

На правах рукописи



Ноздрин Игорь Викторович

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
НАНОПОРОШКОВ БОРИДА И КАРБИДА ХРОМА**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Красноярск
2015

Работа выполнена на кафедре Metallургия цветных металлов и химическая технология ФГБОУ ВПО Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк.

Научный консультант: доктор технических наук, доцент
Руднева Виктория Владимировна

Официальные оппоненты: Порозова Светлана Евгеньевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО НИУ «Пермский политехнический университет», кафедра «Материалы, технология и конструирование машин», профессор.

Рощин Василий Ефимович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО НИУ «Южно-Уральский государственный университет», кафедра «Metallургия и литейное производство», профессор.

Хасанов Олег Леонидович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО НИУ «Томский политехнический университет», кафедра «Наноматериалы и нанотехнологии», заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Институт metallургии и материаловедения имени А.А.Байкова РАН, г.Москва.

Защита состоится 11 февраля 2016 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д.212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г.Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО Сибирский федеральный университет <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан 24 декабря 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сарпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

В гамме современных конструкционных материалов на долю соединений специального назначения приходится менее 1 %. Однако данная группа широка по номенклатуре и жизненно необходима современной цивилизации. В нее входят материалы, соответствующие критериям «тугоплавкость», «сверхтвердость», «жаростойкость» и «жаропрочность», без которых невозможно решение многих инновационных научно-технологических и конструкторских задач. Важное место в этой группе занимают материалы на основе боридов, карбидов, нитридов и их композиций. Они нашли широкое применение в современных технологиях, обеспечивающих работу изделий в экстремальных условиях. Для получения этих соединений широко используются методы порошковой металлургии. Последние десятилетия характеризуются повышенным интересом к синтетическим порошковым соединениям нанодисперсного уровня, обеспечивающих достижения качественного скачка потребительских свойств функциональных, конструкционных и композиционных материалов на их основе.

Освоение нанотехнологий определяет уровень научной и технологической конкурентоспособности государств в мировом сообществе. По объему проводимых в этом направлении исследований Россия входит в лидирующую группу, но значительно уступает по производству нанопроductии и ее экспорту. В соответствии с президентской инициативой «Стратегия развития nanoиндустрии» от 24 апреля 2007 года создана система государственной поддержки этого научно-прикладного направления, обеспечивающая развитие национальной нанотехнологической инфраструктуры, повышения эффективности наноразработок и их трансферта, фокусирование усилий на наиболее привлекательных в коммерческом плане направлениях. Одним из таких направлений является разработка и освоение плазмометаллургических нанотехнологий высокотемпературных сверхтвердых материалов. В Сибирском регионе фундамент данных работ был заложен научной школой академика РАН М.Ф. Жукова, объединившего в начале 80-х годов усилия научных коллективов ряда академических, отраслевых и учебных институтов Западной и Восточной Сибири в направлении лабораторного освоения технологий производства и применения нанопорошков различного назначения.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны процессы и технология плазмометаллургического получения нанопорошков бор- и углеродсодержащих соединений хрома для создания новых композиционных материалов. Борид и карбид хрома – твердые, износостойкие, жаропрочные, химически инертные материалы – широко востребованы для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твёрдых сплавов. Введение в обращение этих соединений в наносостоянии открывает новые направления их применения, в том числе для гальваники, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов, полимеров и др.

Работа выполнялась в рамках межвузовской научно-технической программы «Исследования в области порошковой технологии» в соответствии с плановым заданием по НИР «Исследование и освоение процессов плазмометаллургического синтеза ультрадисперсных систем и формирование на их основе композиционных материалов с новым уровнем служебных свойств» (Пер. № 01930008126,

1992 – 1997 годы); региональной научно-технической программы социально-экономического развития Кемеровской области «Кузбасс» в соответствии с плановым заданием по НИР «Разработка и освоение технологии плазмометаллургического синтеза структурно-размерных аналогов ультрадисперсных алмазов для процессов композиционного электроосаждения» (Рег. № 01940004420, 01990005940, 1993 – 2000 годы); по заданию Министерства образования и науки в соответствии с тематическим планом НИР «Изучение физико-химической природы и условий проявления размерных эффектов в наноматериалах на основе тугоплавких карбидов» (Рег. № 01200503149, 2007 – 2010 годы); в соответствии с перечнем критических технологий Российской Федерации от 2011 г. – «Технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов», «Технологии 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; в соответствии с планами НИР и ОКР отраслевых организаций.

Цель работы

Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома для создания композиционных материалов на основе никеля и цинка с новым уровнем служебных свойств.

Основные задачи

1) Анализ современной технологической базы производства и применения высокотемпературных боридов и карбидов хрома и определение приоритетных направлений исследований.

2) Создание комплекса плазмометаллургического оборудования и определение его характеристик.

3) Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома: выбор хром-, бор- и углеродсодержащего сырья и его физико-химическая аттестация; термодинамический и кинетический анализы; оптимизация процессов боридо- и карбидообразования, описание их механизма и построение математических моделей.

4) Формирование представлений об особенностях физико-химических свойств борида и карбида хрома в наносостоянии.

5) Научное и технологическое обоснование высокоэффективного применения борида и карбида хрома в качестве наноразмерных компонентов электроосаждаемых покрытий на основе никеля и цинка.

6) Промышленное освоение конструкторских и технологических разработок.

Научная новизна

1) Установлены для футерованного канала плазмометаллургического реактора особенности гидродинамики и теплообмена плазменного-сырьевого потоков. Для расчета теплообмена предложены критериальные зависимости, учитывающие реальные условия синтеза. Определены теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики промышленного реактора.

2) Определены термодинамические и кинетические условия пиролиза углеводородного и газификации бор- и хромсодержащего сырья, образования бориды и карбида хрома, управления составами газообразных и конденсированных продуктов синтеза. Сформулированы основные требования к хром-, бор-, углеродсодержащему сырью.

3) Установлены закономерности получения в области температур 5400 – 2000 К наноразмерных бориды хрома CrB_2 , и карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ плазменными борированием и карбидизацией хрома, оксида Cr_2O_3 и хлорида CrCl_3 боро- и углеводородами. Описаны зависимости содержания бориды и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от основных технологических факторов - начальной температуры плазменного потока, температуры закалки, состава плазмобразующего газа и соотношения компонентов

4) Выявлен и описан общий для условий азотного и азотно-водородного плазменных потоков и используемого хром-, бор-, углеродсодержащего сырья одноканальный вариант механизма образования конденсированных продуктов, реализуемый по схеме "пар – расплав – кристалл" с участием паров хрома, боро- и циановодородов. Разработаны комплексные многофакторные математические модели боридо- и карбонитридообразования, включающие подмодели "Испарение сырья" и "Боридо- и карбонитридообразование".

5) Определены кристаллическая структура, фазовый и химический составы, дисперсность и морфология частиц нанопорошков бориды, карбида и карбонитрида хрома. Установлены температурно-временные условия превращения карбонитрида хрома в карбид Cr_3C_2 . Получены размерные зависимости для температуры начала окисления и окисленности нанопорошков при хранении. Определены условия эффективного рафинирования продуктов.

6) Установлены в процессах композиционного никелирования и цинкования условия обеспечения нового качества покрытий и преимущества, достигаемые применением наноразмерных бориды, карбида и карбонитрида хрома. Выявлено достижение параметрического, концентрационного и структурного эффекта при формировании гальванических покрытий, что позволяет увеличить в 1,5-2 раза катодную плотность тока при снижении концентрации частиц в электролите в 8-16 раз при одновременном повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств по сравнению с использованием микropорошков.

Новизна технологических, конструкторских и программных решений защищена патентами и свидетельствами РФ.

Теоретическая и практическая значимость

1) По результатам теоретических и экспериментальных исследований создан промышленный трехструйный прямоточный плазменный реактор мощностью 150 кВт с комплексом вспомогательного оборудования и разработана технология плазмометаллургического синтеза наноразмерных порошков бориды, карбонитрида и карбида хрома, включающая стадии синтеза и рафинирования.

Для практического использования разработаны способ получения нанопорошка бориды хрома (А.с. 1467935), дозатор малосыпучего высокодисперсного

сырья (Патент РФ 134916), электродуговой подогреватель газовой азот-кислородной смеси для трехструйного прямоточного плазмометаллургического реактора (Патент РФ 107740), рукавный фильтр для улавливания нанопорошков (Патент РФ 108319).

2) Для решения проектно-технологических и научных задач создан комплекс компьютерных программ, обеспечивающих выполнение многовариантных инженерных и исследовательских расчетов параметров эффективного борирования и карбидизации хромсодержащего сырья и работы плазменного реактора (Свидетельства о регистрации в фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО № 18396, № 18845 «Программы «Обобщенные модели карбидо- и боридообразования при плазменном синтезе»).

3) На основании результатов исследований процессов композиционного никелирования и цинкования определены оптимальные условия и разработана технологическая документация для применения нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома в составе коррозионно- и износостойких гальванических покрытий для упрочнения деталей, инструмента и оснастки.

Для практического использования разработаны способы приготовления электролита для композиционных покрытий и осаждения покрытий никель – диборид хрома (А.с. 1542108, Патент РФ 2482226).

Реализация результатов

1) В условиях ООО «Полимет» разработаны и внедрены оборудование и технологические процессы плазмометаллургического производства нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома, включающие синтез и рафинирование для борида и карбонитрида хрома, синтез, рафинирование и «карбидизацию» для карбида хрома.

2) Совместно с ООО «Инсталль», ОАО «Издательство «Советская Сибирь», ООО «Полимет» освоены технологические процессы получения коррозионно- и износостойких гальванических композиционных покрытий на основе никеля и цинка, содержащих нанопорошки борида и карбонитрида хрома. Экономическая эффективность при замене нанодиазидов наноразмерными боридом и карбонитридом хрома в технологии композиционного никелирования и цинкования составляет 52000 и 56500 рублей на 1 кг соответственно.

3) Результаты диссертационных исследований включены в научные издания (монографии): «Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома»(в 2-х томах), «Карбид хрома – нанотехнология, свойства, применение», «Борид хрома – нанотехнология, свойства, применение», рекомендованные Национальной ассоциацией nanoиндустрии к использованию в региональных нанотехнологических центрах России.

4) Научные результаты работы внедрены в ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» в практику подготовки студентов, обучающихся по направлению 150400 – Metallургия.

Внедрение результатов работы в производство и учебный процесс подтверждается соответствующими актами.

Методология и методы исследований

Работа выполнена с привлечением современных методов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов, физико-

химической аттестации полученных материалов и определения физико-механических свойств композиционных покрытий с наноконпонентами: компьютерное моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков (гидродинамика, теплообмен, термодинамика, кинетика), зондовая диагностика реактора и плазменно-сырьевого потока, математическое планирование экспериментов, химический и физико-химический анализы (рентгенография, хроматография, термодесорбционная и энергодисперсионная спектрометрия, термогравиметрия, электронная микроскопия), измерение характеристик (микротвердость, прочность сцепления, внутренние напряжения, износо- и коррозионная стойкость).

Степень достоверности

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций обеспечена корректностью постановки задачи, обоснованным введением допущений при теоретическом и экспериментальном исследованиях, применением известных методов моделирования, экспериментального исследования высокотемпературных и высокоскоростных металлургических процессов и статистического анализа, подтверждается качественным и количественным согласованием результатов теоретических исследований с проведенными экспериментальными исследованиями автора, а также успешной апробацией результатов работы в промышленных условиях.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Комплекс технических решений по трансформации лабораторного плазмометаллургического реактора в промышленный, соответствующий уровню современного электротермического оборудования.

2) Трехструйный прямоточный вертикальный вариант промышленного плазмометаллургического реактора и результаты исследования его газодинамических, теплотехнических и ресурсных характеристик.

3) Научное обоснование технологии плазмометаллургического производства борида и карбида хрома, включающее теоретическое и экспериментальное исследования процессов боридо- и карбидообразования в условиях плазменного потока: термодинамику и кинетику, механизм, взаимосвязь характеристик сырья, условий синтеза, выхода и свойств целевых продуктов, сравнительный анализ технологических вариантов и выбор оптимальных параметров.

4) Математические комплексные многофакторные модели процессов боридо- и карбидообразования в плазменном потоке.

5) Результаты исследования состава, структуры, дисперсности, морфологии, химических свойств борида и карбида хрома в наносостоянии, их аналитические размерные зависимости.

6) Технология плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома и результаты ее внедрения.

7) Результаты исследования условий формирования, структуры и физико-механических свойств электроосаждаемых композиционных покрытий на основе никеля и цинка с наноразмерными боридом и карбонитридом и карбидом хрома, аналитические размерные зависимости свойств.

8) Технология композиционного никелирования и цинкования и результаты её внедрения.

Автору принадлежат

1) Анализ современного состояния порошковой металлургии высокотемпературных боридов и карбидов хрома, определение доминирующих тенденций в развитии технологий их производства и применения;

2) Выбор основных направлений исследований, формулировка целей и постановка задач, требующих первоочередного решения;

3) Разработка конструкторско-технических платформ для создания промышленного плазмометаллургического реактора, промышленное освоение и исследование характеристик его трехструйного варианта;

4) Научное обоснование технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома, её разработка и промышленная реализация;

5) Выявление особенностей свойств борида и карбида хрома в наносоостоянии и определение их размерных зависимостей;

6) Научное обоснование технологии композиционного никелирования и цинкования с использованием наноразмерных борида и карбида хрома, её разработка и внедрение;

7) Инжиниринговое и консалтинговое обеспечение промышленного освоения разработанного технологического оборудования и технологии;

8) Научное и технологическое обобщение и анализ полученных результатов, разработка и обоснование рекомендаций и выводов;

9) Представление мировой и отечественной научной общественности достигнутых результатов в форме статей, докладов и монографий.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности ВАК 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы п. 1. «Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон (в том числе наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, органических, углеродных, органических и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика фазовых превращений в частицах, волокнах и наноразмерных порошковых материалах», п. 4. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов взаимодействия высокоэнергетических потоков заряженных и нейтральных частиц с поверхностью материалов и композитов, разработка технологии и оборудования», п. 5. «Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных полуфабрикатов и изделий, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, полученных методом порошковой металлургии или другими способами», п. 6. «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями».

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях, симпозиумах, научных семинарах и совещаниях: VI Всесоюзном семинаре «Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии» (Черноголовка, 1985 г.), Всесоюзном симпозиуме по кинетике, термодинамике и механизму процессов восстановления (Москва, 1986 г.), I и II Всесоюзных научно-технических конференциях «Перспективы применения плазменной технологии в металлургических процессах и машиностроении (Челябинск, 1986 и 1988 г.г.), IV Всесоюзном семинаре «Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении» (Киев, 1986 г.), Всесоюзном совещании «Получение, свойства и области применения нитридов» (Рига, 1987 г.), Всесоюзной научно-технической конференции «Применение плазменных процессов и порошковых покрытий в промышленности» (Свердловск, 1988 г.), Всероссийском семинаре «Методы упрочнения деталей машин и оборудования в отрасли химического и нефтяного машиностроения» (Новосибирск, 1988 г.), V Всесоюзном совещании «Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов» (Москва, 1988 г.), XVI Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии (Свердловск, 1989 г.), Всесоюзной научно-технической конференции «Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов» (Сыктывкар, 1989 г.), XI Всесоюзной конференции по генераторам низкотемпературной плазмы (Новосибирск, 1989 г.), Всесоюзном научном семинаре ВДНХ СССР «Новые защитные и функциональные покрытия» (Москва, 1989 г.), III Международной научно-практической конференции «Прочность материалов в условиях внешних энергетических воздействий» (Новокузнецк, 1993 г.), III Всероссийской научно-практической конференции «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии» (Новокузнецк, 2011 г.), XV, XVI и XVIII Всероссийских научно-практических конференциях «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество» (Новокузнецк, 2011, 2012 и 2013 г.г.), IX Международной научно-практической конференции «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2011 г.), VIII Всероссийской научно-практической конференции «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении» (Пенза, 2011 г.), VII Всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Системы автоматизации в образовании, науке и производстве AS'2011» (Новокузнецк, 2011 г.), IV Международной научно-практической конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2011)» (Москва, 2011 г.), Всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2011, 2012 и 2013 г.г.), X Международной научно-практической конференции «Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра» (Киев, 2012 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Механические свойства современных конструкционных материалов. Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга» (Москва, 2012 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI Ставеровские чтения» (Красноярск, 2012 г.), V Международной научной конференции «Ремонт. Восстановление. Реновация.» (Уфа, 2013 г.), XV Меж-

дународной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2013 г.), II Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» (Новосибирск, 2015 г.), VI Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии и экономика в машиностроении» (Томск, 2015 г.). Всего 31, в том числе 8 Международных, 12 Всесоюзных, 4 Всероссийских с международным участием, 7 Всероссийских.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 75 печатных работы, в том числе 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторских диссертаций, 6 патентов РФ, 2 программы ПЭВМ, 18 работы в материалах всесоюзных, всероссийских и международных конференций, 4 монографии, 23 работы в научно-технических изданиях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и 8 приложений. Изложена на 323 страницах, содержит 104 рисунка, 60 таблиц, список литературы из 321 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ современного состояния металлургических технологий производства и применения боридов и карбидов хрома. Установлено, что из бор-углеродсодержащих соединений хрома диборид CrB_2 и карбид Cr_3C_2 – твердые и износостойкие, жаропрочные и химически инертные материалы – востребованы в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов. Исследована их отечественная и мировая технологическая база и выделены три группы способов их производства, различающихся по составу шихт, их агрегатному состоянию и основным областям применения борида и карбида: карбидизация и борирование хромсодержащего сырья в насыпном или компактированном виде в неокислительной атмосфере, в расплаве, в газовой фазе. Соединения хрома первой группы применяются в порошковой металлургии, второй – для напыления и наплавки защитных покрытий, третьей – в композиционных материалах. Качество композиционных материалов, содержащих борид и карбид хрома, в значительной мере зависит от крупности используемых порошков и улучшается с уменьшением размера частиц. При использовании борида и карбида хрома в наносостоянии открываются новые перспективы их применения: модифицирование сплавов, композиционное электроосаждение, эффективные технологии поверхностного упрочнения.

В качестве объекта развития и совершенствования выбрана технология плазмометаллургического производства борида и карбида хрома, разработанная и внедренная в соответствии с комплексными научно-техническими программами ГКНТ, АН СССР и Минвуза РСФСР в условиях Сибирского Отделения РАН. Технология реализована на основе трехструйного прямоточного плазменного реактора с использованием в качестве сырья оксида хрома марки ОХМ-1, бора марки В96, восстановителя и карбидизатора – технической пропан-бутановой смеси, включает такие стадии, как входной контроль сырья, синтез, пассивация, улавливание и физико-химическая аттестация продуктов синтеза, обезвреживание отходящих газов. Технология обеспечивает получение борида и карбида с содержанием основной фазы до 81 % масс., примесей бора и углерода более 2,5 % масс., оксида хрома более 10 % масс. при относительно низкой производительности (до 0,4 т/год) и высоком удельном расходе электроэнергии (190 – 210 тыс. кВт·ч/т). Технология впервые обеспечила получение борида и карбида хрома в виде нанопорошков с размером частиц менее 100 нм, возможность исследования и описания особенностей их физико-химических свойств и наиболее рациональных сфер применения в современном материаловедении. Однако меняющиеся со временем производственно-рыночные условия и ужесточающиеся требования потребителей к качеству и номенклатуре продукции обусловили необходимость её развития и совершенствования в следующих направлениях:

- разработка и освоение промышленной технологии производства борида и карбида хрома, включающей плазменный синтез с использованием нового хром-

и углеродсодержащего сырья, предусматривающей мероприятия по улучшению качества и технико-экономических показателей;

- определение условий рафинирования продуктов синтеза, устойчивости их при хранении и нагревании в газовых средах;

- создание промышленного плазмометаллургического реактора, его тепло-техническое обследование и модернизация всего комплекса вспомогательного оборудования;

- создание для решения проектно-технологических задач в плазмометаллургическом производстве борида и карбида хрома комплекса компьютерных программ, обеспечивающих проведение многовариантных исследовательских и инженерных расчетов параметров реактора и эффективной переработки сырья;

- внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практику производства и применения борида и карбида хрома.

Сравнительный анализ результатов, достигнутых при технологическом опробовании нанопорошков борида и карбида хрома в таких направлениях, как компактирование керамических изделий, получение высокодисперсных шихт для твердых сплавов, формирование защитных покрытий, суспензионное модифицирование сплавов свидетельствует о научной и прикладной целесообразности постановки и проведения дальнейших исследований в направлении применения их для создания композиционных гальванических покрытий различного функционального назначения. Гальванические композиционные покрытия (ГКП) – это металл-матричные твердые покрытия, осаждаемые в виде тонкого слоя на изделия с электропроводящей поверхностью из электролитов-суспензий, содержащих дисперсную фазу. Технология композиционного осаждения получила развитие благодаря научным школам профессоров Р.С. Сайфуллина, Г.В. Халдеева, Т.Е. Цупак, В.Ю. Долматова. При включении частиц в покрытие его эксплуатационные свойства повышаются, что позволяет с помощью ГКП успешно решать многие практические задачи по поверхностному упрочнению конструкционных деталей и инструментальной оснастки и восстановления их быстроизнашивающихся частей. При этом необходимо повышать уровень дисперсности упрочняющей фазы и, в пределе, использовать ее с такими частицами, размер которых существенно меньше размера зерна металлической матрицы. Это обстоятельство предопределяет постоянное стремление специалистов к использованию в качестве упрочняющей фазы материалов высокой дисперсности, в том числе и наноматериалов, и обуславливает настоятельную необходимость разработки и реализации специальных технологий их производства.

В настоящее время лидирующие позиции в композиционном электроосаждении занимают наноалмазы детонационного синтеза, играющие при введении в металлическую матрицу в количестве до 1 % масс. роль мощного структурообразователя и обеспечивающие дисперсионное упрочнение композиции. Однако наряду с достоинствами и преимуществами наноалмазов как упрочняющей фазы ГКП выявлен целый ряд проблемных вопросов их применения, в т.ч. быстрая потеря седиментационной устойчивости, достаточно высокая стоимость, ограниченная в связи с этим технологическая и экономическая целесообразность использования их для решения крупномасштабных задач композиционного упрочнения. Эти обстоятельства обуславливают необходимость синтеза новых нанодисперсных материалов – равноценных заменителей наноалмазов, в качестве которых

могут быть использованы борид и карбид хрома, полученные в наносостоянии.

На основе проведенного анализа современного состояния вопроса сформулированы задачи и методы диссертационного исследования. В дальнейшем поставленные цель и задачи были достигнуты и решены благодаря научно-производственным традициям, исследовательской инфраструктуре и накопленному опыту решения подобного рода задач, которыми располагает функционирующая на базе Сибирского государственного индустриального университета научная школа «Создание и применение наноматериалов в металлургии, химической технологии и машиностроении».

Во второй главе приведены результаты НИОКР по созданию промышленного плазмометаллургического комплекса и исследования его теплотехнических, технологических и ресурсных характеристик.

Для экспериментального исследования плазменного синтеза борида и карбида хрома и их производства в рамках научно-технологического партнерства с ООО «Полимет» создан промышленный плазмометаллургический комплекс. В основе комплекса – трехструйный прямоточный вертикальный плазменный реактор, включающий камеру смешения с работающими на азоте и смеси азота с водородом тремя плазмотронами ЭДП-104АМ, установленными под углом 30 °, собственно реактор и осадительную камеру. В комплекс входят также системы газо- и электроснабжения, шихтоподачи, улавливания продуктов синтеза, обезвреживания отходящих газов и вентиляции. При создании комплекса решались следующие задачи:

- разработка систем электро- и газоснабжения, генерации плазмы, шихтоподачи и улавливания нанопорошков (конструкции плазмотронов, камеры смешения, дозатора порошкообразной шихты, рукавного фильтра, защищены патентами РФ 107440, 108319, 134916);
- определение для реактора данного типа промышленного уровня мощности, конструктивных и теплотехнических условий его достижения;
- исследование теплотехнических характеристик реактора (энергетического баланса, распределения среднемассовой температуры, эффективности футеровки канала, теплообмена плазменного потока со стенкой канала для условий ввода хромсодержащего сырья);
- исследование технологических характеристик реактора (удельной электрической мощности в камере смешения, загрязненности борида и карбида хрома продуктами эрозии электродов плазмотронов);
- исследование ресурсных характеристик реактора.

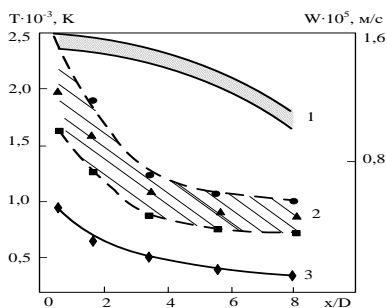
Для определения промышленного уровня мощности трехструйного реактора проведено его теплотехническое обследование в диапазоне мощности 30 – 250 кВт, включающее определение теплового КПД плазмотронов, достигаемого уровня теплосодержания плазменного потока на входе в реактор, массы генерируемого плазмообразующего газа с требуемым уровнем теплосодержания. Установлено, что в области промышленного уровня мощности 150 – 250 кВт тепловой КПД плазмотронов не превышает 0,50; достаточная для процессов боридо- и карбидообразования удельная энтальпия 7,5 – 8,5 МДж/кг достигается при мощности реактора 80 – 150 кВт; увеличение мощности от 80 до 150 кВт обеспечивает увеличение массы генерируемого газа с требуемым уровнем теплосодержания в 2 раза. Это свидетельствует об оптимальном сочетании у реактора мощностью 150

кВт теплового КПД плазмотронов, требуемых теплосодержания и массы плазмообразующего газа. Дальнейшее повышение уровня мощности представляется нецелесообразным, поскольку при возможном конструктивном выборе плазмотронов не обеспечивает требуемого теплосодержания плазменного потока.

В реакторе такого типа тепловые потери в камере смещения с уменьшением угла наклона плазменных струй к оси реактора с 90° до 30° снижаются почти в три раза – с 3372 до 1226 кВт/м², что положительно сказывается на ресурсе ее работы. Однако на начальном участке длиной 4 – 5 калибров тепловой поток к стенкам канала характеризуется высокой плотностью, что снижает возможности реактора по нагреву и испарению дисперсного сырья.

Использование искусственных футеровок для тепловой защиты плазменных реакторов показало их высокую эффективность, однако они характеризуются сложностью изготовления, низким ресурсом и дороговизной. Предложено использование для плазменных процессов гарнисажных футеровок на основе оксидов хрома, циркония, кремния. Футеровка обеспечивает повышение температуры стенки реактора при мощности дугового разряда 150 кВт на длине 8 калибров для ZrO₂ от 2500 до 1100 К для гарнисажа из ZrO₂, от 2000 до 1000 К - из Cr₂O₃ и от 1500 до 800 К - из SiO₂ по сравнению с температурой незащищенной стенки, изменяющейся от 950 до 420 К (рисунок 1). Применение такой футеровки обеспечивает снижение плотности теплового потока в среднем на 20 %, температурного фактора на 100 % и повышение среднетемпературной температуры газа-теплоносителя на 15 % (рисунок 2). Экспериментально определенные коэффициенты уравнения теплообмена для незащищенного реактора и различных видов гарнисажных футеровок приведены в таблице 1. Введение в плазменный поток порошка хрома массовой расходной концентрацией 0,15 кг/кг, моделирующее реальный технологический процесс, приводит к снижению теплоотдачи от плазменного потока к стенкам реактора примерно на 15%. Следует отметить малую чувствительность параметров теплообмена к физико-химическим и теплофизическим характеристикам дисперсного сырья.

Удельная электрическая мощность в реакторе достигает 1202 МВт/м³, что значительно превышает этот показатель для традиционного электротермического оборудования (обычно около 0,2 МВт/м³). Загрязнение борида и карбида хрома продуктами эрозии электродов составляет 0,0001 % меди и 0,00005 % вольфрама. Расчетный ресурс работы электродов составляет для медного анода 4620, вольфрамового катода 118 часов. По достигнутым характеристикам исследуемый реактор превосходит известные лабораторные и опытно-промышленные варианты по мощности в 4 – 5 раз, ресурсу работы в



● – ZrO_2 ; ▲ – Cr_2O_3 ; ■ – SiO_2

Рисунок 1 – Распределение скорости формирования гарнисажа(1), температуры футеровки(2) и температуры нефутерованной стенки реактора (3) при мощности 150 кВт

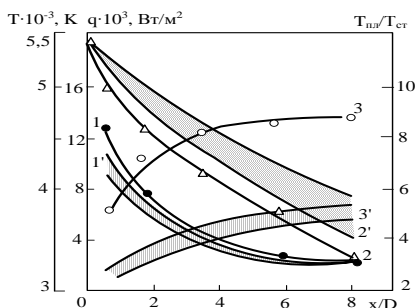


Рисунок 2 – Распределение теплового потока (1, 1'), среднемассовой температуры (2, 2') и температурного фактора (3, 3') для нефутерованного и футерованного реактора при мощности 150 кВт

Таблица 1 – Значения коэффициентов А и В в уравнениях для теплообмена

Материал футеровки	Коэффициенты в уравнении $St = A \cdot Re_{f,x}^B \cdot Pr_{f,x}^{-0,05}$		Коэффициент корреляции
	А	В	
–	0,760±0,169	-0,420±0,080	0,95
ZrO_2	0,602±0,145	-0,426±0,089	0,93
Cr_2O_3	0,643±0,161	-0,424±0,098	0,96
$Cr_2O_3^*$	0,574±0,125	-0,424±0,098	0,89
SiO_2	0,711±0,142	-0,419±0,080	0,90

*с учетом ввода хромсодержащего сырья (0,15кг/кгплазмообразующего газа)

3 – 4 раза, производительности в 2,5 – 3,5 раза и может быть отнесен к высокоэффективному, надежно работающему электротермическому оборудованию.

Разработанные по результатам теплотехнического и гидродинамического исследования промышленного реактора мощностью 150 кВт рекомендации по уровню мощности, совершенствованию тепловой защиты канала, определению технологических и ресурсных характеристик, технической модернизации систем плазмогенерации, шихтоподачи и улавливания продуктов синтеза реализованы в реакторах такого типа в условиях ООО «Полимет», НПФ «Сибэлектротерм» и Республиканского ИТЦ по восстановлению и упрочнению деталей машин и механизмов.

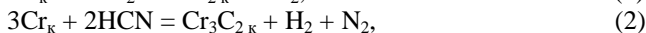
Результаты исследований использованы при разработке комплексных компьютерных программ для выполнения многовариантных инженерных и исследовательских расчетов параметров эффективного борирования и карбидизации сырья (Свидетельства № 18396, № 18845 о регистрации программы в ОФЭР «Наука и образование РАО»).

В третьей главе рассмотрены материалы исследования термодинамики

процессов синтеза борида и карбида хрома и взаимодействия хром-, борсодержащего сырья с плазмообразующим газом, сформулированы положения и выводы, представляющие теоретическое обоснование предлагаемой плазмометаллургической технологии.

В качестве хромсодержащего сырья использовались хром, оксид Cr_2O_3 и хлорид CrCl_3 , борсодержащего – бор, восстановителя – метан и водород, карбидизатора – метан, плазмообразующего газа – азот.

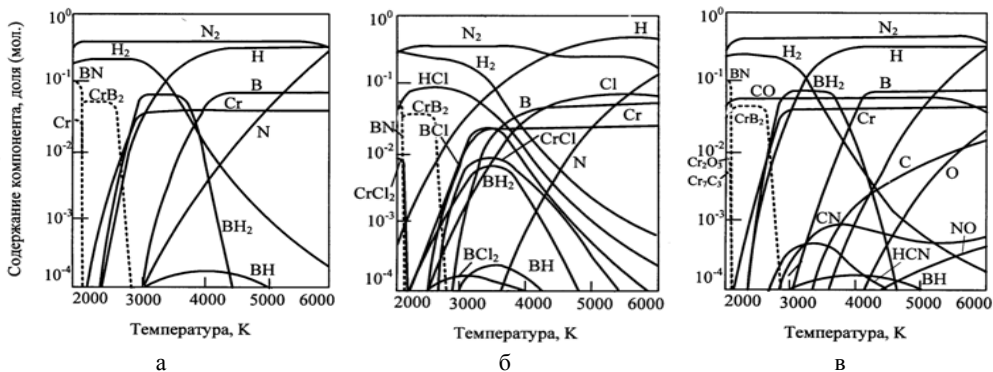
Для прогнозирования оптимальных параметров получения борида и карбида хрома, определения равновесных показателей процессов и оценки вклада в процессы боридо- и карбидообразования газофазных реакций исследованы такие системы как В-Н-Н, Cr-В-Н-Н, Cr-Cl-В-Н-Н, Cr-О-С-В-Н-Н и С-Н-Н, Cr-С-Н-Н, Cr-Cl-С-Н-Н, Cr-О-С-Н-Н. Равновесные и квазиравновесные составы газообразных и конденсированных продуктов взаимодействия рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» (ИХТТИМ СО РАН) в области температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Результаты термодинамических расчетов приведены на рисунках 3 и 4. В условиях, исключающих возможность конденсирования бора и углерода при разложении боро- и циановодородов (квазиравновесие), борид CrB_2 и карбид Cr_3C_2 образуются при температурах 2150 – 2800 и 2000 – 2200 К для всех учитываемых в расчетах соотношениях компонентов по реакциям



что определяют возможность достижения высокого выхода целевых продуктов в реальных условиях синтеза.

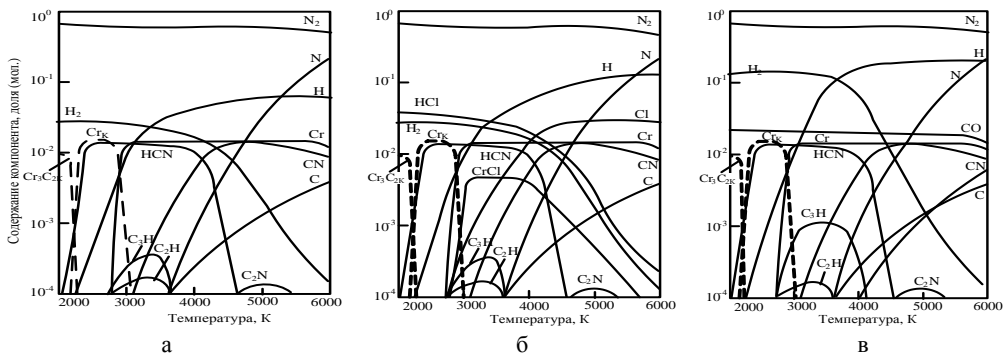
Для определения оптимальных параметров дисперсного сырья и оценки гидродинамических и энергетических режимов его переработки проведено многовариантное модельно-математическое исследование макрокинетических параметров испарения порошкообразного сырья, предполагающее совместное решение уравнений движения частиц сырья, межкомпонентного теплообмена и теплообмена плазменного потока со стенками реактора. При проведении исследований использовалась усовершенствованная математическая модель взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Моссэ – И.С. Бутова – Г.В. Галевского, учитывающая влияние на интенсивность теплообмена плазменного потока со стенками реактора дисперсного сырья и гарнисажной футеровки канала. Расчеты проводились с использованием программы компьютерного моделирования «BIS-80/MSW» (ИТМО АН Беларуси – СибГИУ).

Установлено, что степень испарения порошкообразного сырья в реакторе определяется такими факторами, как энергетические и гидродинамические характеристики плазменного потока, крупность частиц и их теплофизические свойства (рисунки 5, 6). Продолжительность полного испарения частиц порошков в исследуемых пределах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ с, а соответствующая длина пути - $2 \cdot 10^{-2}$ м.



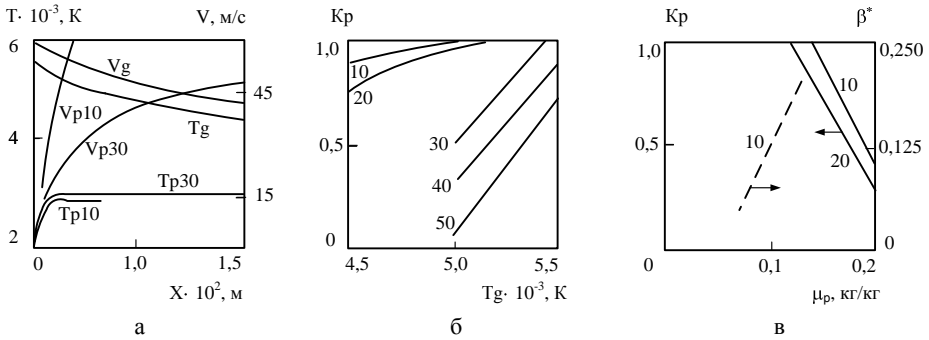
- а) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Cr:B:H:N = 1:2:12:20$;
 б) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Cr:B:Cl:H:N = 1:2:3:18:20$;
 в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Cr:B:O:C:H:N = 1:2:1,5:1,5:12:20$

Рисунок 3 – Результаты термодинамических расчетов процессов боридообразования



- а) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Cr:C:H:N = 0,25:0,16: 0,64:20$;
 б) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз при соотношении компонентов $Cr:Cl:C:H:N = 0,25:0,16:0,75:2,0:20$;
 в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Cr:O:C:H:N = 0,25:0,375: 0,54:2,16:20$

Рисунок 4 – Результаты термодинамических расчетов процессов карбидообразования



- а) распределение скорости (V_g , V_p) и температуры (T_g , T_p) компонентов пылегазового потока в плазменном реакторе (10 – 50 мкм – крупность частиц);
- б) зависимость степени испарения частиц (K_p) от крупности и начальной температуры плазменного потока (T_g);
- в) влияние массовой расходной концентрации (μ_p) на степень испарения частиц (K_p) и долю энергии, переданной частицам (β^*)

Рисунок 5 – Результаты численного моделирования параметров переработки порошка хрома в плазменном потоке азота (подводимая мощность 150 кВт, расход плазмообразующего газа $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с)

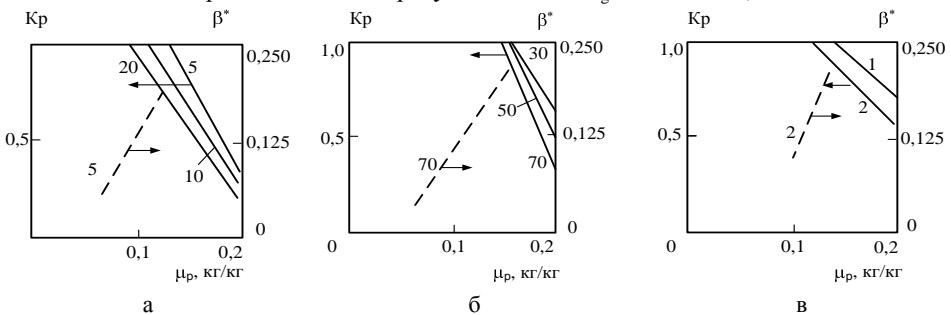


Рисунок 6 – Влияние массовой расходной концентрации (μ_p) на степень испарения частиц (K_p) и долю энергии (β^*), переданной от плазменного потока для оксида хрома (а), хлорида хрома (б) и бора (в) (мощность 150 кВт, расход плазмообразующего газа $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с, 1- 70 – размер частиц, мкм).

Можно отметить, что при экстремальных энергетических параметрах плазменного потока, соответствующих начальной температуре 5400 К, 100%-ная степень испарения достигается для частиц хрома крупностью 10 – 30 мкм, оксида хрома (III) – 5 – 20 мкм, хлорида хрома (III) – 30 – 70 мкм, бора – 1 – 2 мкм при массовой расходной концентрации порошка 0,12 – 0,14, 0,10 – 0,14, 0,14 – 0,16 и 0,12 – 0,14 кг/кг соответственно.

Проведенные термодинамические и макрокинетические исследования позволяют выбрать для синтеза борида и карбида хрома состав газа-теплоносителя (азот и смесь азота и водорода) и сырьевые материалы – хром- и борсодержащие

порошки, газообразный углеводород (метан), определить допустимую крупность порошкового сырья и прогнозировать ожидаемую при его использовании производительность по сырью: для хрома соответственно 10 мкм и 3,9 кг/ч; оксида хрома – 5 и 4,5; хлорида хрома – 30 и 5,2.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований свойств сырья, различных технологических вариантов синтеза бориды и карбида хрома, особенностей процессов боридо- и карбидообразования, характеристик продуктов синтеза и эволюции их дисперсности в условиях плазменного потока, выбора оптимальных вариантов синтеза, анализа и обсуждения полученных результатов.

Для синтеза бориды и карбида хрома использовано хром-борсодержащее сырье – порошки хрома (вариант 1) марки ПХ1М, хлорида хрома (вариант 2) ТУ 6-09-02-585-95, оксида хрома (вариант 3) марки ОХМ-0, бора марки В99 с содержанием основного компонента до 99 % масс. и размерным диапазоном соответственно 2 – 10, 1 – 3, 0,5 – 13, 0,05 – 0,25 мкм (рисунок 7, 8). В качестве плазмообразующего, транспортирующего и закаливающего газа использовался технический азот (ГОСТ 9293-74, изм.) с содержанием кислорода не более 1,0 % об., восстановителя – природный газ с содержанием метана, % об.: 94,0 – 96,0, добавок – водород (ГОСТ 3022-80, изм.) и аммиак (ГОСТ 6221-82, изм.) с содержанием H_2 и NH_3 не менее 99,8 % об.

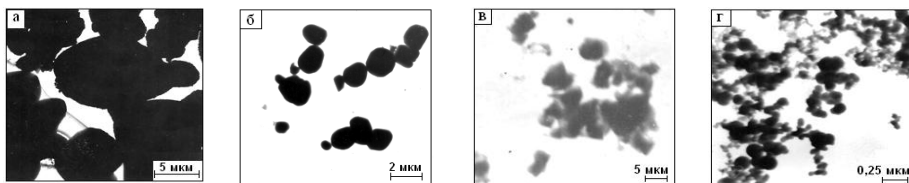


Рисунок 7 – Микрофотографии порошкообразного сырья для синтеза бориды и карбида хрома: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

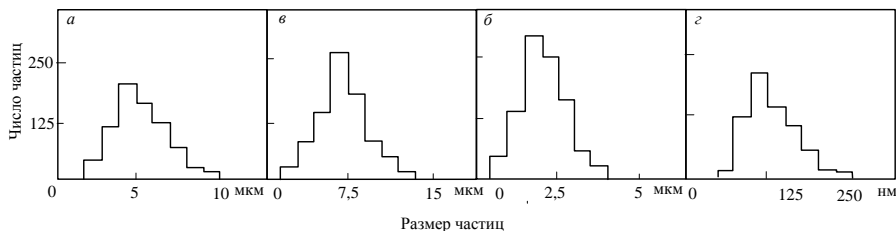


Рисунок 8 – Дисперсный состав порошкообразного сырья: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

Для исследуемых технологических вариантов получены математические модели, описывающие зависимости содержания бориды и карбонитрида хрома и сопутствующих им примесей (в % масс.) от основных параметров:

$$[CrV_2(1)] = -413,53 + 0,09695 T_0 + 2,283 [B] + 0,1736 \{H_2\} - 0,00058 T_0[B], \quad (3)$$

$$[\text{CrB}_2(2)] = -3,17 - 0,01495 T_0 + 0,01564 [\text{H}_2] - 0,0564 [\text{B}], \quad (4)$$

$$[\text{CrB}_2(3)] = -66,74 + 0,03 T_0 + 0,002 T_3 - 0,064 [\text{CH}_4] - 0,2 [\text{B}] + 0,0728 \{\text{H}_2\}, \quad (5)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)] = -66,12 + 0,03 T_0 - 0,42 \{\text{H}_2\} - 0,14 \{\text{N}\} - 0,00002 T_0 \{\text{N}\}, \quad (6)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(2)] = -60,59 + 0,031 T_0 - 2,25 \{\text{H}_2\} - 0,24 \{\text{N}\}, \quad (7)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(3)] = -97,7 + 0,0324 T_0 + 0,0039 T_3 + 2,8 \{\text{H}_2\} + 0,7556 \{\text{N}\} - 0,000192 T_0 \{\text{N}\} - 0,00157 T_0 \{\text{H}_2\}, \quad (8)$$

где: T_0 – начальная температура плазменного потока, К; T_3 – температура закалки, К; $[\text{B}]$ – содержание бора в шихте, % от стехиометрии; $[\text{H}_2]$ – количество восстановителя (водорода), % от стехиометрии; $\{\text{H}_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе, % об.; $[\text{CH}_4]$ – количество восстановителя (метана), % от стехиометрии, $\{\text{N}\}$ – количество атомарного азота в плазмообразующем газе $\text{N}(\text{NH}_3)/\text{C}(\text{CH}_4)$, % от стехиометрически необходимого для связывания углерода в циановодород).

Графические зависимости содержания в продуктах синтеза боридов и карбонитрида от основных факторов представлены на рисунках 9 – 14.

Для всех вариантов синтеза единственной обнаруженной боридной фазой является диборид CrB_2 , а хром-углеродной – карбонитрид $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, близкий по структуре и составу к карбиду Cr_3C_2 . Оценка влияния отдельных факторов на состав продуктов синтеза подтверждает лимитирующую роль испарения порошкообразного сырья (фактор T_0). С ростом температуры закалки (фактор T_3) повышается возможность ограничения процессов конденсации бора и углерода, что приводит к снижению содержания в бориде и карбонитриде свободных бора и углерода и делает возможным их синтез при избытке бора и углеводорода. Слабая чувствительность процессов синтеза карбонитрида к разбавлению плазменного потока водородом (фактор $\{\text{H}_2\}$) и аммиаком (фактор $\{\text{N}\}$) обусловлена применением метана как альтернативного пропан-бутановой смеси углеводородовосстановителя и карбидизатора с более высоким соотношением водорода к углероду. В то же время при реализации вариантов 1, 2 синтеза боридов использование азотно-водородной плазмы представляется обязательным условием, обеспечивающим газификацию бора шихты и восстановление хлорида хрома. Таким образом, результаты экспериментального исследования процессов синтеза боридов и карбонитрида хрома в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из термодинамического и макрокинетического моделирования изучаемых процессов.

В ходе исследований выявлены особенности процессов боридо- и карбонитридообразования в плазменном потоке, не характерные для традиционных металлургических технологий. Для рассматриваемых технологических вариантов подтвержден механизм синтеза боридов и карбонитридов при кристаллизации расплавов хром-бор и хром-углерод, образующихся при борировании бороводородами и науглероживании циановодородом металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров хрома, т.е. образование целевых продуктов по схеме «пар – расплав – кристалл».

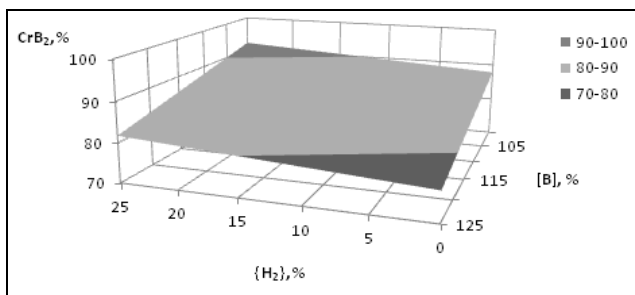


Рисунок 9 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 1) от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя

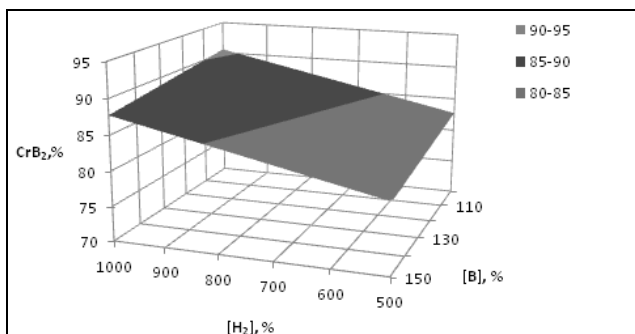


Рисунок 10 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 2) от состава шихты и количества восстановителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

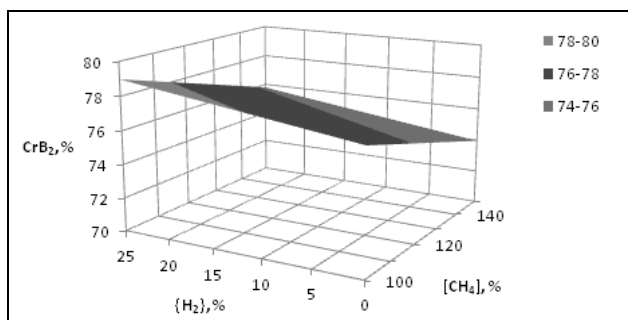


Рисунок 11 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 3) от состава газа-теплоносителя и количества восстановителя (метана) ($T_0 = 5400 \text{ K}$, $T_3 = 2400 \text{ K}$, $[B] = 112,5 \%$)

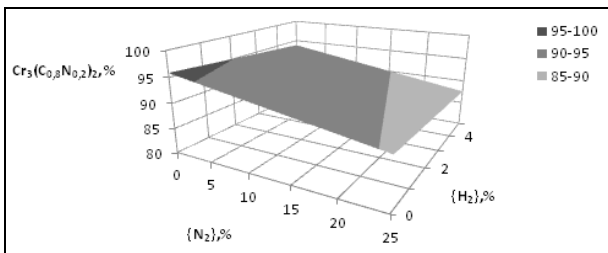


Рисунок 12 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 1) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

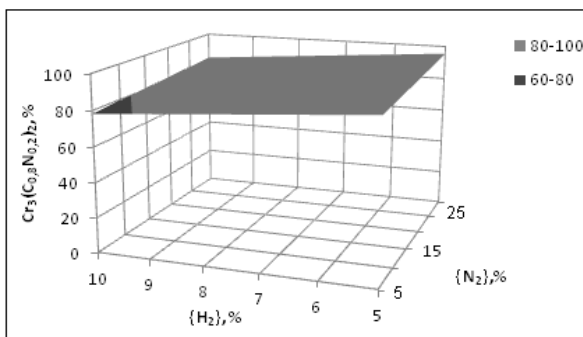


Рисунок 13 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 2) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

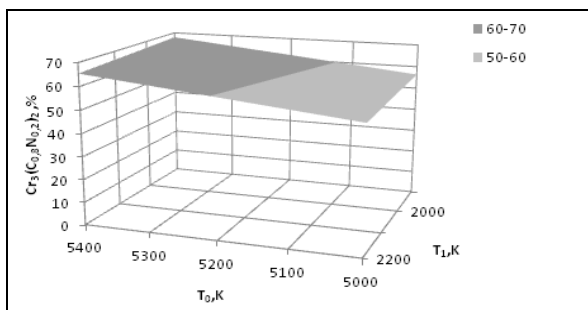


Рисунок 14 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 3) от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки ($\{N\} = 25 \%$)

При температуре 2600 – 2000 К отмечается укрупнение наночастиц борида с 46 до 52 нм при снижении линейной скорости их роста с $2,65 \cdot 10^{-6}$ до

$0,86 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и карбонитрида с 41 до 90 нм при снижении линейной скорости их роста с $2,96 \cdot 10^{-6}$ до $6,04 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Укрупнение частиц происходит путем их коалесценции и агрегативной коагуляции. При этом размер частиц борида и карбонитрида изменяется с температурой следующим образом:

$$d = (2,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-6} T^{-(0,471 \pm 0,105)}, \quad (9)$$

$$d = (726 \pm 35,1) \cdot T^{-(2,96 \pm 0,44)}. \quad (10)$$

По результатам проведенных исследований разработаны комплексные многофакторные математические модели процессов боридо- и карбонитридообразования при плазменном синтезе, включающие 2 подмодели: 1 – «Испарение сырья», 2 – «Борирование (карбидизация) сырья и формирование частиц». Модели имеют блочную структуру и позволяют рассчитывать процессы плазмогенерации, движения и теплообмена сырьевого и плазменного потоков, нагрева, плавления и испарения сырья, его борирования и карбидизации, формирования дисперсных продуктов. Для реализации моделей разработаны компьютерные программы, позволяющие осуществлять многовариантные расчеты параметров эффективной переработки различных видов хромсодержащего сырья и анализ параметрической чувствительности процессов синтеза (Свидетельства № 18396 и № 18845 ОФЭР «Наука и образование» РАО).

Проведена комплексная физико-химическая аттестация борида и карбонитрида хрома различных вариантов синтеза, включающая изучение кристаллической структуры, фазового и химического составов, окисленности, дисперсности и морфологии частиц. Содержание борида хрома в продуктах синтеза составляет 92,00 – 93,00 (1), 91,45 – 92,30 (2), 92,60 – 93,50 (3) % масс., сопутствующих примесей, % масс.: свободного бора 1,05 – 1,17 (1), 0,38 – 0,49 (2), 0,40 – 0,45 (3), свободного хрома 1,55 – 2,10 (1), общего углерода 1,72 – 2,33 (3), кислорода 3,07 – 3,28 (1), 2,76 – 3,12 (2), 1,80 – 1,95 (3), азота 0,57 – 0,95 (1), 0,72 – 0,82 (2), 0,85 – 0,90 (3). Карбонитрид хрома имеет следующий химический состав: карбонитрида – 91,80 – 93,45 (1), 90,15 – 91,65 (2), 91,17 – 91,60 (3) % масс., свободного хрома 1,80 – 2,10 (1) % масс., свободного углерода 1,10 – 1,30 (1), 1,85 – 2,15 (2), 1,48 – 1,63 (3) % масс., кислорода 3,00 – 4,00 (1), 3,28 – 3,75 (2), 1,83 – 2,07 (3) % масс. Дифрактограммы продуктов синтеза приведены на рисунках 15, 16, а размеры частиц и параметры кристаллической решетки – в таблице 2. Борид и карбонитрид хрома получены в виде нанопорошков с удельной поверхностью соответственно – 33000 – 35000 (1), 18000 – 19000 (2) и 32000 – 34000 (3) $\text{м}^2/\text{кг}$ и 33000 – 35000 (1), 24000 – 26000 (2) и 30000 – 32000 (3) $\text{м}^2/\text{кг}$.

Нанопорошки борида и карбонитрида хрома представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы (рисунок 17) размером от 150 до 500 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Нануровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования и науглероживания нанокapель хрома,

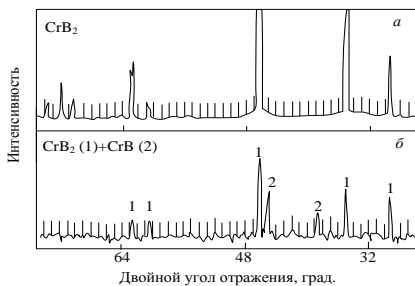


Рисунок 15 – Дифрактограммы диборида хрома, полученного плазменным синтезом (а) и магнитермическим синтезом из хлорида (б)

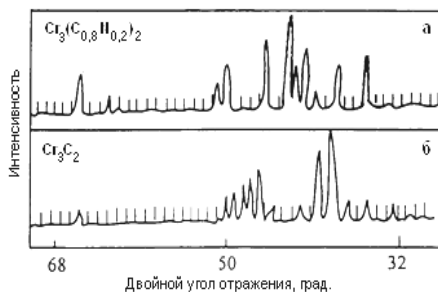


Рисунок 16 – Дифрактограммы карбонитрида хрома, полученного плазменным синтезом (а) и карбида хрома Cr_3C_2 карботермического синтеза (б)

Таблица 2 – Размеры частиц и параметры кристаллической решетки борида и карбонитрида хрома плазменного синтеза (ЭМ – электронная микроскопия)

Вариант синтеза		Размер частиц, нм		Параметры решетки $\pm 0,0002$, нм		
		Метод определения				
		БЭТ	ЭМ	a	b	c
CrB ₂	1	39-40	10-80	0,2968	–	0,3065
	2	70-72	20-120	0,2971	–	0,3063
	3	40-43	10-130	0,2969	–	0,3068
Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	1	29-32	20-80	0,5419	0,2617	0,1254
	2	43-47	20-100	0,5417	0,2619	1,1252
	3	35-37	20-90	0,5418	0,2616	1,1255

образующихся при объёмной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объёма указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путём их коагуляции.

Окисленность нанопорошков борида хрома составляет $(9,03 - 9,65) \cdot 10^{-7}$ (1), $(14,50 - 16,40) \cdot 10^{-7}$ (2), $(5,45 - 5,90) \cdot 10^{-7}$ (3) кг кислорода·м⁻², карбонитрида– $(9,38 - 11,43) \cdot 10^{-7}$ (1), $(13,70 - 14,40) \cdot 10^{-7}$ (2), $(6,10 - 7,72) \cdot 10^{-7}$ (3) кг кислорода·м⁻².

Анализ рассматриваемых процессов показал, что в связи с использованием порошкообразных шихт с различным содержанием хрома как боридо- и карбонитридообразующего металла варианты синтеза значительно отличаются по производительности, интенсивности и дисперсности получаемых продуктов. Лучшие показатели достигаются в вариантах синтеза борида из хром-борсодержащей шихты в азотно-водородном плазменном потоке, карбонитрида – из хромсодержащей шихты и метана в азотном плазменном потоке, в связи с чем они представляются наиболее перспективными для дальнейшего технологического освоения.

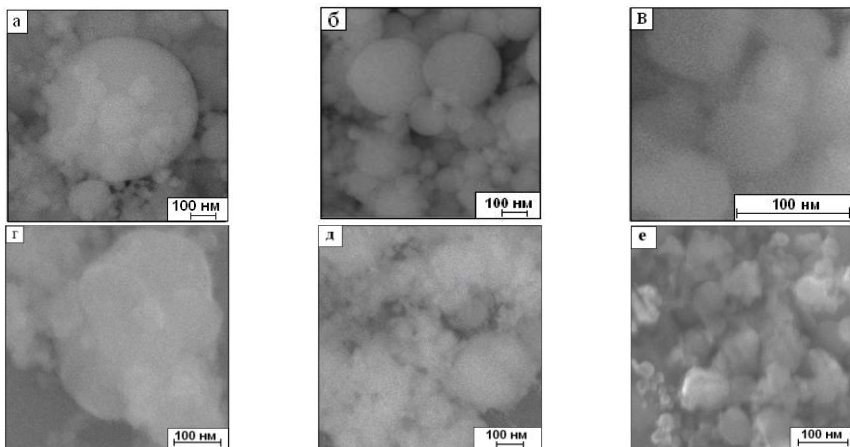


Рисунок 17 – Микрофотографии нанопорошков борида (а, б, в) и карбонитрида (г, д, е) хрома плазменного синтеза из хром-бор- и хромсодержащей шихты: а, г – морфологическая картина агрегата; б, д – ансамбль частиц и агрегатов; в, е – отдельные частицы

В пятой главе приведены результаты исследования физико-химических свойств борида и карбонитрида хрома, включающего изучение изменения химического состава нанопорошков борида и карбонитрида при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе, а также изменение кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида при отжиге в газовых средах.

По химическому и фазовому составу борид и карбонитрид хрома представляют достаточно сложные композиции, в которых наноразмерным частицам сопутствуют в свободном состоянии хром, бор и углерод. Разработана технология их рафинирования, включающая следующие гидрометаллургические операции: обработка раствором гидроксида натрия для очистки от свободных бора и углерода (концентрация 20 %, Т:Ж = 1:2, Т = 373 К, τ = 2 ч) и обработка раствором соляной кислоты для очистки от свободного хрома (концентрация 35 %, Т = 373 К, τ = 1 ч). Подтверждена возможность рафинирования борида и карбонитрида хрома, обеспечивающего содержание борида до 96,0 – 96,4 % масс., карбонитрида – до 95,0 % масс.

При кратковременном в течение 0,5 ч отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К нанопорошка карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ происходит его полное превращение в карбид Cr_3C_2 , снижение содержания в нем кислорода, азота и общего углерода с 3,11 до 0,85, 3,00 до 0,35, 12,75 до 12,18 % масс. соответственно (таблица 3, рисунок 18).

При температуре 1173 К и выше происходит укрупнение продуктов отжига (рисунок 19). При этом размер и форма частиц изменяются следующим образом: исходный нанопорошок – частицы каплевидной и шаровидной формы размером 33 нм, 1173 К – частицы шаровидной формы размером 75 нм, 1373 К – частицы дендритной формы размером 122 нм. Отсутствие межчастиц

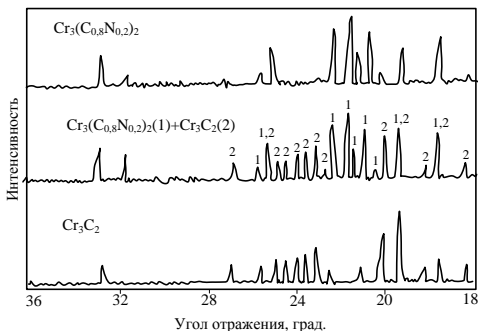


Рисунок 18 – Дифрактограммы исходного нанопорошка карбонитрида хрома и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1073 (смесь карбонитрида и карбида) и 1373 К (карбид хрома)

Таблица 3 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности порошка карбонитрида хрома при отжиге в аргоне

T, K	Фазовый состав продуктов	Размер частиц, нм*	Содержание в нанопорошке O, N, C _{своб.} , C _{общ.} , % масс.				Состав газовой фазы		
			O	N	C _{своб.}	C _{общ.}	CO ₂	CO	N ₂
873	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	33	3,11	3,00	3,00	12,75	–	–	–
973	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	33	3,16	2,92	2,97	12,72	–	–	–
1073	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ +Cr ₇ C ₂	33	2,80	2,00	2,84	12,60	0,01	0,10	0,38
1173	Cr ₃ C ₂ +Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	75	2,65	1,00	**	12,41	0,03	0,44	0,83
1273	Cr ₃ C ₂ +Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	94	1,54	0,50	**	12,30	0,03	0,72	0,94
1373	Cr ₇ C ₂	122	0,85	0,35	**	12,18	0,03	1,35	1,18

* Рассчитывался по величине удельной поверхности.

** C_{своб.} не определялся.

ных границ указывает на укрупнение частиц по механизму твердофазной коалесценции. При отжиге в водороде при температуре 973 К и выше происходит интенсивное обезуглероживание карбонитрида хрома, приводящее при температуре 1273 – 1373 К к образованию карбида хрома состава Cr₇C₃.

При хранении на воздухе нанопорошки борида и карбонитрида хрома адсорбируют кислород и влагу. Значительное повышение окисленности нанопорошков происходит в первые 20 – 24 часа. При этом зависимость величины окисленности а от размера боридных и карбонитридных частиц d_ч описывается уравнением вида:

$$a = [\lg_{0,81}(d_{ч} - 9) + 30,5] \cdot 10^{-7} \quad (F/F_{0,95}(3,10) = 0,124/3,7), \quad (11)$$

$$a = [90(d_{ч} - 3,3)^{-0,68} + 2,25] \cdot 10^{-7} \quad (F/F_{0,95}(3,10) = 0,128/3,7). \quad (12)$$

Для размерного диапазона наночастиц борида и карбонитрида 26 – 75 и 22 – 53 нм величина окисленности составляет (17,01 – 10,82) · 10⁻⁷ и (14,55 – 8,62) · 10⁻⁷ кг кислорода · м⁻² поверхности. Наименьшую сорбционную активность имеют борид и карбонитрид, синтезированные из оксида хрома, адсорбирующие на стадии синтеза монооксид углерода. Взаимодействие борида и карбонитрида с атмосферными газами протекает по адсорбционно-диффузионному механизму, поскольку при термодесорбции в вакууме при

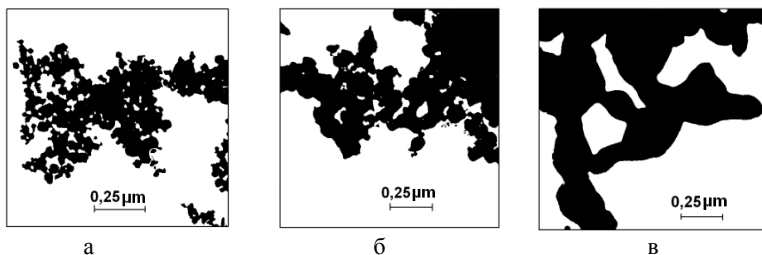


Рисунок 19 – Микрофотографии исходного нанопорошка карбонитрида хрома (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 (б) и 1373 К (в)

температуре 533 – 763 К кислород удаляется в количестве не более 50 % от исходного. Оставшееся количество кислорода, по-видимому, диффундирует в глубь наночастиц и способствует формированию аморфных оксидных слоев при нагревании.

Температура начала окисления бориды хрома на воздухе зависит от уровня дисперсности и составляет для нанопорошка 763 К, микропорошка – 793 К. Окисление бориды хрома является сложным многоступенчатым процессом, о чем свидетельствует наличие на термограммах неидентифицированных ввиду аморфного состояния продуктов экзотермических эффектов при 913, 963 и 1053 К.

Температура начала окисления карбонитрида хрома на воздухе также зависит от крупности частиц и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 566 К. Эта зависимость описывается уравнением вида

$$T_{\text{ок}} = 6,2 (d_{\text{ч}} - 18)^{0,5} + 529,5 \quad (F/F_{0,95} (3,10) = 0,331/3,7). \quad (13)$$

В шестой главе рассмотрены вопросы промышленного производства бориды, карбонитрида и карбида хрома и применения их в технологии гальванических композиционных покрытий.

По результатам исследования разработана и освоена в промышленных условиях технология плазмометаллургического производства бориды, карбонитрида и карбида хрома с использованием новых видов хром- и углеродсодержащего сырья – порошка хрома металлического марки ПХ1М и метана (природного газа), включающая плазменный синтез и рафинирование для бориды и карбонитрида, плазменный синтез, карбидизацию и рафинирование для карбида. Для организации производства, тиражирования технологии, её консалтингового, маркетингового и инжинирингового сопровождения для условий ООО «Полимет» разработана соответствующая нормативно-техническая документация (технические условия и технологические процессы производства) и определены основные качественные, технико-экономические и экологические показатели. Разработанная двухстадийная технология обеспечивает в условиях эксплуатации одного реактора мощностью 150 кВт при односменной работе с коэффициентом использования оборудования 0,6 производительность для бориды хрома 3,20, карбонитрида хрома 3,60, карбида хрома 3,43 т/год при цене 7970, 8370, 8850 руб./кг соответственно. Реализуемая аппаратурно-технологическая схема обеспыливания и обезвреживания газов синтеза обеспечивает эффективное улавливание бориды и карбо-

нитрида хрома и очистку газов от циановодорода. Сопоставительный анализ предлагаемой и базовой технологий плазмометаллургического производства бориды и карбонитрида хрома, проведенный по 11 показателям, подтверждает ее значительные конкурентные преимущества: расширение сырьевой базы производства в направлении использования более концентрированного хромосодержащего сырья; переход при синтезе карбонитрида хрома к использованию в качестве плазмообразующего газа азота взамен сложной по составу и генерации аммиачно-азотно-водородной плазмы; освоение промышленного реактора с высокими ресурсными, газодинамическими и теплотехническими характеристиками, модернизированными системами электроснабжения, генерации плазмы, дозирования шихты, улавливания нанопроductов, подтверждение в производственных условиях экологической безопасности аппаратно-технологической схемы обеспыливания и обезвреживания отходящих газов; возможность рафинирования целевого продукта; улучшение качества бориды и карбонитрида хрома и технико-экономических показателей его производства; освоение новых сфер применения бориды и карбонитрида хрома; патентная защита оборудования, технологии производства и применения бориды и карбонитрида хрома; компьютеризация инженерных и исследовательских проектно-технологических расчётов в производстве бориды и карбонитрида хрома; создание технолого-экономических предпосылок для введения бориды, карбонитрида и карбида хрома в обращение на российском и мировом рынках. При реализации технологии констатируется повышение содержания бориды и карбонитрида соответственно с 81 до 95 % масс., производительности с 0,55 до 3,2 и 0,6 до 3,6 т/год (в 5,8 и 6 раз), снижение окисленности с $(18 - 20) \cdot 10^{-7}$ до $(8 - 10) \cdot 10^{-7}$ и $(12 - 14) \cdot 10^{-7}$ до $(9,4 - 11,4) \cdot 10^{-7}$ (в 2,1 и 1,3 раза), удельного расхода электроэнергии со 145000 до 75000 и 140000 до 69100 кВт·ч/т (в 1,9 и 2 раза), себестоимости с 15,80 до 4,21 и 14,50 до 3,58 тыс. руб./кг (в 3,8 и 4,1 раза). Разработанная технология защищена патентами и свидетельствами № 1467935, 107440, 108319, 134916, 18396 и 18845 ОФЭР РАО.

Исследованы с применением серноокислого никелевого электролита и щелочного цинкового электролита условия электроосаждения, структура и свойства гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком (НП) бориды хрома (размерный диапазон 0,02 – 0,08 мкм) и микропорошком (МП) (1 – 6 мкм) бориды хрома, с нанопорошком (НП) карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (0,02 – 0,08 мкм), нанопорошком (НП) карбида хрома Cr_3C_2 (0,08 – 0,10 мкм), особо тонким микропорошком (МП) карбида хрома Cr_3C_2 (1) (0,20 – 0,80 мкм) и микропорошком (МП) карбида хрома Cr_3C_2 (2) (3 – 5 мкм), а также покрытия на основе цинка с нанопорошком (НП) бориды хрома (0,02 – 0,08 мкм).

При никелировании оптимальные режимы электроосаждения композиционных покрытий для нанопорошков достигаются при следующих параметрах: концентрация бориды и карбонитрида хрома в электролите 5 – 10 кг/м³, карбида хрома – 10 – 15 кг/м³, катодная плотность тока 1,0 кА/м², рН электролита 5,0 – 5,5, температура 323 К. Для исследуемого электролита никелирования характерно следующее изменение катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: (Ni) 0,5 кА/м² → (Ni + МП) 0,7 кА/м² → (Ni + НП) 1,0 кА/м². Пределы насыщения никелевой матрицы вводимыми в нее нано- и микропорошками достигаются при разных их концентрациях в электролите (таблица 4): для НП – CrB_2 – (0,62 ÷ 0,64) % масс. при концентрации 5 – 10 кг/м³; МП – CrB_2 – (2,87 ÷

2,90) % масс. при 60 – 80 кг/м³, для НП – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ – (0,79 ÷ 0,81) % масс. при 5 – 10 кг/м³; НП – Cr₃C₂ – (0,92 ÷ 0,94) % масс. при 10 – 15 кг/м³; МП – Cr₃C₂ (1) – (1,41 ÷ 1,42) % масс. при 45 – 60 кг/м³; МП – Cr₃C₂ (2) – (2,97 ÷ 2,99) % масс. при 80 – 100 кг/м³, т.е. с повышением крупности порошков насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы. Зависимость содержания нано- и микропорошков карбонитрида и карбида хрома (а) в покрытии от размера частиц (d_ч) порошков, рассчитанного по величине удельной поверхности, описывается уравнением вида

$$a = 0,759d_{ч} + 0,87 \quad (F/F_{0,95}(3,10) = 0,183/3,7). \quad (14)$$

Таблица 4 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП и их микротвердости от концентрации порошков в электролите

Концентрация НП, МП в элек- тролите, кг/м ³	Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % масс.			
	Микротвердость ± 0,3 ГПа			
	НП – Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	МП – Cr ₃ C ₂ (2)	НП – CrB ₂	МП – CrB ₂
2,0	0,42/3,3	0,32/2,6	0,37/3,1	0,34/2,7
5,0	0,79/4,4	0,64/3,0	0,62/4,5	2,47/3,8
10,0	0,81/4,5	1,03/3,2	0,65/4,7	2,65/3,8
60,0	0,76/4,4	2,13/3,5	0,58/4,5	2,87/3,9
80,0	0,78/4,5	2,99/3,7	0,59/4,4	2,90/3,8

При электроосаждении никеля с нанопорошком из электролита – суспензии формирование тонкой структуры ГКП происходит следующим образом. Металлический никель сначала осаждается на наночастицах, взвешенных в электролите. Далее наночастицы прочно прикрепляются к подложке, легко и равномерно врастают в осадок. При удалении от подложки частицы прикрепляются к уже вросшим в осадок включениям, благодаря чему образуются своеобразные цепочки, ориентированные нормально к поверхности. В результате в никелевом покрытии формируется мелкозернистая структура, в которой зерна осадка ориентированы нормально к подложке и характеризуются отношением диаметра (0,5 – 0,8 мкм) к длине 0,20 – 0,60. Содержания основных химических элементов в покрытиях Ni – НП CrB₂ и Ni – НП – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ соответствуют следующим, % масс. (рисунки 20, 21): Ni – 97,46; O – 1,60; Cr – 0,51; B – 0,23 и Ni – 97,54; O – 1,58; Cr – 0,76; C – 0,12.

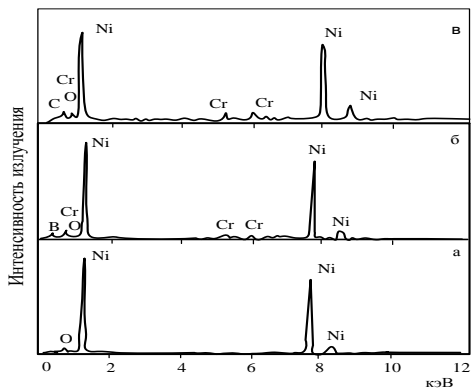


Рисунок 20 – Рентгеновские энергодисперсионные спектры, характеризующие качественный состав электроосажденного никеля (а), ГКП Ni – НП CrB₂ (б) и ГКП Ni – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (в),

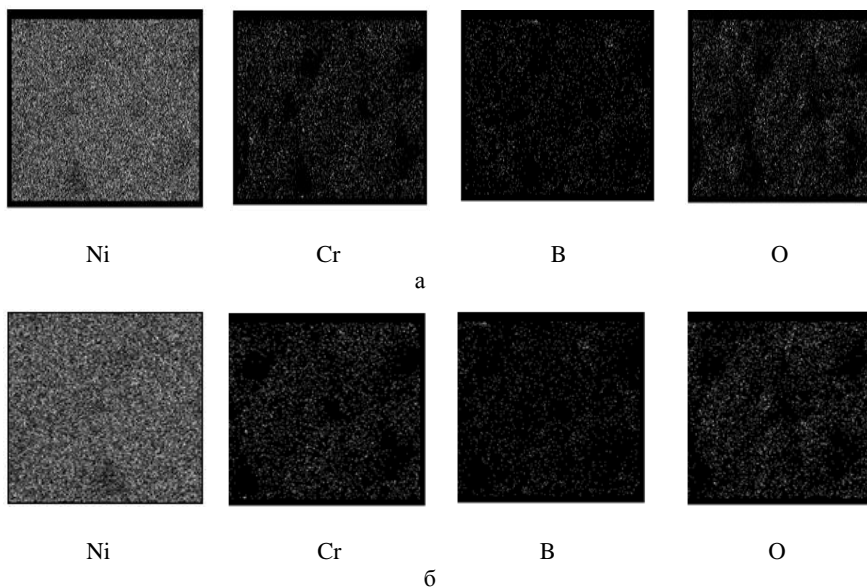


Рисунок 21 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП CrB₂ (а), ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (б)

ГКП на основе никеля с нано- и микропорошками борида, карбонитрида и карбида хрома имеют следующие физико-механические свойства. Прочность сцепления ГКП Ni – НП CrB₂ и Ni – НП – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ со стальной основой составляет 31,2 – 33,3 и 29,8 – 32,1 МПа. Внутренние напряжения при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют (таблица 5) в ГКП Ni – НП 0,24 – 0,29 МПа, в ГКП Ni – НП 0,53 – 0,59 МПа, в никелевом покрытии 1,07 МПа, т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц внутренние напряжения в среднем снижаются в 4 и 2 раза соответственно. Микротвердость ГКП определяется содержанием в них упрочняю-

шей фазы и уровнем ее дисперсности (таблица 4) и составляет для покрытий Ni – NiCrB₂ 4,4 – 4,7 ГПа при содержании борида 0,59 – 0,65 % масс., Ni – NiCrB₂ 3,8 – 3,9 ГПа при 2,47 – 2,86 % масс.; т.е. микротвердость ГКП Ni – NiCrB₂ в 1,9 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,2 раза выше, чем у ГКП Ni – NiCrB₂. Микротвердость ГКП для покрытий Ni – NiCr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ составляет 4,40 – 4,50 ГПа при содержании карбонитрида 0,76 – 0,81 % масс., Ni – NiCr₃C₂ 4,0 – 4,1 ГПа при 0,90 – 0,92 % масс., Ni – NiCr₃C₂ (1) 3,6 – 3,7 ГПа при 1,39 – 1,41 % масс., Ni – NiCr₃C₂ (2) 2,6 – 3,7 ГПа при 0,64 – 2,99 % масс.; т.е. микротвердость ГКП Ni – NiCr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ в 2,2 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,23 раза выше, чем у ГКП Ni – NiCr₃C₂, в 1,45 раза выше, чем у ГКП Ni – NiCr₃C₂. Для ГКП Ni – NiCr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ зависимость микротвердости *H* от содержания в покрытии карбонитрида *a* описывается уравнением вида

$$H = 2,973a + 2,051 \quad (F/F_{0,95} (3,10) = 0,183/3,7). \quad (15)$$

Износостойкость ГКП Ni – NiCr в 1,3 – 1,5 раза выше износостойкости ГКП Ni – NiCr, в 1,7 – 1,8 раза – никелевых покрытий. Токи коррозии при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в ГКП Ni – NiCr 0,010 – 0,013 мкА/см², ГКП Ni – NiCr 0,059 – 0,063 мкА/см², в никелевом покрытии 0,167 мкА/см², т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц токи коррозии снижаются в среднем в 14,5 и 2,7 раза соответственно. Жаростойкость ГКП Ni – NiCr значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы: скорость их окисления при температуре 1173 К в 2,1 – 2,3 раза ниже, чем у никелевых покрытий и в 1,2 – 1,3 раза ниже, чем ГКП Ni – NiCr. Для ГКП Ni – NiCr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ зависимость скорости окисления от температуры описывается уравнением вида

$$R = (5,4 \cdot [0,0033 (T - 705)]^{2,5} + 3,7) \cdot 10^{-6} \quad (F/F_{0,95} (3,10) = 0,171/3,7) \quad (16)$$

Отжиг ГКП Ni – NiCr в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут способствует повышению их прочности сцепления с основой до 45,0 – 50,0 МПа (в 1,4 раза), микротвердости до 5,0 – 6,0 ГПа (в 1,3 раза), износостойкости в 1,3 – 1,5 раза.

При цинковании оптимальный режим электроосаждения композиционных покрытий достигается при концентрации нанопорошка борида хрома в электролите 6 – 8 кг/м³, катодной плотности тока 0,2 кА/м², температуре 298 К. Предел насыщения цинковой матрицы вводимым в нее нанопорошком составляет (0,60 – 0,64) % масс. и достигается при концентрации его в электролите 6 – 8 кг/м³. Коррозионная стойкость ГКП на основе цинка с нанопорошком борида хрома в 2,3 раза выше, чем у цинковых, и может быть повышена в 2,2 раза за счет стандартного фосфатирования (рисунок 22). Микротвердость составляет 1,00 ± 1,10 ГПа, что в 1,2 раза превышает микротвердость цинковых покрытий.

Исследованием условий электроосаждения, структуры и свойств гальванических композиционных покрытий на основе никеля и цинка с нанопорошками и микророзношками борида, карбонитрида и карбида хрома установлено, что наносостояние упрочняющей фазы обеспечивает достижение следующих эффектов:

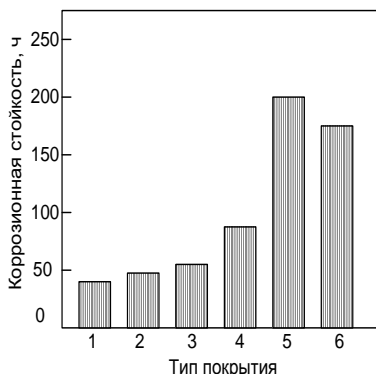


Рисунок 22 – Коррозионная стойкость гальванических цинковых покрытий (1, 2, 3 – цинковые покрытия, 4, 5, 6 – композиционные покрытия цинк – борид хрома до и после фосфатирования и хромирования)

– концентрационного, проявляющегося в смещении интервала насыщения никелевой матрицы в области более низких концентраций при повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств, при этом содержание упрочняющей фазы в матрице снижается в 3,5 – 4,5 раза, а концентрация его в электролите – в 8 – 16 раз;

– структурного, проявляющегося в формировании мелкозернистой структуры с равномерным распределением частиц, снижении внутренних напряжений, повышении комплекса эксплуатационных свойств (прочности сцепления со стальной основой до 30 – 33 МПа, стойкости против коррозии в 4,5 – 6 раз, жаростойкости в 1,2 – 1,4 раза, сопротивление износу в 1,3 – 1,5 раза).

Установлены технологические преимущества ГКП на основе никеля и цинка с наноразмерной упрочняющей фазой и определены технические области их наиболее рационального применения: ГКП на основе никеля и цинка для антикоррозионной защиты деталей, работающих в агрессивных средах; термообработанные ГКП на основе никеля для упрочнения деталей, работающих на износ в условиях трения скольжения, и взамен традиционного хромирования. Результаты исследований использованы в промышленной практике для упрочнения печатных стереотипов (ОАО «Издательство «Советская Сибирь»), замены алмазов в процессах композиционного никелирования (ООО «Полимет») и цинкования (ООО «Инсталь»). Экономическая эффективность замены алмазов нанопорошком карбонитрида хрома при никелировании составляет 52000 руб./кг, нанопорошком борида хрома при цинковании – 56500 руб./кг.

В приложении приведены акты, подтверждающие внедрение результатов работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научные основы и технология плазмометаллургического производства нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома для создания композиционных материалов на основе никеля и цинка с повышенным уровнем служебных свойств. Решение задач, поставленных в работе, позволили сделать следующие выводы:

1) Установлены для многокомпонентных химических систем В-Н-С, Сг-О-С-В-Н-Н, Сг-В-Н-Н, Сг-Сl-В-Н-Н и С-Н-Н, Сг-О-С-Н-Н, Сг-С-Н-Н, Сг-Сl-С-Н-Н термодинамические условия и закономерности пиролиза углеводородного и «газификации» хром-борсодержащего сырья, боридо- и карбидообразования. Процессы боридо- и карбидообразования термодинамически возможны в интервале температур 2150 – 2800 К и 2000 – 2200 К и характеризуются полным превращением хрома в борид и карбид по химическим реакциям с участием конденсированного хрома, бороводорода ВН_2 и циановодорода HCN . В плазменном потоке азота с начальной температурой 5400 К, генерируемого в трехструйном прямоточном реакторе с гарнисажной футеровкой из диоксида циркония, 100 %-ная степень испарения достигается для частиц хрома крупностью 10 – 30 мкм, оксида хрома Cr_2O_3 – 5 – 20 мкм, хлорида хрома CrCl_3 – 30 – 70 мкм, бора – 2 – 3 мкм при массовой расходной концентрации порошка 0,12 – 0,14, 0,10 – 0,14, 0,14 – 0,16 и 0,071 кг/кг.

2) Сформулированы по результатам термодинамического и кинетического моделирования высокотемпературных процессов требования, проведен выбор и исследованы свойства сырьевых материалов для получения нанопорошков борида и карбида хрома в плазменном реакторе. Установлено, что в качестве хромсодержащего сырья могут быть использованы порошки хрома ПХ1М, хлорида хрома (ТУ 6-09-02-269-77), оксида хрома ОХМ-0, борсодержащего сырья – порошок бора аморфного В99, имеющие размер частиц, мкм: 2 – 10; 0,5 – 13; 1 – 3; 0,05 – 0,25. В качестве восстановителя для переработки хлорида хрома наиболее целесообразно использование водорода, оксида хрома – метана (природного газа), в качестве карбидизатора – метана.

3) Разработан для решения поставленных научных и технологических задач промышленный плазмометаллургический комплекс на базе трехструйного вертикального прямоточного теплоизолированного гарнисажной футеровкой реактора внутренним диаметром 0,06 м мощностью 150 кВт, обеспечивающий удельную электрическую мощность – 1214 МВт/м³, начальные энтальпию 8,5 МДж/кг и температуру плазменного потока азота 5400 К. Получена критериальная зависимость для теплообмена плазменного потока с теплоизолированными стенками реактора, определяющая параметры эффективной переработки дисперсного сырья. Плазмометаллургический комплекс превосходит известные опытно-промышленные аналоги по мощности в 4 – 5 раз, ресурсу работы в 3 – 4 раза, производительности в 2,5 – 3,5 раза и может быть отнесен к высокоэффективному современному электротермическому оборудованию.

4) Определены общие закономерности и особенности процессов плазмометаллургического получения борида хрома CrB_2 из порошковых шихт, содержащих хром – бор, хлорид хрома – бор, оксид хрома – бор и карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ карбидизацией метаном порошка хрома и продуктов восстановления порошков его

хлорида и оксида. Эффективность борирования и карбидизации определяется условиями испарения конденсированного хром-, борсодержащего сырья, а формирование наноуровня продуктов зависит от концентрации паров хрома в плазменном потоке. Для исследуемых технологических вариантов плазмометаллургического синтеза получены расчетные зависимости содержания бориды и карбонитрида хрома от значений основных технологических факторов: начальной температуры плазменного потока, температуры закалки продуктов синтеза, соотношения реагентов, состава газа-теплоносителя. Разработаны и опробованы математические модели процессов боридо- и карбонитридообразования в плазмометаллургическом реакторе, состоящие из функциональных блоков испарения, борирования, карбидизации сырья, а также образования и роста частиц продуктов синтеза.

5) Исследованы особенности формирования нанодисперсных частиц бориды и карбонитрида хрома в плазменном потоке. Анализ морфологии частиц продуктов синтеза позволяет сформулировать наиболее вероятный механизм образования бориды и карбонитрида, предполагающий конденсацию из плазменного потока мельчайших капель хрома, их борирование борводородами или карбидизацию циановодородами и кристаллизацию расплавов хром – бор и хром – углерод. Представлена модель боридо- и карбонитридообразования, включающая зоны образования реакционных смесей (5400 – 2800) К, боридо- и карбонитридообразования и роста наночастиц (2800 – 2000) К. Получены расчетные зависимости влияния температуры плазменного потока на изменение среднего размера наночастиц.

6) Проведен физико-химический анализ нанопорошков бориды и карбонитрида хрома, включающий исследование и описание фазового и химического составов, морфологии, кристаллической структуры и размеров частиц. Установлено, что в продуктах синтеза единственной боридной фазой является диборид CrB_2 , хромуглеродной – карбонитрид состава $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$. Содержание диборида хрома в продуктах составляет 92,00 – 93,50 % масс., карбонитрида хрома – 90,17 – 93,45 % масс. Полученные материалы представлены частицами округлой формы размером 20 – 130 нм. Окисленность полученных нанопорошков составляет $(5,45 – 16,40) \cdot 10^{-7}$ кг кислорода·м⁻².

7) Проведен сопоставительный анализ технологических показателей исследуемых вариантов синтеза с уровнем дисперсности получаемых порошков. Установлено, что использование порошкообразных шихт с различным содержанием хрома как боридо- и карбонитридообразующего металла значительно отличает варианты синтеза по производительности, интенсивности и наноуровню получаемых продуктов. Оптимальные показатели достигаются в вариантах синтеза бориды из хромборсодержащей шихты, карбонитрида – из хромсодержащей шихты и метана в азото-водородном плазменном потоке. Данные процессы представляются наиболее перспективными для дальнейшего исследования и технологического освоения.

8) Исследованы физико-химические свойства бориды и карбонитрида хрома, включающие изменения химического состава нанопорошков бориды и карбонитрида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе, а также кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в газовых средах.

Установлено, что по химическому и фазовому составу продукты синтеза представляют сложные системы, в которых наряду с боридом и карбонитридом присутствуют свободные углерод, хром и бор, равномерно распределенные по объему

материала. Разработана технология двухстадийного гидрометаллургического обогащения нанопорошков растворами гидроксида натрия для удаления свободного бора и углерода и соляной кислоты для очистки от свободного хрома, обеспечивающая повышение содержания в продуктах борида до 96,4 % масс., карбонитрида – до 95,0 % масс.

Отжиг в течение 0,5 ч в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К нанопорошка карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ приводит к его полному превращению в карбид Cr_3C_2 , изменению морфологии и укрупнению частиц, снижению содержания кислорода, азота и общего углерода.

При хранении на воздухе нанопорошки борида и карбонитрида хрома адсорбируют кислород и влагу. Взаимодействие борида и карбонитрида с атмосферными газами протекает по адсорбционно-диффузионному механизму. Повышение окисленности нанопорошков происходит в первые 24 часа с последующей стабилизацией состава. Для размерного диапазона наночастиц борида и карбонитрида 26 – 75 нм и 22 – 53 нм величина окисленности достигает $(17,01 - 10,82) \cdot 10^{-7}$ и $(14,55 - 8,62) \cdot 10^{-7}$ кг кислорода $\cdot \text{м}^{-2}$ поверхности.

Температура начала окисления карбонитрида хрома на воздухе зависит от размера наночастиц и при его изменении от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 566 К. Температура начала окисления борида хрома также зависит от уровня дисперсности и составляет для нанопорошка 763 К, микропорошка – 793 К. Для определения окисленности и температуры начала окисления от размера частиц получены аналитические размерные зависимости.

9) Разработана на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований и освоена в условиях ООО «Полимет» промышленная технология плазмометаллургического производства борида, карбонитрида и карбида хрома, включающая плазменный синтез и рафинирование для борида и карбонитрида, плазменный синтез, рафинирование и «карбидизацию» для карбида. Предлагаемая технология обеспечивает по сравнению с базовыми вариантами повышение содержания основных фаз с 81,0 до 96,4 % масс. и производительности в 3,8 – 4 раза, снижение удельного расхода электроэнергии в 1,9 – 2,0 раза и себестоимости в 3,8 – 4,0 раза.

10) Установлены особенности формирования структуры и технологические преимущества применения нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома в процессах композиционного электроосаждения покрытий на основе никеля и цинка по сравнению с микропорошками. Наносостояние упрочняющей фазы обеспечивает: получение высококачественных гальванических композиционных покрытий при снижении в 8 – 16 раз рабочей концентрации упрочняющей фазы в электролите-суспензии и в 3,5 – 4,5 раза содержания модификатора в осадке, обеспечивающих высокую экономичность технологического процесса; увеличение в 1,5 – 2 раза скорости осаждения покрытий за счет повышения катодной плотности тока, обеспечивающее высокую производительность процесса; образование равномерной мелкозернистой структуры электрохимического осадка, обеспечивающей снижение внутренних напряжений композиционных покрытий и повышения в несколько раз термостойкости, антикоррозионных и механических свойств (прочности сцепления со стальной основой до 30 – 33 МПа, стойкости против коррозии в 4,5 – 6 раз, жаростойкости в 1,2 – 1,4 раза, сопротивление износу в 1,3 – 1,5 раза).

Определена экономическая эффективность замены наноалмазов нанопорошками карбонитрида и борида хрома при композиционном никелировании и цинковании, составляющая 52000 и 56500 руб/кг.

11) Для практического использования разработаны: способ получения нанопорошка борида хрома (А.с. РФ 1467935), способ приготовления электролита для композиционных покрытий (А.с. РФ 1542108), способ получения композиционных электрохимических покрытий никель – диборид хрома (Патент РФ 2482226), электродуговой подогреватель азот-кислородной смеси (Патент РФ 107740), рукавный фильтр для улавливания нанопорошков (Патент РФ 108319), дозатор малосыпучего высокодисперсного сырья (Патент РФ 134916), комплекс компьютерных программ для решения проектно-технологических задач в плазмометаллургическом производстве борида и карбида хрома, обеспечивающих выполнение многовариантных инженерных и исследовательских расчетов параметров эффективного борирования и карбидизации сырья и работы плазменного реактора (Свидетельства о регистрации в фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО № 18396, № 18845 «Программы «Обобщенные модели карбидо- и боридообразования при плазменном синтезе»).

РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии

1. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома: монография. В 2 частях. Ч. 1. Плазменный синтез карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева; науч. ред. В.В. Руднева, Г.В. Галевский. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2013. – 301с.

2. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома: монография. В 2 частях. Ч. 2. Плазменный синтез борида хрома / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева; науч. ред. Г.В. Галевский. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2013. – 231с.

3. Ноздрин И.В. Карбид хрома – нанотехнология, свойства, применение: монография / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. – Саарбрюкен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014 – 297 с.

4. Ноздрин И.В. Борид хрома – нанотехнология, свойства, применение: монография / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский. – Саарбрюкен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014 – 233 с.

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК

5. Галевский Г.В. Некоторые вопросы газодинамики и теплотехники многоструйных плазменных реакторов / Г.В. Галевский, М.Ф. Жуков, А.А. Корнилов, И.В. Ноздрин //Изв. СО АН СССР. Серия техн. наук. – 1990. – Вып. 3. – С. 76 – 82.

6. Ноздрин И.В. Особенности свойств композиционного материала никель – нанодисперсный диборид хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – № 9. – С.46 – 48.

7. Ноздрин И.В. Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева// Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 27 – 32.

8. Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева// Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 3 – 7.
9. 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.
10. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения карбида хрома/И.В. Ноздрин // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. - № 1. – С. 37 – 43.
11. Ноздрин И.В. Модельно-математическое исследование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 2. – С. 13 – 18.
12. Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза диборида хрома / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 10. – С. 7 – 11.
13. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация нанокарбонитрида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 12. – С. 3 – 8.
14. Ноздрин И.В. Теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики плазмометаллургического реактора для обработки и производства тугоплавких материалов / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Вестник машиностроения.– 2012.- № 12.– С. 78 – 83.
15. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения диборида хрома/ И.В. Ноздрин// Заготовительные производства в машиностроении. – 2013. – № 11. – С.41 - 45.
16. Ноздрин И.В. Структура и свойства композиционных покрытий никель – нанопорошок карбонитрида хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Наноинженерия. – 2013. - № 7. – С. 36 – 42.
17. Ноздрин И.В. Особенности электроосаждения композиционных покрытий никель – нанопорошок диборида хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, М.А. Терентьева, В.В. Руднева// Изв. вузов.Цветная металлургия.–2013.–№ 4.–С.45– 49.
18. Ноздрин И.В. Электроосаждение композиционных покрытий на основе никеля с нано- и микропорошками карбонитрида и карбида хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева// Заготовительные производства в машиностроении. – 2013.-№ 4.– С.40–44.
19. Ноздрин И.В. Особенности процессов образования боридов и карбонитрида хрома в условиях плазменного потока азота/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 8. – С.23 – 27.
20. Ноздрин И.В. Структура и свойства композиционных покрытий никель – наноборид хрома/ И.В. Ноздрин, В.В. Руднева. – Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 4. – С.6 – 11.
21. Ноздрин И.В. Исследование изменения химического состава боридов 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.

22. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация боридов хрома CrB_2 / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 12. – С. 12 – 16.

23. Галевский Г.В. Исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах / Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин - Изв. вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 33 – 40.

24. Галевский Г.В. Применение электронной микроскопии для аттестации сырья и продуктов плазменного синтеза бор-углеродсодержащих соединений хрома / Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 3 – 8.

25. Ширяева Л.С. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель - нанокарбид хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. - №2. – Т. XXII. – С. 51-57.

26. Ширяева Л.С. Исследование физико-механических свойств электроосажденного композиционного материала никель - нанокарбид хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Перспективные материалы. – 2014. - №7. – С. 62 - 67.

27. Ширяева Л.С. Исследование газонасыщенности, окислительной и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Перспективные материалы. – 2014. - №9. – С. 41 - 46.

Статьи в научно-технических изданиях

28. Галевский Г.В. Термодинамика восстановления оксида хрома (III) углеводородами в условиях плазменных температур/ Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский// Производство ферросплавов: сб. науч. тр./ КузПИ – Новокузнецк, 1984. – С.36 – 45.

29. Ноздрин И.В. Восстановимость оксидов тугоплавких элементов в высокотемпературном газовом потоке/ И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский// Производство ферросплавов: сб. науч. тр./ КузПИ – Новокузнецк, 1984. – С.33 – 36.

30. Галевский Г.В. Физико-химические свойства боридов хрома, титана и циркония плазменного синтеза/ Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский, Н.В. Толстогузов// Мелкозернистые порошковые материалы: сб. науч. тр./ ИПМ АН УССР. – Киев, 1986. – С.75 – 78.

31. Галевский Г.В. Теплотехнические и технологические характеристики трехструйного плазмохимического реактора для синтеза ультрадисперсных порошковых материалов/ Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский// Теплотехнические вопросы применения низкотемпературной плазмы в металлургии: сб. науч. тр. МГМИ.– Свердловск, 1987.– С.101 – 106.

32. Ноздрин И.В. Плазменный синтез, свойства и применение ультрадисперсного порошка диборида хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, И.П. Яровикова, Н.В. Толстогузов// Плазменные процессы в порошковой металлургии: сб. науч. тр./ ИНХП АН СССР – Черноголовка, 1987. – С.136 – 141.

33. Галевский Г.В. Гидродинамические и теплотехнические характеристики трехструйного прямоточного реактора для высокотемпературного синтеза материа-

- лов: препринт № 226-90/ Г.В. Галевский, М.Ф. Жуков, А.А. Корнилов, И.В. Ноздрин/ ИТФ СО АН СССР– Новосибирск, 1990.–38 с.
34. Ноздрин И.В. Исследование свойств композиционного материала никель – диборид хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.А. Журавлева// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Новокузнецк, 2009. – Вып. 23. – С.127 – 130.
35. Ноздрин И.В. Синтез, свойства и применение нанодисперсного порошка диборида хрома/ И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.А. Журавлева// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Новокузнецк, 2009. – Вып. 23. – С.131–135.
36. Галевский Г.В. Reactor for plasmometallurgical production of refractory borides and carbides / Г.В. Галевский, В.В. Руднева И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева // Steel in Translation.– 2011.– Vol.41.– No. 8.– С.644-648.
37. Галевский Г.В. Particle size of vanadium and chromium borides and carbides an plasma flux / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Steel in Translation.– 2011.– Vol.41.– No. 10.– С.799 – 804.
38. Ноздрин И.В. Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2012. – Вып. 29. – С.94– 101.
39. 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. – Вып. 29. – С.83 – 93.
40. Терентьева М.А. Производство и применение диборида хрома: оценка, тенденции, прогнозы/ М.А. Терентьева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С.93 – 102.
41. Ноздрин И.В. Исследование плазменного синтеза и физико-химических характеристик наноразмерного борида хрома CrB_2 / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С.84 – 94.
42. Ноздрин И.В. Исследование процессов образования боруглеродсодержащих соединений хрома при синтезе в плазменном потоке/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С.77 – 84.
43. Ноздрин И.В. Исследование сырья и продуктов плазменного синтеза боруглеродсодержащих соединений хрома с использованием электронной микроскопии/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С.95 – 107.
44. Ноздрин И.В. Изменение характеристик нанопорошка карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский// Вестник горно-металлургической секции РАЕН. От-

деление металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С.108 – 119.

45. Галевский Г.В. Features of Electrodeposition of “Nickel – Chromium Diboride Nanopowder” Composite Coatings / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54. – No. 5. – Pp. 383 – 387.

46. Ширяева Л.С. Исследование газонасыщенности, окислительной и термоокислительной устойчивости нанокарбонитрида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. - №2(8). – С. 36 - 40.

47. Ширяева Л.С. Применение нанокарбонитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. - №3(9). – С. 48 - 52.

48. Nozdrin I.V. Change in Composition and Structure of Chromium Carbonitride Nanopowder on Storage and Heating in Gases / I.V. Nozdrin, L.S. Shiryayeva, V.V. Rudneva, G.V. Galevskii // Steel in Translation. – 2014. - Vol. 44. - No. 2. - Pp. 103 – 109.

49. Nozdrin I.V. Electron Microscopy in Assessing Raw Materials and Products in the Plasma Synthesis of Chromium Compounds Containing Boron and Carbon / I.V. Nozd, L.S. Shiryayeva, V.V. Rudneva, G.V. Galevskii // Steel in Translation. – 2014. - Vol. 44, No. 4, Pp. 243 – 248.

50. Ноздрин И.В. Гальванические композиционные покрытия цинк – диборид хрома: электроосаждение и свойства / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр./ СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2014. – Вып.32. – С.106 – 112.

Труды научно-практических конференций

51. Галевский Г.В. Плазменный восстановительный синтез некоторых тугоплавких боридов/ Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский// Перспективы применения плазменной техники и технологии в металлургии и машиностроении : тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф./ Челябинск : ИМет УрО АН СССР, 1986. – С. 37 – 38.

52. Ноздрин И.В. Термодинамика высокотемпературного восстановления оксидов ванадия, титана, циркония, вольфрама, молибдена и хрома углеводородами / И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский, Г.В. Галевский // Всесоюзный симпозиум по кинетике, термодинамике и механизму процессов восстановления: тез. докл. Всесоюзн. симп./ М. : ИМет АН СССР, 1986. – Т.1. – С. 71 – 72.

53. Ноздрин И.В. Плазменный синтез диборида хрома и применение его в композиционных покрытиях / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, Н.В. Толстогузов // Применение плазменных процессов и порошковых покрытий в промышленности : тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. – Свердловск, ИМет УрО АН СССР. –1988. – С. 44 – 45.

54. Галевский Г.В. Получение высокодисперсного порошка диборида хрома из хлоридного сырья / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Ю.Л. Крутский, Н.В. Толстогузов // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов : тез. докл. V Всесоюзн. совещания. – М. : ИМет АН СССР, 1988. – С. 76 – 77.

55. Ноздрин И.В. Износостойкий композиционный материал никель – диборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский // XVI науч.-техн. конф. по порошковой металлургии : тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. / ИМет УрО АН СССР. – Свердловск, 1989. – С. 33 – 34.

56. Галевский Г.В. Модельно-математическое исследование термической прочности дисперсных материалов в плазменном потоке азота / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, О.А. Коврова, В.В. Руднева // Прочность материалов в условиях внешних энергетических воздействий : тез. докл. III междунар. конф. – Новокузнецк : Кузбасс ФИАР, 1993. – С. 17 – 18.

57. Ноздрин И.В. Моделирование высокотемпературных химических равновесий в хром-борсодержащих системах / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии : сб. тр. 3-й Всерос. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2011. – С. 60 – 64.

58. Ноздрин И.В. Синтез, свойства и применение нанопорошка диборида хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Материалы и технологии XXI века: мат. IX Междунар. науч.-практ. конф./ Пенза: ПДЗ, 2011. – С.48 – 50.

59. Ноздрин И.В. Компьютерное моделирование режимов эффективной переработки в плазменном реакторе хромсодержащего дисперсного сырья / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве AS'2011 : мат. VII Всерос. науч.-практ. конф. (с участием стран СНГ). – Новокузнецк : СибГИУ, 2011. – С. 464 – 468.

60. Ноздрин И.В. Характеристики композиционного покрытия никель – нанодиборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2011) : мат IV Междунар. конф. / М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 475 – 477.

61. Ноздрин И.В. Исследование условий электроосаждения и характеристик композиционного покрытия никель – борид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, М.А. Терентьева // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : мат. VIII Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза : ПДЗ, 2011. – С. 58 – 60.

62. Ноздрин И.В. Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева // Перспективы развития технологии переработки углеродородных, растительных и минеральных ресурсов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2012. – С. 109 – 111.

63. Ноздрин И.В. Исследование характеристик плазмометаллургического реактора для обработки и производства тугоплавких материалов / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра : материалы X Междунар. науч.-практ. конф. – НТУУ «КПИ». – Киев, 2012. – С. 251 – 263.

64. Ноздрин И.В. КЭП на основе никеля с нано- и микропорошками карбонитрида и карбида хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Металлургия : технологии, управление, инновации, качество : сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. – СибГИУ. – Новокузнецк, 2012. – С. 48 – 50.

65. Ноздрин И.В. Физико-механические свойства композиционных покрытий никель – карбонитрид хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В.

Руднева // Механические свойства современных конструкционных материалов: мат. науч. чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одингa. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 174 – 176.

66. Ноздрин И.В. Упрочняющие композитные гальванические покрытия на основе никеля с нано- и микропорошками карбида и карбонитрида хрома / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева // Ремонт. Восстановление. Реновация : сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа : БашГАУ, 2013. – С. 73-77.

67. Ширяева Л.С. О механизме образования карбонитрида хрома в условиях плазменного потока азота/ Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2013. – С. 97 – 99.

Патенты и свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ

68. А.с. 1467935 СССР. Способ получения тонкодисперсного порошка диборида хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, Н.В. Толстогузов, А.А. Корнилов ; СМИ им. Серго Орджоникидзе и Ин-т теплофизики СО АН СССР. – № 4087560; заявл. 09.07.1986; опубл. 15.11.1988.

69. А.с. 1542108 СССР. Способ приготовления электролита для осаждения композиционных никелевых покрытий / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, А.А. Корнилов, С.В. Черноусов; СМИ им. Серго Орджоникидзе и ин-т теплофизики СО АН СССР. – № 4467320; заявл. 29.07.1988; опубл. 08.10.1989.

70. Пат. на ПМ № 107740 РФ, МПК H05B 7/18, H05H 1/24. Электродуговой подогреватель газа азот-кислородной смеси для трехструйного прямооточного химико-металлургического реактора / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева. – СибГИУ. - № 2011112115 ; заявл. 30.03.2011 ; опубл. 10.08.2011. Бюл. № 22. – 1 с.

71. Пат. на ПМ № 108319 РФ, МПК B01D 46/02. Рукавный фильтр для улавливания нанодисперсных порошков / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева. – СибГИУ. - № 2011112113 ; заявл. 30.03.2011 ; опубл. 20.09.2011. Бюл. № 26. – 1 с.

72. Пат. № 2482226 РФ, МПК C25D 15/00. Способ получения композиционных электрохимических покрытий никель – диборид хрома / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – СибГИУ. - № 2012117911/02 ; заявл. 27.04.2012 ; опубл. 20.05.2013. Бюл. № 14. – 6 с.

73. Пат. на ПМ № 134916 РФ. МПК B65G53/40, B82B3/00. 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.

74. Свидетельство № 18396 о регистрации электронного ресурса «Программа «Обобщенная модель карбидообразования при плазменном синтезе» версия 1.0.2» в объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО / Л.С. Ширияева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – М. : ИНИПИ, 2012.

75. Свидетельство № 18845 о регистрации электронного ресурса «Программа «Обобщенная модель боридообразования при плазменном синтезе» в объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование» РАО / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Л.С. Ширияева. – М. : ИНИПИ, 2013.