

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

*90-летию Сибирского государственного
индустриального университета посвящается*

**ВЕСТНИК
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Издается с 1994 г. ежегодно

Выпуск 43

Москва
Новокузнецк
2020

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. 43 / Редкол.: Е.В. Протопопов (главн. ред.), М.В. Темлянцева (зам. главн. ред.), Г.В. Галевский (зам. главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2020. – 272 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. 89, табл. 61, библиогр. назв. 276.

Редакционная коллегия: Арнс 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; Темлянцева 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; Спиринов 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., СибГИУ, г. Новокузнецк.

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

ББК 34.3я4

© Сибирский государственный индустриальный университет, 2020

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Бабенко А.А.	д-р техн. наук, проф., Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург
Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Козырев Н.А.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Немчинова Н.В.	д-р техн. наук, проф., ИрНИТУ, г. Иркутск
Нохрина О.И.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Оршанская Е.Г.	д-р пед. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Рожихина И.Д.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцеv 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>М.В. Темлянцев, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Современная металлургия: технологии, доминирующие тенденции, прогнозы	9
<i>Г.В. Галевский, О.А. Полях, В.В. Руднева, А.Е. Аникин</i>	
Молибден в современной металлургии: состояние производства и металлопродукция	20
<i>Г.В. Галевский, О.А. Полях, В.В. Руднева, А.Е. Аникин</i>	
Молибден в современной металлургии: минерально-сырьевая база и производство молибденовых концентратов.....	32
<i>И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, К.С. Ёлкин, М.А. Голодова</i>	
Современное состояние мирового и отечественного производства ферросплавов	47
<i>А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Металлизация оксиджелезосодержащих отходов с использованием различных углеродистых восстановителей.....	63
<i>И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, И.Е. Ходосов, К.С. Ёлкин</i>	
Изучение состава и характеристик шлаков рафинирования кремния	77
<i>К.С. Ёлкин, И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, А.В. Сивцов, И.М. Кашилев, А.И. Карлина, Д.К. Ёлкин</i>	
Анализ показателей производства кремния и ферросилиция с учетом генетических особенностей кварцитов	85
<i>А.А. Александров, В.Я. Дашевский</i>	
Термодинамический анализ растворения кислорода в никель-кобальтовых расплавах	95
<i>Д.А. Есенгалиев, А.З. Исагулов, С.О. Байсанов, А.С. Байсанов, О.В. Заякин</i>	
Термодинамика углеродо- и металлотермического восстановления марганца	102
<i>А.А. Бабенко, Р.Р. Шартдинов, А.Г. Уполовникова, А.Н. Сметанников, В.С. Гуляков</i>	
Исследование свойств высокоосновных борсодержащих шлаков	108
<i>К.С. Ёлкин, И.М. Кашилев, А.И. Карлина</i>	
Рафинирование кремния и кремнистых ферросплавов от примесей....	113
<i>А.З. Исагулов, Д.Р. Аубакиров</i>	
Причины образования и предупреждение литейных дефектов в мелющих шарах	120

Д.А. Лубяной, Р.О. Мамедов, С.В. Князев

Ресурсо- и энергосбережение в технологии получения стальных отливок с термовременной обработкой..... 126

Т.В. Ковалева, Е.Н. Еремин

Повышение эксплуатационных характеристик оболочковой формы.. 133

А.В. Кожевников, А.С. Смирнов, Ю.В. Платонов

Исследование возникновения вибраций при холодной прокатке полосы..... 138

Е.А. Пинаев, М.В. Темлянец, Е.Н. Темлянцева, Н.И. Кувшинникова

исследование химического и фазового состава продуктов коррозии чугуновых секций газосборного колокола алюминиевых электролизеров
ЭкоСодерберг 144

Н.В. Немчинова, А.А. Яковлева, А.А. Тютрин, О.П. Гудкова

Опробование песков прибайкалья в качестве барьерных материалов для алюминиевого электролизера 152

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ..... 158

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.Е. Аникин, Т.И. Алексеева

Исследование механизма образования карбида циркония в условиях плазменного потока азота 159

Д.К. Ёлкин, К.С. Ёлкин, А.В. Сивцов

Научные и технологические основы получения «активного» карбида кремния 171

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ 175

А.М. Анасов

Явление формирования металлической связи между атомами соприкасающихся свободных поверхностей трещиноподобных дефектов при воздействии излучения оптического квантового генератора 176

А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев, Н.Р. Эсанов

Анодное поведение алюминиевого-железового сплава АЖ 2,18 с иттрием, гадолинием и эрбием, в среде электролита 0,3 %-ного NaCl..... 180

Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, К.А. Бутакова, А.Н. Гостевская, А.А. Усольцев

Изучение микроструктуры сварных соединений рельсов из стали марки Э76ХФ 187

Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, А.Н. Гостевская, К.А. Бутакова, А.А. Усольцев

Влияние режимов контактной стыковой сварки на неметаллические включения в металле рельсовой стали Э76ХФ..... 195

ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ... 201

Л.Н. Шевелев

Повышение энергоэффективности и экологической безопасности
доменного и сталеплавильного производств 202

С.Г. Галевский

Субъектно-ориентированный подход в оценке доходности
металлургических компаний..... 208

С.Г. Галевский

Оценка эффективности металлургических инвестиционных проектов на
основе корректного учета рисков 216

Е.Л. Медиокритский

Утилизация твердых бытовых отходов в польше: подходы и опыт
решения вопросов..... 226

ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ 234

М.В. Темлянец, Г.В. Галевский

Подготовка кадров для современной металлургии: задачи. Инновации.
Перспективы. (итоги тематической деловой встречи) 235

Е.Г. Оршанская

Применение дистанционных технологий в процессе изучения
иностранных языков в вузе 239

Р.И. Ким, Я.Ю. Хомичев, О.А. Угольников

Оценка физической подготовленности обучающихся как показатель
эффективности физического воспитания в вузе. 245

О.А. Угольникова, Р.И. Ким, Е.Е. Григораиш

Сопоставительные нормативы для оценки физической и функциональной
подготовленности женщин-борцов 249

ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ 255

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Д.Н. Воробьева

Синтез алмазов: развитие теории и технологические прогнозы
профессора О.И. Лейпунского (к 110-летию со дня рождения и 80-летию его
великого открытия) 256

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Д.Н. Воробьева

Профессор Т. Холл – ученый, технолог, конструктор (к 100-летию со дня
рождения)..... 263

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ..... 270

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.Е. Аникин, Т.И. Алексеева
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА АЗОТА

Методом зондовой диагностики проведено изучение особенностей восстановления и карбидизации диоксида циркония природным газом в плазменном азотно-водородном потоке включающее исследование температурной зависимости составов конденсированных и газообразных продуктов карбидообразования, состава, размера и морфологии наночастиц карбида циркония, масс-спектр продуктов, десорбированных с их поверхности при вакуумтермической обработке.

By means of probe diagnostics, a study was carried out on features of reduction and carbidization of zirconium dioxide with natural gas in a plasma-change nitrogen-hydrogen flow, which includes a study of temperature dependence of compositions of condensed and gaseous products of carbide formation, composition, size and morphology of zirconium carbide nanoparticles, mass spectrum of products desorbed from their surface during vacuum-thermal treatment.

Введение. В 2018 году в мире произведено свыше 16 млрд. т стали – самого массового конструкционного материала. В структуре конструкционных материалов на долю сплавов на основе железа приходится 95%, цветных металлов и сплавов – 4%, всех остальных – менее 1%. Однако последняя группа представлена материалами специального назначения, достаточно широка по номенклатуре и жизненно необходима современной цивилизации. В нее входят материалы, соответствующие критериям «тугоплавкость», «сверхтвердость», «жаростойкость» и «жаропрочность», без которых невозможно решение многих инновационных научно-технологических и конструкторских задач [1, 2]. Поэтому в этой группе важное место занимают материалы на основе карбидов, боридов, нитридов, силицидов и их композиций [2-5]. В развитии их национальной технологической базы можно выделить следующие этапы. В 50-60-е годы в основном усилиями Института проблем материаловедения и Института сверхтвердых материалов НАН Украины исследованы свойства и разработаны технологии их производства и применения. В 70-80-е годы рядом территориальных научных центров на базе академических институтов в Москве, Киеве, Риге, Новосибирске предприняты усилия по развитию производства и применения этих материалов в высокодисперсном состоянии. 2000-е ознаменовались

технологическим подъемом, который продолжается до сих пор и охватывает освоение нанотехнологий и наноматериалов на новом витке.

В настоящее время по объему проводимых нанотехнологических исследований Россия входит в лидирующую группу, но значительно уступает по производству нанопродукции и ее экспорту. В соответствии с президентской инициативой от 24 апреля 2007 г. «Стратегия развития nanoиндустрии» создана система государственной поддержки этого научно-прикладного направления, обеспечивающая объединение ресурсов государства и частного бизнеса и их концентрацию, развитие национальной нанотехнологической инфраструктуры, повышение эффективности коммерциализации наноразработок и их трансферта, фокусирование усилий на наиболее привлекательных в коммерческом плане направлениях. В число таких направлений входят функциональные, конструкционные и композиционные наноматериалы. Представляется, что в условиях начавшегося в XXI столетии нанотехнологического подъема развитие исследования в направлении организации промышленного плазмометаллургического производства высокотемпературных химических соединений и определения приоритетных сфер их применения в керамических, гальванических, металлургических и других технологиях является важной научной и народно-хозяйственной задачей, соответствующей Государственной программе «Развитие науки и технологий на период до 2020 года».

Выбор в качестве объекта исследования технологии карбида циркония обусловлен благоприятным сочетанием у него таких практически значимых свойств, как твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость в жидких, газовых и металлических средах, износостойкость [3-5]. Это делает его востребованным в металлокерамических, инструментальных, конструкционных, огнеупорных и абразивных материалах и покрытиях [6-12]. Наряду с этим представляется реальным значительное повышение эксплуатационных свойств материалов и покрытий при применении карбида циркония в нанокристаллическом состоянии [13-18], что обуславливает необходимость развития отечественной нанотехнологии карбида циркония. В связи с этим исследование и технологическая реализация процессов карбидообразования при плазмометаллургической переработке цирконий-углеродсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития производства многофункциональных соединений циркония, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

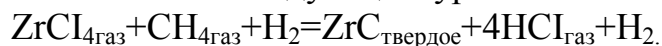
Целью настоящей работы является изучение особенностей восстановления и карбидизации диоксида циркония природным газом в плазменном потоке азота.

Состояние вопроса. Анализ технологических решений, реализуемых в производстве карбида циркония [17], свидетельствует о том, что он может быть получен при высокотемпературной обработке порошкообразной шихты без плавления компонентов ($ZrO_2 + C$), кристаллизацией расплава ($ZrO_2 \cdot SiO_2 + C$), осаждением из парогазовой фазы ($ZrCl_4 + CH_4 + H_2$). При этом механизм карбидообразования в различных способах получения разный и оп-

ределяется 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.

Так, карботермическое восстановление ZrO_2 сопровождается образованием оксикарида. Поэтому лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакууме. За счет непрерывного удаления монооксида углерода и смещения равновесия реакции в сторону образования ZrC температура восстановления снижается до 2173 К, уменьшается содержание свободного углерода в ZrC , исключается его окисление и азотирование. Механизм процессов в этом случае определяется термодинамической устойчивостью оксидов и упругостью паров оксидов и субоксидов.

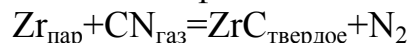
При образовании ZrC осаждением из газовой фазы, основанном на взаимодействии газообразных и легколетучих соединений циркония и углерода в присутствии водорода, последовательно и параллельно реализуется целая совокупность физических и химических процессов. Механизм карбидообразования включает переход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



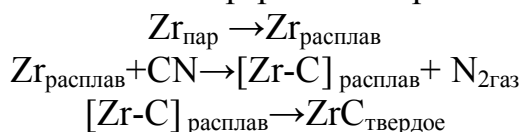
При получении ZrC в условиях плазменного потока возможности изучения процесса карбидообразования весьма ограничены, что обусловлено следующими причинами: 1) чрезвычайно высокие температуры: среднетемпературная температура составляет 2000÷5400 К; 2) высокие скорости движения турбулентной реакционной химически активной смеси – (40÷60 м/с); 3) кратковременность процесса, оценивается на уровне 15 мс; 4) крайне ограниченный объем реакционной зоны, составляющий 0,0001 м³; 5) практическая недопустимость реакционной зоны для зондовой диагностики ввиду значительного возмущающего воздействия водоохлаждаемого зонда, технически исполнимого с наружным диаметром не менее $0,6 \cdot 10^{-2}$ м; 6) сложный состав газовой фазы, подлежащей определению только после закалки и, возможно, при этом изменяющейся. В то же время изучение механизма карбидообразования наряду с научной имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет установить возможность управления содержанием примесей, в том числе содержание свободного углерода.

Научные гипотезы. Результаты термодинамического моделирования процессов карбидообразования, описанные в работе [18], позволяют выдвинуть две научные гипотезы образования ZrC в условиях плазменного потока азота:

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



- при взаимодействии цирконийсодержащего металлического аэрозоля с газообразным цианом по схеме «пар-расплав-кристалл»



Методика исследования. При проведении исследований использовалось порошкообразное сырье и технологические газы, имеющие следующие характеристики и составы: диоксид циркония ZrO (ГОСТ 21907 – 76 изм.) с содержанием ZrO_2 99,2 % крупностью 2÷5 мкм, природный газ, содержащий, %: 93,6 метана, 3,0 этана, 2,2 пропана, 1,2 бутена; технический азот (ГОСТ 92,923, изм.), содержащий 0,8 % кислорода. Плазмосинтез проводился в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе с мощностью 150 кВт, устройство и характеристики которого подробно описаны в [19, 20]. Для снижения температурного градиента в пристеночной низкотемпературной зоне канала рекатора изнутри по всей длине футеровали керамическими цилиндрическими вставками из ZrO_2 толщиной 0,05 м и внутренним диаметром 0,054 м. При расходе газа-теплоносителя (азота) 32,5 кг/ч удельная электрическая мощность в реакторе составляет 2140 МВт/м³, температура потока в зоне соударения плазменных струй – 5400 К, на выходе потока из реактора в закально-осадительную камеру 1000-2000 К. Плазмосинтез проводился при массовой расходной концентрации диоксида циркония 0,1 кг/кг газа-теплоносителя.

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

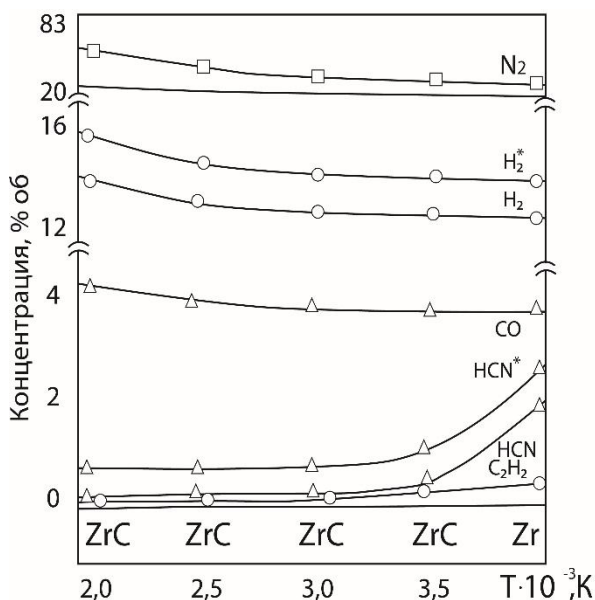
1) Изучена температурная зависимость состава газообразных и твердых продуктов плазмосинтеза. Для этого процесс проводили в реакторе различной длины – от 6 до 24 калибров, что позволило изменять температуру закалки продуктов от 4000 до 2000 К и осуществлять ее при истечении плазменного потока из реактора в закально-осадительную камеру со скоростью 10⁴-10⁵ градусов/с. При каждой температуре закалки с помощью зонда отбирались пробы газопорошковой смеси. Для этих целей использовался стальной интенсивно охлаждаемый зонд (расход воды 0,050 кг/с), выполненный в виде трубки с внутренним диаметром 0,006 м и длиной 0,5 м, последовательно соединенной с фильтром, пипеткой, расходомером и вакуумным насосом КВН-8, создающем разрежение до 20 кПа. Зонд устанавливается на удаление 1 калибр от входа плазменного потока в осадительную камеру ортогонально потоку таким образом, чтобы его газообразное отверстие совпадало с осью реактора. При зондировании скорость закалки газопорошковой смеси составляла порядка 5·10⁴ градусов/с. Фильтр выполнялся из двух соприкасающихся основаниями конусов, разделенных фильтрующей перегородкой из стальной сетки саржевого плетения марки С-120 и обеспечивал выделение пробы по-

рошков, предохраняя их от контакта с воздушной атмосферой. Нанопродукты, уловленные в фильтре, анализировались для определения фазового и химического составов (рисунок 1). При каждой температуре пробы отбирались трижды с интервалом 10 минут с усредненным результатом количественных определений. Проба обеспыленного газового потока отбиралась в пипетку. Состав газовой фазы определялся хроматографически (рисунок 1). Кривые H_2^* и HCN соответствуют 1,5-кратному избытку природного газа.

2) изучен с помощью масс-спектрометрического анализа состав продуктов термодесорбции образцов, отобранных при зондировании (таблица 1).

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

Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований. Порошкообразные продукты, уловленные в фильтре, исследовались с использованием рентгеновского, химического, масс-спектрометрического, термогравиметрического и электронно-микроскопического анализов, метода БЭТ для определения удельной поверхности, а газообразные – с использованием хроматографического анализа. Рентгеновский, химический, термогравиметрический и хроматографический анализы выполнялись в центрах коллективного использования (ЦКП) «Материаловедение» СибГИУ, определение удельной поверхности – в ЦКП «Томский материаловедческий центр коллективного пользования» ТГУ, масс-спектрометрический и электронно-микроскопический анализы – в ЦКП НИТУ «МИСиС» «Материаловедение и металлургия». При всех определениях использовалось метрологически обеспеченное приборно-аналитическое оборудование.



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

($\bar{a} \pm \Delta a$ – средние арифметические значения доверительного интервала концентраций)

Рисунок 1 – Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твердых продуктов взаимодействия диоксида циркония с природным газом в потоке азотной плазмы

Таблица 1 – Состав и количество продуктов вакуумной термодесорбции образцов карбида циркония, неконтактирующего с атмосферой

Характеристика	Карбид циркония
Химический состав, %:	
- карбид циркония (ZrC)	94,12 – 93,61
- диоксид циркония (ZrO ₂)	4,56 – 5,27
- углерод свободный (C _{своб})	1,32 – 1,12
- азот (N)	1,87 – 2,12
Удельная поверхность, м ² /кг	22 000 – 28 000
Размер* частиц, нм	40 – 52
Молекулярные массы продуктов термодесорбции	2,, 13 – 16, 26 – 28, 32 – 36
Предполагаемый состав продуктов термодесорбции	H ₂ , CH, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H ₂ , CN, HCN, N ₂ , CO, O ₂
Количество термодесорбированных продуктов, %	1,44

* – рассчитывался по величине удельной поверхности

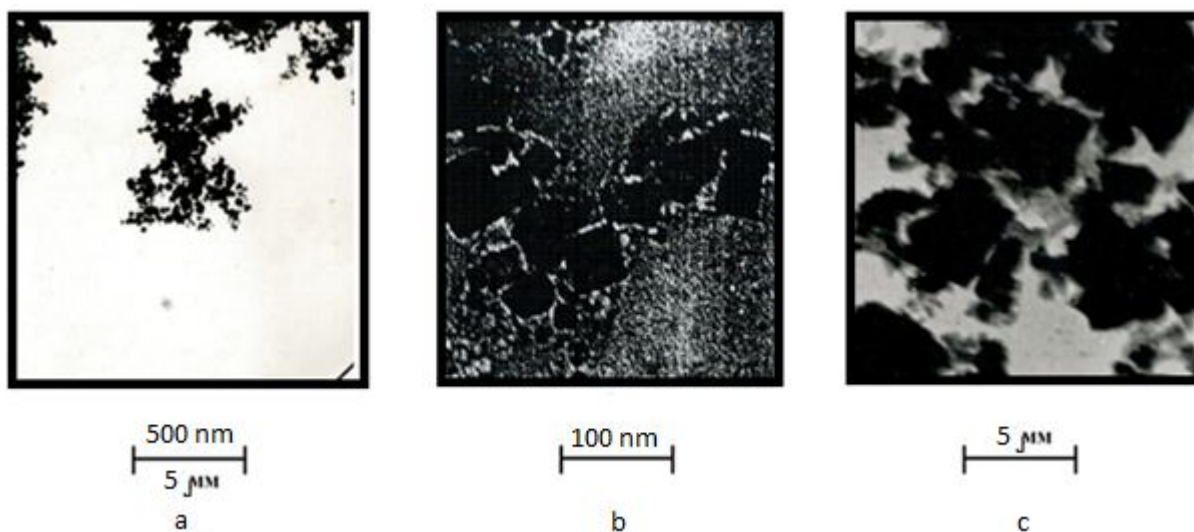


Рисунок 2 – Микрофотографии нано- (a,b) и микро- (c) порошка карбида циркония (a – ПЭМ, b – РЭМ, c – ПЭМ)

Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение К α меди). Фазовый состав исследовался в диапазоне углов $2\theta=80-90^{\circ}$.

Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава нанопорошка карбида циркония представлена в виде схемы на рисунке 3. При химическом анализе определялись содержание общего циркония, кислорода, азота, связанного и общего углерода, после чего рассматривалось содержание обнаруженных в продуктах синтеза рентгеновским

методом элементов и веществ. Содержание общего циркония определялось весовым купфероновым методом, кислорода и азота – методом высокотемпературной экстракции, содержание общего и связанного в карбид циркония – сжиганием навески с наноксидом меди в токе кислорода при температурах 1473 и 853 К соответственно с последующим поглощением выделившихся газов и кулонометрическим титрованием образовавшихся растворов на приборе АН-801 Е. Содержащийся в карбиде свободный углерод определялся как

$$C_{\text{своб.}, \%} = C_{\text{общ.}, \%} - C_{\text{связ.}, \%}.$$

Содержание карбида определялось расчетным методом по количеству связанных циркония и углерода.

Дисперсность продуктов плазмообработки определялась методами просвечивающей и растровой микроскопии (ПЭМ, РЭМ) При подготовке порошком исследований методом ПЭМ использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок помещали в гептан ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Суспензию, содержащую нанодисперсные частицы, диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут с частотой 22 кГц. Несколько капель полученной суспензии переносили на предметную сетку, микрофотографии карбида циркония получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Исследования методом РЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480 LV с ускоряющим напряжением 0,5 – 30 кВ, разрешением 0,1 нм при 15 кВ и 0,22 нм при 1 кВ и увеличением до 300000. Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.

Определение удельной поверхности проводилось на анализаторе TRISTAR 3020 и методом низкотемпературной адсорбции азота. В основе метода – анализ сорбции газа исследуемым порошком при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец помещают в

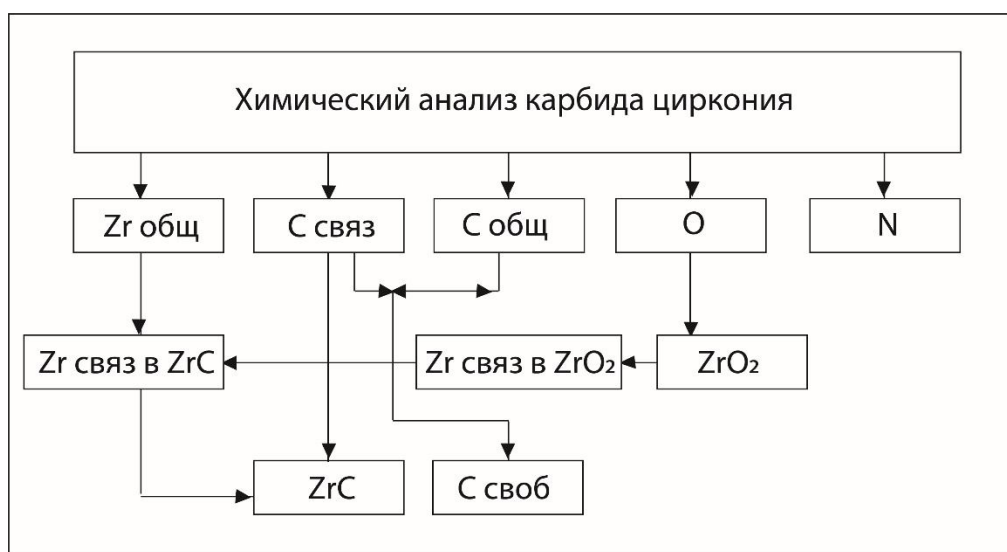


Рисунок 3 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава карбида циркония

порт предварительной подготовки и дегазировали при температуре до 673 К в вакууме. Далее образец перемещали в измерительный порт и охлаждали до 77 К, заполняли порт сорбирующимся газом (азотом) и постепенно увеличивали давление. На основании полученных результатов (падение давления в результате адсорбции, объем поглощенного газа) рассчитывалась удельная поверхность по методу БЭТ.

Состав газов, адсорбированных твердыми продуктами плазмосинтеза, определялся методом термодесорбционной масс-спектрометрии. Исследование состава газов, основанное на анализе эмиссии вторичных ионов, испущенных из мишени при ионной бомбардировке, проводилось на масс-спектрометре РН-6600.

Состав газообразных продуктов плазмосинтеза исследовался методом газовой хроматографии. Для определения содержания газов CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, цис- и трансбутана, изобутилена использовался хроматограф марки «Цвет-600» с плазменно-ионизированным детектором с автоматическим поджигом пламени, колонка стеклянная спиральная – длина 2 м, внутренний диаметр 0,003 м, носитель – Инертон-Супер с размером частиц 0,12-0,16 мм и неподвижной фазой 5 % ХЕ-60. Для определения содержания газов N_2 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , C_2N_6 , HCN использовался хроматограф марки «Кристалл 5000.2» с детектором по теплопроводности. Использовались 6 насадочных колонок из стекла, нержавеющей стали, тефлона. Габариты колонок: длина от 1 до 3 м; наружный диаметр 0,004 м. Адсорбенты (ОСТ 39-237-89): первая колонка – силикагель МСА; вторая – молекулярные сита СаС; третья – хромосорб W + 15 % динонилфталата; четвертая – полихром 1, пропитанный 10% ТЦЭП (трис (бета-цианэнтокси) пропан) от веса носителя; пятая колонка – цезит 545 плюс 30 % динонилфталата; шестая колонка полихром 1 плюс 25 % триацетата глицерина.

Обсуждение результатов. Анализ полученных результатов подтверждает присутствие в азотно-водородном потоке газообразных азот-углеродных и углеводородных соединений, рекомбинирующих, по-видимому, в процессе заделки в циановодород и ацетилен. В масс-спектрах продуктов вакуумной термодесорбции обнаружены компоненты с молекулярными массами 13, 14, 15 и 26, 27, предположительно соответствующие CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_6 , CN , CHN . Составление температурной зависимости концентрации HCN и HCN^* и изменение фазового состава уловленных порошкообразных продуктов подтверждает безусловное участие цианистых соединений в карбидообразовании. В то же время изучение формы и размера ZrC , полученных частиц, однозначно указывает на формирование их по механизму «пар-кристалл».

Полученные результаты и их обсуждение делает возможным описание процесса карбинообразования в виде следующей схемы, включающей 3 основные температурно-пространственные зоны, и представленной на рисунке 4.

Зона 1 соответствует температурному интервалу 5400-4000 К. В ней протекают процессы тепло- и массообмена и формирование реакционной сме-

си заданного состава: пиролиз природного газа, активное перемешивание азотно-водородного плазменного потока и порошкообразной шихты, нагрев, плавление и испарение диоксида циркония, образование циана.

Зона 2 соответствует температурному интервалу 4000-2600 К. Характерная особенность зоны – существенное снижение концентрации в газовом потоке циановодорода, соответствующее появлению в продуктах ZrC . Это позволяет с достаточно большой вероятностью предположить протекание процесса карбидообразования при взаимодействии в газовой фазе.

Характер изменения концентрации HCN с температурой при 1,5 избытке природного газа подтверждает устойчивость его в пределах температурной зоны и свидетельствует о реальной возможности ограничения содержания свободного углерода в карбиде циркония. Пробы карбида циркония, отобранные при температурах 4000 и 2500 К, соответствуют расчетным составам $ZrC_{0,85}N_{0,02}$ и $ZrC_{0,90}N_{0,04}$, что позволяет предположить возможность карбидизации, образовавшихся в газовой фазе дефицитных по углероду, наночастиц ZrC циановодородом, концентрация которого в газовой фазе в этой области температур остается высокой. Для оценки вероятности карбидизации кристаллических карбидных частиц в результате диффузии атомов углерода с поверхности в объем частицы было использовано решение одномерного уравнения нестационарной диффузии в полубесконечное пространство при заданной постоянной концентрации на поверхности (C_0)

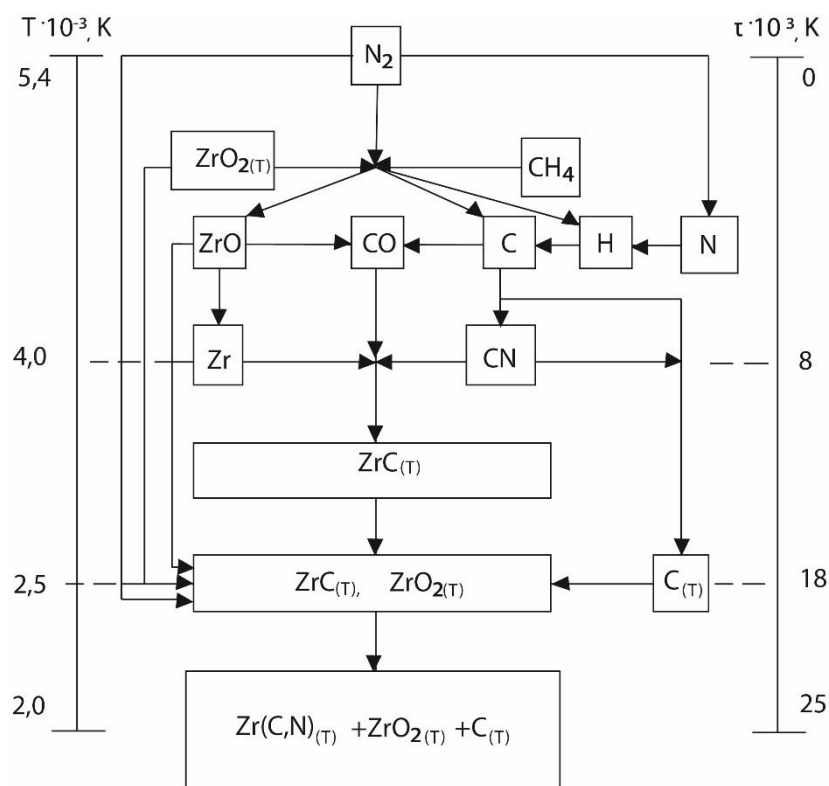


Рисунок 4 – Предполагаемая схема карбиобразования при восстановлении диоксида циркония природным газом в потоке азотно-водородной плазмы
 τ – продолжительность диффузии ($\tau_1=4 \cdot 10^{-3}$ с, $\tau_2=6 \cdot 10^{-3}$ с).

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

x – глубина диффузии, составляющая $25 \cdot 10^{-9}$ м, erf – Гауссова функция ошибок, используемая в стандартных расчетах диффузии, D – коэффициент диффузии, взятый в предположении, что диффузия углерода в частице лимитируется диффузией его через слой карбида, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$.

За исходное в расчетах принималось экспериментально определенное соотношение C/C_0 , соответствующее значению 0,85. Расчетная температурная зависимость для τ_1 и τ_2 имеет следующий вид: 2700 К 0,87 и 0,88; 2800 К 0,88 и 0,89; 2900 К 0,89 и 0,90. Следовательно, в рассматриваемых концентрационно-временных интервалах возможно протекание процессов карбидообразования по диффузионному механизму.

Наряду с описанными выше процессами в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся карбидных наночастиц активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования. В их числе предположительно CN , HCN , N_2 , CO .

Зона 3 соответствует температурному интервалу 2500 – 8000 К и характеризуется развитием в ней процессов азотирования дефицитных по углероду карбидных частиц. Проба карбида, отобранная при температуре 2000 К соответствует расчетному составу $\text{ZrC}_{0,90}\text{N}_{0,08}$, что свидетельствует о внедрении азота в кристаллическую карбидную решетку.

Вывод. Для процесса восстановления диоксида циркония природным газом в плазменном азотно-водородном потоке исследована температурная зависимость составов конденсированных и газообразных продуктов карбидообразования, состав, размер и морфология частиц карбида циркония, масс-спектры продуктов, десорбированных с их поверхности при вакуумтермической обработке. На основании анализа полученных результатов определены особенности и предложен вероятный механизм получения карбида циркония по схеме «пар-кристалл», включающий взаимодействие в газовой фазе паров циркония и циана, образование кристаллических дефицитных по углероду карбидных наночастиц состава $\text{ZrC}_{0,85}\text{N}_{0,02}$ и их последующую карбидизацию HCN до состава $\text{ZrC}_{0,90}\text{N}_{0,04}$ по адсорбционно-диффузионному механизму. Составлена обобщенная гипотетическая схема карбидообразования, содержащая 3 зоны: высокотемпературную зону (5400 – 4000 К) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы пиролиза природного газа, испарения и восстановления порошкообразного диоксида циркония, «газификация» углерода в цианистые соединения, и более низкотемпературные (4000 – 2500 К и 2500 – 2000 К), в которых происходит образование кристаллических наночастиц карбида циркония, их азотирование и поверхностное насыщение технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В.С. Тугоплавкие металлы IV-VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения: учебное пособие. – М: МИСиС, 2006. -163 с.
2. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. - 421 с.
3. Григорьев О.Н. Керамика и керметы на основе тугоплавких бескислородных соединений // Порошковая металлургия. – 2012. - №11/12. – С. 100-116.
4. Клячко Л.И. Обзор свойств и способов производства твердых сплавов и направления их совершенствования // Цветные металлы. – 2006. – № 3. – С. 61-67.
5. Serlire M., Oye H.A. Cathodes in AluminiumElectrolysis // Dusseldorf: Aluminium – Verlag. - 2010. - 698 p.
6. Yutai Katoh, Gokul Vasudevamurthy, Takashi Nozawa, Lance L. Snead Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 4419 (1-3). – P. 718-742.
7. Xiang J.Y., Liu S.C., Hua W.T., Zhang Y., Chen C.K., Wang P., He J.L., Yu D.L., Xu B., Lu Y.F., Tian Y.J., Liu Z.Y. Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: A simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31 (8). – P. 1491-1496.
8. Kuvshinov G.G. Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials / G.G., M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis. – 2002. - 432 p.
9. Jingjing Xie, Zhengyi Fu, Yucheng Wang, Soo Wohn Lee, Koichi Niihara Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol–gel and pulse current heating // Journal of the European Ceramic Society. - 2014. - Vol. 34(1). - P. 13.e1-13.e7.
10. Liliang Chen, Chihiro Iwamoto, Emil Omurzak, Shintaro Takebe, Hiroki Okudera, Akira Yoshiasa, Saadat Sulaimankulovaf, Tsutomu Mashimo Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid // RSC Advances. - 2011. - Vol.1. - P. 1083-1088.
11. DanZhao, Changrui Zhan, Haifeng Hu, Yudi Zhang Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process // Ceramics International. - 2011. - Vol. 37(7). - P. 2089-2093.
12. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, A. Bellosi Comparison of ZrB₂-ZrC-SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-Pressing // Advanced Engineering Materials. - 2005. - Vol.7(3). - P. 159-163.
13. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
14. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб: Наука, 2007. – 186 с.

15. Колмаков А.Г., Борисов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. – М.: Физматлит, 2012. – 2008 с.
16. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: учебное пособие. – М.: Академик, 2005. – 192 с.
17. Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Технологические решения в производстве карбида циркония: анализ, оценка состояния и перспектив // Научно-технические ведомости СПбГТУ. – 2017. – Т. 23. №1. – С. 256-270. DOI: 10.18721/JEST. 230126.
18. Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Разработка научных и технологический основ плазмометаллургического производства карбида циркония // Вестник ИрГТУ. - 2018. - Т. 22. - № 7. - С. 164-180.
19. Ноздрин И.В., Терентьева М.А., Галевский Г.В., Руднева В.В. Теплотехнические ресурсы и технологические характеристики плазмометаллургического реактора для обработки и производства тугоплавких материалов // Вестник машиностроения. - 2012. - № 12. - С. 78-83.
20. Ефимова К.А., Галевский Г.В., Руднева В.В., Алексеева Т.И. Реактор для обработки и производства тугоплавких материалов: теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики // Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-XV. – 2016. – p. 72-76.