

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.762

Галевский Г.В., Руднева В.В., Аникин А.Е.

## ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И КАРБИДИЗАЦИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

**Аннотация.** Методом зондовой диагностики проведено изучение особенностей восстановления и карбидизации диоксида циркония природным газом в плазменном азотно-водородном потоке. Оно включает в себя исследование температурной зависимости составов конденсированных и газообразных продуктов карбидообразования, состава, размера и морфологии наночастиц карбида циркония, масс-спектров продуктов, десорбированных с их поверхности при вакуумтермической обработке. Плазмосинтез проводили в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе мощностью 150 кВт, футерованном изнутри вставками из диоксида циркония с внутренним диаметром 0,054 м. Расход азота составлял 32,5 кг/ч, удельная электрическая мощность в зоне испарения – 2140 МДж/кг, начальная среднemasсовая температура потока – 5400 К, среднemasсовая температура на входе потока в закалочно-осадительную камеру – 4000 – 2000 К, массовая расходная концентрация диоксида циркония – 0,1 кг/кг азота. Анализ результатов исследования свидетельствует о присутствии в азотно-водородном потоке газообразных азот-углеродных и углеводородных соединений. При этом характер изменения температурной зависимости концентрации цианистых соединений подтверждает их участие в карбидообразовании. В масс-спектрах продуктов вакуумной термодесорбции образцов карбида циркония обнаружены компоненты с молекулярными массами 13, 14, 15 и 26, 27, предположительно соответствующие  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CN}$  и  $\text{HCN}$ . Полученные результаты позволяют сформировать представления о карбидообразовании в условиях турбулентной реакционной химически активной смеси как о процессе. Последний включает следующие три стадии, реализуемые в пространственно-разделенных зонах потока: формирование реакционной смеси заданного состава при пиролизе, испарении и газификации углерода в цианистые соединения при температуре 5400 – 4000 К, образование нанокристаллических частиц карбида циркония при взаимодействии в газовой фазе паров циркония и циана при температуре 4000 – 2500 К, их азотирование и поверхностное насыщение технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования при температуре 2500 – 2000 К.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, природный газ, плазмосинтез, карбид циркония, механизм карбидообразования «пар-кристалл», диффузионная карбидизация.

### Введение

Выбор в качестве объекта исследования технологии карбида циркония обусловлен благоприятным сочетанием у него таких практически значимых свойств, как твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость в жидких, газовых и металлических средах, износостойкость [1 – 6]. Это делает его востребованным в металло-керамических, инструментальных, конструкционных, огнеупорных и абразивных материалах и покрытиях. Наряду с этим представляется реальным значительное повышение эксплуатационных свойств материалов и покрытий при применении карбида циркония в нанокристаллическом состоянии [3, 7 – 9], что обуславливает необходимость развития отечественной нанотехнологии карбида циркония. В связи с этим исследование и технологическая реализация процессов карбидообразования при плазмометаллургической переработке цирконий-углеродсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития производства многофункциональных соединений циркония, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

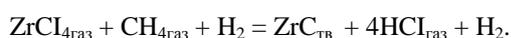
Целью настоящей работы является изучение особенностей восстановления и карбидизации диоксида циркония природным газом в плазменном потоке азота.

Анализ технологических решений, реализуемых в производстве карбида циркония [3], свидетельствует о том, что он может быть получен при высокотемпературной обработке порошкообразной шихты без плавления компонентов ( $\text{ZrO}_2 + \text{C}$ ), кристаллизацией расплава ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 + \text{C}$ ), осаждением из парогазовой фазы ( $\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ ). При этом механизм карбидообразования в различных способах получения разный и определяется в первую очередь составом и состоянием шихты, кинетическими факторами (крупностью порошков реагентов, их чистотой, температурой, общим давлением в реакционном объеме, изотермичностью реактора, выбором газовой среды и др.) реализуемых процессов.

Карботермическое восстановление соединения  $\text{ZrO}_2$  сопровождается образованием оксикарбида. Поэтому лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакууме. За счет непрерывного удаления монооксида углерода и смещения равновесия реакции в сторону образования соединения  $\text{ZrC}$  температура восстановления снижается до 2173 К, уменьшается содержание свободного углерода в  $\text{ZrC}$ , исключается его окисление и азотирование. Механизм процессов в этом случае определяется термодинамической устойчивостью оксидов и упругостью паров оксидов и субоксидов.

При образовании вещества  $\text{ZrC}$  осаждением из

газовой фазы, основанном на взаимодействии газообразных и легколетучих соединений циркония и углерода в присутствии водорода, последовательно и параллельно реализуется целая совокупность физических и химических процессов. Механизм карбидообразования включает переход твердых и жидких исходных веществ в парообразное состояние, пиролиз или восстановление химических соединений, содержащих цирконий и углерод (или оба этих компонента одновременно), до ионного или атомарного их состояния, газофазную и гетерофазную диффузию компонентов в реакционной зоне, непосредственное химическое взаимодействие между ними, гетерогенное зародышеобразование соединения ZrC и рост его кристаллов, отвод из газовой фазы побочных продуктов. Один из вариантов газофазного получения вещества ZrC может быть описан следующим уравнением:

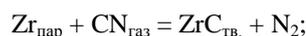


При получении ZrC в условиях плазменного потока возможности изучения процесса карбидообразования весьма ограничены, что обусловлено следующими причинами: чрезвычайно высокие температуры (среднемассовая температура составляет 2000–5400 К); высокие скорости движения турбулентной реакционной химически активной смеси (40–60 м/с); кратковременность процесса, оцениваемая на уровне 15 мс; крайне ограниченный объем реакционной зоны, составляющий  $0,0001 \text{ м}^3$ ; практическая недоступность реакционной зоны для зондовой диагностики ввиду значительного возмущающего воздействия водоохлаждаемого зонда, технически исполнимого с наружным диаметром не менее  $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ; сложный состав газовой фазы, подлежащий определению только после закалки и, возможно, при этом изменяющийся. Изучение механизма карбидообразования наряду с научной имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет установить возможность управления содержанием примесей, в том числе содержанием свободного углерода.

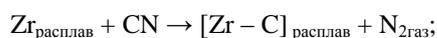
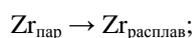
#### Научные гипотезы и методика исследования

Результаты термодинамического моделирования процессов карбидообразования, описанные в работе [10], позволяют выдвинуть две научные гипотезы образования соединения ZrC в условиях плазменного потока азота:

– при взаимодействии в газовой фазе по схеме «пар – кристалл»:



– при взаимодействии цирконийсодержащегося металлического аэрозоля с газообразным цианом по схеме «пар – расплав – кристалл»:



При проведении исследований использовали порошкообразное сырье и технологические газы, имеющие следующие характеристики и составы: диоксид циркония марки ЦрО (ГОСТ 21907–76 изм.) с содержанием 99,2%  $\text{ZrO}_2$ , крупностью 2–5 мкм; природный газ, содержащий 93,6% метана, 3,0% этана, 2,2% пропана, 1,2% бутана; технический азот (ГОСТ 9292, изм.), содержащий 0,8% кислорода. Плазмосинтез проводили в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе мощностью 150 кВт, устройство и характеристики которого подробно описаны в работе [10]. Для снижения температурного градиента в пристеночной низкотемпературной зоне канал реактора изнутри по всей длине футеровали керамическими цилиндрическими вставками из  $\text{ZrO}_2$  толщиной 0,050 м и внутренним диаметром 0,054 м. При расходе газотеплоносителя (азота) 32,5 кг/ч удельная электрическая мощность в реакторе составляла  $2140 \text{ МВт/м}^3$ , температура потока в зоне соударения плазменных струй – 5400 К, на выходе потока из реактора в закалочную камеру – 4000–2000 К. Плазмосинтез проводили при массовой расходной концентрации диоксида циркония 0,1 кг/кг газа-теплоносителя.

Для подтверждения гипотетических представлений, накопления и анализа необходимой научной информации были проведены следующие исследования:

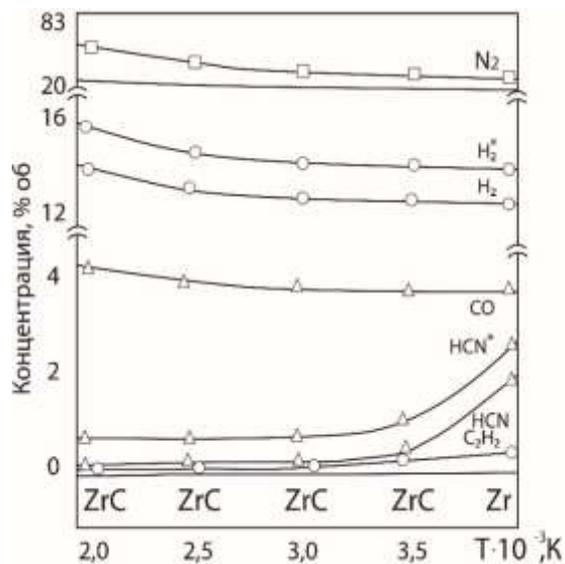
1. Изучена температурная зависимость состава газообразных и твердых продуктов плазмосинтеза. Для этого процесс проводили в реакторе различной (от 6 до 24 калибров) длины, что позволяло изменять температуру закалки продуктов от 4000 до 2000 К и осуществлять ее при истечении плазменного потока из реактора в закалочную камеру со скоростью  $10^4 - 10^5 \text{ град/с}$ . При каждой температуре закалки с помощью зонда отбирали пробы газопорошковой смеси. Для этих целей использовали стальной интенсивно охлаждаемый зонд (расход воды 0,050 кг/с), выполненный в виде трубки с внутренним диаметром 0,006 м и длиной 0,500 м, последовательно соединенной с фильтром, пипеткой, расходомером и вакуумным насосом КВН-8, создающим разрежение до 20 кПа. Зонд устанавливали на удаление один калибр от входа плазменного потока в осадительную камеру ортогонально потоку таким образом, чтобы его газозаборное отверстие совпадало с осью реактора. При зондировании скорость закалки газопорошковой смеси составляла порядка  $5 \cdot 10^4 \text{ град/с}$ . Фильтр выполняли из двух соприкасающихся основаниями конусов, разделенных фильтрующей перегородкой из стальной сетки саржевого плетения марки С-120, обеспечивая выделение пробы порошков и предохраняя их от контакта с воздушной атмосферой. Нанопроductы, уловленные в фильтре, анализировали для определения фазового и химического составов (рис. 1). При каждой температуре пробы отбирали трижды с интервалом 10 мин с усредненным результатом количественных определений. Проба обеспыленного газопотока отбирали в пипетку. Состав газовой фа-

зы определялся хроматографически (рис. 1). Кривые веществ  $H_2^*$  и  $HCN^*$  соответствуют 1,5-кратному избытку природного газа.

2. Изучен с помощью масс-спектрометрического

анализа состав продуктов термодесорбции образцов, отобранных при зондировании (см. таблицу).

3. Изучена с помощью растровой электронной микроскопии морфология наночастиц ZrC (рис. 2).



$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	3000	3500	4000
$H_2$	13,84±0,54	13,62±0,49	13,00±0,61	12,62±0,58
HCN	0,32±0,03	0,48±0,05	0,62±0,05	1,90±0,06
$H_2^*$	15,62±0,82	15,30±0,78	14,93±0,67	14,73±0,73
$HCN^*$	0,82±0,04	0,98±0,05	1,15±0,05	2,75±0,12
$N_2$	82,50±1,47	82,01±1,51	81,72±1,49	81,23±1,56
CO	3,96±0,22	3,92±0,16	3,81±0,24	3,82±0,15
$C_2H_2$	0,42±0,04	0,39±0,03	0,50±0,06	0,49±0,05

Рис. 1. Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твердых продуктов взаимодействия диоксида циркония с природным газом в потоке азотной плазмы ( $\bar{a} \pm \Delta a$  – средние арифметические значения доверительного интервала концентраций)

Состав и количество продуктов вакуумной термодесорбции образцов карбида циркония, неконтактирующего с атмосферой

Характеристика	Значение
Химический состав, %:	
– карбид циркония (ZrC)	94,12 – 93,61
– диоксид циркония ( $ZrO_2$ )	4,56 – 5,27
– углерод свободный ( $C_{своб}$ )	1,32 – 1,12
– азот (N)	1,87 – 2,12
Удельная поверхность, $m^2/kg$	22 000 – 28 000
Размер* частиц, нм	40 – 52
Молекулярные массы продуктов термодесорбции	2, 13 – 16, 26 – 28, 32 – 36
Предполагаемый состав продуктов термодесорбции	$H_2$ , CH, $CH_2$ , $CH_3$ , $C_2H_2$ , CN, HCN, $N_2$ , CO, $O_2$
Количество термодесорбированных продуктов, %	1,44

\* Значения, рассчитанные по величине удельной поверхности.

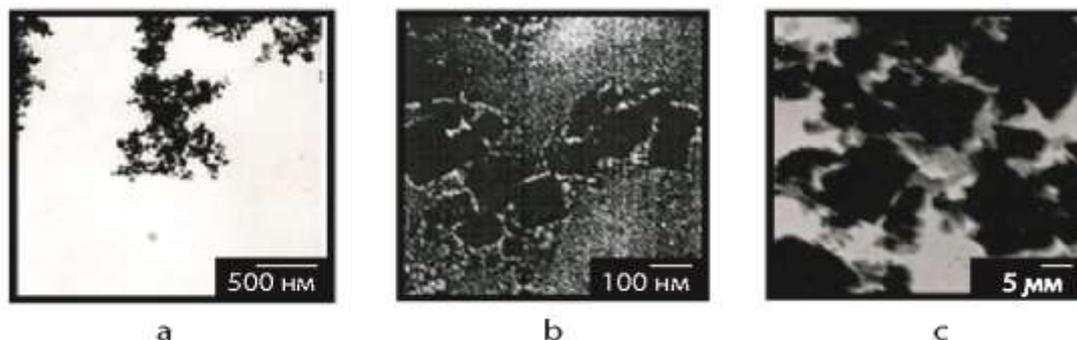


Рис. 2. Микрофотографии нано- (a, b) и микропорошка (c) карбида циркония

Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований, используемые приборно-аналитическая база и методики описаны в работе [10]. Порошкообразные продукты, уловленные в фильтре, исследовали с использованием рентгеновского, химического, масс-спектрометрического, термогравиметрического и электронно-микроскопического анализов, метода БЭТ для определения удельной поверхности, а газообразные – с использованием хроматографического анализа. Рентгеновский, химический, термогравиметрический и хроматографический анализы выполнялись в центрах коллективного использования (ЦКП) «Материаловедение» Сибирского государственного индустриального университета, определение удельной поверхности – в ЦКП «Томский материаловедческий центр коллективного пользования» Томского государственного университета, масс-спектрометрический и электронно-микроскопический анализы – в ЦКП «Материаловедение и металлургия» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС». При всех определениях использовали метрологически обеспеченное приборно-аналитическое оборудование.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Анализ полученных результатов подтверждает присутствие в азотно-водородном потоке газообразных азот-углеродных и углеводородных соединений, рекомбинирующих, по-видимому, в процессе закалки в циановодород и ацетилен. В масс-спектрах продуктов вакуумной термодесорбции обнаружены компоненты с молекулярными массами 13, 14, 15 и 26, 27, предположительно соответствующие веществам CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CN, HCN. Сопоставление температурной зависимости концентрации соединений HCN и HCN\* и изменения фазового состава уловленных порошкообразных продуктов подтверждает безусловное участие цианистых соединений в карбидообразовании. В то же время изучение формы и размера частиц ZrC, полученных в нанокристаллическом состоянии, однозначно указывает на формирование их по механизму «пар – кристалл».

Полученные результаты и их обсуждение делает возможным описание процесса карбидообразования в виде следующей схемы, включающей три основные температурно-пространственные зоны (рис. 3).

Зона 1 соответствует температурному интервалу 5400–4000 К. В ней протекают процессы тепло- и массообмена и формирование реакционной смеси заданного состава: пиролиз природного газа, активное перемешивание азотно-водородного плазменного потока и порошкообразной шихты, нагрев, плавление и испарение диоксида циркония, образование циана.

Зона 2 соответствует температурному интервалу 4000–2500 К. Характерная особенность зоны – существенное снижение концентрации в газовом потоке циановодорода, соответствующее появлению в продуктах ZrC. Это позволяет с достаточно большой вероятностью предположить протекание процесса кар-

бидообразования при взаимодействии в газовой фазе.

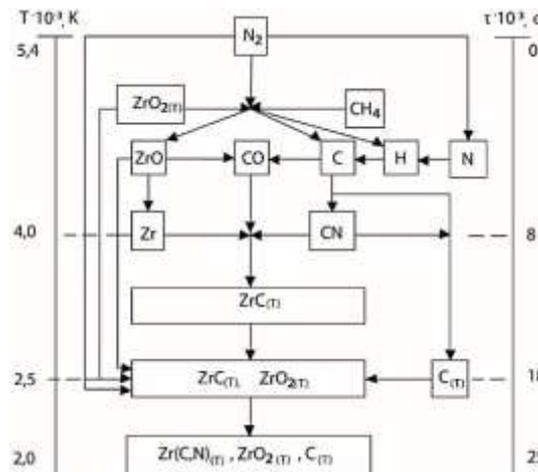


Рис. 3. Предполагаемая схема карбидообразования при восстановлении диоксида циркония природным газом в потоке азотно-водородной плазмы

Характер изменения концентрации соединения HCN с температурой при 1,5 избытке природного газа подтверждает устойчивость его в пределах температурной зоны и свидетельствует о реальной возможности ограничения содержания свободного углерода в карбиде циркония.

Пробы карбида циркония, отобранные при температурах 4000 и 2500 К, соответствуют расчетным составам ZrC<sub>0,85</sub>N<sub>0,02</sub> и ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,04</sub>, что позволяет предположить возможность карбидизации образовавшихся в газовой фазе дефицитных по углероду наночастиц ZrC циановодородом, концентрация которого в газовой фазе в этой области температур остается высокой. Для оценки вероятности карбидизации кристаллических карбидных частиц в результате диффузии атомов углерода с поверхности в объем частицы было использовано решение одномерного уравнения нестационарной диффузии в полубесконечное пространство при заданной постоянной концентрации (C<sub>0</sub>) на поверхности:

$$C_{(x, \tau)} = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right],$$

где  $x = 25 \cdot 10^{-9}$  м – глубина диффузии;  $\tau$  – продолжительность диффузии ( $\tau_1 = 4 \cdot 10^{-3}$  с,  $\tau_2 = 6 \cdot 10^{-3}$  с);  $\operatorname{erf}$  – Гауссова функция ошибок, используемая в стандартных расчетах диффузии;  $D$  – коэффициент диффузии, взятый в предположении, что диффузия углерода в частице лимитируется диффузией его через слой карбида,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

За исходное в расчетах принимали экспериментально определенное соотношение  $C/C_0$ , соответствующее значению 0,85. Расчетная температурная зависимость для значений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  имеет следующий вид: 2700 К – 0,87 и 0,88; 2800 К – 0,88 и 0,89; 2900 К

– 0,89 и 0,90. Следовательно, в рассматриваемых концентрационно-временных интервалах возможно протекание процессов карбидообразования по диффузионному механизму.

Наряду с описанными выше процессами в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся карбидных наночастиц активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования. В их числе предположительно вещества CN, HCN, N<sub>2</sub>, CO.

Зона 3 соответствует температурному интервалу 2500–2000 К и характеризуется развитием в ней процессов азотирования дефицитных по углероду карбидных частиц. Проба карбида, отобранная при температуре 2000 К, соответствует расчетному составу ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,08</sub>, что свидетельствует о внедрении азота в кристаллическую карбидную решетку.

### Заключение

Для процесса восстановления диоксида циркония природным газом в плазменном азотно-водородном потоке исследована температурная зависимость составов конденсированных и газообразных продуктов карбидообразования, состав, размер и морфология частиц карбида циркония, масс-спектры продуктов, десорбированных с их поверхности при вакуумтермической обработке. На основании анализа полученных результатов определены особенности и предложен вероятный механизм получения карбида циркония по схеме «пар – кристалл», включающий взаимодействие в газовой фазе паров циркония и циана, образование кристаллических дефицитных по углероду карбидных наночастиц состава ZrC<sub>0,85</sub>N<sub>0,02</sub> и их последующую карбидизацию HCN до состава ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,04</sub> по диффузионному механизму. Составлена обобщенная гипотетическая схема карбидообразования, содержащая три зоны: высокотемпературную зону (5400–4000 К) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы пиролиза природного газа, испарения и восстановления порошкообразного диоксида циркония, «газификация» углерода в цианистые соединения, и более низкотемпературные (4000–2500 К и 2500–2000 К), в которых происходит образование кристаллических наночастиц карбида циркония, их азотирование и поверхностное насыщение технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования. Результаты исследований использованы при освоении технологии плазмсинтеза нанокристаллического карбида циркония.

### Сведения об авторах

**Галевский Геннадий Владиславович** – заведующий кафедрой металлургии цветных металлов и химической технологии, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», Новокузнецк, Россия. E-mail: kafcmet@sibsui.ru.

### Список литературы

1. Григорьев О.Н. Керамика и керметы на основе тугоплавких бескислородных соединений // Порошковая металлургия. 2012. №11/12. С. 100 – 116.
2. Колмаков А.Г., Борисов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. М.: Физматлит, 2012. 208 с.
3. Технологические решения в производстве карбида циркония: анализ, оценка состояния и перспектив / Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2017. Т. 23. № 1. С. 256–270.
4. Mestvirishvili Z., Bairamachvili J., Kvadchadze V., Rekhviashvili. Thermal and mechanical properties of B<sub>4</sub>C – ZrB<sub>2</sub> ceramic composite // *Journal of Material Science and Engineering*. 2015, no. 5( 9 -10), pp. 385–393.
5. О возможности изготовления керамики на основе тугоплавких бескислородных соединений в системах B<sub>4</sub>C – MeB<sub>2</sub> (Me = Ti, V, Cr, Zr) / Т.С. Гудыма, Ю.Л. Крутский, Т.М. Крутская, М.В. Дубровская, А.А. Соломатина // Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XXI Международной научно-практической конференции: в 2-х ч. Ч. 2. Изд. центр СибГИУ. Новокузнецк, 2019. С. 290–293.
6. Meier M. Anodes – From the Raw Materials to the Pot Performance. Switzerland: R 8 Carbon Ltd, 2019. 452 p.
7. Jingjing Xie, Zhengyi Fu, Yucheng Wang, Soo Wahn Lee, Koichi Niihara. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating // *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, no. 34(1), pp. 131–137.
8. Dan Zhao, Changrui Zhan, Haifeng Hu, Yudi Zhang. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process // *Ceramics International*. 2011, no. 37(7), pp. 2089–2093.
9. Medri V., Monteverde F., Balbo A., Bellosi A. Comparison of ZrB<sub>2</sub> – ZrC – SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-Pressing // *Advanced Engineering Materials*. 2005, no. 7(3), pp. 159–163.
10. Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида циркония / Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. // Вестник ИрГТУ. 2018. Т. 22. № 7. С. 164 – 180.

**Руднева Виктория Владимировна** – профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», Новокузнецк, Россия.

**Аникин Александр Ефимович** – доцент кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», Новокузнецк, Россия.

---

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

**FEATURES OF REDUCTION AND CARBIDIZATION OF ZIRCONIUM DIOXIDE BY NATURAL GAS UNDER PLASMA FLOW**

**Galevsky Gennady V.** – D. Sci. (Eng.), Head of the Chair of Non-ferrous metallurgy and chemical technology, Professor, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru.

**Rudneva Victoria V.** – D. Sci. (Eng.), Professor, Chair of Non-ferrous metallurgy and chemical technology, Professor, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia.

**Anikin Alexander E.** – Cand. Sci. (Engineering), Associate professor of the Chair of Non-ferrous metallurgy and chemical technology, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia.

**Abstract.** *By probe diagnostics, the features of zirconium dioxide reduction and carbidization by natural gas in plasma nitrogen-hydrogen flow were studied. It includes investigation of temperature dependence of compositions of condensed and gaseous carbide-forming products, composition, size and morphology of nanoparticles of zirconium carbide, mass spectra of products desorbed from their surface during vacuum thermal treatment. Plasmosynthesis was carried out in a 150 kW three-jet straight-flow vertical reactor, lined internally with zirconium dioxide inserts of inner diameter 0,054 m. Nitrogen consumption was 32.5 kg/h, specific electric power in the evaporation zone was 2140 MJ/kg, the initial mass average temperature of the stream is 5400 K, the mass average temperature at the inlet of the stream to the quench-precipitation chamber is 4000-2000 K, the mass consumption concentration of zirconium dioxide is 0.1 kg/kg nitrogen. Analysis of the results of the study indicates the presence of gaseous nitrogen-carbon and hydrocarbon compounds in the nitrogen-hydrogen stream. At the same time, the nature of the change in the temperature dependence of the concentration of cyanide compounds confirms their participation in carbide formation. Components with molecular weights of 13, 14, 15 and 26, 27, presumably corresponding to CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CN and HCN, were found in the mass spectra of the vacuum thermal desorption products of the zirconium carbide samples. The obtained results make it possible to form ideas about carbide formation under conditions of turbulent reaction chemically active mixture as a process. The latter includes the following three stages implemented in spatially separated flow zones: formation of a reaction mixture of a given composition during pyrolysis, evaporation and gasification of carbon into cyanide compounds at a temperature of 5400-4000 K, formation of nanocrystalline particles of zirconium carbide during interaction in the gas phase of zirconium and cyanide vapors at a temperature of 4000-2500 K, their nitriding and surface saturation with process gases and gaseous carbide products at a temperature of 2500-2000 K.*

**Keywords:** *zirconium dioxide, natural gas, plasmosynthesis, zirconium carbide, steam-crystal carbidization mechanism, diffusion carbidization.*

---

Ссылка на статью:

Галевский Г.В., Руднева В.В., Аникин А.Е. Особенности восстановления и карбидизации диоксида циркония природным газом в условиях плазменного потока // Теория и технология металлургического производства. 2020. №4(35). С. 4-9.

Galevsky G.V., Rudneva V.V., Anikin A.E. Features of reduction and carbidization of zirconium dioxide by natural gas under plasma flow. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2020, vol. 35, no. 4, pp. 4-9.