

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

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. Темлянец (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; Темлянец 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
<i>Чжан Кэ</i>	
Проектно-исследовательский институт цветной металлургии Китая: научно-технологический потенциал, проектирование, строительство, инжиниринг, рециклинг горно-металлургических, энергетических и водохозяйственных объектов	9
<i>И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, И.Т. Амонов, Н.Р. Эсанов</i>	
Влияния щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe в нейтральной среде	13
<i>В.М. Павловец</i>	
Анализ технических решений, направленных на управление пластической деформацией зародышей в технологии производства окатышей, основанной на принудительном зародышеобразовании	22
<i>В.М. Павловец</i>	
Анализ технических решений, направленных на организацию предварительного влагоудаления на участке окомкования в производстве железорудных окатышей	30
<i>В.М. Павловец</i>	
Анализ технических решений, направленных на управление процессом зародышеобразования в производстве окатышей, основанном на принудительном зародышеобразовании	37
<i>В.Б. Деев, Е.С. Прусов, С.В. Сметанюк, О.Г. Приходько, К.В. Пономарева</i>	
Влияние железа на характер кристаллизации, литейные и механические свойства заэвтектического силумина	43
<i>М.В. Темлянец, К.С. Коноз, О.В. Кузнецова, Э.Я. Живаго, В.Я. Целлермаер</i>	
Исследование высокотемпературного окисления рессорно-пружинной стали марки 40С2 и особенностей строения ее окарины	48
<i>А.А. Уманский, В.В. Дорофеев, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков, А.В. Добрянский</i>	
Совершенствование режимов прокатки острых рельсов на универсальном рельсобалочном стане	55
<i>Е.С. Прусов, В.Б. Деев</i>	
Перспективы применения ультразвука при вводе наночастиц в алюминиевые расплавы	64
<i>Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, А.О. Патрушев, С.Н. Кратько, Р.Е. Крюков</i>	
Поиск оптимальных технологических параметров режима работы рельсосварочной машины К1000	70
<i>Р.А. Шевченко, С.Н. Кратько, П.Е. Шишкин, Н.А. Козырев, В.И. Базайкин</i>	
Применение методов математического моделирования для оптимизации технологических параметров процесса контактной сварки рельсов на машине К1000	76
<i>Р.А. Шевченко, В.И. Базайкин, С.Н. Кратько, Н.А. Козырев, А.О. Патрушев</i>	
Анализ токового режима работы сварочной машины К1000 при сварке рельсов на этапе оплавления	81
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	88
<i>Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Термодинамическое моделирование плазмосинтеза карбида циркония	89
<i>Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова</i>	
Исследование механизма плазмосинтеза диборида титана	97

<i>Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова</i>	
Окисление нанокристаллического диборида титана при хранении и нагревании в воздушной среде.....	107
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ	117
<i>В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин</i>	
Расчеты энергии атомных систем в приближении постоянной электронной плотности.....	118
<i>В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин</i>	
Исследование взаимодействия электронных оболочек атомов с различным набором квантовых чисел	123
<i>В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин</i>	
Выполнение теоремы Купманса в приближении постоянной электронной плотности.....	128
<i>В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин</i>	
Расчет корреляционной поправки первого порядка в модели постоянной электронной плотности.....	133
<i>В.Б. Деев, О.Г. Приходько, А.И. Куценко, И.Ф. Селянин</i>	
Расчет корреляционной поправки в движении электронов в поле точечного положительного заряда ядра	142
<i>А.И. Гусев, Н.А. Козырев, Н.В. Кибко, Р.Е. Крюков, И.В. Осетковский</i>	
Свойства металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co.....	147
<i>И.В. Осетковский, Н.А. Козырев, А.И. Гусев, Р.Е. Крюков, М.В. Попова</i>	
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
<i>Г.В. Галевский, В.В. Руднева, В.С. Александров</i>	
Мировое и отечественное производство алюминия: оценка, тенденции, прогнозы.....	164
<i>Т.А. Михайличенко, А.Г. Гальчун</i>	
Использование возобновляемых биоэнергетических ресурсов в разных странах.....	171
ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ.....	175
<i>Д.И. Оршанский, Е.Г. Оршанская</i>	
Личностно ориентированная модель деятельности современного преподавателя	176
<i>Т.Г. Моисеенко</i>	
Формы и методы повышения квалификации учителей.....	182
<i>Е.Г. Оршанская</i>	
Мастер-класс как средство повышения уровня владения иностранным языком	186
<i>Ю.К. Осипов</i>	
Архитектура, образование, проблемы и реальность.....	193
ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ, БИОГРАФИИ	197
<i>Г.Г. Волокитин</i>	
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
<i>Г.Г. Волокитин</i>	
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

<i>Н.В. Немчинова</i>	
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
<i>В.В. Лавров</i>	
Рецензия на монографию «Разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий обработки металлов давлением» авторы (М.В. Филиппова, В.Н. Перетяцько, М.В. Темлянцев. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2016. – 269 с.).....	205
<i>В.В. Дорофеев</i>	
Рецензия на монографию «Разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий обработки металлов давлением» авторы (М.В. Филиппова, В.Н. Перетяцько, М.В. Темлянцев. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2016. – 269 с.).....	207
<i>Ф.И. Иванов</i>	
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
<i>А.В. Маркидонов</i>	
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
<i>А.Н. Смирнов</i>	
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
<i>В.А. Москинов</i>	
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
<i>Е.П. Вольнкина</i>	
Рецензия на монографию Л.Б. Павлович, А.В. Салтанова, Н.Ю. Соловьевой «Утилизация отходов в коксохимическом производстве».....	216
<i>Б.И. Ермаченко</i>	
Рецензия на монографию «Новокузнецк. История создания генерального плана города». Автор: В.И. Магель – заслуженный архитектор РФ, профессор кафедры архитектуры СибГИУ.....	218
<i>Г.И. Стороженко</i>	
Рецензия на монографию «Новокузнецк. История создания генерального плана города». Автор: В.И. Магель	220
<i>А.А. Бабенко</i>	
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

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЛАЗМОСИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА

Для формирования представлений о механизме процессов боридообразования, протекающих при плазмообработке титан-борсодержащего сырья, изучены температурная зависимость состава образующихся газообразных и твердых продуктов, состав термодесорбированных с поверхности диборида титана газообразных соединений, морфология наночастиц. Анализ результатов позволяет предложить вероятный механизм образования диборида титана по схеме «пар – расплав – кристалл», включающий конденсацию паров титана в форме аэрозоля, борирование нанок капель расплава бороводородами и кристаллизацию расплава титан – бор. Составлена обобщенная гипотетическая схема боридообразования, содержащая 2 зоны: высокотемпературную (5400 – 3500 К) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы испарения порошкообразной титан-борсодержащей шихты, «газификации» бора в бороводороды, и более низкотемпературную (3500 – 2000 К), в которой происходит конденсация паров титана, значительное снижение концентрации бороводородов и образование диборида титана.

The temperature dependence of the composition of the gaseous and solid products formed, the composition of gaseous compounds thermodesorbed from the surface of titanium diboride, and the morphology of nanoparticles were studied in order to form ideas on the mechanism of boride formation processes occurring during plasma treatment of titanium-boron-containing raw materials. Analysis of the results suggests a possible mechanism for the formation of titanium diboride in the "vapor-melt-crystal" scheme, which includes the condensation of titanium vapor in the form of an aerosol, the boron nano-drop of the melt with borohydrides, and the crystallization of the titanium-boron melt; A generalized hypothetical scheme of boride formation has been compiled, containing 2 zones: a high-temperature (5400-3500 K) for the formation of a reaction mixture in which evaporation of a powdered titanium-boron-containing charge occurs, "gasifica-

tion" of boron into borohydrides, and a lower-temperature (3500-2000 K), In which condensation of titanium vapor occurs, a significant decrease in the concentration of borohydrides and the formation of titanium diboride.

Введение

Современная металлургия обеспечивает мировую экономическую систему разнообразной металлопродукцией как массового, так и специального назначения. По данным World Steel Association, в структуре потребления металлопродукции 94 % приходится на сплавы железа, цветных металлов – 5 %, 1% составляет разнообразная по номенклатуре группа металлосодержащих материалов с особым комплексом свойств. В этой группе важное место занимают бориды металлов подгрупп титана, ванадия и хрома, материалы и сплавы на их основе, которые благодаря уникальному сочетанию практически значимых свойств применяются в машино-, авиа- и ракетостроении для решения прикладных инженерно-технических и производственных задач, требующих высокотемпературных, сверхтвердых, жаропрочных, жаростойких, износоустойчивых конструкционных, огнеупорных, наплавочных материалов и защитных покрытий, способных работать в экстремальных условиях.

В эту группу входит диборид титана TiB_2 , исследованный и введенный в обращение научной школой известного российского ученого-материаловеда Самсонова Г.В. более 50 лет назад и востребованный до сих пор в технологии различных материалов: металлокерамических инструментальных и конструкционных, огнеупорных и абразивных, напыляемых и наплавляемых, для модифицирования и смачиваемых металлами покрытий [1,2]. При этом прикладной интерес к дибориду титана постоянно растет: в течение последних 10-ти лет в изданиях, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science», размещено 115 публикаций, содержащих технологическую информацию о его производстве и применении, отражающих тенденцию перехода от применения диборида титана крупнозернистого к микро- и нанокристаллическому, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественно нового уровня эксплуатационных свойств материалов и покрытий на его основе.

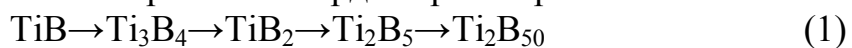
Основу современного производства диборида титана составляют карботермический, магниетермический и газофазный способы. Карбо- и магниетермический способы включают восстановление оксидов титана и бора углеродом или магнием и рафинирование продукта и реализуются в различных технологических вариантах. Газофазный способ основан на боридообразовании в условиях плазменного потока, реализуется в непрерывном режиме и обеспечивает производство нанокристаллического диборида титана. Выявлено 10 отечественных и 10 зарубежных фирм, реально позиционирующих себя в качестве производителей и поставщиков диборида титана. Российские производители предлагают к реализации диборид

титана магниетермического способа получения. Стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками, среди которых такие компании как «American Elements», «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.», «PlasmaChem GmbH», «NEOMAT Co». Это обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии диборида титана.

В связи с этим исследование и технологическая реализация процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титаноборсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития отечественной металлургии титана и его многофункциональных соединений сплавов, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

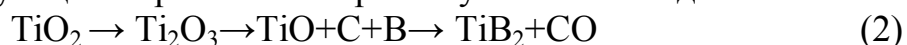
Современные представления о механизме образования

Анализ технологических результатов, приведенных в работах [1-6], свидетельствует о том, что механизм боридообразования в различных способах получения разный и определяется в первую очередь составом и состоянием шихты, кинетическими факторами реализуемых процессов – крупностью порошков реагентов, их чистотой, температурой, общим давлением в реакционном объеме, изотермичностью реактора, выбором газовой среды и др. Исследование и описание особенностей этих процессов осложняется возможностью образования в системе Ti-B следующих четырех боридов, а так же высокобористого твердого раствора



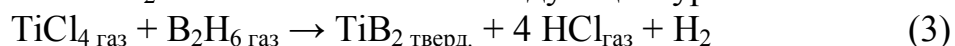
В основе образования TiB_2 , реализуемого при спекании и горячем прессовании при температурах ниже температуры плавления исходных веществ, лежит твердофазное взаимодействие. Лимитирующей стадией, определяющей параметры процесса, является диффузия бора в металл через слой образующегося продукта, в составе которого могут быть бориды TiB , Ti_3B_4 . При этом реальные скорости диффузионных процессов определяются крупностью частиц исходных порошков титана и бора, степенью однородности смеси, плотностью прессования, наличием и толщиной оксидных пленок, присутствием адсорбированных газов, средой, в которой осуществляется процесс. Для ускорения диффузионных процессов спекание трансформируется в сплавление, а горячее прессование проводят при температуре, превышающей температуру плавления титана в смеси титан-бор. Для полной гомогенизации диборида титана и получения из него очень плотных изделий зачастую дополнительно проводят измельчение спеченных заготовок и повторное прессование.

При углеродоборотермическом способе образования TiB_2 реакция восстановления TiO_2 углеродом в присутствии бора протекает в несколько стадий, соответствующих образованию промежуточных оксидов



Процесс может быть проведен в среде восстановительного газа при температуре 2173 – 2273 К. Лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакууме. За счет непрерывного удаления монооксида углерода и смещения равновесия реакции в сторону образования TiB_2 температура восстановления снижается до 1723 – 1973 К, уменьшается содержание углерода в TiB_2 , исключается его окисление и азотирование. Механизм процессов в этом случае определяется термодинамической устойчивостью оксидов и упругостью паров оксидов и субоксидов.

При образовании TiB_2 осаждением из газовой фазы, основанном на взаимодействии газообразных или легколетучих соединений титана и бора в присутствии водорода, последовательно и параллельно реализуется целая совокупность физических и химических процессов. Механизм боридообразования включает переход твердых и жидких исходных веществ в парообразное состояние, пиролиз или восстановление химических соединений, содержащих титан, бор 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 TiB_2 и рост его кристаллов, отвод из газовой фазы побочных продуктов. Один из вариантов газофазного получения TiB_2 может быть описан следующим уравнением



Цель, гипотезы, методология

Целью настоящей работы является исследование процессов боридообразования при обработке титан-борсодержащего сырья в условиях плазменного потока, описание вероятного механизма их протекания и определение возможности технологического управления содержанием сопутствующих дибориду титана примесей, в том числе свободного бора.

Для экспериментального исследования процессов боридообразования использовался трехструйный плазмометаллургический реактор, включающий также системы электро-, газо-, водоснабжения и вентиляции, контрольно-измерительных приборов и автоматики, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов плазмообработки. Теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики реактора приведены в таблице 1, а методы их экспериментального определения и расчета описаны в работах [7-9].

Для генерации плазменного потока используются три электродугowych подогревателя газа (плазмотрона) ЭДП-104АМ постоянного тока мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Для подачи в реактор высокодисперсного сырья и газообразного углеводорода используется водоохлаждаемая фурма. Для снижения радиального градиента температуры в пристеночной зоне канал реактора футеруется изнутри высокотемпературным теплоизоляционным

материалом – цилиндрическими вставками из диоксида циркония с внутренним диаметром 0,054 м.

Таблица 1 – Основные характеристики реактора

Характеристики	Значения
Мощность, кВт	150
Тип реактора	трехструйный прямоточный вертикальный
Тип плазмотрона, мощность, кВт	ЭДП-104А, 50
Плазмообразующий газ	азот
Масса нагреваемого газа, кг/ч	32,5
Внутренний диаметр, м	0,054
Объем реактора, м ³	0,002
Футеровка канала реактора	диоксид циркония
Температура плазменного потока, К	5400 (L*=0) – 2600 (L=20)
Температура футеровки, К	1650 (L=0) – 500 (L=20)
Удельная электрическая мощность, МВт/м ³	2140
Ресурс работы, ч - анода; - катода	3000-3200; 100-110
Загрязнение диборида титана продуктами эрозии, % - анода; - катода	Cu – 0,0001; W – 0,000002
L* - относительная длина реактора	

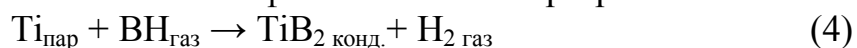
В качестве титан-борсодержащих компонентов шихт использовались порошки титана марки ПТН-8 (вариант 1), диоксида титана марки Р-1 (вариант 2), бора марки Б-99. Порошки имеют размерный диапазон и характеризуются следующим распределением по фракциям: титан 0,5 – 4 мкм и + 0,5 – 2 мкм - 48,2 %, +2 – 4 мкм - 51,8 %, диоксид 0,2 – 1,0 мкм и + 0,2 – 0,5 мкм - 48,7 %, + 0,5 – 1,0 мкм - 51,3 %, бор 0,05 – 0,25 мкм и + 0,05 – 0,125 мкм – 53,2 %, +0,125 – 0,25 мкм - 46,8 %. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использовался технический азот (ГОСТ 9293-84, изм.), восстановителя – природный газ с содержанием метана до 93,6 % об., технологической добавки – водород (ГОСТ 3022-80, изм.).

При получении TiB₂ в условиях плазменного потока возможности изучения процесса боридообразования еще более ограничены, что обусловлено следующими причинами: 1) чрезвычайно высокие температуры: среднемассовая температура составляет 2800÷5400 К; 2) высокие скорости движения турбулентной реакционной химически активной смеси – (40÷60 м/с); 3) кратковременность процесса, оцениваемая на уровне 15 мс; 4)

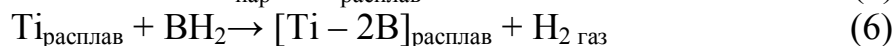
крайне ограниченный объем реакционной зоны, составляющий $0,0001 \text{ м}^3$; 5) практическая недоступность реакционной зоны для зондовой диагностики ввиду значительного возмущающего воздействия водоохлаждаемого зонда, технически исполнимого с наружным диаметром не менее $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; 6) сложный состав газовой фазы, подлежащий определению только после закалки и, возможно, при этом изменяющийся; 7) непреодолимые пока трудности определения содержания в газовой фазе нестабильных борородов. В то же время изучение механизма боридообразования наряду с научной имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет установить возможность управления содержанием примесей, в том числе содержанием свободного бора.

Результаты термодинамического моделирования процессов боридообразования, описанные в работах [10-12], позволяют выдвинуть две научные гипотезы образования TiB_2 в условиях плазмообработки шихты:

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



– при взаимодействии титансодержащего металлического аэрозоля с газообразными борородородами по схеме «пар-расплав-кристалл»



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

1) Изучена температурная зависимость состава газообразных и твердых продуктов плазмообработки шихты. Для этого процесс проводили в реакторе различной длины – от 6 до 24 калибров, что позволило изменять температуру закалки продуктов от 4000 до 2000 К и осуществлять её при истечении газового потока из реактора в осадительную камеру со скоростью 10^4 - 10^5 градусов/с. Нанопродукты, осажденные на водоохлаждаемой поверхности осадительной камеры, анализировались для определения фазового и химического составов (см. рисунок 3.17). При каждой температуре закалки с помощью зонда также отбирались пробы газо-порошковой смеси. Для этих целей использовался стальной интенсивно охлаждаемый зонд (расход воды $0,050 \text{ кг/с}$), выполненный в виде трубки с внутренним диаметром $0,003 \text{ м}$ и длиной $0,5 \text{ м}$, последовательно соединенной с фильтром, стеклянной емкостью с поглотителем (этиловым спиртом), пипеткой, расходомером и вакуумным насосом КВН-8, создающим разрежение до 20 кПа . Зонд устанавливался на удаление 1 калибр от входа газового потока в осадительную камеру ортогонально потоку таким образом, чтобы его газозаборное отверстие совпадало с осью реактора. При зондировании скорость закалки газопорошковой смеси составляла порядка $5 \cdot 10^4$ граду-

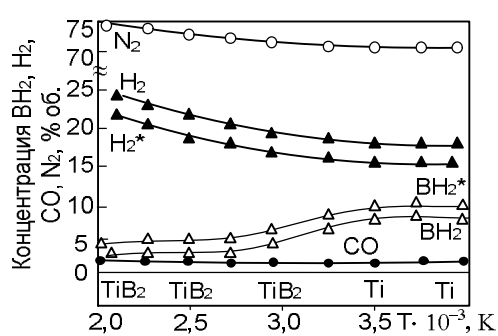
сов/с. Фильтр выполнялся из двух соприкасающихся основаниями конусов, разделенных фильтрующей перегородкой из стальной сетки саржевого плетения марки С-120 и обеспечивал выделение из пробы порошков, предохраняя их от контакта с воздушной атмосферой. Емкость с поглотителем позволяла улавливать борсодержащие соединения. Проба обеспыленного газового потока отбиралась в пипетку. Состав газовой фазы определялся хроматографически (см. рисунок 1). Кривые H_2^* и BH_2^* соответствуют 1,5-кратному избытку бора.

2) Изучен с помощью масс-спектрометрического анализа состав продуктов термодесорбции образцов, отобранных при зондировании (см. таблицу 2)

3) Изучена с помощью растровой электронной микроскопии морфология наночастиц TiB_2 (см. рисунок 2)

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов подтверждает присутствие в азотно-водородном потоке газообразных борсодержащих соединений. В масс-спектрах продуктов вакуумной термодесорбции присутствуют компоненты с молекулярными массами 12,13, предположительно соответствующие BH и BH_2 . Сопоставление температурной зависимости концентраций BH и BH_2^* , рассчитанных по определенному экспериментально содержанию в газовой фазе бора, и изменения фазового состава уловленных порошкообразных продуктов подтверждает безусловное участие газообразных соединений бора в боридообразовании. В то же время изучение формы и размера частиц TiB_2 , полученного в виде нанопорошка с шаровидными частицами, однозначно указывает на формирование их по механизму «пар-расплав-кристалл».

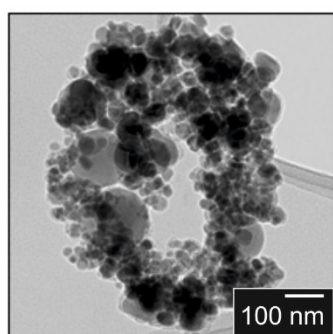


$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	3000	3500	4000
H_2	$23,12 \pm 0,94$	$19,31 \pm 0,82$	$18,72 \pm 0,71$	$18,11 \pm 0,73$
BH_2	$0,82 \pm 0,06$	$3,62 \pm 0,10$	$7,00 \pm 0,39$	$7,31 \pm 0,42$
H_2^*	$21,05 \pm$	$17,62 \pm 0,53$	$16,05 \pm 0,50$	$18,25 \pm 0,44$
BH_2^*	$3,37 \pm 0,10$	$6,54 \pm 0,28$	$9,12 \pm 0,49$	$10,21 \pm 0,63$
N_2	$74,35 \pm 1,23$	$74,00 \pm 1,36$	$73,65 \pm 1,21$	$73,51 \pm 1,44$
CO	$0,98 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,05$

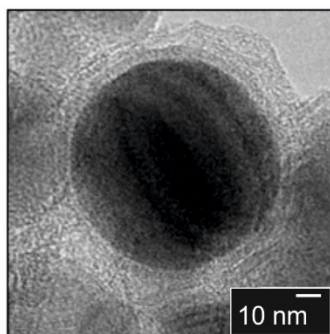
Рисунок 1 – Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твердых продуктов взаимодействия титана с бором в потоке азотной плазмы ($\bar{a} \pm \Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций).

Таблица 2 – Состав и количества продуктов вакуумной термодесорбции образцов TiB_2 , не контактировавших с атмосферой

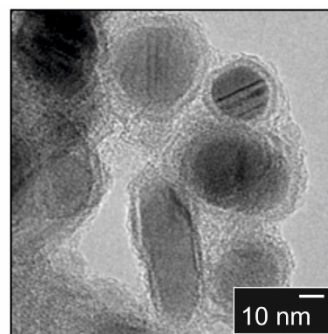
Характеристика	TiB_2 (1)	TiB_2 (2)
Химический состав, %		
TiB_2	96,26	93,27
$\text{B}_{\text{свободный}}$	1,05	0,45
$\text{Ti}_{\text{свободный}}$	1,13	-
C	-	1,22
O	0,44	-
N	1,12	1,24
TiO_2	-	3,82
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	45000	37000
Размер* частиц, нм	37	45
Молекулярные массы продуктов десорбции	2,12 – 13, 26 - 28, 32-36	2,12-12, 14- 16, 26-28, 32-36
Предполагаемый состав продуктов десорбции	H_2 , BH , BH_2 , N_2 , CO , O_2	H_2 , BH , BH_2 , CH_3 , CH_2 , N_2 , CO , O_2
Количество десорбированных газообразных продуктов	1,24	1,36
* – рассчитывался по величине удельной поверхности		



а



б



в

Рисунок 2 – Микрофотографии нанокристаллического диборида титана TiB_2 (1) (а – частицы и агрегаты; б – морфологическая картина агрегата; в – отдельные частицы)

Полученные результаты и их обсуждение делают возможным описание процесса боридообразования в виде следующей схемы, включающей две основные температурно-пространственные зоны и представленной на рисунке 3.

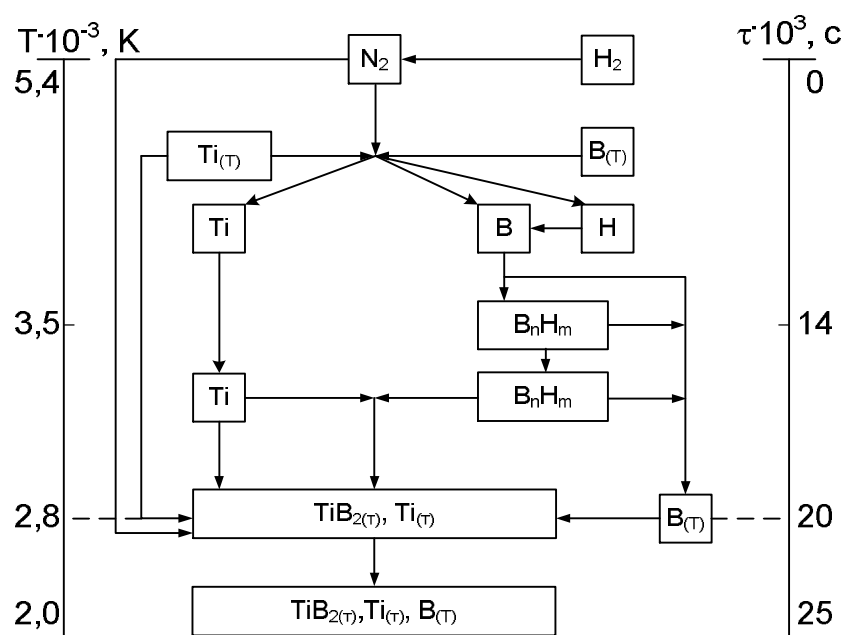


Рисунок 3 – Предполагаемая схема взаимодействия титана с бором в потоке азотно-водородной плазмы

Зона 1 соответствует температурному интервалу 5400-3500 К. В ней протекают процессы тепло- и массообмена и формирование реакционной смеси заданного состава: активное перемешивание азотно-водородного плазменного потока и порошкообразной титан-борсодержащей шихты, нагрев, плавление и испарение титана и бора, «газификация» бора в бороводороды.

Зона 2 соответствует температурному интервалу 3500-2000 К. Характерная особенность зоны – существенное снижение концентрации в газовом потоке бороводорода BH_2 , соответствующее появлению в продуктах TiB_2 . Это позволяет предположить, что образование TiB_2 возможно при кристаллизации расплава титан – бор – продукта борирования бороводородами металлического аэрозоля, формирующегося в потоке при объемной конденсации паров титана. Характер изменения концентрации BH_2 с температурой при 1,5 кратном избытке бора в шихте подтверждает устойчивость его в пределах температурной зоны и свидетельствуют о реальной возможности ограничения содержания свободного бора в дибориде титана. Сформировавшиеся в рассматриваемой зоне боридные наночастицы активно адсорбируют технологические газы и газообразные продукты боридообразования.

Заключение. Процесс боридообразования с получением TiB_2 в условиях плазмообработки шихты характеризуется особенностями, существенно отличающими его от традиционных технологических вариантов. Образование TiB_2 возможно при кристаллизации расплава титан-бор-продукта борирования бороводородами металлического аэрозоля, формирующегося

в потоке при объемной конденсации паров титана. Наряду с обсуждаемым механизмом возможны и иные, не выявленные пока доступными средствами диагностики реакционные схемы, но характерные для высокотемпературных неидеальных химико-металлургических реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В.С. Тугоплавкие металлы IV – VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения : учеб. пособие / В.С. Панов. – М. : МИСиС, 2006. – 63 с.
2. Ефимова К.А. Физико-химические свойства диборида титана: анализ, актуализация, оценка практической значимости в современных условиях / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк. – 2016. – В. 37. – С. 90 – 102.
3. Ефимова К.А. Современное состояние производства диборида титана: оценка, определение доминирующих тенденций и перспектив / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2017. – № 2. – С. 144-158.
4. Ефимова К.А. Разработка технологии плазменного синтеза нанопорошка диборида титана – компонента функциональных композиционных покрытий / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк, 2015. – В. 35. – С. 112 – 119.
5. Крутский Ю.Л. Изучение процесса синтеза диборида титана с использованием нановолокнистого углерода / Ю. Л. Крутский, Е. В. Антонова, А. Г. Баннов, И. С. Фролова // Актуальные проблемы в машиностроении: мат. I Междунар. науч.-практ. конф., – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. – С. 453-458.
6. Ноздрин И.В. Борид хрома – нанотехнология, свойства, применение: монография / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский. – Саарбрюкен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014 – 233 с.
7. Ефимова К.А. Реактор для обработки и производства тугоплавких материалов: теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева// Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-XV. –2016. - pp. 72-76.
8. Галевский Г. В. Применение плазменного нагрева в производстве высокотемпературных боридов и карбидов / Г. В. Галевский, В. В. Руднева, И. В. Ноздрин, С. Г. Галевский, К. А. Ефимова // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: мат.XIV Всеукр. науч.-практ. конф. – Киев, 2016. – С. 248 – 259.
9. Галевский Г.В. Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана / Г.В. Галевский, К.А. Ефимова, В.В.

Руднева // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2015. – № 2(219) – С.141 – 150.

10. Галевский Г.В. Моделирование процессов боридо- и карбидообразования при переработке титансодержащего сырья в плазменном реакторе / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.К. Гарбузова, К.А. Ефимова // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2016. – № 1(238). – С. 90-99.

11. Ефимова К.А. Термодинамическое моделирование плазмосинтеза диборида титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2016. – №4(254)– С. 233 – 244.

12. Ефимова К.А. Термодинамическое моделирование параметров плазменного синтеза диборида титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, Т.И. Алексеева // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов : мат. V Всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием. – Иркутск : Изд-во ИРНТУ, 2015. – С. 18-20.

УДК 669.046:536.45

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова

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

ОКИСЛЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИБОРИДА ТИТАНА ПРИ ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Исследованы окисленность и термоокислительная устойчивость диборида титана при хранении и нагревании в воздушной среде. Диборид титана синтезирован плазменным и магнетермическим способами и имеет удельную поверхность $\text{м}^2/\text{кг}$: TiB_2 (1) – 43000, TiB_2 (2) – 38000, TiB_2 (3) – 2600. Установлено, что при хранении на воздухе в течение первых 24 часов диборид титана активно адсорбирует кислород и влагу: окисленность TiB_2 (1) достигает $11,06 \cdot 10^{-7}$, TiB_2 (2) – $8,15 \cdot 10^{-7}$, TiB_2 (3) – $31,5 \cdot 10^{-7}$ $\text{кг O}_2/\text{м}^2$. Для расчета окисленности получены аналитические зависимости. При нагревании на воздухе нанокристаллы диборида титана окисляются в интервале температур (623 – 673)