

УДК 544.344:669.891.9

## РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД ГАФНИЯ — КАЛЬЦИЙ — АЗОТ — УГЛЕРОД ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ГОРЕНИЯ

А. Н. Аврамчик, Б. Ш. Браверман

Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, avran111@yandex.ru

Представлены результаты термодинамического расчета адиабатической температуры и равновесного состава продуктов восстановления  $\text{HfO}_2$  кальцием в зависимости от содержания углерода и кальция при различном давлении. В расчетах задавалась возможность формирования твердых растворов  $\text{HfN}$ — $\text{HfC}$ , образование которых отождествлялось с образованием карбонитрида гафния. Показано, что значения адиабатической температуры находятся в диапазоне  $2000 \div 2900$  К, и ее повышение ограничено плавлением  $\text{CaO}$  при  $2900$  К. Введение углерода, как правило, снижает адиабатическую температуру, а рост давления приводит к ее увеличению. Выявлена связь между составом продуктов и видом температурных кривых. Основной причиной роста адиабатической температуры с ростом давления является смещение равновесий в сторону образования конденсированных фаз и увеличение доли  $\text{HfN}$  в продуктах.

Ключевые слова: восстановление оксидов кальцием, адиабатическая температура горения, равновесный состав, карбонитрид гафния.

DOI 10.15372/FGV2023.9328

EDN: CMRLEL

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной является проблема разработки новых материалов, работоспособных при аэродинамическом нагреве высокоскоростными потоками воздуха при температурах, превышающих  $1800$  °С. Это связано с необходимостью повышения скорости, маневренности, подъемной силы и снижения аэродинамического сопротивления перспективных летательных аппаратов, у которых радиус кривизны кромок крыльев и острых носовых частей должен составлять не единицы и десятки сантиметров, как это характерно для действующих изделий, а миллиметры и десятые доли миллиметра. Такие материалы создают на основе карбидов, нитридов, боридов переходных металлов, как правило, в сочетании с углеродом и/или  $\text{SiC}$ . Они известны как ультравысокотемпературные или сверхвысокотемпературные материалы [1–3] и находят применение не только в качестве элементов корпуса гиперзвуковых транспортных средств, но и в компонентах двигателей, в соплах ракет, а также в конструкциях ядерных

реакторов и другой высокотемпературной техники [3, 4]. В последние годы возрос интерес к ультравысокотемпературным материалам на основе карбонитридов металлов в связи с открытием уникальных свойств сверхвысокотемпературной керамики на основе карбонитридов в системах с гафнием и танталом, температура плавления которых превышает  $4000$  °С. Работы по изучению этих карбонитридов проводят как за рубежом [5–7], так и в России [8–11]. Следует отметить, что особенностью соединений  $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$  является их более высокая температура плавления по сравнению с индивидуальными  $\text{MeC}$  и  $\text{MeN}$ .

Важной задачей является разработка технологий получения ультравысокотемпературных материалов и прекурсоров для их получения, так как существующие технологии энергетически затратны и еще далеки от совершенства. Среди возможных вариантов получения карбонитридов представляет интерес процесс кальциетермического восстановления в режиме горения оксидов металлов в смеси с углеродом в среде азота. В частности,  $\text{Hf}(\text{C}, \text{N})$  в таком процессе получается из оксида  $\text{HfO}_2$ . Преимуществом технологий, в которых режим горения используется для создания высоких температур, является их существенно меньшая энергозатратность по сравнению с традиционными

Доложено на 5-й Международной конференции «Новые материалы и наукоемкие технологии», 2–7 октября 2022, Томск.

© Аврамчик А. Н., Браверман Б. Ш., 2024.

ми печными технологиями, а также возможность проводить процесс в замкнутом объеме при повышенном давлении газовой среды. Процесс восстановления оксидов металлов кальцием можно проводить и при пониженном давлении или даже в вакууме [12]. Но в этом случае невозможно получить высокую температуру саморазогрева, поскольку температура кипения кальция понижается со снижением давления газовой среды, что приводит к ограничению температуры горения сверх температуры кипения кальция. Это ограничение в ряде случаев делает невозможным протекание процесса в режиме горения, и приходится вновь использовать печные технологии. На начальном этапе изучения процесса синтеза карбонитридов в режиме горения необходимо сделать оценки адиабатической температуры ( $T_{ad}$ ) саморазогрева, которую может обеспечить реакционная смесь, и ожидаемого состава продуктов при  $T_{ad}$ . Такие оценки позволяют целенаправленно выбирать состав исходных смесей и условия синтеза при постановке экспериментов. Цель настоящей работы — проведение расчетов адиабатической температуры и равновесного фазового состава продуктов горения системы  $\text{HfO}_2\text{—Ca—N}_2\text{—C}$  при различных значениях начальных параметров (состав исходной смеси, давление газовой среды).

## МЕТОДИКИ

Расчеты проведены с использованием программы TERRA [13, 14]. Эта многоцелевая программная система позволяет рассчитывать характеристики равновесного состояния произвольных гетерогенных композиций. Например, расчеты с помощью TERRA успешно проводят при оптимизации состава энергетических композиций ракетных топлив [15], в металлургии — при изучении процессов восстановления кальцием неорганических фторидов [16] и оксидов [17], в химической технологии — для расчета равновесий в арсенатных системах [18], в атомной отрасли — при анализе распределения соединений плутония и америция в продуктах сгорания радиоактивного графита в водяном паре или воздухе [19].

Объект изучения — система  $\text{HfO}_2 + Z \cdot 2\text{Ca} + X\text{C} + \text{N}_2$ , где  $Z$  — отношение фактического содержания кальция, необходимого для восстановления гафния по схеме  $\text{HfO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Hf} + 2\text{CaO}$ , к его стехиометрическому количеству,  $X$  — параметр, выражающий отношение

фактического содержания углерода, необходимого для синтеза  $\text{HfC}$  по схеме  $\text{Hf} + \text{C} = \text{HfC}$ , к его стехиометрическому количеству. Избыток кальция составлял 10 и 20 % ( $Z = 1.1$  и  $1.2$ ), что является обычной практикой для процессов металлотермии. Следует отметить, что слишком большой избыток кальция вреден для процесса азотирования, так как может приводить к уменьшению пористости гетерогенной системы вследствие увеличения количества расплавленного кальция и закрытия им пор [20]. Параметр  $X$  варьировали в пределах  $0.05 \div 2.00$  с шагом 0.05. Азот в состав смесей вводили с небольшим избытком. Общее давление задавали равным 0.1, 0.4, 1.1, 3.1 и 10.1 МПа. Это позволяло проследить изменение  $T_{ad}$  и состава продуктов при варьировании давления от атмосферного до 10.1 МПа. Более высокие давления представляют меньший интерес, поскольку требуют более высоких производственных затрат при практической реализации процесса.

Синтез карбонитрида  $\text{Hf}(\text{C}, \text{N})$  учитывали путем задания в расчетах возможности образования твердых растворов  $\text{HfN—HfC}$ , которое отождествлялось с образованием карбонитрида гафния. Теплота смешения принята равной нулю. Состав продуктов выражен химическими формулами веществ. Если вещество находится в паровой фазе, то дополнительных обозначений у его формулы нет. Если вещество конденсированное и входит в состав твердого раствора  $\text{HfN—HfC}$ , то в конце формулы ставится обозначение (s1). Если конденсированное вещество является индивидуальной фазой, то в конце формулы ставится обозначение (c).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета адиабатической температуры в зависимости от содержания углерода в исходной смеси при различных значениях давления в системе и избытка кальция в смеси представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что температура  $T_{ad}$  растет с повышением давления и снижается по мере увеличения содержания в исходной смеси кальция ( $Z$ ) и углерода ( $X$ ). Однако эти зависимости немонокотонные и имеют ряд особенностей, которые обусловлены изменением состава продуктов при изменении  $X$  и  $Z$ . Максимальное значение  $T_{ad}$  наблюдается при  $p = 10.1$  МПа ( $X \leq 0.6$  для  $Z = 1.1$  и  $X \leq 0.55$  для  $Z = 1.2$ ) и ограничено температурой плавления

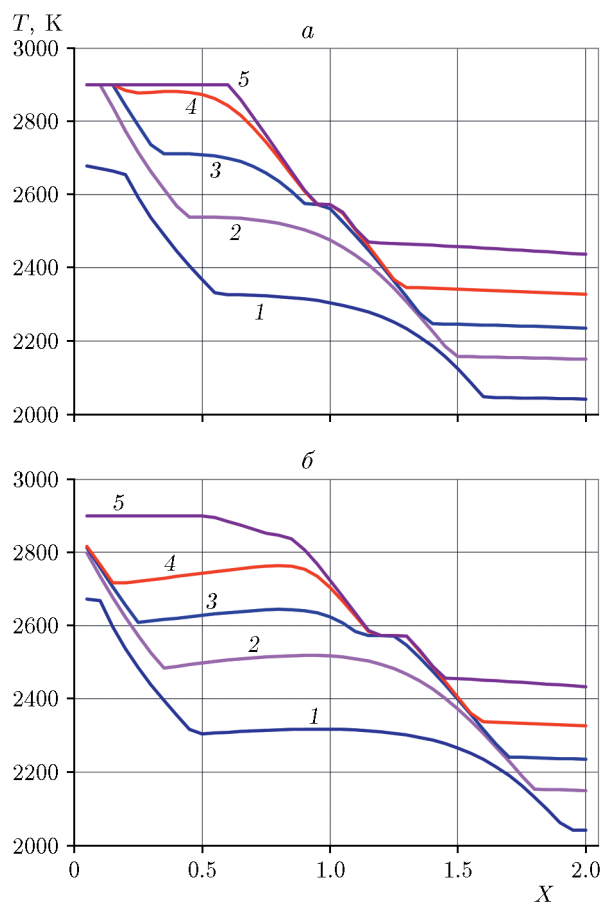


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры от содержания углерода в исходной смеси при  $Z = 1.1$  (а) и  $1.2$  (б) и давлениях  $p = 0.1$  (1),  $0.4$  (2),  $1.1$  (3),  $3.1$  (4),  $10.1$  (5) МПа

ния оксида кальция ( $T_m = 2900$  К для  $\text{CaO}(c)$ ) в составе продуктов.

Наклон кривых к оси абсцисс характеризует изменение температуры при небольших изменениях содержания углерода — «чувствительность» температуры к вариациям содержания углерода. При проведении экспериментов взвешивание ингредиентов смеси происходит с некоторой погрешностью, поэтому желательно использовать составы, соответствующие участкам с минимальным наклоном температурных кривых к оси абсцисс, что должно обеспечить лучшую воспроизводимость результатов.

Влияние содержания углерода при различных давлениях на состав продуктов при температуре  $T_{ad}$  показано на рис. 2 при  $Z = 1.1$  и на рис. 3 при  $Z = 1.2$ . Поскольку содержание конденсированных веществ в составе продуктов намного превышает содержание веществ, находящихся в паровой фазе, то шкалы даны

с разным масштабом для удобства представления результатов.

Сопоставление температурных кривых на рис. 1 с кривыми равновесного состава продуктов на рис. 2, 3 позволяет выявить три характерных участка, где изменение наклона линий  $T_{ad}$  коррелирует с изменением количества и состава продуктов. Первый участок относится к началу ввода углерода в исходную смесь. Его характеризует интенсивное снижение  $T_{ad}$  по мере увеличения  $X$ . На этом участке основными конденсированными фазами в составе продуктов являются  $\text{HfN}(s1)$ ,  $\text{CaO}(c)$ ,  $\text{HfC}(s1)$  (кривые 1–3 соответственно). По мере ввода углерода количество  $\text{HfN}(s1)$  уменьшается, а количество  $\text{HfC}(s1)$  растет. Теплота образования карбида гафния ниже, чем нитрида, что приводит к уменьшению теплового эффекта реакции в целом и падению  $T_{ad}$ . Особенности хода кривых наблюдаются только при  $p = 0.1$  и  $10.1$  МПа. При  $p = 0.1$  МПа имеет место довосстановление  $\text{HfO}_2(c)$ , содержание которого в продуктах по мере роста  $X$  уменьшается. Восстановление  $\text{HfO}_2(c)$  вносит дополнительное тепло, и ход линий  $T_{ad}$  становится более пологим. При  $X \geq 0.2$  для  $Z = 1.1$  и  $X \geq 0.1$  для  $Z = 1.2$  этот оксид из продуктов исчезает (кривая 4 на рис. 2, а и 3, а).

При  $p = 10.1$  МПа имеет место плавление  $\text{CaO}(c)$ . Скрытая теплота плавления  $\text{CaO}(c)$ , выделяющаяся при переходе этого оксида в твердое состояние, ответственна за появление температурного плато при  $p = 10.1$  МПа.

Второй температурный участок характеризует медленное снижение  $T_{ad}$  по мере увеличения  $X$  (см. рис. 1, а) или даже небольшое увеличение  $T_{ad}$  (см. рис. 1, б), но заканчивается второй участок резким снижением температуры. Такое поведение хода кривых  $T_{ad}$  вызвано появлением в составе продуктов карбида  $\text{CaC}_2(c)$  (кривая 5), снижением содержания свободного кальция (кривые 8 и 7) и увеличением количества  $\text{CO}$  (кривая 10 на рис. 2, 3). Образование  $\text{CaC}_2(c)$  из углерода и кальция сопровождается выделением тепла, что приводит к росту теплового эффекта реакции в целом и наблюдаемому ходу зависимости  $T_{ad}(X)$  в начале второго участка. Но образование  $\text{CO}$  понижает долю  $\text{CaO}(c)$ , что уменьшает тепловой эффект реакции в целом. Конкуренция этих процессов с учетом снижения доли  $\text{HfN}(s1)$  за счет увеличения доли  $\text{HfC}(s1)$  при росте  $X$  приводит к резкому спаду  $T_{ad}$  в конце второго

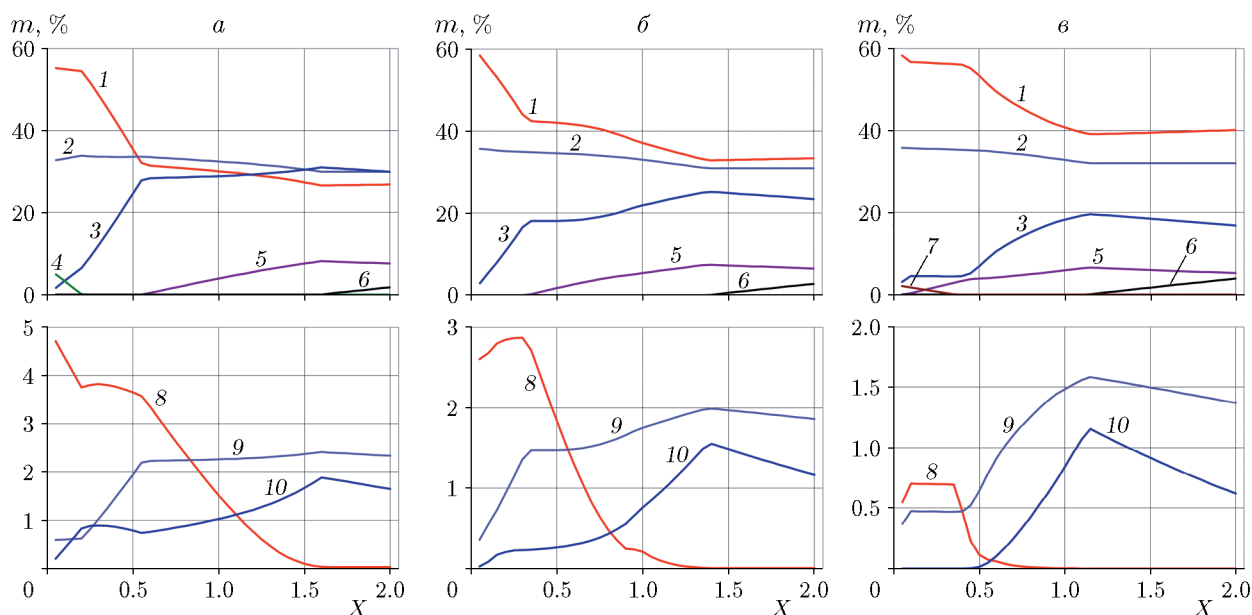


Рис. 2. Равновесный состав веществ при  $Z = 1.1$  и  $p = 0.1$  (а),  $1.1$  (б),  $10.1$  МПа (в):

верхние графики — конденсированные вещества, нижние — газообразные вещества; 1 —  $\text{HfN(s1)}$ , 2 —  $\text{CaO(c)}$ , 3 —  $\text{HfC(s1)}$ , 4 —  $\text{HfO}_2\text{(c)}$ , 5 —  $\text{CaC}_2\text{(c)}$ , 6 —  $\text{C(c)}$ , 7 —  $\text{Ca(c)}$ , 8 —  $\text{Ca}$ , 9 —  $\text{N}_2$ , 10 —  $\text{CO}$

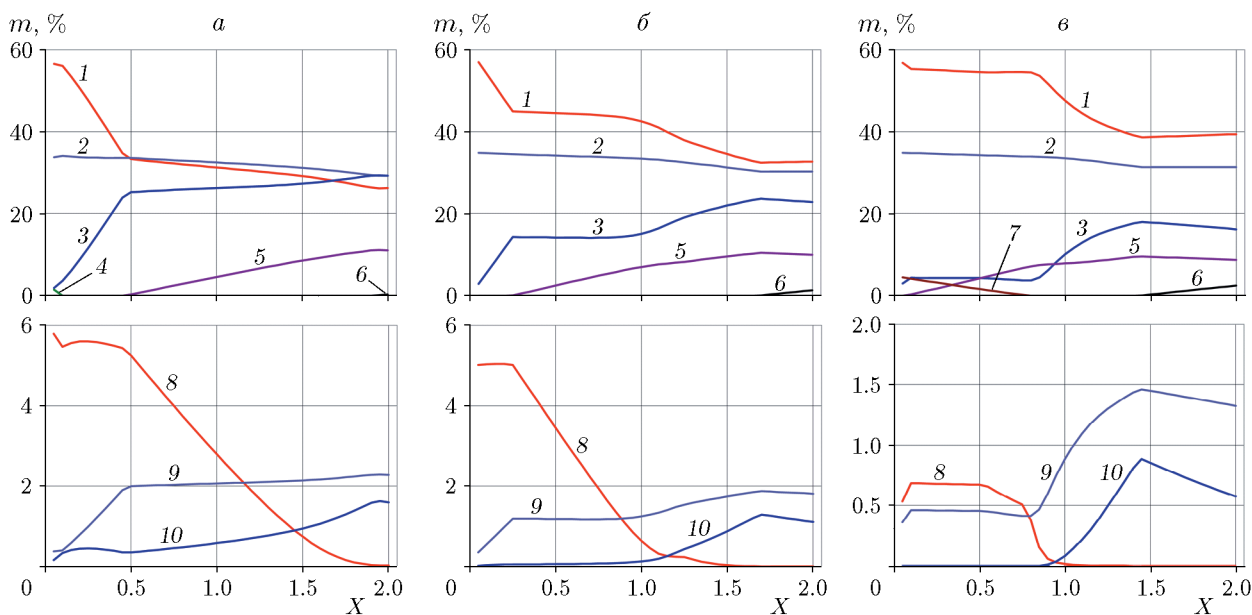


Рис. 3. Равновесный состав веществ при  $Z = 1.2$  и  $p = 0.1$  (а),  $1.1$  (б),  $10.1$  МПа (в):

верхние графики — конденсированные вещества, нижние — газообразные вещества; 1 —  $\text{HfN(s1)}$ , 2 —  $\text{CaO(c)}$ , 3 —  $\text{HfC(s1)}$ , 4 —  $\text{HfO}_2\text{(c)}$ , 5 —  $\text{CaC}_2\text{(c)}$ , 6 —  $\text{C(c)}$ , 7 —  $\text{Ca(c)}$ , 8 —  $\text{Ca}$ , 9 —  $\text{N}_2$ , 10 —  $\text{CO}$

участка. Для давлений  $1.1$ ,  $3.1$  и  $10.1$  МПа имеет место температурное плато вблизи  $2573$  К, что отвечает точке плавления  $\text{CaC}_2\text{(c)}$ . Рост  $T_{ad}$  с повышением давления вызван изменением отношения между  $\text{HfN(s1)}$  и  $\text{HfC(s1)}$ . Увеличение давления не изменяет концентрацию угле-

рода, но концентрация азота растет пропорционально росту давления. Поэтому доля  $\text{HfN(s1)}$  увеличивается с ростом давления, что повышает тепловой эффект реакции в целом и приводит к повышению  $T_{ad}$ .

Для третьего температурного участка ха-

рактально медленное снижение  $T_{ad}$  по мере увеличения  $X$ . Главной особенностью этого участка является появление в составе продуктов свободного углерода (кривая 6 на рис. 2, 3). Присутствие свободного углерода меняет характер влияния параметра  $X$  на состав продуктов: по мере увеличения  $X$  доля CO и HfC(s1) в продуктах уменьшается, доля HfN(s1) растет. Лишь благодаря увеличению теплоемкости продуктов по мере введения углерода происходит снижение  $T_{ad}$  на этом участке. С практической точки зрения свободный углерод в продуктах не нужен. Поэтому расчеты для  $X > 2$  не проводились.

### ВЫВОДЫ

1. Восстановление HfO<sub>2</sub> кальцием под давлением азота в присутствии углерода позволяет получать твердые растворы HfN — HfC, что создает предпосылки для разработки технологии синтеза карбонитридов гафния в этом процессе.

2. Температура адиабатического саморазогрева процесса восстановления HfO<sub>2</sub> кальцием под давлением азота в присутствии углерода находится в диапазоне 2 000 ÷ 2 900 К. Выбирая состав исходной смеси и давление газовой среды, можно задавать желательный температурный режим процесса при проведении экспериментов.

3. При атмосферном давлении и небольших добавках углерода восстановительный процесс протекает не полностью. Увеличение количества углерода и рост давления повышают полноту восстановления.

4. Введение углерода увеличивает долю карбида, а повышение давления — долю нитрида в твердом растворе HfN — HfC, что позволяет регулировать состав твердого раствора HfN — HfC.

5. При осуществлении экспериментов желательно использовать составы с минимальным наклоном приведенных зависимостей к оси абсцисс для уменьшения разброса результатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. — М.: Интернет инжиниринг, 2003.
2. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники / под ред. А. А. Берлина и И. Г. Ассовского. — М.: Торус Пресс, 2007. — Т. 3.
3. Fahrenholtz W. G., Wuchina E. J., Lee W. E., Zhou Y., Geiger G. Ultra-High Temperature Ceramics. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
4. Binner J., Porter M., Baker B., et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs — a review // Int. Mater. Rev. — 2020. — V. 65, N 7. — P. 389–444. — DOI: 10.1080/09506608.2019.1652006.
5. Nisar A., Zhang C., Boesl B., Agarwal A. A perspective on challenges and opportunities in developing high entropy-ultra high temperature ceramics // Ceram. Int. — 2020. — V. 46, N 16, Pt A. — P. 25845–25853. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.066.
6. Diplo O. F., Mesgarzadeh N., Harrington T. J., Schrader G. D., Vecchio K. S. Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides // Sci. Rep. — 2020. — V. 10. — 21288. — DOI: 10.1038/s41598-020-78175-8.
7. Peng Z., Sun W., Xiong X., Xu Y., Zhou Z., Zhan Z., Zhan H., Zeng Y. Novel nitrogen-doped hafnium carbides for advanced ablation resistance up to 3273 K // Corros. Sci. — 2021. — V. 189. — 109623. — DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109623.
8. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Trusov G. V., Kuskov K. V., Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceram. Int. — 2020. — V. 46, N 10, Pt B. — P. 16068–16073. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.158.
9. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Trusov G. V., Kuskov K. V., Mukasyan A. S. Mechanochemical synthesis and spark plasma sintering of hafnium carbonitride ceramics // Adv. Powder Technol. — 2021. — V. 32, N 2. — P. 385–389. — DOI: 10.1016/j.apt.2020.12.018.
10. Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Kuskov K. V., Yudin S. N., Mukasyan A. S. Ultra-high-temperature tantalum-hafnium carbonitride ceramics fabricated by combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceram. Int. — 2021. — V. 47, N 21. — P. 30043–30050. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.180.
11. Yudin S. N., Kasimtsev A. V., Volodko S. S., Alimov I. A., Markova G. V., Sviridova T. A., Tabachkova N. Yu., Buinevich V. S., Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O. Low-temperature synthesis of ultra-high-temperature HfC and HfCN nanoparticles // Materialia. — 2022. — V. 22. — 101415. — DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101415.

12. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Лещинская А. Г., Ярошенко В. В., Коршунов К. В. Получение и физико-химические свойства кальциетермического порошка циркония в качестве компонента пиротехнических составов // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 3. — С. 128–132. — DOI: 10.15372/FGV20220313. — EDN: OMSCKK.
13. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Приборостроение. — 2012. — Т. 1, № 1. — С. 240–249. — <http://engjournal.ru/articles/31/31.pdf>.
14. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. — <https://ihed.ras.ru/~thermo/MU-Belov-Trusov.pdf>.
15. Дорофеев Е. М., Согласнова С. И., Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б. Оптимизация состава связующего для повышения энергетического потенциала полиазотистых окислителей в безметалльных композициях // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 78–84. — DOI: 10.15372/FGV20180609. — EDN: YOGDAT.
16. Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Аврамчик А. Н., Браверман Б. Ш. Эффект фазового перехода жидкость — пар при горении кальция с трифторидом железа // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 59–64. — DOI: 10.15372/FGV20200106. — EDN: KNUDPV.
17. Braverman B., Avramchik A., Kryukova O., Maksimov Yu. Effect of pressure on the joint reduction of  $ZrO_2$  and  $B_2O_3$  with calcium // Proc. 7th Int. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). — 2020. — P. 1260–1262. — DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241893.
18. Барбин Н. М., Шумилова М. А., Гончаров О. Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного поведения арсенидов натрия и калия // Хим. физика и мезоскопия. — 2022. — Т. 24, № 3. — С. 400–407. — DOI: 10.15350/17270529.2022.3.33. — EDN: LHWXOD.
19. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Титов С. А., Терентьев Д. И. Термодинамический анализ состава продуктов горения радиоактивного графита в водяном паре или воздухе // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 4. — С. 24–31. — DOI: 10.15372/FGV20220403. — EDN: VSKGDT.
20. Maksimov Yu. M., Braverman B. Sh., Avramchik A. N., Shulpekova A. M. Combustion of  $ZrO_2$  — Ca and  $TiO_2$  — Ca mixtures in nitrogen // J. Phys.: Conf. Ser. — 2019. — V. 1214. — 012015. — DOI: 10.1088/1742-6596/1214/1/012015.

*Поступила в редакцию 16.03.2023.*

*Принята к публикации 05.04.2023.*

---