

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Ефимова Ксения Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ  
БОРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕ-  
РАБОТКЕ  
ТИТАН-БОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, доцент  
В.В. Руднева

Новокузнецк–2017

## Содержание

Введение.....	4
1 Технологические решения в производстве и применении диборида титана: оценка состояния, анализ, определение доминирующих тенденций .....	12
1.1 Кристаллическая структура боридов титана.....	12
1.2 Физико-химические свойства боридов титана.....	16
1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства .....	16
1.2.2 Химические свойства.....	16
1.2.3 Поверхностные свойства .....	21
1.2.4 Механические свойства .....	23
1.3 Способы получения борида титана $TiB_2$ .....	28
1.3.1 Состояние сырьевой базы.....	28
1.3.2 Анализ технологических вариантов производства диборида титана .....	31
1.3.3 Отечественный и мировой рынок диборида титана и его сегментация .....	37
1.4 Применение борида титана $TiB_2$ в современной технике.....	39
1.5 Выбор технологического варианта плазмометаллургического получения диборида титана – объекта для дальнейшего исследования и развития .....	49
Выводы и постановка задач исследования .....	50
2. Моделирование плазмометаллургических процессов переработки титан- борсодержащего сырья .....	54
2.1 Моделирование высокотемпературных взаимодействий в боридообразующих системах $Ti-B-Cl-H-N$ , $Ti-B-O-C-H-N$ , $Ti-B-H-N$ .....	55
2.1.1 Цели, задачи, методика моделирования. ....	55
2.1.2 Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературного пиролиза метана .....	61
2.1.3 Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературной «газификации» бора. ....	63
2.1.4 Термодинамическое моделирование процессов боридообразования.....	65
2.2 Моделирование теплообмена плазменного и сырьевого потоков. ....	68
2.2.1 Цели, задачи, анализ и описание математической модели. ....	68
2.2.2 Результаты расчета параметров эффективной переработки титан- борсодержащего сырья в плазменном потоке азота. ....	71
2.3 Прогнозирование основных показателей технологических вариантов	

получения диборида титана на основе результатов моделирования .....	74
Выводы .....	75
3 Экспериментальные исследования процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья.....	77
3.1 Устройство и технические характеристики плазмометаллургического реактора .....	77
3.2 Характеристика сырьевых материалов и методика экспериментальных исследований .....	78
3.3 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований .....	81
3.4 Экспериментальное исследование процессов боридообразования .....	88
3.5 Анализ результатов плазмообработки шихты и их реализация .....	94
3.6 Формирование представлений о механизме процессов боридообразования .	102
3.7 Определение окисленности и термоокислительной устойчивости диборида титана.....	108
Выводы .....	115
4 Технологическая реализация результатов исследований .....	118
4.1 Разработка и применение комплексной модели боридообразования.....	118
4.2 Разработка и освоение технологического процесса получения диборида титана.....	128
4.3 Технические решения и предложения по применению диборида титана в составе композиционных защитных покрытий .....	130
Заключение .....	137
Список литературы .....	142
Приложение А. Акт о технологическом использовании результатов НИР .....	162
Приложение Б. Акт о внедрении результатов НИР в учебный процесс .....	166

## **Введение**

### **Актуальность темы исследования**

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. 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 газоплазменный способы. Карбо- и магниетермиче-

ский 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 титан-борсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития отечественной металлургии титана и его многофункциональных соединений, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

Диссертация выполнена в соответствии с перечнем критических технологий Российской Федерации от 2011 г – «Технология получения и обработки конструкционных наноматериалов», «Технология получения и обработки функциональных наноматериалов», приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники Российской Федерации от 2011 г. – «Индустрия наносистем», основными задачами Государственной программы «Развитие науки и технологий» на 2013 – 2020 годы, государственным заданием в сфере научной деятельности в рамках НИР «Развитие теории и совершенствование процессов сварки и упрочнения сталей и твердых сплавов на основе формирования наноструктурных сварных швов и покрытий с заданными физико-механическими свойствами для повышения надежности и долговечности инструментов, деталей, узлов и меха-

низмов» (Рег. №114110570046, 2014 – 2016 годы), при грантовой поддержке Фонда содействия развитию предприятий малых форм в научно-технической сфере в рамках НИР Рег. №712ГУ/2015 «Разработка нанотехнологии диборида титана – компонента функциональных композиционных покрытий» (2015-2017 годы).

### **Степень разработанности темы исследования**

Научно-техническая информация, представляемая ведущими зарубежными производителями нанокристаллического диборида титана, не раскрывает технологических решений, реализуемых ими для его получения. Однако анализ заявляемых характеристик диборида позволяет предположить двухстадийный процесс, включающий плазмообработку реакционной смеси и рафинирование ее продуктов. В отечественных условиях подобный процесс исследован в рамках комплексной научно-технической программы государственного значения «Сибирь» под научным руководством академика РАН М.Ф. Жукова в 80-х годах XX столетия и в лабораторном варианте опробован в СО РАН для изучения особенностей физико-химических свойств диборида титана в наносостоянии и поиска новых сфер его эффективного применения. В основе технологического варианта – переработка порошковой шихты ( $\text{TiO}_2 + \text{B}$ ) в плазменном азотно-углеводородном потоке, закалка продуктов плазмообработки, их улавливание и рафинирование. В диссертации этот технологический вариант выбран для дальнейшего научного исследования и технологического развития на основе новых компьютерных, технических, приборно-аналитических возможностей моделирования, экспериментального изучения и физико-химической аттестации. Отечественная сырьевая база обеспечивает возможность реализации этого способа с использованием различного титансодержащего сырья: ( $\text{TiO}_2 + \text{B} + \text{C}_n\text{H}_m$ ), ( $\text{Ti} + \text{B} + \text{H}_2$ ), ( $\text{TiCl}_4 + \text{B} + \text{H}_2$ ) и др.

**Цель работы.** Разработать с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов боридообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического диборида титана.

### **Задачи исследования**

1) Анализ современных технологических решений в производстве и приме-

нении диборида титана, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования;

2) Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов боридообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава шихты и технологических параметров, изучение особенностей боридообразования в плазменном потоке;

3) Аттестация физико-химических свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии;

4) Использование новых теоретических и экспериментальных результатов для технологического освоения процессов получения и применения нанокристаллического диборида титана, а также в процессе обучения студентов вузов по направлению 22.00.00 Технологии материалов (Металлургия).

### **Научная новизна**

1) На основе многовариантного моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, боридообразования, протекающих в системах C-H-N, B-H-N, Ti-Cl-B-H-N, Ti-O-C-B-H-N, Ti-B-H-N, для трех технологических вариантов получения  $TiB_2$  описаны закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов боридообразования, прогнозированы параметры эффективной газификации порошкообразного титан-борсодержащего сырья (дисперсность, температурно-временные условия, массовая расходная концентрация), и условия образования  $TiB_2$  в различных реакционных средах (соотношение компонентов, температура, состав газовой фазы, степень превращения титан-борсодержащего сырья в  $TiB_2$ ).

2) Обоснованы по результатам моделирования выбор наиболее перспективных вариантов получения  $TiB_2$  – борирование титана и продуктов восстановления его диоксида метаном, технико-экономическая целесообразность их исследования и технологической реализации.

3) Научно обоснованы и экспериментально определены рациональные составы и дисперсность титан-борсодержащих шихт, составы и начальная темпера-

тура газа-теплоносителя, температура закалки продуктов боридообразования, обеспечивающие получение диборида титана с содержанием  $\text{TiB}_2$  92,0 – 93,5%. Для исследуемых технологических вариантов получены уравнения, описывающие зависимости содержания  $\text{TiB}_2$  от основных технологических факторов: соотношения реагентов, состава газа-теплоносителя, температур.

4) Установлены особенности и описан механизм боридообразования в условиях плазменного потока.

5) Определены физико-химические характеристики диборида титана в наноразмерном состоянии: кристаллическая структура, фазовые и химические составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1) Разработана комплексная многофакторная модель непрерывного технологического процесса получения диборида титана в условиях плазмометаллургического реактора и компьютерная программа для ее реализации, позволяющая осуществлять многовариантные инженерные и исследовательские расчеты параметров эффективной переработки различных видов титансодержащего сырья (Свидетельство №21506 объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование» РАО от 07.12.2015).

2) Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения диборида титана в плазмометаллургическом реакторе, включающий плазмогенерацию, плазмообработку титан-борсодержащего сырья, образование  $\text{TiB}_2$ , принудительное охлаждение и выделение его из потока отходящих от реактора технологических газов.

3) Проведено в производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения диборида титана. Для организации производства разработаны и переданы ООО «Полимет» технологическая инструкция ТИ-02-2017 и технические условия ТУ 40-АЖПТ-004-2017.



4) Установлено на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств нанокристаллического диборида титана возможность применения его для наномодифицирования электроосаждаемого никеля при получении на стали защитных покрытий с высокой коррозионной стойкостью. В условиях ООО «Полимет» подтверждена технологическая и экономическая эффективность замены диборидом титана наноалмазов в процессах композиционного никелирования. Экономическая эффективность составляет 133330 руб/кг. наномодификатора.

5) Разработано на основании результатов исследования техническое предложение для ООО «ИТЦ ОК «РУСАЛ»», по организации производства диборида титана – компонента защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров, включающее комплекс оборудования на основе трехструйного плазмометаллургического реактора и технологический процесс получения диборида титана в объеме 52 т/год для защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров.

6) Полученные научные и технологические результаты внедрены в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» в процесс обучения студентов по направлению 22.00.00 Технологии материалов (Металлургия).

### **Методология и методы исследования**

Работа выполнена с привлечением комплекса современных теоретических и экспериментальных методов: термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в боридообразующих системах; математического моделирования теплообмена плазменного и сырьевого потоков в канале плазмометаллургического реактора; оптимизации составов реакционных шихт, газа-теплоносителя и условий боридообразования на основе математического планирования эксперимента; зондовой диагностики реактора для описания механизма процессов боридообразования; химического и физико-химических анализов (рентгенографии, хроматографии, высокотемпературной импульсной экстракции, термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции, растровой и просвечивающей электронной микроскопии) для аттестации свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии, подтверждения в производственных условиях техноло-

гических режимов получения диборида титана и воспроизводимости результатов, использования математической статистики, средств вычислительной техники и стандартного пакета прикладных программ Microsoft Office.

### **Положения, выносимые на защиту**

1) Результаты моделирования процессов боридообразования в условиях плазменного потока для различных составов реакционной шихты и газа-теплоносителя:  $(\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2+\text{N}_2)$ ,  $(\text{TiO}_2+\text{B}+\text{CH}_4+\text{N}_2)$ ,  $(\text{TiCl}_4+\text{B}+\text{H}_2+\text{N}_2)$ .

2) Результаты экспериментального исследования процессов боридообразования: оптимизации составов и дисперсности титан- борсодержащих шихт, составов и температуры газа-теплоносителя, описания особенностей и механизма получения диборида титана.

3) Результаты физико-химической аттестации диборида титана в нанокристаллическом состоянии.

4) Технологический процесс получения диборида титана в плазмометаллургическом реакторе.

5) Технические предложения и результаты применения диборида титана в составе коррозионностойких покрытий.

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту научной специальности ВАК 05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals по п.4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 7 «Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах», п.12 «Электрометаллургические процессы и агрегаты», п. 20 «Математические модели процессов производства черных, цветных и редких металлов».

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждаются совместным использованием современных методов моделирования и экспериментального исследования высокоинтенсивных электрометаллургических процессов, протекающих при плазмообработке титан-борсодержащего сырья в различных реакционных газовых средах, опирающихся

на качество измерений и статистическую обработку результатов, адекватностью разработанных математических моделей; применением распространенных и апробированных методов анализа; сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей; результатами производственного апробирования и высокой эффективностью предложенных решений.

Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного машиностроения» (г. Юрга, 2014); XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Челябинск, 2015); научно-технической конференции с международным участием «Ультра-дисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (г. Красноярск, 2015); VI Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии и экономика в машиностроении» (г. Томск, 2015); XI Международной научно-практической конференции «Литье. Metallургия. 2015» (г. Запорожье, 2015); Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 2015, 2016); Всеукраинской научно-практической конференции «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» (г. Киев, 2016); XV Международном форуме «Minsk International Heat and Mass Transfer Forum» (г. Минск, 2016).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов кандидатских диссертаций, 5 статей в зарубежных рецензируемых изданиях, 1 программа ПЭВМ, 9 докладов в материалах всероссийских и международных конференций, 2 статьи в сборниках научных трудов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и 2-х приложений. Изложена на 166 страницах, содержит 53 рисунка, 35 таблиц, список литературы из 186 наименований.

## 1.1 Кристаллическая структура боридов титана

В системе образуется четыре бориды:  $\text{TiB}$ ,  $\text{Ti}_3\text{B}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}_5$ , а также твердый раствор примерного состава  $\text{Ti}_2\text{B}_{50}$ . [4]. При температуре  $1813 \pm 10$  К кристаллизуется эвтектика ( $\beta\text{-Ti}$ )+ $\text{TiB}$ . Соединение  $\text{TiB}_2$  плавится конгруэнтно при  $3498 \pm 25$  К и имеет небольшую область гомогенности, ширина которой зависит от температуры. Соединения  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  и  $\text{TiB}$  образуются по перитектическим реакциям при температурах  $\sim 2473$  и  $2453$  К, соответственно [3].

Для диборида титана характерен структурный тип  $AlB_2$ . В нем атомы бора образуют графитоподобные сетки, перпендикулярные оси  $z$ , а вся структура представляет собой последовательное чередование гексагональных слоев из атомов титана, расположенных в узлах гексагональной плотноупакованной решетки с

малым соотношением  $c/a$ , и слоев из атомов бора, образующих гексагональную двумерную сетку. Структурный тип  $AlB_2$  и родственные ему типы различаются формой чередования слоев и атомов титана и бора в слоях (рисунок 1.2) [6].

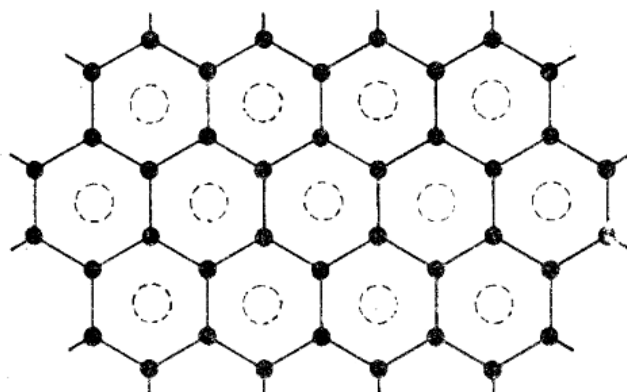


Рисунок 1.2 – Слои из атомов титана и атомов бора в структурном типе  $AlB_2$  (атомы металла  $\circ$  располагаются выше и ниже плоскости сетки атомов бора)

Пространственная структура типа  $AlB_2$  может быть представлена, как построенная из трехгранных призм, в которых атомы бора находятся в центрах, атомы титана – в вершинах. Атом бора окружен тремя атомами бора и шестью атомами титана. Атом титана находится в центре шестигранных призм и окружен 12 атомами бора (рисунок 1.3).

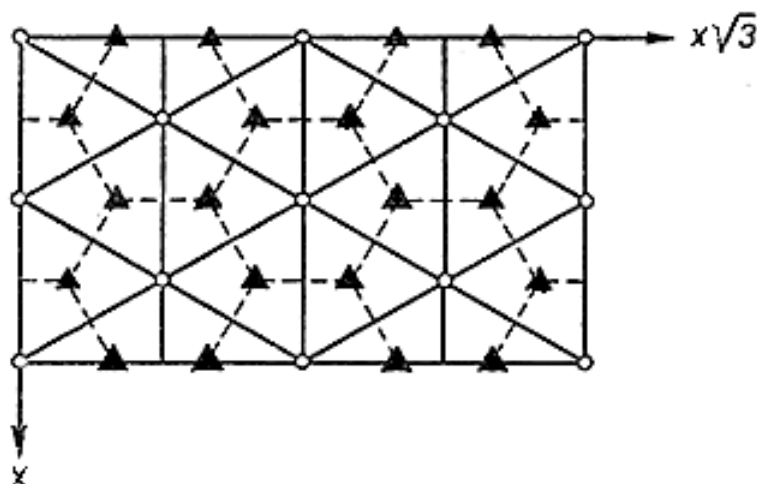


Рисунок 1.3 – Проекция структуры  $AlB_2$  ( $\circ$  - Me,  $\blacktriangle$  - B)

В таблице 1.1 приведены расчетные расстояния между атомами в решетках боридов.

Таблица 1.1 - Расчетные расстояния между атомами в решетках боридов

Борид	Расстояние, нм			
	<i>Me-Me</i> в металле	<i>Me-Me</i> в бориде	<i>Me-B</i> в бориде	<i>B-B</i> в бориде
TiB <sub>2</sub>	0,292	0,303	0,238	0,175
ZrB <sub>2</sub>	0,317	0,317	0,254	0,163
VB <sub>2</sub>	0,263	0,300	0,293	0,179

Из таблицы 1.1, а также из данных Г. Хэгга и Р. Кисслинга [7,8] по оценке относительной прочности связи переходных металлов с бором следует также, что прочность связи внутри данной переходной подгруппы увеличивается с уменьшением атомного номера элемента.

Наличие незаполненных внутренних электронных уровней титана обуславливает особенности физико-химических свойств его соединений. Главной из этих особенностей является осуществление химической связи между атомами титана и бора электронным коллективом с переходом атома бора в состояние положительно заряженного иона. Это обуславливает высокую электропроводность, тугоплавкость, твердость.

Распределение электронов в атоме бора описывается схемой  $1s^2 2s^2 2p^1$ . При образовании боридов титана атом бора, имеющий в изолированном состоянии конфигурацию  $s^2p$ , стремится приобрести более устойчивую конфигурацию  $sp^2$  вследствие одноэлектронного  $s \rightarrow p$  – перехода, а затем – конфигурацию  $sp^3$ , т.е. преимущественно является акцептором электронов. Его акцепторная способность может реализоваться за счет валентных электронов партнера по соединению, а также в результате образования непосредственных связей между атомами бора В-В, имеющих ковалентный характер. Поэтому в боридов образуются ковалентные связи между атомами титана Ti – Ti, имеющие определенную долю металлической составляющей, преимущественно металлические связи между атомами титана и бора Ti – В и ковалентные связи В – В. При этом титан как металл – донор передает свои валентные электроны атомам бора [9-11].

Структуры и кристаллохимические характеристики бора, титана и боридов титана приведены в таблице 1.2 [6,7,9,12].

Таблица 1.2 - Структура и кристаллохимические характеристики бора, титана и его боридов

Фаза	Структура	Область гомогенности		Пространственная группа	Структурный тип	Период кристаллической решетки, нм			с/а	Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	
		% ат.	%			a	b	c		рентгеновская	пикнометрическая
B	Ромб.	-	-	R3m	B	0,506	-	-	0,576	2,46	2,45
$\alpha$ - Ti	Гекс.	-	-	C6mmc	-	0,2951	-	0,4697	1,58	4,505	
$\beta$ - Ti	Куб.	-	-	Im3m	-	0,3269	-	-	-	4,32	
TiB <sub>2</sub>	Гекс.	66,6-66,8* 66,2-66,8 65,6-66,9 65,0-67,4	31,0-31,3* 30,6-31,3 30,1-31,4 29,5-31,8	$D_6^1$ — $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,026	-	3,213	1,062	4,38	4,530
TiB	Ромб.	**	**	$D_{2h}^{16}$ — $Pbnm$	FeB	6,12	3,06	4,56	-	5,09	4,565
Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Ромб.	**	**	$D_{2h}^{25}$ — $Immm$	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	3,259	13,73	3,0424	-	-	4,558
Ti <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Гекс.	**	**	$D_{6h}^4$ — $C6/mmc$	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,98	-	13,98	4,70	-	4,627

\* - при температурах 800 К, 1200 К, 1600 К, 2000 К;

\*\* - нет сведений.

## 1.2 Физико-химические свойства боридов титана

### 1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства

Термодинамические и теплофизические свойства боридов титана изучались в работах [7-10, 12-18] и приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Термодинамические и теплофизические свойства бора, титана и его боридов

Фаза	Температура плавления, К	Теплота образования из элементов $\Delta H_{298}$ , кДж/моль	Энтропия $S_{298}$ , Дж/(моль·К)	Модуль Юнга E, ГПа	Теплоемкость $C_{p298}$ , Дж/(моль·К)	К-т терм. расширения $\alpha_{298} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Теплопроводность $\lambda_{298}$ , Вт/(см·К)
B	2103	-	5,90	282,2	11,09	4,8-7,0	27,4
Ti	1944	-	30,7	120	25,1	4,8	21,9
TiB <sub>2</sub>	3498	266,1	31,4	540,53	44,18	5,2	64,5
TiB	2473	нет данных	24,2	нет данных	нет данных	нет данных	43,9
Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	2453	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	51,0

Диборид титана, имеющий температуру плавления 3498 К, может быть отнесен к высокотемпературным соединениям.

### 1.2.2 Химические свойства

**Стойкость в расплавах.** Стойкость TiB<sub>2</sub> в расплавах изучалась в работах [7,9,13,15]. Борид титана TiB<sub>2</sub> при непосредственном контакте практически не взаимодействует с расплавленными Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, слабо взаимодействует с медью при температурах выше 1673 К, взаимодействует при температуре 1823 К с углеродистой сталью и чугуном в атмосфере углекислого газа и азота. Горяче-прессованные образцы диборида титана с плотностью 3,84 и 4,23 г/см<sup>3</sup> после длительного (до 2000 ч) контакта с жидким алюминием при 1273 К не претерпевали существенных изменений.

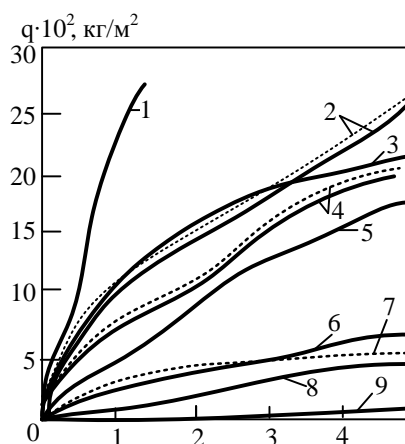
**Стойкость в кислороде и на воздухе.** Стойкость TiB<sub>2</sub> против окисления в кислороде и на воздухе изучалась в работах [7,15,19-25]. По стойкости против



окисления диборид титана  $\text{TiB}_2$  занимает среднее положение в группе наиболее технически востребованных боридов [19]:



Подробное исследование механизма окисления борида титана  $\text{TiB}_2$ , показало [16], что при его окислении образуется пленка борного ангидрида, постепенно соединяющегося с оксидами титана с образованием соответствующих боратов. Стеклообразный характер этой пленки, а также высокая химическая прочность боратов создает значительное препятствие диффузии кислорода, что выражается в малой толщине оксидной пленки: при 1273 К она примерно в 4 раза меньше, чем толщина пленки на  $\text{TiC}$  и  $\text{TiN}$ . После образования поверхностной защитной пленки дальнейшее окисление можно представить как процесс передаточной диффузии кислорода через оксидный слой. Окисление существенно возрастает выше 1273 К, причем пористость компактных образцов слабо влияет на кинетику окисления вследствие самозалечивания пор образующимся  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Однако при температурах выше 1373÷1573 К [24, 25] начинает сказываться летучесть борного ангидрида, состав оксидной пленки изменяется в сторону роста доли  $\text{TiO}_2$  и скорость окисления увеличивается. Кинетические кривые окисления  $\text{TiB}_2$  приведены на рисунке 1.4 [7].



1- 1673; 2 – 1473 (комп. и с  $n = 15\%$ ); 3 – 1573; 4 – 1373 (комп. и с  $n = 20\%$ ); 5 – 1273; 6 – 1173; 7 – 1173 ( $n = 20\%$ ); 8 – 1073; 9 – 973

$n$  – пористость; ———— - компактные образцы, - - - - - пористые образцы.

Рисунок 1.4 – Кинетические кривые окисления  $\text{TiB}_2$  при различных температурах, К

Температура начала окисления порошков диборида титана крупностью менее 10 – 15 мкм составляет 740 К. Повышение дисперсности порошков диборида титана до 0,04 – 0,05 мкм снижает температуру начала окисления до 620 К [7].

**Стойкость в растворах.** Стойкость боридов титана в растворах изучалась в работах [7, 9, 15]. Результаты исследования приведены в таблице 1.4. Для сравнения приведены данные о стойкости боридов хрома, ниобия, ванадия, молибдена.

Борид титана  $TiB_2$  при комнатной температуре устойчив против действия соляной, серной, фосфорной и щавелевой кислот, но активно разлагается азотной кислотой. При нагревании в плавиковой кислоте достаточно устойчив по сравнению с другими боридами. Борид титана  $TiB_2$  легко растворяется в смесях  $(COOH)_2 + HNO_3$ ,  $H_2SO_4 + K_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + H_2O_2 + HNO_3$  и  $HNO_3 + HF$  [15]. Взаимодействие боридов титана  $TiB_2$  с серной кислотой сопровождается выделением газообразного водорода и серосодержащих продуктов: сернистого газа и сероводорода. При взаимодействии диборида титана с фосфорной кислотой выделяется водород, а сероводороды присутствуют в малых количествах ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  молей на 1 моль разложившегося боридов).

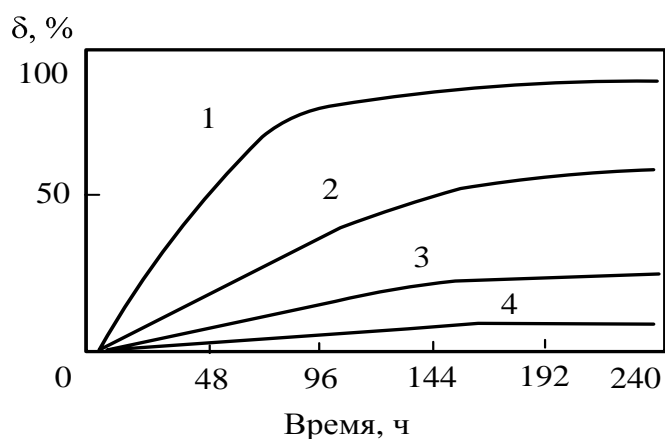
Таблица 1.4 – Стойкость порошков боридов крупностью -63 мкм в растворах

Растворитель	Нерастворимый остаток, %				
	$TiB_2$	$CrB_2$	$NbB_2$	$VB_2$	$Mo_2B_5$
$H_2SO_4$ (плотность 1,84)	89*/58**	99/-	100/3	49/13	95/7
$H_2SO_4$ (1:4)	96/68	9/3	100/92	60/7	97/65
$H_3PO_4$ (плотность 1,21)	90/б.р.с.	100/б.р.с.	-/-	66/б.р.с.	93/б.р.с.
$HNO_3$ (плотность 1,43)	97***/п.р.г.	99/22	94/100	1/2	9/3
$HNO_3$ (1:1)	31/ п.р.г.	99/41	99/100	3/2	9/9
$HClO_4$ (1:3)	87/28	100/4	98/88	47/2	90/16
$H_2C_2O_4$ (насыщ. раствор)	94/51	44/2	97/50	60/17	91/88
$H_2C_2O_4$ (1:3)	89/ч.г.	97/75	93/98	24/37	92/88
$HF$ (плотность 1,15)	16,6***/64	-/2	-/44	-/13	-/60
$H_2C_2O_4$ (насыщ.)+ $H_2SO_4$ (1,84)	87/50	31/3	92/86	-/-	63/63
$HCl$ (плотность 1,19)	94/58	36/3	99/91	63/3	95/73
$HCl$ (1:1)	95/61	51/6	94/95	62/10	94/85

Продолжение таблицы 1.4

Растворитель	Нерастворимый остаток, %				
	TiB <sub>2</sub>	CrB <sub>2</sub>	NbB <sub>2</sub>	VB <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
HCl (1:1) + HNO <sub>3</sub> (1:1)	30/б.р.с.	95/27	96/п.р.	-/-	0,3/б.р.
HClO <sub>4</sub> (1,35)+ HCl (1,19)	27/б.р.с.	49/3	73/60	-/-	61/2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,84)+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	91/48	86/6	б.р./10	-/-	58/67
NaOH:					
30% - ный раствор	92/п.р.	99/88	95/п.р.	-/61	68/67
10% - ный раствор	-/п.р	-/98	-/95	98/-	-/-
- приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 24 ч при температуре 293 – 298 К; ** - приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 2 ч при температуре кипения соответствующих растворителей; *** -размер частиц 200 мкм					
б.р.с – разложение большей части борида с образованием солевого остатка; п.р.г – полное разложение с гидролизом; ч.г. – частичный гидролиз; п.р. – полное растворение; - - данные о растворимости отсутствуют;					

Коррозионная стойкость нанопорошков диборида титана с размерным диапазоном частиц 35 – 45 нм зависит в первую очередь от кислотности электролита [19]. В кислых электролитах при pH 2,0 – 3,0 порошки диборида титана быстро растворяются. Так, через 2 ч при температуре 323 К степень растворения борида составляет 12,52 – 10,85 %, через 24 ч – 35,17 – 32,04, а через 240 ч – 87,22 – 77,83 %. С ростом температуры коррозионная стойкость диборида титана понижается. Кинетические кривые растворения борида титана, рассчитанные по изменению концентрации титана, представлены на рисунке 1.5. Сопоставление данных кинетических характеристик с известными для крупнозернистых порошков показывает, что скорость растворения борида титана в наносостоянии в 2-4 раза выше.



1, 2, 3, 4 – pH электролита 2,5; 3,0; 3,5; 5,0.

Рисунок 1.5 – Кинетические кривые растворения нанодисперсного порошка борида титана  $\text{TiB}_2$

**Стойкость при взаимодействии с углеродом.** Подробно взаимодействие борида титана  $\text{TiB}_2$  с углеродом описано в работе [26]. На рисунке 1.6 представлено сечение диаграммы состояния системы титан – бор – углерод при температуре 1973 К, а схематическое распределение фазовых полей при различных температурах – на рисунке 1.7. Несмотря на некоторую неопределенность в вопросе о стабильности самих боридных фаз, в контакте с углеродом стабильным является только диборид титана.

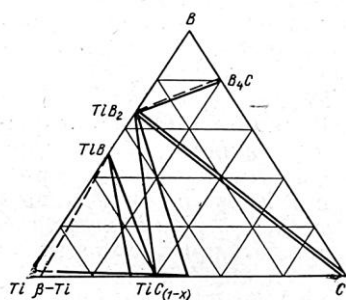


Рисунок 1.6 – Сечение диаграммы состояния системы титан – бор – углерод при температуре 1973 К.

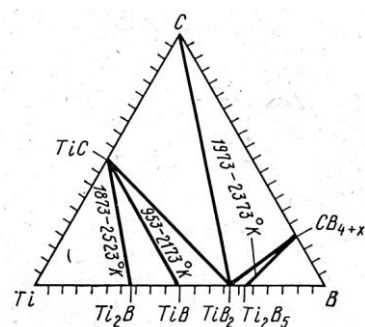


Рисунок 1.7 - Схематическое распределение фазовых полей в системе титан – бор – углерод

Взаимодействие всех других боридов титана с избыточным углеродом, как это следует из рисунков 1.6 и 1.7, должно приводить к образованию  $\text{TiB}_2$  и карбида титана  $\text{TiC}$  или карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ . Исследование взаимодействия в системе

TiB<sub>2</sub> - C показало, что эта система представляет простую эвтектику с температурой плавления 2563 К (рис. 1.8).

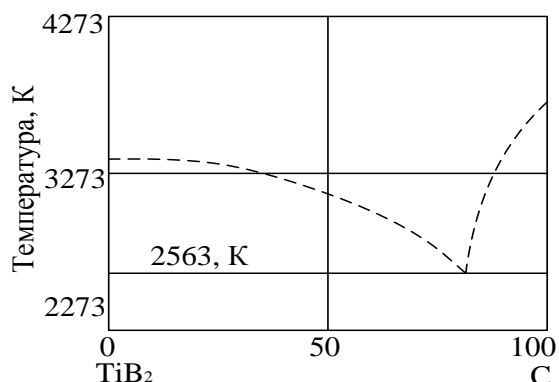


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния системы диборид титана – углерод

### 1.2.3 Поверхностные свойства

Критерием стойкости по отношению к действию расплавленных металлов является контактное взаимодействие диборида с расплавами [7, 27-29]. Данные приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Краевые углы смачивания боридов расплавленными металлами.

Борид	Смачивающий металл	Т, К	Θ, град.,	
			вакуум	аргон
TiB <sub>2</sub>	Cu	1373-1573	нет данных	143-124
	Ga	1073	115	нет данных
	Co	1773-1873	20	64
	Al	1173-1523	38	нет данных
	Fe	1823-1873	42-62	92
	Ni	1753-1873	20	72
ZrB <sub>2</sub>	Cu	1373-1573	нет данных	135-132
	Ga	573-773	нет данных	114
	Co	1773-1873	63	81
	Al	1173-1523	60	нет данных
	Fe	1923-1873	72	102
	Ni	1753-1873	65	78
CrB <sub>2</sub>	Cu	1373-1573	нет данных	26-15
	Ga	473-773	128-123	нет данных
	Co	1773	15	28
	Al	1173-1373	107-102	нет данных
	Fe	1813	30	нет данных
	Ni	1723	20	21

Можно видеть, что  $\text{TiB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$  в интервале температур 1173 – 1523 К достаточно хорошо смачиваются расплавом алюминия.

Вводя различные неметаллические и металлические добавки в металлы семейства железа, можно влиять на межфазное взаимодействие. Так, добавки бора более 1,8 % и углерода более 1 % к никелю приводят к увеличению краевого угла до 100...108°. Кремний способствует снижению краевого угла смачивания в области его содержаний ~10...15 % (рисунок 1.9). При более высоких содержаниях кремния угол смачивания растет, что вероятнее всего, объясняется образованием силицидов.

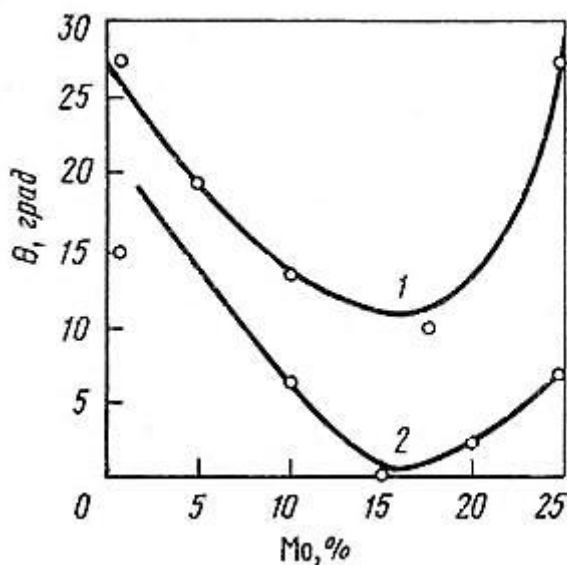


Рисунок 1.9 – Концентрационная зависимость контактного угла смачивания для систем  $\text{TiB}_2$  – (Ni – Mo) (1) и  $\text{TiB}_2$  – (Ni – Si) (2).

Сплавы на основе никеля (Ni – Mo, Ni – Si) можно использовать в качестве адгезионно-активных связок при создании высокоизносостойких материалов с участием диборида титана [7]. При выборе материала связки необходимо руководствоваться тем, что основное назначение связки – компенсировать природную хрупкость боридов, улучшать пластические свойства без заметного снижения твердости, износо-, окалино-, жаростойкости и ударной вязкости.

Диборид титана практически не смачивается расплавленными сталями и чугуном (таблица 1.6) [7].

Таблица 1.6 – Краевые углы смачивания боридов расплавленными сталями и чугуном

Борид	Марка стали, чугуна	t, К	Θ, град., в	
			вакууме	аргоне
TiB <sub>2</sub>	Ст. ШХ15	1823...1923	98	-//-
	Ст. ШХ15СГ	1823...1923	90	-//-
	Ст. 35Л	1823	83	-//-
	Чугун СЧ18/36	1823	98	-//-
ZrB <sub>2</sub>	Ст. 35Л	1823	86	-//-
	Ст. ДИ-1	1773...1923	98	98
	Ст. ШХ15	1823...1923	100	100
	Ст. ШХ15СГ	1823...1923	107	-//-
	Чугун СЧ18/36	1823	105	-//-
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Ст. ШХ15СГ	1823...1923	-//-	54
	Ст. ДИ-1	1823	-//-	~0
	Ст. ШХ15	1823	-//-	~0

-//- - нет данных

#### 1.2.4 Механические свойства

Механические свойства борида титана приведены в таблице 1.7 [7,15, 30-38]. Для сравнения приведены данные о боридах хрома, циркония и молибдена.

Таблица 1.7 - Механические свойства борида титана TiB<sub>2</sub>

Фаза	Микротвердость (1,0 Н) H <sub>μ</sub> ·10 <sup>-9</sup> , Па	Модуль упругости, Е·10 <sup>-11</sup>	Предел прочности при сжатии, σ·10 <sup>-8</sup> , Па		Предел прочности при изгибе, σ·10 <sup>-8</sup> , Па
	T = 293 К	T = 300 К	T = 293 К	T = 1273 К	T = 293 К
TiB <sub>2</sub>	33,7	5,4	13,5	2,27	2,45
CrB <sub>2</sub>	18 – 20	2,15	12,8	8,68	6,2
ZrB <sub>2</sub>	22,5	3,5	15,87	3,06	0,93
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	23,5	6,85	нет данных	нет данных	1,75 – 3,51

Изделия из диборида титана получают, как правило, способами порошковой металлургии. Определенная пористость, присущая им, приводит к ухудшению механических свойств. В таблице 1.8 приведена зависимость механических свойств диборида титана от величины пористости [31, 36, 38].

Таблица 1.8 – Механические свойства диборида титана при комнатной температуре в зависимости от пористости ( $T = 293 \text{ K}$ )

Пористость, %	Предел прочности при изгибе, $\sigma_{\text{и}}$	Предел прочности, $\sigma_{\text{в}}$	Предел прочности при сжатии, $\sigma_{\text{сж}}$
	МПа		
5	241,2	138,3	1725,9
10	193,2	нет данных	1382,7
15	152	нет данных	1088,5

Пирамида твердости металлоподобных соединений (боридов, карбидов, нитридов, силицидов) приведена на рисунке 1.10 [30]. Можно увидеть, что борид титана  $\text{TiB}_2$  имеет микротвердость 33,7 ГПа, входит в группу сверхтвердых веществ и занимает в ней лидирующее положение.

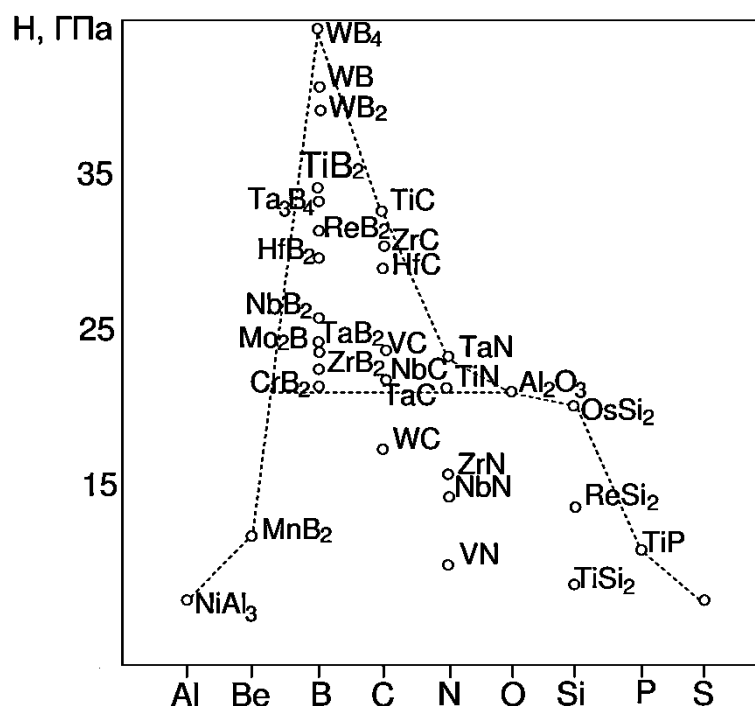


Рисунок 1.10 - Пирамида твердости металлоподобных тугоплавких соединений

Диборид титана по уровню твердости занимает лидирующее положение также в группах соединений титана с кислородом, бором, азотом и углеродом [33,37] (рисунок 1.11)



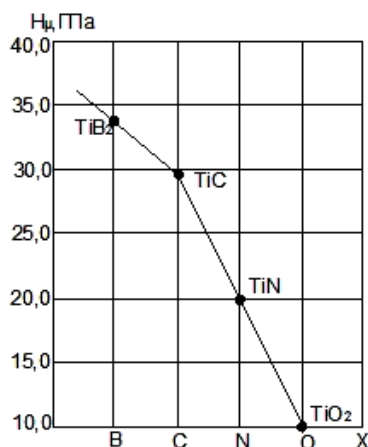


Рисунок 1.11 – Микротвердость соединений титана с неметаллами

На рисунке 1.12 представлены температурные зависимости скорости изнашивания и коэффициента трения диборидов TiB<sub>2</sub> и CrB<sub>2</sub>, а также пентаборида дивольфрама W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> при испытании на трение в вакууме. На температурной зависимости можно выделить три области [34, 35].

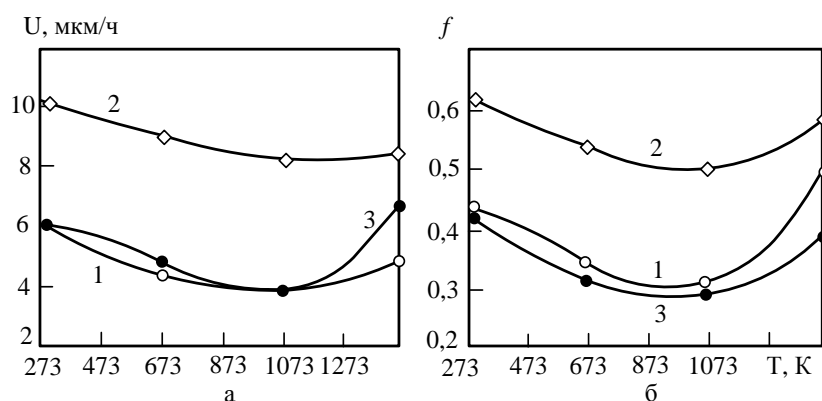


Рисунок 1.12 - Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) боридов TiB<sub>2</sub> (1) и CrB<sub>2</sub> (2), W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (3) при испытании на трение в вакууме

Первая - область низких температур (773-873 K), характеризующаяся высокими значениями износа и коэффициента трения. Вторая – область температур, близких к  $0,4 T_{пл}$  соединения – характеризуется минимальными значениями коэффициента трения и износа. Третья – область высоких температур (выше  $0,4 T_{пл}$  соединения) – характеризуется пластическим течением поверхности слоев материалов и их адгезионным взаимодействием вследствие диффузионных процессов в зоне контакта.

На рисунке 1.13 представлены температурные зависимости скорости изнашивания и коэффициента трения боридов переходных металлов при испытании на трение на воздухе. Характер зависимости коэффициента трения и износа диборидов переходных металлов от температуры испытаний в воздушной среде определяется способностью материалов к окислению и природой образующихся на поверхностях трения оксидных пленок. Температурный интервал разбивается на три области. Первая отвечает температурам, близким к комнатной. Характеристики трения и изнашивания на воздухе обусловлены присутствием на поверхностях трения адсорбированных пленок газов и влаги, играющих роль смазки; отсюда – низкие значения износа и коэффициента трения. Вторая область отвечает температурам опытов до 573 К. Здесь происходит десорбция влаги и газов с поверхности трения, появляются отдельные пятна оксидов переходных металлов. Третья область отвечает температурам опытов 873 – 1273 К. Процесс образования плотных разделительных пленок высших оксидов, полностью покрывающих поверхности трения боридов, превалирует над процессом изнашивания и обуславливает увеличение линейных размеров образцов. Учитывая способность к окалинообразованию, бориды по убыванию износостойкости можно расположить в ряду:  $\text{CrB}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 \rightarrow \text{W}_2\text{B}_5 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5$  [34, 35].

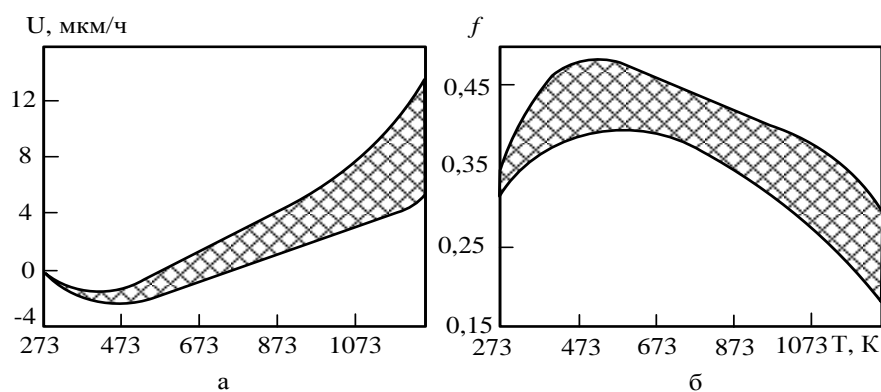


Рисунок 1.13 - Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) боридов переходных металлов (Ti, Zr, Cr, Mo, W) при испытании на трение на воздухе.

Анализ температурных зависимостей коэффициента трения и скорости изнашивания боридов, испытанных в вакууме и на воздухе, показывает, что харак-

тер обусловлен главным образом средой, в которой проводились испытания. Так, при испытании боридов в вакууме в исследованном диапазоне температур значение коэффициента трения и скорости изнашивания изменяются незначительно, причем практически для всех боридов в интервале 773 – 973 К значения  $f$  и  $U$  минимальны.

Изучение процессов трения боридов на воздухе показало, что характеристики трения определяются главным образом природой разделительных фаз, формирующихся на поверхностях трения. Значения коэффициента трения боридов во всем диапазоне температур меньше, чем при испытании в вакууме. С ростом температуры испытания от 293 до 573 К значения  $f$  и  $U$  несколько повышаются (по сравнению с аналогичными характеристиками трения при комнатной температуре) [34, 35].

Борид титана  $TiB_2$  обладает высокой абразивной способностью, которая определяется высокой твердостью и прочностью зерен [7, 15]. Механические свойства диборида титана представлены в таблице 1.9. Для сравнения приведены данные о бориде хрома, циркония, вольфрама и белом электрокорунде.

Таблица 1.9 – Абразивные свойства боридов и белого электрокорунда.

Материал	$H_v$ , ГПа	Размер зерна, мкм	Прочность, г/зерно	Относительная абразивная способность (по отношению к ЭБ)
$TiB_2$	33,7	160/125	470	2,36
$ZrB_2$	21,90	160/125	390	1,59
$W_2B_5$	27,00	160/125	660	5,20
Электрокорунд белый (ЭБ)	22,00	125/100	154	1,0

Таблица 1.10 – Абразивная способность боридов  $TiB_2$  и  $CrB_2$

Материал образца	HRC	Абразивная способность, мг/соединений			
		$TiB_2$	$CrB_2$	TiC	АСМ (28/20)
Ст. ШХ15	60	72,4	27,3	25,8	62,1
	18	90,0	47,0	31,3	40,0
Ст. ХВГ	20	78,8	60,6	27,8	40,7
Ст. Х12	58	70,0	37,0	39,7	58,6

Из данных таблиц 1.9, 1.10 следует, что абразивная способность  $TiB_2$  в 1,5 – 2 раза выше абразивной способности синтетического алмаза АСМ и белого электрокорунда

### 1.3 Способы получения борида титана $TiB_2$

#### 1.3.1 Состояние сырьевой базы

Проведенный анализ, результаты которого подробно описаны ниже, свидетельствует о том, что современное производство диборида титана основано на углеродо-, карбидо- и магниетермическом восстановлении содержащих оксиды титана и бора шихт, прямом взаимодействии титана и бора в составе специально подготовленных шихт в неокислительных газовых средах или вакууме, плазмообработке титан-борсодержащих порошковых шихт или парообразных смесей в условиях высокотемпературных газовых потоков заданного состава при существенно различающихся температурно-временных и аппаратурных условиях. Эти обстоятельства предполагают наличие многокомпонентной и весьма разнообразной сырьевой базы, охватывающей такие сырьевые материалы, как титан, бор, их оксиды и хлориды, углерод в виде сажи и отходов графита, карбид бора и обуславливает необходимость оценки их доступности в современных реальных экономических и геополитических условиях. Основная информация о фирмах-производителях, поставляющих титан-бор-углерод-магнийсодержащие материалы, и некоторые характеристики этих материалов приведены в таблицах 1.11, 1.12.

Таблица 1.11 – Информация об отечественных производителях востребованного в технологии диборида титана титан-борсодержащего сырья и его основные характеристики

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпускная цена, \$/кг
[39]	Диоксид титана пигментный, Р-1	ООО «Титановые инвестиции», Россия, г. Москва	ГОСТ 9808-84, изм.	-1	2,5

Продолжение таблицы 1.11

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпускная цена, \$/кг
[40]	Порошок титана, ПТМ	АО «ПОЛЕМА» (Промышленно-металлургический холдинг), Россия, г. Тула	ТУ 14-22-57-92 (изм.)	+40>25% -40 ост.	70
	Порошок титана, ПТОМ			+40>25% -40 ост.	67
[41]	Порошок титана, ПТН-8	ООО «НОРМИН», Россия, Новгородская область, г. Боровичи	ТУ 1791-001-11805089-2014	0-10	360
[43]	Тетрахлорид титана, «ОСЧ»	АО "Соликамский магниевый завод", Россия, Пермский край, г. Соликамск	ТУ 6-09-2118-77 (изм.)	-	10
[45]	Бор аморфный, Б-99	ИПК ЮМЭКС, Россия, Башкортостан, г. Уфа	ТУ 1-92-154-90 (изм.)	-1	450
[46]	Борный ангидрид	АО ГХК «БОР», Россия, г. Дальнегорск	CAS NO 1303-86-2	-//-*	-//-
[47]	Трихлорид бора	АО «Авиабор», Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск,	CAS № 10294-34-5	-	-//-
[48]	Карбид бора	ЗАО «Уралинвест», Россия, г. Уфа	ГОСТ 5744-85	80-180 5-20	60,0 100,0

\* - нет данных

Таблица 1.12 - Информация об отечественных производителях востребованного в технологии диборида титана углерод- и магнийсодержащего сырья и его основные характеристики

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпускная цена, \$/кг
[53]	Графит для производства огнеупорных изделий, ГО-1	ООО "Уралграфит", Россия, Челябинская обл., г.Кыштым	ТУ 5728-001-74206540-2005	остаток на сите +200 не менее 75%	0,5
	Графит литейный для металлургического производства, ГЛМ		ТУ 5728-002-74206540-2005	остаток на сите +160 не более 40%	0,5

Продолжение таблицы 1.12

Источник информации	Вид сырья, марка	Производители	Нормативная регламентирующая документация	Дисперсность, мкм	Отпуск пусковая цена, \$/кг
	Графит для производства электроугольных изделий, ЭУТ -1,-2,-3		ГОСТ 10274-79	остаток на сите +71 не более 5%, просев через сито -45 в пределах 75-90%	0,7
[54]	Графит измельченный	ООО «ГрафитЭл - Московский электродный завод», Россия, г.Москва	ТУ 48-29-54-84	-90<10% 90-250<80% >250<10%	0,7
[55]	Сажа	ООО «Омсктехуглерод», Россия, г. Омск	ASTM D1765	0,013-0,12	0,7
[56]	Магний металлический, МПФ-3	ОАО «Соликамский опытно-металлургический завод» Россия, Пермский край г.Соликамск	ГОСТ 6001-79 (изм.)	<250 мкм	5

Можно видеть, что в настоящее время российские предприятия обеспечивают сырьевую безопасность производства диборида титана, реализуемого во всех востребованных технологических вариантах.

Российский спрос на пигментный диоксид титана практически полностью удовлетворяется за счет производства его предприятием ООО «Титановые инвестиции» (г. Москва), выпустившем в 2015 г. 78 тыс.т. при спросе на диоксид титана на российском рынке в течение последних 6-ти лет в пределах 67-83 тыс. т/год [39]. Порошки титана, получаемые восстановлением оксидов гидридом кальция, реализует крупнейший в России производитель металлических порошков (3000 т/год) АО «ПОЛЕМА»[40]. С началом функционирования предприятия ООО «НОРМИН» (г. Боровичи), производящего микропорошки титана способом плазменной атомизации в инертной среде, значительно снизился дефицит этого материала востребованного в плазменном и СВС - способах [41]. Потребность в микропорошках титана ранее удовлетворялась только за счет импорта, в частно-

сти, продукции компании «NaBond» (Китай, Шеньчжэнь) [42]. Поставки на российский рынок тетрахлорида титана марки «ОСЧ» в первую очередь обеспечиваются АО «Соликамский магниевый завод» и ЗАО «Промхимпермь» [43,44].

Необходимое борсодержащее сырье ( $B$ ,  $B_2O_3$ ,  $BCl_3$ ,  $B_4C$ ) может в полном объеме обеспечиваться российскими производителями, поставляющими на отечественный рынок весьма разнообразную борпродукцию: бор аморфный, борная кислота, борный ангидрид, борат кальция, карбид бора, что позволяет констатировать наличие элементов конкурентной среды [45-48]. Так, в последние годы шесть компаний активно осваивают производство карбида бора и продвигают его на отечественном рынке [45, 48, 49-52]. Среди них: ООО «Литпром» (г. Москва), ООО «Бифорс» (г.Тверь), ЗАО «Велт» (г. Дзержинск), ИПК «ЮМЭКС», ООО «Нигматэк», НПФ «Уралинвест» (г. Уфа).

Материалы-восстановители для карбо- и магниетермического способов получения диборида титана представлены на российском рынке достаточно широко и разнообразно (таблица 1.12) [53-56].

Таким образом, проведенный анализ состояния отечественной сырьевой базы производства диборида титана позволяет характеризовать его как стабильное, обеспечивающее решение практически всех поставленных временем технологических задач. Отечественная сырьевая база обеспечивает возможность дальнейшего исследования и развития плазменного способа получения диборида титана в наносостоянии в различных технологических вариантах:  $(TiO_2+B+C_nH_m)$ ,  $(Ti+B+H_2)$ ,  $(TiCl_4+B+H_2)$  и др.

### **1.3.2 Анализ технологических вариантов производства диборида титана**

**Карботермический способ.** В основе способа – совокупность физико-химических взаимодействий, описываемых следующими суммарными реакциями:



В настоящее время в научно-технической литературе содержатся сведения о реализации этого способа в 4-х технологических вариантах, описанных ниже.

**Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора с использованием компактированной шихты.** В работе [57] предложен технологический вариант получения диборида в трубчатой электропечи из шихты, содержащей порошки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{C}$ , смешанные в соотношении 1:2:5 в планетарной мельнице в течение 2 ч, подвергнутой грануляции, сушке, термообработке при температуре 1773 К в течение 1 ч. Для удаления избытка оксида бора продукты восстановления выдерживались в метаноле в течение 12 ч. Средний размер частиц  $\text{TiB}_2$  составил 80 нм. При использовании шихты с меньшим избытком  $\text{B}_2\text{O}_3$ , определяемым соотношением  $\text{TiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{C} = 1; 1,3; 5$  и термообработке её при температуре 2273 К возможно получение диборида титана, содержащего, %:  $\text{Ti} - 69,20$ ;  $\text{B} - 29,6$ ;  $\text{C} - 0,5$  [58].

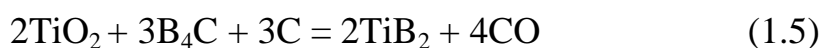
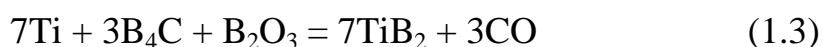
**Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора с использованием компактированной шихты в вакууме.** Для реализации этого варианта [59, 60] титан- и борсодержащие реагенты, взятые в стехиометрическом количестве, смешиваются с углеродистым материалом, взятом в 5-20 %-ном избытке. После смешивания шихта гранулируется, сушится и термообрабатывается при температуре 1773-2073 К в электрической печи в вакууме, составляющем 1,33 Па. Применение вакуума повышает степень превращения оксидного сырья в диборид и предотвращает его окисление и азотирование.

**Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора из механоактивированной шихты.** Получение диборида титана по этому варианту предполагает использование высокодисперсных, тщательно перемешанных исходных порошковых компонентов  $\text{TiO}_2$  (<0,3 мкм),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (<50 мкм) и графита (<10 мкм), смесь из которых длительное время (до 100 ч) готовят в мельнице [61]. При использовании такой шихты возможно получение диборида титана при температуре 1473 К с выходом около 90 % с размером частиц порядка 1 мкм. Такой вариант требует длительной механоактивации шихты и не исключает возможность загрязнения её продуктами «намола» вещества корпуса мельницы и мелющих тел.



**Печное карботермическое восстановление оксидов титана и бора из высокодисперсной шихты.** В работе [62] описан вариант получения диборида титана, для которого исходную порошковую шихту готовят в виде однородной, высокодисперсной смеси порошков-источников титана (диоксид титана  $\text{TiO}_2$  крупностью 0,2 – 0,3 мкм) и восстановителя-углерода (сажа крупностью менее 0,05 мкм) с последующим добавлением в шихту раствора борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) в требуемом количестве и с последующим выпариванием при температуре 430-470 К до полного удаления связанной воды. В результате борный ангидрид образуется в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных в объеме порошковой шихты. При термообработке шихты при температуре 1473 К в течение 4 ч. продукты восстановления содержат 95 %  $\text{TiB}_2$ , образующегося в виде порошка крупностью  $\leq 4$  мкм.

**Карбидоборный способ.** Может быть реализован в соответствии со следующими реакциями



В реакциях 1.3 и 1.4  $\text{B}_2\text{O}_3$  вводится в состав шихты для предотвращения загрязнения продуктов реакции свободным углеродом.

В работе [15] описан способ получения диборида титана из шихты, содержащей прокаленный диоксид  $\text{TiO}_2$ , тонкодисперсный карбид бора и малозольную ламповую сажу, включающий брикетирование шихты под давлением 50-100 кПа и её термическую обработку в вакуумной электропечи при остаточном давлении 1,3-2,5 Па, температуре 1923-2023 К в течение 2-3 ч. Способ обеспечивает получение диборида, содержащего (0,01-0,03) % свободного углерода.

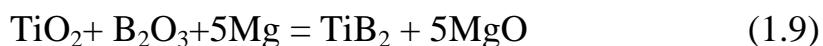
В работе [63] предложен способ получения диборида титана из шихты, содержащей диоксид титана, карбид бора и нановолокнистый углерод – продукт каталитического пиролиза метана, при её термообработке при температуре 1823-

2073 К в течении 0,5 ч в стеклоуглеродном тигле индукционной печи. Способ обеспечивает получение микропорошка диборида высокой чистоты.

**Магниетермический способ** предполагает использование в качестве восстановителя оксидной части шихты металлического магния, что обуславливает развитие и протекание следующих реакций



в связи с чем, процесс может быть описан суммарной реакцией вида



**Магниетермическое восстановление оксидов титана и бора с использованием компактированной шихты.** В работе [64] для получения диборида при подготовке шихты диоксид титана и борную кислоту перемешивали и обезвоживали в огнеупорном тигле при температуре 1073 К, растирали, просеивали и перемешивали с порошком магния, взятом в стехиометрическом количестве. подготовленную шихту брикетировали и термообрабатывали при температуре 1673 К в атмосфере аргона в стальном реакторе. Продукты реакции, представляющие смесь диборида и оксида магния, растирали, просеивали и обрабатывали концентрированной соляной кислотой при кипячении для растворения оксида магния, а осадок диборида отфильтровывали, просеивали и сушили. Способ обеспечивает получение диборида химического состава, % Ti – 69,5, B – 30 при стехиометрическом соотношении Ti:B в  $\text{TiB}_2$  68,9:31,1 при выходе диборида 70 %. Для рафинирования от остаточного магния предлагается вакуумтермическая обработка при температуре 1873 – 1973 К в течение 1 ч.

**Внепечное магниетермическое восстановление оксидов титана и бора из механоактивированной шихты.** В работе [65] предложен способ получения диборида, отличающийся тем, что порошки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Mg предварительно механоактивируют, далее гомогенизируют, инициируют воспламенение реакционной смеси, охлаждают продукты реакции, выщелачивают MgO разбавленным раство-

ром соляной кислоты, диборид отфильтровывают, прокаливают и сушат. Способ обеспечивает выход  $TiB_2$  81 % и получение его в нанокристаллическом состоянии с размерным диапазоном частиц 50-100 нм.

**СВС-способ.** В основе способа – реакция (1.8), инициируемая в режиме безгазового химического горения в неокислительной среде, которая может проводиться в присутствии третьего компонента – «растворителя», в расплаве которого возможно формирование монокристаллического диборида.

В работе [66] предложен способ получения диборида, включающий приготовление титан-борсодержащей шихты из порошков титана марки ПТМ и кристаллического бора марки «Б», взятых в соотношении 69/31, подсушивание её при температуре 353-373 К, формирование из неё таблеток размером 18/8х1, с относительной плотностью 0,6, заполнение (заряд) ими реакционной камеры, вакуумирование камеры до остаточного давления 0,005 МПа, воспламенение шихты электроспиралью, синтез продолжительностью 5 секунд, охлаждение продуктов синтеза продувкой азотом с расходом 0,1 кг/с через сквозные каналы, сохранившиеся в заряде после синтеза. Содержание диборида в продуктах синтеза составляет 97,1-97,8 % и может быть повышено при охлаждении инертным газом.

В работе [67] предложен способ получения порошка диборида повышенной дисперсности путем проведения синтеза в режиме горения с формированием монокристаллов диборида в расплаве третьего компонента. Для этого готовят исходную смесь из порошков титана марки ПТМ крупностью менее 50 мкм и бора аморфного черного, в которую вводят фторид калия марки "ХЧ" при мольном соотношении исходных компонентов  $Ti:B:KF=1,0:2,0:0,92$ . Полученную смесь брикетируют, помещают в реактор СВС и локально инициируют волну горения. Процесс синтеза проводят под давлением 1 МПа в аргоне. После окончания синтеза и остывания полученный продукт извлекают и отмывают в дистиллированной воде. Размер частиц порошка диборида титана составляет менее 1,0 мкм, а доля частиц наноразмерного уровня (менее 0,1 мкм) составляет 87 %.

**Газофазный способ** включает перевод порошкообразных и жидких исходных титан-борсодержащих веществ в газообразное состояние путем испарения, пиролиза, восстановления, формирование реакционной смеси заданного состава, газофазную и гетерофазную диффузию её компонентов в реакционной зоне, химическое взаимодействие между ними, зародышеобразование и рост кристаллов диборида титана, отвод с газовой фазой побочных продуктов боридообразования.

В работе [7] описан способ получения диборида титана при взаимодействии хлоридов титана и бора, осуществляемом в паровой фазе в присутствии водорода. Пары хлоридов смешиваются в реакционной зоне с нагретым в плазменной горелке водородом. Частицы бориды титана, образующиеся непосредственно в газовой фазе, вместе с газовым потоком выводятся из реакционной зоны, охлаждаются при закалке и осаждаются в электрофильтре. Процесс обеспечивает эффективное смешения исходных реагентов с подогретым водородом и высокоскоростное охлаждение частиц готового диборида титана. Удельная поверхность порошка диборида титана составляет 3-25 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 0,08...0,6 мкм, содержание примесей не превышает 0,5 %.

В работе [68] описано получение субмикронных порошков диборида титана в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе при взаимодействии в потоке газа-теплоносителя (аргона) смеси паров хлоридов титана и бора, в которую вводятся пары натрия. Температура в реакторе поддерживается ниже 1473 К. Образовавшиеся субмикронные частицы TiB<sub>2</sub> вместе с непрореагировавшим сырьем выводятся из реакционной зоны потоком аргона, чтобы предотвращать самопроизвольное их укрупнение. Диборид титана подвергают рафинированию. Размер частиц диборида титана составляет не более 0,1 мкм.

В работе [69] описан способ получения нанодисперсного порошка диборида титана, в котором порошки бора (бор аморфный с размером частиц 1 мкм-100 мкм) и смеси титана (порошок титана с размером частиц 1 мкм-100 мкм) с бором послойно насыпаются на кварцевую пластинку и уплотняются придавливанием. Затем на смесь порошков в атмосфере технического азота (чистота 99 %) воздей-

ствуют импульсным микроволновым разрядом мощностью 50 - 500 кВт и длительностью импульса  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  с, генерируемым гиротроном. При протекании иницированного разряда температура вблизи поверхности смеси порошков достигает 5000 К и достаточна для их испарения с образованием продуктов плазмо-химических реакций. Синтез диборида титана происходит в реакционной зоне с осаждением продуктов реакции на стенках кварцевого цилиндра. Продукты взаимодействия содержат  $TiB_2$ , BN, Ti,  $B_2O_3$  и представлены сфероподобными агломератами микронных размеров, образованными наночастицами  $TiB_2$ .

В работе [70] описано получение нанодисперсного порошка диборида титана из хлоридов титана и бора, вводимых в реактор в плазменный поток водорода. Полученная реакционная смесь формирует диборид при температуре 1273 – 3773 К. Диборид титана может быть получен с содержанием кислорода и хлора менее 0,25 %.

### **1.3.3 Отечественный и мировой рынок диборида титана и его сегментация**

Анализ отечественного и мирового рынка диборида титана выявил 20 фирм, реально позиционирующих себя в качестве его производителей и поставщиков. Среди них – 10 отечественных и 10 зарубежных, реализующих следующие технологические способы производства диборида титана: магниетермический (6), карботермический (5), плазменный (5), СВЧ (3), механоактивация (1). 12 фирм предлагают к реализации диборид титана в виде порошка традиционной для порошковой металлургии гранулометрии 40-100 мкм, охватывающей композиционные конструкционные материалы, напыленные и наплавленные защитные покрытия с ценовым диапазоном 500-800 \$/кг. 2 производителя заявляют к реализации микropорошки диборида титана размерного диапазона 2,5-8 мкм стоимостью 800-1000 \$/кг, еще 6 предлагают к реализации нанокристаллический диборид титана (10-100 нм) стоимостью 2000-3500 \$/кг, рекомендуемый к применению для наномодифицирования металлов и сплавов. Основные сведения о производителях диборида титана приведены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Основные сведения о производителях диборида титана

Технология, крупность, отпускная цена	Фирма/Статус
Магниетермический способ/ 40-100 мкм/ 500-800 \$/кг	<b>Россия:</b> ООО «Уралхиминвест» Уфа/ Поставщик; ИПК «ЮМЭКС» Уфа/ Производитель; БХП «ЮГРЕАКТИВ» Ростов-на-Дону/ Дистрибьютор компании «АТОТЕСН» (ФРГ); УНИХИМсОЗ Екатеринбург/ Производитель; ООО «Универхим» Челябинск/ Поставщик; Компания «Кондор» . Москва, Санкт-Петербург/ Поставщик
Карботермический способ/ -44 мкм*, 40-100 мкм/ 500-800 \$/кг	<b>Россия:</b> ООО «Дефендер» Москва/ Поставщик; ООО «СибМеталлТорг» Новосибирск/ Поставщик; <b>Украина:</b> ООО НПП «Разработка и внедрение новых материалов» Киев/ Производитель; <b>США:</b> «NOAH Technologies Corporation»* Сан - Антонио/ Производитель; «GoodFellow» Кораополис/ Дистрибьютор
СВС-способ/ 2,5-8 мкм, 40-100 мкм**/ 800-1000 \$/кг	<b>Россия:</b> НПФ «Плазмаценр»** Санкт-Петербург/ Поставщик <b>Китай:</b> «Ningxia Machinery Research Institute» (Co., Ltd. ) Нинся-Хуэйский автономный район/ Производитель; <b>Германия:</b> «H.C.Stark Co» Карлсруэ/Производитель
Газофазный способ/ 20-100 нм/ 2000-3500 \$/кг	<b>США:</b> «US Research Nanomaterials Inc» Хьюстон/ Производитель; «American Elements» (Лос-Анджелес)/ Производитель; «Nanostructured Amorphous Materials, Inc.» Хьюстон/ Производитель <b>Германия:</b> «PlasmaChem GmbH» Берлин/ Производитель <b>Латвия:</b> «NEOMAT Co» Саласпилс/ Производитель
Механоактивация/ 10-100 нм/ 700-900 \$/кг	<b>Россия:</b> НПФ «Нанопорошковые технологии» Новосибирск/ Производитель

Российские производители предлагают к реализации в основном диборид титана магниетермического способа получения в виде порошка традиционного размерного диапазона 40-100 мкм. Нанокристаллический диборид титана в Рос-

сии не производят вообще, а технологические возможности заявленного в НПФ «Нанопорошковые технологии» способа механоактивации ограничивается препаративно-исследовательскими объемами поставки. Это предполагает необходимость нанотехнологического подхода в определении приоритетных направлений развития производства диборида титана.

#### 1.4 Применение борида титана $TiB_2$ в современной технике

Проведенные в разделе 1.1 анализ, актуализация и оценка практически значимых физико-химических свойств диборида титана свидетельствуют о том, что для него характерно уникальное сочетание сверхтвердости, тугоплавкости, жаропрочности, износостойкости, химической инертности и других свойств, что предопределяет достаточно широкий спектр областей применения материалов на его основе. Примеры эффективного сочетания основных свойств и направлений применения диборида титана приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Основные свойства и направления применения диборида титана

Основные свойства	Значение характеристики	Области применения
Сверхтвердость	Микротвердость 33 ГПа	Компонент металлокерамических твердых сплавов для металлообработки резанием и бурения горных пород, средств индивидуальной защиты и броневой керамики
Тугоплавкость	Температура плавления 3498 К	Компонент жаропрочных сплавов и изделий (чехлы термопар, плавильные тигли, трубопроводы для перекачки расплавленных металлов)
Устойчивость к абразивному износу	Относительная абразивная способность 2,36 (по отношению к электрокорунду белому)	Компонент металлокерамических твердых сплавов для металлообработки шлифованием (титановые и другие сплавы)
Сопротивление окислению на воздухе.	Температура начала окисления 1073 К	Ингибитор в производстве высокотемпературных огнеупоров на основе $MgO-C$ для сталеплавильных конвертеров
Смачиваемость расплавленным алюминием	Краевой угол смачивания 38 град.	Компонент защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров.

Продолжение таблицы 1.14

Основные свойства	Значение характеристики	Области применения
Стойкость в расплавах цветных металлов Zn, Al, Sn, Pb	Не взаимодействует	Детали насосов, желоба, литники в производстве цветных металлов.

**Металлокерамические инструментальные и конструкционные материалы.** Среди титан-борсодержащих твердых сплавов наиболее изучены сплавы на основе двойного диборида  $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$  [5,7,71,72]. Применение медно-никелевой связки значительно улучшает его прочностные характеристики (таблица 1.15) и позволяет использовать для производства режущего и бурильного инструмента. Присадка  $\text{TiB}_2$  в количестве 1-5 % к карбидовольфрамовым (WC-Co) и титановольфрамовым (WC-TiC-Co) твердым сплавам заметно повышает их окислостойкость.

Таблица 1.15– Физико-механические свойства материалов на основе  $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ 

Свойство	Чистый $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$	$(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$ + связка, %		
		Ni	Cu	Cu - Ni
Удельный вес, $(10^3) \text{ кг/м}^3$	4,5	4,6	4,4	5,1
Электропроводность, Ом·м	$32,8 \cdot 10^{-8}$	–	–	$24,6 \cdot 10^{-8}$
Твердость, $\text{HR}_A$	92	90	82	93
Твердость по Виккерсу, ГПа	–	19	13	24,5
Прочность при сжатии, МПа	1200	1500	1200	2000
Износостойкость (относительно TiC)	7	5	2	8

Высокая твердость и модуль упругости  $\text{TiB}_2$  позволяют компании ООО «Вириал» производить на его основе броневую керамику, предназначенную для защиты от бронебойных и бронепрожигающих танковых снарядов [73]. Такая броневая керамика обладает следующими физико-механическими свойствами (таблица 1.16) и может конкурировать с высокостойкой керамикой на основе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ .



Таблица 1.16 - Физико-механические свойства броневой керамики

Материал	Характеристика			
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упру- гости, ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Твёрдость HV, ГПа
Керамика на основе диборида титана $TiB_2$	4,85 - 4,89	470 - 500	500 - 600	22 - 24
Керамика на основе карбида бора $B_4C$	2,80 - 2,85	450 - 480	350 - 450	38 - 40

Высокая жаропрочность сплавов систем  $TiB_2$ -Mo,  $TiB_2$ -Cr, образующих тугоплавкие эвтектики в области температур 1773-2473 К, позволяет использовать их для изготовления разнопрофильных деталей, работающих в условиях высокотемпературного воздействия (детали газовых турбин, металлургических печей и др.) [15]. В условиях эксплуатации при температуре 1273-1373 К подтверждено, что скорость разупрочнения сплава  $TiB_2$  – 30% Mo значительно ниже, чем сплава  $TiC$  – 30% Mo.

**Огнеупорные и абразивные материалы.** Сочетание тугоплавкости, стойкости в расплавах цветных металлов и термоокислительной устойчивости позволяет применять  $TiB_2$  в составе огнеупорных материалов различного назначения. Так, порошок  $TiB_2$  эффективно применяется в качестве ингибитора окисления в составе высокотемпературного огнеупора на основе композиции  $MgO - C$ , производимого АО «Комбинат «Магнезит»» для футеровок кислородных конверторов сталеплавильного производства. В таких огнеупорах роль замедлителя окисления выполняет борный ангидрид  $B_2O_3$ , который начинает образовываться при температуре выше 1073 К и препятствует дальнейшему окислению диборида и углеродсодержащих компонентов [74]. Огнеупорные материалы, формируемые для основы композиций  $TiB_2$ - $TiC$ ,  $TiB_2$ -BN, находят применение для изготовления высокотемпературных тиглей, обмазок, футеровочных плит, деталей насосов и труб для перекачки расплавленных металлов, желобов, литников [7].

Высокая твердость диборида титана позволяет применять его в качестве абразива в составе абразивных паст и шлифовального инструмента, обеспечивающих при обработке пластичных металлов и сплавов более высокую чистоту по-

верхности, чем шлифование синтетическим алмазом [75]. Высокие абразивные характеристики борида  $TiB_2$  сочетаются с его устойчивостью к взаимодействию с обрабатываемыми материалами. Так, шлифование деталей из титановых сплавов абразивными инструментами, в том числе и алмазными, приводит к значительному снижению циклической прочности деталей из-за физико-химического взаимодействия, сопровождающегося налипанием титана на абразивные зерна. Шлифование диборидом титана лишено этого недостатка и сокращает время обработки в 3-5 раз.

Порошковая оксидная композиция  $Al_2O_3+ZrO_2+TiB_2$ , получаемая СВС-способом, эффективно применяется для финальной обработки-доводки технического стекла [76]. Эти порошки характеризуются высокой степенью однородности материала по прочности и устойчивостью прочностных характеристик в процессе эксплуатации, что морфологически проявляется в более гладком рельефе поверхности частиц.

**Напыляемые и наплавляемые материалы.** Разработка и создание новых современных двигателей в настоящее время практически невозможно без применения в них различного вида защитных покрытий. В работе [77] рассмотрены вопросы повышения износостойкости покрытий, полученных высокоскоростным воздушно-топливным напылением из самофлюсующихся сплавов на никелевой основе путём введения в состав исходных порошков добавок диборида титана. Композиционные порошки НХТБ получали на основе серийно выпускаемого порошка ПР-НХ16СР3 с добавками 10, 20 и 40 %  $TiB_2$ . При напылении таких порошков формируются покрытия с гетерофазной структурой, в которой в матрице на основе никелевого сплава равномерно распределены зерна диборида титана и боридов хрома. Покрытия отличаются высокой плотностью, низким содержанием оксидных включений и позволяют повысить рабочие температуры отдельных деталей, защитить их от высокотемпературной коррозии, увеличить износостойкость узлов и ресурс двигателя в целом.

В работе [78] изучены вопросы создания сплавов на основе алюминидов титана для авиационного и ракетного материаловедения. Установлено, что формирование структуры покрытий на основе алюминидов титана в виде композита, содержащего в алюминидной матрице включения высокомодульных и малопластичных тугоплавких твердых соединений, обеспечивает их повышенную стойкость к абразивному изнашиванию. При этом дисперсно-упрочняющая фаза вводится в исходную порошковую смесь для напыления в виде добавки. Напыление покрытий осуществляется детонационно-газовым способом. Из механически сплавленного порошка Ti-50 % ат. Al-25 % ат. были напылены покрытия Ti-Al-B в аргоне, Ti-Al-B-O в воздухе, Ti-Al-B-N в азоте. Наиболее стойким к абразивному изнашиванию является детонационное композиционное покрытие Ti-Al-B-O, структура которого представляет интерметаллидную матрицу с включением твердых фаз в виде боридов титана и оксидов.

В работе [79] предложено использование порошков диборида титана для напыления износо- и термостойких покрытий. В процессе плазменного напыления под действием высоких температур с частицами материала происходят различные физико-химические превращения, скорость которых зависит от температуры струи, условий тепломассообмена на границе газ – частица, теплофизических свойств газа и материала, размеров частиц и времени их пребывания в высокотемпературной зоне. Высококачественные покрытия на сталях могут быть получены при напылении покрытия  $TiB_2$  крупностью 40 – 100 мкм с дистанции 100 мм плазменным распылителем любой конструкции (М8-27 и др.) при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона.

В работе [80] предложено использование диборида титана в качестве компонента напыляемого защитного покрытия на металлических катодах для создания неугольных катодных материалов. Для решения этой задачи предложена гидридо-плазменная технология, разработанная ИФПМ СО РАН и основанная на использовании эффекта выделения тепловой энергии при рекомбинации атомов водорода в молекулу в процессе разложения гидридов металла в плазменной струе.

Для напыления покрытий использованы следующие порошковые материалы: молибден карбонильный; титан гидрированный ( $\text{TiH}_{1,3}$ ); парамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , используемый в качестве связующего материала и являющийся поставщиком молибдена в процессе напыления; микропорошок карбида бора М7. Для нанесения покрытий использовали плазменную установку УПУ-8М. Напыление проводили в аргоне с дистанции 80–90 мм, следующим образом. На предварительно зачищенные подложки из Ст3 и чугуна марки СЧ-24-44 наносили плазмой подслои толщиной 200 мкм из порошка  $\text{Ni}_3\text{Al}$  или Мо, на который напыляли термореагирующий композиционный порошок, гранулированный с использованием парамолибдата аммония. Средняя толщина покрытий составляла 0,6–1,2 мм.

В работе [81] диборид титана используется в качестве добавки (8–25 %) к наполнителю порошковой проволоки для электрошлаковой наплавки. Добавление диборида титана (размер частиц не менее 30 мкм) в наполнитель порошковой проволоки обеспечивает гарантированный переход при электрошлаковой наплавке значительной их части в наплавленный металл с формированием в нем структуры искусственного композита, обладающего высокой износостойкостью в условиях абразивного износа без ударных нагрузок.

**Материалы модифицирующих комплексов.** В работе [82] описано получение наноструктурированных лигатурных сплавов Al-Cu путем введения в расплав алюминия брикетированных нанопорошков диборида титана. Механоактивацию исходных порошков титана и бора и механосинтез  $\text{TiB}_2$  осуществляли в вибромельнице в среде аргона, в результате чего получен порошок  $\text{TiB}_2$  со средним размером частиц около 100 нм, который прессовался с порошком алюминия в брикеты. В первом варианте в индукционную печь загружали технический алюминий и брикеты с нанопорошком, расплав перегревали до 1123–1223 К, выдерживали 10 мин и разливали в стальную изложницу. Во втором варианте брикеты вводили в расплав алюминия, находящийся в графитовом тигле под покровным флюсом содержащим 40% NaCl, 10% NaF, 35% KCl, 15%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Масса флюса

составляет около 1 % от массы расплава. Введение титана в сплавы системы Al-Si не только способствует измельчению структуры, но и влияет на прочностные свойства сплава за счет дополнительного легирования алюминиевого твердого раствора.

**Керамические материалы для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий.** В работе [83] описаны научные и технологические основы получения керамических материалов на основе боридов хрома и титана способом СВС-компактирования из шихты, содержащей, %: Cr 40,0 и 30,0; Ti 51,6 и 60,2; B 8,4 и 9,8. Шихта подвергалась дополнительной механоактивации в течение 18-20 мин. В исследуемой системе Ti-Cr-B обнаружены новые, ранее неизвестные фазы  $\text{Cr}_4\text{Ti}_9\text{B}$  и  $\text{Ti}_2\text{CrB}_2$ , а также TiB и  $\text{TiCr}_2$ . Благодаря применению механоактивированной шихты Ti – 30 % Cr – 9,8 % B удалось полностью избавиться от интерметаллида  $\text{TiCr}_2$ , повысить содержание сложного борида  $\text{Ti}_2\text{CrB}_2$ , снизить остаточную пористость формируемых на основе этой системы СВС-катодов-мишеней для магнетронного распыления.

Магнетронное распыление СВС-катодов-мишеней эффективно применяется для создания многофункциональных наноструктурных пленок (МНП). Для МНП характерны следующие особенности: размер кристаллитов от 1 до нескольких десятков нанометров, высокая объемная доля границ раздела с прочной энергией связи, отсутствие дислокаций внутри кристаллитов, возможность получения пленок с контролируемым соотношением объемных долей кристаллической и аморфной фаз, изменение взаимной растворимости элементов в фазах внедрения. Эти факторы приводят к уникальным свойствам наноструктурных пленок и их многофункциональности: высокие твердость, прочность, термическая стабильность, жаростойкость, коррозионная стойкость. Благодаря этим свойствам МНП применяются для защиты поверхности изделия и инструмента от одновременного воздействия повышенных температур, агрессивных сред и различных видов износа: режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для

экструзии стекла и минерального волокна и др. Преимуществом технологии магнетронного распыления по сравнению с другими способами химического и физического осаждения является незначительный нагрев подложки - до 323-523 К, что позволяет осаждать покрытия практически на любые материалы.

**Материалы смачиваемых покрытий катодов алюминиевых электролизеров.** Сплавы алюминия широко используются во многих отраслях машиностроения вследствие их малой плотности и относительно высокой прочности. Непрерывно растет мировое производство первичного алюминия, достигая в настоящее время объема порядка 37,3 млн. т/год [84]. Получают товарный алюминий электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенный глинозем  $Al_2O_3$ , при температуре 1213-1243 К. Процесс реализуется в горизонтальных электролизерах с углеграфитовыми анодами и катодами. При этом в ваннах электролизеров реальным катодом является расплавленный алюминий, под слоем которого находится углеграфитовая футеровка со сроком эксплуатации 5-8 лет. Главный недостаток такой подины – несмачиваемость расплавленным алюминием. Поэтому между подиной и жидким алюминием накапливается тонкий слой электролита, способствующий проникновению натрия в кристаллическую решетку углеродсодержащих материалов подины и ее разрушению. В связи с этим в последние 20 лет в мировой практике расширяется объем исследований и технологических предложений, направленных на выбор материалов для облицовки футеровки катода, формирования на ней смачиваемых покрытий или производства объемных изделий ее компонентов [17, 84-88].

Катодный материал должен удовлетворять ряду требований, а именно, быть стойким к расплавленному алюминию и электролиту, высокоэлектропроводным, достаточно прочным, хорошо смачиваться алюминиевым расплавом, (т.е. иметь к нему высокую адгезию), а линейная скорость его износа не должна превышать 3-5 мм/год. Такой набор свойств может быть реализован только в композиционном материале, имеющем функциональную основу и фазовые добавки, выполняющие

различные назначения. По данным [17, 89-92], в составе функциональной основы могут быть использованы бориды и карбиды тугоплавких металлов.

В настоящее время наиболее эффективным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров признан диборид титана  $TiB_2$ . Это подтверждается результатами масштабных промышленных экспериментов, проведенными в разное время компаниями «Грейт Лейкс», «Рейнольдс Металл» (США), «Комалко» (Австралия), Шеньяньжэнским СВУ (Китай) [17, 60, 62, 93-95]. Исследовались различные варианты катодных покрытий: горячепрессованные плитки из  $TiB_2$ , композиционное покрытие со связкой ( $TiB_2$ +порошок графита + смола/пек; 30-60 %  $TiB_2$  + 40-60 % антрацита + 5-20 % порошка графита + 5-20 % пека;  $TiB_2$  + смола/пек,  $TiB_2$  +  $Al_2O_3$  +  $H_2O$ ). Покрытия наносились на подину плиточной облицовкой, заливкой и уплотнением вибрацией, распылением, окрашиванием. Во всех случаях отмечается снижение катодного падения напряжения (до 15-30 мВ), повышение выхода по току (на 1-2 %), улучшение стабильности энергетических параметров электролизера, снижение повреждений катодных блоков, возможность снижения (примерно на 1 см) междуполюсного расстояния (МПР), технологическая предпочтительность применения  $TiB_2$  + связующее. Действительно, недостаточная термостойкость, затратность изготовления монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошка диборида позволяют применять его только в составе композитов. Предложенные тонкие покрытия на основе  $TiB_2$  быстро изнашиваются и поэтому неэффективны, а толстые покрытия или объемные изделия - экономически невыгодны даже при пониженном до 30-40 % содержании диборида. Еще более низкое содержание не обеспечивает надежного смачивания композита алюминием. Частично эти недостатки устраняют применением неспекаемых гетерофазных порошковых композитов на основе  $TiB_2$  с наполнителями, которые также должны быть стойкими к жидкому алюминию (как правило, различные формы углерода, а также корунд). Углеродное или алюмооксидное вяжущее в процессе термообработки при изготовлении катодных изделий скрепляет фазовые компоненты материала в моно-

литное твердое тело, образуя композит, смачиваемость которого алюминием достигается за счет определенного объемного содержания  $\text{TiB}_2$ .

В работах [62, 96-99] описан один из технологических вариантов получения и применения смачиваемого алюминием покрытия на основе  $\text{TiB}_2$ . Для получения такого покрытия готовится водная суспензия, содержащая 68-70 % твердого вещества (90 % -  $\text{TiB}_2$ , 10 % -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Физическая и химическая связь между коллоидными частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и частицами  $\text{TiB}_2$  в суспензии приводит к образованию вязкоэластичного желеподобного состояния материала. Такой материал не выделяет воду и ведет себя после сушки как твердый. Суспензию наносят распылением или окрашиванием с промежуточной сушкой воздухом после нанесения каждого слоя. Общая продолжительность сушки составляет 24 часа. Покрытие толщиной 1,0-2,0 мм обеспечивает смачивание катода алюминием, имеет высокое сопротивление внедрению натрия, одновременно сочетает достаточную твердость, прочность на изгиб, износостойкость, сцепление с основой, способствует снижению катодного падения напряжения и повышению катодного выхода алюминия по току.

Таким образом, защита катодов покрытием на основе  $\text{TiB}_2$  является мощным резервом энергосбережения в современном алюминиевом производстве, оцениваемом на уровне 10 %. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологической базы его производства. Основными способами получения  $\text{TiB}_2$  для смачиваемых катодных покрытий являются самораспространяющийся высокотемпературный и печной синтезы. Однако эти способы при относительной простоте технологического решения малопродуктивны и позволяют получать  $\text{TiB}_2$  в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 5-10 мкм. Есть основания предполагать, что введение  $\text{TiB}_2$  в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньшим или сопоставимым с размером частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1 – 1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.



### **1.5 Выбор технологического варианта плазмометаллургического получения диборида титана – объекта для дальнейшего исследования и развития**

На основании проведенного и описанного выше анализа технологических решений, лежащих в основе современной металлургии диборида титана, представляется целесообразным выбрать для исследования, развития, технологической реализации известное техническое решение, включающее обработку порошковой металлоксид-борсодержащей шихты в плазменном восстановительном потоке [19]. Такой технологический подход к реализации процессов боридообразования разработан научной школой академика РАН М.Ф. Жукова «Создание и применение наноматериалов в металлургии, химической технологии и машиностроении» (ИТФ СО РАН – СибГИУ) [100]. В соответствии с рекомендациями [19], для получения диборида титана смесь порошков диоксида титана и бора вводят совместно с газообразным углеводородом в предварительно нагретый до 5273 К поток азота, процесс боридообразования проводят в области температур 2073-2773 К, далее поток с боридсодержащими продуктами охлаждают сначала в закалочной камере со скоростью  $10^4$ - $10^5$  град/с до температуры 800-1000 К, затем в кожухотрубном теплообменнике до температуры 393 К, после чего отделяют боридсодержащие продукты от технологических газов в рукавном фильтре с рукавом из стеклоткани. Плазменный поток генерируется тремя электродуговыми плазмотронами ЭДП-104А суммарной мощностью 30 кВт, работающими на общую камеру смешения и установленные под углом  $90^\circ$  к оси реактора. Продукты восстановительной плазмообработки шихты ( $\text{TiO}_2 + \text{B}$ ) содержат, %:  $\text{TiB}_2$  – (63,85-65,54);  $\text{TiN}$  – (20,23-21,31);  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  – (8,14-9,74); C – (0,92-1,42); B – (1,91-2,04); летучие – (2,18-2,42). Удельная поверхность составляет 46000-48000  $\text{м}^2/\text{кг}$  и соответствует наноразмерному уровню частиц 35-37 нм. При этом выход  $\text{TiB}_2$  не превышает 62,0 %, годовая производительность реактора составляет 0,3 т при удельном расходе электроэнергии 180-200 тыс. кВт·ч/т. Для достижения приемлемого ресурса работы плазмотронов требуется подготовка плазмообразующей смеси азота и во-

дорода, включающая удаление влаги и кислорода: обезвоживание водорода на цеолитах типа А при температуре 293-303 К и очистку азота от кислорода и влаги на хромоникелевой насадке при температуре 773-873 К. В работе [19] отсутствует информация о возможности применения полученной нитрид-боридсодержащей композиции.

Анализ приведенных показателей позволяет характеризовать достигнутый уровень исследования плазмометаллургического способа получения диборида титана как поисковый, начальный лабораторный, подтверждающий принципиальную возможность получения диборида титана при обработке шихты в плазменном потоке азота, создаваемом в трехструйном прямоточном реакторе, но в силу различных обстоятельств не получивший дальнейшего технологического развития. В связи с этим становится очевидной технологическая и техническая целесообразность первоочередного решения следующих задач:

1) Комплексное изучение первых результатов получения диборида титана в условиях плазменного потока и оценка возможностей используемого при этом электротермического оборудования для определения основных направлений продолжения исследований.

2) Дальнейшее научное исследование и технологическое развитие процессов боридообразования с расширением сырьевой базы и использованием современного плазмометаллургического оборудования.

3) Применение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практике получения и применения нанокристаллического диборида титана.

### **Выводы и постановка задач исследования**

Проведен анализ современного состояния металлургии и материаловедения диборида титана:

1) Актуализирована и систематизирована научно-техническая информация о физико-химических свойствах диборида титана и оценена их прикладная значимость в современных условиях. Показано, что основные сведения о физико-химических свойствах диборида титана получены и вынесены на обсуждение в

60-70-х годах XX столетия и относятся к его крупнозернистому и компактированному состоянию. Подтверждено, что диборид титана входит в группу многофункциональных материалов и благодаря уникальному сочетанию практически значимых свойств востребован 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. Последнее десятилетие характеризуется возрастающим интересом к дибориду титана микро- и наноразмерного уровней, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественного скачка эксплуатационных свойств материалов на его основе. Однако комплексные исследования физико-химических свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии не проводились. Можно предположить, что применение нанокристаллического диборида титана может быть эффективно в таких сферах, как композиционные конструкционные материалы, функциональные покрытия, модифицирование металлов и сплавов.

2) Установлено, что основу современной металлургии диборида титана составляют карботермический, магниетермический и газофазный способы. Карбо- и магниетермический способы включают восстановление оксидов титана и бора углеродом или магнием, рафинирование продукта и реализуются в различных технологических вариантах. Газофазный способ получения диборида титана, включающий проведение процесса боридообразования в условиях плазменного потока, является в настоящее время единственным известным вариантом перехода от периодических процессов к непрерывному. Это несомненное технологическое преимущество дополняется возможностью производства диборида в нанокристаллическом состоянии. Нанокристаллический диборид титана занимает устойчивую позицию в нанопродукции, предлагаемой такими известными поставщиками наноматериалов, как «American Elements», «Nanostructured&Amorphous Materials Inc.», «Plasma Chem GmbH», «NEOMAT Co.». Информация, представляемая эти-

ми предприятиями, не содержит подробных сведений о технологии получения диборида. Но анализ заявляемых ими характеристик диборида: содержание  $TiB_2$ , наноуровень и методы его определения, отпускная цена указывает на двухстадийный процесс, включающий плазмообработку шихты и рафинирование полученных диборидсодержащих продуктов. Достигнутые этими производителями показатели позволяют рассматривать плазменный вариант как наиболее перспективный для получения нанокристаллического диборида титана.

3) Выполнен анализ отечественного и мирового рынка диборида титана, свидетельствующий о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку диборида титана для конструкционной керамики, функциональных покрытий, решения высокотехнологических исследовательских и прикладных задач. 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. Диборид титана, заявляемый к поставкам фирмами-производителями, существенно отличается по химическому составу, дисперсности, отпускным ценам и объемам поставки. При этом стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками. Это обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии диборида титана.

4) Обобщен лабораторный научно-технологический опыт получения боридов тугоплавких металлов при плазмометаллургической обработке бор-оксидсодержащих шихт в высокотемпературном азотно-углеводородном потоке и эксплуатации электродуговых подогревателей газа, работающих в составе трехструйного прямоточного вертикального реактора, накопленный в условиях научной школы академика РАН М.Ф. Жукова «Создание и применение наноматериалов в металлургии, химической технологии и машиностроении» (ИТФ СО РАН – СибГИУ). Подтверждена возможность использования заявленного лабораторного

варианта получения диборида титана в качестве объекта для дальнейшего исследования и технологической реализации.

Проведенный анализ и вытекающие из него выводы позволяют сформулировать цель работы и основные решаемые в ней задачи.

Цель работы. Разработать с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов боридообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического диборида титана.

Задачи исследования

1) Анализ современных технологических решений в производстве и применении диборида титана, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования;

2) Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов боридообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава шихты и технологических параметров, изучение особенностей боридообразования в плазменном потоке;

3) Аттестация физико-химических свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии;

4) Использование новых теоретических и экспериментальных результатов для технологического освоения процессов получения и применения нанокристаллического диборида титана, а также в процессе обучения студентов вузов по направлению 22.00.00 Технологии материалов (Металлургия).

## **2. Моделирование плазмометаллургических процессов переработки титан-борсодержащего сырья**

Повышение температуры является основным направлением интенсификации реализуемых и разрабатываемых впервые химико-металлургических процессов. При этом максимальный уровень рабочих температур соответствует плазменному и устойчиво достигает при использовании в качестве теплоносителя двухатомных газов 5500 К. К настоящему времени при получении высокотемпературных материалов сформировались два основных варианта технологического применения такого нагрева: длительная термическая обработка компактированной твердой шихты заданного химического и гранулометрического состава направленной плазменной струей и быстротечная плазмообработка реакционной смеси в условиях турбулентного химически активного потока [101-103]. Второй вариант наряду с интенсификацией и возможностью реализации процесса в непрерывном режиме обеспечивает получение целевых продуктов в наносостоянии.

Плазмообработка при получении высокотемпературных соединений включает следующие стадии: генерацию плазменного потока, введение в него компонентов сырья и их смешивание, нагрев и изменение их состояния (для твердого – плавление), формирование реакционной парогазовой смеси требуемого состава, образование и конденсация целевого продукта, формирование его дисперсного состава при коалесценции и коагуляции, принудительное охлаждение и выделение его из потока. Высокие скорость движения и температура газа – теплоносителя, достигающие 60 м/с и 5500 К соответственно, определяют крайне ограниченное время эволюции сырья в целевой продукт, оцениваемое для условий трехструйного прямоточного реактора в 20-30 мс. Быстротечность процесса, протекающего в малом реакционном пространстве объемом порядка 0,002 м<sup>3</sup>, фактически исключает экспериментальное исследование отдельных стадий процесса, выявление их точных геометрических, температурных и скоростных профилей и границ. В таких условиях весьма важным становится накопление и использование технологической информации прогнозного характера, получаемой при моделировании

взаимодействия сырьевого и плазменного потоков. Целесообразность и положительный опыт такого подхода подтвержден во многих работах, в том числе и в опубликованных в последнее время [104,105].

Как правило, это направление исследований включает:

- моделирование высокотемпературных взаимодействий в выбранных для анализа многокомпонентных системах, позволяющее оценить термодинамическую возможность реализации процессов образования тех или иных высокотемпературных соединений;

- моделирование теплообмена сырья с плазменным потоком, обеспечивающее прогнозирование энергетических режимов его эффективной переработки.

Результаты моделирования исследуемых плазмометаллургических процессов приведены в работах [106-110]

## **2.1 Моделирование высокотемпературных взаимодействий в боридообразующих системах Ti-B-Cl-H-N, Ti-B-O-C-H-N, Ti-B-H-N**

### **2.1.1 Цели, задачи, методика моделирования**

Термодинамический анализ является наиболее общей основой металлургических процессов. Он указывает предельные направления превращений в реагирующих системах от исходного их состава до состояния, в котором система оказывается по завершению процесса. Термодинамический анализ осуществляется путем использования в различных вариантах основных законов термодинамики. Поскольку состав и характеристики равновесной системы при фиксированных исходных условиях ее существования однозначно связаны между собой, то задача термодинамического анализа состоит в установлении зависимостей между всеми характеристиками системы и затем в определении значений всех зависимых величин, к которым относятся содержание компонентов и те параметры состояния, что не были заданы первоначально. Расчет равновесия термодинамических систем позволяет выяснить принципиальную возможность получения тех или иных количеств веществ, выделение которых является одной из главных целей металлургического процесса, а также определить содержание сопутствующих продуктов и

примесей. Варьируя условия исходного состояния термодинамической системы, то есть содержание компонентов и значение двух заданных термодинамических характеристик, можно прогнозировать условия оптимизации исследуемого технологического процесса по различным параметрам: выходу целевых продуктов, минимальному содержанию примесей, удельным затратам сырья и энергии, составу и состоянию отходов.

Плазмометаллургические процессы получения высокотемпературных соединений имеют следующую специфику, требующую обязательного методологического учета при проведении их термодинамического моделирования:

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

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

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

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

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



Методика термодинамического анализа многокомпонентных многофазных систем, известная давно, долгое время практически не использовалась из-за громоздкости и трудоемкости расчетов, в связи с чем термодинамика процесса зачастую оценивалась лишь по одной реакции. С появлением ЭВМ методики расчета многокомпонентных многофазных систем начали использоваться достаточно широко, в первую очередь для расчета составов продуктов горения углеводородных и ракетных топлив. В это же время выпускаются справочники по термодинамическим свойствам веществ для широкого диапазона температур. Большая заслуга в развитии этого термодинамического направления принадлежит российским ученым В.П. Глушко, А.С. Предводителеву, В.Е. Алемасову, Г.Б. Синяреву, Б.Г. Трусову, А.Л. Сурису [111-115].

В настоящее время методы термодинамических расчетов равновесия многокомпонентных систем с использованием ЭВМ развиты достаточно хорошо. Предлагаются многочисленные программы расчетов, построенные на основе тщательно разработанных алгоритмов для определенных классов задач. При этом наиболее универсальными для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий являются методы и программы расчета равновесного состояния сложных многокомпонентных систем, описанные в работах [112-115].

В работах [112, 114, 115] приведены методы, универсальный алгоритм и программа для определения на ЭВМ термодинамических параметров и состава химически реагирующих, многокомпонентных гетерогенных систем при высоких температурах, основанные на экстремальных принципах химической термодинамики (принципе максимума энтропии изолированной термодинамической системы), изложены особенности и результаты термодинамического моделирования процессов термического разложения, восстановления, получения в плазме высокотемпературных соединений, а также описаны способы вычисления, алгоритм и программа аппроксимации термодинамических свойств веществ.

В работе [113] изложены принципы математического описания равновесия в многофазных многокомпонентных системах, приведены «константный» метод

расчета равновесных состояний, рассчитанные на ЭВМ справочные данные, характеризующую термодинамику высокотемпературных процессов восстановления хлоридов и оксидов, пиролиза и конверсии углеводородов, получение нитридов, карбидов, оксидов и других соединений. «Константный» метод основан на совместном решении следующих уравнений: закона действующих масс, материального баланса, суммарного числа молей газовой смеси, существования конденсированной фазы, закона Дальтона.

Следует отметить, что для плазменных процессов можно ожидать изменения условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, т.е. с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью. Однако в настоящее время отсутствует единое мнение о размерном пороге ( $\sim 1$  или 2-10 нм [116]) и соответствующие справочные данные. Ранее «константный» метод неоднократно успешно применялся для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих системах Si-O-C-H-N, Si-C-H-N, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N и др. [117,118], в связи с чем выбран в качестве основного для термодинамического исследования боридообразующих систем при получении диборида титана в условиях плазменного потока.

Термодинамическое моделирование проведено для прогнозирования концентрационных и температурных условий образования диборида титана, оценки достижения равновесных показателей и вклада в процессы боридообразования газофазных реакций.

В связи с возможностью использования в качестве титан-, бор- и углеродсодержащего сырья титана, его тетрахлорида и диоксида, бора, метана и плазмообразующих газов – азота и водорода объектами исследования являлись системы C-H-N, B-H-N, Ti-B-Cl-H-N, Ti-B-O-C-H-N, Ti-B-H-N.

Ранее термодинамика высокотемпературных взаимодействий в титан-борсодержащих системах исследовалась автором работы [113] для условий пере-

работки тетрахлорида титана. В системе Ti-Cl-B-H  $TiB_2$  присутствует в интервале температур 600-3600 К. При стехиометрическом соотношении водорода и хлорида в исходных реагентах степень превращения элементов в целевой продукт невысока и составляет 42 %. Увеличение количества водорода по сравнению со стехиометрией приводит к восстановлению низших хлоридов, присутствующих при высоких температурах, и к соответствующему повышению выходу  $TiB_2$ . При 10-кратном избытке водорода степень превращения титана в диборид близка к 100 %. В системе Ti-B-N отмечается возможность образования смеси  $TiB_2$ -TiN [119]. Система C-H-N анализировалась автором работы [120] для равновесных условий и применения в качестве углеводородного сырья технической смеси  $C_3H_8 + C_4H_{10}$  без учета возможности образования газообразных соединений и радикалов  $C_2N_2$ ,  $C_2N$ ,  $C_2H$ ,  $C_3H$ . Система B-H-N анализировалась автором работы [121] для равновесных условий без учета возможности образования в газовой фазе  $B_5H_9$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_3H_6N_3$ . Однако, в действительности в работе [121] констатируется экспериментально подтвержденная устойчивость в плазменном потоке азота азот-углеродных и бор-водородных соединений в интервале температур 2000-3500 К, в связи с чем представляется целесообразным проведение термодинамического анализа и для квазиравновесных условий пиролиза метана и «газификации» бора.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» (ИХТТМ СО РАН – СибГИУ), дополненной в развитии встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-бор-азот-углеродсодержащих соединений тугоплавких металлов. Расчеты проводились при общем давлении в системе 0,1 МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [111, 122-126], в частности для TiB-из [124],  $TiB_2$  – из [123].

Компоненты газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в таблице 2.1, а их соотношения – в таблице 2.2. Соотношения ис-

ходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица 2.1 – Составы газовой и конденсированной фаз

Система	Состав фаз	
	Газовой	Конденсированной
C–H–N	H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , N, N <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CN, CN <sup>-1</sup> , NCN, NCC, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , HCN, HCCN, C <sub>3</sub> HN	C
B – H – N	H, N, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , B, BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	B, BN
Ti – B – H – N	Ti, B, H, N, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , HN, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> , BN,	Ti, B, BN, TiB, TiB <sub>2</sub> , TiN
Ti – B – Cl – H – N	Ti, B, H, N, Cl, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , HCl, NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> , BN, TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub> , TiCl, BCl <sub>3</sub> , BCl <sub>2</sub> , BCl, BCl <sub>2</sub> H	Ti, B, BN, TiB, TiB <sub>2</sub> , TiN, TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>
Ti – B – O – C – H – N	Ti, B, H, N, O, C, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CN, CN <sup>-1</sup> , HCN, NCC, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , HCN, HCCN, C <sub>3</sub> HN, NO, NO <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , BO, BO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , B <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> , BN, BC, BC <sub>2</sub> , TiO, TiO <sub>2</sub> , TiOH, H <sub>2</sub> O, HBO <sub>2</sub> , HBO <sub>3</sub>	Ti, B, C, TiB, TiB <sub>2</sub> , TiO, TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, TiN, TiC, BN

Таблица 2.2 – Заданные соотношения компонентов

Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$ (2.1)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.1)
B:H:N = 1:2:20	По стехиометрии для реакции $\text{B} + \text{H}_2 = \text{BH}_2$ (2.2)
B:H:N = 1:4:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.2)
B:H:N = 1:6:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.2)

Продолжение таблицы 2.2

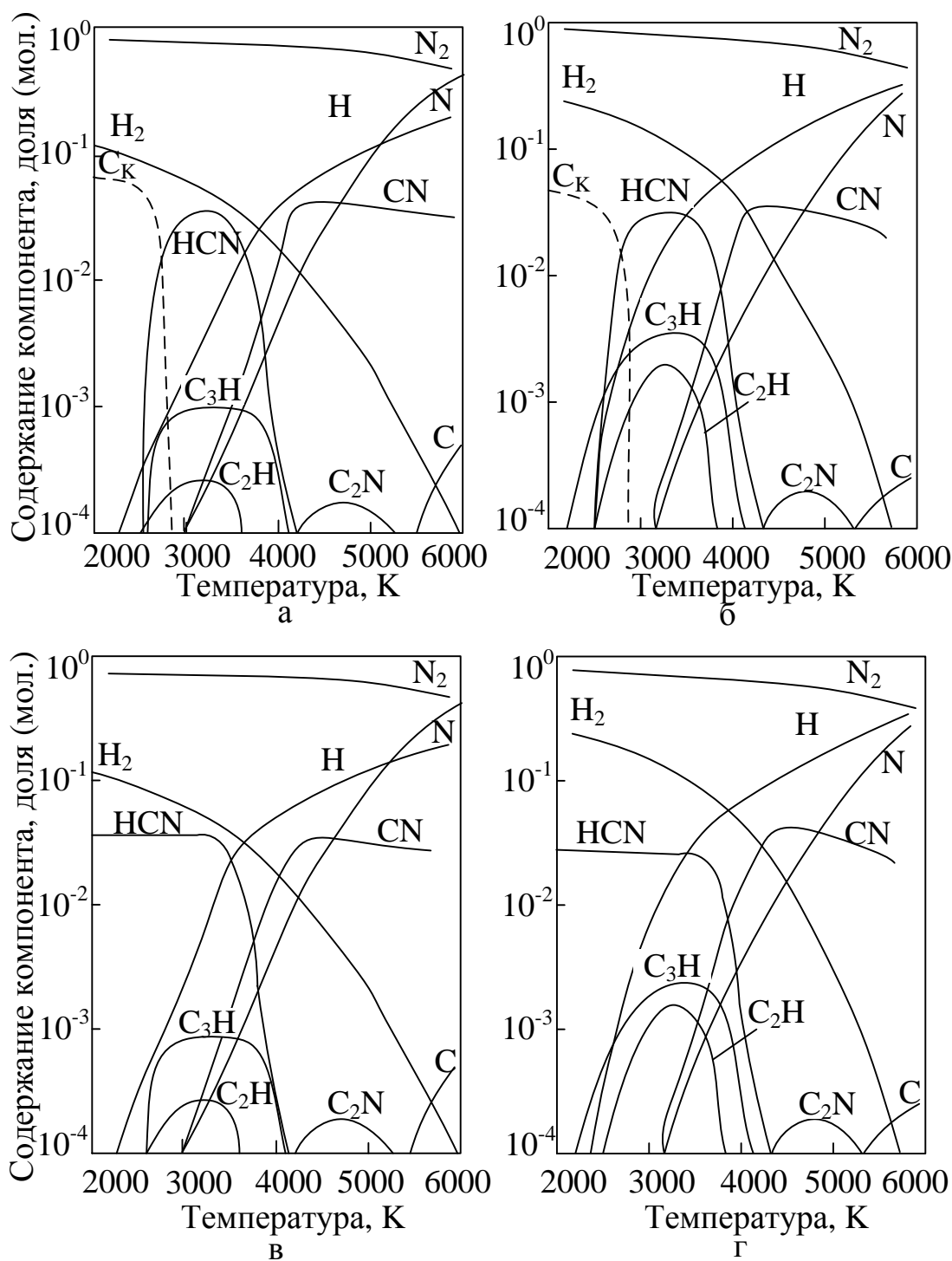
Соотношение компонентов, моль	Примечание
Ti:B:H:N = 1:2:12:20	По стехиометрии для реакции $Ti + 2BH_2 = TiB_2 + 2H_2$ (2.3)
Ti:B:H:N = 1:1,5:12:20	25, 0%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.3)
Ti:B:H:N = 1:1,75:12:20	12,5 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.3)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:4:20	По стехиометрии для реакции $TiCl_4 + 2B + 2H_2 = TiB_2 + 4HCl$ (2.4)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:24:20	6-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.4)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20	9-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.4)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:2:2:2:12:20	По стехиометрии для реакции $TiO_2 + 2B + 2CH_4 = TiB_2 + 2CO + 4H_2$ (2.5)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:0,5:2:2:12:20	75%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.5)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1:2:2:12:20	50 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.5)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1,25:2:2:12:20	37,5%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.5)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1,5:2:2:12:20	25%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.5)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1,75:2:2:12:20	12,5%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (2.5)

### 2.1.2 Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературного пиролиза метана

Термодинамический анализ системы C-H-N выполнен для получения прогностической информации о возможном составе газовой фазы, формирующемся в результате пиролиза метана и его взаимодействия с газом - теплоносителем. Температурная зависимость равновесных и квазиравновесных составов приведена на рисунке 2.1.

Приведенные на рисунке 2.1 а, б результаты расчетов свидетельствуют о присутствии в равновесных составах газовой фазы при температуре 2800 – 4200 К HCN, CN, C<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H, причем около 98 % углерода связано в циановодород. При избытке водорода в системе отмечается незначительное повышение концентрации углеводородных радикалов, что не приводит к перераспределению углерода меж-

ду компонентами газовой фазы. Разложение циановодорода происходит при температуре ниже 2800 К и приводит к образованию свободного углерода в конденсированном состоянии. Квазиравновесные составы (рисунок 2.1 в, г) отличаются стабильностью циановодорода при температуре 2000 – 3800 К.



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

Рисунок 2.1–Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, г) состав системы C–H–N в зависимости от соотношения компонентов и температуры.

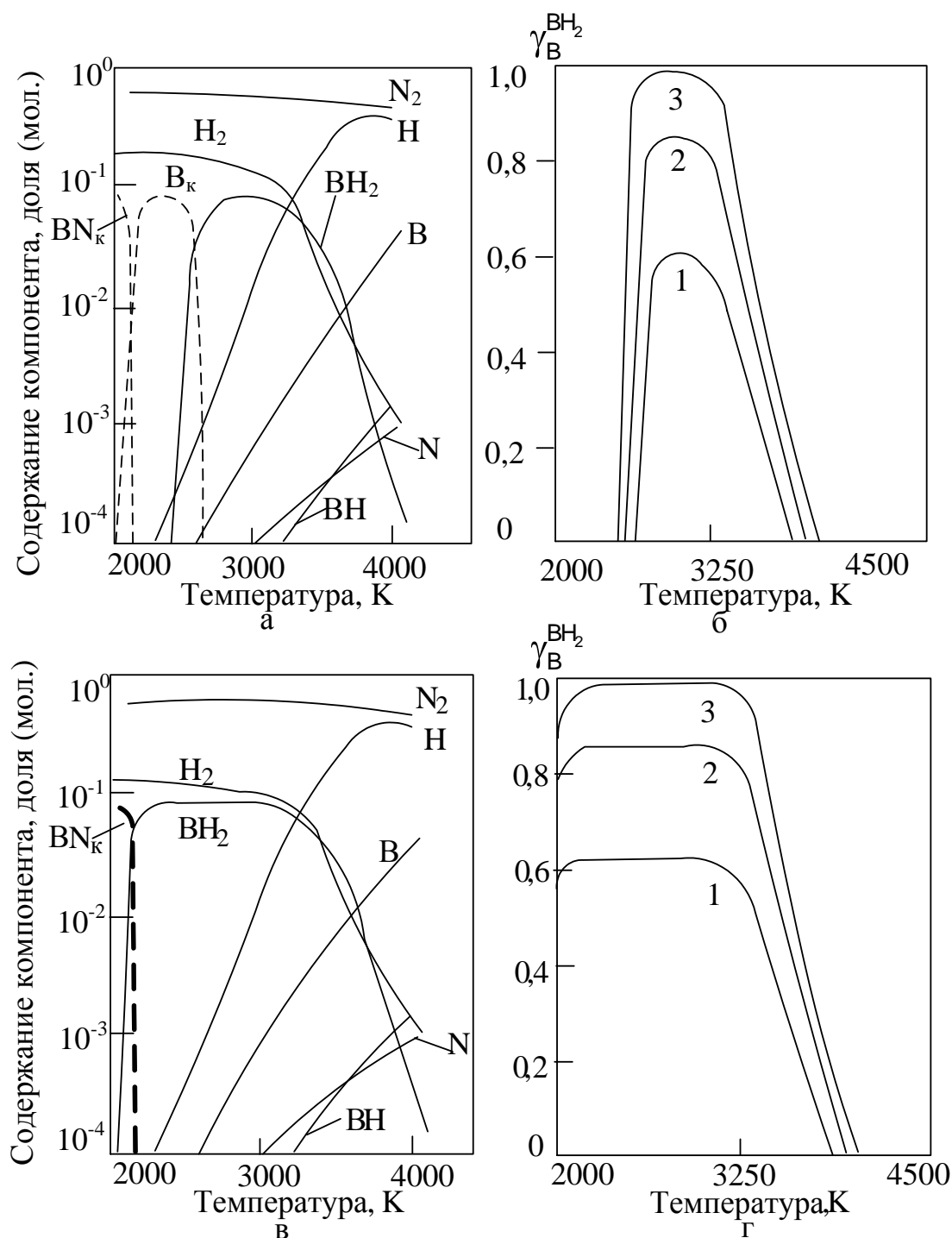
### 2.1.3 Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературной «газификации» бора

Система В – Н – N представляет собой одну из частных систем, рассматриваемых при термодинамическом анализе процессов боридообразования. Поэтому анализ её в условиях, соответствующих параметрам получения борида, представляет определенный научный и технологический интерес и позволяет прогнозировать состав газовой фазы, необходимый для эффективного боридообразования.

Необходимость изучения данной системы подтверждается также немногочисленностью сведений о ней в литературе, ограниченных [127]. По данным [127], в рассматриваемой системе при температуре ниже 3500 К основными составляющими газовой фазы являются  $N_2$ ,  $H_2$ , Н, а выше 3500 – 4000 К к ним добавляются значительные количества паров боридов бора и атомарного азота. Максимальное содержание в системе бороводородов, ВН,  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ , достигается при 3500 К и составляет 0,24 % об. для ВН.

Температурная зависимость равновесных составов системы В – Н – N и степени превращения В в  $BH_3$  представлены на рисунках 2.2 а, б. Можно видеть, что в исследуемой системе имеет место «газификация» бора, усиливающаяся с разбавлением системы водородом. Газификация бора обусловлена высокой термодинамической стабильностью в области температур 2650 – 3500 К бороводорода состава  $BH_3$ . При соотношении В:Н = 1:6 степень превращения бора в  $BH_3$  достигает 1. Конденсация бора из газовой фазы термодинамически возможна при температуре ниже 2650 К. Таким образом, следует признать целесообразным разбавление системы водородом и прогнозировать влияние концентрации его в газовой фазе на полноту протекания процессов боридообразования в условиях плазменного потока.

Квазиравновесные составы системы В – Н – N (рисунок 2.2 в, г) характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода  $BH_3$ , соответствующей 2150 – 3500 К.



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении  $B:H:N = 1:6:20$ ; б) равновесная зависимость степени превращения  $B$  в  $BH_2$  от соотношения  $B:H = 1:2$  (1);  $1:4$  (2);  $1:6$  (3) и температуры; в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении  $B:H:N = 1:6:20$ ; г) квазиравновесная зависимость степени превращения  $B$  в  $BH_2$  от соотношения  $B:H = 1:2$  (1);  $1:4$  (2);  $1:6$  (3) и температуры

Рисунок 2.2 – Результаты термодинамических расчетов системы

$B - H - N$

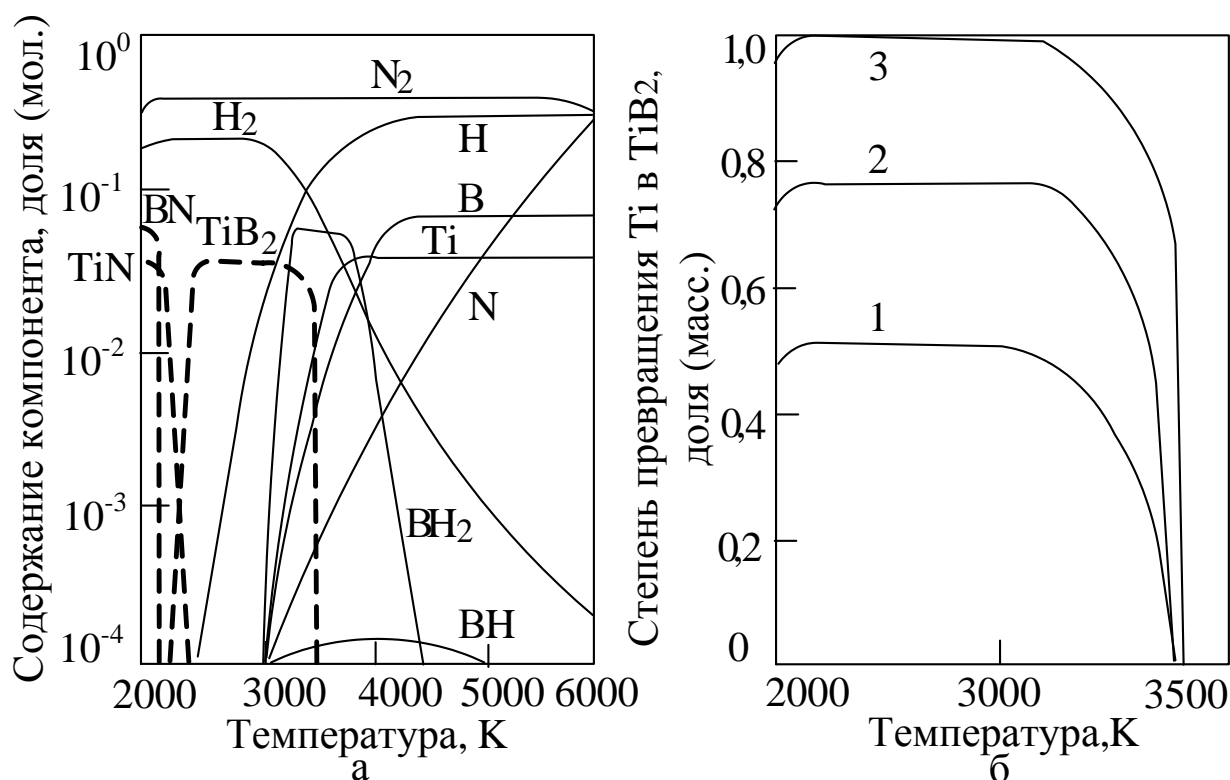


### 2.1.4 Термодинамическое моделирование процессов боридообразования

Результаты термодинамических расчетов системы Ti – B – H – N приведены на рисунке 2.3. Диборид титана  $TiB_2$  устойчив при соотношении Ti:B=1:2 в области температур 2300-3000 К. Термодинамически возможно протекание следующих газофазных реакций боридообразования:



Степень превращения титана в диборид по реакции (2.6) может составлять 0,90, реакции (2.7) - 0,07, реакции (2.8) - 0,03. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования



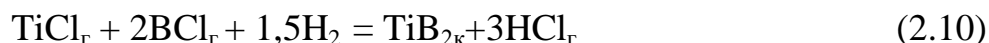
а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз  
в зависимости от температуры при соотношении Ti:B:H:N = 1:2:12:20;

б) зависимость степени превращения Ti в  $TiB_2$  от соотношения  
Ti:B = 1:1,5 (1); 1:1,75 (2); 1:2 (3) и температуры

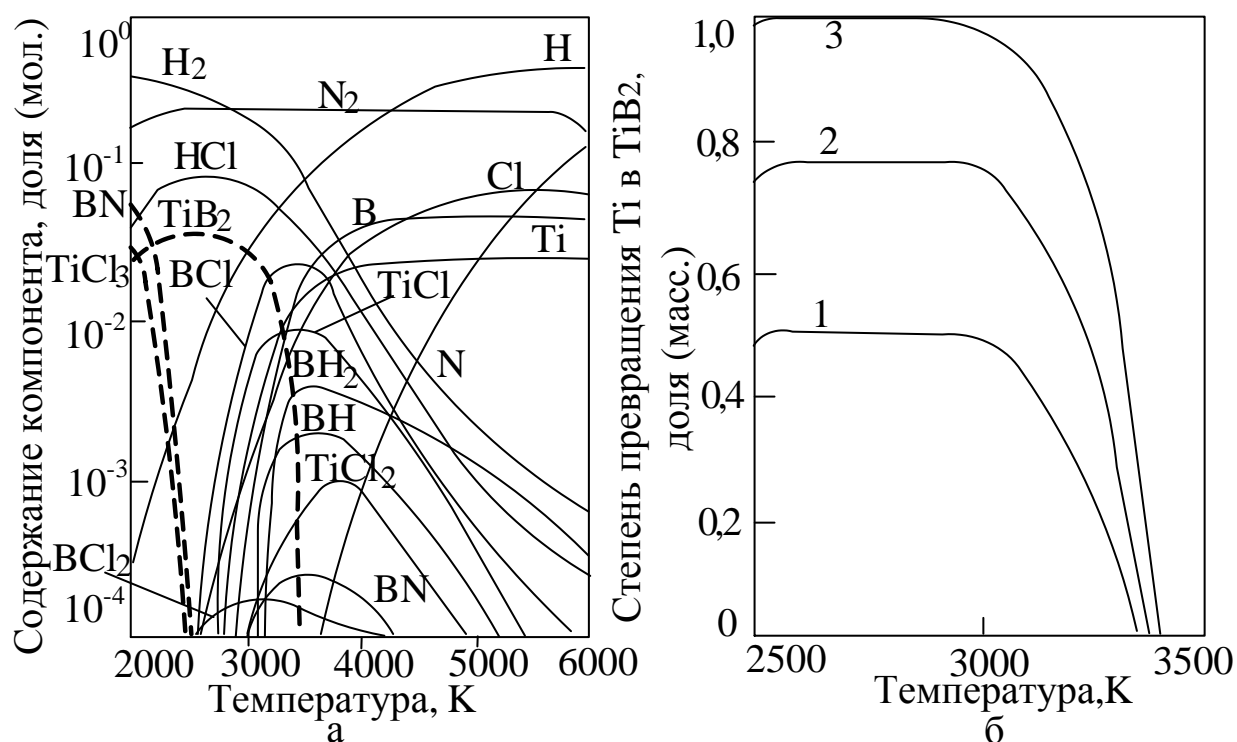
Рисунок 2.3 – Результаты термодинамических расчетов системы

Ti – B – H – N

Результаты термодинамических расчетов системы Ti – B – Cl – H – N приведены на рисунке 2.4. В этой системе образование  $TiB_2$  возможно по реакциям (2.6) – до 20 %, (2.10) – до 75 % и (2.11) – до 5 %.



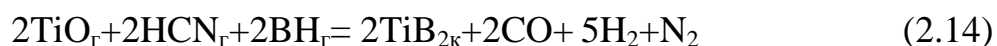
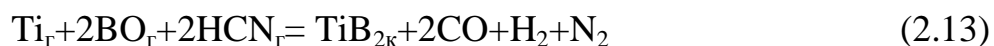
100% выход диборида титана достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Ti:B и 9-кратном избытке водорода (Cl:H=4:36) в интервале температур 2300-3000 К. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможным становится взаимодействие диборида с азотом и хлористым водородом.



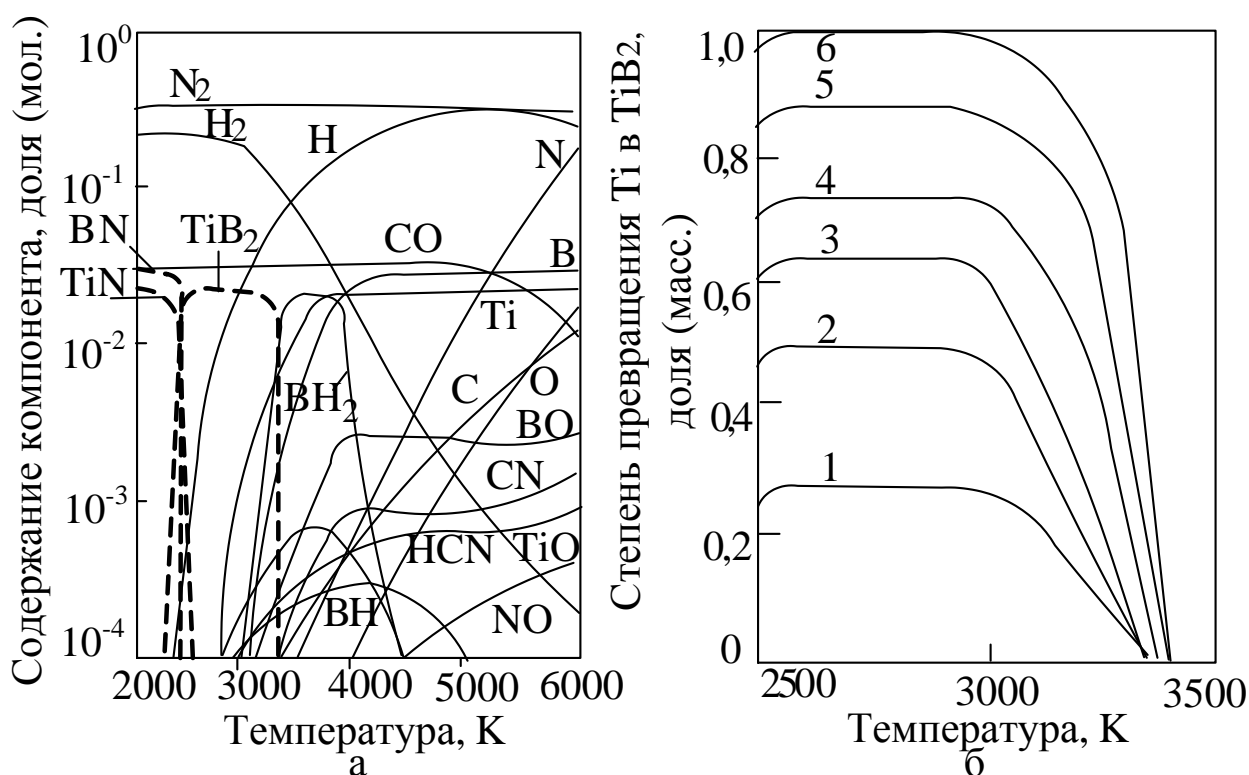
а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз  
в зависимости от температуры при соотношении Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20;  
б) зависимость степени превращения Ti в  $TiB_2$  от соотношения  
Cl:H = 1:1 (1); 1:6 (2); 1:9 (3)

Рисунок 2.4 – Результаты термодинамических расчетов системы  
Ti – B – Cl – H – N

Результаты термодинамических расчетов системы Ti – B – O – C – H – N приведены на рисунке 2.5. В этой системе термодинамически возможно протекание газофазных химических реакций борообразование 2.6, 2.7, 2.8, а также



Наибольшая степень превращения равна 0,90 и может быть достигнута по реакции (2.6). 100 %-ное превращение титана в диборид достигается при стехиометрическом соотношении  $\text{Ti}:\text{B}=1:2$ ,  $\text{O}:\text{C}=2:2$ , 6-кратном избытке водорода  $\text{B}:\text{H}=2:12$  в интервале температур 2300 – 3000 К. При избытке в системе бора и углерода в конденсированной фазе, наряду с диборидом, при температуре ниже 2800 К, могут присутствовать нитрид бора и свободный углерод, равновесная концентрация которых зависит от соотношений  $\text{B}/\text{Ti}$  и  $\text{C}/\text{O}$ . При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования, описываемые реакцией (2.9). Образование нитрида титана возможно наряду с диборидом в области более высоких температур при недостатке бора.



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз  
в зависимости от температуры при соотношении  $\text{Ti}:\text{B}:\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 1:2:2:2:12:20$ ;

б) зависимость степени превращения  $\text{Ti}$  в  $\text{TiB}_2$  от соотношения  
 $\text{Ti}:\text{B} = 1:0,5$  (1);  $1:1$  (2);  $1:1,25$  (3);  $1:1,5$  (4);  $1:1,75$  (5);  $1:2$  (6)

Рисунок 2.5 – Результаты термодинамических расчетов системы

$\text{Ti-B-O-C-H-N}$

## **2.2 Моделирование теплообмена плазменного и сырьевого потоков**

### **2.2.1 Цели, задачи, анализ и описание математической модели**

Моделирование теплообмена плазменного и сырьевого потоков проведено с целью прогнозирования условий эффективной «газификации» различных видов порошкообразного – титан-борсодержащего сырья: термодинамических и теплофизических свойств плазмы и сырья, начальной температуры плазмы, крупности, массовой расходной концентрации и скорости ввода сырья.

Основные этапы развития математического моделирования процессов обработки дисперсного сырья применительно к условиям трехструйного прямоточного реактора подробно описаны в работах [117,128,129]. Их анализ позволяет отдать предпочтение математической модели взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Моссэ – И.С. Бурова. Модель достаточно хорошо адаптирована к условиям трехструйного прямоточного реактора: учитывает вынужденную турбулизацию плазменного потока, влияние дисперсного сырья и теплоизоляции канала на теплообмен плазма-стенка реактора, изменение коэффициентов теплоотдачи от плазмы к стенке канала и от плазмы к дисперсному сырью по длине реактора. Положительный опыт применения этой модели изложен в работах [117,128,129]. В основе модели – решение тепловой задачи нагрева, плавления и испарения частиц порошкообразного сырья при движении его в турбулентном высокоэнтальпийном газовом потоке, истекающем в охлаждаемый канал.

При построении модели приняты следующие допущения: среда является двухскоростной и двухтемпературной, т.е. в каждой точке имеются две скорости (скорость газа и скорость частицы) и две температуры (температура газа и температура частицы); давление создается только газом; гравитационные и электрические силы отсутствуют; частицы являются сферами одного и того же радиуса, не взаимодействуют между собой и стенками реактора, равномерно распределены по его поперечному сечению, занимают пренебрежительно малый объем и имеют температуру, равную их среднемассовой; температура и скорость плазменного потока в поперечном сечении реактора одинаковы и равны среднемассовым;

нагрев и испарение равномерны по объему частицы; начальное сечение реактора  $x = 0$  соответствует точке соударения плазменных струй и сырьевого потока. Поэтому рассматриваемая тепловая задача не имеет точного решения, а результаты моделирования носят прогнозный характер.

Начальные условия решения соответствуют:  $x = 0$ ;  $\tau = 0$ . Граничные условия соответствуют следующим: диаметр реактора постоянен  $D = \text{const}$ ; температура плазмы больше температуры частицы  $T_g > T_p$ , температуры плавления и испарения перерабатываемых материалов  $T_{pm}$  и  $T_{pr}$ .

Структурно модель состоит из 3-х блоков: блока (1) задания начальных условий; блока (2) изменения гидродинамических условий, описывающего движение частиц дисперсного сырья и плазменного потока; блока (3) изменения тепловых условий, описывающего теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора и дисперсным сырьем. Модель базируется на использовании следующих уравнений:

1) Блок задания начальных условий. Ввод постоянных параметров и коэффициентов:  $\rho_p$ ,  $C_p$ ,  $\lambda_p$ ,  $T_{p0}$ ,  $T_{pm}$ ,  $T_{pr}$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\Delta H_m$ ,  $N_1$ ,  $G_p$ ,  $G_g$ ,  $G_t$ ,  $D$ ,  $D_0$ ,  $d_p$ ,  $x/D$ ,  $f_p$ ;

2) Блок изменения гидродинамических условий, описывающий движение частицы и плазменного потока уравнениями:

$$\frac{d(\rho_g v_g)}{d\tau} = 0, \quad (2.15) \quad m \frac{dv_p}{d\tau} = C_d \rho_g \frac{(v_g - v_p)^2}{2} F_d + mg, \quad (2.16) \quad x = \int_0^\tau v_p d\tau, \quad (2.17)$$

$$D_c = D_0 + 1,4x, \quad (2.18)$$

3) Блок изменения тепловых условий, описывающий теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора и дисперсным сырьем уравнениями:

$$\rho_g = f(T_g), \mu_g = f(T_g), C_g = f(T_g), \lambda_g = f(T_g), \rho_p = f(T_p), \mu_p = f(T_p), C_p = f(T_p), \lambda_p = f(T_p), \quad (2.19)$$

$$N_1 = Q_w + Q_N + Q_m + Q_R + Q_g, \quad (2.20) \quad G_g(H_{1g} - H_{2g}) = q_{wp} \pi D \Delta x + \alpha_p (T_g - T_p) S_p d\tau, \quad (2.21)$$

$$S_p = \frac{G_p f_p}{\rho_p d_p}, \quad (2.22) \quad q_{wp} = St(N_1 - H_w \cdot G_g) \frac{4\Delta x}{D} \cdot \varepsilon_{wp}, \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_{wp} = 0,945(\beta \cdot 10^4)^{-0,125} \quad (2.24) \quad St = 0,70 Re_{f,x}^{-0,422} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05}, \quad (2.25)$$

$$Re_D = \frac{4G_g}{\pi \cdot D \cdot \mu_{f,x}}, \quad (2.26) \quad Re_x = \frac{4G_g \cdot x}{\pi \cdot D^2 \cdot \mu_{f,x}}, \quad (2.27)$$

$$St = \frac{q_w}{\rho_{f,x} \cdot v_{f,x} \cdot (H_{f,x} - H_{w,x})}, \quad (2.28) \quad Pr_{f,x} = \frac{C_{p,f,x} \cdot \mu_{f,x}}{\lambda_{f,x}}, \quad (2.29)$$

$$\alpha_p = \frac{Nu_p \lambda_g}{d_p \sqrt{f_p}}, \quad (2.30) \quad Nu_p = 2 \frac{\lambda_s}{\lambda_g} + 0,78 Re_p^{0,5} Pr^{0,33} \left( \frac{\rho_g \mu_g}{\rho_s \mu_s} \right)^{0,2}, \quad (2.31)$$

$$Re_p = \frac{v_g - v_p}{\mu_g} d_p, \quad (2.32) \quad K_p = \frac{Q_R}{\Delta H_r \cdot G_p}, \quad (2.33)$$

$$C_{p1} \cdot G_p (T_{pm} - T_{p0}) + \Delta H_m \cdot G_p + C_{p2} \cdot G_p (T_{pr} - T_{pm}) + K_p \cdot \Delta H_r \cdot G_p = \alpha_p (T_g - T_p) S_p \Delta \tau, \quad (2.34)$$

В уравнениях (2.15 – 2.33) приняты следующие обозначения:  $m$  – масса частицы, кг;  $\tau$  – время, с;  $\rho_g$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $v_g, v_p$  – скорость газа и частицы, соответственно, м/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $C_d$  – коэффициент сопротивления сферической частицы;  $F_d = \pi d_p^2 / 4$  – площадь поперечного сечения частицы, м<sup>2</sup>;  $d_p$  – диаметр частицы, м;  $D_0$  – диаметр фурмы, м;  $x$  – осевая координата, м;  $T_g, T_p$  – среднемассовая температура потока и частиц, соответственно, К;  $C_g, C_p$  – удельная теплоемкость потока и частиц, соответственно, Дж/(кг·К);  $\lambda_g, \lambda_p$  – коэффициент теплопроводности потока и частиц, соответственно, Вт/(м·К);  $\mu_g, \mu_p$  – коэффициент динамической вязкости потока и частиц, соответственно, Па·с;  $N_1$  – мощность, подводимая в реактор, кВт;  $Q_w, Q_N, Q_m, Q_R, Q_g$  – количество тепла: отдаваемое потоком плазмы стенкам реактора; затрачиваемое на нагрев, плавление и испарение сырья; отводящееся с плазмообразующим газом, кВт;  $G_g$  – массовый расход плазмообразующего газа, кг/с;  $H_{1g}, H_{2g}$  – удельная энтальпия газа в начале и в конце расчетного участка, кДж/кг;  $D$  – диаметр реактора, м;  $q_{wp}$  – тепловой поток от плазмы к стенке реактора на расчетном участке, Вт/м<sup>2</sup>;  $\alpha_p$  – коэффициент теплоотдачи от плазменного потока к частицам дисперсного сырья на расчетном участке, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S_p$  – площадь поверхности частиц, м<sup>2</sup>/с;  $f_p$  – коэффициент формы;  $St$  – число Стэнтона;  $H_w$  – удельная энтальпия газа при температуре стенки, кДж/кг;  $\varepsilon_{wp}$  – поправка на влияние концентрации дисперсного материала;  $f$  и  $x$  – индексы, соответствующие среднемассовой температуре потока и осевой координате;  $\mu_{f,x}$  – коэффициент динамической вязкости;  $q_w$  – удельный тепловой поток, Вт/м<sup>2</sup>;  $\rho_{f,x}$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $v_{f,x}$  – скорость, м/с;  $H_{f,x}$  – теплосодержание,

кДж/кг;  $C_{pf,x}$  – удельная теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К);  $s$  – условия на поверхности частицы;  $T_{p0}$  – начальная температура дисперсного материала, К;  $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_r$  – соответственно, теплота плавления и испарения дисперсного материала, кДж/кг.

Моделирование обеспечивает при заданных характеристиках сырья  $\rho_p$ ,  $C_p$ ,  $\lambda_p$ ,  $T_{p0}$ ,  $T_{pm}$ ,  $T_{pr}$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\Delta H_m$ , параметрах работы реактора и процесса  $N_1$ ,  $G_p$ ,  $G_g$ ,  $G_t$  ( $G_t$  – массовый расход транспортирующего газа), геометрических параметрах реактора и частиц  $D$ ,  $D_0$ ,  $d_p$ ,  $x/D$ ,  $f_p$  расчет следующих величин  $x$ ,  $\tau$ ,  $T_g$ ,  $T_p$ ,  $T_w$ ,  $v_g$ ,  $v_p$ ,  $K_p$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  (соответственно доля энергии, переданная газом стенке, частице и оставшаяся в газе).

## 2.2.2 Результаты расчета параметров эффективной переработки титаноборсодержащего сырья в плазменном потоке азота

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования «BIS–80/MSW» в соответствии со следующей блок-схемой (рисунок 2.6).

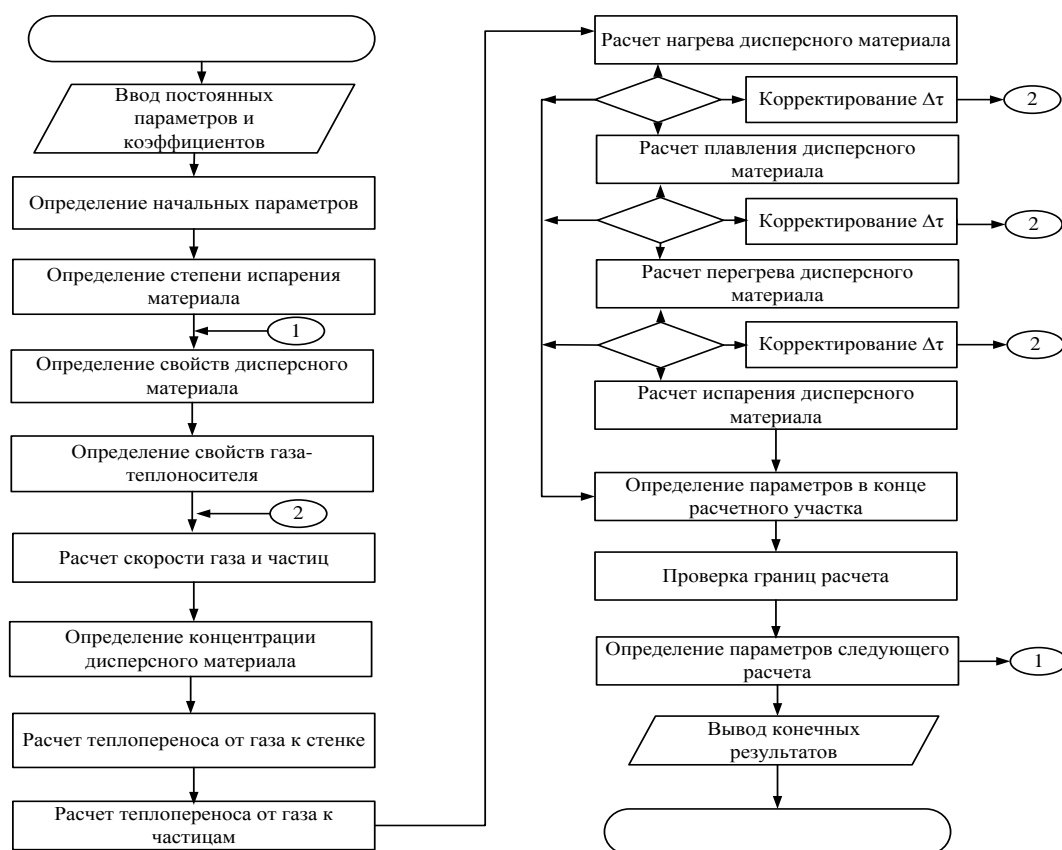


Рисунок 2.6– Блок-схема программы расчёта

Необходимые для расчётов данные взяты из [130-132] и представлены в таблице 2.3. Результаты моделирования приведены на рисунках 2.7, 2.8.

Таблица 2.3 – Теплофизические свойства бора, титана и диоксида титана

Вещество		B	Ti	TiO <sub>2</sub>
Температура плавления, К		2347	1953	2116
Температура кипения, К		3931	3533	3245
Теплота плавления, кДж/моль		50,2	18,8	66,99
Теплота испарения, кДж/моль		512	422,6	598,71
Теплоемкость-С <sub>p</sub> , Дж/(моль·К)		11,09	25,1*	56,48**
Теплопроводность – λ, Вт/(м·К)	T=300-373 К	27,0	21,9	6,531
	T=473-500 К	14,6	19,7	4,995
	T=633-673 К	10,7	19,7	3,915
	T=873 К	9,64	19,8	3,617
	T=1073-1135 К	-	19,6	3,391

\* - интервал температур 298÷2000 К

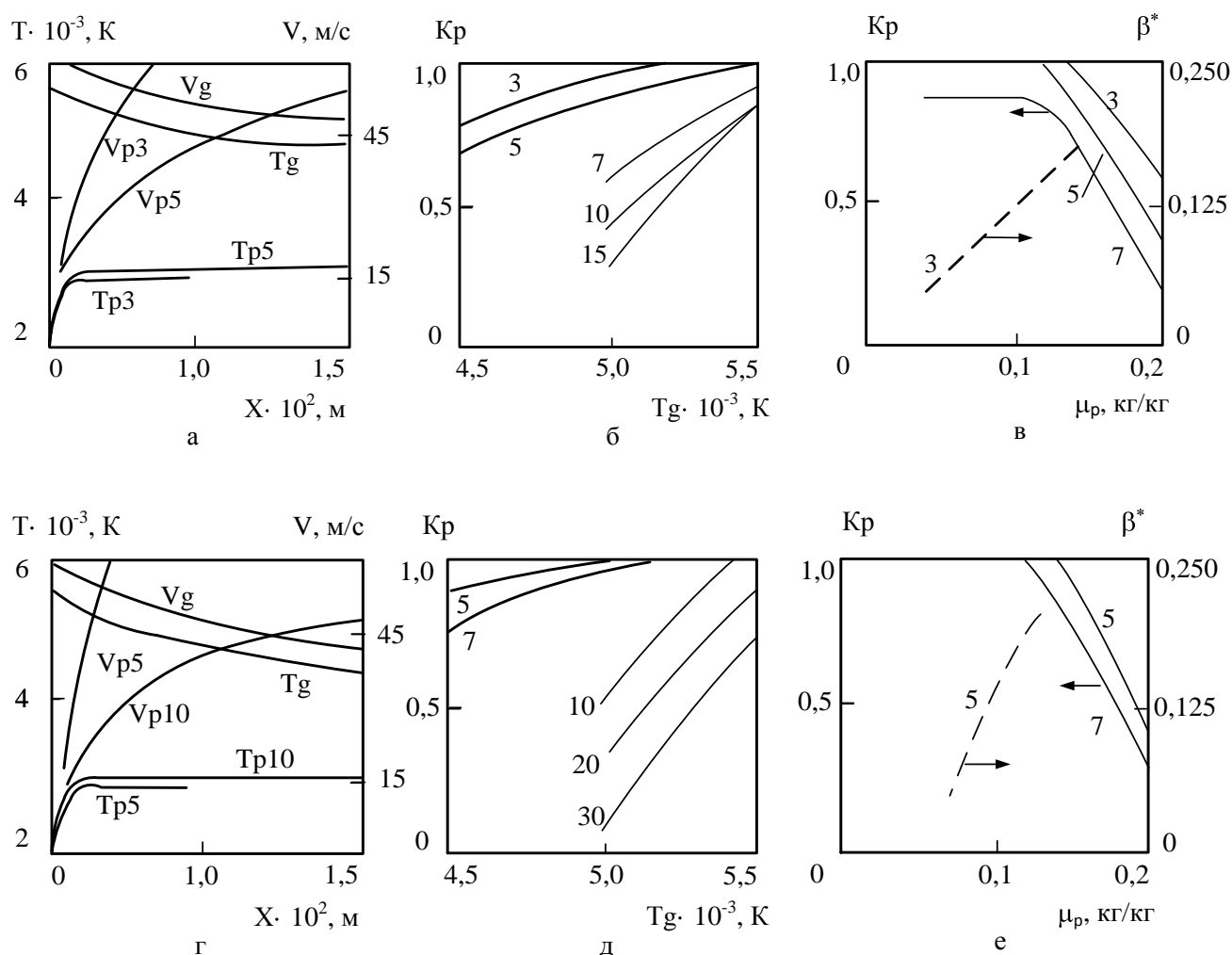
\*\* - интервал температур 298÷1800 К

Анализ результатов расчёта движения и нагрева частиц оксида титана (IV) показывает, что рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью до 5 мкм (рисунок 2.7 б), причём взаимодействие частиц с потоком происходит в условиях сопоставимых скоростей, составляющих для частиц размером 3 мкм 32-60 м/с, а 5 мкм – 28-55 м/с за время соответственно  $15 \cdot 10^{-5}$  -  $18 \cdot 10^{-5}$  и  $54 \cdot 10^{-5}$ - $85 \cdot 10^{-5}$  с (рисунок 2.7 а). Максимальная расходная концентрация составляет 0,14 кг/кг для частиц крупностью 3 мкм, а тепловой КПД потока – 0,20 (рисунок 2.7 в). В этих же условиях возможна переработка частиц титана крупностью 5-7 мкм с приемлемой (0,12–0,14 кг/кг) для технологического процесса расходной концентрацией и значением КПД потока, составляющего для частиц крупностью 5 мкм 0,20 (рисунок 2.7 г, д, е). Анализ энергетических режимов переработки бора свидетельствует о возможности испарения порошка бора крупностью менее 2 мкм при массовой расходной концентрации 0,14 кг/кг (рисунок 2.8).

Проведённое модельно-математическое исследование взаимодействия дисперсного сырья с плазменным потоком азота позволяет сформулировать требования к порошкообразным исходным материалам для получения диборида титана в трехструйном реакторе по крупности: технологически целесообразно использо-



вать в составе шихт порошки оксида титана (IV) крупностью менее 5 мкм, титана – менее 7 мкм, бора – менее 2 мкм.



а, г - изменение среднемассовой температуры и скорости плазменного потока и частиц по длине реактора; б, д - влияние начальной температуры плазменного потока на степень испарения частиц; в, е - влияние массовой расходной концентрации на степень испарения частиц и долю энергии, переданной частицам.

Рисунок 2.7 – Результаты моделирования теплообмена плазменного и сырьевого потоков (для диоксида титана – а, б, в, для титана – г, д, е при  $N=75$  кВт,  $G_g=9 \cdot 10^{-3}$  кг/с,  $d_p=3, 5, 7, 10, 15, 20, 30$ )

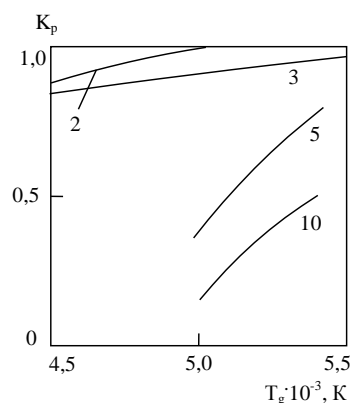


Рисунок 2.8 – Энергетические режимы переработки бора в трехструйном прямом реакторе ( $\mu = 0,14$  кг/кг, 2,3,5,10 – размер частиц, мкм,  $N = 75$  кВт,  $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$  кг/с).

Этим требованиям соответствуют титан металлический марки ПТН-8, оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) марки Р-1 и бор аморфный марки Б-99, поставляемые в виде порошков крупностью менее 10, 1, 1 мкм.

### 2.3 Прогнозирование основных показателей технологических вариантов получения диборида титана на основе результатов моделирования

Результаты проведенного моделирования взаимодействия сырья и газотеплоносителя для условий плазмометаллургического ректора позволяют прогнозировать параметры и показатели реализации различных технологических вариантов получения диборида титана. Технологические варианты, параметры и показатели получения диборида титана представлены в таблице 2.4. При расчете учитывались возможность потери сырья в реакторе в количестве 4 % и продуктов плазмообработки в системе улавливания в количестве 5%. Массовая расходная концентрация  $\text{TiCl}_4$  принята 0,20 кг/кг в соответствии с приведенными в работе [121] рекомендациями.

Таблица 2.4 - Прогнозируемые параметры и показатели получения диборида титана

Технологические параметры и показатели	Технологические варианты		
	Вариант 1 $\text{Ti} + \text{B} + \text{H}_2$	Вариант 2 $\text{TiO}_2 + \text{CH}_4 + \text{B} + \text{H}_2$	Вариант 3 $\text{TiCl}_4 + \text{B} + \text{H}_2$
Расход плазмообразующего газа (азота), кг/с	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Начальная температура плазменного потока, К	5400	5400	5400
Температура закалки, К	2800	2800	2800

Продолжение таблицы 2.4

Технологические параметры и показатели	Технологические варианты		
	Вариант 1 $\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2$	Вариант 2 $\text{TiO}_2+\text{CH}_4+\text{B}+\text{H}_2$	Вариант 3 $\text{TiCl}_4+\text{B}+\text{H}_2$
Массовая расходная концентрация, кг сырья /кг азота	0,14	0,14	0,20
Степень превращения сырья в диборид	0,96	0,96	0,96
Выход диборида, %	92,0	92,0	92,0
Производительность, кг диборида титана /ч	4,16	2,90	2,00
Интенсивность процесса, $\text{кг/ч}\cdot\text{м}^3$	2450	1710	1180
Расход титансодержащего сырья, кг/кг	0,72	1,20	2,80
Расход водорода, кг/кг	0,26	0,10	0,39
Расход метана, кг/кг	-	0,82	-
Расход газа-теплоносителя (азота), кг/кг	7,8	11,2	16,2
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	36,1	51,7	75,0

Анализ приведенных в таблице 2.4 данных свидетельствует о том, что наиболее перспективными являются технологические варианты 1 и 2, технико-экономические показатели которых существенно превышают показатели варианта 3. В связи с этим в дальнейшем проведено экспериментальное исследование получения диборида титана из порошкообразных шихт ( $\text{TiO}_2 + \text{B}$ ) и ( $\text{Ti} + \text{B}$ ) в реакционных газовых средах различных составов.

### Выводы

1. Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для пиролиза углеводородов, газификации бора, различных технологических вариантов получения диборида титана  $\text{TiB}_2$ . Установлено:

– в системе C–H–N в равновесных условиях 100 %-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800-3800 К за счет образования циановодорода и углеводородных радикалов. До 98 % углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN. Квазиравновесные условия, исключая образование конденсированного углерода, позволяют расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодорода до 2000 К;

– в системе B–H–N в равновесных условиях 100 %-ная газификация бора достигается в интервале температур 2650 – 3500 К за счет образования бороводо-

рода состава  $\text{BN}_2$ . В условиях квазиравновесия, исключающих конденсацию бора, температурная область стабильности  $\text{BN}_2$  расширяется до 2150 К;

- в системах Ti-B-N-N и Ti-B-O-C-N-N 100 %-ный выход диборида титана возможен при стехиометрических соотношениях Ti:B и O:C, 6-кратном избытке водорода (B:H = 2:12) в интервале температур 2300 – 3000 К.

- в системе Ti-B-Cl-H-N 100%-ный выход диборида титана возможен в интервале температур 2300 – 3000 К при стехиометрическом соотношении Ti-B и 9-кратном избытке водорода (Cl:H=1:9).

2. Выполнено модельно-математическое исследование теплообмена сырьевого и плазменного потоков. Установлено:

- степень испарения дисперсного сырья определяется такими факторами, как энергетические характеристики плазменного потока, крупность частиц и их теплофизические свойства, массовая расходная концентрация; время полного испарения частиц исследуемых порошков в размерных пределах 3 – 5 мкм не превышает  $10^{-3}$  с, а соответствующая длина пути –  $2 \cdot 10^{-2}$  м;

- при подводимой к реактору мощности 75 кВт 100 %-ная степень испарения достигается для частиц титана и его диоксида крупностью до 5 мкм, бора до 2 мкм при массовой расходной концентрации порошков 0,14 кг/кг.

- на основании полученных результатов выбраны сырьевые материалы для получения диборида титана: порошки титана марки ПТН-8, диоксида титана пигментного Р-1 (ГОСТ 9808-84, изм.), бора аморфного Б-99.

3. Проведено по результатам моделирования прогнозное сравнение показателей получения диборида титана с использованием в качестве сырья титана, его тетрахлорида и диоксида. Наиболее перспективными для дальнейшего экспериментального исследования являются технологические варианты  $(\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2)$  и  $(\text{TiO}_2+\text{B}+\text{CH}_4)$ . Для данных вариантов ожидаемые показатели составляют: производительность в расчете на один реактор 4,16 и 2,9 кг/ч, интенсивность 2450 и 1710 кг/ч·м<sup>3</sup>, удельный расход электроэнергии 36,1 и 51,7 кВт·ч/кг соответственно.

### **3 Экспериментальные исследования процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья**

Основные результаты исследований описаны в работах [133-138].

#### **3.1 Устройство и технические характеристики плазмометаллургического реактора**

Для экспериментального исследования процессов боридообразования использовался трехструйный плазмометаллургический реактор, созданный совместными усилиями СибГИУ и НПФ «Полимет» (рисунок 3.1), 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 3.1, а методы их экспериментального определения и расчета описаны в работе [139].



Рисунок 3.1 – Плазмометаллургический реактор

Таблица 3.1 – 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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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	

Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя газа (плазмотрона) ЭДП-104АМ постоянного тока мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом  $30^\circ$  к оси реактора. Конструкция плазмотронов, устройство и работа систем дозирования сырья, его подачи в камеру смешения и улавливания продуктов плазмообработки описаны в работах [140 - 142]. 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.

### 3.2 Характеристика сырьевых материалов и методика экспериментальных исследований

Выбор порошкообразного сырья и газов – восстановителя и теплоносителя осуществлен по результатам моделирования взаимодействия сырьевого и плазменного потоков. Их характеристики приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Основные характеристики порошкообразного сырья и технологических газов.

Порошкообразное сырье и технологические газы	Содержание основного вещества, % не менее	Дисперсность, мкм
Тонкодисперсный порошок титана ПТН-8	99,9	0-10
Диоксид титана пигментный Р-1 ГОСТ 9808-84, изм.	99,0	-1
Бор аморфный Б-99	99,0	-1
Метан (природный газ)	93,6 (этан-3,0; пропан-2,18; бутан-1,18)	-
Технический водород ГОСТ 3022 – 80, изм	99,8	-
Технический азот ГОСТ 9293-84, изм.	99,5 (содержание кислорода не более 0,5)	-

В технических условиях на порошкообразное сырье в большей степени представлена информация о химическом составе и крайне мало о крупности. В технических условиях (ТУ 1791-001-11805089-2014) на порошок титана марки ПТН-8 приведены сведения только о размерном диапазоне частиц (0-10 мкм). Техническая документация на диоксид титана марки Р-1, бор аморфный марки Б-99 не содержит данных о гранулометрическом составе порошков. Это обуславливает необходимость исследования гранулометрического состава порошкообразного титан-борсодержащего сырья методом электронной микроскопии.

При исследовании образцов порошкообразного сырья на микрофотографиях наблюдается достаточно отчетливая картина, представленная совокупностью частиц шаровидной формы с возможностью измерения линейных размеров (рисунок 3.2). Порошок титана (рисунок 3.2 а) содержит в основном частицы шаровидной или близкой к ней формы размерного диапазона от 0,4 до 4,5 мкм. Для порошка диоксида титана наиболее характерны частицы шаровидной формы размерного диапазона от 0,1 до 1 мкм (рисунок 3.2 б). Порошок бора отличается от остального сырья значительно более высоким уровнем дисперсности и некоторой склонностью к агрегированию (рисунок 3.2 в). Так, частицы порошка бора преоблада-

ющей шаровидной формы широкого размерного диапазона – от 50 до 250 нм могут образовывать агрегаты размером от 250 до 400 нм, содержащие до 10 частиц.

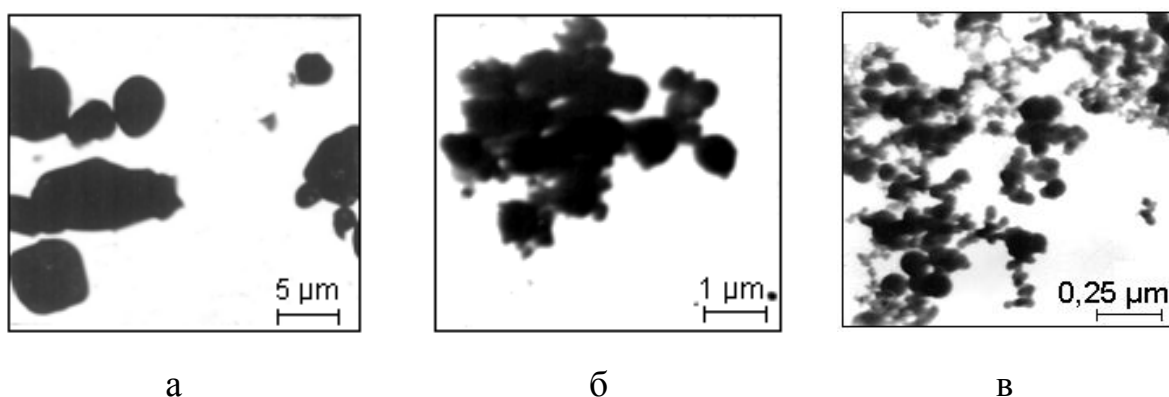


Рисунок 3.2– Микрофотографии порошкообразного сырья для получения диборида титана: порошка титана (а), его диоксида (б), бора (в)

Дисперсный состав порошкообразного сырья представлен на рисунке 3.3. Порошок титана при обследовании массива из 985 частиц характеризуется размерным диапазоном 0,5 – 4 мкм, средним размером частиц 2,0 мкм (рисунок 3.2 а) и следующим распределением их по фракции: +0,5 – 2 мкм – 48,2 %, +2 – 4 мкм – 51,8 %. Для порошка диоксида титана характерен средний размер частиц 0,5 мкм (рисунок 3.2 б). При этом 770 исследованных его частиц соответствуют размерному диапазону 0,2 – 1,0 мкм и следующему распределению по фракциям: +0,2 – 0,5 мкм – 48,7 %, + 0,5 – 1,0 мкм – 51,3 %. Порошок бора является самым высокодисперсным из используемого сырья (рисунок 3,2 в): для 760 частиц установлен размерный диапазон 0,05 – 0,25 мкм, средний размер 0,112 мкм и распределение по фракциям + 0,05 – 0,125 мкм – 53,2 %, + 0,125 – 0,25 мкм– 46,8 %

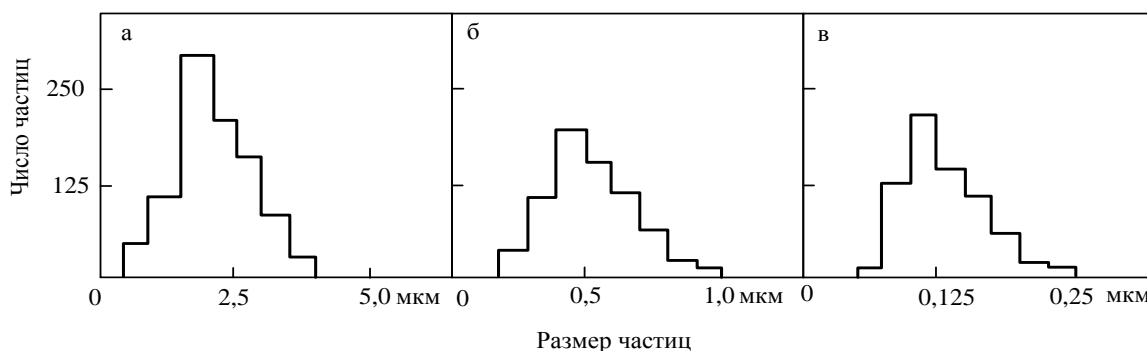


Рисунок 3.3 – Дисперсный состав порошкообразного сырья:  
порошки титана (а), его диоксида (б), бора (в)



Процесс получения диборида титана исследовался при мощности дугового разряда 80 – 150 кВт при расходе плазмообразующего газа  $(4,6 - 9,0) \cdot 10^{-3}$  кг/с, что соответствует начальной температуре плазменного потока 5000 – 5400 К. Массовая расходная концентрация составляла 0,14 кг порошка/кг плазмообразующего газа. Закалка продуктов боридообразования осуществлялась в закалочной осадительной камере при различной температуре, соответствующей длине реактора.

### **3.3 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований**

Порошкообразные продукты, уловленные в рукавном 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 (рисунок 3.4). Рентгеновский, химический, термогравиметрический и хроматографический анализы выполнялись в центрах коллективного пользования (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» [143-145]. При всех определениях использовалось метрологически обеспеченное приборно-аналитическое оборудование.

#### **Рентгеновский анализ**

Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение  $K_{\alpha}$  меди). Фазовый состав исследовался в диапазоне углов  $2\theta = 8-90^{\circ}$ . Идентификация фаз и определение периодов кристаллических решеток проводились в соответствии с методиками, описанными в [146, 147].

Окисление нанопорошков диборида титана при нагревании на воздухе исследовалось на высокотемпературной приставке ГПВТ-1500 к дифрактометру ДРОН-3.

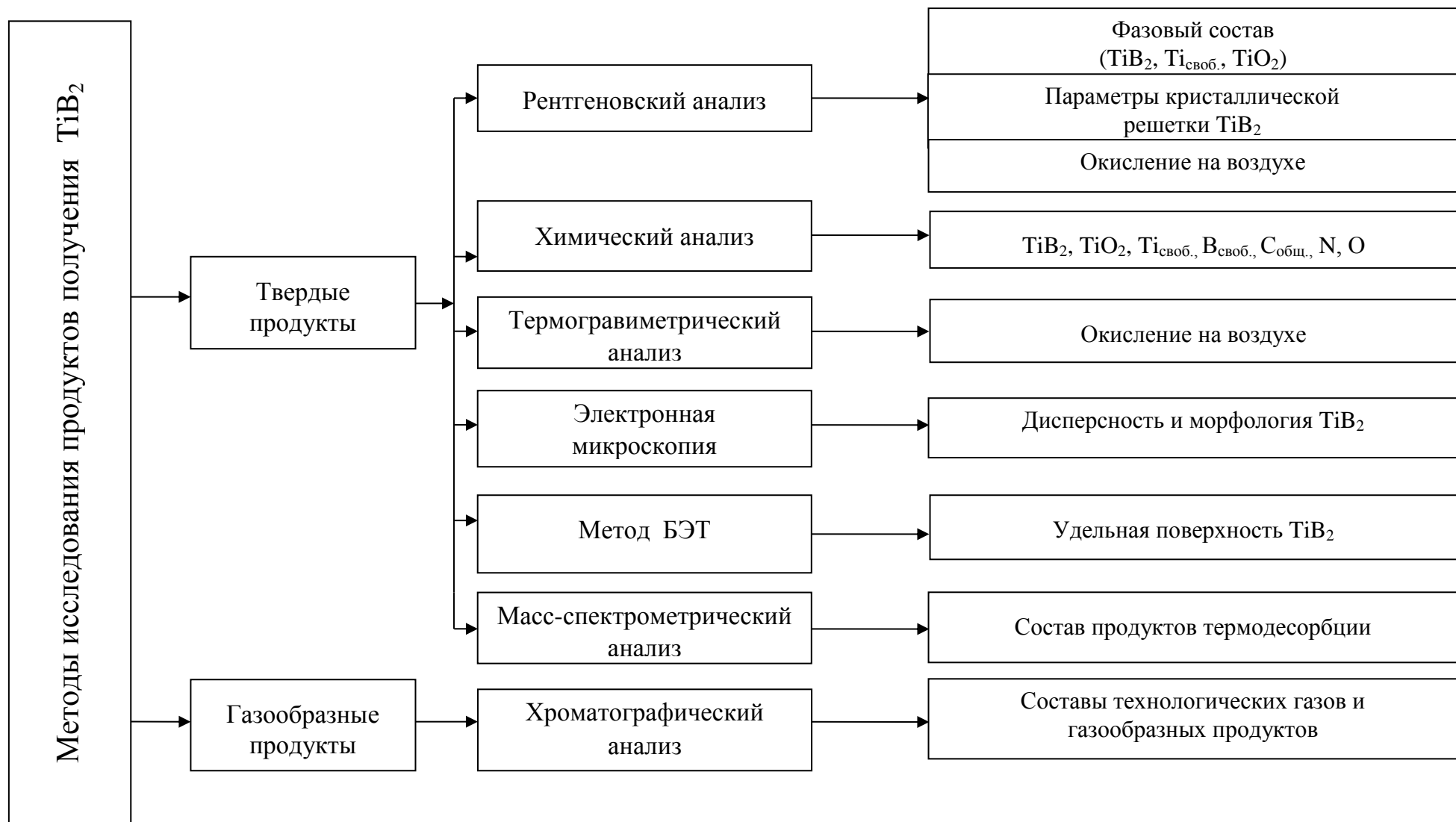


Рисунок 3.4 - Методы исследования твердых и газообразных продуктов получения диборида титана

Непрерывная съемка дифрактограмм проводилась в интервале углов  $2\theta = 40\text{--}60^\circ$  фиксированием отражения основных характеристических пиков  $\text{TiB}_2$  (110), (101), (100),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (102),  $\text{TiO}_2$  (рутил) (110). Изменения в количественном и фазовом составах образцов регистрировали по изменению интенсивности пиков, по их убыли или появлению. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5 град/мин.

### **Химический анализ**

Методика элементного химического анализа диборида титана стандартной гранулометрии подробно описана в работе [13] и включает определение общего содержания титана, бора и углерода. Последовательность проведения анализов и расчётов при определении химического состава нанопорошка диборида титана приведена на рисунке 3.5.

Авторы работы [13] отмечают практически непреодолимые трудности в определении свободного бора из за отсутствия растворителей, селективно действующих на компоненты композиции  $\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб.}}$ . Так же трудности возникают и при определении свободного титана в композиции  $\text{TiB}_2 - \text{Ti}_{\text{своб.}}$ . Это свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования известной методики химического анализа диборида титана в направлении получения полной количественной характеристики фазового состава. В связи с этим методика химического анализа продуктов получения диборида титана дополнена определением свободного бора весовым методом, кислорода и азота методом высокотемпературной импульсной экстракции.

**Определение свободного бора.** По данным авторов [148-150], свободный бор в нанопорошковых композициях может быть выделен с последующим определением его содержания весовым методом способом флотации в щелочном растворе при значении pH 8-12, концентрации нанопорошка в растворе  $10 \text{ кг/м}^3$ . Приготовленная суспензия в течение часа перемешивается сжатым воздухом, после чего отстаивается при комнатной температуре до получения «чистого слива» в течении 24-36 часов.

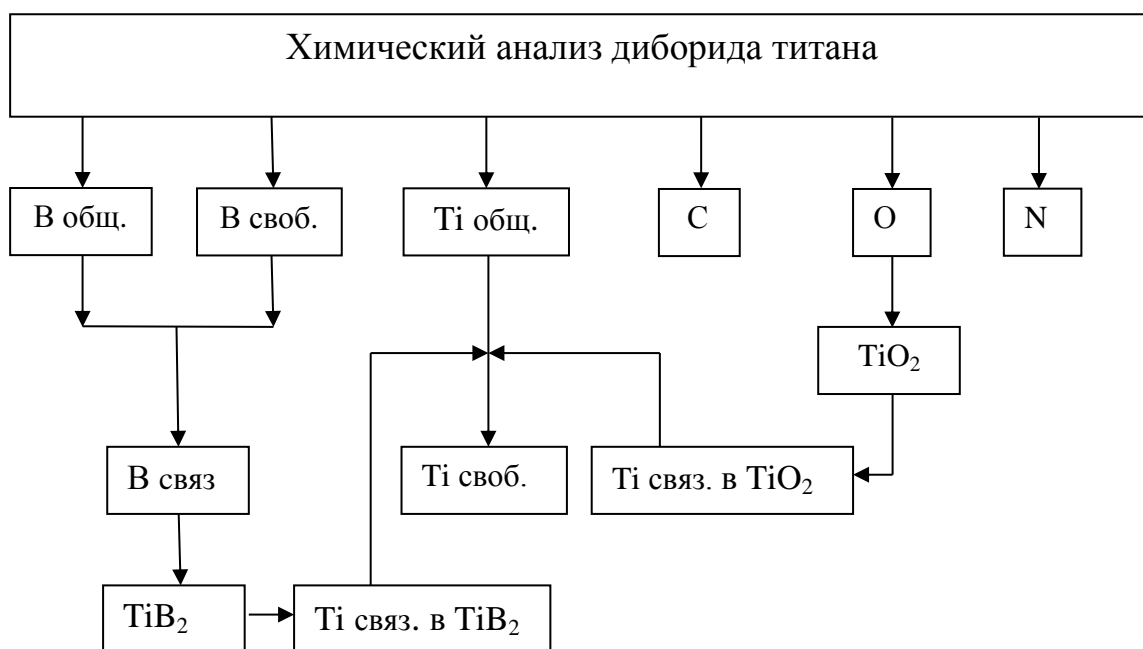


Рисунок 3.5 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава диборида титана  $\text{TiB}_2$

Далее часть раствора с борсодержащей «пенной» декантируется, «пена» отфильтровывается, высушивается и по её массе определяется содержание свободного бора. Проведенное авторами работ [148-150] определение содержания  $V_{\text{своб.}}$  в нанокompозиции  $\text{CrB}_2 - V_{\text{своб.}}$  двумя методами - предлагаемым и традиционным [13], основанном на разделении  $\text{CrB}_2$  и  $V_{\text{своб.}}$  растворением  $\text{CrB}_2$  в соляной кислоте – дали сопоставимые результаты, что подтверждает достижение высокой степени флотации свободного бора и аналитическую целесообразность его такого определения. При химическом анализе нанокompозиции  $\text{CrB}_2 + V_{\text{своб.}} + \text{C}$  продукт флотации представляет собой смесь  $V_{\text{своб.}} + \text{C}$  [150]. В этом случае в нанокompозиции  $\text{TiB}_2 + V_{\text{своб.}} + \text{C}$   $V_{\text{своб.}}$  определяется по разности  $V_{\text{своб.}} = (V_{\text{своб.}} + \text{C}) - \text{C}$ .

**Определение кислорода и азота.** Для определения содержания кислорода и азота применялась экспрессная методика, основанная на высокотемпературной (более 3773 K) импульсной экстракции, концентрировании выделившихся газов и их хроматографическом анализе [151]. Погрешность определения составляет 6 %.

**Определение общего бора.** Определение общего бора основано на разложении  $\text{TiB}_2$  сплавлением с пероксидом натрия при температуре 973-1073 K, растворе-

нием продуктов в соляной кислоте, отделением титана осаждением карбонатом бария с последующим титрованием раствором едкого натра. Относительная погрешность определения составляет 1,5 %.

**Определение общего титана.** Определение общего титана основано на растворении пробы диборида при нагревании в растворе серной кислоты концентрацией 1:1, переводе диборида титана в раствор восстановлением четырехвалентного титана до трехвалентного и последующем титровании 3-х валентного титана раствором окислителя, (объемный метод) [13]. Относительная погрешность определения составляет 2,5 %.

**Определение углерода.** Содержание углерода определялось сжиганием навески диборида с плавнем (монооксидом меди) в токе кислорода при температуре 1473 К с последующим поглощением выделившихся газов и кулонометрическим титрованием образовавшихся растворов на приборе АН-8012. Относительная погрешность определения составляет 2 %.

Содержание  $TiB_2$  рассчитывалось по количеству связанного бора, определяемому по разности  $V_{связ.}, \% = V_{общ.}, \% - V_{своб.}, \%$ . Содержание  $TiO_2$  рассчитывалось по количеству кислорода. Окисленность нанопорошка диборида титана рассчитывалась как отношение содержания кислорода к удельной поверхности.

### **Электронная микроскопия**

Дисперсность продуктов плазмообработки определялась методами просвечивающей и растровой микроскопии (ПЭМ, РЭМ) [143].

При подготовке порошков для исследований методом ПЭМ использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок помещали в гептан ( $CH_3(CH_2)_5 CH_3$ ). 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 диборида титана получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Исследования методом растровой электронной микроскопии 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 [143].

### **Определение удельной поверхности**

Определение удельной поверхности проводилось на анализаторе TRISTAR 3020 основано на методе низкотемпературной адсорбции азота. В основе метода - анализ сорбции газа исследуемым порошком при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец помещают в порт предварительной подготовки и дегазируют при температуре до 673 К в вакууме. Далее образец перемещают в измерительный порт и охлаждают до 77 К, заполняют сорбирующимся газом (азотом) и постепенно увеличивают давление. На основании полученных результатов (падение давления в результате адсорбции, объем поглощенного газа) рассчитывается удельная поверхность по методу БЭТ. Пределы допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности составляет  $\pm 5\%$ .

Средний размер частиц (диаметр эквивалентной сферы) рассчитывался по формуле:

$$d_k = \frac{6}{0,8 \cdot S_{уд} \cdot \rho}, \quad (3.1)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность образца,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ;

$\rho$  – плотность материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

### **Масс-спектрометрический анализ**

Состав газов, адсорбированных твердыми продуктами в плазмометаллургическом реакторе и при хранении, определялся методом термодесорбционной масс-спектрометрии. Исследование состава газов, основанное на анализе эмиссии вторичных ионов, испущенных из мишени при ионной бомбардировке, проводилось на масс-спектрометре РНІ-6600.

### Термогравиметрический анализ

Методом термогравиметрии изучалось окисление продуктов плазмообработки в воздушной среде. Метод анализа заключается в наблюдении за изменением массы продуктов плазмообработки при нагревании и охлаждении. Нагрев и охлаждение образцов в дериватографе Setaram LabSys Evo с эталоном из оксида  $Al_2O_3$  проводили со скоростью  $5^\circ C/мин$  до температуры нагрева  $T_n$  и выдерживали в течение времени выдержки  $t_{выд.}$ . Точность измерений при основной чувствительности  $20 \text{ мг} \pm 1 \%$

### Хроматографический анализ

Методы газовой хроматографии основаны на различной адсорбции компонентов газовой смеси поверхностью адсорбента.

Для определения газов  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_{10}H_{10}$ , цис- и трансбутана, изобутилена используется хроматограф марки «Цвет-600» с плазменно-ионизационным 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. Чувствительность прибора - 0,05 % (об.).

Хроматограф марки «Кристалл 5000.2» с детектором по теплопроводности использовался для определения содержания газов  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2N_6$ ,  $HCN$ ,  $H_2O$ . Рабочая температура  $277 \text{ К} - 723 \text{ К}$ , входное давление от 0,36 до 1,25 МПа, расход газа-носителя от 5 до 500 мл/мин, расход водорода от 5 до 500 мл/мин, расход воздуха от 5 до 800 мл/мин, количество детекторов до 4-х, количество каналов до 10-ти. Использовалось 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-цианэтокси) пропан) от веса носителя; пятая колонка – цезит 545 плюс 30 % динонилфталата; шестая колонка полихром 1 плюс 25 % триацетата глицерина. Относительная ошибка определения 10 %.

### 3.4 Экспериментальное исследование процессов боридообразования

Термодинамический анализ боридообразующих титансодержащих систем и модельно-математическое исследование энергетических параметров переработки исходного дисперсного сырья, основные результаты которых приведены в разделах 2.2 и 2.3, позволяют прогнозировать следующие оптимальные технологические режимы получения диборида титана: близкие к стехиометрическим соотношения реагентов в системах; повышенные энтальпии плазменного потока, позволяющие переводить в газовую фазу исходные реагенты; добавка водорода, обеспечивающая газификацию бора; закалка полученных продуктов при температуре, исключающей взаимодействие диборида титана с плазмообразующим газом. В основу экспериментальных исследований положен метод планируемого эксперимента [152, 153]. В качестве модели выбран неполный квадратный полином вида

$$\tilde{y} = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^n b_{ij} x_i \cdot x_j, \quad (3.2)$$

где  $\tilde{y}$  – параметр оптимизации;  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ij}$  – коэффициенты;  $x_i$  – переменные факторы;  $x_i \cdot x_j$  – двойные взаимодействия факторов.

Данный полином учитывает главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. В качестве параметров оптимизации приняты: для варианта 1 ( $\text{Ti} + \text{B} + \text{H}_2$ ) – содержание в продуктах  $\text{TiB}_2$ ,  $V_{\text{своб}}$ ; для варианта 2 ( $\text{TiO}_2 + \text{B} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ ) – содержание в продуктах  $\text{TiB}_2$ ,  $V_{\text{своб}}$ ,  $C$ . Технологические факторы, учитываемые при экспериментальных исследованиях, приведены в таблицах 3.3, 3.4.

При проведении экспериментов для варианта 1 реализован полный факторный эксперимент  $2^4$ , а для варианта 2 – полуреплика полного факторного эксперимента  $2^{5-1}$ . Результаты экспериментов приведены в таблицах 3.5, 3.6. Как видно из приведенных результатов, в полученных материалах присутствует только одна боридная фаза –  $\text{TiB}_2$  (рисунок 3.6). Содержание диборида титана в отдельных опытах превышает 90 %, что при достигнутом уровне дисперсности является практически максимальной и позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процессов.



Таблица 3.3– Технологические факторы, учитываемые при изучении варианта 1 ( $\text{Ti} + \text{B} + \text{H}_2$ ) получения диборида титана

Факторы	Уровни факторов				
	Обозн.	Основной (0)	Интервал	Верхний (+)	Нижний (-)
Начальная температура плазменного потока $T_0$ , К	$x_1$	5200	200	5400	5000
Температура закалки продуктов $T_3$ , К	$x_2$	2550	250	2800	2300
Содержание в шихте бора от стехиометрически необходимого на диборид [В], %	$x_3$	112,5	12,5	125	100
Концентрация водорода в плазмообразующем газе $\{\text{H}_2\}$ , % об.	$x_4$	17,5	7,5	25	10

Таблица 3.4– Технологические факторы, учитываемые при изучении варианта 2 ( $\text{TiO}_2 + \text{B} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ ) получения диборида титана

Факторы	Уровни факторов				
	Обозн.	Основной (0)	Интервал	Верхний (+)	Нижний (-)
Содержание в шихте бора от стехиометрически необходимого на диборид [В], %	$x_1$	112,5	12,5	125	100
Количество восстановителя (метана) от стехиометрически необходимого для восстановления $\text{TiO}_2$ до $\text{Ti}$ $\{\text{CH}_4\}$ %	$x_2$	115	15	130	100
Температура закалки продуктов $T_3$ , К	$x_3$	2550	250	2800	2300
Начальная температура плазменного потока $T_0$ , К	$x_4$	5200	200	5400	5000
Концентрация водорода в плазмообразующем газе $\{\text{H}_2\}$ , % об.	$x_5$	17,5	7,5	25	10

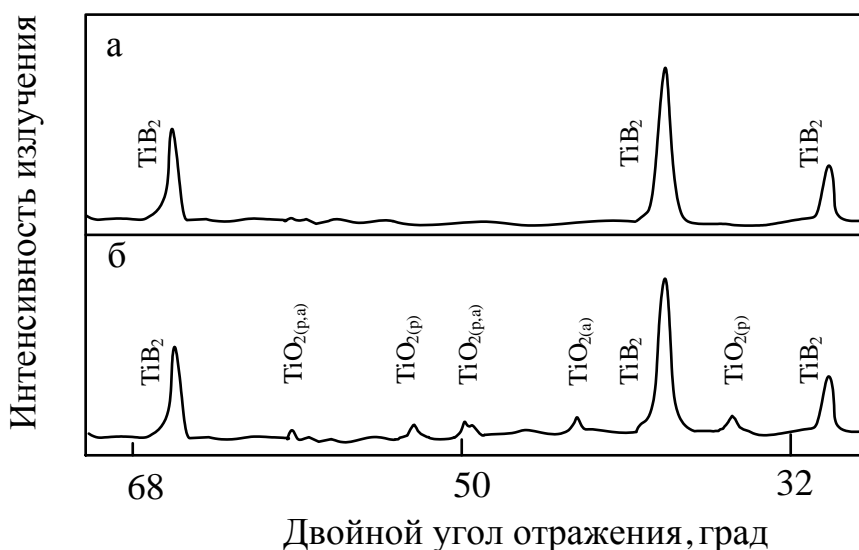


Рисунок 3.6 - Фрагменты рентгеновских дифрактограмм диборида титана. (а -  $\text{TiB}_2(1)$  , б -  $\text{TiB}_2(2)$ )

Таблица 3.5 - Условия получения, фазовый и химический составы, удельная поверхность диборида титана  
Вариант 1: (Ti+B+H<sub>2</sub>)

№ оп ыт а	Натуральные и кодированные значения факторов				Фазовый состав	Содержание диборида титана и примесей, %										Удельная поверхность, Суд·10 <sup>-3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	
	х <sub>1</sub> , К	х <sub>2</sub> , К	х <sub>3</sub> , %	х <sub>4</sub> , %об.		TiB <sub>2</sub>		Ti своб.		В своб.		О		N			
1	5000(-)	2300(-)	100(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , Ti	71,05	72,28	16,90	15,20	8,04	9,32	3,10	2,90	0,90	1,30	25,2	26,9
2	5400(+)	2300(-)	100(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	87,39	88,82	4,92	3,18	3,12	2,62	3,92	4,38	0,65	1,00	42,0	40,5
3	5000(-)	2800(+)	100(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , Ti	75,81	73,21	13,02	14,09	6,72	7,36	3,70	4,12	0,75	1,21	24,6	27,0
4	5400(+)	2800(+)	100(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	87,12	88,29	4,43	4,05	3,05	2,91	4,20	3,90	1,20	0,85	41,0	39,0
5	5000(-)	2300(-)	125(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , Ti	74,61	76,14	15,59	13,82	5,38	6,00	3,30	3,10	1,12	0,96	26,6	28,8
6	5400(+)	2300(-)	125(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	89,80	88,39	2,80	3,52	2,05	2,82	4,12	3,95	1,23	1,32	40,5	41,6
7	5000(-)	2800(+)	125(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , Ti	78,33	76,30	11,98	13,22	4,89	5,18	3,85	4,12	0,95	1,18	27,5	29,3
8	5400(+)	2800(+)	125(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	92,00	93,13	1,39	1,06	1,15	0,95	4,24	3,92	1,22	0,94	44,5	47,9
9	5000(-)	2300(-)	100(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , Ti	64,51	66,76	19,15	18,01	11,62	10,03	3,63	3,98	1,09	1,22	23,6	25,8
10	5400(+)	2300(-)	100(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , Ti	83,66	82,12	7,92	8,87	3,66	4,95	3,38	3,19	1,18	0,87	28,1	29,8
11	5000(-)	2800(+)	100(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , Ti	69,07	72,26	16,92	14,00	10,3	9,62	2,60	2,82	1,01	1,30	27,7	29,3
12	5400(+)	2800(+)	100(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub>	87,78	89,22	4,01	3,75	2,95	2,31	4,10	3,82	1,16	0,90	39,5	40,8
13	5000(-)	2300(-)	125(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , Ti	73,25	75,85	14,76	13,01	8,05	7,14	2,73	2,96	1,21	1,04	24,7	27,0
14	5400(+)	2300(-)	125(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub>	91,64	92,75	1,40	1,16	1,26	1,05	4,38	3,86	1,32	1,18	41,2	42,9
15	5000(-)	2800(+)	125(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , Ti	73,82	75,03	15,23	13,08	6,52	7,22	3,21	3,03	1,14	0,94	24,4	27,8
16	5400(+)	2800(+)	125(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub>	92,00	91,32	1,18	1,43	1,00	1,61	4,44	4,22	1,38	1,42	48,2	47,4

Таблица 3.6 - Условия получения, фазовый и химический составы, удельная поверхность диборида титана

Вариант 2: (TiO<sub>2</sub> + В + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>)

№ опы та	Натуральные и кодированные значения факторов					Фазовый состав	Содержание диборида титана и примесей, %										Удельная по- верхность, Суд·10 <sup>-3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	
	x <sub>1</sub> , %	x <sub>2</sub> , %	x <sub>3</sub> , К	x <sub>4</sub> , К	x <sub>5</sub> , % об.		TiB <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>		В своб.		С		N			
1	100(-)	100(-)	2300(-)	5000(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	77,62	78,94	13,82	13,22	3,70	3,34	3,64	3,09	1,22	1,41	23,6	22,2
2	125(+)	100(-)	2300(-)	5000(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	74,33	75,83	16,21	15,82	4,31	3,87	3,72	3,16	1,43	1,32	22,8	25,0
3	100(-)	130(+)	2300(-)	5000(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	76,93	75,38	10,25	11,92	2,99	3,62	8,72	8,08	1,11	1,00	29,8	30,5
4	125(+)	130(+)	2300(-)	5000(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	70,92	69,04	16,01	17,03	4,84	5,23	7,01	7,64	1,23	1,06	31,6	30,8
5	100(-)	100(-)	2800(+)	5000(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	78,71	79,63	12,84	11,57	3,51	3,82	3,76	4,01	1,18	0,92	24,3	25,8
6	125(+)	100(-)	2800(+)	5000(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	73,84	72,15	13,71	14,63	6,92	7,42	4,22	4,66	1,31	1,14	30,2	31,3
7	100(-)	130(+)	2800(+)	5000(-)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	76,62	74,81	10,94	11,44	2,62	2,93	9,00	9,69	0,82	1,13	31,6	32,3
8	125(+)	130(+)	2800(+)	5000(-)	10(-)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	74,92	73,86	15,50	16,19	3,84	4,12	4,99	4,62	0,93	1,21	29,3	30,8
9	100(-)	100(-)	2300(-)	5400(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	91,18	91,92	4,48	3,77	0,52	0,72	2,63	2,33	1,19	1,26	36,2	37,8
10	125(+)	100(-)	2300(-)	5400(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	83,12	84,02	8,83	7,39	2,05	2,53	5,02	4,79	0,98	1,27	27,3	26,2
11	100(-)	130(+)	2300(-)	5400(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub>	84,97	85,63	4,84	5,35	2,16	1,87	6,98	5,84	1,05	1,31	36,3	37,8
12	125(+)	130(+)	2300(-)	5400(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	90,72	91,32	4,60	4,75	0,63	0,52	2,78	2,23	1,27	1,18	38,4	37,2
13	100(-)	100(-)	2800(+)	5400(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub>	88,63	89,82	6,51	5,29	1,72	1,42	2,05	2,22	1,09	1,25	32,6	34,1
14	125(+)	100(-)	2800(+)	5400(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	92,92	93,21	4,62	4,21	0,42	0,54	1,06	0,92	0,98	1,12	37,9	39,0
15	100(-)	130(+)	2800(+)	5400(+)	10(-)	TiB <sub>2</sub>	91,00	91,30	6,16	5,93	0,70	0,86	1,33	1,10	0,80	0,90	38,9	37,0
16	125(+)	130(+)	2800(+)	5400(+)	25(+)	TiB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	86,16	87,02	7,56	6,83	2,03	2,28	3,02	2,86	1,23	1,01	31,9	32,3

Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов: проверялась однородность дисперсии по критерию Кохрена ( $G_k$ ), оценивались дисперсии ( $S_{\{y\}}^2$ ) и ( $S_{\{b\}}^2$ ), определялись коэффициенты ( $b_0, b_i, b_{ij}$ ) и их значимость, проверялась адекватность полученных моделей по критерию Фишера ( $F$ ). Результаты расчётов приведены в таблице 3.7. Во всех случаях установлена адекватность полученных интерполяционных полиномов ( $F_{\text{табл.}} > F_{\text{эксп}}$ ) описываемым процессам.

Таблица 3.7 - Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процессы получения диборида титана

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов								
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{34}$
$y [\text{TiB}_2(1)]$	81,05	8,04	1,11	2,34	-0,99	-	-	0,71	0,8
$y [\text{TiB}_2(1)\text{-Ti}_{\text{своб.}}]$	9,16	-5,74	-0,83	-1,35	-	-	-	-	-0,57
$y [\text{TiB}_2(1)\text{-B}_{\text{своб.}}]$	5,03	-2,69	-0,42	-1,13	0,56	-	-	-0,55	-

Продолжение таблицы 3.7

Проверка адекватности полиномов							
$G_{\text{табл.}}$	$G_{\text{эксп}}$	$S_{(\bar{y})}^2$	$S_{(bj)}^2$	$\Delta b_j$	$S_{\text{ад}}^2$	$F_{\text{табл}}$	$F_{\text{эксп}}$
0,47	0,20	1,59	0,10	0,70	1,89	2,88	1,18
0,47	0,27	0,97	0,06	0,55	1,38	2,88	1,42
0,47	0,25	0,32	0,02	0,31	0,35	2,88	1,09

Продолжение таблицы 3.7

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов								
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$
$y [\text{TiB}_2(2)]$	82,21	-1,37	-0,66	0,84	6,99	-2,00	-	-	0,74
$y [\text{TiB}_2(2)\text{-B}_{\text{своб.}}]$	2,73	0,50	-0,20	-	-1,47	0,59	-	-	-0,38
$y [\text{TiB}_2(2)\text{-C}]$	4,29	-0,37	1,08	-0,57	-1,34	0,82	-0,61	-	-

Продолжение таблицы 3.7

Значимые коэффициенты полиномов					Проверка адекватности полиномов							
$b_{15}$	$b_{23}$	$b_{24}$	$b_{34}$	$b_{45}$	$G_{\text{табл}}$	$G_{\text{эксп}}$	$S_{(\bar{y})}^2$	$S_{(bj)}^2$	$\Delta b_j$	$S_{\text{ад}}^2$	$F_{\text{табл}}$	$F_{\text{эксп}}$
-0,55	-	-	0,5	-1,03	0,47	0,16	0,70	0,04	0,46	0,23	2,88	0,33
-	-0,25	-	-	-	0,47	0,20	0,06	0,003	0,14	0,12	2,88	2,05
-	-	-0,76	-0,56	-	0,47	0,31	0,13	0,008	0,20	0,31	2,88	2,41

Таким образом, зависимость выходных параметров от заданных условий описывается уравнениями 3.3 - 3.8:

$$y[\text{TiB}_2(1)] = 81,05 + 8,04x_1 + 1,11x_2 + 2,34x_3 - 0,99x_4 + 0,71x_1x_4 + 0,80x_3x_4, \quad (3.3)$$

$$y[\text{TiB}_2 - \text{Ti}_{\text{своб}}(1)] = 9,16 - 5,74x_1 - 0,83x_2 - 1,35x_3 - 0,57x_3x_4, \quad (3.4)$$

$$y[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб}}(1)] = 5,03 - 2,69x_1 - 0,42x_2 - 1,13x_3 + 0,56x_4 - 0,55x_1x_4, \quad (3.5)$$

$$y[\text{TiB}_2(2)] = 82,21 - 1,37x_1 - 0,66x_2 + 0,84x_3 + 6,99x_4 - 2,00x_5 + 0,74x_1x_4 - 0,55x_1x_5 + 0,5x_3x_4 - 1,03x_4x_5, \quad (3.6)$$

$$y[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб}}(2)] = 2,73 + 0,5x_1 - 0,2x_2 - 1,47x_4 + 0,59x_5 - 0,38x_1x_4 - 0,25x_2x_3, \quad (3.7)$$

$$y[\text{TiB}_2 - \text{C}(2)] = 4,29 - 0,37x_1 + 1,08x_2 - 0,57x_3 - 1,34x_4 + 0,82x_5 - 0,61x_1x_2 - 0,76x_2x_4 - 0,56x_3x_4 \quad (3.8)$$

Полученные уравнения позволяют количественно оценить влияние отдельных факторов на параметры оптимизации и управлять процессами получения диборида титана. При переходе от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие уравнения 3.9– 3.13:

$$[\text{TiB}_2(1)] = -90,39 + 0,03T_0 + 0,004T_3 + 0,05[\text{B}] - 3,6\{\text{H}_2\} + 0,0005T_0\{\text{H}_2\} + 0,008[\text{B}]\{\text{H}_2\}, \quad (3.9)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб}}(1)] = 49,21 - 0,006T_0 - 0,0016T_3 - 0,09[\text{B}] + 2,15\{\text{H}_2\} - 0,0004T_0\{\text{H}_2\}, \quad (3.10)$$

$$[\text{TiB}_2(2)] = 107,72 - 1,57[\text{B}] + 0,44\{\text{CH}_4\} - 0,05T_3 - 0,014T_0 + 4,07\{\text{H}_2\} + 0,0003[\text{B}]T_0 - 0,006[\text{B}]\{\text{H}_2\} + 0,00001T_3T_0 - 0,0007T_0\{\text{H}_2\}, \quad (3.11)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб}}(2)] = -37,12 + 0,6[\text{B}] - 0,2\{\text{CH}_4\} + 0,008T_0 - 0,94\{\text{H}_2\} + 0,02T_3 - 0,0001[\text{B}]T_0 + 0,00007\{\text{CH}_4\}T_3, \quad (3.12)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{C}(2)] = -224,9 + 1,4\{\text{CH}_4\} + 0,05T_3 + 0,04T_0 - 1,4\{\text{H}_2\} - 0,003[\text{B}]\{\text{CH}_4\} - 0,0002\{\text{CH}_4\}T_0 - 0,00001T_3T_0. \quad (3.13)$$

(в уравнениях  $T_0$  – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 K);  $T_3$  – температура закалки, K;  $\{\text{H}_2\}$  – концентрация водорода в плазмообразующем газе (10-25 % об. от объёма плазмообразующего газа);  $[\text{B}]$  – количество в шихте бора, (100-125 % от стехиометрически необходимого на диборид);  $\{\text{CH}_4\}$  – количество восстановителя (100 – 130 % от стехиометрически необходимого для восстановления  $\text{TiO}_2$  до  $\text{Ti}$ )).

### 3.5 Анализ результатов плазмообработки шихты и их реализация

**Плазмообработка титан-борсодержащей шихты.** В соответствии с уравнением 3.3 содержание в продуктах плазмообработки диборида титана является функцией всех учитываемых факторов: начальной температуры плазменного потока  $x_1$  ( $T_0$ ), температуры закалки  $x_2$  ( $T_3$ ), содержания бора в шихте  $x_3$  ( $[B]$ ), концентрации водорода в плазмообразующем газе  $x_4$  ( $\{H_2\}$ ) и двух двойных взаимодействий –  $x_1x_4$  и  $x_3x_4$  ( $T_0 \cdot \{H_2\}$  и  $[B] \cdot \{H_2\}$ ):

$$TiB_2: \quad x_1 > x_3 > x_2 > x_4: T_0 > [B] > T_3 > \{H_2\}$$

Эти же факторы, дополненные взаимодействиями  $x_3x_4$  ( $[B] \cdot \{H_2\}$ ) и  $x_1x_4$  ( $T_0 \cdot \{H_2\}$ ), определяют содержание сопутствующих дибориду свободных титана и бора (см. уравнения 3.4 и 3.5 соответственно):

$$Ti_{своб.}: \quad x_1 > x_3 > x_2: T_0 > [B] > T_3$$

$$B_{своб.}: \quad x_1 > x_3 > x_4 > x_2: T_0 > [B] > \{H_2\} > T_3$$

Зависимости  $[TiB_2] = f(T_0, [B])$ ,  $[TiB_2] = f(T_0, \{H_2\})$  и  $B_{своб.} = f(T_0, [B])$  представлены графически на рисунках 3.7, 3.8, 3.9.

Оптимальное сочетание технологических факторов для получения продуктов с максимальным содержанием диборида титана соответствует опытам 8 и 16 (таблица 3.5). В лучшем из них при начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическом содержании бора в шихте, содержании 10 % об. водорода в плазмообразующем газе и закалке продуктов плазмообработки при 2800 К получен диборид, содержащий  $TiB_2$  – 92,00 – 93,13 %,  $Ti_{своб.}$  – 1,06 – 1,39 %,  $B_{своб.}$  – 0,95 – 1,15 %, O – 3,92 – 4,24 %, N – 0,94 – 1,22 %, имеющий удельную поверхность 44500 – 48000 м<sup>2</sup>/кг, что позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процесса.  $TiB_2$  представлен агрегатами шаровидной формы размером 120 – 200 нм (рисунок 3.10), образованными сообществом округлых частиц достаточного широкого размерного диапазона от 10 до 60 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности.

Соответствующий дибориду титана свободный бор является продуктом пиролиза бороводородов. Выделенный флотацией в щелочном растворе бор имеет удельную поверхность 90000-110000 м<sup>2</sup>/кг и представлен «микроагрегатами» разме-

ром 200-400 нм, состоящими из частиц широкого размерного диапазона – от 10 до 40 нм (рисунок 3.11).

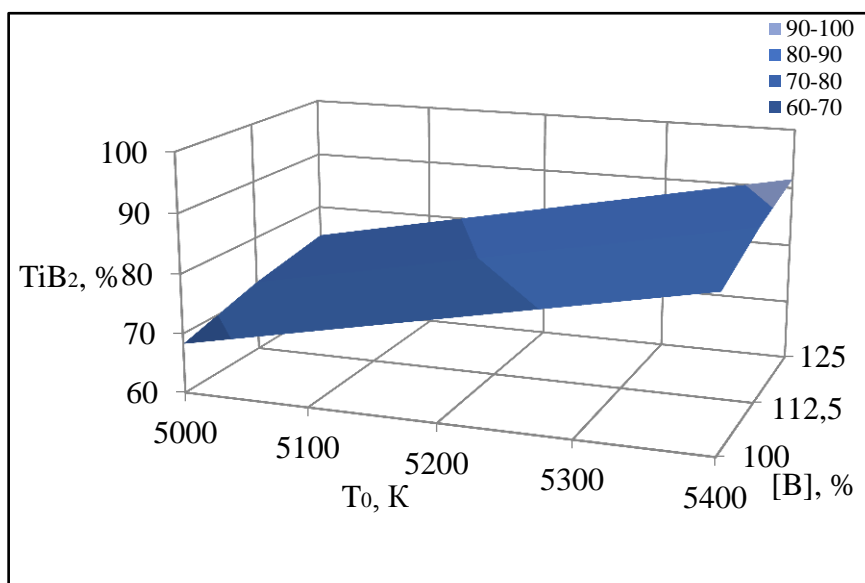


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания  $\text{TiB}_2$  в продуктах плазмообработки (вариант 1) от начальной температуры плазменного потока и состава шихты ( $T_3=2800$  К,  $\{H_2\}=10$  %)

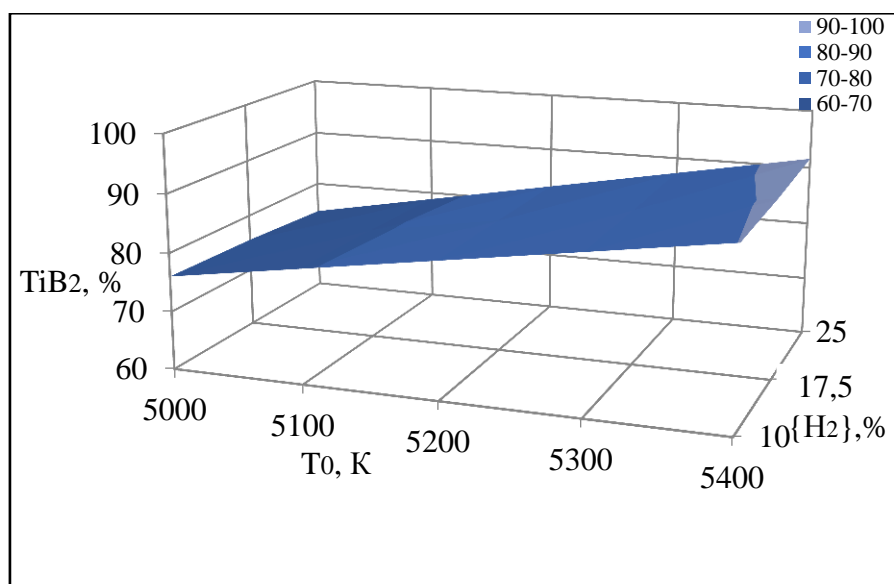


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания  $\text{TiB}_2$  в продуктах плазмообработки (вариант 1) от начальной температуры плазменного потока и концентрации водорода ( $T_3=2800$  К,  $[B]=112,5$  %)

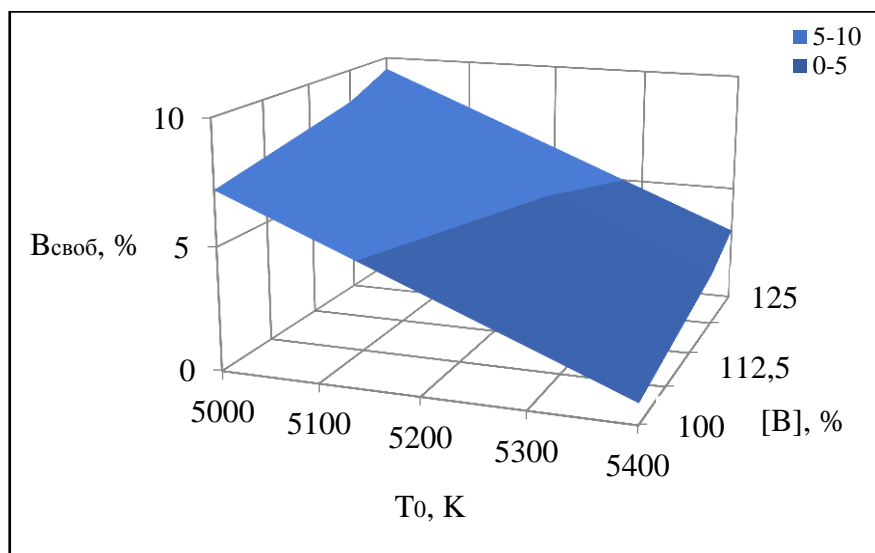


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах плазменной обработки (вариант 1) от начальной температуры плазменного потока и состава шихты ( $T_3=2800$  К,  $\{H_2\}=10\%$ )

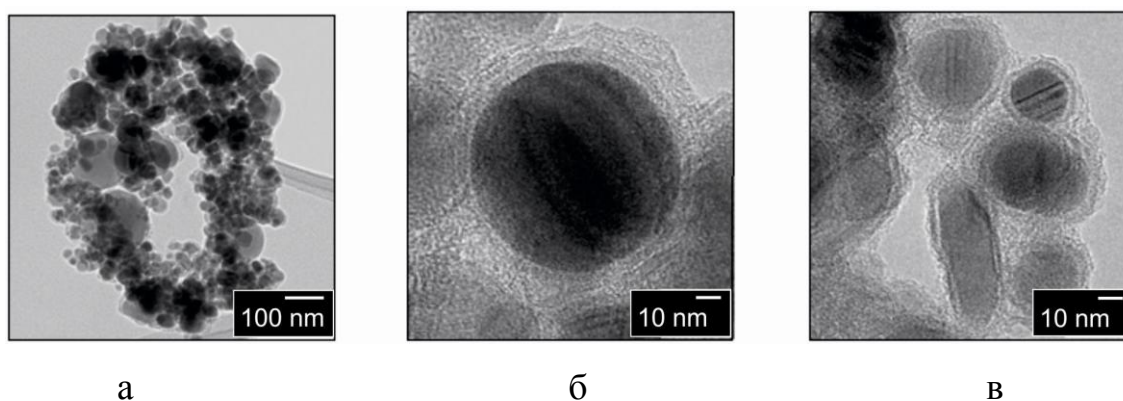


Рисунок 3.10 – Микрофотографии нанокристаллического диборида титана  $TiB_2$  (1) (а – частицы и агрегаты; б – морфологическая картина агрегата; в – отдельные частицы)

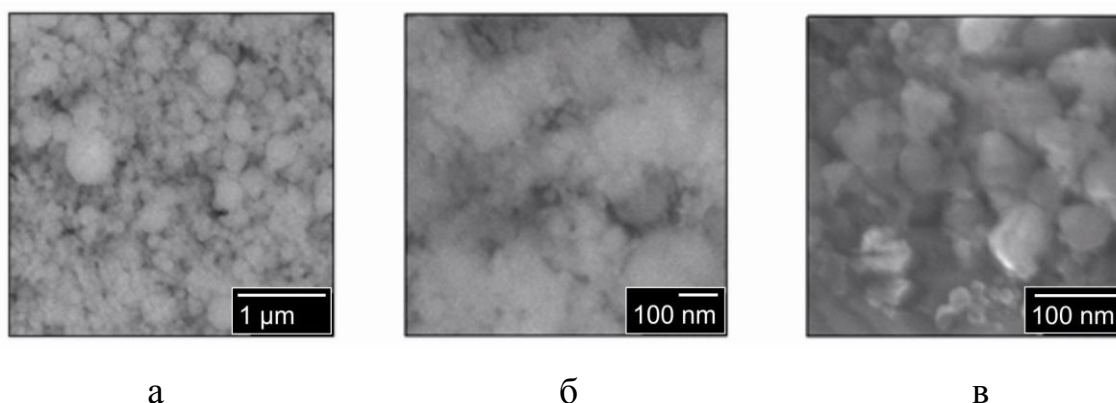


Рисунок 3.11 – Микрофотографии нанопорошков пиролитического бора (а, б, в): а – «микроагрегаты», б – частицы и «микроагрегаты», в – отдельные частицы



**Плазмообработка титандиоксид-борсодержащей шихты.** В соответствии с уравнением 3.6, содержание в продуктах плазмообработки диборида титана является функцией всех исследуемых факторов: содержания бора в шихте  $x_1$  ( $[B]$ ), количества восстановителя  $x_2$  ( $CH_4$ ), температуры закалки  $T_3$ , начальной температуры плазменного потока  $x_4$  ( $T_0$ ), концентрации водорода  $x_5$  ( $\{H_2\}$ ) и четырех взаимодействий  $x_1x_4$ , ( $[B] \cdot T_0$ ),  $x_1x_5$  ( $[B] \cdot \{H_2\}$ ),  $x_3x_4$  ( $T_3 \cdot T_0$ ),  $x_4x_5$  ( $T_0 \cdot \{H_2\}$ ). По значимости коэффициентов факторы располагаются в следующий ряд

$$TiB_2: \quad x_4 > x_5 > x_1 > x_3 > x_2: T_0 > \{H_2\} > [B] > T_3 > \{CH_4\}$$

Практически эти же факторы при многовариантном проявлении 5 двойных взаимодействий определяют содержание в продуктах плазмообработки наряду с диборидом титана свободного бора и углерода (см. уравнения 3.7 и 3.8):

$$B_{своб.}: \quad x_4 > x_5 > x_1 > x_2: T_0 > \{H_2\} > [B] > \{CH_4\}$$

$$C: \quad x_4 > x_2 > x_5 > x_3 > x_1: T_0 > \{CH_4\} > \{H_2\} > T_3 > [B]$$

Двойные взаимодействия – для  $B_{своб}$   $x_1x_4$ ,  $x_2x_3$  ( $[B] \cdot T_0$ ,  $\{CH_4\} \cdot T_3$ ), для  $C$  –  $x_1x_2$ ,  $x_2x_4$ ,  $x_3x_4$  ( $[B] \cdot \{CH_4\}$ ,  $\{CH_4\} \cdot T_0$ ,  $T_3 \cdot T_0$ ), не всегда однозначно интерпретируемые, свидетельствуют о более сложном характере физико-химических превращений, протекающих в шихте при плазмообработке по сравнению с предыдущим технологическим вариантом, возможно, обусловленным развитием процессов пиролиза метана, восстановлением диоксида титана, одновременной газификацией углерода и бора. Зависимости  $[TiB_2]=f(T_0, \{CH_4\})$ ,  $[B_{своб.}]=f([B], T_0)$  и  $[C]=f(T_3, \{CH_4\})$  представлены графически на рисунках 3.12, 3.13, 3.14.

Оптимальные условия процесса соответствуют реализованным в опытах 14 и 15 (таблица 3.6), в которых достигнуто наибольшее содержание диборида титана. В опыте 15 получены продукты с содержанием 91,00 – 91,30 %  $TiB_2$ , 6,16 – 5,93 %  $TiO_2$ , 0,70 – 0,86 %  $B_{своб.}$ , 1,1 – 1,33 %  $C$ , 0,80 – 0,90 %  $N$ . Рентгеновским анализом не установлено присутствие в продуктах плазмообработки углеродсодержащих фаз – карбидов бора и титана, кристаллических модификаций углерода. Плазмообработка проводилась при начальной температуре потока 5400 К, стехиометрическом содер-

жании бора в шихте, избытке восстановителя – метана и температуре закалки 2800 К. Удельная поверхность продуктов составила 37000 – 39000 м<sup>2</sup>/кг.

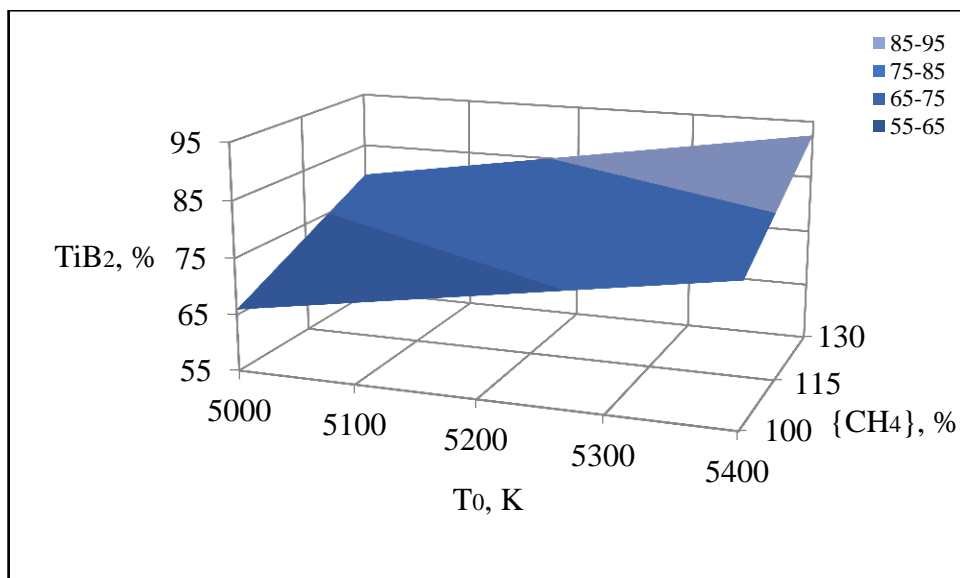


Рисунок 3.12 – Зависимость содержания  $\text{TiB}_2$  в продуктах плазмообработки (вариант 2) от начальной температуры плазменного потока и количества восстановителя (метана) ( $T_3 = 2800$  К,  $\{\text{H}_2\} = 10$  %,  $[\text{B}] = 112,5$  %)

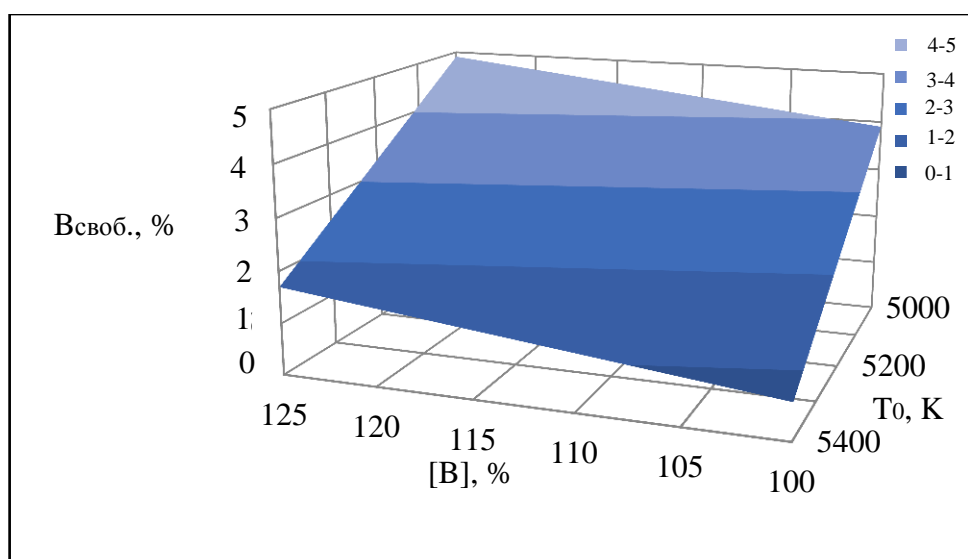


Рисунок 3.13 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах плазмообработки (вариант 2) от содержания бора в шихте и начальной температуры плазменного потока ( $T_3 = 2800$  К,  $\{\text{H}_2\} = 10$  %,  $\{\text{CH}_4\} = 115$  %)

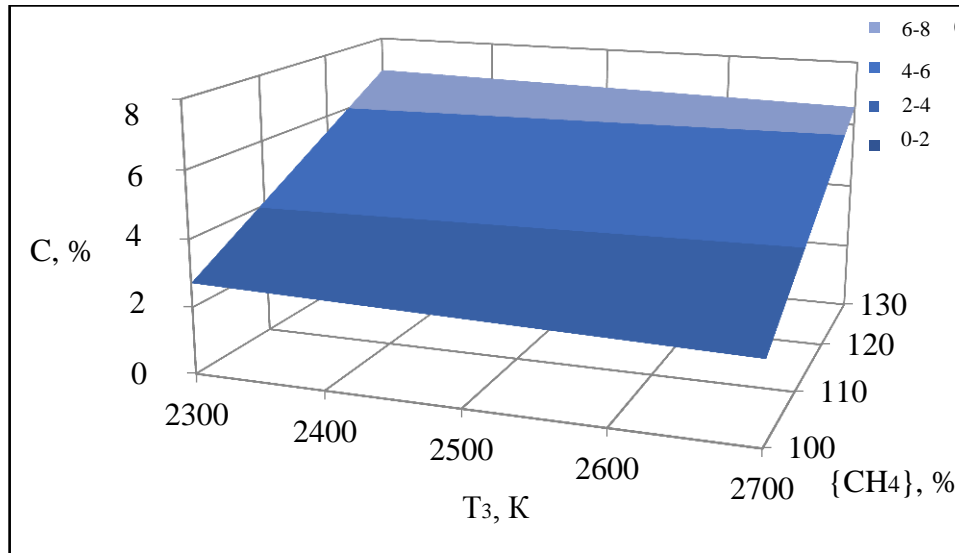


Рисунок 3.14— Зависимость содержания углерода в продуктах плазмообработки (вариант 2) от температуры закалки и количества восстановителя (метана) ( $T_0 = 5400$  К,  $\{H_2\}=10$  %,  $[B]=112,5$  %)

Диборид титана представлен монокристаллами округлой формы размерного диапазона 30-80 нм, склонными к сильному агрегированию (рисунок 3.15). Сопутствующий дибориду титана углерод является продуктом пиролиза углеводородов. Выделенный флотацией в щелочном растворе углерод имеет удельную поверхность 80000-100000 м<sup>2</sup>/кг и представлен «микроагрегатами» размером до 100-150 нм, включающими 6-10 частиц размером 20-40 нм (рисунок 3.16).

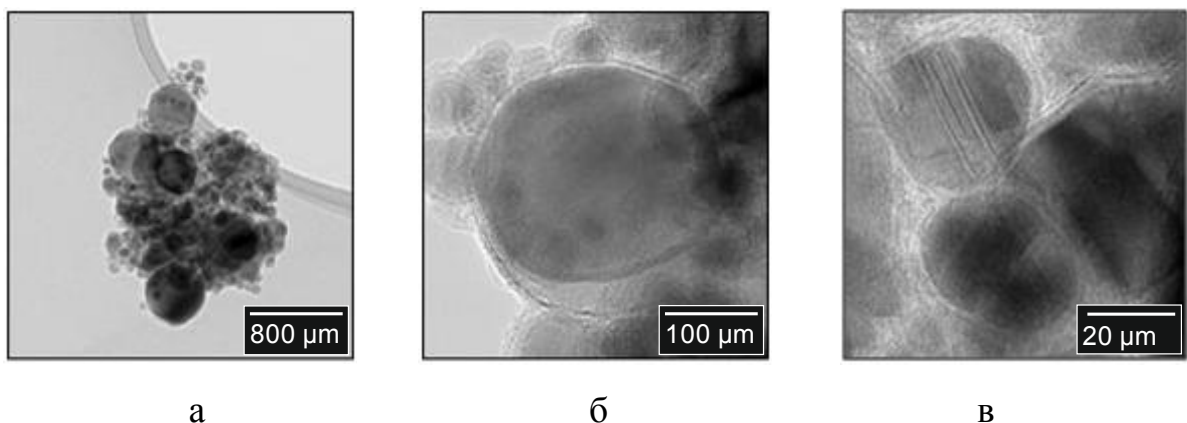


Рисунок 3.15 – Микрофотографии нанокристаллического диборида титана  $TiB_2$  (2) (а – частицы и агрегаты; б – морфологическая картина агрегата; в – отдельные частицы)

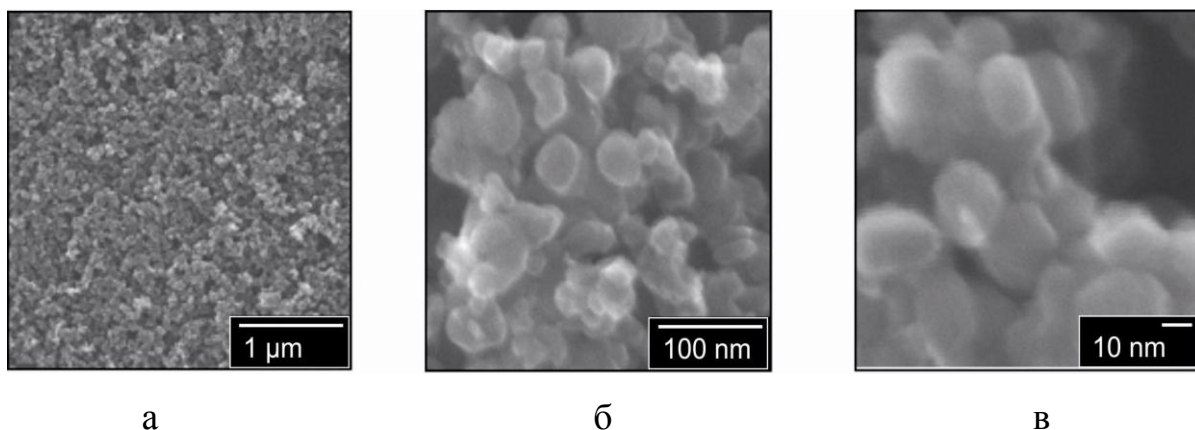


Рисунок 3.16– Микрофотографии нанопорошков пиролитического углерода (а, б, в):

а, – «микроагрегаты», б, – частицы и «микроагрегаты», в, – отдельные частицы

### **Общие закономерности плазмообработки титан-борсодержащей шихты.**

Сравнение описанных выше результатов позволяет выделить следующие общие закономерности и некоторые особенности исследованных технологических вариантов плазмообработки шихты:

1. Продукты плазмообработки монофазны, содержат  $TiB_2$  в количестве, %: 92,00-93,13 (1) и 91,00 – 91,30 (2). Несвязанный бор и углерод присутствуют в аморфном состоянии. Карбиды и нитриды титана и бора не обнаружены.

2. Эффективность процессов боридообразования определяется условиями испарения шихты и газификации бора и обуславливает технологическую целесообразность проведения плазмообработки в азотно-водородном плазменном потоке с содержанием водорода 10-15 % об. с максимально достижимой начальной энтальпией, составляющей 8,5 МДж/кг

3. Повышение температуры закалки в интервале (2300-2800) К способствует ограничению содержания в продуктах плазмообработки сопутствующих дибориду свободного бора и углерода в пределах 4,45 – 0,95 % (1), 2,53 – 0,90 (2) и 6,98 – 1,10 (2) соответственно, что обусловлено, по-видимому, характером температурной зависимости концентрации образующихся в реакционной смеси газообразных бор- и углеродсодержащих соединений.

4. Диборид титана получен в виде монокристаллов округлой формы размерного диапазона 10-60 нм (1) и 30-80 нм (2), склонных к сильному агрегирова-

нию. Сопутствующие дибориду примеси пиролитических бора и углерода образуют микроагрегаты размером до 400 и 200 нм соответственно, составленные из наночастиц размером 10-40 нм.

5. Наноуровень и форма частиц диборида титана позволяет предположить возможность их образования по механизму «пар-расплав-кристалл» при взаимодействии «титанового» аэрозоля с бороводородами.

6. Продукты плазмообработки после эвакуации из фильтров при хранении в воздушной среде активно поглощают кислород до определенного уровня насыщения, соответствующего окисленности  $(3,82-4,98) \cdot 10^{-7}$  (1) и  $(9,51-10,63) \cdot 10^{-7}$  (2) кг  $O_2/m^2$  удельной поверхности.

**Реализация результатов.** Оптимальные значения технологических факторов и допустимые пределы их изменения при технологической реализации исследуемых процессов боридообразования, полученные при пятикратном дублировании опытов, приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Основные условия получения и характеристики диборида титана.

Условия получения и характеристики диборида титана	Технологические варианты	
	1(Ti + B +H <sub>2</sub> )	2(TiO <sub>2</sub> + B + CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> )
Состав газа – теплоносителя, % об.		
- азот	89,0	
- водород	10,0	
- природный газ (метан)	1,0	
Крупность титансодержащего сырья, мкм	0,5 – 4,0	0,2 – 1,0
Крупность борсодержащего сырья, мкм	0,05 – 0,25	
Количество бора в порошкообразной шихте, % от стехиометрического	112,5	
Количество восстановителя (метана), % от стехиометрического	-	115
Начальная температура плазменного потока, К	5400	
Температура закалки, К	2800	
Массовая расходная концентрация шихты, кг/кг газа теплоносителя	0,14	

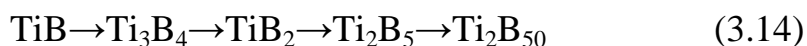
Продолжение таблицы 3.8

Условия получения и характеристики диборида титана	Технологические варианты	
	1(Ti + B +H <sub>2</sub> )	2(TiO <sub>2</sub> + B + CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> )
Химический состав*, %		
TiB <sub>2</sub>	92,0 – 93,1	91,1 – 91,4
бор свободный	1,15 – 0,95	0,72 – 0,93
титан свободный	1,39 – 1,06	-
диоксид титана	-	6,05 – 5,81
углерод	-	1,33 – 1,1
кислород	4,24 – 3,92	-
азот	1,22 – 0,94	0,70 – 0,83
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	44500 – 48000	37000 - 39000
Форма частиц	округлая	
Окисленность* порошков $\times 10^7$ , кг O <sub>2</sub> /м <sup>2</sup> удельной поверхности	8,80 – 8,85	5,95 – 6,54
Производительность, кг/ч	4,11	2,81
Интенсивность, кг/ч·м <sup>3</sup>	1870	1280

\* Определялись после выдержки образцов на воздухе в течение 24 ч.

### 3.6 Формирование представлений о механизме процессов боридообразования

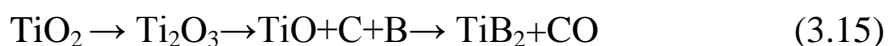
Анализ технологических результатов, приведенных в работе [154], свидетельствует о том, что механизм боридообразования в различных способах получения разный и определяется в первую очередь составом и состоянием шихты, кинетическими факторами реализуемых процессов – крупностью порошков реагентов, их чистотой, 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<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. При этом реальные скорости диффу-

зионных 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.

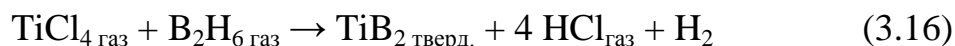
При углеродоборотермическом способе образования  $\text{TiB}_2$  реакция восстановления  $\text{TiO}_2$  углеродом в присутствии бора протекает в несколько стадий, соответствующих образованию промежуточных оксидов



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  $\text{TiB}_2$  температура восстановления снижается до 1723 – 1973 К, уменьшается содержание углерода в  $\text{TiB}_2$ , исключается его окисление и азотирование. Механизм процессов в этом случае определяется термодинамической устойчивостью оксидов и упругостью паров оксидов и субоксидов.

При образовании  $\text{TiB}_2$  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  $\text{TiB}_2$  и рост

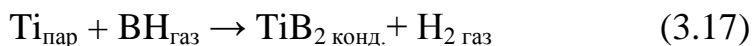
его кристаллов, отвод из газовой фазы побочных продуктов. Один из вариантов газофазного получения  $\text{TiB}_2$  может быть описан следующим уравнением



При получении  $\text{TiB}_2$  в условиях плазменного потока возможности изучения процесса боридообразования еще более ограничены, что обусловлено следующими причинами: 1) чрезвычайно высокие температуры: среднемассовая температура составляет  $2800 \div 5400$  К; 2) высокие скорости движения турбулентной реакционной химически активной смеси –  $(40 \div 60$  м/с); 3) кратковременность процесса, оцениваемая на уровне 15 мс; 4) крайне ограниченный объем реакционной зоны, составляющий  $0,0001$  м<sup>3</sup>; 5) практическая недоступность реакционной зоны для зондовой диагностики ввиду значительного возмущающего воздействия водоохлаждаемого зонда, технически исполнимого с наружным диаметром не менее  $0,6 \cdot 10^{-2}$  м; 6) сложный состав газовой фазы, подлежащей определению только после закалки и, возможно, при этом изменяющийся; 7) непреодолимые пока трудности определения содержания в газовой фазе нестабильных бороводородов. В то же время изучение механизма боридообразования наряду с научной имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет установить возможность управления содержанием примесей, в том числе содержание свободного бора.

Результаты термодинамического моделирования процессов боридообразования, описанные в разделе 2, позволяет выдвинуть две научные гипотезы образования  $\text{TiB}_2$  в условиях плазмообработки шихты:

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



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



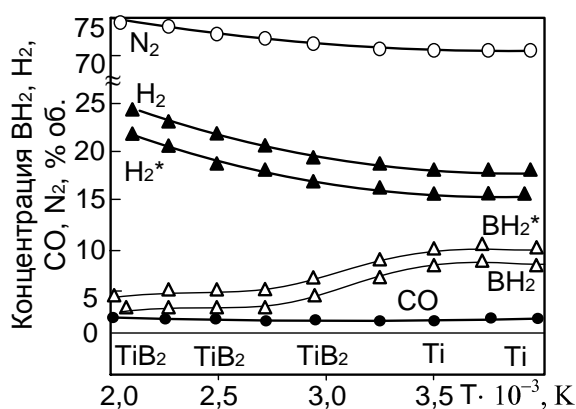


Для подтверждения гипотетических представлений, накопления и анализа необходимой научной информации были проведены следующие исследования:

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 кг/с), выполненный в виде трубки с внутренним диаметром 0,003 м и длиной 0,5 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  $5 \cdot 10^4$  градусов/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 3.17). Кривые  $\text{H}_2^*$  и  $\text{BH}_2^*$  соответствуют 1,5-кратному избытку бора.

2) Изучен с помощью масс-спектрометрического анализа состав продуктов термодесорбции образцов, отобранных при зондировании (см. таблицу 3.9)

3) Изучена с помощью растровой электронной микроскопии морфология наночастиц  $\text{TiB}_2$  (см. рисунок 3.10)



$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	3000	3500	4000
H <sub>2</sub>	23,12±0,94	19,31±0,82	18,72±0,71	18,11±0,73
BH <sub>2</sub>	0,82±0,06	3,62±0,10	7,00±0,39	7,31±0,42
H <sub>2</sub> *	21,05±	17,62±0,53	16,05±0,50	18,25±0,44
BH <sub>2</sub> *	3,37±0,10	6,54±0,28	9,12±0,49	10,21±0,63
N <sub>2</sub>	74,35±1,23	74,00±1,36	73,65±1,21	73,51±1,44
CO	0,98±0,04	1,00±0,05	1,14±0,04	1,11±0,05

Рисунок 3.17 – 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 3.9 – Состав и количества продуктов вакуумной термодесорбции образцов TiB<sub>2</sub>, неконтактировавших с атмосферой

Характеристика	TiB <sub>2</sub> (1)	TiB <sub>2</sub> (2)
Химический состав, %		
TiB <sub>2</sub>	96,26	93,27
B <sub>свободный</sub>	1,05	0,45
Ti <sub>свободный</sub>	1,13	-
C	-	1,22
O	0,44	-
N	1,12	1,24
TiO <sub>2</sub>	-	3,82
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /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 <sub>2</sub> , BH, BH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , BH, BH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub>
Количество десорбированных газообразных продуктов	1,24	1,36

\* – рассчитывался по величине удельной поверхности

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<sub>2</sub>. Сопоставление температурной зависимости концентраций BH и BH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, 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».

Полученные результаты и их обсуждение делают возможным описание процесса боридообразования в виде следующей схемы, включающей две основные температурно-пространственные зоны, и представленной на рисунке 3.18.

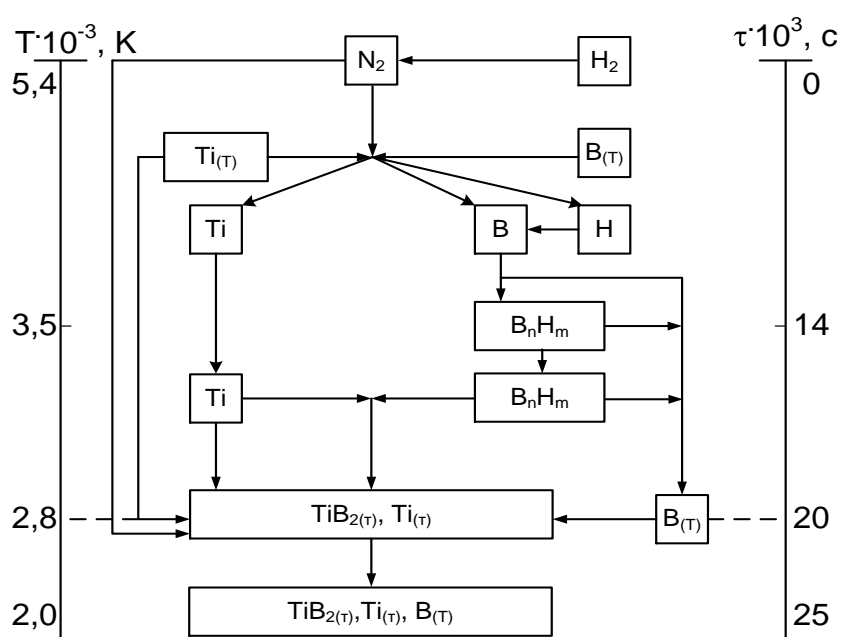


Рисунок 3.18 – Предполагаемая схема взаимодействия титана с бором в потоке азотно-водородной плазмы

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  $BH_3$ , 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  $\text{BN}_2$  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.

Таким образом, процесс боридообразования с получением  $\text{TiB}_2$  в условиях плазмообработки шихты характеризуется особенностями, существенно отличающими его от традиционных технологических вариантов. Следует также отметить, что наряду с обсуждаемым механизмом возможны и иные, не выявленные пока доступными средствами диагностики реакционные схемы, но характерные для высокотемпературных неидеальных химико-металлургических реакторов.

### **3.7 Определение окисленности и термоокислительной устойчивости диборида титана**

Как правило, наноматериалы имеют высокую химическую активность, обусловленную следующими особенностями их кристаллического строения и энергетического состояния [101, 102, 155]:

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 [148,156-158]. Их анализ в целом подтверждает специфику свойств нанокристаллических веществ и необходимость учета ее при проведении последующих технологических пределов 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 нанопродукции. Наряду с традиционными характеристиками – фазовым и химическим составами, удельной поверхностью добавлены окисленность и температура начала окисления. При этом окисленность определяется количеством кислорода (кг), приходящегося на  $1 \text{ м}^2$  поверхности нанопорошка, а температура начала его окисления соответствует изменению его массы на 1% при нагревании в воздушной среде. В качестве характеристики термоокислительной

устойчивости может учитываться также наиболее вероятный температурный интервал, в котором начинается процесс окисления при нагревании нанопорошка на воздухе.

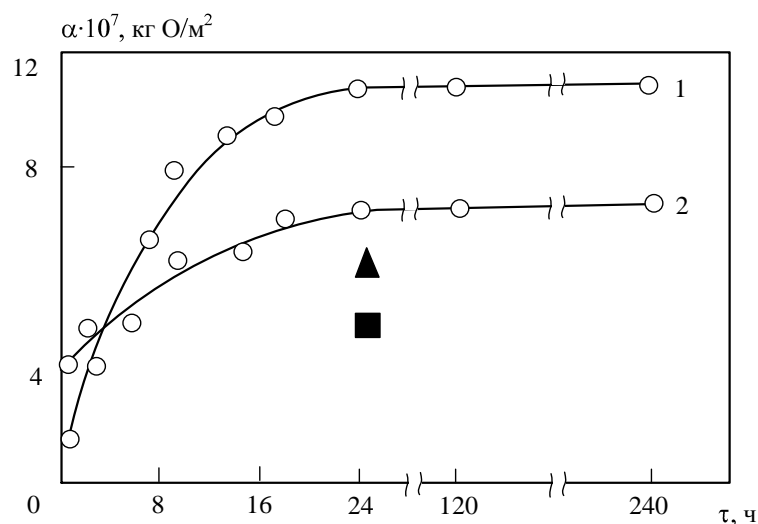
Ниже описаны результаты исследования этих характеристик для образцов диборида титана, полученных по обоим исследуемым вариантам. Отбор проб из реактора осуществлялся по методике, описанной в разделе 3.6, что позволяет исследовать образцы, не контактовавшие с воздухом при хранении. Фазовый и химический составы, удельная поверхность, начальная окисленность образцов приведена в таблице 3.10. В таблице также предоставлены для сравнения характеристики микропорошка диборида титана магниетермического способа получения ( $\text{TiB}_2$  (3)).

Таблица 3.10 - Характеристики исследуемых образцов диборида титана

Характеристики	$\text{TiB}_2$ (1)	$\text{TiB}_2$ (2)	$\text{TiB}_2$ (3)
Фазовый состав	$\text{TiB}_2$	$\text{TiB}_2$	$\text{TiB}_2$
Химический состав, %			
$\text{TiB}_2$	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, $\text{м}^2/\text{кг}$	43000	38000	2600
Размерный диапазон частиц, мкм	0,01-0,06	0,02-0,08	<5
Окисленность порошков $\times 10^7$ , $\text{кг O}_2/\text{м}^2$	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 3.19. 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 3.19 – Изменение окисленности ( $\alpha$ ) 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  $\text{TiB}_2$  (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  $\text{TiB}_2$  (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 карбидов и боридов [156,157]. 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  $\text{TiB}_2$  (1) уравнением вида

$$a = [-0,0134\tau^2 + 0,7065\tau + 1,5175] \cdot 10^{-7} \quad (3.21)$$

а для  $\text{TiB}_2$  (2) –

$$a = [-0,0044\tau^2 + 0,2672\tau + 4,1023] \cdot 10^{-7} \quad (3.22)$$

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

$\tau$  – продолжительность контактирования  $\text{TiB}_2$  с воздухом, ч.

Эти зависимости графически представлены на рисунках 3.20 и 3.21 соответственно.

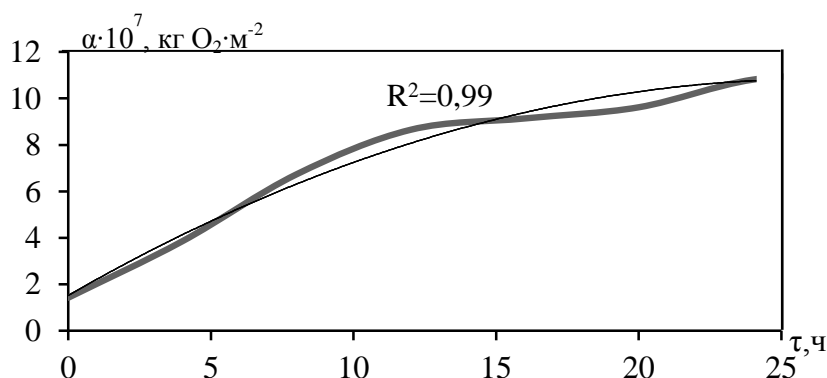


Рисунок 3.20 – Графическая зависимость окисленности ( $\alpha$ ) образцов диборида титана  $\text{TiB}_2$  (1) при контактировании их с воздухом ( $\tau$  – продолжительность контактирования  $\text{TiB}_2$  с воздухом ( $\tau=0 \div 24$  ч), ч,  $R^2$  – коэффициент детерминации)

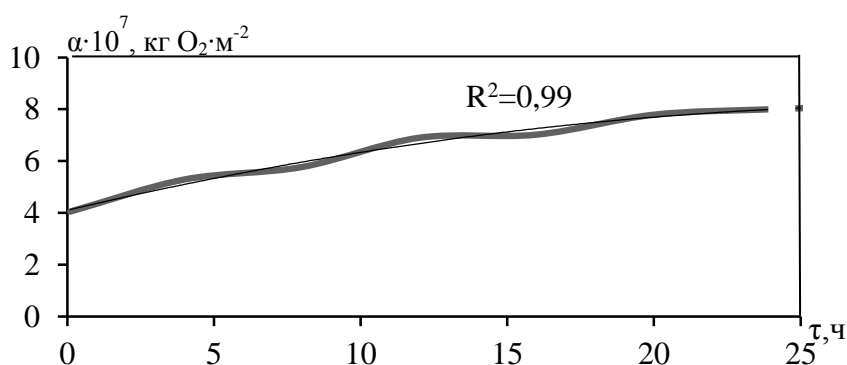


Рисунок 3.21 – Графическая зависимость окисленности ( $\alpha$ ) образцов диборида титана  $\text{TiB}_2$  (2) при контактировании их с воздухом ( $\tau$  – продолжительность контактирования  $\text{TiB}_2$  с воздухом ( $\tau=0 \div 24$  ч), ч,  $R^2$  – коэффициент детерминации)

2) Образец  $\text{TiB}_2$  (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 [159]. Действительно, концентрация СО 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 3.16) . 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  $O_2/m^2$  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, %  $92,55TiB_2 + 1,05Ti_{своб.} + 1,05B_{своб.}$  (1) и  $91,25TiB_2 + 0,83B_{своб.} + 1,21C$  (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 3.22). Следует ожидать, что темпера-

тура окисления нанокристаллического  $\text{TiB}_2$  может быть на  $30 - 50^\circ$  ниже, чем микропорошка  $\text{TiB}_2$  [19], окисление которого начинается при температуре  $688 \pm 5$  К.

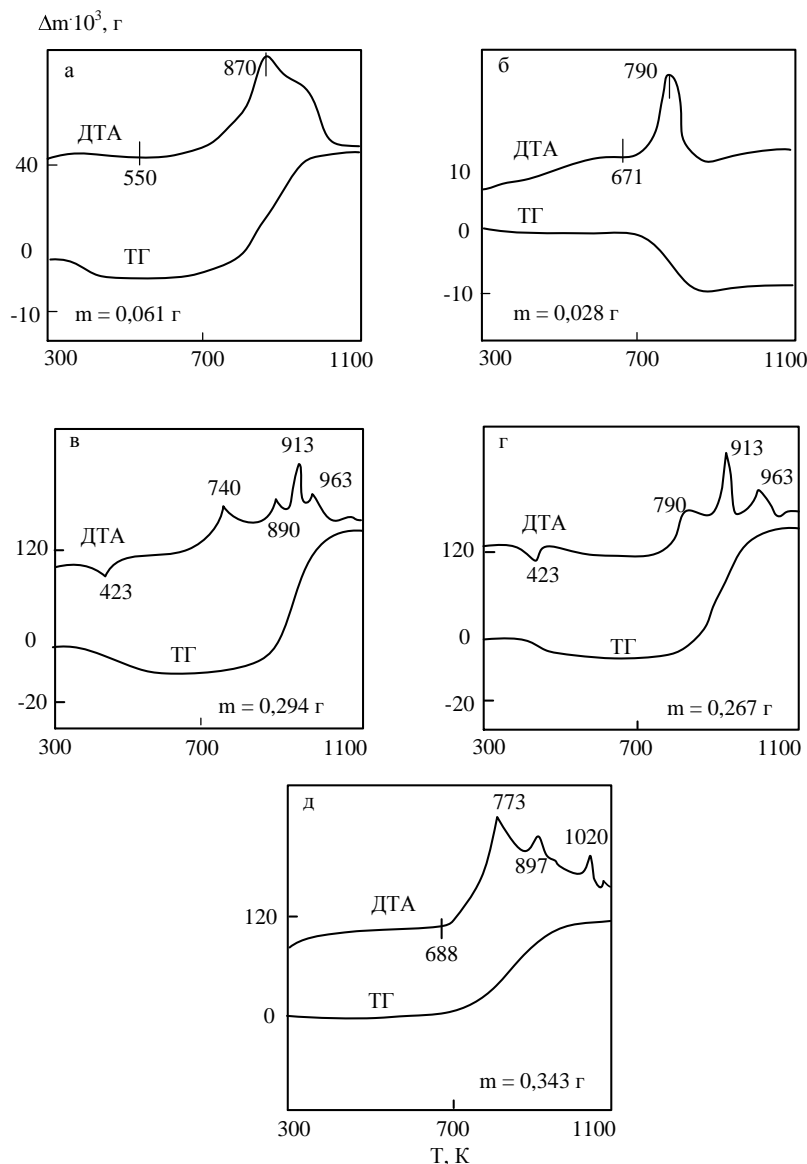


Рисунок 3.22 – Дериватограммы нанопорошков пиролитических бора (а), углерода (б), диборида титана (1) (в), (2) (г) и микропорошка диборида титана (д)

Рентгеновская термическая характеристика нанопорошков  $\text{TiB}_2$  (1) и  $\text{TiB}_2$  (2) и микропорошка  $\text{TiB}_2$  представлена на рисунке 3.23. При нагревании образцов в интервале температур  $(273 - 623) \pm 15$  К изменение интенсивности пиков не отмечается. При дальнейшем нагревании у образцов  $\text{TiB}_2$  (1) и (2) в интервале температур  $(623 - 673) \pm 15$  К и у образца микропорошка  $\text{TiB}_2$  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.

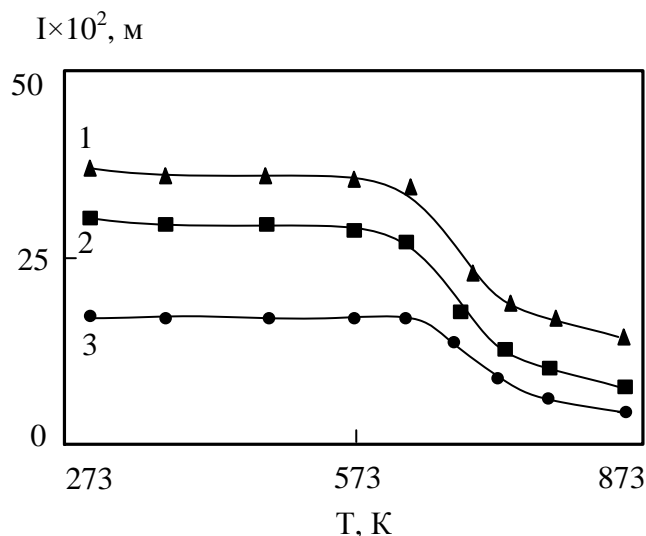


Рисунок 3.23 – Рентгеновская термическая характеристика диборида титана (1 – TiB<sub>2</sub> (1), 2 – TiB<sub>2</sub> (2), 3 – TiB<sub>2</sub> микропорошок)

В исследуемой области температур на рентгенограммах отсутствуют пики, соответствующие оксидам титана и бора, что позволяет предположить образование их в аморфном состоянии.

### Выводы

Проведены экспериментальные исследования процессов боридообразования, протекающих в азотно-водородном высокотемпературном потоке при плазмометаллургической переработке порошковых шихт, содержащих титан – бор (1), диоксид титана – бор (2):

1. Подтверждено, что в качестве титансодержащего сырья могут быть использованы порошки титана марки ПТН-8, диоксида титана марки Р-1, а борсодержащего сырья – порошок бора аморфного марки Б-99. Установлено, что продуктом боридообразования в обоих вариантах является диборид титана TiB<sub>2</sub>.

2. Получены для исследуемых технологических вариантов уравнения, описывающие зависимости содержания в продуктах диборида титана, свободного бора, углерода (в %) от основных технологических факторов:

$$[\text{TiB}_2(1)] = -90,39 + 0,03T_0 + 0,004T_3 + 0,05[\text{B}] - 3,6\{\text{H}_2\} + 0,0005T_0\{\text{H}_2\} + 0,008[\text{B}]\{\text{H}_2\},$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб.}}(1)] = 49,21 - 0,006T_0 - 0,0016T_3 - 0,09[\text{B}] + 2,15\{\text{H}_2\} - 0,0004T_0\{\text{H}_2\},$$

$$[\text{TiB}_2(2)] = 107,72 - 1,57[\text{B}] + 0,44\{\text{CH}_4\} - 0,05T_3 - 0,014T_0 + 4,07\{\text{H}_2\} + 0,0003[\text{B}]T_0 - 0,006[\text{B}]\{\text{H}_2\} + 0,00001T_3T_0 - 0,0007T_0\{\text{H}_2\},$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб.}}(2)] = -37,12 + 0,6[\text{B}] - 0,2\{\text{CH}_4\} + 0,008T_0 - 0,94\{\text{H}_2\} + 0,02T_3 - 0,0001[\text{B}]T_0 + 0,00007\{\text{CH}_4\}T_3,$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{C}(2)] = -224,9 + 1,4\{\text{CH}_4\} + 0,05T_3 + 0,04T_0 - 1,4\{\text{H}_2\} - 0,003[\text{B}]\{\text{CH}_4\} - 0,0002\{\text{CH}_4\}T_0 - 0,00001T_3T_0.$$

(в уравнениях  $T_0$  – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 K);  $T_3$  – температура закалки (2000 – 2800 K);  $[\text{B}]$  – содержание бора в шихте (100 – 125% от стехиометрически необходимого);  $[\text{CH}_4]$  – количество восстановителя (метана) (100 – 130 % от стехиометрически необходимого);  $\{\text{H}_2\}$  – концентрация водорода в плазмообразующем газе (10 – 25 % об.).

3. Определены особенности и предложен вероятный механизм образования диборида титана по схеме «пар – расплав – кристалл», включающий конденсацию паров титана в форме аэрозоля, борирование нанокapель расплава бороводородами и кристаллизацию расплава титан – бор; составлена обобщенная гипотетическая схема боридообразования, содержащая 2 зоны: высокотемпературную зону (5400 – 3500 K) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы испарения порошкообразной титан-борсодержащей шихты, «газификации» бора в бороводород, и более низкотемпературную (3500 – 2000 K), в которой происходит конденсация паров титана, значительное снижение концентрации бороводородов и образование диборида титана.

4. Проведена комплексная физико-химическая аттестация диборида титана.

Установлено:

- содержание диборида титана в полученных продуктах, не контактировавших с воздухом, составляет 96,32 (1), 93,61 (2), %, сопутствующих примесей, %: свободного бора 1,00 (1), 0,42 (2), свободного титана 1,15 (1), диоксида титана 3,84 (2), углерода 1,12 (2), вторичного кислорода 0,61 (1), 1,54 (2), азота 0,92 (1), 1,01 (2);

- диборид титана получен в нанокристаллическом состоянии, представлен частицами шарообразной или близкой к ней формы размерного диапазона (мкм) 0,01-0,06 (1), 0,02-0,08 (2);

- диборид титана при хранении на воздухе в течении первых 24 часов активно адсорбирует кислород и влагу; окисленность  $\text{TiB}_2$  (1) изменяется в пределах  $(1,42-11,06) \cdot 10^{-7}$  кг  $\text{O}_2/\text{м}^2$ ,  $\text{TiB}_2$  (2) –  $(4,05-8,15) \cdot 10^{-7}$  кг  $\text{O}_2/\text{м}^2$  и описывается уравнениями

$$a(1) = [-0,0134\tau^2 + 0,7065\tau + 1,5175] \cdot 10^7 \quad (R^2=0,99)$$

$$a(2) = [-0,0044\tau^2 + 0,2672\tau + 4,1023] \cdot 10^7 \quad (R^2=0,99)$$

- 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  $688 \pm 5$  К; сопутствующие дибориду пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур  $(550-870) \pm 12$  К и  $(671-790) \pm 17$  К соответственно.

## **4 Технологическая реализация результатов исследований**

### **4.1 Разработка и применение комплексной модели боридообразования**

Для решения проектно-технологических задач и выполнения многовариантных исследовательских и инженерных расчетов эффективной плазмометаллургической переработки различных видов титансодержащего сырья, промпродуктов и отходов разработана комплексная модель боридообразования.

Классический подход к построению комплексной многофакторной детерминированной модели сложного металлургического процесса предполагает разделение его на составляющие подпроцессы и формирование соответствующих подмоделей на основе совместного решения описывающих их систем математических уравнений [160]. Учитывая, что решение уравнений проводится в условиях неизбежности целого ряда допущений, результаты моделирования носят прогнозный характер. Тем не менее, для исследования металлургических процессов математическое моделирование распространено достаточно широко, поскольку при соответствующем компьютерном программном обеспечении позволяет проводить многовариантные расчеты и обеспечивает накопление важной для технологического проектирования информации.

Для правильного построения комплексной модели необходима корректная по физико-химической сущности постановка задач, решаемых в рамках каждой подмодели. Из 7 составляющих плазмообработку порошкообразной шихты последовательно реализуемых технологических процессов (стадий) (см. раздел 2.1), три стадии являются основными, определяющими качество диборида как товарного продукта. Это – 1) генерация высокоэнтальпийного потока газа- теплоносителя; 2) смешивание порошкообразного сырья с плазмой, его нагрев и испарение; 3) формирование реакционной боридообразующей смеси, образование  $TiB_2$  и формирование его наночастиц как результат протекания процессов коалесценции и коагуляции. Это предопределяет возможность построения модели на основе трех подмоделей: «Плазмогенерация» (1); «Испарение сырья» (2); «Боридообразование» (3).

Подмодель 1 «Плазмогенерация» основана на использовании следующих расчетных зависимостей тепловых и газодинамических характеристик плазменных струй, генерируемых в плазмотронах, и плазменного потока, формирующегося в камере смешения реактора:

$$U = \frac{11044}{10^{0,03M}} \left( \frac{G}{I \cdot d_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

$$\eta_n = \left[ 1 + 5,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{I^2}{G_g \cdot d_1}^{0,27} \cdot \frac{G_g}{d_1}^{-0,27} \cdot P_{N_2} \cdot d_1^{0,3} \cdot \left( \frac{l_1}{d_1} + \frac{l_2}{d_2} \right)^{0,5} \right] \quad (4.2)$$

$$H_c = \frac{N_n \cdot \eta_n}{G_g} \quad (4.3) \quad T_c = f(H_c) \quad (4.4) \quad Re_c = \frac{v_c \cdot d_2 \cdot \rho_c}{\mu_c} \quad (4.5)$$

$$N = 3 \cdot P \cdot \eta_n \cdot \eta_{к.с} \quad (4.6) \quad H_n = \frac{N}{3G_g} \quad (4.7) \quad T_n = f(H_n) \quad (4.8)$$

$$Re_n = \frac{v_n \cdot d_3 \cdot \rho_n}{\mu_n} \quad (4.9)$$

В уравнениях (4.1-4.9) приняты следующие обозначения:  $N_n$  – заданная мощность плазмотрона, кВт;  $U$  – напряжение на дуге, В;  $I$  – ток дуги, А;  $M$  – молекулярная масса азота;  $G_g$  – массовый расход плазмообразующего газа в плазмотроне, кг/с;  $d_1$  и  $l_1$  – диаметр и длина дугового канала плазмотрона, м;  $d_2$  и  $l_2$  – диаметр и длина уступа плазмотрона, м;  $P_{N_2}$  – давление азота на выходе из плазмотрона, Па;  $H_c$  и  $H_n$  – удельная энтальпия плазменной струи и плазменного потока соответственно на выходе из анода плазмотрона и на входе в канал реактора, кДж/кг;  $T_c$  и  $T_n$  – среднемассовая температура плазменной струи и плазменного потока соответственно на выходе из анода плазмотрона и на входе в канал реактора, К;  $\eta_n$ ,  $\eta_{к.с}$  – тепловые КПД плазмотрона и камеры смешения, доли ед.;  $N$  – полезная мощность, подводимая к реактору, кВт;  $Re_c$ ,  $Re_n$  – числа Рейнольдса, определенные для условий истечения плазменной струи из анода и вхождения плазменного потока в канал реактора;  $v_c$ ,  $\rho_c$ ,  $\mu_c$  – скорость, плотность и вязкость плазменной струи при температуре  $T_c$  соответственно м/с, кг/м<sup>3</sup>, Па·с;  $v_n$ ,  $\rho_n$ ,  $\mu_n$  – скорость, плотность и вязкость плазменного потока при температуре  $T_n$  соответственно м/с, кг/м<sup>3</sup>, Па·с.

Уравнения (4.1, 4.2) получены научной школой академика РАН М.Ф. Жукова [161] для работающего на азоте плазмотрона серии ЭДП-104А на основе обработки

экспериментальных данных с использованием теории подобия. Подмодель обеспечивает прогнозирование тепловых и газодинамических характеристик формируемых в плазмотронах плазменных струй и формируемого в камере смешения при их соударении плазменного потока в зависимости от расхода плазмообразующего газа и подводимой к плазмотронам мощности.

Подмодель 2 «Испарение сырья», основанная на совместном решении уравнений движения сырья, межкомпонентного теплообмена и теплообмена плазменного потока со стенками реактора, подробно описана в разделе 2.3 и обеспечивает прогнозирование энергетических режимов эффективной переработки различного титанборсодержащего сырья. При этом учитывается зависимость степени испарения  $K_p$  от характеристики сырья (плотности  $\rho_p$ , удельной теплоемкости  $C_p$ , коэффициента теплопроводности  $\lambda_p$ , температур начальной  $T_{p0}$ , плавления  $T_{pm}$ , испарения  $T_{pr}$ , теплот плавления  $\Delta H_m$  и испарения  $\Delta H_r$ , диаметра частицы  $d_p$  и коэффициента её формы  $f_p$ ) и параметров работы реактора и процесса (мощности, подводимой в реактор  $N$ , массового расхода плазмообразующего  $G_g$  и транспортирующего газа  $G_t$ , сырья  $\mu_p$ , диаметров каналов реактора  $D$  и фурмы  $D_0$ )

$$K_p = f(\rho_p, C_p, \lambda_p, T_{pm}, T_{pr}, \Delta H_m, \Delta H_r, d_p, f_p, G_g, G_t, \mu_p, D \text{ и } D_0)$$

Подмодель 3 «Боридообразование» должна основываться на уравнениях, учитывающих влияние кинетических факторов на выход (содержание в продуктах) диборида титана, и уравнениях, описывающих эволюцию дисперсности его частиц в условиях плазменного потока.

Кинетические уравнения должны быть составлены для наиболее вероятных реакций боридообразования. Однако проведение высокотемпературных кинетических расчетов применительно к процессам с участием конденсированной фазы в плазме атмосферного давления методами классической химической кинетики затруднено из-за отсутствия информации о наиболее вероятных реакциях боридообразования и полного отсутствия данных об их константах скоростей для исследуемой области температур. В связи с этим более реальным представляется макрокинетический подход, предполагающий выбор для подмодели полученных уравнений вида



$$[\text{TiB}_2], [\text{Ti}_{\text{своб.}}], [\text{B}_{\text{своб.}}], [\text{C}][\text{TiO}_2] = f(K_p, T_0, T_3, \{\text{H}_2\}, [\text{B}], \{\text{CH}_4\}) \quad (4.10)$$

Уравнения описывают зависимость содержания диборида титана в продуктах плазмообработки от степени испарения сырья  $K_p$ , начальной температуры  $T_0$ , температуры закалки  $T_3$ , количества бора в шихте  $[\text{B}]$ , концентрации водорода в плазмообразующем газе  $\{\text{H}_2\}$ , количества восстановителя  $\{\text{CH}_4\}$  для  $\text{TiO}_2$ .

Полученные при изучении особенностей процесса боридообразования в условиях плазменного потока результаты свидетельствуют о высокой вероятности образования  $\text{TiB}_2$  при кристаллизации титан-борсодержащего расплава - продукта борирования бороводородами металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров титана (см. раздел 3.5). Такое видение процесса боридообразования предполагает возможность формирования наночастиц по механизмам коалесценции и коагуляции, реализуемым в различных температурных зонах. Следовательно, изменение размеров частиц  $\text{TiB}_2$  в этом случае происходит в объеме плазменного потока в интервале температур от конденсации паров титана до кристаллизации  $\text{TiB}_2$ . Это предопределяет как минимум, двухэтапное рассмотрение этого сложного процесса. Однако проведенный анализ профильной научно-технической литературы в частности, работ [162-166] свидетельствует о том, что до сих пор не разработана универсальная комплексная модель процесса конденсации, хотя и предложены варианты теоретического прогнозирования дисперсности твердых частиц конденсационного происхождения. Так, в работах [167,168] выполнено теоретическое математическое моделирование процесса объемной конденсации для количественного прогнозирования дисперсности образующихся нанопродуктов. Однако модель не адаптирована к системе с химическими превращениями, не учитывает сложные неизотермические турбулентные течения в объеме плазменного потока, а расчетные уравнения предполагают использование целого ряда теоретически и экспериментально неопределимых коэффициентов. В работах [167,168] отсутствуют проверка модели, результаты моделирования конкретных процессов, что ограничивает прикладную значимость достигнутых авторами результатов.

В работах [165,166] представлена трехмерная модель формирования наноча-

стиц по коагуляционному механизму в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением на базе электродугового плазмотрона. Математическое описание пространственной задачи формирования наночастиц в реакторе включает уравнения Навье-Стокса, усредненные по Рейнольдсу, уравнения транспорта термической энергии, учитывающие радиационный теплообмен для оптически непрозрачной среды, уравнения для функции распределения частиц по размеру, начальные и граничные условия. Программа моделирования процесса формирования наночастиц в плазменном реакторе реализована в среде программного комплекса ANSYS/CFX 12.1 с использованием программной платформы ANSYS Workbench.

При построении модели были приняты следующие допущения: время образования первичных частиц значительно меньше времени их коагуляционного роста в рабочей зоне реактора; рост частиц в этой зоне рассматривается не с образования зародышей, а с появления частиц размером 1 нм в зоне реактора, определяемой изотермой конденсации вещества частиц; рост наночастиц осуществляется в результате неупругих столкновений частиц, находящихся в жидком состоянии, то есть в температурной зоне, ограниченной температурами кристаллизации (затвердевания)  $T_{\min}$  и кипения  $T_{\max}$ .

С использованием разработанной модели были выполнены расчеты формирования наночастиц W, Cu и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – материалов с сильно различающимися температурами фазовых превращений – и проведена экспериментальная проверка их результатов. Установлено, что для повышения точности описания формирования наночастиц в процессах, характеризующихся значительными тепловыми эффектами (окисление Al), необходимо учитывать их вклад в баланс энергии, а при моделировании формирования наночастиц с низкой температурой плавления необходимо учитывать возможные процессы их спекания в слое. Достигнутые авторами работ [165,166] результаты свидетельствуют, с одной стороны, о достаточно высоком уровне моделирования, а с другой – о необходимости адаптации модели к многокомпонентным системам с химическим взаимодействием, поиска решений, обеспечивающих при моделировании оценку вклада в укрупнение наночастиц как коалес-

ценции, так и коагуляции.

Отмеченные выше и пока непреодолимые недостатки известных математических моделей формирования наночастиц в условиях плазменного потока побудили ряд исследователей к экспериментальному изучению температурной зависимости среднего размера частиц при их укрупнении [169-176]. Зондирование плазменного потока при различных температурах и исследование отобранных проб методами электронной микроскопии и БЭТ позволило получить температурную зависимость их дисперсности в виде

$$d = AT^m \quad (4.11)$$

где  $d$  – средний размер частиц;

$A$  – коэффициент, зависящий от физических свойств конденсата;

$T$  – температура плазменного потока

Полученная авторами [176] подобная зависимость для получения в плазменном потоке  $TiB_2$  из реакционной смеси ( $TiO_2+B+C_3H_8+C_4H_{10}$ ) и интервала температур 2500-3200 К имеет следующий вид ( $d$  в м)

$$d = (1,46 \pm 0,025) \cdot 10^{-5} \cdot T^{-0,741 \pm 0,165} \quad (4.12)$$

Эта температурная зависимость принята в качестве расчетной для описания эволюции дисперсности  $TiB_2$ .

Структура математической модели процессов боридообразования приведена на рисунке 4.1. Для моделирования процесса боридообразования создана компьютерная программа «Моделирование плазменного синтеза бориды титана», представляющая законченный продукт с возможностью реализации на компьютерах класса IBMPC под управлением MS Windows и установленным Microsoft Accesses.

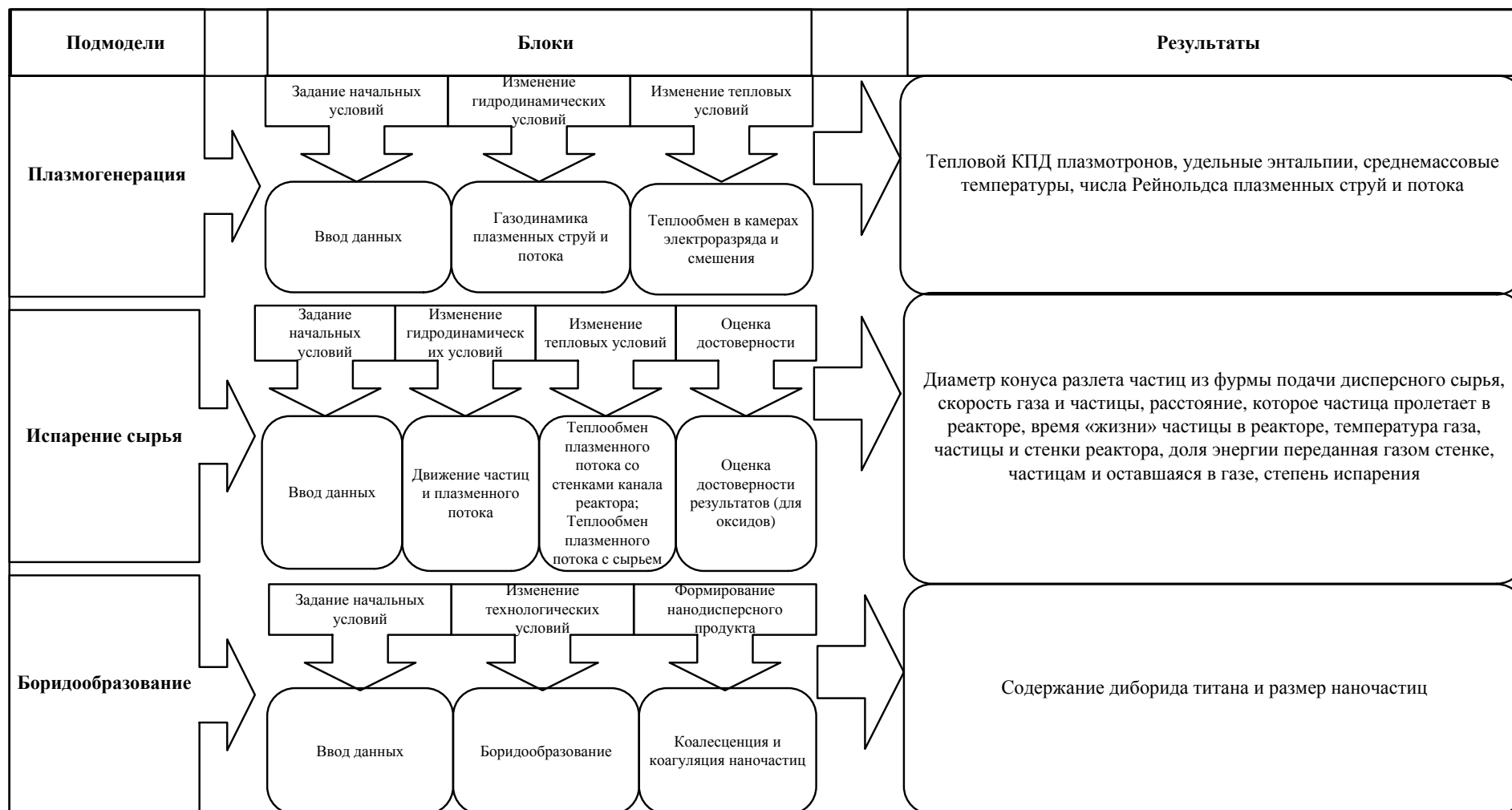


Рисунок 4.1- Структура математической модели процессов боридообразования

Язык программирования - Visual Basic for Application. Разработанная программа вместе с программами подмоделей 1 «Плазмогенерация» и 2 «Испарение сырья» образуют программное обеспечение комплексной математической модели процессов боридообразования, позволяющее осуществлять многовариантные исследовательские и инженерные расчеты параметров эффективной переработки различных титан-борсодержащих сырьевых материалов в диборид  $TiB_2$ . Программа зарегистрирована в объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО (свидетельство о регистрации электронного ресурса № 21506 от 07.12.2015)[177].

С использованием разработанной математической модели выполнены расчеты параметров плазменных струй и потока, условий эффективного испарения порошкообразного сырья и боридообразования, эволюции дисперсности боридных наночастиц, результаты которых представлены на рисунках 4.2 – 4.6. Можно видеть, что эффективность процессов боридообразования напрямую определяется условиями испарения сырья, газификации бора и пиролиза метана.

Точность разработанной модели оценивалась двумя методами:

- для варианта 1 ( $Ti+V+H_2$ ) с использованием проверочной выборки, полученной при переработке в плазменном реакторе шихты, содержащей порошок титана марки ПТМ крупностью – 40 мкм;

- для варианта 2 ( $TiO_2+CH_4+V+H_2$ ) путем сопоставление расчетной степени испарения  $TiO_2$  и экспериментально определенной степени её восстановления в условиях плазменного потока; степень восстановления определялась по соотношению фактической и равновесной концентрации монооксида углерода в технологических газах.

Результаты оценки точности для варианта 1 приведены в таблице 4.1, а для варианта 2 в таблице 4.2 и подтверждают достаточную сходимость прогнозных и практических результатов. Во всех случаях отмечаются более низкие значения практических данных по сравнению с расчетными, что обусловлено, по-видимому, влиянием неизотермичности потока газа - теплоносителя.

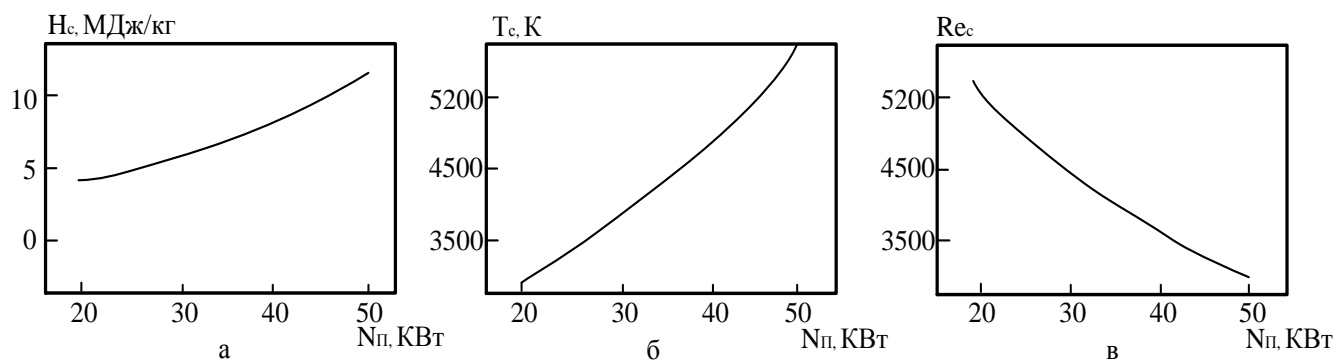


Рисунок 4.2 – Зависимость удельной энтальпии (а), среднемассовой температуры (б) и числа Рейнольдса (в) плазменной струи на входе в камеру смешения от мощности плазмотрона ( $G_g = 3 \cdot 10^{-3}$  кг/с)

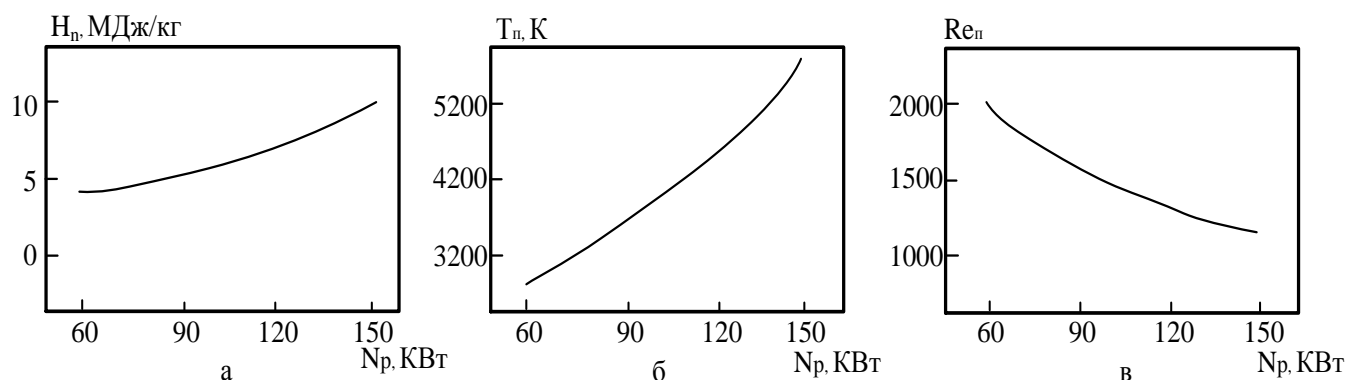
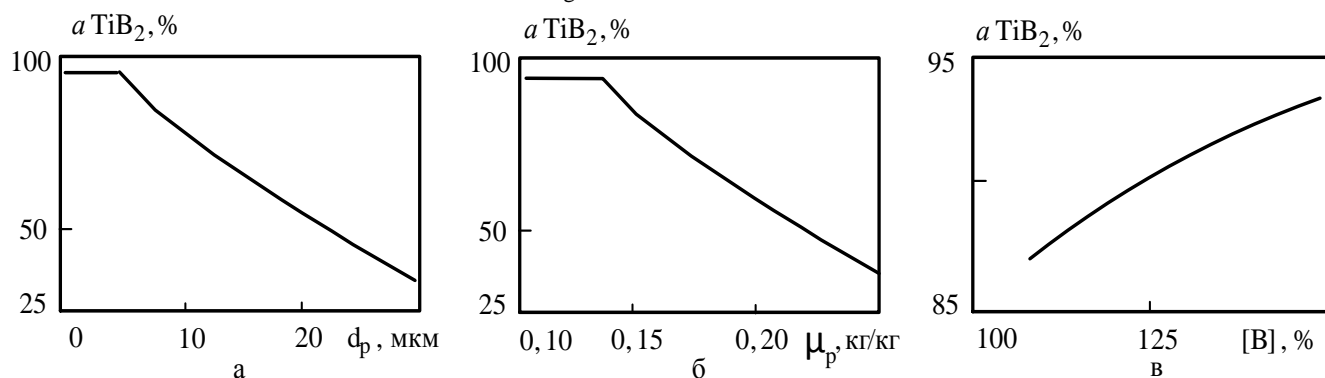


Рисунок 4.3 – Зависимость удельной энтальпии (а), среднемассовой температуры (б) и числа Рейнольдса (в) плазменного потока на входе в канал реактора от его мощности ( $G_g = 3 \cdot 10^{-3}$  кг/с,  $D = 0,054$  м)



а)  $\mu_p = 0,14$  кг/кг,  $T_{п} = 5400$  К,  $T_3 = 2800$  К,  $[B] = 112,5$  %,  $\{H_2\} = 10$  % об.;

б)  $d_p = 5$  мкм,  $T_{п} = 5400$  К,  $T_3 = 2800$  К,  $[B] = 112,5$  %,  $\{H_2\} = 10$  % об.;

в)  $d_p = 5$  мкм,  $\mu_p = 0,14$  кг/кг,  $T_{п} = 5400$  К,  $T_3 = 2800$  К,  $\{H_2\} = 10$  % об..

Рисунок 4.4 – Зависимость содержания (а) диборида титана в продуктах плазмообработки от крупности порошка титана (а), его массовой расходной концентрации (б) и содержания бора в шихте (в) (Вариант 1 - (Ti+B+H<sub>2</sub>))

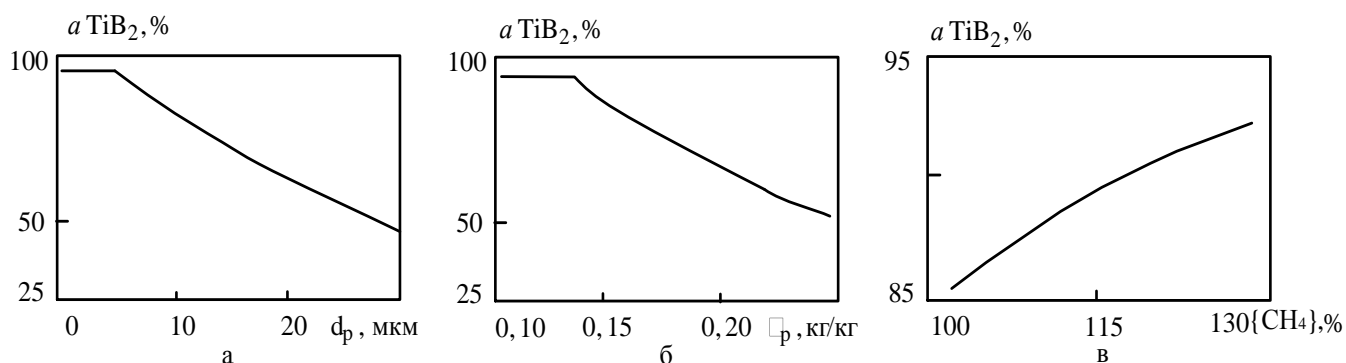


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания (а) диборида титана

в продуктах плазмообработки от крупности порошка титана (а), его массовой расходной концентрации (б) и расхода метана (в) (Вариант 2 - ( $\text{TiO}_2 + \text{CH}_4 + \text{B} + \text{H}_2$ ))

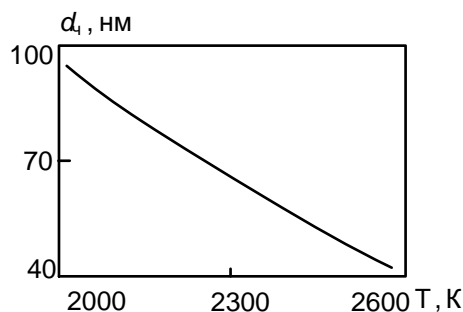


Рисунок 4.6 – Эволюция дисперсности наночастиц диборида титана в плазменном потоке

Таблица 4.1 – Сравнение расчетных и экспериментальных результатов для варианта 1

$T_0, \text{K}$	Содержание диборида титана, %							Отклонение, %
	$y_{\text{расч.}}$	$y_3^1$	$y_3^2$	$y_3^3$	$y_3^4$	$y_3^5$	$y_{3 \text{ ср}}$	
5400	36,6	34,9	32,1	31,2	30,5	30,9	31,9	12,9
5000	24,3	21,3	20,9	19,4	22,2	21,5	21,1	12,8

Таблица 4.2 – Сравнение расчетных и экспериментальных результатов для варианта 2

$T_0, \text{K}$	Степень испарения, %	Степень восстановления $\alpha$ , %				Отклонение, %
		$\alpha_3^1$	$\alpha_3^2$	$\alpha_3^3$	$\alpha_{3 \text{ ср}}$	
5400	100,0	88,1	90,9	89,8	89,6	10,4
5000	82,0	71,3	69,2	72,9	71,7	12,6

## 4.2 Разработка и освоение технологического процесса получения диборида титана

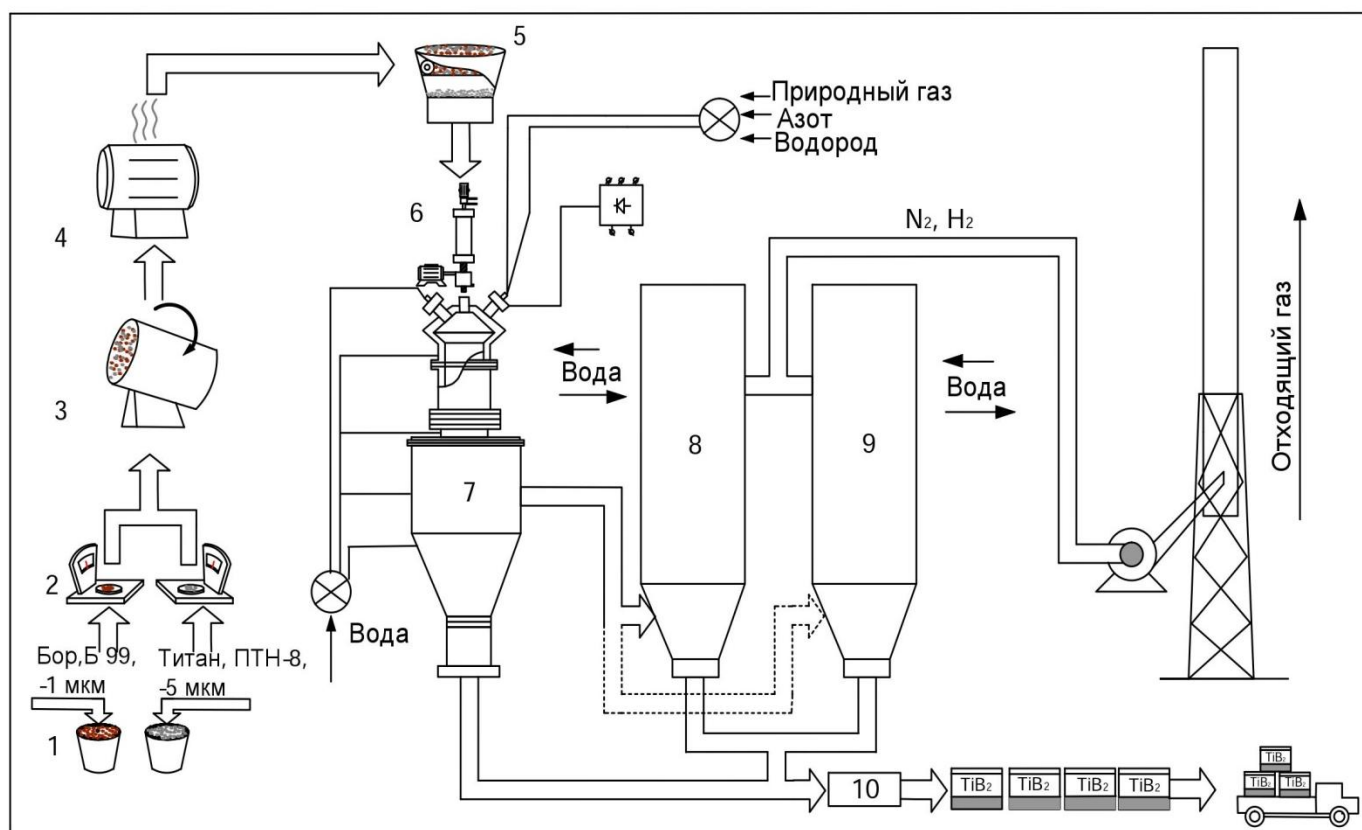
На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований разработан технологический процесс получения диборида титана по варианту 1 ( $\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2$ ) и необходимая для его реализации нормативно-техническая документация: аппаратурно-технологическая схема, технологическая инструкция ТИ-02-2017 и технические условия ТУ 40-АЖПТ-004-2017, а также определены основные технико-экономические показатели. Нормативно-техническая документация передана ООО «Полимет» для производства заказных партий диборида титана.

Аппаратурно-технологическая схема представлена на рисунке 4.7 и включает следующие операции и стадии: 1) входной контроль сырья и технологических газов; 2) подготовка титан-борсодержащей шихты: хранение, дозирование и смешивание компонентов в течение 4-х часов в ацетоне в барабанном смесителе; сушка в сушильном шкафу при температуре 333 К в течение 6 ч, протирка через сито – 150 мкм и загрузка в порошковый дозатор; 3) плазмообработка шихты в соответствии с заданными технологической инструкцией ТИ-02-2017 оптимальными энергетическими режимами; 4) охлаждение и частичное осаждение в закалочной осадительной камере отходящего от реактора газового потока до рабочей температуры рукавных металлканевых фильтров (1000-1100 К), отделение от него диборида титана в фильтрах при скорости фильтрования  $(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ; 5) аттестация нанокристаллического  $\text{TiB}_2$  по химическому составу и дисперсности в соответствии с техническими условиями ТУ 40-АЖПТ-004-2017, упаковка в запаянные двойные полиэтиленовые пакеты и отправка на склад готовой продукции.

Основные показатели качества и технико-экономические показатели получения диборида титана для условий производства заказных партий в ООО «Полимет» представлены в таблице 4.3. Производственная себестоимость и отпускная цена рассчитывались в соответствии с рекомендациями [178]. Годовая производительность одного реактора в условиях трехсменной работы с коэффициентом использования оборудования 0,7 составляет с учетом потерь сырья на стадии плазмообработки и



диборида титана на стадии улавливания 17,25 т/год при отпускной цене 34670 руб./кг (619 \$/кг). Себестоимость диборида титана составляет 25550 руб./кг и имеет следующую структуру, %: сырье, материалы и электроэнергия - 82; заработная плата и отчисления на социальные нужды – 8; содержание и эксплуатация оборудования- 5; расходы общецеховые, общехозяйственные, коммерческие - 5.



1 – хранение шихтовых материалов и подготовка шихты; 2- дозирование; 3 – смешивание; 4 – сушка; 5 – протирка; 6 – загрузка шихты в дозатор; 7 – плазмообработка; 8-9 – охлаждение отходящего пылегазового потока и отделение целевого продукта; 10 – сбор, контроль качества и упаковка

Рисунок 4.7 – Аппаратурно-технологическая схема получения диборида титана

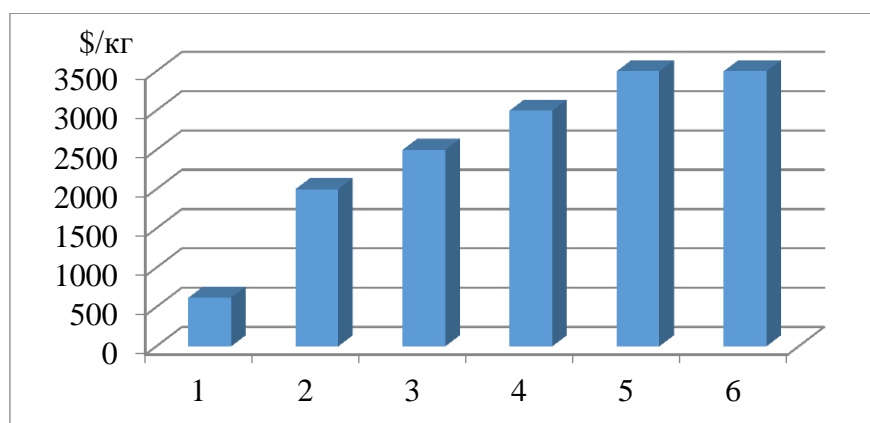
Таблица 4.3 – Основные технико-экономические показатели получения диборида титана

Показатели	Фактическое значение
Количество реакторов, шт.	1
Установленная мощность, кВт	150
Коэффициент использования оборудования, доли ед.	0,7
График работы	3 смены x 8 час.

Продолжение таблицы 4.3

Показатели	Фактическое значение
Производственная себестоимость, руб/кг	25550
Производительность, т/год	17,25
Удельный расход газа теплоносителя (азота), т/т	7,8
Удельный расход водорода, т/т	0,26
Удельный расход порошка титана, т/т	0,72
Удельный расход порошка бора, т/т	0,33
Удельный расход электроэнергии, тыс. кВт·ч/т	39,7
Содержание основной фазы (TiB <sub>2</sub> ), %	92
Цена (на 01.06.2017), руб/кг	34670

Сопоставление цены с ценовыми предложениями для нанокристаллического диборида титана зарубежных компаний свидетельствуют о конкурентоспособности разработанного технологического процесса (рисунок 4.8)



1- Предлагаемая технология; 2-«Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (Хьюстон); 3 - «US Research Nanomaterials Inc» (Хьюстон); 4-«American Elements» (Лос-Анджелес); 5 - «PlasmaChem GmbH» (Берлин); 6 - «NEOMAT Co» (Саласпилс)

Рисунок 4.8 – Мировой уровень цен на нанокристаллический диборид титана

#### 4.3 Технические решения и предложения по применению диборида титана в составе композиционных защитных покрытий

**Коррозионно-защитные покрытия в приборо- и машиностроении.** Коррозионно-защитные покрытия наносятся для защиты поверхности изделий от коррозии в процессе их эксплуатации в различных условиях (в помещении, под открытым небом, в особых климатических и химических средах). В практике нанесения таких покрытий лидирующие технологические позиции долгие годы удерживают электро-

химические процессы, обеспечивающие получение гальванопокрытий. При всем многообразии гальванопокрытий покрытия на основе никеля, т.н. никелирование, характеризуется наибольшим объемом использования в машиностроении и приборостроении, составляющем 75 % от общего объема электроосаждаемых металлов. Однако, несмотря на многолетний технологический опыт никелирования, к качеству получаемой никелевой матрицы остается много претензий. Действительно, с помощью РЭМ можно констатировать наличие в никелевом покрытии нанопор различных форм и размеров – от 20 до 200 нм, выступающих в процессе эксплуатации в качестве очагов разрушения (рисунок 4.9).

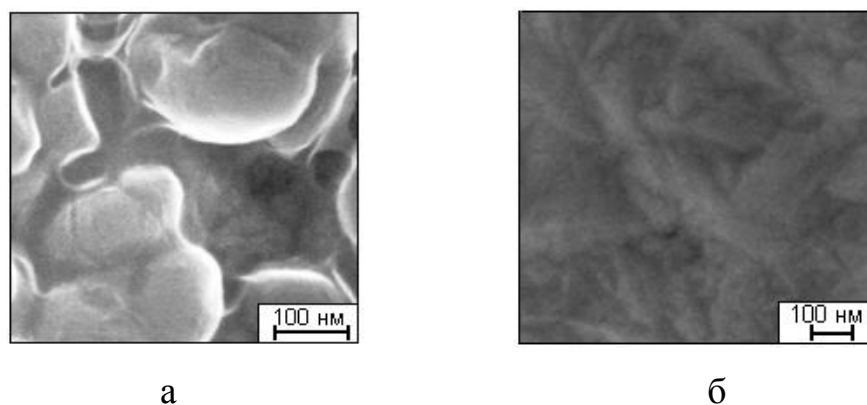


Рисунок 4.9 - Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП TiB<sub>2</sub> (б)

Это предопределяет поиск новых технологических решений, позволяющих повысить коррозионно-защитные и другие свойства гальванопокрытий. Одним из таких направлений является электроосаждение композиционных покрытий из электролитов, содержащих дисперсную упрочняющую фазу. Технология композиционного электроосаждения получила развитие благодаря научным школам профессоров Р. С. Сайфуллина (КГТУ), Г. В. Халдеева (ПГУ), Т. Е. Цупак (РГХТУ), В. Ю. Долматова (СПбГПУ), основные достижения которых обобщены в работах [179-182]. В их работах подтверждена высокая эффективность применения в качестве упрочняющей фазы детонационных наноалмазов размерного диапазона 1-10 нм. Однако высокая стоимость наноалмазов, в среднем составляющая 3000 \$/кг, стимулирует разработку и введение в обращение альтернативных наноалмазам материалов, более доступных по стоимости.

В связи с этим в условиях ООО «Полимет» проведено опробование диборида титана с размером частиц 35-38 нм (ТУ 40-АЖПТ-004-2017) в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей, подвергающихся в процессе работы коррозии, взамен используемых наноалмазов, поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь». Результаты приведены в Приложении и описаны в работах [183-186]. В обоих случаях обеспечивается формирование мелкозернистых, плотных и практически беспористых покрытий (для  $\text{Ni-TiB}_2$  см. рисунок 4.9), по коррозионной стойкости превосходящих обычное никелевое покрытие в 12 раз. Насыщение никелевой матрицы нанокompонентами достигается при содержании их всего 0,74-0,77 %, что не позволяет констатировать образование композиционного материала в обычном понимании, когда содержание упрочняющей фазы в матрице составляет чаще всего (10-30) %. Вероятнее всего наночастицы выступают в качестве сильного структурообразователя-модификатора в процессе электрокристаллизации никеля, что приводит к образованию высокодисперсной структуры покрытия с высокой коррозионной стойкостью и повышенными механическими свойствами. При использовании диборида упрощается и ускоряется операция приготовления электролитной суспензии; в 2 раза возрастает скорость осаждения покрытий; в 4,8 раз снижается стоимость 1 м<sup>3</sup> электролита. При замене 1 кг наноалмазов диборидом титана экономическая эффективность составляет 133330 руб. Экономическая эффективность определена для стоимости диборида титана 34670, наноалмазов - 168000 руб./кг

**Защитные покрытия катодов алюминиевых электролизеров.** В зарубежной практике алюминиевого производства материалы для защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров поставляются фирмой «МОЛТЕК» и имеют торговые марки ТИНОР А, ТИНОР М и утолщенный ТИНОР [17, 94]. ОК «РУСАЛ» также проявляет определенный технологический интерес к созданию и промышленному применению смачиваемых катодов. В 2016 г. её Инженерно-технологический центр совместно с крупнейшим российским производителем углеродистых материалов «Группа» Энергопром» начал производственные испытания электролизеров с защитными покрытиями катодов на основе композиции  $\text{TiB}_2$  + пек

в условиях АО «РУСАЛ-Красноярск». В связи с этим проведена оценка перспектив освоения и реализации технологии смачиваемого катода в рамках компании, некоторые результаты которой приведены в таблице 4.4. Оценка проведена для условий 2016 г. из предположения уменьшения МПР на 1 см, повышения катодного выхода алюминия по току на 1 %, снижения падения напряжения в контакте алюминий-подина на 50 мВ, толщины покрытия 8 мм, удельного расхода  $TiB_2$  0,26 кг/т Al, повышения среднего срока службы электролизера с 1625 до 2555 суток при величине удельных затрат на капремонт 2500 руб./т Al.

Таблица 4.4 – Базовые и ожидаемые показатели производства алюминия ОК «РУСАЛ» (Россия) при применении катодов УГ и УГ -  $TiB_2$

Показатели производства алюминия	УГ катоды	УГ - $TiB_2$ катоды
Производство Al, т/год	3724000	3724000
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	14000	12500
Снижение потерь электроэнергии, кВт·ч/т Al	-	1500
Годовой расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	52176000000	46550000000
Экономия электроэнергии, кВт·час/год	-	5586000000
Экономия в денежном выражении, \$/год	-	123203000
Эквивалентное производство Al, т/год	-	44700
Средний срок службы катода, сут.	1625	2555
Удельные затраты на капремонт, руб./т Al	2500	2500
Экономия в денежном выражении, \$/год	-	99306000
Общая экономия в денежном выражении, \$/год	-	225120000
Удельный расход $TiB_2$ , кг/т Al	-	0,26
Потребность в $TiB_2$ , т/год	-	968
Допустимая цена $TiB_2$ , \$/кг	-	230

Годовая потребность в дибориде титана одного алюминиевого завода, например, Хакасского с одной сверхдлинной серией электролиза с напряжением 1600 В и силой тока 350 кА, с количеством установленных электролизеров 336 производительностью порядка 280000 т алюминия в год составляет 72 т.

Для ООО «Инженерно-технологический центр ОК «РУСАЛ» разработано техническое предложение по организации собственного производства диборида ти-

тана как основного компонента катодных покрытий алюминиевых электролизеров, включающее технологический процесс получения диборида титана, комплекс основного и вспомогательного оборудования и обоснование основных технико-экономических показателей производства.

Необходимый объем инвестиций и прогнозируемые основные показатели производства приведены в таблице 4.5. Требуемый объем инвестиций для организации производства диборида титана в составе 3-х плазмометаллургических реакторов общей мощности 450 кВт составляет 93,3 млн. руб. При этом прогнозируется достижение годовой производительности 52 т/год при отпускной цене 34670 руб./кг. Срок окупаемости капитальных вложений составляет 0,5 года.

Таблица 4.5 – Прогноз основных технико-экономических показателей производства диборида титана

Показатели	Прогнозируемые значения
Производственная площадь, м <sup>2</sup>	300
Установленная мощность, кВт	450
Количество реакторов, шт	3
Инвестиции в основные и оборотные фонды, млн. руб.	93,3
Коэффициент использования оборудования, доли ед.	0,7
График работы, количество смен	2 смены x 12 час.
Годовая производительность, т/год	52
Годовая потребность в сырье, т/год	
-титана порошок марки ПТН-8	37,3
-бора порошок марки Б-99	17,1
Годовое энергопотребление, млн. кВт·ч	2,06
Срок окупаемости капитальных вложений, лет	0,5

### Выводы

1. Разработана комплексная многофакторная математическая модель процессов боридообразования, протекающих при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья, включающая 3 подмодели: 1 – «Плазмогенерация», 2 – «Испарение сырья», 3 – «Боридообразование». Модель имеет блочную структуру и позволяет рассчитывать параметры плазменных струй и потока, условия эффективного испарения порошкообразного сырья и боридообразования, эволюцию дисперсности боридных наночастиц. Для подмодели 3 «Боридообразование» создана

компьютерная программа (Свидетельство №21509 о регистрации в ОФЭР «Наука и образование» РАО). Подтверждена эффективность применения комплексной математической модели для выполнения исследовательских и инженерных расчетов технологических показателей плазмопереработки различных видов титан-содержащего сырья.

2. Разработан и освоен в условиях ООО «Полимет» технологический процесс получения диборида титана, включающий обработку титан-борсодержащей шихты, составленной из порошков титана и бора марок ПТН-8 и Б-99, в азотно-водородном плазменном потоке. Для организации производства диборида титана разработаны и переданы ООО «Полимет» технологическая инструкция ТИ-02-2017 и технические условия ТУ 40-АЖПТ-004-2017.

3. Определены для условий производства заказных партий диборида титана основные технико-экономические показатели. Разработанный технологический процесс обеспечивает в условиях эксплуатации одного реактора мощностью 150 кВт с коэффициентом использования оборудования 0,7 годовую производительность 17,25 т диборида при отпускной цене 34670 руб./кг. Себестоимость диборида титана составляет 25550 руб./кг и имеет следующую структуру, %: сырье, материалы, электроэнергия 82; заработная плата и отчисления на социальные нужды 8; содержание и эксплуатация оборудования 5; расходы общецеховые, общехозяйственные, коммерческие 5.

4. Подтверждена в условиях ООО «Полимет» технологическая и экономическая эффективность применения диборида титана взамен детонационных алмазов для наномодифицирования электроосаждаемого никеля при получении на стали защитных покрытий с высокой коррозионной стойкостью. Экономическая эффективность составляет 133330 руб./кг наномодификатора.

5. Разработано техническое предложение для ООО «Инженерно-технологический центр ОК «РУСАЛ» по организации производства диборида титана — компонента катодных защитных покрытий алюминиевых электролизеров, включающее технологический процесс, основное и вспомогательное оборудование

и обоснование основных технико-экономических показателей производства. Требуемый объем инвестиций при установленной мощности 450 кВт составляет 93,3 млн. руб. Прогнозируется достижение годовой производительности 52 т/год, отпускной цены 34670 руб./кг, срока окупаемости капиталовложений 0,5 года.



## Заключение

На основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов боридообразования разработаны научные и технологические основы получения нанокристаллического диборида титана, показана эффективность и перспективность применения его в технологии композиционных защитных покрытий. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Проведен анализ современного состояния металлургии и материаловедения диборида титана. Подтверждено, что диборид титана обладает уникальным сочетанием практически значимых свойств, многофункционален и способен работать в составе композиционных материалов и покрытий в экстремальных условиях. Выявлено, что последнее десятилетие характеризуется возрастающим технологическим интересом к дибориду титана микро- и наноразмерного диапазона, что обусловлено стремлением к созданию на его основе материалов и покрытий с новым уровнем служебных свойств. Установлено, что основу современного производства диборида титана составляют карботермический, магниетермический и газофазный способы. При этом российские производители предлагают к реализации диборид титана магниетермического способа получения, а стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками, что обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии диборида титана. Подтверждена технологическая возможность и целесообразность использования для этого научно-технологического лабораторного опыта плазмометаллургического получения боридов тугоплавких металлов научной школы академика РАН М.Ф. Жукова. На основе проведенного анализа сформулирована цель работы, выбраны объекты исследования - технологические варианты получения  $\text{TiB}_2$  (1:  $\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2$ ; 2:  $\text{TiO}_2+\text{CH}_4+\text{B}+\text{H}_2$ ; 3:  $\text{TiCl}_4+\text{B}+\text{H}_2$ ) и определены основные научно-технологические задачи.

2. Установлены на основе многовариантного моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, боридообразования, протекающих в си-

стемах C-H-N, B-H-N, Ti-Cl-B-H-N, Ti-O-C-B-H-N, Ti-B-H-N для трех технологических вариантов получения  $TiB_2$  параметры эффективной газификации порошкообразного титан-борсодержащего сырья (дисперсность, температурно-временные условия, массовая расходная концентрация), закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов боридообразования, условия образования  $TiB_2$  в различных реакционных средах (соотношение компонентов, состав газовой фазы, степень превращения титан-борсодержащего сырья в  $TiB_2$ ). Полное испарение компонентов порошкообразной титан-борсодержащей шихты в условиях плазменного потока азота с начальной температурой 5400 К достигается для частиц титана и его диоксида крупностью до 5 мкм, бора до 2 мкм при массовой расходной концентрации 0,14 кг/кг газа-теплоносителя. Газификация бора и пиролитического углерода возможна с образованием  $BH_3$  и  $HCN$  в области температур 2150-3500 и 2000-3800 К. Диборид титана устойчив в интервале температур 2300-3000 К. Образование диборида термодинамически возможно по газофазным реакциям, обеспечивающим 100 %-ное превращение сырья. Проведено прогнозное сравнение показателей получения  $TiB_2$  с использованием различного титансодержащего сырья и обоснован выбор в качестве наиболее перспективных для исследования и реализации вариантов 1 и 2.

3. Сформулированы по результатам термодинамического и кинетического моделирования требования к порошкообразному сырью и технологическим газам и осуществлен их выбор: смесь азота и водорода, формирующая газовую среду, природный газ (метан) – восстановитель для  $TiO_2$ , компоненты шихт – порошки титана, его диоксида и бора марок ПТН-8, Р-1, Б-99 размерного диапазона 0,5-4,0, 0,2-1,0 и 0,05-0,25 мкм.

4. Экспериментально определены и научно обоснованы рациональные составы и дисперсность титан-борсодержащих шихт и технологические режимы их эффективной плазмообработки: составы и начальная температура газа-теплоносителя, концентрация в нем водорода и метана, температура закалки продуктов боридообразования. Получены уравнения, описывающие зависимости содержания  $TiB_2$  от ос-

новных технологических факторов. Подтверждено получение при обработке шихты с содержанием бора 112,5 % от стехиометрически необходимого в плазменном потоке состава 90 % об.  $N_2$  и 10% об.  $H_2$  с начальной температурой 5400 К и закалкой продуктов при температуре 2800 К диборида титана следующих составов, % 1  $(Ti+B+H_2)/2$   $(TiO_2+CH_4+B+H_2):(92,0-93,1)/(91,1-91,4)$   $TiB_2$ ;  $(1,0-1,2)/(0,7-0,9)$   $B_{своб.}$ ;  $(1,1-1,4)/-$   $Ti_{своб.}$ ;  $-(1,1-1,3)$  С, остальное -  $\Sigma$ (кислород, азот, летучие). Разработана комплексная многофакторная математическая модель процессов боридообразования и подтверждена эффективность ее применения для исследовательских и инженерных расчетов технологических показателей плазмообработки различных видов титаносодержащего сырья.

5. Изучены особенности и предложен 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 зону (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.

6. Определены физико-химические характеристики диборида титана: кристаллическая структура, фазовый и химический составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость. Диборид титана получен в нанокристаллическом состоянии, представлен склонными к агрегированию монокристаллами шарообразной или близкой к ней формы размерного диапазона (мкм) 0,01-0,06 (1), 0,02-0,08 (2), и имеет удельную поверхность 44500-48000 (1) и 37000-39000 (2)  $m^2/kg$ . При хранении на воздухе в течение первых 24 часов диборид титана активно адсорбирует кислород и влагу: окисленность  $TiB_2$  (1) изменяется в пределах  $(1,42-11,06) \cdot 10^{-7}$  кг  $O_2/m^2$ ,  $TiB_2$  (2) –  $(4,05-8,15) \cdot 10^{-7}$  кг  $O_2/m^2$  и может быть рассчитана

по полученным аналитическим зависимостям. При нагревании в вакууме при температуре 973 К диборид титана десорбирует не более 40 % поглощенного при хранении кислорода, что подтверждает адсорбционно-диффузионный механизм его взаимодействия с атмосферными газами и возможность окисления нанокристаллов с формированием аморфных оксидных слоев при нагревании. При нагревании на воздухе нанокристаллы диборида титана окисляются в интервале температур  $(623-673) \pm 15$  К, что на 66 градусов ниже температуры начала окисления его микрокристаллов, составляющей  $688 \pm 5$  К; сопутствующие дибориду пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур  $(550-870) \pm 12$  К и  $(670-790) \pm 17$  К соответственно.

7. Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения диборида титана в плазмометаллургическом реакторе, включающий шихтоподготовку, плазмогенерацию, плазмообработку титан-борсодержащего сырья, образование  $TiB_2$ , его принудительное охлаждение и выделение из потока отходящих от реактора технологических газов. В производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт проведено опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения диборида титана. Для организации производства разработаны и переданы ООО «Полимет» технологическая инструкция ТИ-02-2017, технические условия ТУ 40-АЖПТ-004-2017 и определены технико-экономические показатели процесса. Технологический процесс обеспечивает в условиях работы с коэффициентом использования оборудования 0,7 производительность 17,25 т/год на один реактор при отпускной цене 34670 руб./кг.

8. Разработаны на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии технические решения и предложения по применению его в составе композиционных защитных покрытий. В условиях ООО «Полимет» установлена целесообразность применения диборида титана в составе коррозионностойких защитных покрытий на

основе никеля взамен используемых наноалмазов. Экономическая эффективность составляет 133330 руб. /кг. В условиях ООО «Инженерно-технологический центр ОК «РУСАЛ» предлагается организация производства диборида титана в объеме 52 т/год для применения его в составе композиционных покрытий  $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  для защиты катодов алюминиевых электролизеров.

## Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
4. Кузьма Ю.Б. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник / Ю. Б. Кузьма, Н. Ф. Чабан. – М.: Металлургия, 1990. – 316 с.
5. Decker B.F. The crystal structure  $TiB_2$  / B.F. Decker, J.S. Kasper // Acta Crystallography. – 1954. – Vol.7. – pp. 77-80.
6. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов / Ю.Б. Кузьма. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1983. – 160 с.
7. Серебрякова Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
8. Самсонов Г.В. Твердые соединения тугоплавких металлов / Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский – М.: Металлургия, 1957. – 370 с.
9. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
10. Boron and refractory borides/ Ed. By V.I. Matkovich. – Berlin, N.Y.: Heidelberg, Springer – Verlag. – 1977. – 658 p.
11. Xin-Min M. Electronic structure and chemical bond of titanium diboride / M. Xin-Min, X. Rui-Juan, W. Hao, W. Wei-min // Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. – 2003. – № 2. P. 11-14.

12. Электронный каталог России [Электронный ресурс], URL: [www.wikipedia.org/wiki/Титан\\_\(элемент\)](http://www.wikipedia.org/wiki/Титан_(элемент)). (Дата обращения: 21.08.2014).
13. Самсонов Г.В. Анализ тугоплавких соединений / Г.В. Самсонов [и др.]. М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.
14. Ledbetter H. M. Elastic-stiffness coefficients of titanium diboride / H M. Ledbetter, Sudook A. Kim, T Tanaka // J Res Natl Inst Stand Technol. – 2009. – № 114. – P. 333–339.
15. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов [и др.]. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
16. Suna L. Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations / L. Suna, Y. Gaoa, B. Xiaob, Y. Lia, G. Wanga // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 579. – P. 457–467.
17. Serlire M. Cathodes in aluminum electrolysis / M. Serlire, H.A. Oye // Dusseldorf: Aluminum – Verlag, 2010. – 698 p.
18. Самсонов Г.В., Теплопроводность диборидов переходных металлов IV – VI групп / Г.В. Самсонов, Б.А. Ковенская, Т.И. Серебрякова // Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т.10, №6. – С. 1324 – 1326.
19. Сабуров В.П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
20. Жуков М. Ф. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза/ М.Ф. Жуков [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
21. Самсонов Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. - М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
22. Червоний И.Ф. Цветная металлургия Украины. Т. 1, ч.2: Металлургия тяжелых цветных металлов / И. Ф. Червоний [и др.], 2014. – 690 с.

23. Parthasarathya T.A. A model for the oxidation of  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  and  $TiB_2$ / T.A. Parthasarathya, R.A. Rappb, M. Opekac, R.J. Keransd // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 5999–6010.
24. Войтович Р.Ф. Окисление тугоплавких соединений/ Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач // *Справочник*. М.: Металлургия, 1978. – 108 с.
25. Войтович Р.Ф. Высокотемпературное окисление боридов металлов IV группы. 1. Окисление диборида титана/ Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач // *Порошковая металлургия*. – 1975. – № 2. – С. 57-62.
26. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. В.С. Дергунова [и др.]. М., «Металлургия», 1974. – 288 с.
27. Weirauch Jr. D. A. The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops / D. A. Weirauch Jr., W. J. Krafick, G. Ackart, P. D. Ownby// *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol.40. – P. 2301–2306.
28. Aizenshteina M. How does the composition of quasi-stoichiometric titanium diboride affect its wetting by molten Cu and Au? / M. Aizenshteina, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 442(1-2). – P. 375–378.
29. Eustathopoulos N. Wetting by liquid metals-application in materials processing: the contribution of the Grenoble group / N. Eustathopoulos // *Metals - Open Access Metallurgy Journal*. – 2015. – Vol.5(1). – P. 350-370.
30. Киффер Р. Твердые материалы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский – перевод с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.
31. Golla B. R. Titanium diboride/ B. R. Golla, T. Bhandari, A. Mukhopadhyay, B. Basu// *Journal Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*. – 2015. – P. 316-360.
32. Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. Докл. международного семинара / Ред.кол. Н.В. Новиков (отв.ред.) [и др.] – Киев.: Наук.думка, 1983. – 236 с.
33. Гаршин А.П. Абразивные материалы / А.П.Гаршин, Ю.В.Лагунов – Л.: Машиностроение, 1983. – 231с.



34. Ткаченко Ю.Г. Высокотемпературное трение тугоплавких соединений / Ю.Г. Ткаченко, Д.З. Юрченко, М.С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2008. – №1/2. – С. 168 – 177.
35. Ткаченко Ю.Г. Высокотемпературное трение боридов металлов IV-VI групп / Ю.Г. Ткаченко, Г.А.Бовкун, Д.З. Юрченко // Порошковая металлургия. – 1984. – № 1. – С. 90-94.
36. Yan H. A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides / H. Yan, Q. Wei, S. Chang, P. Guo // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol. 21(7). – P. 1627-1633.
37. Sarin V. Comprehensive hard materials. / V.Sarin // Elsevier, 2014. – 1806 pp.
38. Munro R. G. Material properties of titanium diboride/ R. G. Munro // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2000. – Vol.5. – P. 709-720.
39. Титановые инвестиции [электронный ресурс] // URL: <http://vestkhimprom.ru/> (дата обращения: 30.11.2016).
40. ПОЛЕМА [электронный ресурс] // URL: <http://www.polema.net/> (дата обращения: 30.11.2016).
41. НОРМИН [электронный ресурс] // URL: <http://normin.ru/> (дата обращения: 30.11.2016).
42. NaBond [электронный ресурс] // URL: <http://www.nabond.com/> (дата обращения: 30.11.2016).
43. Соликамский магниевый завод [электронный ресурс] // URL: [http://www.smw.ru/product/redm/titan/tetrahlорid\\_titana.pdf](http://www.smw.ru/product/redm/titan/tetrahlорid_titana.pdf) (дата обращения: 30.11.2016).
44. Промхимпермь [электронный ресурс] // URL: <http://promchim.com/rus/catalпермь> [электронный ресурс] // URL: <http://promchim.com/rus/catalog/8/> (дата обращения: 30.11.2016).
45. ЮМЭКС [электронный ресурс] // URL: <http://www.umeks.ru/> (дата обращения: 30.11.2016).

46. БОР [электронный ресурс] // URL: <http://www.russianbor.com/ru/> (дата обращения: 30.11.2016).
47. Авиабор [электронный ресурс] // URL: <http://www.aviabor.ru/> (дата обращения: 30.11.2016).
48. Уралинвест [электронный ресурс] // URL: <http://www.ufa-uralinvest.ru/index.php> (дата обращения: 30.11.2016).
49. Литпром [электронный ресурс] // URL: <https://www.litpromabrasiv.ru/> (дата обращения: 01.12.2016).
50. БИФОРС [электронный ресурс] // URL: <http://www.ekzivent.ru/> (дата обращения: 01.12.2016).
51. ВЕЛТ [электронный ресурс] // URL: <http://www.zaovelt.ru/> (дата обращения: 01.12.2016).
52. НИГМАТЭК [электронный ресурс] // URL: <http://www.nigma-tek.ru/> (дата обращения: 01.12.2016).
53. Урал-графит [электронный ресурс] // URL: <http://www.uralgrazit.narod.ru/index.htm> (дата обращения: 01.12.2016).
54. ГрафитЭл [электронный ресурс] // URL: <http://www.graphitel.ru/> (дата обращения: 01.12.2016).
55. Омсктех-углерод [электронный ресурс] // URL: <http://www.omskcarbongroup.com> (дата обращения: 01.12.2016).
56. СОМЗ [электронный ресурс] // URL: <http://somz.org/> (дата обращения: 01.12.2016).
57. Kang S.H. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction / S.H.Kang, D.J.Kim // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – P. 715-718
58. 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.

59. Pat. 2957754 USA. Method of making metalborides /Kenneth C. Nicholson; Carborundum Co. – filing date 19.10.1951; publ. 25.10.1960 – 3 с.

60. Pat. 4544524 USA Process for manufacturing solid cathode / Tiberiu Mizrah, Matthias Hoffmann, Peter Käser; Swiss Aluminium Ltd. – US 06/658521; filing date 9.10.1984; publ. 1.10.1985 – 4 с.

61. Welham N.J. Mechanical enhancement of the carbothermic formation of  $TiB_2$  // Metallurgical and materials transactions. – 2000. – Vol. 31(1). – P. 283-289.

62. Пат. 2498880 РФ, МПК C04B35/58. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера/ В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринавичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; ФГБОУ ВПО «СФУ», т. - 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опубл. 20.11.2013. – 8 с.

63. 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: Материалы I Международ. науч.-практ. конф., – Новосибирск : Изд-во НГТУ. – 2014. – С. 453-458.

64. Самсонов Г.В. Магнетермия / Г.В. Самсонов, В.П. Перминов – Изд-во «Металлургия», 1971. – 176 с.

65. Ricceri R. A fast and low-cost room temperature process for  $TiB_2$  formation by mechanosynthesis/ R.Ricceri, P.Matteazzi// Materials science and engineering A. – 2004. – Vol. 379. – P. 341-346

66. Пат. 2091312 РФ, МПК C22C1/05. Способ получения тугоплавких неорганических соединений и устройство для его осуществления/ В.Д. Жигарев; ГНЦ РФ – ЦНИИ Хим. - 96104305/25, заявл. 05.03.1996, опубл. 27.09. 1997. – 1 с

67. Пат. 2087262 РФ, МПК C01B35/04. Способ получения тонкодисперсного монокристаллического порошка диборида металла / В.Б. Балашов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, И.Р. Назыров; Томский филиал института структурной макрокинетики РАН. - 95119662/02, заявл. 17.11.1995, опубл. 20.08. 1997. – 2 с.

68. Pat. №3244482 USA Ultrafine titanium boride / Culbertson James B, Headlee Lamprey, Ripley Robert L.; Union Carbide Corp. – №107299; filing date 3.05.1961; publ. 5.04.1966 – 2 с.

69. Пат. 2523471 РФ, МПК C01B35/04. Способ получения нанодисперсных порошков нитрида бора и диборида титана / Г.М. Батанов, Л.В. Колик, Н.К. Харчев, А.Е. Петров, К.А. Сарксян, Н.Н. Скворцова, В.Д. Борзосеков, Д.В. Малахов, Е.М. Кончеков, В.Д. Степахин, И.А. Косый, И.А. Щербаков; ФГБУН ИОФ РАН. - 2013102266/05, заявл. 18.01.2013, опубл. 20.07.2014. – 8 с.

70. Ramachandran M. Production of nanoscale titanium diboride powders/ M. Ramachandran, R. G. Reddy //Journal for Manufacturing Science & Production. – 2011. – Vol. 11(1-3). – P. 15–22.

71. Твердые сплавы [Электронный ресурс] // URL: <http://bibliotekar.ru/tverdye-splavy/89.htm> (дата обращения: 22.01.16)

72. Murthy T.S.R.Ch. Development and characterization of (Ti,Cr)B<sub>2</sub> based composites / T.S.R.Ch. Murthy, J.K. Sonber, K.Sairam, R.D. Bedse // BARC Newsletter. – 2016. – № 349. – P. 1-10.

73. Вириал [Электронный ресурс] // URL: [http://www.virial.ru/materials/arm\\_ceramic/](http://www.virial.ru/materials/arm_ceramic/) (дата обращения: 3.02.2015)/

74. Нечепуренко А.С., Шамриков В.М., Ласыченков Ю.Я., Самунь С.В., Кислицын В.И. Бор, его бескислородные соединения и их применение в современной технике [Электронный ресурс] // URL: [http://unichim.ru/back/tmp\\_file/667039036.pdf](http://unichim.ru/back/tmp_file/667039036.pdf). (дата обращения: 3.02.2015).

75. Бориды: Тематическая консультация для студентов механических специальностей / Сост.: доц. А.Е. Иванцов, доц. Г.А. Рожкова; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2006. – 19 с.

76. Амосов А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб.пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; Под науч. ред. В. Н. Анциферова. – М.:Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

77. Уманский А.П. Влияние дисперсных добавок диборида титана на структуру и свойства HVAF - покрытий системы (Ni-Cr-Si-B) – TiB<sub>2</sub>/ А.П. Уманский, А.Е. Терентьев, М.С. Стороженко, В.М. Кисель, Ю.И. Евдокименко, В.Т. Варченко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2013. – № 9. – С. 188 - 194.
78. Сироватка В.Л. Абразивный износ детонационных покрытий на основе дисперсно-упрочненного интерметаллида TiAl-TiB<sub>2</sub> [Электронный ресурс] / В.Л. Сироватка // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2010. – №3(45). – С. 176-178 // URL: <http://jurnal.org/articles/2010/mash2.html> (дата обращения: 27.01.16).
79. Горшков Б.Н. Технологический процесс нанесения покрытий из некоторых боридов переходных металлов методом плазменного напыления/ Б.Н. Горшков, Ю.П. Кудрявцев, В.С. Лоскутов, В.А. Неронов, В.В. Алексеев//Порошковая металлургия. – 1980. – №5(209). – С. 73-76
80. Гальченко Н.К. Принципы формирования защитных покрытий на основе диборида титана на поверхности металлических катодов при плазменном напылении / Н.К. Гальченко, В.П. Самарцев, К.А. Колесникова, С.И. Белюк, В.Г. Гальченко// Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18(4), – С. 1815-1816
81. Артемьев А.А. Влияние микрочастиц диборида титана и наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства наплавленного металла / А.А. Артемьев, Г.Н. Соколов, В.И. Лысак // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – №12. – С. 32 - 37.
82. Бродова И.Г. Синтез алюминиевых композитов с наноразмерными частицами карбида и бориды титана / И.Г. Бродова [и др.] // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. – С. 91-94
83. Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий/ Е.А. Левашов [и др.]// Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2010. – №5. – С. 27-53

84. Галевский Г.В. Металлургия алюминия: справочник по технологии и оборудованию / Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов ; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк: СибГИУ, 2009. – 251 с.
85. Grotheim K. Introduction to Aluminium Electrolysis / K. Grotheim, H. Kvande// Dusseldorf: Aluminium - Verlag, 1993. – 260 p.
86. Li J. Research progress in  $TiB_2$  wettable cathode for aluminum reduction/ J. Li [et al.] // The Journal of The Minerals, 2008. - Vol. 60(8). – P. 32–37
87. Горланов Е.С. Электрохимическое борирование титансодержащих углеграфитовых материалов / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, А.А. Власов // Электromеталлургия. – 2016. – №6. – С. 19-24
88. Горланов Е.С. Инновационные решения в области модернизации футеровки катодных устройств высокоамперных электролизеров Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, А.А. Власов // Новые огнеупоры. – 2016. – №3. – С.77-78
89. Дубчак Р.В. Совершенствование производства алюминия за рубежом / Р.В. Дубчак // Цв. металлургия. – 1994. – №10. – С. 28-33.
90. Борисоглебский Ю.В. Металлургия алюминия / Ю.В. Борисоглебский [и др.] - Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 2000. – 438 с.
91. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы. / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис - М.: Флинта: Наука, 2004. – 280 с.
92. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация/ Г.В. Галевский [и др.] - М.: Флинта: Наука, 2008. – 528 с.
93. Pat. EP2493813A1 Methods of making titanium diboride powders/ J. C. Mcmillen; Alcoa Inc. – PCT/US2010/054868; filing date 29.10.2010; publ. 05.09.2012 – 4 с.
94. Subramanian C. Synthesis and consolidation of titanium diboride / C. Subramanian, T.S.R.Ch. Murthy, A.K. Suri// International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2007. – Vol. 25(4). – P. 345–350

95. Pat. EP 2748119B1 Titanium diboride granules as erosion protection for cathodes/ M. Engler, G.Victor; 3M Innovative Properties Company. – № PCT/EP2012/065189; filing date 02.08.2012; publ. 30.11.2016. – 6с.
96. Zang H. The materials used in the production of aluminium by Eru-Xoll/ H. Zang, V. de Nora, J.A. Sekhar- Production Warrendale: TMS, 1994. – 153 p.
97. Li Q. Adhesion between Ramming Pastes and Cathode Blocks in Aluminium Electrolysis Cells / Q. Li, Y. Liu, J. Yang // Light Metals. – 2004. – P. 327- 332.
98. Ban Y. Assessment of the impact of the titanium coating associated colloidal alumina to improve the behavior of carbon cathode baths Era-Hall / Y. Ban, Z. Shi, Z. Wang, H. Kan, S. Yang, X. CaO, Z. Qiu // Light Metals. – 2007. – P. 1051-1056.
99. Ren B. A method for production titanium diboride powder wettable cathode material for aluminium electrolysis - / B. Ren [et al.] // Light Metals. – 2007. – P. 1047 - 1052.
100. Галевский Г.В. Научные школы СибГИУ. Создание и применение наноматериалов в металлургии, химической технологии и машиностроении: научно-справочное издание / Г.В. Галевский. – Новоуказнецк: Изд.центр СибГИУ, 2014. – 93с.
101. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. /А.И. Гусев. – М.: Физматлит, – 2005. –416 с.
102. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии /А.И. Рудской. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
103. Колмаков А.Г. Основа технологий и применение наноматериалов/ А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов. – М.: Физматлит, 2012. – 208 с.
104. Ноздрин И.В. Модельно- математическое исследование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе/И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, М.А. Терентьева// Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – №2. – С. 13-18.
105. Руднева В.В. Модельно-математическое исследование режимов эффективной переработки дисперсного сырья в плазменном реакторе / В.В. Руднева, Г.В.

Галевский, Е.К. Юркова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 5. – С. 52 – 55.

106. Моделирование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков при синтезе тугоплавких соединений титана / Г.В. Галевский, К.А. Ефимова, Л.С. Ширяева и др. // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : сб. тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. – СибГИУ. – Новокузнецк. – 2014. – С. 208 - 213.

107. Ефимова К.А. Моделирование процессов синтеза высокотемпературных соединений титана / К.А. Ефимова, А.К. Гарбузова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк. – 2015. – В. 34. – С. 113-123.

108. 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 : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием / Иркутск: Изд-во ИРНИТУ. – 2015. – С. 18-20.

109. Ефимова К.А. Моделирование теплообмена плазменного и сырьевого потоков при синтезе диборида титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием / Иркутск: Изд-во ИРНИТУ. – 2016. – С. 25 – 26.

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

111. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочник в 4-х томах / В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1982 гг.

112. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 264 с.



113. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник /А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
114. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах /Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
115. Моисеев Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ /Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А.Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: ИМЕТ УРО РАН, 1997. – 231с.
116. Морохов И.Д. Современное состояние проблемы "Ультрадисперсные системы"/ И.Д. Морохов // Физикохимия ультрадисперсных систем: сб.науч.тр./ ИМ АН СССР. – М.: Наука. – 1987. – С. 5-10.
117. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография : в 3 т. /науч. Ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии /В.В. Руднева. – М.: Флинта:Наука, 2008. – 387 с.
118. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома: монография. В 2 частях. Ч. 2. Плазменный синтез боридов хрома /И.В. Ноздрин, В.В. Руднева; науч. Ред. Г.В. Галевский. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2013. – 231 с.
119. Крастиньш Я.А. Термодинамика образования соединений в системах Ti-B-N и Zr-B-N/ Я.А. Крастиньш, Г.Н. Медведева И.П. Лестева// Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. Т2: сб. науч. тр. – Рига: Зинатне. – 1985. – С. 50-54.
120. Руднева В.В. Макрокинетика процессов пиролиза углеводородов в плазмометаллургическом реакторе/В.В. Руднева. – СибГИУ- Новокузнецк, 2007. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ 20.11.2007, №1072.
121. Краснокутский Ю.И. Получение тугоплавких соединений в плазме/ Ю.И. Краснокутский, В.Г. Верещак. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 200 с.

122. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов/ К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.
123. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. – V. 11. – N-Y.: Academicpress, 1966. – 775 p.
124. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances / J. Barin, O. Knacbe. – N-Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.
125. JANAF Thermochemical tables.-Wash.Gov.print. off, 1966-1975.
126. Bikhan G. Zur gleichhzeitigen Bildung fon Blausaure und Areylen im Stickstoffplasmastral / G. Bikhan, H.J. Spangenberg // Chem. Technik. – 1975. – №12. – P. 736-738.
127. Краснокутский Ю.И. Термодинамический анализ некоторых высокотемпературных методов получения нитрида бора / Ю.И. Краснокутский, С.Н. Ганз, В.Д. Пархоменко // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – В. 2. – С. 304 – 309.
128. Моссэ А.Л. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах/А.Л.Моссэ, И.С. Буров. – Минск: Наука и техника, 1980. – 208с.
129. Ноздрин И.В. Карбид хрома - нанотехнологии, свойства, применение: монография/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. –Саарбрюккен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 233 с.
130. Кржижановский Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справочник/ Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Л.: Энергия, 1973. – 333с.
131. Свойства элементов: справочник в двух частях. Ч.1. Физические свойства/ Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
132. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: справочник/ Г.В. Самсонов [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
133. Галевский Г.В. Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова // НТВ СпбГПУ. – 2015. – № 2(219). – С. 141 – 150.
134. Галевский Г. В. Применение плазменного нагрева в производстве высо-

котемпературных боридов и карбидов / Г. В. Галевский, В. В. Руднева, И. В. Ноздрин, С. Г. Галевский, К. А. Ефимова // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: материалы XIV Всеукраинской науч.-практ. конф. (апрель 2016). – Киев, 2016. – С. 248 – 259.

135. Ефимова К.А. Синтез и свойства наноборида титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф.. – Томск : Изд-во ТПУ. – 2015. – С. 167-169.

136. Efimova K.A. Synthesis and properties of nanoscale titanium boride / K.A. Efimova, G. V. Galevsky, V. V. Rudneva // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012002 doi:10.1088/1757-899X/91/1/012002

137. Ефимова К.А. Моделирование процессов боридо- и карбидообразования при переработке титансодержащего сырья в плазменном реакторе/ Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.К. Гарбузова // НТВ СпбГПУ. –2016. – №1(238). – С. 90-99

138. Galevsky G.V. Plasma metallurgical production of nanocrystalline borides and carbides/ G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, A.N. Cherepanov, S.G. Galevsky, K.A. Efimova// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012043

139. Ефимова К.А. Реактор для обработки и производства тугоплавких металлов: 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

140. Пат. 107440 РФ, МПК Н 05 Н 7/18. Электродуговой подогреватель газовой азот-кислородной смеси для трехструйного прямоточного химико-металлургического реактора/ Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева; ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет». - № 2011112115/07, заявл. 30.03.2011, опубл. 10.08.2011. – 8 с.

141. Пат. на ПМ № 134916 РФ. МПК В65G53/40, В82В3/00. Дозатор для малосыпучего высокодисперсного сырья/ А.К. Гарбузова, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – ГИДУВ. – № 2013111261; заявл. 12.03.2013; опубл.

27.11.2013. – 2 с.

142. Пат. 108319 РФ, МПК В 01 D 46/02. Рукавный фильтр для улавливания нанодисперсных порошков/ Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева; ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет». - № 2011112113/05, заявл. 30.03.2011, опубл. 20.09.2011. – 9 с.

143. ЦКП «Материаловедение» [Электронный ресурс] / офиц. сайт. Новокузнецк [2016]. – Режим доступа: [http://www.sibsiu.ru/universitet/podrazdeleniya/otdely/?ELEMENT\\_ID=130](http://www.sibsiu.ru/universitet/podrazdeleniya/otdely/?ELEMENT_ID=130) (Дата обращения 22.06.2016)

144. ЦКП «Томский материаловедческий центр коллективного пользования» [Электронный ресурс] / офиц. сайт. Томск [2016]. - Режим доступа: <http://www.ckp.tsu.ru/about/directions/materials/>, (Дата обращения 22.06.2016)

145. ЦКП НИТУ «МИСиС» «Материаловедение и металлургия» [Электронный ресурс] / офиц. сайт. Москва [2016]. - Режим доступа: <http://misis.ru/science/naucnyj-kompleks/naucnye-laboratorii-i-centry/centr-kollektivnogo-polzovanij>, (Дата обращения 22.06.2016)

146. JCPDS Powder Diffraction Cards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, card 35-0741, 1991

147. Иванов, А.С. Рентгенография металлов : учеб. пособие / А.С. Иванов. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2014. – 77 с.

148. Руднева В.В. Комплексная физико-химическая аттестация высокодисперсного состояния тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006 – №6 – С. 3-6

149. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация борида хрома CrB<sub>2</sub>/ И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013 – №12 – С. 12-16

150. Ноздрин И.В. Исследование изменения химического состава борида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013 – №10 – С. 3-10

151. Григорович К.В. Новые возможности современных методов определе-

ния газообразующих примесей в металлах/ К.В. Григорович// «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» – 2007. – №1. – С. 23 – 34.

152. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента : учеб. пособие / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. – 184 с.

153. Костин В.Н. Статистические методы и модели : учеб. пособие / В.Н. Костин, Н.А. Тишина. – Оренбург : Изд-во ОГУ, 2004. – 138 с.

154. 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.

155. 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.

156. 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

157. 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

158. Руднева В.В. Коалесценция и коагуляция наноразмерных частиц карбида кремния в растворах электролитов / В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006. – № 9. – С. 3-5.

159. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография : в 3 т. / науч. ред. Г.В. Галевский; Т. 3. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для конструкционной керамики / В.В. Руднева. – М. :

Флинта : Наука, 2007. – 210 с.

160. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии : учебник для вузов / В.П. Цымбал. – Кемерово, М.: Кузбассвуиздат, 2006. – 431 с.

161. Жуков М.Ф. Плазмотроны. Исследования. Проблемы / М.Ф. Жуков [и др.] - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995, - 203 с.

162. Tovbin Yu.K. Molecular Theory of Spherical Drops in the Vapor Phase / Yu.K. Tovbin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 84. – No.10. – P. 1717–1730.

163. Tovbin Yu. K. Problems in the Physicochemical Analysis of Solids/ Yu.K. Tovbin // Russian Journal of Physical Chemistry A. –2014. –Vol. 88. – No. 11. – P. 1965–1979.

164. Коренченко А. Е. Математическое моделирование газофазной конденсации металлических наночастиц в камере с дуговым разрядом/ А. Е. Коренченко, В. Джамал Джалал // Вестник Южно-Ур. ун-та. Сер. Матем. Мех. Физ. – 2016. – №8/4. – С. 56–62

165. Самохин А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. I. Постановка задачи и проверка модели / А. В. Самохин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2013. — № 6. — С. 40–46.

166. Самохин А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц / А. В. Самохин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2014. — №3. — С. 12–17.

167. Сутугин А.Г. Предсказание дисперсности твердых частиц конденсационного происхождения / А.Г. Сутугин, Э.И. Котцев // Инж.-физ. журнал. – 1977. – Т. 32. – № 3. – С. 340 – 347.

168. Сутугин А.Г. Кинетика образования малых частиц при объемной конденсации / А.Г. Сутугин // Физико-химия ультрадисперсных систем : сб. науч. тр. – М. : Наука. – 1987. – С. 15 – 20.

169. Алексеев Н.В. Управление дисперсностью металлических порошков, полученных в струйном плазмохимическом реакторе / Н.В. Алексеев, И.И. Гречиков // Плазменные процессы в химической промышленности : сб. науч. тр. – Черноголовка : ИНХП АН СССР. – 1987. – С. 54 – 72.

170. Пегов В.С. Механизм роста субмикронных частиц вольфрама и нитрида кремния в высокоэнтальпийных газовых потоках / В.С. Пегов, И.В. Евгенов // Физико-химия ультрадисперсных систем : сб. науч. тр. – М.: Наука, 1987. – С. 180 – 186.

171. Красовская Л. И. Плазмохимические процессы в трехструйных электродуговых реакторах / Л. И. Красовская, А. Л. Моссэ . – Минск: АНК «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, 2000. – 196 с.

172. Жуков А.С. Оценка морфологии частиц при плазмохимическом синтезе керамических порошков / А. С. Жуков, В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, В. Д. Гольдин // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 12. – С. 52-58

173. Ноздрин И.В. Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 12 – 17.

174. Ноздрин И.В. Кинетика и механизм роста наночастиц тугоплавких соединений в условиях плазменного синтеза / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ. – Москва – Новокузнецк. – 2012. – В. 29. – С. 83 – 93.

175. Galevsky G.V. Particle size of vanadium and chromium borides and carbides an plasma flux/ G.V. Galevsky, I.V. Nozdrin, L.S. Shyryaeva, M.A. Terenteva// Steel in Translation. – 2011.– Vol.41.– №.10.–С.799–804.

176. Solonenko O.P. Thermal plasma and new materials technology: in 2 vol. V.2. Investigations and design of thermal plasma technologies / O.P. Solonenko, L.S. Polak, A.G. Gnedovets e.a.; ed. by Solonenko O.P. and Zhukov M.F.– Cambridge: Cambridge Intersci. – 1995. – 533 p.

177. Свидетельство № 21506 о регистрации электронного ресурса «Програм-

ма Моделирование плазменного синтеза борида титана» в объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова. – М. : ИНИПИ, 2015

178. Керимов В.Э. Учет затрат, калькулирование и бюджетирование в отдельных отраслях производственной сферы / В.Э. Керимов. – 8-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К», 2014. – 384 с.

179. Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц / Р.С. Сайфуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. КГТУ: Казань. – 2009. – № 6. – С. 80 – 90.

180. Халдеев Г.В. Структура и свойства композиционных материалов никель – нитрид ниобия / Г.В. Халдеев, Л.М. Ягодкина, Н.А. Попова // Плазмохимические процессы в технологии нитридов: сб. науч. тр. – ИНХП АН СССР: Черноголовка. – 1984. – С. 71 – 77.

181. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель – фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты: автореф. дис. докт. хим. наук. – М., 2008. – 30 с.

182. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий / В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 1. – С. 84 – 95.

183. Ефимова К.А. Антикоррозионное покрытие никель – борид титана: электроосаждение, структура, свойства / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Ремонт. Восстановление. Реновация. Материалы VI Всеросс. науч.-практ. конф. «Сварка. Контроль. Диагностика». – Уфа. – 2015. – С. 89-98.

184. Ефимова К.А. Условия формирования и физико – механические свойства композиционного покрытия никель – диборид титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – М: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 470-471



185. Ефимова К.А. Модифицирование электроосажденного никеля диборидом титана // К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. - Томск : Изд-во ТПУ. – 2015. – С. 86-90.

186. Ефимова К.А. Исследование условий электроосаждения и физико-механических свойств композиционных покрытий никель-нанокристаллический диборид титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк, 2016. – В. 37. – С. 129 – 140.

## Приложение А. Акт о технологическом использовании результатов НИР

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

Общество с ограниченной ответственностью

«ПОЛИМЕТ»

652600, г. Белово Кемеровской области, ул. Козлова, 5

ИНН 4202022854, КПП 420201001, ОКПО 26629250,

т/ф (3843) 39-09-08, ф. (3843) 62-27-15, e-mail: [polimet@freemail.ru](mailto:polimet@freemail.ru)

р/с 40702810708120000278 в КФ ОАО «УРСАБАНК», г. Кемерово

к/с 30101810400000000784, БИК 043207784

«20» 03 20 «17» г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Ж. В. Зырянова

АКТ

о технологическом использовании результатов НИР

**Ефимовой К.А. «Исследование и технологическая реализация процессов  
боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-  
борсодержащего сырья»**

Настоящим подтверждается, что Сибирским государственным индустриальным университетом (СибГИУ) разработан и передан ООО «Полимет» для опытно-промышленного освоения и производства заказных партий технологический процесс получения нанокристаллического диборида титана в плазмометаллургическом реакторе в соответствии с технологической инструкцией ТИ-02-2017 и техническими условиями ТУ 40-АЖПТ-004-2017, включающий шихтоподготовку, плазмогенерацию, плазмообработку шихты, образование  $TiB_2$ , его принудительное охлаждение и выделение из потока отходящих от реактора технологических газов.

В условиях экспериментального участка проведено опробование технологического процесса получения диборида титана в трехструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт. В качестве сырья использовались

порошки титана марки ПТН-8, бора аморфного марки Б-99, технологического газа – смесь азота и водорода технических. Порошки титана и бора смешивались в ацетоне в течение 4-х часов. Полученная шихта высушивалась при температуре 333 К и протиралась на сите – 150 мкм, после чего подвергалась плазмообработке. Получена партия диборида титана 0,2 т. Условия получения диборида титана и его характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия получения диборида титана и его характеристики

Условия получения диборида титана и его основные характеристики	Значение
Мощность реактора, кВт	150
Состав технологического газа, % об.	
- азот	89,0
- водород	10,0
- метан	1,0
Состав шихты, %	
-титан	65,5
-бор	34,5
Массовая расходная концентрация шихты, кг/кг технологического газа	0,14
Температура технологического газа, К	
-начальная	5400
-закалки	2800
Фазовый состав	TiB <sub>2</sub>
Химический состав*, %	
TiB <sub>2</sub>	92,0-93,0
свободный бор	0,95-0,85
титан свободный	1,41-0,95
кислород	4,09-3,63
азот	1,05-0,92
летучие	0,45-0,65
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	44000
Окисленность*, кг O <sub>2</sub> /м <sup>2</sup> поверхности	9,3·10 <sup>-7</sup> -8,25·10 <sup>-7</sup>

\* определяется после хранения пробы в течение 2 суток в закрытой стеклянной емкости.

При работе с коэффициентом использования оборудования 0,7 объем производства диборида титана составит 17,25 т/год на 1 реактор при себестоимости 25550 руб./т и удельном расходе электроэнергии 39,7 кВт·ч/т.

При организации производства диборида титана для расчетов параметров плазмометаллургической переработки титансодержащего сырья и отходов в диборид предполагается использование разработанной в СибГИУ компьютерной про-

граммы «Моделирование плазменного синтеза борида титана» (Свидетельство № 21506 о регистрации электронного ресурса в объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование РАО»).

ООО «Полимет» проведено опробование порошка диборида титана (ТУ 40-АЖПТ-004-2017) в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей и инструментальной оснастки, подвергающихся в процессе работы коррозии, взамен используемых наноалмазов детонационного синтеза (размер частиц 4 – 8 нм), поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь». Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики гальванических композиционных покрытий на основе никеля с наноалмазами (НА) и диборидом титана (ДБТ)

Условия электроосаждения и достигаемые результаты		Ni	Ni + НА	Ni + ДБТ
Состав электролита, кг/м <sup>3</sup>	Никель сернокислый семиводный	245	245	245
	Борная кислота	30	30	30
	Натрий хлористый	20	20	20
	Натрий фтористый	6	6	6
	Наноалмазы, диборид титана	–	10	10
Режим подготовки электролитной суспензии	Продолжительность смешивания нанопорошка и электролита, час	–	40...80	0,5
	Продолжительность ультразвуковой обработки с частотой 20 кГц, час	–	1...2	–
	Катодная плотность тока проработки электролитной суспензии, кА/м <sup>2</sup>	–	0,01...0,02	0,01...0,02
	Продолжительность проработки электролитной суспензии, час	–	2	2
Условия электролиза	Температура электролита, °С	50...55	50...55	50...55
	рН электролита	5,0...5,5	5,0...5,5	5,0...5,5
	Катодная плотность тока, кА/м <sup>2</sup>	0,5	0,5	1,0
	Объем ванны никелирования, м <sup>3</sup>	0,6	0,6	0,6
	Перемешивание электролита	нет	есть	есть
Результаты	Толщина покрытия, мкм	40	40	40
	Содержание нанопорошка в покрытии, %	–	0,74	0,77
	Микротвердость (Р=0,49Н)±0,21, ГПа	2,0	5,2	6,0
	Повышение коррозионной стойкости, отн. ед.	1,0	13,0	12,6
	Стоимость 1 м <sup>3</sup> электролита – суспензии, отн. ед.	–	4,8	1,0

В обоих случаях покрытия получаются мелкозернистыми, плотными и малопористыми. При сопоставимых физико-механических свойствах композиционных покрытий при замене алмазов диборидом титана достигаются технологические и

экономические преимущества: значительно упрощается и ускоряется технология приготовления электролита – суспензии; в 2 раза возрастает скорость осаждения покрытий; в 1,4 раза возрастает коррозионная стойкость покрытий; в 4,8 раза снижается стоимость 1 м<sup>3</sup> электролита – суспензии. При замене 1 кг нанодiamondов нанопорошком диборида титана экономическая эффективность составляет 133330 руб. Экономическая эффективность определена для стоимости диборида титана 34670, алмазов – 168000 руб./кг.

Составлен:

Ведущий специалист

ООО «Полимет»

О.В. Кохан

Зав. кафедрой металлургии цветных металлов

и химической технологии СибГИУ

Г.В. Галевский

Аспирант СибГИУ

К.А. Ефимова

## Приложение Б. Акт о внедрении результатов НИР в учебный процесс

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

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
и инновациям

д.т.н., профессор

М.В. Темлянцева

«10» марта 2017 г.



### о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Результаты научно-исследовательской работы «Исследование и технологическая реализация процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья», выполненной на кафедре металлургии цветных металлов и химической технологии аспирантом К.А. Ефимовой под руководством д.т.н., профессора В.В. Рудневой, в 2017 г. внедрены в учебный процесс на основании решения кафедры (протокол заседания кафедры № 299 от 07.03.2017 г.). Указанные результаты используются в учебном процессе при подготовке студентов и магистрантов, обучающихся по направлению 22.00.00 Технологии материалов (Металлургия), включены в курс лекций дисциплин «Прикладная термодинамика и кинетика», «Материаловедение», «Технология наноматериалов», «Металлургия редких металлов», используются при курсовом проектировании и выполнении выпускных квалификационных работ.

Начальник управления научных исследований,  
к.т.н., доцент

 А.И. Куценко

Начальник учебно-методического управления,  
к.т.н., доцент

 О.Г. Приходько

Заведующий кафедрой металлургии  
цветных металлов и химической технологии,  
д.т.н., профессор

 Г.В. Галевский