УДК 666.3-187

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-2-237-32-37

С. И. Джелялов

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОНОКЛИННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И УГЛЕРОДОМ**

ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет им. Ф. Якубова»

e-mail: dzhelyalov@mail.ru

Работа содержит результаты исследований термодинамики взаимодействия компонентов реакционной смеси $ZrO_{2(m)}-Al-C$ стехиометрического состава, основанных на расчетах энергии Гиббса химических реакций, характерных для данной системы, дифференциально-термического, рентгеноструктурного анализов образцов, нагретых до высоких (1650–1775 °С) температур. Выявлен характер взаимодействия компонентов реакционной смеси, установлены состав конечного материала, содержащий Al_2O_3 , ZrC , и возможность использования смеси $ZrO_{2(m)}-Al-C$ для получения керамики оксидно-карбидного типа инструментального назначения.

Ключевые слова: термодинамика, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ, керамика.

*S. I. Dzhelialov***THERMODYNAMICS OF THE PROCESS OF INTERACTION
OF MONOCLINIC ZIRCONIUM DIOXIDE WITH ALUMINUM AND CARBON****Department of Crimean Engineering-Pedagogical University named after F. Yakubov**

The work contains the results of studies of the thermodynamics of the interaction between components of the $ZrO_{2(m)}-Al-C$ reaction stoichiometric composition mixture, based on the Gibbs energy calculations of the chemical reactions characteristic of this system, differential-thermal, and X-ray structural analysis of the samples, heated to high (1650–1775 °C) temperatures. The nature of the reaction interaction between mixture components has been established. Al_2O_3 , ZrC was recognized as a components of the final material. The possibility of using the $ZrO_{2(m)}-Al-C$ mixture for the preparation of instrumental-purpose oxide-carbide ceramics have been established.

Keywords: thermodynamics, differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, ceramics.

Керамические материалы, полученные в результате реакционного синтеза, находят свое применение в различных областях техники. Одной из наиболее успешных сфер их использования является материалобработка, основанная на создании лезвийного инструмента, обладающего комплексом свойств, позволяющих обрабатывать металлы при высоких скоростях [1, 2]. Характеристики таких керамических материалов в значительной степени зависят от свойств конечных его составляющих, образовавшихся в результате химического взаимодействия компонентов исходной шихты. Характерный состав инструментальной керамики формируется на основе сочетания свойств оксидов, карбидов, нитридов, а также других высокопрочных соединений. Основой инструментальных керамических материалов оксидно-карбидного типа является оксид алюминия, который обычно упрочнен дисперсными частицами карбидов, а также оксидом циркония, проявляющего трансформационное упрочнение. Исследования, направленные на прогнозирование возможности создания керамики новых составов, с целью улучшения свойств, совершенствования технологии синтеза материала, целесообразно начинать с установления характера взаимодействия компонентов реакционных смесей. В этой связи вызывает научный интерес изучение термодинамики процессов взаимодействия компонентов реакционной смеси состава $ZrO_{2(m)}-Al-C$, которая, по аналогии с реакцией взаимодействия оксида титана с алюминием и углеродом [3–6], в общем виде может быть представлена как:

Такие исследования становятся еще более актуальными, когда синтез осуществляется при использовании энергоемких технологий, в частности – горячего прессования, которое является

наиболее распространенным способом получения керамических материалов, в том числе инструментального назначения.

Целью данной работы является установление возможности использования реакционной смеси $ZrO_{2(m)}-Al-C$ для получения керамики оксидно-карбидного типа, на основе анализа результатов термодинамических расчетов, дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов, а также выявление предпосылок к созданию на ее основе материала инструментального назначения.

**Методика проведения
исследований**

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) были получены на высокотемпературном дифференциальном термоанализаторе ВДТА-7, предназначенном для исследования тугоплавких материалов в диапазоне температур 20–2500 °C. Подъем температуры осуществляется автоматически по заданной программе с одновременной регистрацией результатов измерений в координатах: температура образца – разность температур образца и эталона. Рентгеноструктурные исследования проводили при использовании дифрактометра ДРОН-2. Сканирование образцов, подвергшихся дифференциально-термическому анализу, проводилось в $CuK\alpha$ -излучении с Ni фильтром.

Возможность прохождения реакции в указанной системе в интервале температур 100–1700 °C устанавливалась по результатам расчета свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции (1) по традиционной методике при использовании справочных значений термодинамических потенциалов веществ.

Обсуждение результатов

Согласно проведенным расчетам, значения изменения энергии Гиббса для реакции (1) в интервале температур 100–1700 °C находится

в пределах 13,8–225,6 кДж/моль. Это указывает на то, что проверяемая реакция не должна проходить. Однако следует учитывать возможность прохождения других химических реакций между компонентами смеси.

Механизм образования конечных компонентов реакции (1), по аналогии с [3] (где рассматривается взаимодействие в системе $\text{TiO}_2\text{--Al--C}$) может определяться последовательностью реакций, происходящих в системах:

Согласно диаграмме состояния алюминий – углерод [7], единственным устойчивым соединением, образующимся в системе (2) является карбид Al_4C_3 , выделение которого происходит в результате перитектической реакции при 2300 °С. При более низких температурах растворимость углерода в алюминии чрезвычайно мала: 0,14% (по массе) при 1000 °С и 0,32 % (по массе) при 1200 °С.

Результаты термодинамических расчетов, полученных для уравнения равновесия:

характеризуют взаимодействие в системе (3). Изменение энергии Гиббса в температурном интервале 100–1700 °С, согласно проведенным расчетам, находится в пределах –341,9 – (–64,7) кДж/моль и указывает на возможность прохождения данной химической реакции. Полученные данные хорошо коррелируют с данными [8], где ко всему отмечается, что температура начала взаимодействия между ZrO_2 и С по реакции (5) составляет 1400 °С. Известно также, что одним из способов синтеза ZrC является науглероживание порошка металлического циркония [9–11]. Это может быть возможно в результате освобождения Zr при реакции:

Более низкое положение диоксида циркония по сравнению с оксидом алюминия на диаграмме сродства кислорода к металлам, представленной в [12], а также результаты работы [13], дают основание предположить, что взаимодействие (6) может иметь место. Эти данные подтверждаются результатами ДТА (рис. 1) и рентгеноструктурного анализа (рис. 2), снятыми с образца, полученного из смеси $\text{ZrO}_2\text{--}22\text{Al}$ % (по массе) (стехиометрический состав, рассчитанный по уравнению равновесия (7)).

Рис. 1. Термограмма ДТА, полученная при нагреве и остывании образца из смеси $\text{ZrO}_{2(\text{м})} - 22\text{Al}$ (% по массе)

Первый эндоэффект (652–685 °С) термограммы ДТА (см. рис. 1) соответствует плавлению алюминия. Далее расплав Al начинает взаимодействовать с оксидом циркония по реакции (7), что проявляется в виде экзоэффекта при 770 °С. Образовавшийся оксид алюминия,

в соответствии с результатами, описанными в [14], при данной температуре имеет структуру $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Впоследствии при 1275 °С (см. рис. 1) он претерпит полиморфное превращение в устойчивую для нормальных условий α -фазу.

Рис. 2. Рентгенограмма, снятая с образца состава $ZrO_{2(Al)} - 22Al$ (% по массе) после нагрева в ДТА-анализаторе

Так как мы имеем дело с порошковой системой, существует вероятность того, что не весь алюминий участвует в реакции освобождения циркония. Та его часть, которая оказывается на границе с цирконием, освободившимся при реакции (6) вступает с ним во взаимодействие с образованием интерметаллидов. Этому взаимодействию соответствует пик термограммы ДТА при $837^\circ C$.

Наличие пиков диоксида циркония на рентгенограмме снятой с исследуемого образца (см. рис. 2) характеризует наличие в составе материала той его части, которая не вступила в реакцию с Al , так как перед этим алюминий был частично израсходован на образование интерметаллидов.

В работе [15] сделано предположение о возможности образования в данной системе соединения Al_3Zr_5 с последующим распадом по реакции:

При этом авторами [16], исследовавшими взаимодействие циркония с алюминием, в конечном составе материала наряду с иными компонентами констатируется наличие двух интерметаллидов Al_3Zr , а также Al_2Zr . Возможность образования каких-либо из вышеперечисленных соединений следует связывать с концентрацией алюминия в исходном составе порошковой смеси в сочетании с температурными условиями. Множество экзо- и эндозффектов, появляющихся при нагреве выше $1500^\circ C$, вероятно, являются последствиями перекристаллизации образовавшихся ранее ин-

терметаллидов, что в итоге привело к формированию устойчивой фазы Al_2Zr , обнаруженной в составе конечного материала в результате рентгеноструктурных исследований (см. рис. 2). Эти данные коррелируют с результатами работы [17]. Некоторые из температурных эффектов, возникающих в интервале $1500 \rightarrow 1652 \rightarrow 1350^\circ C$ также могут свидетельствовать о возможных полиморфных превращениях характерных для сформировавшихся ранее оксидов.

С появлением в составе реакционной смеси углерода ($ZrO_2 - 21Al - 7C$ % (по массе) – стехиометрический состав, рассчитанный по уравнению (1)) экзоэффект на диаграмме ДТА, связанный с образованием интерметаллидов смещается вправо (пик при $915^\circ C$ на рис. 3).

При этом температура предполагаемого $\theta \rightarrow \alpha$ перехода оксида алюминия остается в пределах близких к предыдущей системе – $1170^\circ C$, незначительно сместившись влево. В соответствии с [8] наличие экзотермического пика при $1417^\circ C$ на диаграмме ДТА характеризует взаимодействие диоксида циркония и углерода по реакции (5) (рис. 3). Отметим, что часть оксида циркония временем ранее уже вступила во взаимодействие с алюминием.

С учетом того, что количество C в исходной смеси было рассчитано на взаимодействие со всем объемом ZrO_2 , определенное количество углерода еще остается в смеси. Также в системе произошло выделение газовой фазы CO по реакции (5). С повышением температуры C и CO вступают во взаимодействие с ранее образовавшимися интерметаллидом и свободным цирконием, также образуя карбид. При этом кисло-

род, отделившийся от газа, взаимодействует с алюминием, выделившимся из интерметаллида, образуя Al_2O_3 . Можно предположить, что наличие ряда экзо- и эндоэффектов при темпе-

ратурах 1510 °C и выше (см. рис. 3), связано с данными химическими реакциями. Соответствие их вышеуказанным предположениям в рамках данных исследований не устанавливалось.

Рис. 3. Термограмма ДТА, полученная при нагреве и остывании образца из смеси ZrO_2 –21Al–7C % (по массе)

Рентгенограмма образца, нагретого в анализаторе, содержит пики двух типов соединений: оксид алюминия и карбид циркония (рис. 4). Это свидетельствует о том, что подавляющая масса промежуточных фаз, образующихся в си-

стеме $\text{ZrO}_{2(m)}\text{–Al–C}$, включая свободный цирконий, интерметаллиды, а также газовая фаза СО активно взаимодействуют, с образованием устойчивых соединений, представленных в составе конечного материала.

Рис. 4. Рентгенограмма образца с составом исходной шихты $\text{ZrO}_{2(m)}\text{–21Al–7C}$ (% по массе), снятая после нагрева в ДТА-анализаторе

Выводы

На основе комплексного анализа результатов термодинамических расчетов, а также сопоставления аналитических данных с экспериментальными (ДТА, рентгеноструктурный анализ) изучен характер взаимодействия компо-

нентов реакционной смеси $\text{ZrO}_{2(m)}\text{–Al–C}$ стехиометрического состава, и отмечена вероятность многостадийного взаимодействия в процессе нагрева с образованием оксида алюминия Al_2O_3 и карбида циркония ZrC в качестве конечных компонентов с возможным протекани-

ем промежуточной реакции образования интерметаллида Al_2Zr . Полученные результаты являются предпосылкой для дальнейшего изучения закономерностей фазо- и структурообразования в рассмотренных системах при горячем прессовании с целью получения высокоплотных материалов и указывают на целесообразность использования смеси $\text{ZrO}_{2(\text{м})}\text{--Al--C}$ для получения керамики оксидно-карбидного типа инструментального назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черноголовка. Издательство ИСМАН, 1998. – 512 с.
2. Геворкян, Э. С. Разработка композиционного материала на основе оксида хрома для лезвийного инструмента: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Материаловедение в машиностроении» / Геворкян Э. С. – Киев, 1989. – 26 с.
3. Чиа, Т. Д. Микроструктура керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$, спеченной методом СВС-синтеза / Т. Д. Чиа, Т. М. Ванг, В. Д. Жао, Т. Э. Лиу // Перспективные материалы. – 1999. – № 6. – С. 57–61.
4. Choi Yoon. Reaction of $\text{TiO}_2\text{--Al--C}$ in the combustion synthesis of $\text{TiC--Al}_2\text{O}_3$ composite / Choi Yoon, Rhee Shi-Woo // J. Amer. Ceram. Soc. – 1995. – 78, № 4. – Р. 986–992.
5. Xia Tiandong. The form of phases in the $\text{TiC--Al}_2\text{O}_3$ composites combustion synthesized from $\text{TiO}_2\text{--Al--C}$ / Tiandong, Liu Tianzuo, Zhao Wenjun, Wang Tianmin // J. Gansu Univ. Tehnol. – 1997. – № 1. – Р. 16–20.
6. Boudebane S. The influence of additions on the self propagating high-temperature synthesis of $\text{TiC--Al}_2\text{O}_3$ ceramics. / S. Boudebane, A. Boudebane, S. Lemboub, S. Mchachi, O. Benchiheb, H. Boutefnouchet // Annales de chimie. – 2002. – Vol. 27, № 2, Р. 1–15.
7. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных систем : справочник: В 3 т. Т. 1 / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин [и др.]. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
8. Рогайлин, М. И. Справочник по углеграфитовым материалам / М. И. Рогайлин, Е. Ф. Чалых. – Л. : Химия, 1974. – 208 с.
9. Самсонов, Г. В. Исследование диффузии бора и углерода в некоторые металлы переходных групп / Г. В. Самсонов, В. П. Латышева // Физика металлов и металловедение. – 1956. – Т. II, № 2. – С. 309–311.
10. Самсонов, Г. В. К вопросу о параметрах реакционной диффузии бора и углерода в тугоплавкие переходные металлы / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т. XIV, № 3. – С. 479–480.
11. Павлинов, Л. В. Диффузия углерода в β -цирконии / Л. В. Павлинов, В. Н. Быков // Физика металлов и металловедение. – 1965, т. XIX. – С. 397–400.
12. Косолапова, Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – М. : Металлургия, 1968. – 300 с.
13. Матренин, С. В. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков / С. В. Матренин, А. П. Ильин, Л. О. Толбанова, Е. В. Золотарева. // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 24–28.
14. Жарныльская, А. Л. Синтез прекурсора керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ золь-гель-методом / А. Л. Жарныльская, В. В. Вольхин // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 753–756.
15. Шишковский, И. В. Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков Al и ZrO_2 / И. В. Шишковский, В. И. Щербаков, А. Л. Петров // Физика и химия обработанных материалов. – 2001. – № 3. – С. 45–48.
16. Натанзон, Я. В. Взаимодействие циркония с жидким алюминием, насыщенным цирконием / Я. В. Натанзон, В. Я. Петрищев // Порошковая металлургия. – 1992. – № 8. – С. 80–85.