

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

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)

± 15 К, микрокристаллы при температуре 688 ± 5 К и выше. Сопутствующие дибориду пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур $(550 - 870) \pm 12$ К и $(670 - 790) \pm 17$ К.

The oxidation and thermal-oxidative stability of titanium diboride are studied during storage and heating in air. Titanium diboride is synthesized by plasma and magnesium-thermal methods and has a specific surface area of m^2 / kg : TiB_2 (1) - 43000, TiB_2 (2) - 38000, TiB_2 (3) - 2600. It was found that when stored in air for the first 24 hours, titanium diboride actively adsorbs oxygen and moisture: the oxidation of TiB_2 (1) reaches $11.06 \cdot 10^{-7}$, TiB_2 (2) - $8.15 \cdot 10^{-7}$, TiB_2 (3) - $31.5 \cdot 10^{-7}$ $\text{kg O}_2 / \text{m}^2$. Analytical dependencies were obtained for the calculation of oxidation. When heated in air, titanium diboride nanocrystals are oxidized in the temperature range $(623 \pm 673) \pm 15$ К, microcrystals at a temperature of 688 ± 5 К and higher. The pyrolytic boron and carbon accompanying the diboride are oxidized in the temperature ranges $(550 \pm 870) \pm 12$ К and $(670 - 790) \pm 17$.

Введение

Наноматериалы, как правило, имеют высокую химическую активность, обусловленную следующими особенностями их кристаллического строения и энергетического состояния [1-4]:

1) Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ: при размере зерна от 100 до 10 нм границы содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела.

2) Зерна в наносостоянии имеют различные атомные дефекты: вакансии, их комплексы, дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5 – 10 мкм и более.

3) Исключительно высокая диффузионная подвижность атомов по границам зерен нанокристаллического твердого тела, в $10^5 - 10^6$ превосходящая таковую в обычных поликристаллах.

4) Возбужденное состояние в нанозернах атомных слоев вблизи их поверхностей, вызывающее сжатие кристаллов и отклонение в них атомов от положения, соответствующего равновесному.

5) Постоянное стремление наносистем к релаксации избыточной энергии.

В совокупности это приводит к проявлению ими наноразмерных эффектов в таких свойствах, как склонность к агрегированию, активное взаимодействие с атмосферными и технологическими газами, повышенная растворимость в жидких средах, диффузионная подвижность в матрицах композиционных материалов, способность в твердофазной коалесценции и спеканию и др. Особенности физико-химических свойств наноматериалов

обуславливают необходимость проведения их комплексной аттестации с обязательным определением характеристик, практически значимых при их дальнейшем применении, определении конкурентных преимуществ и реальной стоимости. В течение последних 15 лет опубликовано значительное количество работ, содержащих результаты исследования особенностей свойств нанопорошков металлов, карбидов, боридов, их композиций, а частности [5-8]. Их анализ в целом подтверждает специфику свойств нанокристаллических веществ и необходимость учета ее при проведении последующих технологических переделов с их участием. Однако для каждого вещества в наносостоянии характерны свои температурно-временные условия проявления размерных эффектов и конкретные уровневые значения, что позволяет в каждом случае рассматривать полученные результаты как новую информацию, имеющую научно-прикладное значение.

С учетом особенностей свойств нанокристаллических материалов по предложению их потребителей, начиная с 2000 года, расширен спектр сертификационных характеристик порошковой нанопроизводства. Наряду с традиционными характеристиками – фазовым и химическим составами, удельной поверхностью добавлены окисленность и температура начала окисления.

Цель и методика исследований

Целью настоящей работы является исследование окисленности и термоокислительной устойчивости в воздушной среде диборида титана нано- и микроразмерного уровня дисперсности и сопоставительный анализ результатов.

Окисленность определяется количеством кислорода (кг), приходящегося на 1 м² поверхности порошка. Определение удельной поверхности диборида титана проводилось на анализаторе TRISTAR 3020 и основано на методе низкотемпературной адсорбции азота.

Температура начала окисления соответствует изменению массы нанопорошка на 1 % при нагревании в воздушной среде. В качестве характеристики термоокислительной устойчивости может учитываться также наиболее вероятный температурный интервал, в котором начинается процесс окисления нанопорошка при нагревании на воздухе. Окисление порошков диборида титана в воздушной среде исследовалось методами термогравиметрии и высокотемпературной рентгенографии, для чего использовались дериватограф Setaram LabSys Evo и дифрактомер ДРОН-3 с приставкой ГПВТ-1500.

В качестве объектов исследования использовались неконтактировавшие с воздухом нанопрошки диборида титана, полученные плазмосинтезом из шихт Ti+B (TiB₂ (1)), TiO₂+B (TiB₂ (2)), а также его микропорошок магниетермического способа получения (TiB₂ (3)). Фазовый и химиче-

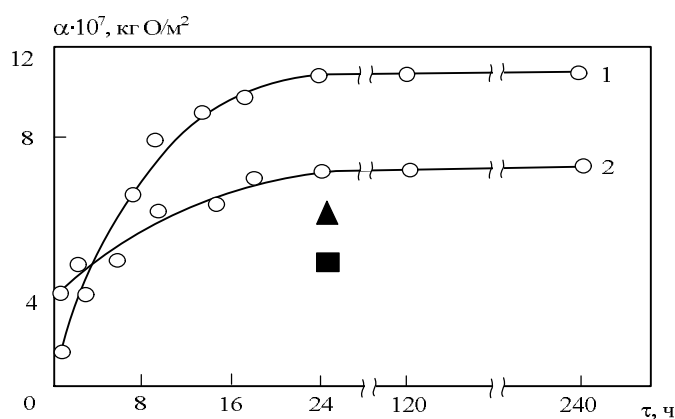
ский составы, удельная поверхность, начальная окисленность образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых образцов диборида титана

Характеристики	TiB ₂ (1)	TiB ₂ (2)	TiB ₂ (3)
Фазовый состав	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂
Химический состав, %			
TiB ₂	96,32	93,61	97,24
свободный бор	1,00	0,42	0,42
титан свободный	1,15	-	-
диоксид титана	-	3,84	-
углерод	-	1,12	-
магний	-	-	0,41
кислород	0,61	1,54	0,82
азот	0,92	1,01	0,41
Удельная поверхность, м ² /кг	43000	38000	2600
Размерный диапазон частиц, мкм	0,01-0,06	0,02-0,08	<5
Окисленность $\times 10^7$, кг O ₂ /м ²	1,42	4,05	31,5

Определение окисленности

Изменение окисленности образцов диборида титана при контактировании их с воздухом в течение 240 часов представлено на рисунке 1. В течение первых 2-х суток содержание кислорода в образцах контролировалось каждые 4 часа, в последующие сутки - каждые 12 часов.



((1): $(1,42 \div 11,06) \pm (0,02 \div 0,18)$; (2): $(4,05 \div 8,0) \pm (0,06 \div 0,016)$)

Рисунок 1 – Изменение окисленности (α) образцов диборида титана при контактировании их с воздухом (▲, ■ – окисленность образцов 1 и 2, термодесорбированных в вакууме после хранения на воздухе в течение 24 часов)

Анализ полученных результатов позволяет выделить следующие четыре научных аспекта, подлежащих обсуждению:

1) Значительный рост окисленности происходит в течение первых 20-24 часов. В последующий период времени окисленность практически не меняется. При этом отмечается увеличение окисленности для TiB_2 (1) приблизительно в 8 раз (с $1,42 \cdot 10^{-7}$ до $11,06 \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$), для TiB_2 (2) - ~ в 2 раза (с $4,05 \cdot 10^{-7}$ до $8,15 \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$). Оксиды титана и бора на рентгенограммах образцов не обнаруживаются. Повышение окисленности вероятнее всего связано с адсорбцией кислорода и паров воды. Этот факт подтвержден в целом ряде работ при исследовании высокотемпературных наноразмерных соединений [9-12]. Однако механизм сорбции – физическая адсорбция или хемосорбция – до сих пор не изучен.

Полученные данные позволили определить зависимость величины окисленности диборида титана от продолжительности контактирования его с воздухом, которая описывается для TiB_2 (1) уравнением вида

$$a = [-0,0134\tau^2 + 0,7065\tau + 1,5175] \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

а для TiB_2 (2) –

$$a = [-0,0044\tau^2 + 0,2672\tau + 4,1023] \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

где a – окисленность, кг кислорода $\cdot \text{м}^{-2}$;

τ - продолжительность контактирования TiB_2 с воздухом, ч.

Эти зависимости графически представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

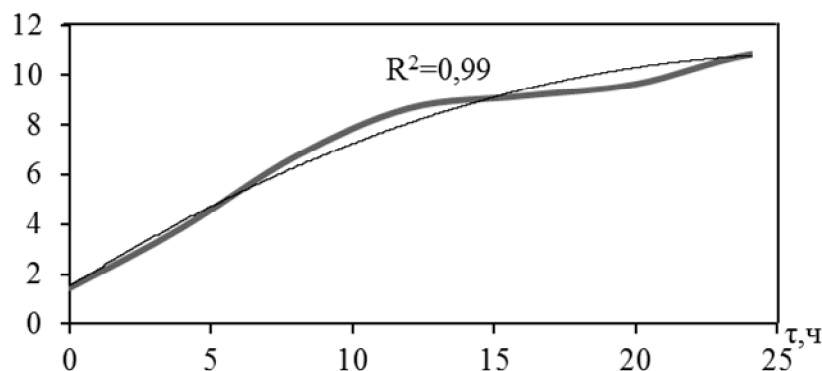


Рисунок 2 – Графическая зависимость окисленности (α) образцов диборида титана TiB_2 (1) при контактировании их с воздухом (τ – продолжительность контактирования TiB_2 с воздухом ($\tau=0 \div 24$ ч), ч, R^2 – коэффициент детерминации)

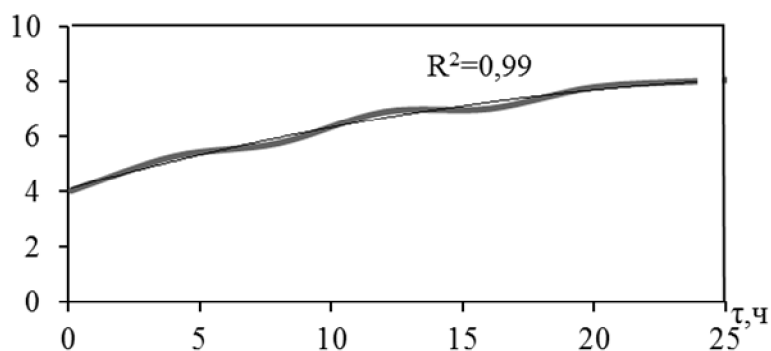


Рисунок 3 – Графическая зависимость окисленности (α) образцов диборида титана TiB_2 (2) при контактировании их с воздухом (τ – продолжительность контактирования TiB_2 с воздухом ($\tau=0\div 24$ ч), ч, R^2 – коэффициент детерминации)

2) Образец TiB_2 (2) более устойчив к воздействию кислорода воздушной атмосферы, что обусловлено адсорбцией им на стадии получения монооксида углерода, обладающего высокой пассивирующей способностью по отношению к высокодисперсным порошкам переходных металлов и их соединениям с углеродом, бором, азотом. Действительно, концентрация CO в газовой фазе для варианта 2 составляет 3,2 – 5 %, варианта 1 – 0,8 – 1,0 %.

3) Вакуумный отжиг образцов (1) и (2), контактировавших с воздухом, при температуре 973 К для десорбции газов обеспечивает удаление только 40 % кислорода (точки ▲ и ■ на рисунке 1). Оставшееся количество кислорода при этих температурных условиях, по-видимому, участвует в поверхностном окислении наночастиц, с образованием аморфных оксидных пленок, что подтверждается описанными ниже результатами определения температуры начала окисления исследуемых образцов.

4) Сравнение окисленности образцов 1, 2, выдержанных на воздухе в течение 24 часов, и 3 ($11,06 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$ и $31,5 \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$ поверхности соответственно) подтверждает, что по этой характеристике нанопорошки не только не уступают микропорошку, но и превосходят его.

Определение термоокислительной устойчивости

Процесс окисления при нагревании в воздушной среде обычно исследуется двумя методами: высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии. В первом случае изучается температурная зависимость интенсивности одного из характеристических пиков исследуемого материала, в связи с чем, особых требований по содержанию основной фазы и примесей к объекту исследований не предъявляется. Однако метод позволяет констатировать лишь интервал температуры, в котором начинается процесс окисления. Значительно более точно температура начала окисления может быть определена методом термогравиметрии, но при условии

отсутствия или минимального содержания примесей, окисляющихся в том же температурном интервале, что и основная фаза. Диборид титана, получаемый по вариантам 1 и 2, фактически представляет собой композиции составов, % $92,55\text{TiB}_2 + 1,05\text{Ti}_{\text{своб.}} + 1,05\text{B}_{\text{своб.}}$ (1) и $91,25\text{TiB}_2 + 0,83\text{B}_{\text{своб.}} + 1,21\text{C}$ (2). При этом пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур 550-870 К и 671 – 790 К соответственно, что создает непреодолимые трудности корректного термографирования нанокристаллического TiB_2 (см. рисунок 4). Следует ожидать, что температура окисления нанокристаллического TiB_2 может быть на $30 - 50^\circ$ ниже, чем микропорошка TiB_2 [13], окисление которого начинается при температуре 688 ± 5 К.

Рентгеновская термическая характеристика нанопорошков TiB_2 (1) и TiB_2 (2) и микропорошка TiB_2 представлена на рисунке 5. При нагревании образцов в интервале температур $(273 - 623) \pm 15$ К изменение интенсивности пиков не отмечается. При дальнейшем нагревании у образцов TiB_2 (1) и (2) в интервале температур $(623 - 673) \pm 15$ К и у образца микропорошка

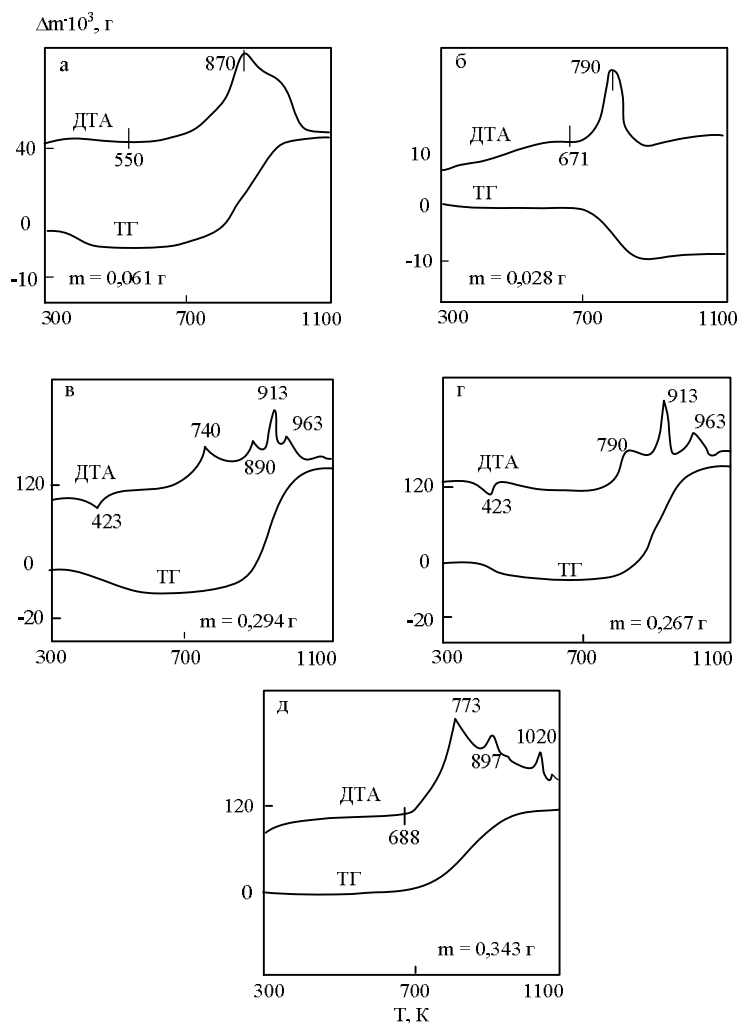


Рисунок 4 – Дериватограммы нанопорошков пиролитических бора (а), углерода (б), диборида титана (1) (в), (2) (г) и микропорошка диборида титана (д)

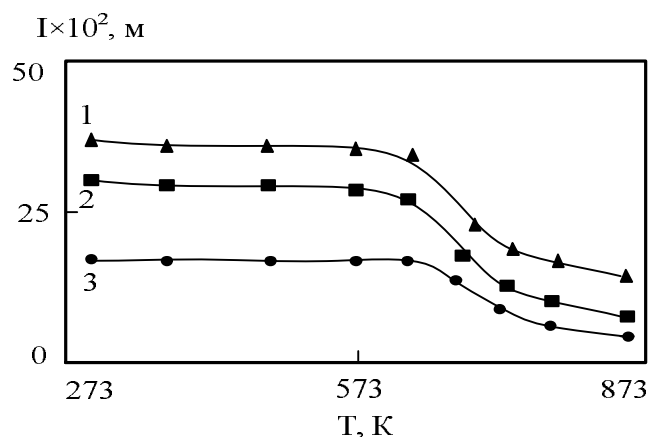


Рисунок 5 – Рентгеновская термическая характеристика диборида титана (1 – TiB_2 (1), 2 – TiB_2 (2), 3 – TiB_2 микропорошок)

TiB_2 в интервале температур $(673 - 723) \pm 15$ К наблюдается значительное снижение интенсивности пиков, продолжающееся и в более высокой температурной области, что свидетельствует о начале и развитии процессов окисления. В исследуемой области температур на рентгенограммах отсутствуют пики, соответствующие оксидам титана и бора, что позволяет предположить образование их в аморфном состоянии.

Заключение

Исследованы окисленность и термоокислительная устойчивость на воздухе нано- и микропорошка диборида титана. Диборид титана при хранении на воздухе в течении первых 24 часов активно адсорбирует кислород и влагу: окисленность TiB_2 (1), синтезированного по варианту (Ti+B), изменяется в пределах $(1,42-11,06) \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$, TiB_2 (2), синтезированного по варианту (TiO_2+B) – $(4,05-8,15) \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$ и описывается уравнениями $a(1) = [-0,0134\tau^2 + 0,7065\tau + 1,5175] \cdot 10^7$, $a(2) = [-0,0044\tau^2 + 0,2672\tau + 4,1023] \cdot 10^7$. Сравнение окисленности образцов 1, 2, выдержанных на воздухе в течение 24 часов, и 3 ($11,06 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$ и $31,5 \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$ поверхности соответственно) подтверждает, что по этой характеристике нанокристаллический диборид превосходит более крупный микрокристаллический.

Диборид титана термодесорбирует в вакууме при температуре 973 К не более 40 % поглощенного при хранении кислорода, что подтверждает адсорбционно-диффузионный механизм его взаимодействия с атмосферными газами и возможность окисления наночастиц с формированием аморфных оксидных слоев при нагревании. Нанокристаллы диборида титана при нагревании на воздухе окисляются в интервале температур $(623-673) \pm 15$ К, что на 66 градусов ниже температуры начала окисления его микрокристаллов, составляющей 688 ± 5 К. Сопутствующие дибориду пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур $(550-870) \pm 12$ К и $(671-790) \pm 17$ К соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
2. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
3. Колмаков А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов/ А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов. – М.: Физматлит, 2012. – 208 с.
4. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян., А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.
5. Гуров А.А. Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов / А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – Т.16. – № 1. – С. 23-29.
6. Руднева В.В. Исследование сорбционной активности ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений в воздушной среде / В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006. – № 5 – С. 16-19.
7. Ширяева Л.С. Исследование газонасыщенности, окисленности и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Перспективные материалы. – 2014. – № 9. – С. 40–46.
8. Карпов И.В. Исследование технологических свойств нанопорошка TiN, синтезированного в плазме дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев // Технология машиностроения. – 2013. – № 2. – С. 39-42.
9. Лепешев А.А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов // А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2012. – 310 с.
10. Ноздрин И.В. Карбид хрома – нанотехнология, свойства, применение: монография / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. – Саарбрюкен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014 – 297 с.
11. 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.
12. Ушаков А.В. Физико-химические свойства порошка TiO₂, полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов, Г.Г. Крушенко // Технология металлов. – 2012. – № 10. – С. 27-32.

13. Иванов В.В. Изотермическое окисление порошков TiB_2 в воздухе / В.В. Иванов, И.А. Блохина, С.Д. Кирик // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 4-5. – С. 10-15
14. Пойлов В.З. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния / В.З. Пойлов, Е.Н. Прямилова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 1. – С. 59-62