

Влияние добавки углерода и давления азота на процесс восстановления ZrO_2 и TiO_2 кальцием

А.Н. Аврамчик*, Б.Ш. Браверман, О.Г. Крюкова, Ю.М. Максимов

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

*avran111@yandex.ru

Аннотация. Выполнен термодинамический расчёт адиабатических температур и равновесного состава продуктов восстановления TiO_2 и ZrO_2 кальцием под давлением азота в присутствии углерода. В работе использовалась программа ТЕРРА. Синтез карбонитридов учитывался путем задания в расчётах возможности образования твердых растворов $TiC-TiN$ и $ZrC-ZrN$. Установлено влияние содержания углерода и давления в системе на температуру процесса и равновесный состав продуктов. Показано, что введение углерода понижает адиабатическую температуру, а увеличение давления приводит к её росту. Фазовый переход CaO «твёрдое – жидкость» при $T = 2900$ К приводит к появлению плато при этой температуре. При любом количестве введенного углерода в продуктах образуются карбонитриды. Образование индивидуальных TiC и ZrC в равновесных условиях невозможно. Образующийся избыток углерода взаимодействует с избыточным кальцием, формируя карбид CaC_2 . Часть углерода взаимодействует с кислородом, образуя CO . Повышение давления смещает равновесное содержание CO в сторону его уменьшения.

Ключевые слова: карбонитрид титана, карбонитрид циркония, восстановление оксидов кальцием, адиабатическая температура, высокотемпературные равновесия

1. Введение

Нитриды металлов и нитридная керамика на их основе являются уникальными по своим свойствам материалами, получившими разнообразное применение в современной технике. Синтез в режиме горения этих материалов, активно развивающийся в последние десятилетия, позволяет создавать новые энергоэффективные технологии их производства [1]. Восстановление в режиме горения оксидов металлов кальцием под давлением азота позволяет получать порошки тугоплавких нитридов, например, титана и циркония [2, 3]. Не меньший интерес для применения в промышленности представляют карбонитриды этих металлов. Последние могут быть получены путём введения в систему « $TiO_2/ZrO_2 - Ca - N_2$ » углерода. Цель настоящей работы – изучить влияние добавки углерода на процесс восстановления ZrO_2 и TiO_2 кальцием под давлением азота. Наиболее важными параметрами такого процесса являются адиабатическая температура и равновесный состав продуктов.

2. Методика расчетов

Для расчёта адиабатических температур (T_{ad}) и равновесных составов продуктов было применено компьютерное моделирование с использованием программы TERRA [4]. Объект изучения – системы « $TiO_2+X\cdot C+N_2+Ca$ » и « $ZrO_2+X\cdot C+N_2+Ca$ », где X – безразмерный параметр, выражающий отношение фактического содержания углерода к его стехиометрическому количеству, необходимому для синтеза TiC и ZrC при отсутствии азота. Параметр X варьировали в пределах от 0.05 до 1.00 с шагом 0.05. Общее давление задавали равным 0.1, 0.6, 2.1 и 10.1 МПа. Это позволяло отследить, как изменяются T_{ad} и состав продуктов при изменении давления от атмосферного (0.1 МПа) до значения 10.1 МПа. Более высокие давления представляют меньший интерес, поскольку требуют более высоких производственных затрат в случае практической реализации процесса. Синтез карбонитридов учитывали путем задания в расчётах возможности образования твердых растворов $ZrC-ZrN$ и $TiC-TiN$. Теплоту смешения приняли равной нулю. Конденсированный $Ca_3Ti_4O_7$ был исключен из расчетов, так как согласно диаграмме состояния $CaO - TiO_2$ при температурах, полученных в результате расчетов, его существование невозможно. Состав

продуктов выражен химическими формулами веществ. При этом если вещество находится в паровой фазе, то дополнительных обозначений у его формулы нет. Если вещество конденсированное и входит в состав твердого раствора, то в формуле ставится обозначение (sl). Если конденсированное вещество является индивидуальной фазой, то в формуле ставится обозначение (с). В состав исходных смесей азот вводили с небольшим избытком. Избыток кальция составлял 10%, что является обычным для металлотермических процессов.

3. Результаты и обсуждение

Результаты расчета адиабатических температур в зависимости от содержания углерода в исходной смеси при различных давлениях в системе представлены на Рис.1 и Рис.2.

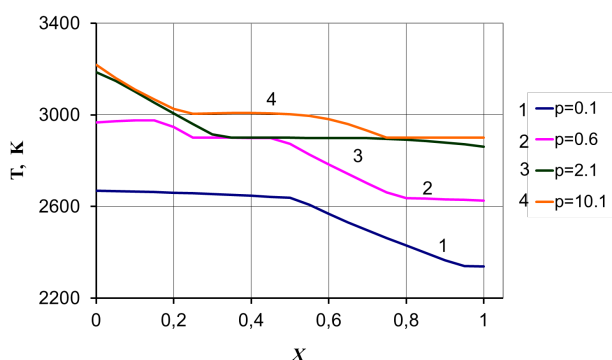


Рис.1. Адиабатическая температура горения (T) смесей $\text{TiO}_2 + X \cdot \text{C} + \text{N} + \text{Ca}$ от содержания углерода (X) при различных давлениях в системе.

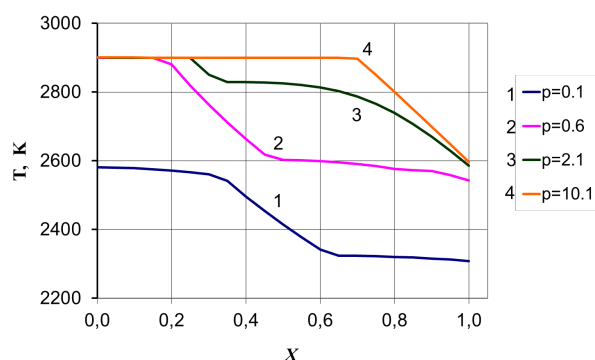


Рис.2. Адиабатическая температура горения (T) смесей $\text{ZrO}_2 + X \cdot \text{C} + \text{N} + \text{Ca}$ от содержания углерода (X) при различных давлениях в системе.

Особенности хода температурных кривых на Рис.1 и Рис.2 объясняются смещением равновесий в ту или иную сторону, то есть составом конечных продуктов, и наличием фазовых переходов. Влияние давления и добавок углерода на равновесный состав продуктов при T_{ad} показано на Рис.3 и Рис.4.

Из рисунков видно, что введение углерода понижает адиабатическую температуру, а увеличение давления приводит к её росту. Причина этого заключается в изменении соотношения между карбидной и нитридной составляющей в твердых растворах TiC-TiN и ZrC-ZrN . Введение углерода увеличивает долю карбида, а повышение давления увеличивает долю нитрида в растворе MeC-MeN (кривые 2 и 3 на Рис.3 и Рис.4). Тепловой эффект образования нитридов Ti и Zr выше, чем у TiC и ZrC , что объясняет наблюдаемую картину. Температуры горения смесей с TiO_2 в целом выше, чем смесей с ZrO_2 , что вызвано разницей в энтальпиях образования: значение ΔH_{298}^0 ниже у ZrO_2 , следовательно, при его восстановлении тепловой эффект реакции будет меньше, чем при восстановлении TiO_2 .

Из сравнения хода температурной кривой 1 на Рис.1 и зависимостей состава продуктов на Рис.3 а видно, что имеются две характерные точки $X = 0.50$ и $X = 0.95$, в которых меняется наклон кривых. При $X = 0.05$ и $p = 0.1$ МПа в состав продуктов входит титанат кальция $\text{CaTiO}_3(\text{с})$, что говорит о неполном протекании восстановительного процесса при этих условиях. По мере увеличения содержания углерода в исходной смеси восстановление протекает полнее. И при $X > 0.50$ фаза $\text{CaTiO}_3(\text{с})$ отсутствует. Эти изменения сопровождаются увеличением количества $\text{CaO}(\text{с})$ и CO в составе продуктов. Далее при $X = 0.50\text{--}0.95$ монотонно растет доля $\text{TiC}(\text{sl})$ и уменьшается доля $\text{TiN}(\text{sl})$ в составе твердого раствора, что приводит к быстрому снижению T_{ad} . При $X = 0.95\text{--}1$ вводимый углерод начинает взаимодействовать с Ca , образуя $\text{CaC}_2(\text{с})$ и стабилизируя T_{ad} .

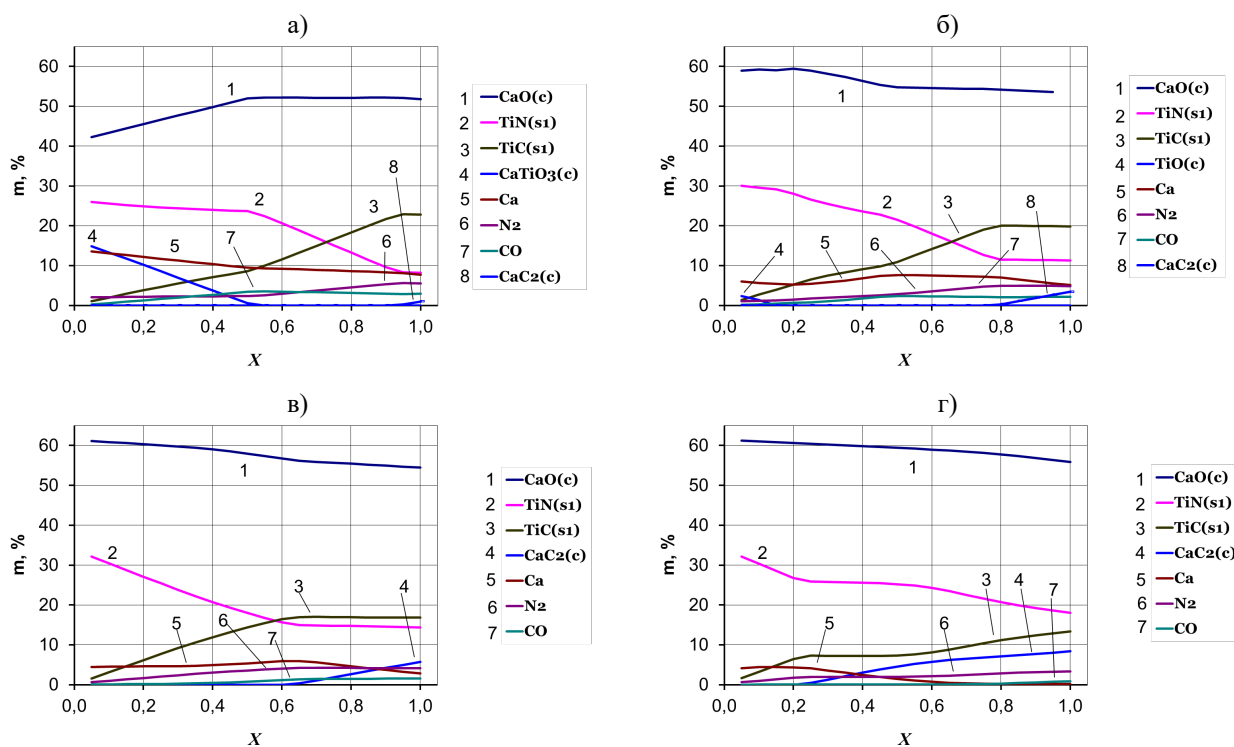


Рис.3. Равновесный состав продуктов сгорания смесей « $\text{TiO}_2 + X \cdot \text{C} + \text{N}_2 + \text{Ca}$ » при T_{ao} :
а) $p = 0.1$, б) $p = 0.6$, в) $p = 2.1$, г) $p = 10.1$, МПа.

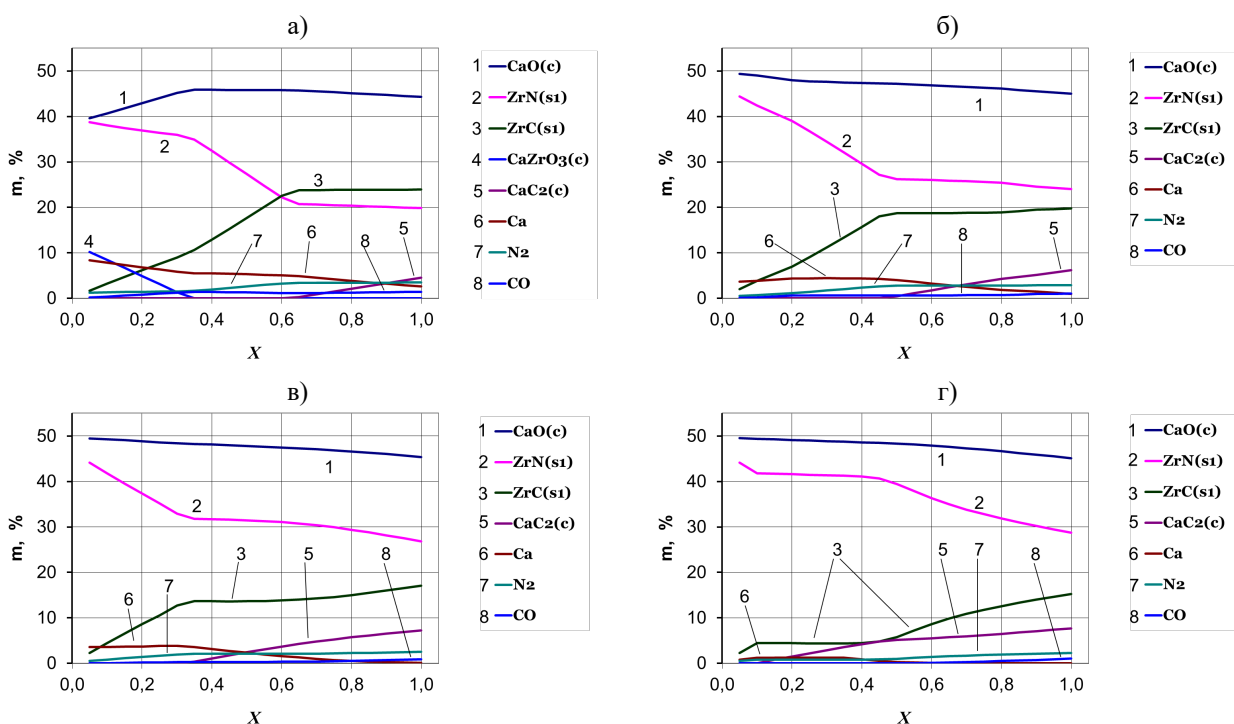


Рис.4. Равновесный состав продуктов сгорания смесей « $\text{ZrO}_2 + X \cdot \text{C} + \text{N}_2 + \text{Ca}$ » при T_{ao} :
а) $p = 0.1$, б) $p = 0.6$, в) $p = 2.1$, г) $p = 10.1$, МПа.

Во многом аналогичные процессы протекают и при $p = 0.6$ МПа (Рис.3б). Однако при этом давлении и $X = 0.05\text{--}0.15$ в составе продуктов присутствует не $\text{CaTiO}_3(\text{c})$, а $\text{TiO}(\text{c})$, что

соответствует более высокому тепловыделению и более высокой T_{ad} . Другой особенностью является наличие температурного плато (2900 К, $X = 0.25-0.45$), которое соответствует затвердеванию расплавленного $\text{CaO}(c)$. Этот же фазовый переход наблюдается при $X = 0.35-0.70$ для $p = 2.1$ МПа и при $X = 0.75-1$ для $p = 10.1$ МПа. Взаимодействие вводимого углерода с Ca с образованием $\text{CaC}_2(c)$ наблюдается при $X = 0.80-1$ для $p = 0.6$ МПа (Рис.3б), при $X = 0.65-1$ для $p = 2.1$ МПа (Рис.3в) и при $X = 0.25-1$ для $p = 10.1$ МПа (Рис.3г), что изменяет наклон температурных кривых на этих участках на более пологий. Для $p = 10.1$ МПа это взаимодействие приводит к стабилизации T_{ad} на уровне около 3000 К в интервале $X = 0.25-0.55$ (Рис.1, кривая 4).

В смесях « $\text{ZrO}_2 + X \cdot \text{C} + \text{N}_2 + \text{Ca}$ » максимальная T_{ad} не превышает температуру плавления $\text{CaO}(c)$ (Рис.2), что обусловлено меньшим тепловым эффектом реакции смесей с ZrO_2 по сравнению с системами на основе TiO_2 . Из Рис.2 и Рис.4 следует, что при давлении $p = 0.1$ МПа и $X < 0.35$ в составе продуктов присутствует фаза $\text{CaZrO}_3(c)$, содержание которой уменьшается по мере увеличения содержания углерода в исходной смеси. Присутствие $\text{CaZrO}_3(c)$ означает, что восстановительный процесс в этих условиях протекает не до конца, и в силу пониженной энергетики реакций T_{ad} не достигает и 2600 К. Для $p = 0.1$ МПа при $X = 0.65-1$ (Рис.4а) вводимый углерод взаимодействует с Ca с образованием $\text{CaC}_2(c)$. Этот процесс сопровождается дополнительным выделением тепла, что приводит к изменению наклона температурной кривой на более пологий (Рис.2, кривая 1). Аналогичные явления образования $\text{CaC}_2(c)$ имеют место и при других давлениях: для $p = 0.6$ МПа – $X = 0.5-1$, для $p = 2.1$ МПа – $X = 0.35-1$, для $p = 10.1$ МПа – $X = 0.10-1$. Однако при $p = 10.1$ МПа образование $\text{CaC}_2(c)$ накладывается на процесс плавления $\text{CaO}(c)$. Фазовый переход $\text{CaO}(c)$ «жидкость – твердое» стабилизирует T_{ad} на уровне 2900 К в диапазоне вводимых добавок углерода $X = 0.05-0.70$. Из Рис.3 и Рис.4 следует, что часть углерода взаимодействует с кислородом, образуя CO . Повышение давления смещает равновесное содержание CO в сторону его уменьшения, что повышает T_{ad} .

Следует отметить, что в обеих рассмотренных системах при любом количестве введенного углерода, вплоть до $X = 1$, в продуктах образуются не карбиды, а карбонитриды титана и циркония. Введенный избыток углерода взаимодействует с избыточным кальцием, формируя карбид $\text{CaC}_2(c)$. По этой причине образование индивидуальных TiC и ZrC в равновесных условиях невозможно.

4. Выводы

Компьютерное моделирование на основе термодинамических расчётов показало:

- Проведение процесса восстановления TiO_2 и ZrO_2 кальцием под давлением азота в присутствии углерода позволяет получать твердые растворы TiC-TiN и ZrC-ZrN , что создает предпосылки для разработки технологии синтеза карбонитридов в этом процессе.

- При атмосферном давлении и небольших добавках углерода имеет место неполное протекание восстановительного процесса, что выражается в присутствии в составе продуктов $\text{CaTiO}_3(c)$ и $\text{CaZrO}_3(c)$. Увеличение количества углерода и повышение давления повышают полноту восстановительных реакций.

- Соотношение между карбидной и нитридной составляющей в твердых растворах TiC-TiN и ZrC-ZrN можно регулировать количеством введённого углерода и давлением азота. Введение углерода увеличивает долю карбида, а повышение давления – долю нитрида в твердом растворе MeC-MeN .

- Введение большого количества углерода не приводит к образованию индивидуальных TiC и ZrC , поскольку избыток углерода взаимодействует с избыточным кальцием, формируя карбид $\text{CaC}_2(c)$. В составе продуктов всегда образуется твердый раствор MeC-MeN .

– Температуры адиабатического саморазогрева процесса восстановления TiO_2 и ZrO_2 кальцием под давлением азота в присутствии углерода находятся в диапазоне 2300–3200 К.

5. Список литературы

- [1] Gromov A.A., Chuklolina L.N., *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. 1st ed.* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2015); doi: 10.1002/9783527684533
- [2] Аврамчик А.Н., Максимов Ю.М., Чухломина Л.Н., Дедов Н.В., *Огнеупоры и техническая керамика*, **11–12**, 15, 2012; <https://elibrary.ru/item.asp?id=23599944>
- [3] Avramchik A.N., Braverman B.S., Maksimov Y.M., Chukhlolina L.N., *Combust. Explos. Shock Waves*, **50**, 532, 2014; doi: 10.1134/S0010508214050062
- [4] Trusov B.G., *Engineering Journal: Science and Innovation*, **1** (1), 240, 2012; doi: 10.18698/2308-6033-2012-1-31