полнота химического превращения в азидных СВС-системах и, как следствие, выше степень чистоты целевых продуктов синтеза. Однако по показаниям РФА в системе  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  при давлении  $1.5$  МПа отмечается наличие только нитрида циркония (рис. 4).

Результаты исследований системы  $11\text{Zr} + 4\text{NaN}_3 + \text{ZrO}_2$  представлены на рис. 5. Температура горения системы  $11\text{Zr} + 4\text{NaN}_3 + \text{ZrO}_2$  достигает максимальных значений при давлениях азота  $> 1$  МПа.(температура восстановления  $1270$  °С, температура азотирования

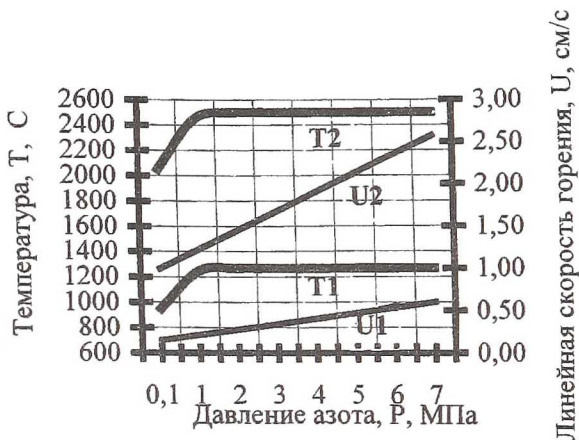


Рис.2. Зависимость параметров процесса горения от давления внешнего газа (азота): U1- скорость реакции восстановления; T1-температура реакции восстановления; U2- скорость процесса азотирования; T2- температура азотирования

2600 °C). Линейная скорость горения растёт с увеличением давления азота (при давлении азота 7МПа,  $U_r=2.5$  см/с).

Осциллограмма горения системы:  $11Zr + 4NaN_3 + ZrO_2$  практически такой же вид как и ранее представленная осциллограмма.

РФА конечного продукта показывает наличие пиков только нитрида циркония при давлении синтеза 1 МПа (рентгенограмма конечного продукта - копия представленной па рис. 4). Как видно из полученных результатов с увеличением давления внешнего азота увеличиваются температура и скорость реакции, причем, соответствующие

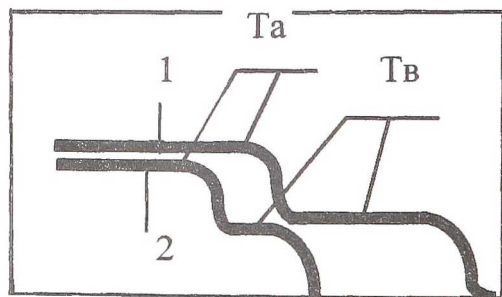
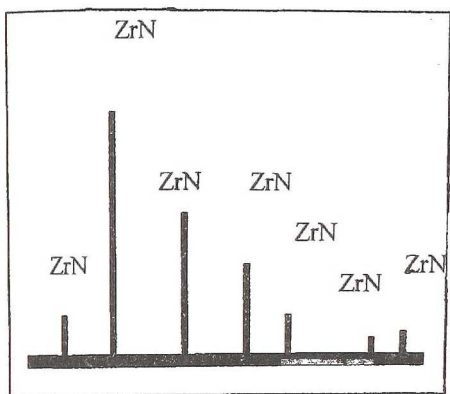


Рис.3. Осциллограмма горения системы:  $9Zr+4NaN_3+ZrO_2$  : Tв - температура реакции восстановления, Tа - температура реакции азотирования, 1 - шлейф от верхней термопары; 2 - шлейф от нижней термопары.  $T_b = 1270$  °C [20 mV];  $T_a = 2500$  °C [33.6 mV]

зависимости для исследуемых систем имеют схожий характер.

Разница в температурах горения объясняется



33.95 39..37 59.95 67..91 71.41 94.45 97.75

Рис. 4. Штрих-рентгенограмма конечного продукта горения системы  $9\text{Zr} + 4\text{NaN}_3 + \text{ZrO}_2$

(система  $9\text{Zr} + 4\text{NaN}_3 + \text{ZrO}_2$   $T_r = 2500^\circ\text{C}$ , система  $11\text{Zr} + 4\text{NaN}_3 + \text{ZrO}_2 - T_r = 2600^\circ\text{C}$ ) разницей количества горючего (Zr), используемого в этих системах, если в первой системе циркония берётся 9 моль, то во второй 11 молей соответственно.

Сущность влияния давления газовой среды на параметры горения основывается на том, что внешний азот не даёт уходить из зоны реакции активному азоту, полученному

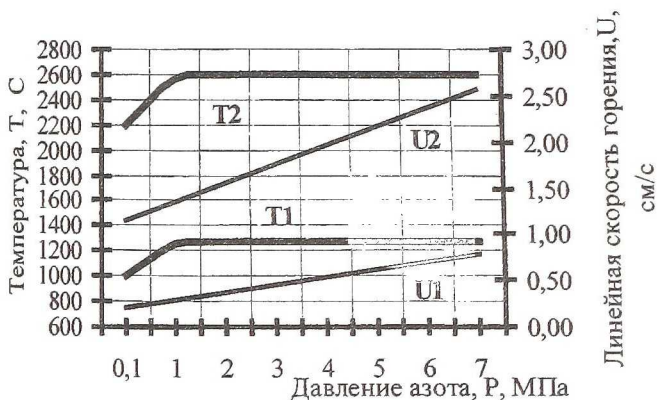


Рис.5. Зависимость параметров процесса горения от давления внешнего газа (азота) T1-температура азотирования; T2-температура восстановления; U1-скорость азотирования; U2-скорость восстановления

термическим разложением азидов натрия в процессе горения. Этот азот (азот азидов натрия), содержит много активных радикалов, азотирование элементов которыми идёт более активно, чем молекулярным азотом. Следовательно, с повышением давления внешнего азота возрастает степень азотирования циркония.

Также на основании результатов проведённых экспериментов можно предположить, что близкие к "стехиометрической" системы будут иметь схожий с ней характер зависимостей параметров горения (например системы  $10\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$  и  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ , будут иметь схожий характер зависимостей параметров горения с системой  $11\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ ). Необходимо отметить, что рН-конечного продукта во всех экспериментах при исследовании представленных зависимостей в дан-ном подразделе равна 7.

*Исследование влияния относительной плотности загрузки реактора (диаметра образца) на параметры горения при синтезе нитрида циркония в системе:  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ .*

Изучение влияния относительной плотности загрузки реактора (в дальнейшем в этом подразделе вместо термина "относительная плотность загрузки реактора" для удобства восприятия будет употребляться термин "диаметр образца") на температуру, скорость горения и глубину превращения из-за сложностей технологического характера, проводилось в интервале образцов 10-40 мм. При использовании образцов диаметром менее 10 мм, насыпной плотности шихты и применение калькового стаканчика для смеси, как воспламенение исходного состава иницилирующей вольфрамовой спиралью, так и измерение выходных параметров горения затруднительно. Использование диаметров образцов более 40 мм ограничиваются возможностями лабораторного реактора.

Исследование процесса горения и синтеза нитрида циркония при различном диаметре образцов проводились при давлении внешнего азота равной 1.5 МПа, то есть оптимальном для получения нитрида циркония в системе  $9\text{Zr}+4\text{NaN}_3+\text{ZrO}_2$ , насыпной плотности шихты и



высоте образцов, равной 1,5 диаметра. Результаты исследований представлены на рис. 6.

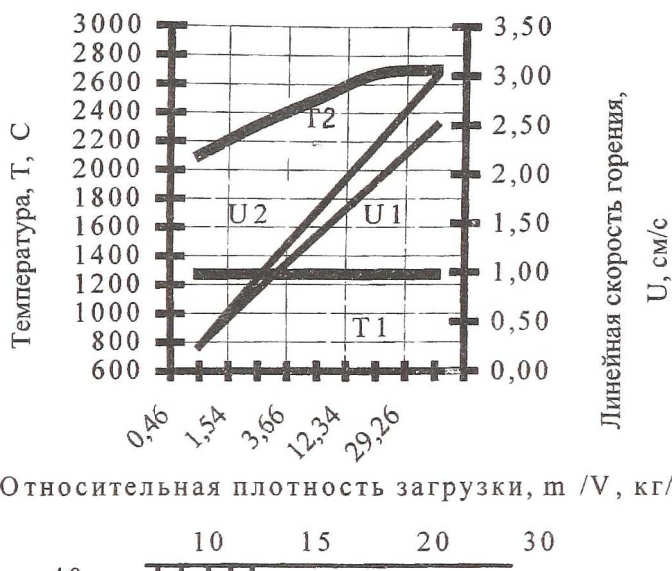


Рис. 6. Зависимость параметров процесса горения от относительной плотности загрузки:  
 $U_1$  - скорость реакции восстановления;  $U_2$  - скорость процесса азотирования;  $T_1$ ,  $T_2$  - температура процесса

Как видно из приведённой зависимости, температура горения рассматриваемой системы с увеличением диаметра возрастает (температура восстановления  $T_в$  постоянна - 1270 °C), приобретая максимальные значения при диаметре образца 40 мм (температура азотирования  $T_а = 2700$  °C). Линейная скорость горения также возрастает (линейная скорость восстановления постоянна -  $U_в = 0.3$  см/с), приобретая максимальные значения при диаметре образца 40 мм (линейная скорость азотирования  $U_а = 3$  см/с).



В процессах горения важную роль играет теплоотвод из зоны реакции, который в сильной степени зависит от поверхности теплообмена, а, следовательно, и от начальной относительной плотности загрузки реактора (начального диаметра образцов) исходной смесью.

Уже при диаметре образца 20 мм, температура горения достигает 2500 °С, что вполне достаточно для синтеза нитрида циркония и именно этот диаметр является оптимальным. Кислотно-щелочной баланс конечного продукта в каждом эксперименте (рН) равен 7.

Исследование влияния относительной плотности исходной шихты на параметры горения при синтезе нитрида циркония в системе

$$11Zr+4NaN_3+ZrO_2.$$

Исследование процесса горения и синтеза нитрида циркония при различной плотности исходной шихты проводились в системе  $11Zr+4NaN_3+ZrO_2$  (т. к. система  $9Zr+4NaN_3+ZrO_2$  не горит в прессованном состоянии), при давлении внешнего азота 3 МПа, относительной плотности загрузки реактора 3.658 кг/м<sup>3</sup> (диаметр образцов 20 мм).

Результаты исследований представлены рис. 7.

Видно, что с увеличением плотности исходной шихты температура и линейная скорость горения падают. Так при увеличении плотности с  $\Delta=0.4$  до  $\Delta=0.6$  температура горения падает на 300 °С ( $T_a=2300$  °С), линейная скорость горения падает почти в два раза ( $U_a=0.8$  см/с), рН-конечного продукта равен 7. При увеличении плотности исходной шихты до  $\Delta=0.8$  горение вообще затухает.

Видно что плотность шихты существенным образом влияет на кинетические параметры горения. Увеличение плотности затрудняет фильтрацию как газообразных реагентов, так и продуктов реакции. В тоже время при увеличении относительной плотности увеличивается поверхность контакта твёрдых реагирующих веществ. Уменьшается поверхность теплоотвода на единицу объёма.

Кроме того при повышении плотности исходной шихты побочные продукты синтеза, такие как: металлический натрий, оксид натрия, за время прохождения фронта горения не успевают покинуть зону реакции, тем самым разбавляют реагирующие компоненты, уменьшают, как скорость горения и температуру, так и глубину превращения основного вещества. Таким образом, чем больше

плотность исходной шихты, тем больше влияние побочных продуктов на протекание реакции азотирования.

Нужно заметить, что использование более высокой относительной плотности шихты при синтезе нитрида циркония, в опытно промышленных условиях, не целесообразно из-за того, что, такая операция, как прессование исходной шихты в условиях производства, уменьшила бы производительность процесса в целом и увеличила бы опасность самовозгорания шихты в процессе прессования.



Рис. 7. Зависимость параметров процесса горения от относительной плотности исходной шихты: U1, T1 - скорость и температура реакции восстановления; U2, T2 - скорость и температура процесса азотирования

### Оптимальные условия синтеза нитрида циркония

- оптимальным количеством горючего в исходной шихте, при синтезе нитрида циркония, является количество горючего 9 моль.
- оптимальным давлением внешнего азота при синтезе нитрида циркония является давление в 1,5 МПа;
- оптимальной относительной плотностью загрузки реактора (оптимальным диаметром) при синтезе нитрида циркония является относительная плотность загрузки реактора  $3,658 \text{ кг/м}^3$  (диаметр образца 20 мм);
- оптимальной относительной плотностью исходной шихты является-насыпная.