

На правах рукописи



Ефимова Ксения Александровна

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

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Новокузнецк – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет» на кафедре металлургии цветных металлов и химической технологии

Научный руководитель: Руднева Виктория Владимировна
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Ушаков Анатолий Васильевич,
доктор технических наук, доцент,
ФГБНУ «Федеральный исследовательский
центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии
наук»,
старший научный сотрудник

Власов Александр Анатольевич,
кандидат технических наук,
КГБУ ДПО «Центр развития
профессионального образования»,
преподаватель-эксперт

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет»

Защита состоится 5 декабря 2017 г. в 10:00 в аудитории ЗП на заседании диссертационного совета Д 212.252.01 при Сибирском государственном индустриальном университете по адресу: 654007, Кемеровская область, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, СибГИУ
Факс (3843) 46-57-92.
E-mail: ds21225201@sibsiu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»

Автореферат разослан « » 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.252.01 д.т.н, профессор



Нохрина Ольга Ивановна

Общая характеристика работы

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, износостойчивых 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. 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 карбо-термический, магниетермический и газофазный способы. 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 основными задачами Государственной программы «Развитие науки и технологий» на 2013 – 2020 годы, государственным заданием в сфере научной деятельности (НИР Рег. №114110570046, 2014 – 2016 годы), при грантовой поддержке Фонда содействия развитию предприятий малых форм в научно-технической сфере (НИР Рег. №712ГУ/2015, 2015 – 2017 годы).

Степень разработанности темы исследования. Для дальнейшего научного исследования и технологического развития на основе новых компьютерных, технических, приборно-аналитических возможностей моделирования, экспериментального изучения и физико-химической аттестации выбран лабораторный технологический вариант получения нанокристаллических боридов тугоплавких металлов, исследованный в рамках комплексной научно-технической программы государственного значения «Сибирь» под научным руководством академика РАН М.Ф. Жукова, включающий обработку оксид-борсодержащей шихты в азотно-углеводородном плазменном потоке, закалку, улавливание и рафинирование полученных продуктов. Отечественная сырьевая база обеспечивает возможность реализации этого способа с использованием различного титансодержащего сырья: $(\text{TiO}_2 + \text{B} + \text{CH}_4)$, $(\text{Ti} + \text{B} + \text{H}_2)$, $(\text{TiCl}_4 + \text{B} + \text{H}_2)$ и др.

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

Основные задачи:

- 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 составов шихт 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 си-

стемах С-Н-Н, В-Н-Н, 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 условия эффективной газификации порошкообразного титан-борсодержащего сырья (дисперсность, температура, время, 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 температура газа-теплоносителя, температура закалки продуктов боридообразования, обеспечивающие получение диборида титана с содержанием TiB_2 92,0 – 93,0 %. Для исследуемых технологических вариантов получены уравнения, описывающие зависимости содержания TiB_2 от основных технологических факторов: соотношения реагентов, состава газа-теплоносителя, температуры.

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) Создана 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 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 технологиче-

ских 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) Установлена 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 «Инженерно-технологический центр ОК «РУСАЛ»», 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: математического моделирования теплообмена плазменного и сырьевого потоков в канале плазмометаллургического реактора; термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в боридообразующих системах; 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 технологических 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 боридооб-

разования: 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 – Metallургия черных, цветных и редких металлов 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 «Ультрадисперсные 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. Металлургия. 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 все-российских 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.

Основное содержание работы

Во введении рассмотрены актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, описаны методология и методы исследования, изложены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации результатов.

В первой главе проведен анализ технологических решений, реализуемых в производстве и применении диборида титана, оценка состояния его отечественного и зарубежного рынка.

Проведена актуализация и систематизация научно-технической информации о физико-химических свойствах диборида титана и оценена их прикладная значимость в современных условиях. Выявлено, что последнее десятилетие характеризуется возрастающим интересом к дибориду титана микро- и наноразмерного диапазона. Однако комплексные исследования нанокристаллического диборида титана не проводились. Прогнозируется эффективное применение его в составе композиционных конструкционных материалов, функциональных покрытий, для модифицирования металлов и сплавов.

Установлено, что основу современной металлургии диборида титана составляют карботермический, магнитермический и газофазный способы. Газофазный способ может быть реализован в непрерывном режиме и обеспечивает получение диборида титана в наносостоянии. Российские производители предлагают к реализации диборид титана магнитермического способа получения. Стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками.

Подтверждена возможность использования в качестве объекта для дальнейшего исследования и технологической реализации лабораторного варианта получения боридов тугоплавких металлов при плазмометаллургической переработке бор-оксидсодержащих шихт, предложенного научной школой академика РАН М.Ф. Жукова.

На основе критического анализа и обобщения известного научно-технологического опыта определены объекты исследования - технологические варианты получения TiB_2 (1: $\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2$, 2: $\text{TiO}_2+\text{B}+\text{CH}_4+\text{H}_2$, 3: $\text{TiCl}_4+\text{B}+\text{H}_2$), направления, сформулированы задачи и цель - разработка

научных и технологических основ получения нанокристаллического диборида титана.

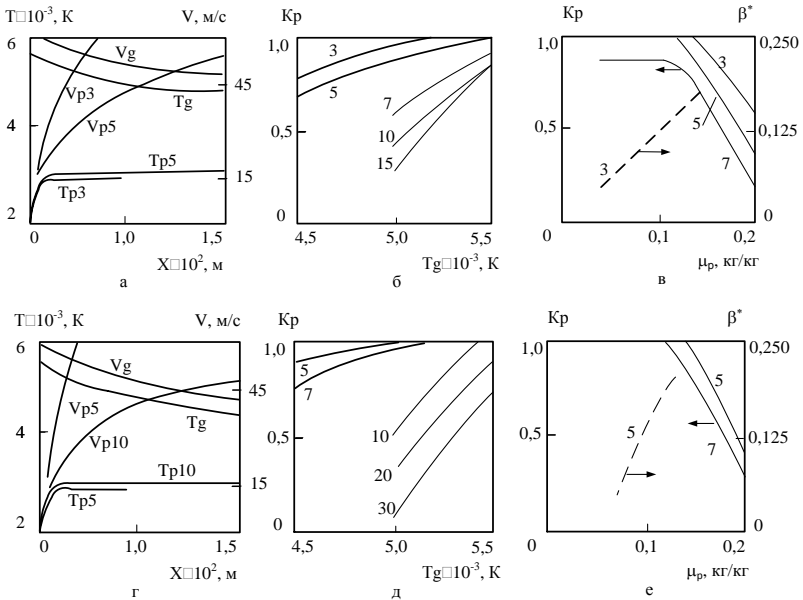
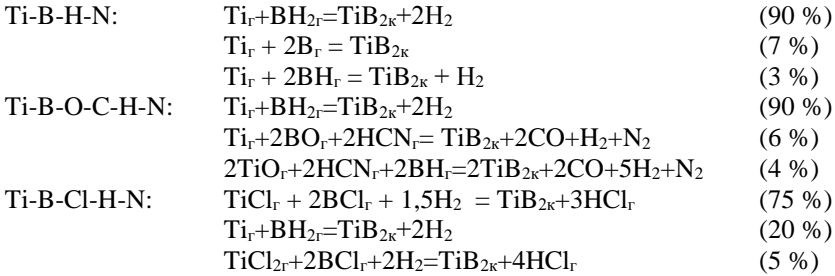
Во второй главе приведены для исследуемых технологических вариантов результаты моделирования процессов переработки титан-борсодержащего сырья в плазменном потоке, включающих испарение и пиролиз сырья, газификацию продуктов пиролиза и боридообразование. Сформулированы и научно обоснованы требования к сырьевым материалам. Проведено прогнозное сравнение показателей получения диборида титана с использованием в качестве сырья титана, его тетрахлорида и диоксида и осуществлен выбор вариантов для дальнейшего исследования.

Для прогнозирования условий эффективного испарения порошкообразного сырья (дисперсности, температуры и времени, массовой расходной концентрации) проведено моделирование его теплообмена с плазменным потоком, для чего использовалась математическая модель А.Л. Моссэ - И.С. Бурова. В основе модели – решение тепловой задачи нагрева, плавления и испарения частиц порошкообразного сырья при его движении в турбулентном высокочастотном газовом потоке, формируемом при соударении трех плазменных струй и истекающем в охлаждаемый канал реактора. Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования «BIS – 80/MSW». Установлено, что степень испарения сырья зависит от энергетических характеристик плазменного потока, теплофизических свойств и крупности частиц, их массовой расходной концентрации (рисунок 1). Время полного испарения частиц размером 3 – 5 мкм не превышает 10^{-3} с, а соответствующая длина пути – $2 \cdot 10^{-2}$ м. Полное испарение компонентов шихты в условиях плазменного потока 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.

Для прогнозирования характера температурной зависимости составов газообразных и конденсированных продуктов боридообразования, условий образования TiB_2 в различных реакционных средах (соотношение компонентов, состав газовой фазы, степень превращения титан-борсодержащего сырья в TiB_2) проведено термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов, протекающих в системах C-H-N, B-H-N, Ti-B-Cl-H-N, Ti-B-O-C-H-N, Ti-B-H-N.

Равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов взаимодействия рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» в области температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Результаты термодинамических расчетов приведены на рисунке 2. 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 воз-

можно по следующим газофазным реакциям, обеспечивающим 100 %-ное превращение сырья.



а, г - изменение среднемассовой температуры (T_g , K) и скорости плазменного потока (V_g , м/с) и частиц (V_p , м/с) по длине реактора;
 б, д - влияние начальной температуры плазменного потока (T_g , K) на степень испарения частиц (K_p) (5, 7, 10, 20, 30 – размер частиц, мкм.);
 в, е - влияние массовой расходной концентрации (μ_p кг/кг) на степень испарения частиц (K_p) и долю энергии, переданной частицам (β^*).

Рисунок 1 – Энергетические режимы переработки диоксида титана (а, б, в) и титана (г, д, е) в трехструйном прямоточном реакторе (мощность, подводимая к реактору $N=75$ кВт, массовый расход плазмообразующего газа $G_g=9 \cdot 10^{-3}$ кг/с)

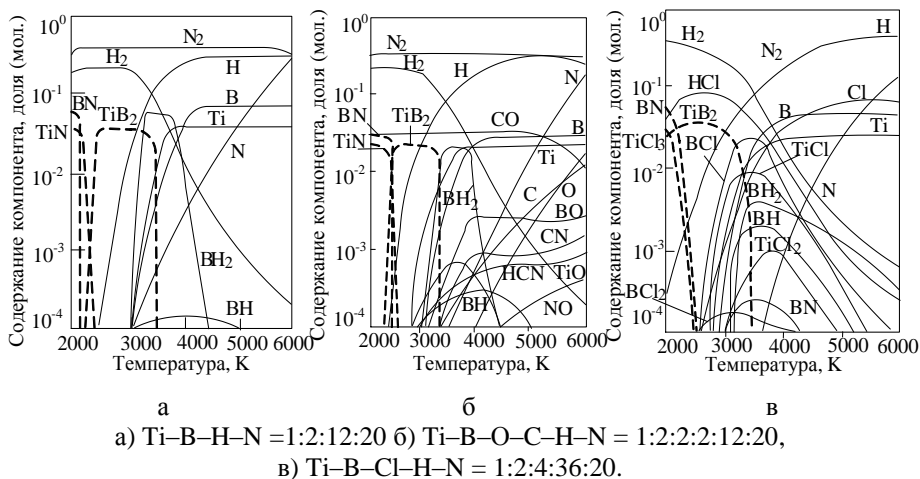


Рисунок 2 –Равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры и соотношения компонентов

По результатам моделирования проведено сравнение показателей получения диборида титана из различного титансодержащего сырья и осуществлен выбор как наиболее перспективных для дальнейшего исследования технологических вариантов 1 ($\text{Ti}+\text{B}+\text{H}_2$) и 2 ($\text{TiO}_2+\text{B}+\text{CH}_4$). Для данных вариантов прогнозируются следующие показатели: выход диборида титана 92%, производительность в расчете на 1 реактор мощностью 150 кВт 4,2 и 2,9 кг/ч, интенсивность 2080 и 1450 $\text{кг/ч} \cdot \text{м}^3$, удельный расход электроэнергии 36,1 и 51,7 $\text{кВт} \cdot \text{ч/кг}$.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья: определены дисперсный состав шихтовых компонентов, получены уравнения, описывающие зависимости содержания в продуктах диборида титана, свободного бора, углерода от основных технологических факторов, определены особенности и вероятный механизм боридообразования, проведена комплексная физико-химическая аттестация диборида титана.

Плазмообработка титан-борсодержащих шихт проводилась в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе с тремя плазмотронами ЭДП-104 АМ общей мощностью 150 кВт, установленными в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Канал реактора футерован диоксидом циркония и имеет внутренний диаметр 0,054 м, объем 0,002 м^3 . Масса нагреваемого газа (азота) составляет 32,5 кг/ч, удельная электрическая мощность в зоне испарения достигает 2140 МВт/м^3 . Среднемассовая температура плазменного потока на длине канала реактора 20 калибров изменяется в пределах 5400-2600 К,

температура футеровки – (1650-550) К. Расчетный ресурс работы электродов составляет 4700 часов для медного анода и 111 часов для вольфрамового катода. Прогнозируемое загрязнение диборида титана продуктами эрозии электродов составляет 0,0001 % меди и 0,000002 % вольфрама. Наряду с реактором комплекс технологического оборудования включает системы электро-, газо-, водоснабжения и вентиляции, контрольно-измерительных приборов и автоматики, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов плазмообработки.

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

Экспериментальные исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента. Для варианта 1 реализован полный факторный эксперимент 2^4 , для варианта 2 – полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} и получены зависимости содержания в продуктах плазмообработки шихт диборида титана, свободного бора, углерода (в %) от основных технологических факторов:

$$[\text{TiB}_2(1)] = -90,39 + 0,03T_0 + 0,004T_3 + 0,05[B] - 3,6\{H_2\} + 0,0005T_0\{H_2\} + 0,008[B]\{H_2\}, \quad (1)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб.}}(1)] = 49,21 - 0,006T_0 - 0,0016T_3 - 0,09[B] + 2,15\{H_2\} - 0,0004T_0\{H_2\}, \quad (2)$$

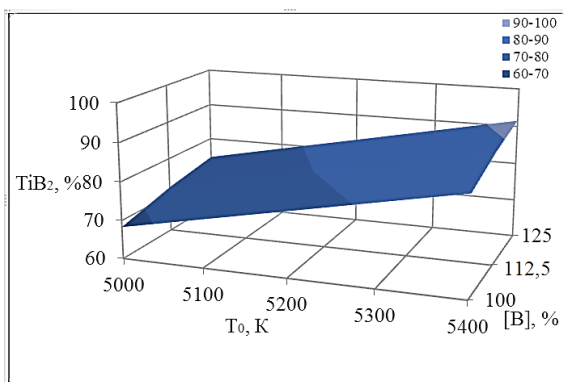
$$[\text{TiB}_2(2)] = 107,72 - 1,57[B] + 0,44\{CH_4\} - 0,05T_3 - 0,014T_0 + 4,07\{H_2\} + 0,0003[B]T_0 - 0,006[B]\{H_2\} + 0,00001T_3T_0 - 0,0007T_0\{H_2\}, \quad (3)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{B}_{\text{своб.}}(2)] = -37,12 + 0,6[B] - 0,2\{CH_4\} + 0,008T_0 - 0,94\{H_2\} + 0,02T_3 - 0,0001[B]T_0 + 0,00007\{CH_4\}T_3, \quad (4)$$

$$[\text{TiB}_2 - \text{C}(2)] = -224,9 + 1,4\{CH_4\} + 0,05T_3 + 0,04T_0 - 1,4\{H_2\} - 0,003[B]\{CH_4\} - 0,0002\{CH_4\}T_0 - 0,00001T_3T_0. \quad (5)$$

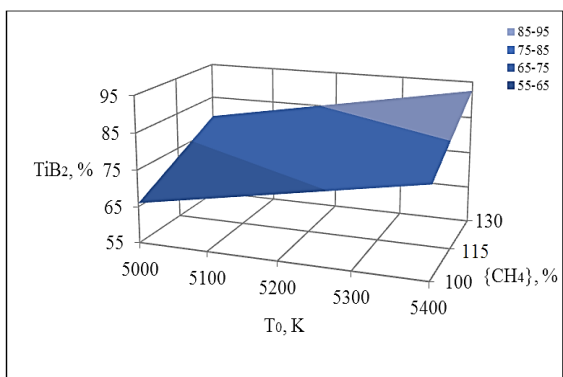
(в уравнениях T_0 – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К); T_3 – температура закалки (2000 – 2800 К); $[B]$ – содержание бора в шихте (100 – 125% от стехиометрически необходимого); $\{CH_4\}$ – количество восстановителя (метана) (100 – 130 % от стехиометрически необходимого); $\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе (10 – 25 % об.).

Зависимости $[\text{TiB}_2(1)] = f(T_0, [B])$, $[\text{TiB}_2(2)] = f(T_0, \{CH_4\})$, представлены графически на рисунках 3,4.



$T_3=2800$ K, $\{H_2\}=10$ %

Рисунок 3 – Зависимость $[\text{TiB}_2 (1)] = f(T_0, [B])$



$T_3 = 2800$ K, $\{H_2\}=10$ %, $[B]=112,5$ %

Рисунок 4 – Зависимость $[\text{TiB}_2 (2)]=f(T_0, \{CH_4\})$

Анализ полученных результатов показывает, что продукты плазмообработки монофазны, содержат TiB_2 в количестве, %: 92,0 – 93,1 (1) и 91,1 – 91,4 (2). Несвязанный бор и углерод присутствуют в аморфном состоянии. Карбиды и нитриды титана и бора не обнаружены. 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. Повышение температуры закалки в интервале (2300 – 2800) К способствует ограничению содержания в продуктах плазмообработки сопутствующих дибориду свободного бора и углерода в пределах 4,45 –

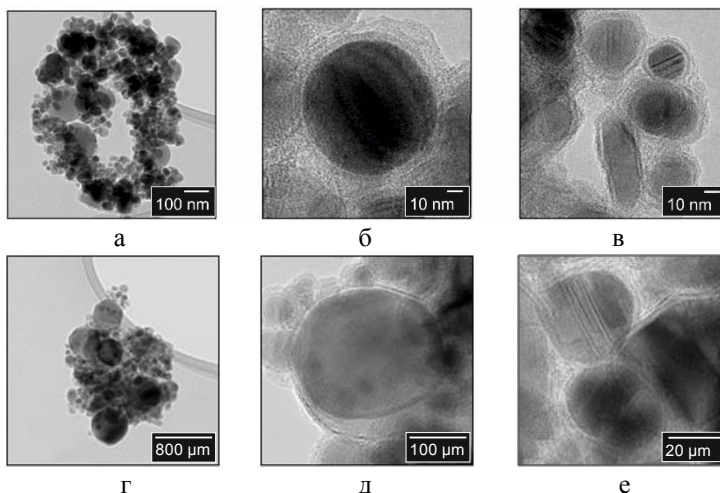
0,95 % (1), 2,53 – 0,90 (2) и 6,98 – 1,10 (2) соответственно, что обусловлено, по-видимому, характером температурной зависимости концентрации образующихся в реакционной смеси газообразных бор- и углеродсодержащих соединений. При пятикратном дублировании опытов подтверждено получение при обработке шихты 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) C, остальное - Σ (кислород, азот, летучие). Результаты экспериментального исследования в целом подтверждают результаты моделирования и согласуются с ними.

Для изучения особенностей процессов боридообразования исследованы для варианта 1 температурная зависимость составов газообразных и конденсированных продуктов плазмообработки шихты, морфология нанокристаллов диборида титана и состав термодесорбированных с их поверхности продуктов. Полученные результаты и их обсуждение позволяют описать процесс боридообразования в виде схемы, включающей две основные температурно-пространственные зоны. Зона 1 соответствует температурной области 5400–3500 К. В ней протекают процессы тепло- и массообмена и формирования 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 температурной области 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. Сформировавшиеся боридные наночастицы адсорбируют технологические газы и газообразные продукты плазмообработки шихты.

Исследованы физико-химические характеристики диборида титана: фазовый и химический составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость на воздухе. Установлено, что содержание диборида титана в продуктах плазмообработки, 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 представлен монокристаллами округлой формы размерного диапазона 10 – 60 нм (1) и 30 – 80 нм (2), склонных к сильному агрегированию (рисунок 5). Размер агрегатов достигает 120 – 200 нм. Сопутствующие дибориду примеси пиролитических бора и углерода образуют аг-

регаты размером до 400 и 200 нм, составленные из наночастиц размером 10 – 40 нм.

При хранении на воздухе диборид титана в течении первых 24 часов активно адсорбирует кислород и влагу; окисленность TiB_2 (1) изменяется в пределах $(1,42 - 11,06) \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$, TiB_2 (2) - $(4,05 - 8,15) \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2/\text{м}^2$ и описывается уравнениями $a(1) = [-0,0134\tau^2 + 0,7065\tau + 1,5175] \cdot 10^7$ и $a(2) = [-0,0044\tau^2 + 0,2672\tau + 4,1023] \cdot 10^7$ ($R^2=0,99$)



а, г – частицы и агрегаты; б, д – морфологическая картина агрегата; в, е – отдельные частицы

Рисунок 5 – Микрофотографии нанокристаллического диборида титана TiB_2 (1) (а, б, в) и TiB_2 (2) (г, д, е)

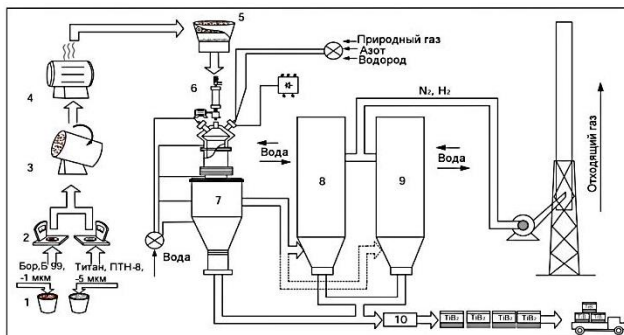
Нанокристаллы диборида титана при нагревании на воздухе окисляются в интервале температур $(623 - 673) \pm 15$ К, что на 66 градусов ниже температуры начала окисления его микрокристаллов. Сопутствующие дибориду пиролитические бор и углерод окисляются в интервалах температур $(550 - 870) \pm 12$ К и $(671 - 790) \pm 17$ К.

В четвертой главе рассмотрены вопросы технологической реализации результатов исследований, включающие разработку и применение комплексной модели боридообразования, освоение технологического процесса получения диборида титана, технические решения и предложения по применению его в составе композиционных защитных покрытий.

По результатам исследований для решения проектно-технологических задач и выполнения многовариантных исследовательских и инженерных расчетов эффективной плазмометаллургической переработки различных видов титаносодержащего сырья, промпродуктов и отходов разработана комплекс-

ная модель боридообразования, 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 реализации модели создана компьютерная программа «Моделирование плазменного синтеза бориды титана» (Свидетельство № 21506 ОФЭР РАО), позволяющая производить расчеты параметров эффективной переработки различных видов титаносодержащего сырья. Точность разработанной модели оценивалась для варианта 1 ($Ti+B+H_2$) с использованием проверочной выборки, полученной при плазмообработке шихты, содержащей порошок титана марки ПТМ крупностью - 40 мкм. При начальной температуре плазменного потока 5000 и 5400 К отклонение составило 12,9 и 12,8 %, что подтверждает достаточную сходимость прогнозных и практических результатов.

На основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований разработан для варианта 1 ($Ti+B+H_2$) технологический процесс получения дибориды титана и необходимая для его реализации нормативно-техническая документация: аппаратно-технологическая схема (рисунок 6), технологическая инструкция ТИ-02-2017 и технические условия ТУ 40-АЖПТ-004-2017. Технологический процесс и нормативно-техническая документация передана ООО «Полимет» для освоения и производства заказных партий дибориды титана. Технологический процесс обеспечивает в условиях эксплуатации одного реактора мощностью 150 кВт с коэффициентом использования оборудования 0,7 производительность 17,25 т дибориды титана/год при отпускной цене 34670 руб./кг.



1 – хранение шихтовых материалов; 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 – вентиляция; 11 – контроль качества и упаковка

Рисунок 6 – Аппаратно-технологическая схема получения дибориды титана

На основе результатов исследования физико-химических свойств нанокристаллического диборида титана разработаны технические решения и предложения по применению его в составе композиционных защитных покрытий.

В условиях ООО «Полимет» проведено опробование диборида титана в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей, подвергающихся в процессе работы коррозии, взамен наноалмазов, используемых в составе электроосаждаемого покрытия на основе никеля. Введение в никелевую матрицу диборида титана обеспечивает формирование мелкозернистых, плотных и практически беспористых покрытий, по коррозионной стойкости превосходящих обычное никелевое покрытие в 12 раз. При замене 1 кг наноалмазов диборидом титана экономическая эффективность составляет 133330 руб.

Для ООО «Инженерно-технологический центр ОК «РУСАЛ» разработано техническое предложение по организации производства диборида титана как основного компонента композиционного покрытия $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, включающее прогноз потребности компании в дибориде титана (936 т/год), показателей энерго- и ресурсосбережения, удельного расхода диборида титана (0,26 кг/т Al), желаемого уровня цены (230 \$/кг TiB_2), технологический процесс получения диборида, комплекс основного и вспомогательного оборудования. При объеме инвестиций 93,3 млн. руб прогнозируется достижение годовой производительности 52 т TiB_2 . При отпускной цене 34670 руб./кг срок окупаемости капитальных вложений может составить 0,5 года.

Закключение содержит основные выводы по работе.

В приложении приведены акты, подтверждающие внедрение результатов работы.

Закключение

Разработаны с использованием результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов боридообразования 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, магнетермический и газофазный способы. При этом рос-

сийские производители предлагают к реализации диборид титана магнитермического способа получения, а стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью покрывается 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 TiB_2 (1: $Ti+B+N_2$; 2: $TiO_2+CH_4+B+N_2$; 3: $TiCl_4+B+N_2$) и определены основные научно-технологические задачи.

2. Установлены 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 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 за-

калки продуктов боридообразования. Получены уравнения, описывающие зависимости содержания TiB_2 от основных 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) C, остальное - Σ (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 титансодержащего сырья.

5. Изучены 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 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 течении 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 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 ± 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» подтверждена технологическая и экономическая эффективность замены диборидом титана наноалмазов в процессах композиционного никелирования при получении на стальных изделиях защитных покрытий с высокой коррозионной стойкостью. 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 $TiB_2-Al_2O_3$ для защиты катодов алюминиевых электролизеров.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Галевский Г.В. Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана / Г.В. Галевский, **К.А. Ефимова**, В.В. Руднева // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2015. – №2(219) – С.141 – 150.
2. Галевский Г.В. Моделирование процессов боридо- и карбидообразования при переработке титансодержащего сырья в плазменном реакторе / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.К. Гарбузова, **К.А. Ефимова** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2016. – №1(238). – С. 90-99.
3. **Ефимова К.А.** Термодинамическое моделирование плазмосинтеза диборида титана / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Научно-технические ведомости СПбГПУ. Metallургия и материаловедение. – 2016. – №4(254)– С. 233 – 244.
4. **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. Металлургия и материаловедение – 2017. – №2 – С 144-158.

Статьи в иностранных журналах:

5. **Efimova K.A.** Nickel-based Composition Coating with Titanium Nanoboride / **K.A. Efimova**, G. V. Galevskii, V. V. Rudneva, N. A. Kozyrev, E. G. Orshanskaya // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – pp. 75-81.

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

7. **Efimova K.A.** Nickel and titanium nanoboride composite coating / **K.A. Efimova**, G. V. Galevskii, V. V. Rudneva, N. A. Kozyrev, E. G. Orshanskaya // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012001 doi:10.1088/1757-899X/91/1/012001.

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

9. Galevsky G.V. Protective metal matrix coating with nanocomponents / G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, **K.A. Efimova**, A.N. Cherepanov, S.G. Galevsky // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012044.

Труды периодических изданий и научно-практических конференций:

10. **Ефимова К.А.** Плазменный синтез диборида титана: термодинамика, основы технологии, свойства / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Актуальные проблемы современного машиностроения: сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2014. – С. 365-366.

11. **Ефимова К.А.** Переработка титан-борсодержащего сырья в плазменном потоке / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Современные проблемы электрометаллургии стали: мат. XVI Междунар. конф. Часть 2. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2015. – С. 104-108.

12. **Ефимова К.А.** Переработка титан-борсодержащего сырья в плазменном реакторе / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Ультрасупердисперсные порошки, наноструктуры, материалы. (VII Ставеровские чтения): тр. науч.-техн. конф. с междунар. участием. – Красноярск: БИК СФУ, 2015. – С.134-135.

13. **Ефимова, К. А.** Синтез и свойства наноборида титана / **К. А. Ефимова**, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сб. тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2015. – С. 167–169.

14. **Ефимова К.А.** Термодинамическое моделирование параметров плазменного синтеза диборида титана / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, Т.И. Алексеева // Перспективы развития технологии переработки углеводородных

и минеральных ресурсов : мат. V Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2015. – С. 18-20.

15. **Ефимова К.А.** Производство диборида титана – компонента защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Литье. Металлургия. 2015: мат. XI Междунар. науч.- практ. конф. – Запорожье: ЗТПП, 2015. – С. 309-311.

16. **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.

17. **Ефимова К.А.** Термодинамика высокотемпературных взаимодействий при переработке титан-бор-углеродсодержащего сырья в плазменном потоке / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк, 2016. – В. 37. – С. 140 – 153.

18. **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: мат. VI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: ИрНИТУ, 2016.– С. 25 – 26.

19. Галевский Г.В. Применение плазменного нагрева в производстве высокотемпературных боридов и карбидов / Г. В. Галевский, В. В. Руднева, И. В. Ноздрин, С. Г. Галевский, **К.А. Ефимова** // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: мат. XIV Всеукр. науч.-практ. конф. – Киев: КПИ, 2016. – С. 248 – 259.

20. **Ефимова К.А.** Реактор для обработки и производства тугоплавких материалов: теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики / **К.А. Ефимова**, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева // XV Минский междунар. форум по тепло- и массообмену: тез. докл. – Минск: Изд-во ИТМ им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. – С. 72-76

Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ:

21. Свидетельство № 21506 о регистрации электронного ресурса «Программа «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 .

Подписано в печать 2017 г. Формат бумаги 60 x 84, 1/16.

Бумага 80г/м². Усл. печ. л. . Тираж 100 экз. Заказ №

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,

Издательский центр ФГБОУ ВО «СибГИУ»