Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»
Российская академия естественных наук

ВЕСТНИК ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Издается с 1994 г. ежегодно

Выпуск 38

Москва
Новокузнецк
2017

ISSN 2073–2848

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)
ББК 34.3я4
В 387

В 387 **Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии**: Сборник научных трудов. Вып. 38 / Редкол.: Е.В. Протопопов (главн. ред.), М.В. Темлянцев (зам. главн. ред.), Г.В. Галевский (зам. главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2017 – 230 с., ил.

Издание сборника статей, подготовленных авторскими коллективами, возглавляемыми действительными членами и членами-корреспондентами РАЕН, других профессиональных академий, профессорами вузов России. Представлены работы по различным направлениям исследований в области металлургии черных и цветных металлов и сплавов, порошковой металлургии и композиционных материалов, физики металлов и металловедения, экономики и управления на предприятиях.

Сборник реферируется в РЖ Металлургия.
Электронная версия сборника представлена на сайте *http://www.sibsiu.ru* в разделе «Научные издания»

Ил. 45, табл. 28, библиогр. назв. 222.

Редакционная коллегия: Аренс В.Ж., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, вице-президент РАЕН, г. Москва; Райков Ю.Н., д.т.н., д.ч. РАЕН, председатель горно-металлургической секции РАЕН, ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва; Протопопов Е.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (главный редактор), СибГИУ, г. Новокузнецк; Темлянцев М.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Галевский Г.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Буторина И.В., д.т.н., проф., СПбГПУ, г. Санкт-Петербург; Волокитин Г.Г., д.т.н., проф., д.ч. МАНЭБ, ТГАСУ, г. Томск; Медведев А.С., д.т.н., проф., д.ч. МАН ВШ, НИТУ «МИСиС», г. Москва; Максимов А.А., д.т.н., проф., г. Новокузнецк; Немчинова Н.В., д.т.н., проф., НИ ИрГТУ, г. Иркутск; Руднева В.В., д.т.н., проф. (отв. секретарь), СибГИУ, г. Новокузнецк; Спирин Н.А., д.т.н., проф., д.ч. АИН, УрФУ, г. Екатеринбург; Черепанов А.Н., д.ф.-м.н., проф., член РНК ТММ, ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск; Юрьев А.Б., д.т.н., проф., АО «Евраз – ЗСМК», г. Новокузнецк.

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)
ББК 34.3я4

© Сибирский государственный индустриальный университет, 2017

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Базайкин В.И.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Деев В.Б.	д-р техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», г. Москва
Дорофеев В.В.	д-р техн. наук, АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк
Козырев Н.А.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Оршанская Е.Г.	д-р пед. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Селянин И.Ф.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцев М.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ 7

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ 8

Чжан Кэ
Проектно-исследовательский институт цветной металлургии Китая: научно-технологический потенциал, проектирование, строительство, инжиниринг, рециклинг горно-металлургических, энергетических и водохозяйственных объектов 9

И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, И.Т. Амонов, Н.Р. Эсанов
Влияния щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe в нейтральной среде 13

В.М. Павловец
Анализ технических решений, направленных на управление пластической деформацией зародышей в технологии производства окатышей, основанной на принудительном зародышеобразовании 22

В.М. Павловец
Анализ технических решений, направленных на организацию предварительного влагоудаления на участке окомкования в производстве железорудных окатышей 30

В.М. Павловец
Анализ технических решений, направленных на управление процессом зародышеобразованияв производстве окатышей, основанном на принудительном зародышеобразовании 37

В.Б. Деев, Е.С. Прусов, С.В. Сметанюк, О.Г. Приходько, К.В. Пономарева
Влияние железа на характер кристаллизации, литейные и механические свойства заэвтектического силумина 43

М.В. Темлянцев, К.С. Коноз, О.В. Кузнецова, Э.Я. Живаго, В.Я. Целлермаер
Исследование высокотемпературного окисления рессорно-пружинной стали марки 40С2 и особенностей строения ее окалины 48

А.А. Уманский, В.В. Дорофеев, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков, А.В. Добрянский
Совершенствование режимов прокатки остряковых рельсов на универсальном рельсобалочном стане 55

Е.С. Прусов, В.Б. Деев
Перспективы применения ультразвука при вводе наночастиц в алюминиевые расплавы 64

Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, А.О. Патрушев, С.Н. Кратько,Р.Е. Крюков
Поиск оптимальных технологических параметров режима работы рельсосварочной машины К1000 70

Р.А. Шевченко, С.Н. Кратько, П.Е. Шишкин, Н.А. Козырев, В.И. Базайкин
Применение методов математического моделирования для оптимизации технологических параметров процесса контактной сварки рельсов на машине К1000 76

Р.А. Шевченко, В.И. Базайкин, С. Н. Кратько, Н.А. Козырев, А.О. Патрушев
Анализ токового режима работы сварочной машины К1000 при сварке рельсов на этапе оплавления 81

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ 88

Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева
Термодинамическое моделирование плазмосинтеза карбида циркония 89

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова
Исследование механизма плазмосинтеза диборида титана 97

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова
Окисление нанокристаллического диборида титана при хранении и нагревании в воздушной среде 107

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ 117

В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин
Расчеты энергии атомных систем в приближении постоянной электронной плотности 118

В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин
Исследование взаимодействия электронных оболочек атомов с различным набором квантовых чисел 123

В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин
Выполнение теоремы Купманса в приближении постоянной электронной плотности 128

В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин
Расчет корреляционной поправки первого порядка в модели постоянной электронной плотности 133

В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин
Расчет корреляционной поправки в движении электронов в поле точечного положительного заряда ядра 142

А.И. Гусев, Н.А. Козырев, Н.В. Кибко, Р.Е. Крюков, И.В. Осетковский
Свойства металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co 147

И.В. Осетковский, Н.А. Козырев, А.И. Гусев, Р.Е. Крюков, М.В. Попова
Свойства металла, наплавленного порошковыми проволоками систем Fe-C-Si-Mn-Ni-Mo-W - V и Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V 155

ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ 163

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, В.С. Александров
Мировое и отечественное производство алюминия: оценка, тенденции, прогнозы 164

Т.А. Михайличенко, А.Г. Гальчун
Использование возобновляемых биоэнергетических ресурсов в разных странах 171

ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ 175

Д.И. Оршанский, Е.Г. Оршанская
Личностно ориентированная модель деятельности современного преподавателя 176

Т.Г. Моисеенко
Формы и методы повышения квалификации учителей 182

Е.Г. Оршанская
Мастер-класс как средство повышения уровня владения иностранным языком 186

Ю.К. Осипов
Архитектура, образование, проблемы и реальность 193

ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ, БИОГРАФИИ 197

Г.Г. Волокитин
Рецензия на учебное пособие «Оборудование и технология алюминиевого производства» (Авторы Галевский Г.В., Минцис М.Я., Руднева В.В. – М. : Наука : Флинта, 2017 – 265 с.) 198

Г.Г. Волокитин
Рецензия на учебное пособие «Технологические и конструктивные измерения и расчеты в производстве алюминия» (Авторы Галевский Г.В., Минцис М.Я., Руднева В.В. – М. : Флинта : Наука, 2017. – 218 с.) 200

Н.В. Немчинова
Рецензия на монографию «Применение буроугольного полукокса в процессах металлизации и карбидизации техногенного металлургического сырья» (Авторы Аникин А.Е., Галевский Г.В. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2017. – 156 с.) 202
В.В. Лавров
Рецензия на монографию «Разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий обработки металлов давлением» авторы (М.В. Филиппова, В.Н. Перетятько, М.В. Темлянцев. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2016. – 269 с.)..... 205
В.В. Дорофеев
Рецензия на монографию «Разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий обработки металлов давлением» авторы (М.В. Филиппова, В.Н. Перетятько, М.В. Темлянцев. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2016. – 269 с.)..... 207
Ф.И. Иванов
Рецензия на монографию «Эволюция структуры и свойств легких сплавов при энергетических воздействиях», авторов В.Е. Громова, С.В. Коновалова, К.В. Аксеновой, Т.Ю. Кобзаревой..... 209
А.В. Маркидонов
Рецензия на монографию «Эволюция структуры и свойств легких сплавов при энергетических воздействиях», авторов В.Е. Громова, С.В. Коновалова, К.В. Аксеновой, Т.Ю. Кобзаревой..... 211
А.Н. Смирнов
Рецензия на серию монографий из двух книг «Водород и деформируемые сплавы Al - 1÷50% Si» и «Металлография чугуна» авторского коллектива под руководством профессора В.К. Афанасьева 213
В.А. Москинов
Рецензия на серию монографий из двух книг «Водород и деформируемые сплавы Al - 1÷50% Si» и «Металлография чугуна» авторского коллектива под руководством профессора В.К. Афанасьева 214
Е.П. Волынкина
Рецензия на монографию Л.Б. Павлович, А.В. Салтанова, Н.Ю. Соловьевой «Утилизация отходов в коксохимическом производстве»..... 216
Б.И. Ермаченко
Рецензия на монографию «Новокузнецк. История создания генерального плана города». Автор: В.И. Магель – заслуженный архитектор РФ, профессор кафедры архитектуры СибГИУ..... 218
Г.И. Стороженко
Рецензия на монографию «Новокузнецк. История создания генерального плана города». Автор: В.И. Магель …….....220
А.А. Бабенко
Рецензия на учебное пособие «Энерготехнология твердого топлива» авторы Школлер М.Б., Протопопов Е.В., Юрьев А.Б……..222

К 65-летию со дня рождения и 40-летию научной и педагогической деятельности Галевского Геннадия Владиславовича..... 2244

К 65-летию Андрея Ростиславовича Фастыковского..... 2266

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ..... 2288

УДК 621. 762

Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОСИНТЕЗА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Проведен термодинамический анализ равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов пиролиза углеводородов и синтеза карбида циркония. Объектами термодинамического моделирования являлись системы C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-O-C-H-N. Образование ZrC возможно при взаимодействии паров циркония и циана при температуре ниже 4000К. В системах Zr-C-H-N и Zr-O-C-H-N 100 %-ный выход ZrC возможен при стехиометрических соотношениях Zr:C = 0,25:0,25; O:C = 0,50:0,50 и 2-кратном избытке водорода.

Thermodynamic analysis of equilibrium and quasi-equilibrium compositions of multicomponent systems for various technological variants of pyrolysis of hydrocarbons and synthesis of zirconium carbide is carried out. The objects of thermodynamic modeling were the systems C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-O-C-H-N. The formation of ZrC is possible by the interaction of vapors of zirconium and cyanide at a temperature below 4000K. In Zr-C-H-N and Zr-O-C-H-N systems, a 100 % ZrC yield is possible with stoichiometric Zr:C = 0.25: 0.25; O:C = 0.50: 0.50 and a 2-fold excess of hydrogen.

Цели, задачи, методика моделирования

К настоящему времени при производстве тугоплавких материалов сформировались два основных варианта технологического применения высокотемпературного нагрева: длительная термическая обработка компактированной твердой шихты заданного химического и гранулометрического состава направленной плазменной струей и быстротечный синтез в условиях турбулентного химически активного плазменного потока (т.н. плазмосинтез) [1-3]. Второй вариант наряду с интенсификацией и возможностью реализации процесса в непрерывном режиме обеспечивает получение целевых продуктов в нанодисперсном состоянии.

Для оценки технологической возможности реализации плазмосинтеза карбида циркония проведено его термодинамическое моделирование. Плазмосинтез высокотемпературных соединений имеет следующую спе-

цифику, требующую обязательного методологического учета при проведении его термодинамического моделирования:

– крайне ограниченное время пребывания дисперсного сырья в зоне испарения и реакционной смеси в зоне образования целевого продукта в потоке газа – теплоносителя с температурой 5500-2000К, составляющее несколько микро- или миллисекунд соответственно, что позволяет предположить главенствующую роль температурного фактора над временным и, следовательно, возможность достижения равновесия;

– высокую реальность образования в анализируемых условиях целевых продуктов при взаимодействиях в газовой фазе или с её участием;

– необходимость реализации плазмосинтеза в системах, состоящих из нескольких химических элементов, вводимых с перерабатываемым сырьем и плазмообразующим газом и образующих многофазные и многокомпонентные системы, предопределяет безусловное применение при проведении термодинамического моделирования компьютерных технологий;

– особая важность результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза при отсутствии реальной возможности описания их кинетических закономерностей и механизма с достаточной достоверностью;

– прогнозный характер результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза, что позволяет рассматривать их как технологические ориентиры, требующие экспериментального подтверждения.

Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида циркония (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья.

Объектами термодинамического моделирования являлись системы C–H –N, Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N, что обусловлено возможностью использования в качестве цирконийсодержащего сырья циркония и его диоксида, углеводородного сырья – метана, плазмообразующего газа – азота. Термодинамическая оценка возможности реализации процессов карбидообразования в системах Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N проведена впервые.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом». «Константный» метод основан на совместном решении следующих уравнений.

– закона действующих масс

$$n_i = \left(\frac{P}{N}\right)^{\sum_{i=1}^{q} a_{ij} - 1} \prod_{\gamma=1}^{q} n_j^{a_{ij}/K_i}, \quad 1 < i < m \quad q; \qquad (1)$$

– материального баланса

$$\sum_{i-1}^{m} a_{ij} n_i + \sum_{i-1}^{f} n_{is} = C_j, \qquad (2)$$

$$1 \leq j \leq q;$$

– суммарного числа молей газовой смеси

$$\sum_{i-1}^{m} n_i = N, \quad (3)$$

– существования конденсированной фазы

$$K_i^s = \frac{P}{N} n_i, \quad (4)$$

$$1 \leq i \leq f;$$

– закона Дальтона

$$\sum_{j=1}^{m} P_j - P, \quad (5)$$

где n_i – число молей соответствующего компонента в газовой фазе; n_{is} – число молей соответствующего компонента в конденсированной фазе; N – общее число молей всех компонентов в газовой фазе; m – число компонентов в газовой фазе; K_i – константы равновесия реакций диссоциации сложных газообразных компонентов на атомы; a_{ij} – матрица стехиометрических коэффициентов реакций диссоциации сложных веществ; j – число компонентов, которые присутствуют в конденсированной фазе; C_j – число атомов элемента j в системе, делённое на число Авогадро; K_i^s – парциальные давления насыщения над соответствующей конденсированной фазой.

Следует отметить, что для процессов плазмосинтеза можно ожидать изменения условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, т.е. с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью. Однако в настоящее время отсутствует единое мнение о размерном пороге (~1 или 2-10 нм) и соответствующие справочные данные. Ранее «константный» метод неоднократно успешно применялся научной школой профессора Галевского Г.В. для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих системах Si-O-C-H-N, Si-C-H-N, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N и др., в связи с чем выбран в качестве основного для термодинамического исследования карбидообразующих систем при получении карбида циркония в условиях плазменного потока.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA», дополненной в развитии встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-боразот-углеродсодержащих соединений тугоплавких металлов. Рассматривалась область температур 2000-6000 К при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1 МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [4-8], в частности для ZrC – из [5], ZrN – из [6].

Компоненты газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в таблице 1, а их соотношения – в таблице 2. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица 1 – Составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем

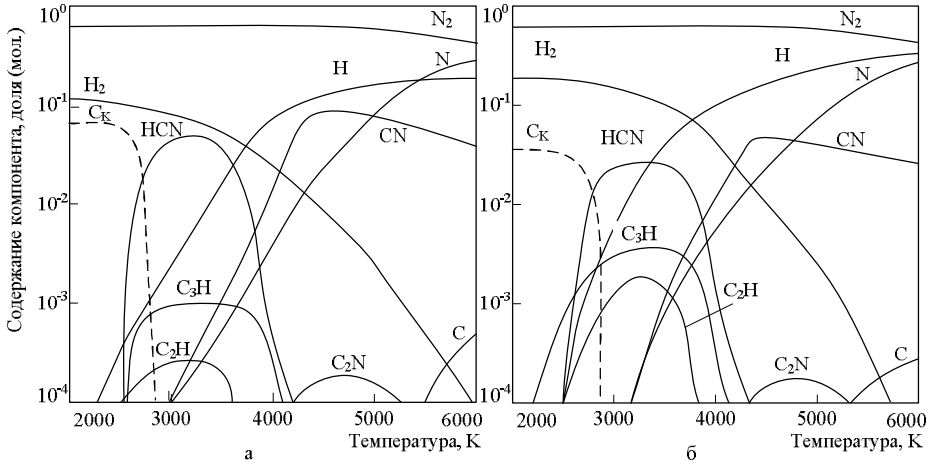
Система	Состав фаз	
	Газовой	Конденсированной
C–H–N	H, H^+, H_2, N, N_2, NH, NH_2, NH_3, C, C^+, C_2, C_3, C_4, C_5, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_3H, C_4H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, CN, CN^{-1}, NCN, NCC, C_2N_2, C_4N_2, HCN, HCCN, C_3HN	C
Zr–C–H–N	H, H^+, H_2, N, N_2, NH, NH_2, NH_3, C, C^+, C_2, C_3, C_4, C_5, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_3H, C_4H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, CN, CN^{-1}, NCN, NCC, C_2N_2, C_4N_2, HCN, HCCN, C_3HN, Zr, ZrH	C, Zr, ZrC, ZrN
Zr–O–C–H–N	H, H^+, H_2, N, N_2, NH, NH_2, NH_3, C, C^+, C_2, C_3, C_4, C_5, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_3H, C_4H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, CN, CN^{-1}, NCN, NCC, C_2N_2, C_4N_2, HCN, HCCN, C_3HN, O, O_2, NO, NO_2, H_2O, CO, CO_2, Zr, ZrO, ZrO_2	C, Zr, ZrC, ZrN, ZrO, ZrO_2

Таблица 2 – Заданные соотношения компонентов в исследуемых системах

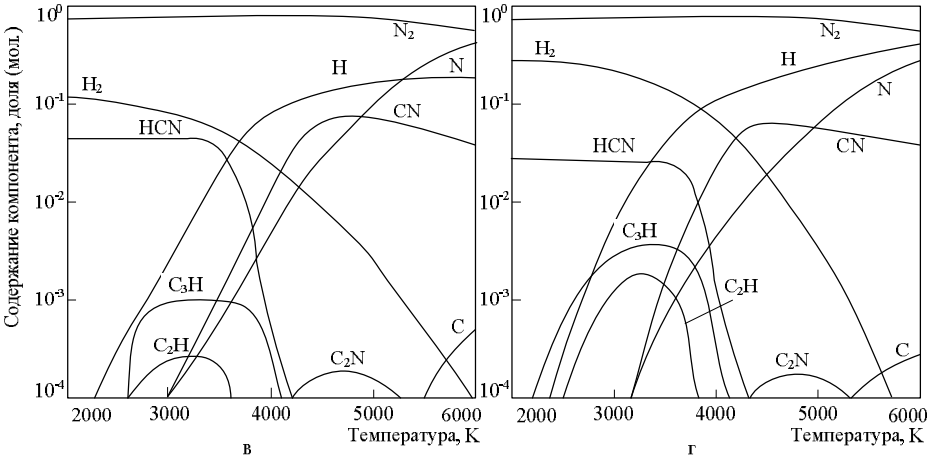
Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции CH_4=C+2H_2 (6)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (6)
Zr:C:H:N = 0,25:0,25:1:20	По стехиометрии по реакции Zr + CH_4=ZrC + 2H_2 (7)
Zr:C:H:N = 0,25:0,375:1,5:20	150 %-ное количество углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (7)
ZrO:C:H:N = 0,25:0,50:0,75:3:20	По стехиометрии для реакции ZrO_2 + 3CH_4 = ZrC + 2CO + 6H_2 (8)
Zr:O:C:H:N= 0,25:0,50:0,20:0,75:20	75 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Zr:O:C:H:N= 0,25:0,50:0,375:1,5:20	50 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,47:1,88:20	37,5 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,56:2,25:20	25 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,66:2,63:20	12,5 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)

Термодинамика плазменного пиролиза метана

Термодинамический анализ системы C-H-N выполнен для получения прогнозной информации о возможном составе газовой фазы, формирующемся в результате пиролиза метана и его взаимодействия с газом - теплоносителем. Температурная зависимость равновесных и квазиравновесных составов приведена на рисунке 1.



а – C:H:N=0,75:3:20; б – C:H:N=0,75:6:20



в – C:H:N=0,75:3:20; г – C:H:N=0,75:6:20

Рисунок 1 – Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, г) состав системы C–H–N в зависимости от соотношения компонентов и температуры

По результатам расчета равновесных составов системы (рисунок 1 а, б) выявлено присутствие в газовой фазе при температуре 2800 – 4200 К HCN, CN, C_3H, C_2H, причем около 98 % углерода связано в циановодород. Разложение циановодорода происходит при температуре ниже 2800 К и приводит к образованию свободного углерода в конденсированном состоянии.

Результаты расчета квазиравновесных составов (рисунок 1 в, г), которые отличаются значительным расширением температурной области

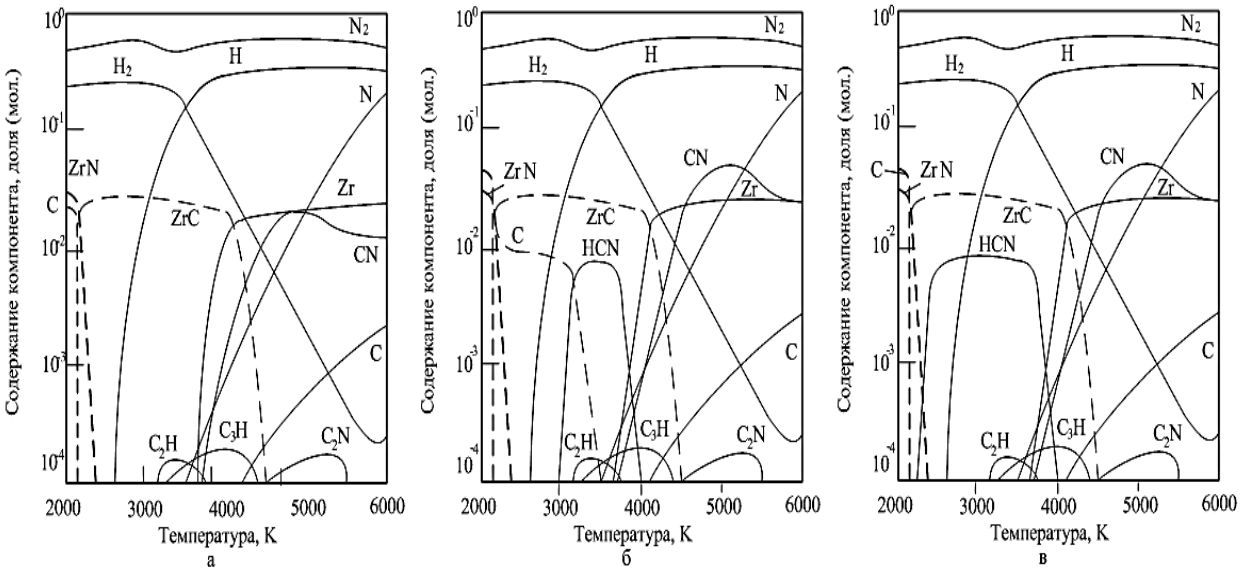
стабильности циановодорода (составляющей 2000 – 3800 К), позволяют получить состав конечных продуктов и основные показатели процесса, соответствующие экспериментальным данным [8].

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – H – N приведены на рисунке 2. В этой системе образование ZrC возможно по реакции

$$Zr_г + CN_г = ZrC_к + 0{,}5N_{2г} \qquad (9)$$

100 %-ный выход ZrC достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Zr:C в интервале температур 2300 – 4000 К. При избытке карбидизатора (соотношение Zr:C=0,25:0,375) в условиях равновесия продуктом синтеза является карбид-углеродная композиция, содержащая 2,8 % свободного углерода. В условиях квазиравновесия при избытке карбидизатора циановодород устойчив в области температур 2300 – 3800 К, что делает возможным получение карбида, не загрязненного пиролитическим углеродом. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом по реакции

$$ZrC_к + N_2 = ZrN_к + 0{,}5N_{2г} \qquad (10)$$

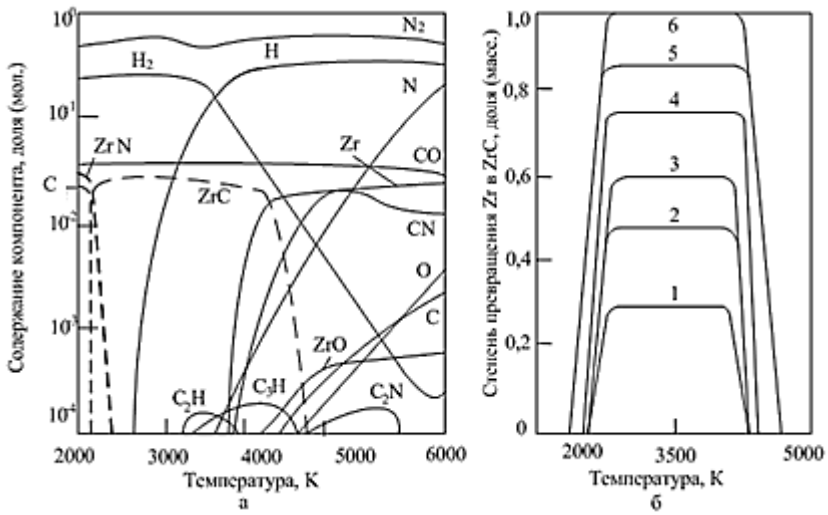


а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,25:1:20;

б) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,375:1,5:20;

в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,375:1:20

Рисунок 2 – Результаты термодинамических расчетов системы Zr–C–H–N



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:O:H:N=0,25:0,75:0,50:3:20;
б) зависимость степени превращения Zr в ZrC от соотношения Zr:C=0,25:0,20 (1); 0,25:0,375 (2): 0,25:0,47 (3): 0,25:0,56 (4); 0,25:0,66 (5); 0,25:0,75 (6)

Рисунок 3 – Результаты термодинамических расчетов системы Zr–C–O–H–N

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – O – H – N приведены на рисунке 3. При изменении соотношения Zr:O:C от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменяется от 0,25 до 1. Карбид циркония устойчив в интервале температур 2300 – 4000 К. Образование ZrC возможно по реакциям (9) – до 98,5 % и (11) – до 1,5 %

$$ZrO_г + 2CN_г = ZrC_к + CO_г + 0,5N_{2г} \qquad (11)$$

При температуре ниже 2300К термодинамически возможной становится реакция (10), приводящая к образованию нитрида ZrN.

Выводы. Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для пиролиза углеводородов и различных технологических вариантов получения карбида циркония.

Установлено:

– в системе C–H–N в равновесных условиях 100 %-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800-3800 К за счет образования циановодорода и углеводородных радикалов. До 98 % углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN. Квазиравновесные условия, исключающие образование конденсированного углерода, позволяют расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодорода до 2300 К;

– в системе системы Zr–C–H–N образование карбида циркония возможно при температуре ниже 4000 К в равновесных и квазиравновесных условиях при стехиометрическом и избыточном количестве углерода; при избытке углерода при соотношении Zr:C = 0,25÷0,375 в условиях равновесия образуется карбидуглеродная композиция, содержащая 2,8 % углерода, в условиях квазиравновесия – карбид циркония;

– в системе Zr–C–O–H–N также устойчив в интервале температур 2300-4000 К; при изменении соотношения Zr:O:C от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменится от 0,25 до 1;

– в обеих системах образование карбида циркония термодинамически возможно по газофазным реакциям с участием паров циркония и циана, т.е. по схеме «пар-кристалл», что позволяет прогнозировать достижение его высокого выхода в реальных условиях плазмосинтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. /Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: издат. Центр «Академия», 2005 – 192 с.

2. Хартманн У. Очарование нанотехнологии / Перевод с нем. Т.Н. Захаровой под ред. Л.Н. Патрикеева – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008 – 173 с.

3. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской. – СПб.: Наука, 2007 – 186 с.

4. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.

5. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances / J. Barin, O. Knacbe. – N-Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.

6. JANAF Thermochemical tables. – Wash.Gov.print. off, 1966 – 1975.

7. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник: в 3 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНИТИ, 1971–1973 гг.

8. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.