

ВЛИЯНИЕ TiN И ZrO₂ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ BaO–ZrO₂(TiN)

Д.Д. Мищенко, А.Г. Богаченко, В.С. Судавцова, И.А. Нейло, В.И. Галинич

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. Email: office@paton.kiev.ua

Применительно к графитированным фитильным электродам исследованы температуры фазовых превращений при нагревании до 1000 °С смесей порошков двойных систем BaO–ZrO₂(TiN). Установлены температуры фазовых превращений в полученных смесях. Показана возможность образования BaZrO₃, имеющего достаточно высокую температуру плавления (2620 °С). Библиогр. 4, табл. 4, рис. 1.

Ключевые слова: фитильные электроды; дериватография; дифференциально-термический анализ; тепловой эффект

При проведении высокотемпературных процессов получают очень много сплавов, композитов, керамических и других материалов. К числу таких процессов относится плавка в дуговых сталеплавильных печах постоянного (ДСП ПТ) и переменного (ДСП) токов с использованием графитированных фитильных электродов. Такой электрод получают путем сверления в нем одного (нескольких) вертикального отверстия, которое набивают смесью компонентов, обеспечивающих фитилю и электроду требуемую термическую прочность, электропроводность, эмиссионные свойства и др. Поэтому дуга фитильного электрода принципиально отличается от дуги обычного монолитного с геометрическими и энергетическими параметрами. Фитильные электроды обеспечивают, прежде всего, стабилизацию электрического и теплового режима плавки и, как следствие, экономию активной электроэнергии, снижение реактивной мощности, увеличение производительности печи и т. п. [1]. Естественно, эффективность работы фитиля и связанные с этим технико-экономические показатели работы дуговой печи во многом определяются составом фитиля. Поэтому при проведении исследовательских и опытно-промышленных работ много внимания уделяется всестороннему изучению свойств как отдельных компонентов фитиля, так и их смесей при высоких температурах. При этом важно знать особенности и механизмы протекания высокотемпературных процессов, чтобы получить качественные материалы и изделия с небольшими энергозатратами. Для этих целей часто используют метод дериватографии, дифференциально-термический анализ (DTA), рентгенофазовый анализ (РФА) и другие.

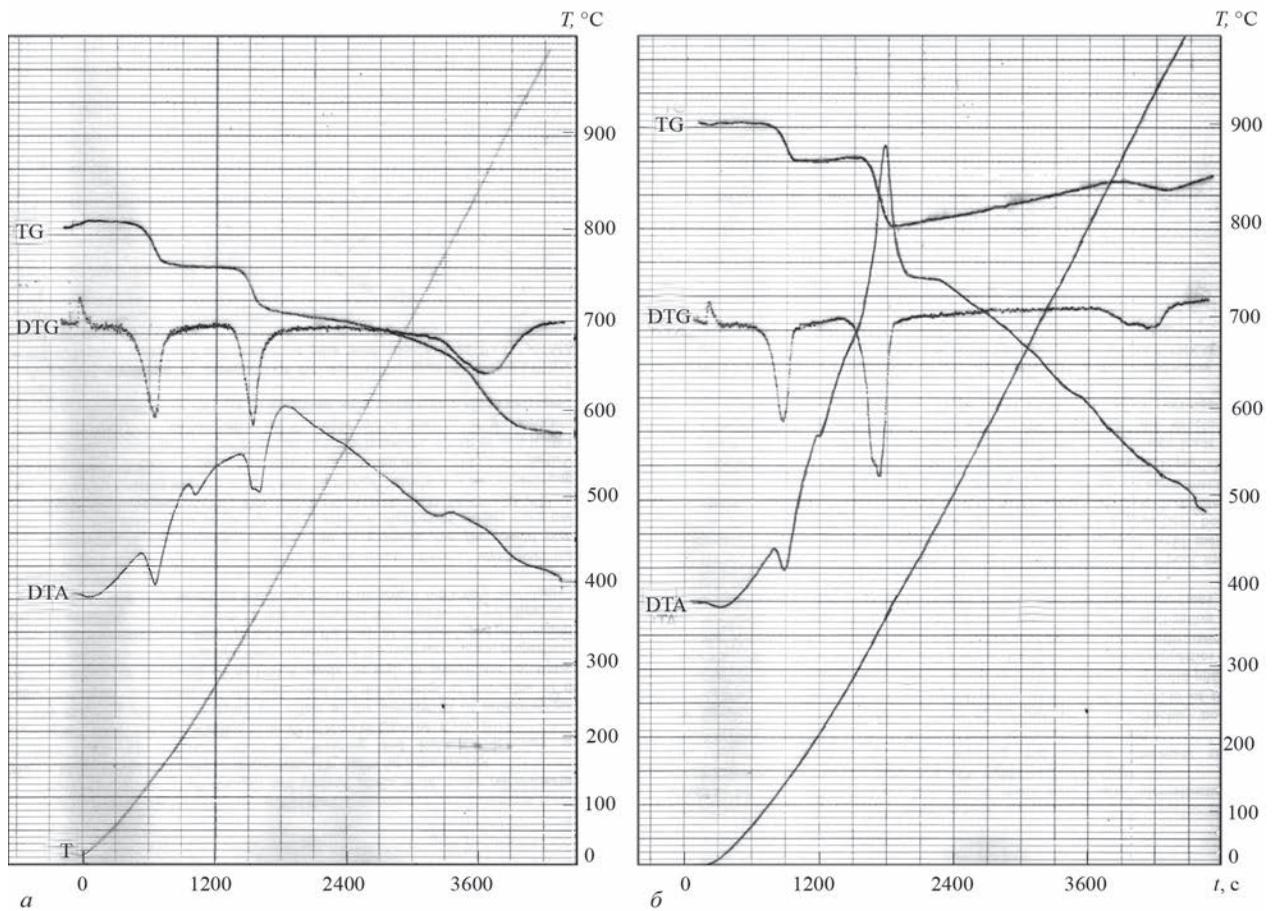
В данной работе исследовали температуры фазовых превращений, протекающих при нагревании смесей порошков двойных систем BaO–ZrO₂(TiN) на дериватографе Q-1500 со скоростью

15 К/мин в тиглях из корунда. Полученные дериватограммы приведены на рисунке.

Результаты и их обсуждение. Из рис. *a* видно, что при существенных уменьшениях массы образца, состоящего из порошков BaO и ZrO₂, фиксируются такие интервалы температур: 90...200, 330...416, 416...787 и 787...978 °С. На кривой DTA в этих температурных интервалах записываются эндотермические эффекты, связанные с процессами разложения кристаллогидратов Ba(OH)₂·8H₂O, Ba(OH)₂, BaO₂ и BaCO₃, которые образовались на поверхности зерен (частиц) порошка BaO, хранящегося обычно на воздухе. Температурные интервалы, при которых происходит разложение этих веществ, немного отличаются от литературных данных [1], полученных в равновесных условиях, а не при нагревании образца с постоянной скоростью. Причем скорость нагревания (15 К/мин) довольно большая, поэтому возможны задержки в превращениях, т. е. они начинают протекать при более высокой температуре. С другой стороны, в смесях могут проявляться влияния одних веществ на поведение других, особенно тогда, когда компонент разложился и находится в активированном состоянии. Таких особенностей довольно много и их предвидеть очень сложно. Поэтому важны систематические и всесторонние комплексные исследования двойных, тройных и более сложных систем. Накопление разного рода свойств веществ и смесей позволит пополнить базы и банки физико-химических данных, которые активно используются при разработке новых материалов разного назначения.

Из кривых TG и DTA (рис. *a*) видно, что добавление оксида циркония к BaO в массовом соотношении 1:1 обуславливает ряд следующих превращений, приведенных в табл. 1, 2.

Из табл. 1, 2 ясно, что температурные интервалы уменьшения массы и поглощения (выделения)



Дериватограммы, полученные при нагревании образца системы BaO–ZrO₂ (а) и BaO–TiN (б): Т — линия температуры; TG — термогравиметрическая кривая; DTG — дифференциальная термогравиметрическая кривая; DTA — кривая дифференциального термического анализа

теплоты для разных наблюдаемых эффектов не совпадают, хотя близки. Есть некоторые отличия и с литературными данными [2, 3]. Последние различия вызваны неравновесностью протекаемых процессов, которая обусловлена нагреванием исследуемой смеси со скоростью 15 К/мин.

Кроме того, очищение поверхности частиц оксида бария от адсорбированной, кристаллогидратной воды делают ее активированной и способной реагировать как с молекулами воздуха, так и с ZrO₂.

Иную и более сложную картину наблюдали при изучении смеси BaO–TiN с соотношением

Таблица 1. Данные кривой DTA, полученные при нагревании образца системы BaO–ZrO₂

Температурный интервал, °C		Тепловой эффект (Q)	Превращения
Эксперимент	[1]		
20...120	–	Без поглощения	–
120...200	125...130	С поглощением	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O→Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
200...280	–	–	–
280...330	–	Без поглощения	–
330...416	408...500	С поглощением	Ba(OH) ₂ = BaO+H ₂ O BaO+1/2O ₂ = BaO ₂
416...586	–	Без поглощения	–
586...800	–	С поглощением	BaCO ₃ →BaO+CO ₂ (частично)
800...900	–	Без поглощения	–
900...978	1000...1450	С поглощением	BaCO ₃ →BaO+CO ₂ 2BaO ₂ →2BaO+O ₂

Таблиця 2. Данні кривої TG, отримані при нагріванні зразка системи BaO–ZrO₂

Температурний інтервал, °C		Δm/m %	Превращення
Експеримент	[1]		
20...90	–	0	–
90...200	125...130	–11,2	Ba(OH) ₂ ·H ₂ O→Ba(OH) ₂ +8H ₂ O
200...330	–	0	–
330...416	408...500	–11,2	Ba(OH) ₂ →BaO+H ₂ O
416...787	Більше 790	–2,9	BaO→BaO+1/2O ₂ BaCO ₃ →BaO+CO ₂ (частично)
787...978	1000...1450	–25	BaCO ₃ →BaO+CO ₂ BaO+ZrO ₂ →BaZrO ₃ (частично)

Таблиця 3. Данні кривої TG, отримані при нагріванні зразка системи BaO–TiN

Температурний інтервал, °C		Δm/m %	Превращення
Експеримент	[1]		
20...90	–	0	–
90...160	125...130	–4,5	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O→Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
160...270	–	0	–
270...330	408	–7,6	Ba(OH) ₂ →BaO+H ₂ O
330...842	–	4,5	TiN+O ₂ = TiO ₂ +1/2N ₂ BaCO ₃ →BaO+CO ₂
842...971	–	–1,5	BaCO ₃ →BaO+CO ₂ BaO+TiO ₂ →BaTiO ₃ (частично)

Таблиця 4. Данні кривої DTA, отримані при нагріванні зразка системи BaO–TiN

Температурний інтервал, °C		Тепловий ефект (Q)	Превращение
Експеримент	[1]		
26...140	–	0	–
140...160	125...130	Поглощение Q	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O→Ba(OH) ₂ +8H ₂ O
160...218	–	0	–
218...425	400...450	Выделение Q	TiN+ O ₂ = TiO ₂ + 1/2N ₂
425...935	–	0	–
935...1000	–	Выделение Q	BaCO ₃ →BaO+CO ₂ TiO ₂ + N ₂ = TiON + NO BaO+TiO ₂ →BaTiO ₃ (частично)

маси 1:1 (рис. б). Складність обумовлена тим, що порошкообразний TiN, згідно [4], починає окислятися при 440...450 °C. Тому протекання паралельних реакцій дуже ускладнює розшифровку отриманих кривих DTA і TG для цієї системи (табл. 3, 4).

В процесі нагрівання утворюється активованний оксид барія, який може в присутстві кисню окислитися до отримання перекиси барія, збільшуючи масу зразка. Таким чином, TiN і ZrO₂

по-різному впливають на фазові перетворення в порошкових сумісях подвійних систем BaO–ZrO₂(TiN). Особливо сильне впливає порошок TiN, який вже при 450 °C починає окислятися з виділенням великої кількості теплоти (ΔH = –1267 кДж згідно закону Гесса). Суттєвним розходженням температур початку окислення TiN (450 °C згідно літературним даним) пояснюється тим, що нами використовувався нестехіометричний нітрид титану. При близькій температурі

начинається розкладання гідроксида барія, которое сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H = 950$ кДж). Ясно, что для реакции окисления TiN тепловой эффект по абсолютной величине больше, поэтому эти два эффекта накладываются и результирующая теплота будет отрицательной.

Чтобы правильно расшифровать кривые TG и DTA дериватограммы, полученной при исследовании многокомпонентных систем, целесообразно изучение поведения при нагревании каждого вещества в чистом виде. Это позволит учесть влияние каждого компонента на поведение других веществ при совместном их нагревании с определенной скоростью. Ясно, что даже в двухкомпонентных смесях проявляется влияние одних составляющих системы на условия превращения других. Варьируя составы смесей можно управлять свойствами смесей многокомпонентных систем.

Ввиду технических особенностей дериватографа нагрев производили до 1000 °С. В результате протекания твердофазных реакций были получены цирконат и титанат бария. При их дальнейшем нагревании никаких процессов происходить не должно до температуры их плавления (2620 °С для BaZrO₃ и 1616 °С для BaTiO₃).

Выводы

1. Исследованы температуры фазовых превращений, протекающих при нагревании до 1000 °С

смесей порошков двойных систем BaO–ZrO₂(TiN) на дериватографе.

2. Установлены температуры фазовых превращений в изученных смесях при динамическом нагревании, которые коррелируют с имеющимися равновесными данными.

3. Показана возможность образования цирконата бария, который обладает высокой термической прочностью и является перспективным эмиссионным компонентом для электродов.

Список литературы

1. Богаченко А.Г., Мищенко Д.Д., Брагинец В.И. и др. (2016) Экономия электроэнергии на дуговых сталеплавильных печах постоянного тока с графитированными фитильными электродами. *Современная электрометаллургия*, **1**, 58–63.
2. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. (2007) *Неорганическая химия в реакциях*. Справочник. Москва.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. (1978) *Краткий химический справочник*. Ленинград, Издательство «Химия».
4. Реми Г. (1972) *Курс неорганической химии*. Т. 1. Москва, Мир.

References

1. Bogachenko, A.G., Mishchenko, D.D., Braginetz, V.I. et al. (2016) Saving of electric power at the arc steel melting furnaces of direct current with graphitized cored electrodes. *Sovrem. Elektrometall.*, **1**, 58–64 [in Russian].
2. Lidin, R.A., Molochko, V.A., Andreeva, L.L. (2007) *Inorganic chemistry in reactions: Refer. Book*. Moscow [in Russian].
3. Rabinovich, V.A., Khavin, Z.Ya. (1979) Brief chemical reference book. Leningrad, Khimiya [in Russian].
4. Remi, G. (1972) *Course of inorganic chemistry*. Vol. 1. Moscow, Mir [in Russian].

ВПЛИВ TiN ТА ZrO₂ НА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ BaO–ZrO₂(TiN)

Д.Д. Міщенко, О.Г. Богаченко, В.С. Судацова, І.А. Нейло, В.І. Галініч

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. Email: office@paton.kiev.ua

Стосовно до графітованих гнотових електродів досліджено температури фазових перетворень при нагріванні до 1000 °С сумішей порошоків подвійних систем BaO–ZrO₂(TiN). Встановлено температури фазових перетворень в отриманих сумішах. Показана можливість утворення BaZrO₃, що має досить високу температуру плавлення (2620 °С). Бібліогр. 4, табл. 4, рис. 1.

Ключові слова: гнотові електроди; дериватографія; диференційно-термічний аналіз; тепловий ефект

INFLUENCE OF TiN AND ZrO₂ ON PHASE TRANSFORMATIONS IN BaO–ZrO₂(TiN) BINARY SYSTEMS

D.D. Mishchenko, A.G. Bogachenko, V.S. Sudavtsova, I.A. Neilo, V.I. Galinich

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Phase transformation temperatures at heating mixtures of powders of BaO–ZrO₂(TiN) binary systems to 1000 °С were studied for the case of graphitized cored electrodes. The temperatures of phase transformations in the obtained mixtures are established. The possibility of formation of BaZrO₃, having a sufficiently high melting point (2620 °С) is shown. Ref. 4, Tabl. 4, Fig. 1.

Key words: cored electrodes; derivatography; differential thermal analysis; thermal effect

Поступила в редакцію 20.02.2002