

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
Руднева Виктория Владимировна
доктор технических наук

Новокузнецк – 2015

Оглавление

Введение.....	5
1 Современное состояние порошковой металлургии высокотемпературных боридов и карбидов хрома	18
1.1 Структура и кристаллохимические характеристики боридов и карбидов хрома	18
1.2 Физико-химические свойства	22
1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства.....	22
1.2.2 Химические свойства.....	22
1.2.3 Механические свойства.....	29
1.3 Производство и применение борида хрома CrB_2	31
1.3.1 Способы получения борида хрома.....	31
1.3.2 Применение борида хрома.....	36
1.4 Производство и применение карбида хрома Cr_3C_2	38
1.4.1 Способы получения карбида хрома	38
1.4.2 Применение карбида хрома	42
1.5 Обоснование выбора технологического варианта и оборудования для плазмометаллургического производства борида и карбида хрома	43
Выводы и постановка задач исследования	45
2 Создание промышленного плазмометаллургического реактора	48
2.1 Основные этапы совершенствования конструкции плазмометаллургического реактора.....	48
2.2 Разработка основного и вспомогательного оборудования плазмометаллургического комплекса.....	51
2.3 Определение промышленного уровня мощности реактора	60
2.4 Исследование теплотехнических характеристик реактора	62
2.5 Определение технологических и ресурсных характеристик реактора	70
Выводы	73
3 Разработка научных основ плазмометаллургического производства борида и карбида хрома	77
3.1 Термодинамическое исследование высокотемпературных взаимодействий при получении борида и карбида хрома.....	77
3.1.1 Основные задачи исследования.....	77
3.1.2 Термодинамический анализ процессов «газификации» бора.....	82
3.1.3 Термодинамический анализ процессов в боридообразующих системах..	83
3.1.4 Термодинамический анализ процессов разложения метана в азотной плазме	88
3.1.5 Термодинамический анализ процессов в карбидообразующих системах	89
3.2 Исследование взаимодействия хром-борсодержащего сырья с плазменным потоком.....	91
3.2.1 Основные задачи и методика исследования	91
3.2.2 Математическая модель для расчёта испарения дисперсного сырья в плазменном реакторе	93

3.2.3	Условия эффективной переработки хром-борсодержащего сырья в плазменном потоке азота.....	96
	Выводы	100
4	Разработка технологии плазмометаллургического производства нанопорошков бориды и карбида хрома.....	103
4.1	Выбор газа-теплоносителя, хром-борсодержащего сырья и восстановителя	103
4.2	Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований	105
4.3	Плазменный синтез бориды хрома и анализ полученных результатов	111
4.3.1	Экспериментальные исследования	111
4.3.2	Анализ полученных результатов.....	118
4.3.3	Выбор оптимального технологического варианта	128
4.4	Плазменный синтез карбонитрида хрома и анализ полученных результатов	132
4.4.1	Экспериментальные исследования	132
4.4.2	Анализ полученных результатов.....	138
4.4.3	Выбор оптимального технологического варианта	147
4.5	Формирование представлений о механизме образования бориды и карбонитрида хрома	151
4.6	Кинетика и механизм роста наночастиц бориды и карбонитрида хрома в условиях плазменного потока	153
4.7	Математические модели процессов боридо- и карбонитридообразования.....	157
	Выводы	162
5	Исследование физико-химических свойств бориды и карбонитрида хрома.....	168
5.1	Изменение химического состава бориды и карбонитрида хрома при рафинировании.....	169
5.2	Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в аргоне, азоте и водороде.....	175
5.3	Изменение химического состава бориды хрома при хранении на воздухе	181
5.4	Изменение химического состава бориды хрома при нагревании на воздухе	187
5.5	Изменение химического состава карбонитрида хрома при нагревании на воздухе	191
	Выводы	193
6	Производство и применение нанопорошков бориды, карбонитрида и карбида хрома.....	196
6.1	Производство нанопорошков бориды, карбонитрида и карбида хрома	196
6.2	Применение бориды, карбонитрида и карбида хрома в технологии гальванических композиционных покрытий	204
6.2.1	Общие представления о гальванических композиционных покрытиях	204
6.2.2	Гальванические композиционные покрытия на основе никеля с нано- и микропорошками бориды хрома.....	208

6.2.3 Гальванические композиционные покрытия на основе никеля с нано- и микропорошками карбонитрида и карбида хрома	225
6.2.4 Гальванические композиционные покрытия на основе цинка с нанопорошком борида хрома.....	239
6.2.5 Анализ полученных результатов и технологические рекомендации по промышленному использованию	243
Выводы	246
Заключение	254
Список использованных источников	260
Приложения	296
Список иллюстративного материала.....	310

Введение

Актуальность работы

В 2011 году в мире впервые произведено свыше 1,5 млрд. т стали – самого массового конструкционного материала. В структуре конструкционных материалов на долю сплавов на основе железа приходится 95 %, цветных металлов и сплавов – 4 %, всех остальных – менее 1 %. Однако последняя группа представлена материалами специального назначения, достаточно широка по номенклатуре и жизненно необходима современной цивилизации. В нее входят материалы, соответствующие критериям «тугоплавкость», «сверхтвердость», «жаростойкость» и «жаропрочность», без которых невозможно решение многих инновационных научно-технологических и конструкторских задач. Поэтому в этой группе важное место занимают материалы на основе карбидов, боридов, нитридов, силицидов и их композиций. В развитии их национальной технологической базы можно выделить следующие этапы. В 50-60-е годы в основном усилиями Института проблем материаловедения и Института сверхтвердых материалов НАН Украины исследованы свойства и разработаны технологии их производства и применения. В 70-80-е годы рядом территориальных научных центров на базе академических институтов в Москве, Киеве, Риге, Новосибирске предприняты усилия по развитию производства и применения этих материалов в высокодисперсном состоянии. 2000-е годы ознаменовались технологическим подъемом, который продолжается до сих пор и охватывает освоение нанотехнологий и наноматериалов на новом витке.

В настоящее время по объему проводимых нанотехнологических исследований Россия входит в лидирующую группу, но значительно уступает по производству нанопродукции и её экспорту. В соответствии с президентской инициативой от 24 апреля 2007 г. «Стратегия развития nanoиндустрии» создана система государственной поддержки этого научно-прикладного направления, обеспечивающая объединение ресурсов государства и частного бизнеса и их концентрацию, развитие национальной нанотехнологической инфраструктуры,

повышение эффективности коммерциализации наноразработок и их трансферта, фокусирование усилий на наиболее привлекательных в коммерческом плане направлениях. В число таких направлений входят функциональные, конструкционные и композиционные наноматериалы.

В Сибирском регионе Российской Федерации фундамент плазмометаллургических нанотехнологий высокотемпературных сверхтвердых материалов был заложен научной школой академика РАН М.Ф. Жукова, объединившего в начале 70-х годов усилия научных коллективов ряда академических, отраслевых и учебных институтов Западной и Восточной Сибири в направлении лабораторного получения и применения нанопорошков различного назначения, результаты которого нашли отражение в изданных впоследствии в России и за рубежом многотомных сериях «Низкотемпературная плазма» (главный редактор академик РАН М.Ф. Жуков), «Thermal plasma in the technology of new materials» (science editor academician RAS M.F. Zhukov), «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния» (научный редактор профессор Г.В. Галевский) и др. В ходе исследований была подтверждена работоспособность плазмотехнологического оборудования, возможность синтеза карбидов, боридов, нитридов в наносостоянии и применения их в новых сферах. Однако происшедшие в России на рубеже 90-х годов социально-экономические изменения привели к прекращению инвестиций в это направление, сделали невозможным и невостребованным переход на промышленный уровень и коммерциализацию разработок.

В условиях начавшегося в XXI столетии нанотехнологического подъема представляется, что продолжение проведенных ранее исследований в направлении организации промышленного плазмометаллургического производства высокотемпературных химических соединений и определения приоритетных сфер их применения в керамических, гальванических, металлургических и других технологиях является важной научной и народно-хозяйственной задачей, соответствующей Государственной программе «Развитие науки и технологий на период до 2020 года».

Выбор в качестве объекта исследования технологии борида и карбида хрома обусловлен благоприятным сочетанием у них потребительских свойств (твердости, тугоплавкости, износостойкости и жаропрочности); доступностью хром-бор-углеродсодержащего сырья; относительной простотой печного синтеза как базовой технологии; устойчивым спросом со стороны потребителей, особенно в качестве наплавочных материалов, повышающих жизненный цикл изделий и инструментов в 3 – 4 раза; реальной возможностью достижения новых эффектов при применении в наносостоянии.

Лабораторный вариант плазмометаллургического получения бор-углеродсодержащих соединений хрома, включающий восстановление оксида хрома (III) и смеси его с бором углеводородами в условиях плазменного потока, генерируемого трехструйным прямоточным реактором, исследован в рамках комплексной научно-технической программы государственного значения «Сибирь» (Постановление ГКНТ и Президиума АН СССР № 385/96 от 13.06.84), тема 5.1.41. «Разработка научных основ плазмометаллургических процессов получения тугоплавких соединений» подпрограммы 5 «Научные основы создания новых материалов с заданным комплексом свойств» под руководством академика РАН М.Ф. Жукова, и реализован в условиях экспериментального производства Сибирского отделения РАН.

Работа выполнялась:

- в рамках межвузовской инновационной 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» (Рег. № 01930008126, 1992 – 1997 годы);

- в рамках 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 рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности в соответствии с планом НИР «Развитие теории и совершенствование процессов сварки и упрочнения сталей и твердых сплавов на основе формирования наноструктурных сварных швов и покрытий с заданными физико-механическими свойствами для повышения надежности и долговечности инструментов, деталей, узлов и механизмов» (Рег. № 114110570046, 2014 – 2015 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: Институт теплофизики СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Институт вычислительного моделирования СО РАН, НИИ проблем порошковой металлургии, Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии, Республиканский инженерно-технический центр по восстановлению и упрочнению деталей машин и механизмов, ООО «Инссталь», ООО «Сибэлектротерм», ООО «Полимет», ОАО «Юргинские абразивы», ОАО «Издательство «Советская Сибирь».

Цель работы. Разработка научных основ и технологии

плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома для создания композиционных материалов 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 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 конструкционных и технологических разработок.

Научная новизна

1) Установлены для футерованного канала реактора особенности гидродинамики и теплообмена плазменно-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 борида 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 боридов 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 боридов и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от основных технологических факторов - начальной температуры плазменного потока, температуры закалки, состава плазмообразующего 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 форма частиц нанопорошков боридов, карбонитрида и карбида 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 при применении наноразмерных боридов, 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 и одновременном повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств по сравнению с использованием микропорошков.

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

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 борида, карбонитрида и карбида хрома, включающая стадии синтеза и рафинирования.

Для практического использования разработаны способ получения нанопорошка борида 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).

Методы исследований

Использованы современные методы 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). Полученные результаты обработаны с использованием стандартного пакета прикладных программ Microsoft Office.

Реализация результатов

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

2) Совместно с ООО «Инссталь», ОАО «Издательство «Советская Сибирь», ООО «Полимет» освоены технологические процессы получения коррозионно- и износостойких гальванических композиционных покрытий на основе никеля и цинка, содержащих нанопорошки боридов и карбонитридов 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 наноиндустрии 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.

Степень достоверности полученных результатов

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.

На защиту выносятся:

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, параметров, выхода и свойств целевых продуктов, сравнительный анализ технологических вариантов и выбор оптимальных.

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 карбидом хрома, аналитические размерные зависимости свойств.

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

Личный вклад автора

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

- выбор основных направлений исследований, формулировка целей и постановка задач, требующих первоочередного решения;

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

- научное обоснование технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома, её разработка и промышленная реализация;

- выявление особенностей свойств борида и карбида хрома в наносостоянии и определение их размерных зависимостей;

- научное обоснование технологии композиционного никелирования и цинкования с использованием наноразмерных борида и карбида хрома, её разработка и внедрение;

- инжиниринговое и консалтинговое обеспечение промышленного освоения разработанного технологического оборудования и технологии;
- научное и технологическое обобщение и анализ полученных результатов, разработка и обоснование рекомендаций и выводов;
- представление мировой и отечественной научной общественности достигнутых результатов в форме статей, докладов и монографий.

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 Международной 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 работ, в том числе 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторских диссертаций, 6 патентов РФ, 2 программы ПЭВМ, 18 работ 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.

1 Современное состояние порошковой металлургии высокотемпературных боридов и карбидов хрома

Результаты анализа современного состояния производства и применения борида CrB_2 и карбида Cr_3C_2 обобщены и опубликованы в работах [1 – 9].

1.1 Структура и кристаллохимические характеристики боридов и карбидов хрома

Диаграмма состояния системы хром-бор представлена на рисунке 1.1 [10 – 13].

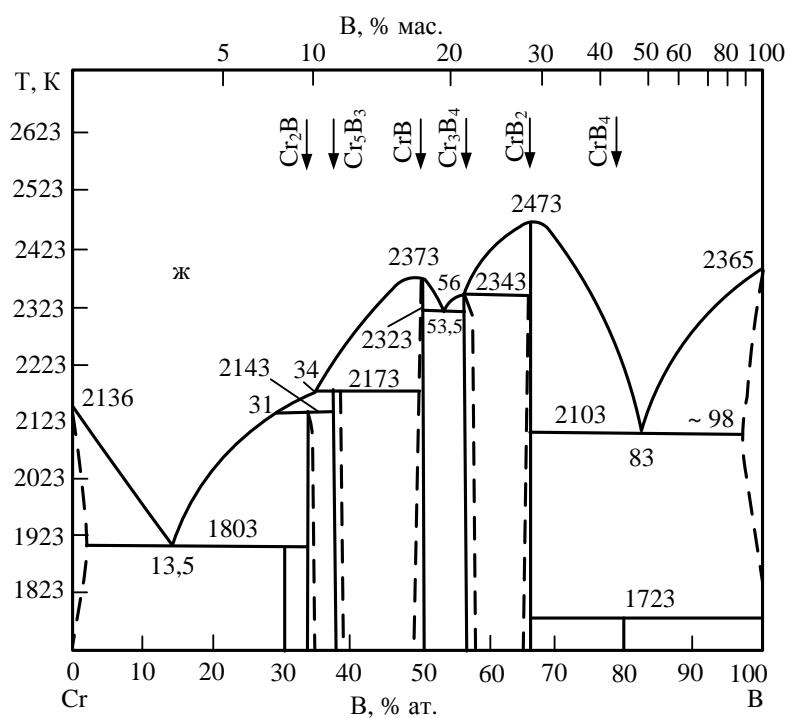


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы хром – бор

В системе образуется шесть боридов: Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , CrB_4 . CrB_2 существует в концентрационных пределах 66,7 – 72 % (ат.). Бориды хрома характеризуются высокой температурой плавления: CrB и CrB_2 плавятся конгруэнтно при 2373 и 2473 К соответственно. Cr_2B , Cr_5B_3 и Cr_3B_4 образуются по перитектическим реакциям:



Боридообразующий элемент хром входит в число переходных металлов первой группы (Sc, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co), в атомах которых отсутствует 3d-подгруппа и при образовании соединений с неметаллами происходит заполнение недостроенных электронных групп [14 – 17]. Валентно связанные атомы бора в бориде могут быть представлены в виде изолированных пар (Cr_2B); одинарных прямолинейных, зигзагообразных, сдвоенных, тройных цепочек (CrB); сеток (графитоподобные плоские, плотноупакованные или дефектные, гофрированные и др.) (Cr_3B_4 и CrB_2), а также разной степени сложности каркасов (октаэдры, кубооктаэдры, икосаэдры и их комплексы) (CrB_4). Взаимодействие между атомами металла и бора в бориде относительно слабое, поэтому их структуру рассматривают как две слабо связанные подрешетки. Однако преобладающей является металлическая связь Cr-Cr, которая определяет такие свойства как высокая твердость и температура плавления.

Атомы бора в структурном типе AlB_2 образуют графитоподобные сетки, перпендикулярные оси z, а вся структура представляет последовательное чередование гексагональных слоев из металлических атомов, расположенных в узлах гексагональной плотноупакованной решетки с малым отношением c/a, и слоев из атомов бора, образующих гексагональную двухмерную сетку. Структурный тип AlB_2 и родственные ему типы различаются формой чередования слоев и атомов металла или бора в слоях (рисунок 1.2) [14].

Структуры и кристаллохимические характеристики боридов хрома приведены в таблице 1.1 [15 – 17].

Диаграмма состояния системы Cr-C представлена на рисунке 1.3 [18 – 21].

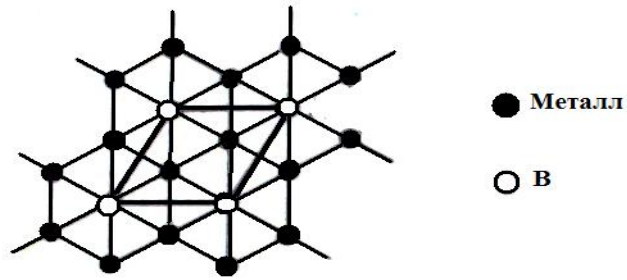


Рисунок 1.2 – Слои из атомов металла и атомов бора в структурном типе AlB_2

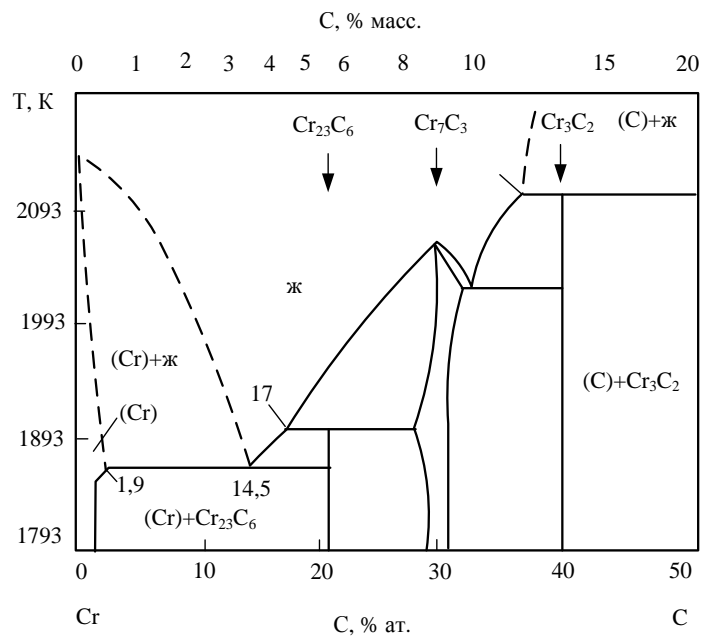


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Cr-C

В данной системе существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Карбиды $Cr_{23}C_6$, Cr_3C_2 плавятся инконгруэнтно и образуются по перитектическим реакциям:



Карбид Cr_7C_3 плавится конгруэнтно при температуре 2082 К и содержании 30 % ат. С.

Карбиды хрома представляют собой фазы внедрения, в которых атомы углерода размещаются внутри металлической решётки в её междуузлиях.

Таблица 1.1 – Структура и кристаллохимические характеристики хрома, его боридов и карбидов

Фаза	Структур а	Область гомогенности		Пространственная группа	Структурн ый тип	Период решетки, нм			Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	
		% ат.	% масс.			а	б	с	рентге- новская	пикно- метри- ческая
Cr	Кубич.	–	–	Fm3m	W	0,285	–	–	7,19	7,18
Cr ₂ B	Тетр.	32,5 – 34	9,09 – 9,66	D _{4h} ¹⁸ – I4/mcm	CuAl ₂	0,5180	–	0,4316	6,57	6,11
Cr ₃ B ₃	Тетр.	36 – 37,5	10,45 – 11,1	D _{4h} ¹⁸ – I4/mcm	Cr ₃ B ₃	0,5462	–	0,1064	6,12	6,10
CrB	Ромб.	48 – 50	16,1 – 17,8	D _{2h} ¹⁷ – Cmcm	TaB	0,2969	0,7858	0,3002	5,76	*
Cr ₃ B ₄	Ромб.	58 – 62,5	22,3 – 25,7	D _{2h} ²⁵ – Im mm	Ta ₃ B ₄	0,2986	1,3020	0,2952	6,11	6,05
CrB ₂	Гекс.	66 – 70	28,8 – 32,7	D _{6h} ¹ – D6/mmm	AlB ₂	0,2969	–	0,3066	5,60	5,22
CrB ₄	Ромб.	–	–	D _{2h} ²⁵ – Im mm	–	0,4744	0,5477	0,2866	*	*
Cr ₂₃ C ₆	Кубич.	–	–	O _h ⁵ -Fm3m	Cr ₂₃ C ₆	1,0659	–	–	6,98	6,97
Cr ₇ C ₃	Гексаг.	28,5 – 31,5	6 – 9	D _{2h} ⁵ -Pmma	Mn ₇ C ₃	1,7010	1,2142	0,4526	6,97	6,92
Cr ₃ C ₂	Ромбич.	–	–	D _{2h} ¹⁶ -Pnma	Cr ₃ C ₂	0,5533	0,2829	1,1472	6,74	6,68

* данные отсутствуют

Кристаллическая структура карбида Cr_3C_2 представлена на рисунке 1.4. Он имеет ромбическую структуру самостоятельного типа.

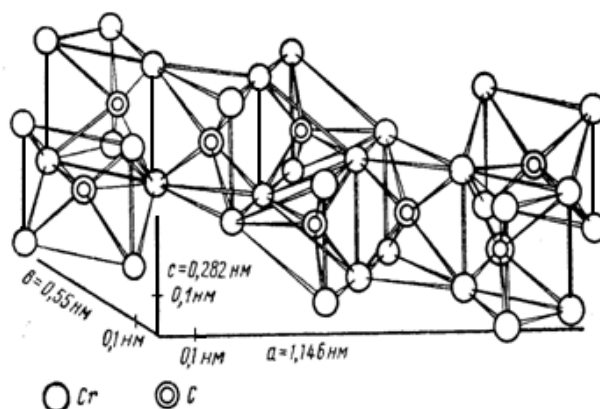


Рисунок 1.4 – Структура карбида хрома Cr_3C_2

Наименьшие расстояния Cr – Cr и Cr – C составляют $0,2487 \text{ nm}$ и $0,2010 \text{ nm}$ соответственно [21].

Структуры и кристаллохимические характеристики карбидов хрома приведены в таблице 1.1 [22 – 24].

1.2 Физико-химические свойства

1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства

Термодинамические и теплофизические свойства боридов и карбидов хрома изучались в работах [15, 22 – 32] и приведены в таблице 1.2.

1.2.2 Химические свойства

Стойкость CrB_2 и Cr_3C_2 против окисления в кислороде и на воздухе.

Стойкость CrB_2 против окисления в кислороде и на воздухе изучалась в работах [26, 27].

Стойкость боридов переходных металлов против окисления убывает в последовательности [26]:

$\text{CrB}_2 - \text{HfB}_2 - \text{ZrB}_2 - \text{TiB}_2 - \text{Mo}_2\text{B}_5 - \text{W}_2\text{B}_5 - \text{NbB}_2 - \text{TaB}_2 - \text{VB}_2$.

Таблица 1.2 – Термодинамические и теплофизические свойства боридов и карбидов хрома

Фаза	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Теплота образования из элементов ΔH_{298} , кДж/моль	Энтропия S_{298} , Дж/(моль·К)	Теплоёмкость C_p 298, Дж/(моль·К)	К-т терм. расширения α_{298} $10^{-6}K^{-1}$	Теплопроводность λ_{298} , Вт/(м·К)
Cr	2176	2840	–	23,56	23,55	4,1	88,6
Cr ₂ B	2143	*	*	*	*	14,2	6,2
Cr ₅ B ₃	2173	*	*	*	*	13,7	9,0
CrB	2373	*	*	1,38	*	12,3	11,46
Cr ₃ B ₄	2343	*	*	*	*	11,8	11,7
CrB ₂	2473	*	7,17	2,23	2,92	10,5	31,8
Cr ₂₃ C ₆	1793	*	68,6	106	108,5	*	*
Cr ₇ C ₃	2073	*	178,15	201	209,16	9,4	*
Cr ₃ C ₂	2168	4073	88	85,5	98	11,7	19

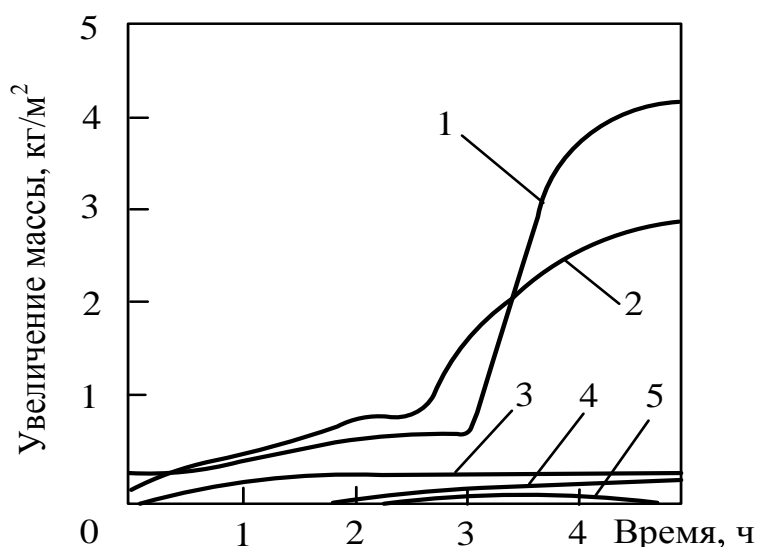
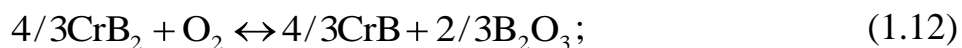
* данные отсутствуют

Взаимодействие диборида хрома с воздухом [33] представляет собой сложный процесс. Диборид хрома взаимодействует с воздухом в две стадии. При температурах 1673 – 1873 К в равновесии сосуществуют BN, B₂O₃ и Cr₂O₃, а в парах присутствуют оксиды бора, атомы хрома и молекулы CrO, появление которых обусловлено испарением оксидов бора и хрома.

Анализ полученных кинетических данных (рисунок 1.5) свидетельствует о высокой стойкости к окислению диборида хрома CrB₂ в широком интервале температур 723 – 1473 К [25]. На окисление диборида хрома существенное влияние оказывает возможность образования уже при 723 К тонкой пленки жидкого борного ангидрида, которая «залечивает» поры и трещины, затрудняя при этом диффузию кислорода к образцу. С повышением температуры становится возможным образование боратов в виде серых стеклообразных участков, устойчивость которых в окислительных условиях определяет дальнейший процесс. Так, образование боратов обуславливает высокую устойчивость

дихорида хрома до температуры 1473 К. Температура начала окисления порошка дихорида хрома крупностью менее 10 – 15 мкм составляет 740 – 850 К.

Процесс окисления дихорида хрома можно представить в виде реакций [25]:



1 – 1513 К; 2 – 1473 К; 3 – 1373 К; 4 – 1273 К; 5 – 1173 К

Рисунок 1.5 – Кинетические кривые окисления CrB_2 при различных температурах

В работе [34] исследовано влияние дисперсности дихорида хрома на его термоокислительную устойчивость. В качестве параметра корреляции для обобщения данных окислительной устойчивости выбрана удельная поверхность образцов, разнящихся по этой характеристике на три порядка. Установлено, что термоокислительная устойчивость для дихорида хрома весьма слабо зависит от дисперсности и подчиняется общей закономерности, которая описывается уравнением вида [34]:

$$T_{\text{ок}} = T_m (S/S_m)^{-n}, \quad (1.15)$$

где T_m – температура начала окисления образцов со средним размером частиц 100 мкм;

S_m – удельная поверхность, отвечающая среднему размеру частиц 100 мкм ($S_m = 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$).

Значения T_m и n составляют для порошков диборида хрома соответственно 855 К и 0,029. Анализ уравнения показывает, что термоокислительная устойчивость порошков диборида хрома слабо зависит от их удельной поверхности. Это дает основание полагать, что данное свойство определяется факторами, сложным образом связанными с размером частиц. Такими факторами могут быть энергия возбуждения поверхности атомов, определяемая, в частности, степенью искажения решеток при переходе на малый размер частиц, а также состояние межатомных связей в приповерхностном слое.

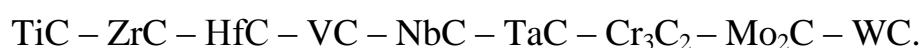
Стойкость Cr_3C_2 против окисления в кислороде и на воздухе изучалась в работах [21, 34 – 40].

В ряду карбидов переходных металлов стойкость против окисления убывает в последовательности [34]:



Результаты кинетических исследований (рисунок 1.6) подтверждают стойкость к окислению карбида хрома Cr_3C_2 в интервале температур (973 – 1473 К). Устойчивость к окислению связана с отсутствием области гомогенности и с образованием защитного слоя из Cr_2O_3 . Карбид Cr_3C_2 крупностью 40 – 50 мкм окисляется при температуре около 973 К [21], крупностью до 1 мкм – при температуре 720 К [34]. Температура начала окисления порошка карбонитрида хрома крупностью 35 нм составляет 553 ± 8 К [34]. Спеченные образцы Cr_3C_2 практически не окисляются до 1473 К [36].

Стойкость Cr_3C_2 в азоте. Стойкость Cr_3C_2 в азоте изучалась в работах [34, 35, 41 – 49]. По устойчивости в азоте карбиды располагаются в следующий ряд [34]:



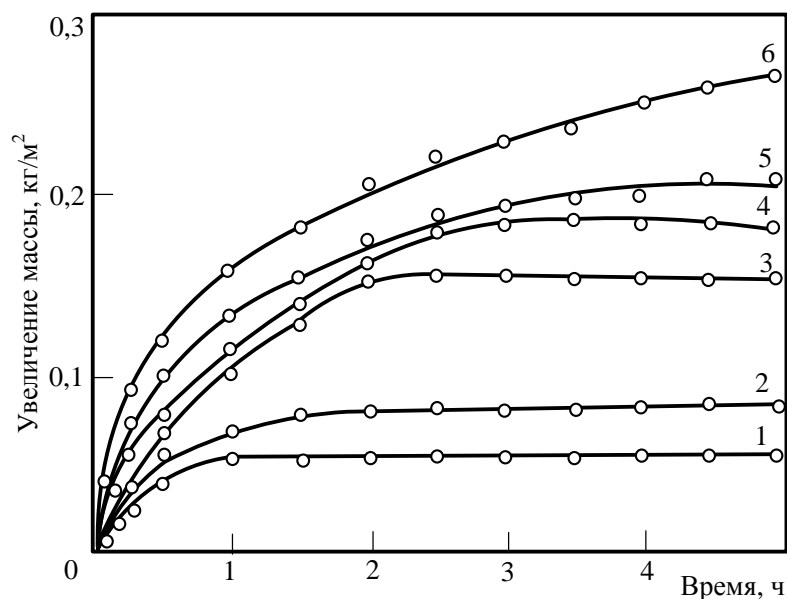


Рисунок 1.6 – Кинетические кривые окисления карбида хрома на воздухе 1 – 973; 2 – 1073; 3 – 1173; 4 – 1273; 5 – 1373; 6 – 1473 К

При температуре 1700 К и давлении азота 27 МПа карбид хрома Cr_3C_2 взаимодействует с азотом с образованием тройного соединения $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ [41], идентифицированного в работах [42, 43] как ромбический карбонитрид.

Стойкость боридов и карбидов хрома в жидких средах. Стойкость боридов хрома в жидких средах изучена в работах [25 – 26, 50, 51]. Стойкость боридов переходных металлов представлена в таблице 1.3 [25, 26]. Для сравнения приведены данные о стойкости боридов циркония, титана, вольфрама и ванадия.

Диборид хрома при комнатной температуре достаточно быстро растворяется в соляной, разбавленной серной и концентрированной щавелевой кислотах, при нагревании его стойкость падает. Диборид хрома очень быстро поддается действию кипящих смесей щавелевой и серной кислот, соляной кислоты и бромной воды, хлорной и соляной кислот, серной и азотной, азотной и плавиковой кислот.

При взаимодействии диборида хрома с концентрированной фосфорной кислотой [51] выделяется большое количество водорода и вторичными

продуктами разложения являются фосфат хрома и борная кислота. Процесс может быть описан следующей реакцией:



Таблица 1.3 – Стойкость боридов переходных металлов в жидких средах

Растворитель	Нерастворимый остаток, %				
	CrB ₂	ZrB ₂	TiB ₂	Mo ₂ B ₅	VB ₂
H ₂ SO ₄ (плотность 1,84)	99*/-**	65/1	89/58	95/7	49/13
H ₂ SO ₄ (1:4)	9/3	51/5	96/68	97/65	60/7
H ₃ PO ₄ (1:3)	100/18	89/-	98/65	93/77	62/24
H ₃ PO ₄ (плотность 1,21)	100/-	63/-	90/-	93/-	66/-
HNO ₃ (1:1)	99/41	23/4	31/-	9/9	3/2
HNO ₃ (плотность 1,43)	99/22	12/0	97/-	9/3	1/2
HClO ₄ (1:3)	100/4	71/48	28/87	90/16	47/2
H ₂ C ₂ O ₄ (1:3)	97/75	38/-	89/-	92/88	24/37
H ₂ C ₂ O ₄ (насыщ. раствор)	44/2	55/5	94/51	91/88	60/17
HF (плотность 1,15)	-/2	84,4/25	-/64	-/60	-/13
H ₂ C ₂ O ₄ (насыщ.)+H ₂ SO ₄ (1,84)	31/3	59/10	87/50	63/63	-
HCl (плотность 1,19)	36/3	2/6	12/58	95/73	63/3
HCl (1:1)	51/6	93/7	93,5/61	94/85	62/10
HCl (1:1)+ HNO ₃ (1:1)	80/29	16/-	30/-	0,3/0	-
HClO ₄ (1,35)+ HCl (1,19)	49/3	90/8	27/-	-	-
H ₂ SO ₄ (1,84)+H ₃ PO ₄ +H ₂ O	86/6	-	91/48	58/67	-
NaOH:					
30%-ный раствор	99/88	0/0	92/0	68/67	-/61
10%-ный раствор	-/98	-/98	-/0	-	98/-

* нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 24 ч при температуре 293 – 298 К / ** нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 2 ч при температуре кипения соответствующих растворителей;
 - - данные о растворимости отсутствуют.

Взаимодействие боридов, а также материалов на их основе с углекислым барием, оксидом кальция при 1073 – 1173 К на воздухе и в среде углекислого газа сопровождается образованием хорошо растворимых в воде или разбавленной соляной кислоте полиборатов бария или кальция.

Взаимодействие дихорида хрома с расплавом кремния [52] осуществляется при высоких температурах. При замещении атомами кремния атомов хрома происходит сжатие решетки, а при замещении атомов бора в структуре CrB₂

осуществляется сложная деформация кристаллической решетки диборида хрома. При содержании кремния до 10 % (мол.) процесс сопровождается образованием твердого раствора кремния.

Стойкость карбидов хрома в жидких средах изучалась в работах [21, 22].

Коррозионная стойкость карбидов переходных металлов в растворах электролитов растёт в следующем ряду:



Стойкость карбидов хрома представлена в таблице 1.4 [21]. Для сравнения приведены данные о стойкости карбидов вольфрама и циркония. В качестве образцов использованы порошки с размером частиц 40 – 50 мкм.

Можно видеть, что карбид Cr_3C_2 обладает высокой стойкостью в растворах кислот и щелочей: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , смесей HCl и HNO_3 , H_2SO_4 и HNO_3 , NaOH и Br_2 , NaOH и H_2O_2 .

Таблица 1.4 – Стойкость карбидов хрома в жидких средах

Растворитель	Нерастворимый остаток, %				
	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	ZrC_{1-x}	WC
HCl (плотность 1,19)	99*/-**	92,3/-	53/-	98/98	97/48
HCl (1:1)	99/96	99/3,5	-/1,3	98/95	96/92
H_2SO_4 (1:1)	100/68	99/1,6	52/1,3	98/76	96/95
HNO_3 (1,43)	100/99	100/99	100-98	83/5	63/1
HNO_3 (1:1)	100/99	–	–	97/2	72/10
H_3PO_4 (1,7)	100/98	100/96	100/-	99/84	91/93
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (насыщ. раствор)	100/98	100/96	100/98	0	95/95
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1)	98/91	95/94	100/97	97/-	28/3
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1:1)	-/0,84	-/91	-/97	96/0	92/42
$\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (4:1)	Не раств.	Не раств.	Не раств.	0	0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1)	-/94	-/4	-/1,4	97/-	96/0
NaOH:					96/93
20%-ный раствор	100/99	-/96	-/96	100/100	98/98
20 % + бромная вода (4:1)	-/88	-/86	-/86	98/87	70/60
20% + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10%-ный раствор)	-/61,5	-/53	–	82/37	68/68

* нерастворимый остаток, полученный обработкой карбидов в течение 24 ч при температуре 293 – 298 К / ** нерастворимый остаток, полученный обработкой карбидов в течение 2 ч при температуре кипения соответствующих растворителей;

– - данные о растворимости отсутствуют.

Поэтому вероятность перехода этих электронов к атомам реагента существенно уменьшается, и карбиды хрома разлагаются с трудом [21].

Коррозионная стойкость нанопорошков борида и карбонитрида хрома определяется кислотностью электролита [47]. В кислых электролитах при значениях pH 2,0÷3,0 через 24 ч при температуре 323 К степень растворения нанопорошков борида и карбонитрида хрома составляет 12,52÷10,85 %, через 120 ч – 35,17÷32,04 %, а через 360 ч – 87,22÷77,83%.

1.2.3 Механические свойства

Механические свойства боридов приведены в таблице 1.5 [25, 26, 28, 29]. Для сравнения приведены данные о боридах титана, циркония и молибдена.

Таблица 1.5 – Механические свойства боридов

Фаза	Микротвердость (1,0 Н) $H_{\mu} \cdot 10^{-9}$, Па	Модуль упругости, $E \cdot 10^{-11}$	Предел прочности при сжатии, $\sigma \cdot 10^{-8}$, Па		Предел прочности при изгибе, $\sigma \cdot 10^{-8}$, Па
	T=293 К	T=300 К	T=293 К	T=1273К	T=293 К
CrB ₂	18 – 20	2,15	12,8	8,68	6,2
TiB ₂	33,7	5,4	13,5	2,27	2,45
ZrB ₂	22,5	3,5	15,87	3,06	0,93
Mo ₂ B ₅	23,5	6,85	–	–	1,75 – 3,51

Как видно из таблицы 1.5, для диборида хрома характерно сочетание высокой твердости и значительной хрупкости. Анализ температурных зависимостей коэффициента трения и скорости изнашивания боридов переходных металлов, испытанных в вакууме и на воздухе, показывает, что их характер обусловлен главным образом средой, в которой проводились испытания (рисунки 1.7, 1.8) [53, 54]. При испытании боридов в вакууме в исследованном диапазоне температур значения коэффициента трения и скорости изнашивания изменяются незначительно, причем практически для всех боридов в интервале 773 – 973 К их значения минимальны. Изучение процессов трения боридов на воздухе показало, что характеристики трения определяются главным образом природой разделительных фаз, формирующихся на поверхности трения. Значения

коэффициента трения боридов во всем диапазоне температур меньше, чем при испытании в вакууме.

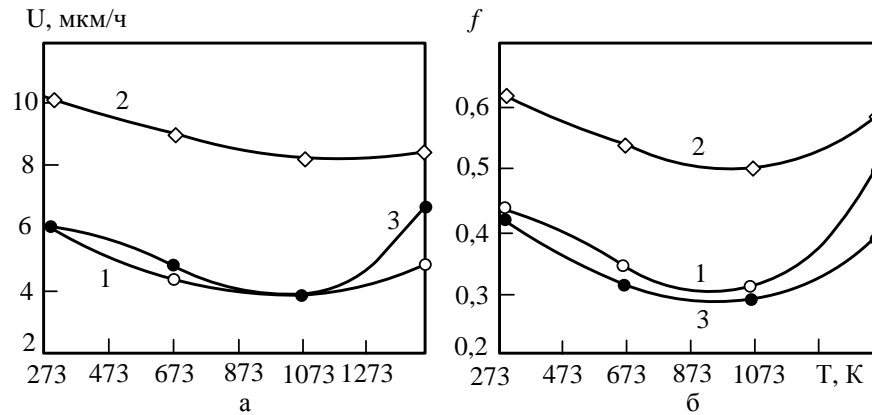


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) диборидов TiB₂ (1) и CrB₂ (2), а также пентаборида дивольфрама W₂B₅ (3) при испытании на трение в вакууме

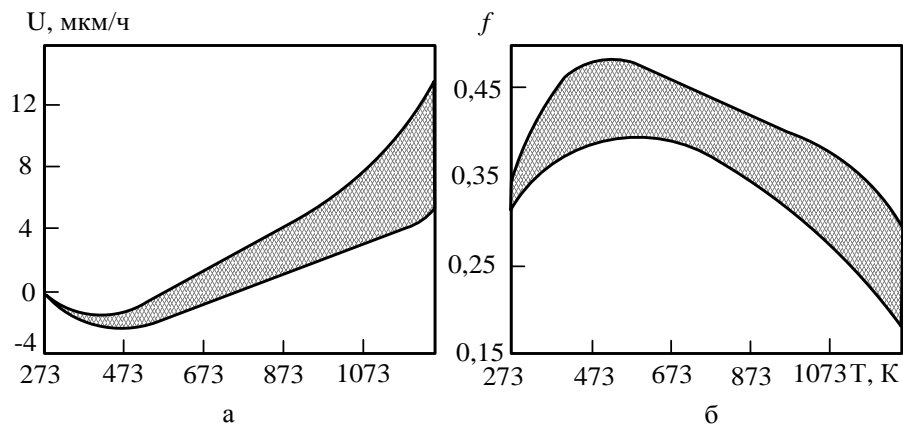


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) боридов переходных металлов при испытании на трение на воздухе

Механические свойства карбидов хрома приведены в таблице 1.6 [12].

Карбиды хрома при значительной хрупкости имеют высокую твёрдость и износостойкость. Включения карбидов повышают сопротивление износу никелевых покрытий в 4 – 50 раз. Наибольшее сопротивление износу наблюдается у композиционного материала никель – карбиды хрома, вольфрама, титана, ванадия [55, 56].

Борирование хрома или продуктов восстановления оксида хрома (смеси оксидов хрома и бора) в неокислительной атмосфере. Способы получения диборида хрома CrB_2 борированием хрома или продуктов карбидотермического (карботермического) восстановления оксида хрома (смеси оксидов хрома и бора) в неокислительной атмосфере (вакуум, инертная среда) описаны в работах [21, 57 – 61] и включают в зависимости от вида хром-, борсодержащего сырья и восстановителя различные технологические решения.

В работе [26] описано получение диборида хрома CrB_2 синтезом из элементов. При осуществлении процесса исходные реагенты – хром чистотой 99,96 % масс. и бор чистотой 99,6 % масс., тщательно смешиваются, брикетируются и в кварцевой лодочке загружаются в высокочастотную печь. Синтез осуществляется в вакууме при температуре 1423 К в течение 12 часов или в атмосфере аргона при температуре 1573 – 1623 К в течение 36 – 48 часов.

При осуществлении другого способа [57] бор аморфный, полученный магниетермическим способом, с содержанием бора общего не менее 93,0 % масс. и магния более 1,4 % масс. смешивают с порошком хрома, размер частиц которого не превышает 250 мкм. Полученную шихту увлажняют до влажности 16 – 20 % масс. и брикетируют при давлении 1,96 – 3,92 кПа. Синтез борида хрома проводят в вакууме при остаточном давлении не более 6,5 Па при повышении температуры до 1873 – 1973 К в течение не менее 2,5 часов. Выход CrB_2 достигает 98,0 % масс, содержание углерода – менее 0,5 % масс. Способ прост, экономичен, себестоимость конечного продукта снижена в 1,3 – 1,5 раза при его высоком качестве.

В работе [26] рассмотрен способ получения диборида хрома CrB_2 карботермическим восстановлением оксидов хрома и бора. Процесс осуществляется в графитовом тигле или трубчатой печи сопротивления, нагретой до температуры 2273 К. В качестве восстановителя применяется ламповая сажа, предварительно прокаленная для удаления влаги и летучих. Продукты синтеза

сильно загрязнены углеродом, что связано с высокой летучестью борного ангидрида при температуре процесса.

Способ получения порошка бориды хрома, описанный в работе [58], включает смешивание оксидов хрома и бора с углеродистым восстановителем и термообработку шихты в несколько этапов: сначала нагрев шихты в реакционной камере при атмосферном давлении до температуры 1873 – 2273 К, а затем в вакууме при температуре 1873 – 2273 К в течение нескольких часов. Готовый продукт характеризуется высоким содержанием свободного углерода, имеет удельную поверхность порядка 950 м²/кг и средний размер частиц около 1 мкм.

Способ получения диборида хрома, описанный в работах [59 – 60], включает приготовление шихты путем смешивания оксидов хрома и бора и углеродистого восстановителя с окомкованием ее, порционную загрузку шихты в руднотермическую печь, термообработку и последующее измельчение полупродукта с отделением свободного углерода и примесей. Измельчение происходит в несколько этапов: 5 – 0,4 мм; 0,4 – 0,2 мм; класс менее 0,2 мм. Содержание свободного углерода составляет 0,5 – 1 % масс. В работе [59] отношение оксида бора к оксиду хрома и углерода к сумме оксидов бора и хрома соответственно равно 0,3 – 0,45 и 0,25 – 0,4. Химический состав диборида хрома (плавки 1 – 4) и показатели процесса представлены в таблице 1.7.

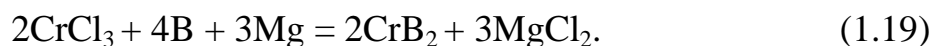
Таблица 1.7 – Химический состав диборида хрома (плавки 1 – 4) и показатели процесса

№№ плавков	Химический состав диборида хрома, %				Производительность, кг/ч	Расход эл. энергии, кВт/ч
	Cr	B	C _{связ}	C _{св}		
1	85,2	7,0	4,7	0,2	56,6	6070
2	79,1	14,1	5,1	1,2	94,5	4240
3	75,2	15,2	7,3	2,2	92,7	4380
4	65,0	18,7	10,2	4,7	64,2	7280

С целью повышения качества порошка в патенте [60] изменено отношение оксида бора к оксиду хрома и углерода к сумме оксидов бора и хрома (соответственно 0,46 – 0,8 и 0,41 – 0,55).

В работе [61] описан способ получения диборида хрома борокарбидным восстановлением оксида хрома в печах сопротивления с графитовой трубой при температуре 2173 – 2273 К в вакууме. За счет непрерывного удаления оксида углерода и смещения равновесия реакции в сторону образования борида температура восстановления снижается до 1723 – 1973 К и уменьшается содержание углерода в бориде. Применение вакуума также исключает окисление и азотирование получаемых продуктов.

Борирование продуктов магнетермического восстановления соединений хрома. Способ получения диборида хрома CrB_2 борированием продуктов магнетермического восстановления трихлорида хрома описан в работе [62]. В этой работе процесс получения борида хрома предлагается реализовать по следующей реакции:



Технология производства включает в себя следующие операции: приготовление шихты, её смешивание, брикетирование, загрузку и дегазацию, восстановление и слив солевого расплава, вакуумную дистилляцию, извлечение порошковой губки, измельчение, истирание и рассев порошка.

Трихлорид и бор смешивают в смесителе с титановыми шарами без металла-восстановителя (магния) в течение 3,5 – 4 часов в среде инертного газа – аргона (расход аргона 2,0 – 2,5 м³/ч). Магний подается в расплавленном виде. Безводный трихлорид хрома имеет малый насыпной вес и занимает большой объем в реакторе. Поэтому более целесообразно применение брикетированной хлоридсодержащей шихты. Брикетирование трихлорида хрома осуществляется при давлении 98,0 МПа. Размер брикетов составляет 0,05 – 0,1 м, а плотность 2500 кг/м³.

Перед проведением процесса восстановления на дно реторты загружают хлористый натрий в количестве 15 – 20 кг. В реактор подают инертный газ (аргон) с избыточным давлением 15,2 кПа (расход аргона 1,5 м³/ч). После нагрева печи до 1073 К производят загрузку 25 кг брикетов, содержащих 105 % от

стехиометрически необходимого бора и трихлорида хрома. Для восстановления 25 кг брикетированной шихты требуется 5 кг магния (110 % от стехиометрически необходимого). Загрузка производится постепенно через каждые 20 – 30 минут. В результате магниетермического восстановления трихлорида хрома образуется губка и хлористый магний, который периодически сливается из аппарата в ковш при температуре 1123К.

После окончания восстановления образуются фазы, соответствующие CrV_2 и CrV . При достижении температуры 1373 К и выдержке 3 – 4 часа на рентгенограммах обнаруживается лишь фаза, соответствующая CrV_2 .

Порошок отделяется от побочного продукта (солевого расплава) путем вакуумной сепарации, проводимой при температуре 1073 – 1223 К и остаточном давлении 1,33 – 0,133 Па в течение 40 часов с последующей гидрометаллургической обработкой. Побочные продукты сепарации интенсивно испаряются, а порошок бориды хрома остается в твердом состоянии. После окончания дистилляции печь отключается и происходит охлаждение аппарата с одновременной откачкой в течение 1 – 2 часов. После этого в аппарат подается аргон до избыточного давления 10,1 – 15,2 кПа с одновременным напуском воздуха в печь. После демонтажа коммуникаций аппарат устанавливается в специальный холодильник, в котором он охлаждается, а затем направляется на демонтаж и выборку порошка. Сушку влажного порошка бориды хрома осуществляют в сушильных шкафах при остаточном давлении 13,3 Па.

Результаты гранулометрического анализа порошка бориды хрома свидетельствуют о содержании в порошке частиц класса менее 160 мкм в количестве 82,62 % масс.

Борирование хрома или его соединений в газофазных хром-бор-водородсодержащих смесях. Способы получения дихлорида хрома CrV_2 , входящие в третью группу, описаны в работах [25, 63 – 65]. Способ, описанный в работе [25], основан на взаимодействии газообразных или легколетучих соединений металла и бора в присутствии водорода, известен давно как способ осаждения из газовой фазы. Этот способ позволяет получать высокодисперсные

порошки боридов. В качестве исходных веществ используют простые и сложные галогениды, другие сложные соединения (металло- и элементоорганические соединения, аммиакаты галогенидов металлов и др.), которые разлагаются при достаточно низких температурах с образованием соответствующего борида.

В работах [63 – 65] описана технология плазменного синтеза диборида хрома, реализуемая на лабораторном уровне, в трехструйном прямоточном плазменном реакторе. Она предусматривает использование в качестве плазмообразующего газа азота технической чистоты, сырья Cr_2O_3 и В. Для генерации плазменного потока используют три электродуговых плазмотрона ЭДП-104А. Технологическая сущность заключается в следующем: смесь оксида хрома и бора вместе с углеводородом вводят в предварительно нагретый до 4273 – 5273 К инертный газ (азот), процесс борирования ведут при 2073 – 2773 К с последующим охлаждением продукта со скоростью 10^4 – 10^5 градусов/с. Данный способ дает возможность получения диборида хрома, близкого по составу к стехиометрическому, в виде нанопорошков крупностью 40 – 70 нм. Более подробно аппаратурно-технологическая схема и лабораторное оборудование для плазмометаллургического получения CrB_2 рассмотрены в разделе 1.5.

1.3.2 Применение бориды хрома

Диборид хрома CrB_2 , благодаря своим свойствам – твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности – достаточно востребован в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов.

Диборид хрома, полученный борированием хрома или продуктов карбидотермического (карботермического) восстановления оксида хрома (смеси оксидов хрома и бора) в неокислительной атмосфере (вакуум, инертная среда), представляет собой порошок с размером частиц в основном – (40÷63) мкм. Технологические процессы, входящие в эту группу, реализованы в настоящее время такими производителями, как ОАО «Запорожбразив», ОКТЬ Института проблем материаловедения (ИПМ) НАН Украины, ОАО «Тулачермет». Данный

диборид хрома применяется в порошковой металлургии в технологии керметов [66]. Среди твердых материалов известны сплавы на основе двойного диборида титана – хрома (Ti, Cr) B₂. Применение медно-никелевой связки значительно улучшает прочностные характеристики двойного диборида (таблица 1.8) [25, 63 – 67].

Таблица 1.8 – Физико-механические свойства материалов на основе (Ti, Cr) B₂

Свойство	Чистый (Ti, Cr) B ₂	(Ti, Cr) B ₂ + связка		
		Ni	Cu	Cu – Ni
Удельный вес, кг/м ³	4500	4,6	4,4	5,1
Электропроводность, Ом·м	32,8·10 ⁻⁸	–	–	24,6·10 ⁻⁸
Твердость, HR _A	92	90	82	93
Твердость по Виккерсу, ГПа	–	19	13	24,5
Прочность при сжатии, МПа	1200	1500	1200	2000
Относительная износостойкость	7	5	2	8

Диборид хрома, получаемый борированием продуктов магниетермического восстановления трихлорида хрома, главным образом применяется для напыления и наплавки защитных покрытий. В настоящее время данная технология реализуется компанией ОАО «КМК «Сибэлектросталь»» (г. Красноярск). Жаропрочный и износостойкий наплавочный материал типа «Боролит» с молибденовой связкой успешно работает до 2173 – 2253 К, практически не снижая свои прочностные характеристики [68]. Это свойство позволяет использовать его при изготовлении деталей ракетных двигателей, тиглей, сопел для распыления расплавленных металлов, чехлов термодар, сопел высокотемпературных горелок, лодочек, систем сжигания различных видов топлива и выхлопных труб двигателей. Напыление диборида хрома позволяет создавать на поверхности тонкое износостойкое покрытие, многократно увеличивающее жизненный цикл детали и изделия в целом. Для плазменного напыления обычно используют порошки диборида хрома крупностью 100 – 200 мкм [69]. Этим способом получают покрытия для защиты деталей газовых турбин, работающих в окислительной атмосфере при температурах до 923 К, и упрочнения бурового оборудования, эксплуатирующегося в условиях

гидроабразивного износа. Плазменным напылением наносят самофлюсующийся сплав с добавкой диборида хрома 10 – 30 %. Такое покрытие увеличивает износостойкость в 6,5 раз.

В настоящее время находят применение новые наплавочные смеси БХ (борид хрома) и КБХ (карбид-борид хрома) [70]. Смесь БХ состоит из порошка железа и борида хрома. Смесь КБХ, включающая железо, феррохром, борид и карбид хрома, применяется для наплавки деталей, непосредственно соприкасающихся в процессе работы с горной породой и деталей промышленного оборудования. Толщина наплавки рекомендуется не более 2,5 – 3,5 мм. При этом износостойкость увеличивается в 3 – 4 раза.

Нанопорошок диборида хрома, полученный борированием хрома или его соединений в газофазных хром-бор-водородсодержащих смесях, опробован при получении гальванических композиционных покрытий на основе никеля в качестве наполнителя [71 – 74]. Покрытия осаждаются из электролита, содержащего ионы никеля и дисперсный порошок диборида хрома. В состав ГКП вводится до 1 % нанодисперсных порошков диборида хрома. ГКП никель – диборид хрома характеризуются повышенной износостойкостью при трении скольжения в коррозионно-активной кислой среде и жаропрочностью.

Применение нанопорошков диборида хрома, крупностью 50 – 70 нм, в технологии модифицирования сплавов дает возможность получать отливки с заранее заданной структурой и стабильными свойствами, способствующими более широкому применению литых заготовок в ответственных конструкциях, машинах и механизмах [75, 77].

1.4 Производство и применение карбида хрома Cr_3C_2

1.4.1 Способы получения карбида хрома

Классификация способов получения карбида хрома Cr_3C_2 представлена на рисунке 1.10.

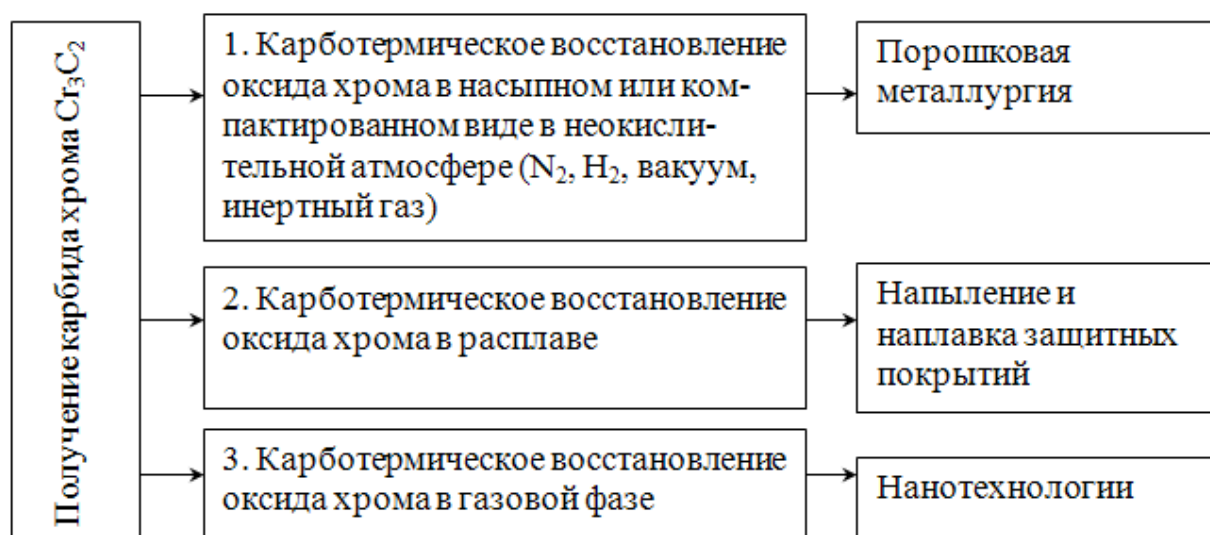


Рисунок 1.10 – Способы получения карбида хрома Cr_3C_2

Карботермическое восстановление оксида хрома в насыпном или компактированном виде в неокислительной атмосфере. Получение карбида хрома карботермическим восстановлением оксида хрома в неокислительной атмосфере и вакууме исследовалось в работах [21, 22, 77 – 81].

Получение однофазного карбида хрома Cr_3C_2 восстановлением оксида хрома в компактированном виде в атмосфере водорода изучено в работе [22] и заключалось в постепенном нагреве брикетов из Cr_2O_3 , сажи и связующего до температуры 1773 К в электрической печи сопротивления.

В работе [77] карбид хрома получен путем выдержки брикетов из порошков оксида хрома и углерода при температуре 1673 – 1773 К и разрежении $1,3 \cdot 10^{-3}$ – $1,3 \cdot 10^{-5}$ МПа. Процесс характеризуется многостадийностью, сложностью и необходимостью использования глубокого вакуума.

Способ, включающий смешение порошков оксида хрома и сажи в стехиометрическом соотношении с последующей термической обработкой в токе азота при температуре 1373 – 1623 К описан в работе [78]. Содержание свободного углерода в карбиде хрома не превышает 0,12 % масс., а кислорода – 0,25%.

В работе [79] описан способ получения карбида хрома при разложении

неустойчивого соединения хрома в неокислительной атмосфере и карбидизации образовавшегося оксида хрома углеродсодержащим газом.

В работе [80] описан способ получения карбида хрома восстановлением при температуре 1423 – 1473 К и разрежении до 10 Па смеси порошков углерода и оксида хрома в соотношении $C : Cr_2O_3 = 0,32 : 0,35$ и охлаждением продуктов в атмосфере водорода.

В работе [81] предложено получение порошков карбида хрома путем термообработки шихты из оксида хрома и углеродсодержащего вещества при температуре 1273 – 1393 К в инертной атмосфере с последующим обжигом в атмосфере водорода при температуре 1473 – 1573 К. Двухстадийность процесса обеспечивает минимальное содержание примесей углерода и кислорода в конечном продукте.

Рассмотренные способы обеспечивают получение порошков карбида Cr_3C_2 крупностью 40 – 100 мкм и реализуются в настоящее время на ОАО «Запорожбразив» и в ОКТБ Института проблем материаловедения (ИПМ) НАН Украины [82].

Карботермическое восстановление оксида хрома в расплаве. Получение карбида хрома Cr_3C_2 карботермическим восстановлением оксида хрома в расплаве описано в работах [83, 84].

В работе [83] описан способ получения карбида хрома электроплавкой шихты в 3 стадии, что повышает производительность. На первой и второй стадиях проплавляют шихту с избытком углеродистого восстановителя (до 15 и до 3,5 % масс.). На третьей стадии проплавляют шихту, содержащую оборотные отходы карбида хрома в количестве до 10 % масс. от массы расплава. При выпуске расплава на поверхность струи подают углеродистый восстановитель в количестве до 2 % масс. от массы расплава. Показатели электроплавки приведены в таблице 1.9.

В работе [84] предложен способ получения карбида хрома электроплавкой брикетированной шихты в руднотермической печи при отношении восстановителя к Cr_2O_3 0,35 – 0,38. Полученный карбид хрома обогащают

гравитационным и гидрометаллургическим способами. Показатели процесса производства карбида хрома приведены в таблице 1.10 [84].

Таблица 1.9 – Показатели электроплавки

№№ плавков	Химический состав карбида хрома, %			Производительность, кг/ч	Расход эл. энергии, кВт·ч/т	Расход огнеупоров на 1 т карбида хрома, кг
	Cr	C _{связ.}	C _{свобод.}			
1	85,1 [*] /85,1 ^{**}	12,5/12,82	0,87/0,15	98,4	3860	256
2	84,20/85,06	12,8/13,3	0,6/0,12	92,7	3920	278
3	84,5/85,6	12,8/13,3	1,07/0,16	94,9	4280	258
4	85,12/85,24	12,46/12,86	0,93/0,21	96,3	4150	296

* – данные после выплавки;
** – данные после последующей гидрообработки.

Таблица 1.10 – Показатели процесса производства карбида хрома

Операции	Состав карбида хрома, % масс.						Производительность, кг/ч	Расход эл. энергии, кВт·ч/т	Потери Cr ₃ C ₂
	Cr	C _{связ.}	C _{своб.}	S	Fe	Общие примеси			
До отмывки	85– 85,2	12,7– 12,9	0,7– 1,5	0,1– 0,15	0,5– 0,8	4,0	70–75	4000– 5300	–
После отмывки	85,5– 86,0	12,6– 13,0	0,20– 0,30	0,12– 0,17	2,0– 2,5	2,5–3,0	60–70	5000– 5800	15– 30%

В настоящее время эта технология реализуется компанией ОАО «Тулачермет», производящей карбид хрома в соответствии с ТУ 1479–00212462473–2000 (таблица 1.11) [85].

Таблица 1.11 – Карбид хрома ТУ 1479–00212462473–2000

Марка	Массовая доля, %		
	Cr _{общ.}	C _{связ.}	Примеси
КХП-I	85	11,5	1,5÷3,0
КХП-II	87	9,0	1,5÷3,5

Карботермическое восстановление оксида хрома в газовой фазе.

Способы получения карбида хрома Cr_3C_2 карботермическим восстановлением оксида хрома в газовой фазе описаны в работах [86 – 89].

В работе [86] изучено воздействие импульсной плазмы на поверхность частиц порошка карбида хрома. Установлено, что в процессе обработки изменяется крупность порошка карбида хрома, улучшается его текучесть и увеличивается его насыпная плотность. Технологические свойства порошка Cr_3C_2 до и после обработки в импульсной плазме представлены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Модифицирование свойств порошка Cr_3C_2 при обработке в импульсной плазме

Исходный порошок	Условия модифицирующей обработки	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Текучесть, с
Cr_3C_2 , размер частиц 30 – 63 мкм	–	1530	2,81	6,3
–	Импульсная плазма аргона	5600	3,16	5,1

В работах [88 – 89] описан плазменный синтез близкого по составу к карбиду карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, при котором оксид хрома и углеводород испаряют в нагретом потоке азота для формирования реакционной смеси и охлаждают продукты синтеза со скоростью $10^4 – 10^5$ К/с. Способ обеспечивает получение карбонитрида хрома с размером частиц 35 – 40 нм.

1.4.2 Применение карбида хрома

Карбид хрома Cr_3C_2 применяется для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в составе безвольфрамовых твёрдых сплавов.

Карбид хрома, полученный карботермическим восстановлением оксида хрома в насыпном или компактированном виде в неокислительной атмосфере, применяется в порошковой металлургии в технологии керметов. В ИПМ НАН Украины разработаны карбидохромовые твёрдые сплавы КХН 10–40 [89],

основные свойства которых представлены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Основные свойства карбидохромовых твёрдых сплавов

Параметр	Значение
Удельный вес, ($\times 10^3$) кг/м ³	6,6
Коэффициент термического расширения, ($\times 10^{-6}$)	11,1 – 13,3
Теплопроводность, Вт/м·К, ($\times 10^{-5}$)	0,13
Электропроводность, ом ⁻¹ · м ⁻¹	0,013 – 0,017
Твёрдость, HRA	80 – 90
Прочность при изгибе, МПа	392 – 690
Прочность при сжатии, МПа	2750 – 3440
Модуль упругости, МПа, ($\times 10^3$)	284 – 343
Ударная вязкость, кДж/м ²	9,8 – 24,5

Сплавы обладают высокой твёрдостью, износо- и коррозионностойкие, не магнитные, имеют низкую склонность к схватыванию.

Карбид хрома, полученный карботермическим восстановлением оксида хрома в расплаве, используется для напыления и наплавки износостойких покрытий, многократно увеличивающих жизненный цикл деталей и изделий. ОКБ ИПМ НАН Украины производит электроды из карбидохромовых сплавов для наплавки износостойких поверхностей [89].

Нанопорошок карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, полученный карботермическим восстановлением оксида хрома в газовой фазе, успешно опробован в технологиях получения металлокерамических изделий спеканием [90 – 93], высокодисперсной шихты для карбидохромоникелевых сплавов [94 – 95], износостойких покрытий диффузионным насыщением и поверхностной пропиткой [97 – 98], модифицирования деформируемых и литейных алюминиевых сплавов [99 – 108].

1.5 Обоснование выбора технологического варианта и оборудования для плазмометаллургического производства боридов и карбида хрома

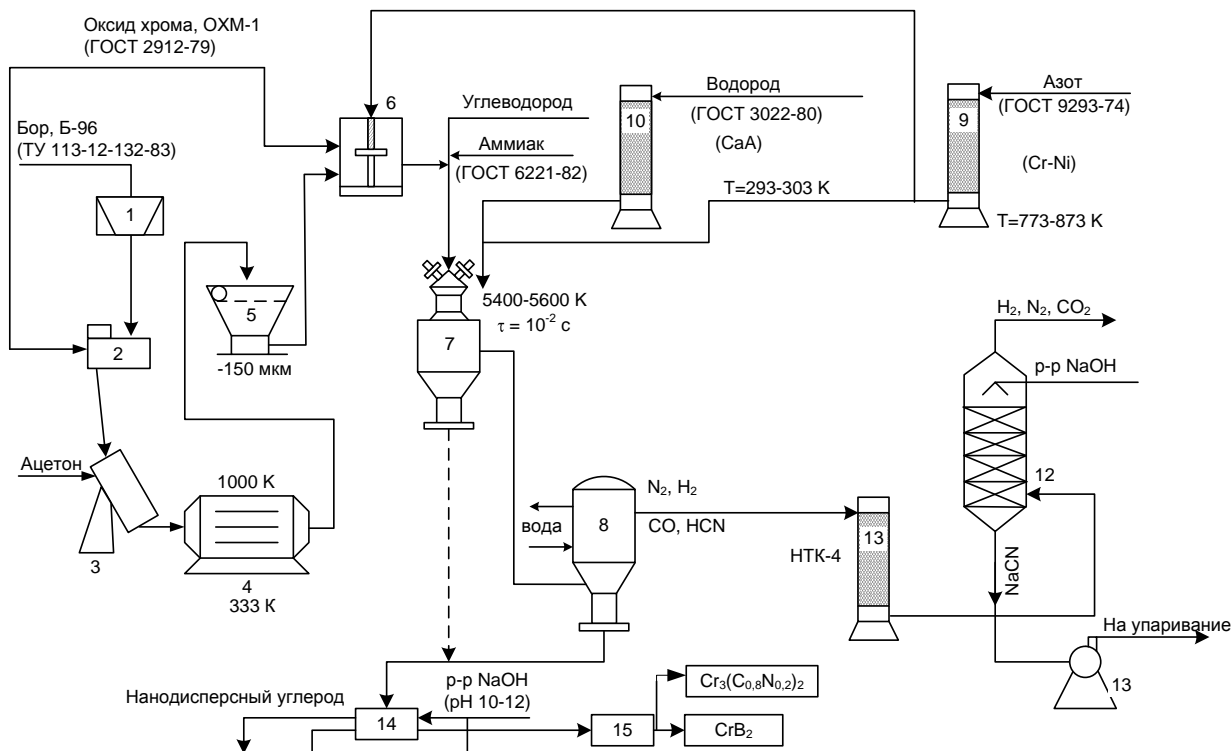
Ведущими зарубежными и отечественными производителями

нанопорошков, среди которых научно-производственные фирмы «Nanostructured&Amorphous Materials. Inc.» (США), «Tokyo Tekko Co» (Япония), «Hefei Kaier Nanotechnology&Development htd. Co» (Китай), «Neomat Co» (Латвия), «Plasma Chem Gmbh» (Германия), ОАО «Сибирский химический комбинат», диборид и карбид (карбонитрид) хрома в наносостоянии не производятся и не поставляются [109 – 117]. Поэтому в качестве объекта для дальнейшего исследования и развития выбран лабораторный вариант плазмометаллургического получения бор-углеродсодержащих соединений хрома, включающий восстановление оксида хрома (III) и смеси его с бором углеводородами в условиях плазменного реактора, созданный в результате интеграции усилий Институтов телофизики, химии твердого тела и механохимии СО РАН и СибГИУ в рамках КНТП «Сибирь» и реализованной на экспериментально производстве СО РАН [34]. Плазмотехнологический комплекс включает трехструйный прямоточный реактор с системой шихтоподготовки, дозирования, электро-, водо- и газоснабжения, улавливания продуктов, обезвреживания технологических газов [119 – 124] и позволяющей реализовать следующую аппаратурно-технологическую схему, представленную на рисунке 1.11. При этом подтверждена возможность применения в качестве газа-теплоносителя азота, устройств для его нагрева – плазмотронов ЭДП-104А, реактора комбинированного типа, одновременно совмещающего камеру смешения и реактор вытеснения, достижение наноуровня, т.е. размера частиц порошков менее 100 нм, производительности до 0,4 т в год, удельного расхода электроэнергии 190 – 210 тыс. кВт ч/т, себестоимости борида и карбонитрида 18 – 20 тыс. руб. за кг. С учетом этих показателей лабораторного уровня становится очевидной технологическая и экономическая целесообразность приоритетного решения таких задач как

- 1) Создание промышленного плазмометаллургического реактора;
- 2) Разработка и освоение промышленной технологии плазмометаллургического производства борида и карбида хрома;

3) Оценка эффективности применения борида и карбида хрома в композиционных материалах и покрытиях;

4) Внедрение результатов исследований в промышленную практику.



1 – 3 – хранение, дозирование и смешивание шихтовых материалов; 4 – 6 – сушка, протирка и дозирование шихты; 7 – синтез; 8 – охлаждение отходящего пылегазового потока и отделение целевого продукта; 9, 10 – подготовка технологических газов; 11, 12, 13 – термический и абсорбционный варианты обезвреживания отходящих газов; 14 – рафинирование порошков; 15 – контроль характеристик

Рисунок 1.11 – Аппаратурно-технологическая схема производства нанопорошков борида и карбонитрида хрома

Выводы и постановка задач исследования

Проведён анализ современного состояния порошковой металлургии борида и карбида хрома. При этом:

1) Изучены и классифицированы по составу шихт, их агрегатному состоянию и востребованности современные технологические варианты

производства и применения борида и карбида хрома – соединений с высоким комплексом физико-механических свойств: борирование и карбидизация порошкообразного и окомкованного хромсодержащего сырья в твердом состоянии, в расплаве, в газовой фазе с применением полученных соединений в производстве керметов, для напыления и наплавки защитных покрытий, в композиционных материалах.

2) Выявлены технологические и экономические преимущества замены порошков борида и карбида хрома стандартной гранулометрии и их микропорошков нанопорошками в таких областях применения, как создание защитных покрытий, поверхностное и объемное модифицирование, композиционное электроосаждение.

3) Выбран в качестве объекта дальнейшего исследования и развития при создании промышленной технологии лабораторный вариант плазмометаллургического получения борида и карбида хрома, реализуемый по схеме, включающей генерацию потока теплоносителя, формирование в нем реакционной смеси, конденсацию и улавливание нанопродуктов, опробованный в условиях Сибирского отделения РАН.

4) Определены приоритетные исследовательские, технологические и конструкторские задачи.

Проведенный анализ современного состояния производства и применения борида и карбида хрома и полученные при этом выводы позволяют сформулировать цель работы и поставить следующие, решаемые в ней основные задачи.

Цель – разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома для создания композиционных покрытий с новым уровнем служебных свойств.

Для достижения этой цели в настоящей работе ставились и решались следующие 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 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.

2 Создание промышленного плазмометаллургического реактора

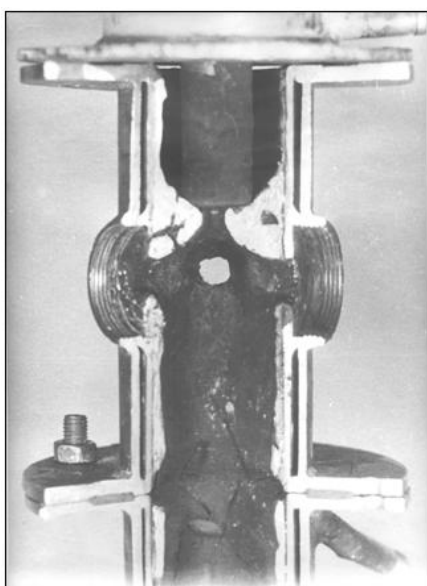
2.1 Основные этапы совершенствования конструкции плазмометаллургического реактора

Для различных технологических вариантов плазменных процессов создан целый ряд конструкций плазменных реакторов, из которых наиболее востребованными оказались реактор с соосно пристыкованным к нему плазмотроном и многоструйный реактор, в котором несколько плазменных струй подается в поток исходного сырья. Многоструйные реакторы выполняются, как правило, в трехструйном прямоточном вертикальном варианте с равномерным по окружности расположением плазмотронов, в полной мере учитывающим ограничения, вносимые габаритами плазмотронов. Установка трех, работающих на один канал, плазмотронов, позволяет значительно повысить подводимую к реактору мощность и, следовательно, его производительность.

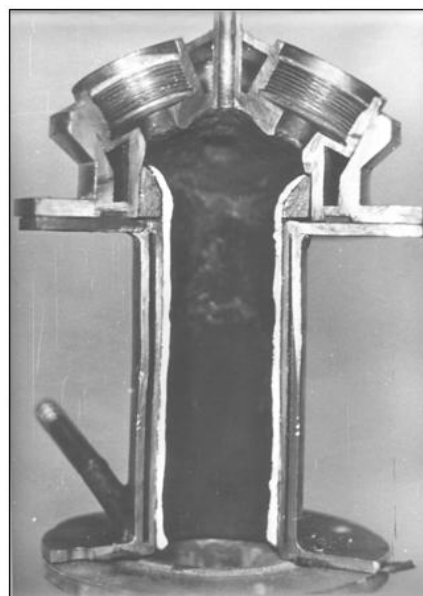
В настоящее время можно выделить следующие основные этапы совершенствования конструкции реакторов такого типа.

1) Первый этап – 70 – 80-е годы прошлого столетия – характеризуется применением в качестве базовой модели реактора с камерой смешения сырья и плазмы, в которой плазмотроны установлены под углом 90° к оси реактора [118 – 120]. Такая конструкция реактора была разработана Институтом теплофизики СО РАН под руководством академика РАН М.Ф. Жукова в качестве устройства для высокотемпературного нагрева больших масс воздуха в аэродинамических трубах. Опробование и дальнейшее применение реактора такой конструкции в металлургических процессах подтвердило такие его достоинства, как эффективное смешение плазменного потока с сырьем, его турбулизация, интенсивный массо- и теплообмен по всему объему камеры смешения, формирование изотемпературного и изоскоростного полей результирующего потока уже на расстоянии в два калибра. В то же время в ходе эксплуатации

выявились недостатки технологического характера, важнейшими из которых являлись следующие. Так, при работе реактора происходит формирование восходящего потока газа, приводящего к образованию в камере смешения выше зоны соударения плазменных струй свода из спеченного исходного сырья, значительно ограничивающего продолжительность непрерывной работы реактора и приводящего к возрастанию потерь сырья (рисунок 2.1 а). Наряду с этим восходящий в реакторе газовый поток делает практически невозможной эффективную переработку легкоплавкого и высокодисперсного, с частицами субмикронных размеров, сырья. В местах истечения плазменных струй из анодов в камеру смешения происходит усиленная эрозия, ограничивающая до 50 часов ресурс работы камер смешения, изготовленных из нержавеющей стали. Замена нержавеющей стали медью решает проблему повышения стойкости камер, но приводит к возрастанию в них тепловых потерь почти на 40 – 50 %.



а



б

Рисунок 2.1 – Камера смешения трехструйного вертикального прямоточного реактора с углом наклона плазменных струй 90° (а) и 30° (б)

2) Второй этап – 80 – 90-е годы прошлого столетия – характеризуется применением реакторов с измененными геометрическими характеристиками

рабочего пространства камеры смешения и углом наклона плазменных струй $30 - 45^\circ$ [47, 64, 118 – 124]. Такой угол наклона (рисунок 2.1 б) сохраняет турбулизацию результирующего плазменного потока, вызванную тангенциальным вводом плазмообразующего газа в разрядные камеры и вращением электрических дуг, обеспечивает непрерывный режим работы реактора, максимальный ресурс работы камеры смешения, удовлетворительную равномерность радиального распределения температуры и скорости плазменного потока при минимальных потерях сырья и тепловой энергии. На основе реактора с такой камерой смешения был создан плазмометаллургический лабораторный комплекс. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП-104А суммарной мощностью до 50 кВт, установленные в камере смешения. Камера смешения соединена с секционированным водоохлаждаемым каналом, имеющим внутренний диаметр 0,046 м. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-, газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газов, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов. Характеристики трехструйного реактора приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики трехструйного реактора

Характеристика реактора	Значение		
Мощность дугового разряда, кВт	30	42	50
Расход плазмообразующего газа (азота), $G_g \cdot 10^4$, кг/с	22,20÷29,60	28,50÷34,00	32,00÷40,20
Ресурс работы плазмотронов*, ч	30	25	20

* – катодные вставки из торированного вольфрама.

В СибГИУ накоплен значительный опыт исследования и эксплуатации реактора такого типа. Однако эти результаты не содержат проектно-технологических предложений и рекомендаций по выводу плазменного реактора на промышленный уровень и полной информации по его теплотехническим и технологическим характеристикам.

3) Третий этап – 2000-е годы – характеризуется проведением работ в направлении создания промышленного плазмометаллургического комплекса на основе трехструйного прямоточного вертикального реактора. Для этого в настоящей работе решались следующие задачи:

- разработка систем электро- и газоснабжения, генерации плазмы, шихтоподачи и улавливания нанопорошков;
- 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);
- исследование технологических и ресурсных характеристик реактора (удельной электрической мощности в камере смешения, загрязненности борида и карбида хрома продуктами эрозии электродов плазмотронов, ресурса работы анода и катода плазмотрона).

2.2 Разработка основного и вспомогательного оборудования плазмометаллургического комплекса

Для экспериментального исследования плазменного синтеза борида и карбида хрома и их производства в рамках научно-технологического партнерства СибГИУ и ООО «Полимет» создан промышленный плазмометаллургический комплекс (рисунок 2.2), превосходящий по основным характеристикам известные созданные ранее опытные варианты [125 – 126]. Конструкции плазмотронов, камеры смешения, дозатора шихты, рукавного фильтра защищены патентами РФ № 66877, 107440, 108319, 184916 [128 – 131].

Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя газа (плазмотрона) ЭДП-104АМ конструкции СибГИУ [129] мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к

оси реактора. Плазмотроны ЭДП-104АМ работают на постоянном токе при следующих параметрах электрической дуги: напряжение дуги до 250 В, ток до 200 А. Стабилизация электрической дуги – газовихревая за счёт тангенциального ввода плазмообразующего газа через специальное закруточное кольцо. Аноды плазмотронов выполнены медными водоохлаждаемыми с внутренним диаметром 0,008 м с практически неограниченным при наличии охлаждения и эксплуатации в камере смешения с углом наклона плазменных струй 30° ресурсом работы. Катоды плазмотронов состоят из медных водоохлаждаемых корпусов и катодных вставок из торированного вольфрама (для снижения работы выхода электронов) диаметром 0,003 м с ресурсом работы 100 – 120 часов. Электропитание плазмотронов осуществляется от тиристорного преобразовательного агрегата серии АТ4–750/600.

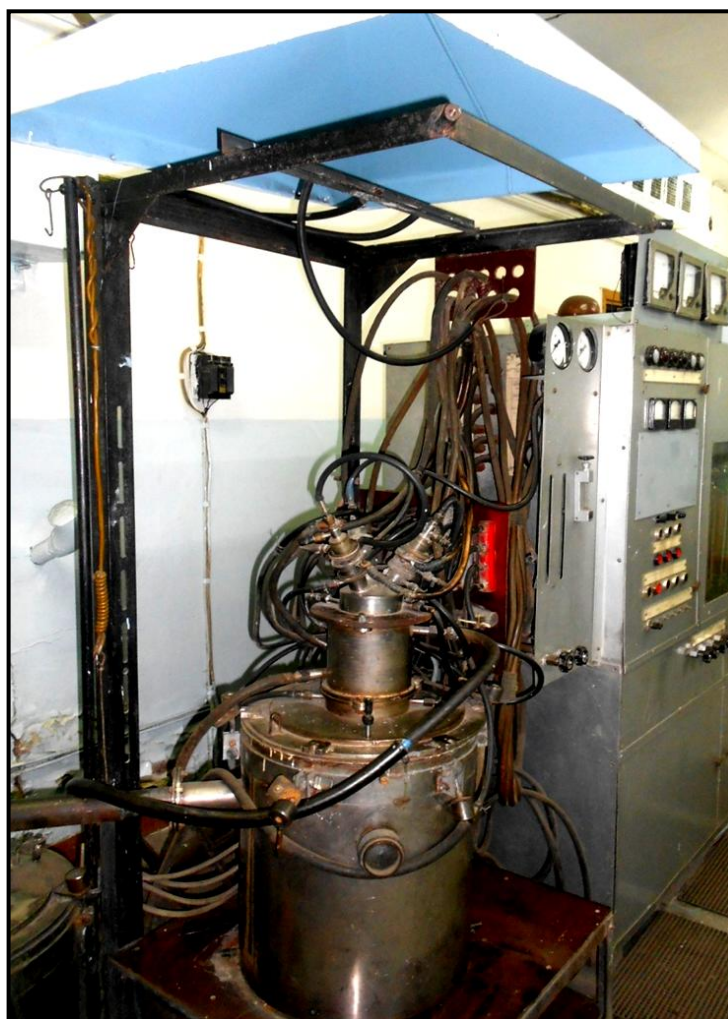


Рисунок 2.2 – Промышленный плазмометаллургический комплекс

Усовершенствованная конструкция плазмотрона отличается от базовой ЭДП 104-А тем, что катодная вольфрамовая стержневая вставка запрессована вровень с поверхностью катода, что снижает поверхность её окисления с $12,0 \cdot 10^{-5}$ до $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, а завихрители-изоляторы объединены в один для ввода азотно-кислородной смеси и метана, применяемого в качестве защитного газа для связывания кислорода в монооксид углерода, что снижает удельную эрозию катода с $1,5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-12} \text{ кг/Кл}$ и делает такой способ защиты катода от разрушения альтернативным дорогостоящей традиционной подготовке азота, включающей осушку его от влаги и очистку от кислорода до остаточного содержания 0,005% об.

Поэтому в плазмотронах ЭДП-104АМ в качестве плазмообразующего газа может использоваться азот технической чистоты с содержанием кислорода до 1,5 – 2,0 % об., что в настоящее время соответствует реальному составу поставляемого технического азота. Результаты применения предлагаемой конструкции электродугового подогревателя газовой азот-кислородной смеси при внесённых в него конструктивных изменениях представлены в таблице 2.2. Анализ приведенных в таблице 2.2 результатов показывает, что предлагаемая конструкция электродугового подогревателя газовой азот-кислородной смеси, соответствующей по составу используемому в производственных условиях в плазменных металлургических реакторах техническому азоту, обеспечивает по сравнению с базовым вариантом следующие преимущества: более рациональное исполнение катода и завихрителя-изолятора для рабочего и защитного газов; возможность установки электродугового подогревателя в камере смешения трехструйного прямоточного реактора без изменения его геометрических и теплотехнических характеристик; снижение удельной эрозии катода и анода и повышение ресурса их работы в 3 и 1,5 раза соответственно.

Конструкция камеры смешения, разработанная в СибГИУ [128], обеспечивает эффективные ввод в реактор высокодисперсного сырья, перемешивание его с плазменным потоком и практически неограниченный ресурс

работы анодов плазмотронов. Усовершенствованная конструкция камеры отличается от базовой тем, что плазмотроны установлены под углом $30 - 45^\circ$ к оси камеры (вместо 90°), а для ввода высокодисперсного сырья установлена водоохлаждаемая фурма с внутренним диаметром $0,004 - 0,008$ м так, что нижний конец ее удален от точки соударения плазменных струй на расстояние $0,5 - 1$ калибр.

Таблица 2.2 – Характеристики и ресурсные показатели электродугового подогревателя азот-кислородной смеси различных конструктивных вариантов исполнения

Характеристики и ресурсные показатели	ЭДП-104 АМ (предлагаемая конструкция)	ЭДП –104 А (базовая конструкция)
Мощность, кВт	50	50
Напряжение на электрической дуге, В	250	250
Ток электрической дуги, А	200	200
Стабилизация электрической дуги:		
– газовихревая	+	+
– магнитная	–	+
Тип катодной вставки: вольфрамовая стержневая		
– выступающая из катода (диаметр $0,003$ м, длина $0,006$ м)	–	+
– запрессованная в катод (диаметр $0,003$ м)	+	–
Поверхность катодной вставки, m^2 , подвергающаяся окислению	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$12,0 \cdot 10^{-5}$
Тип анода:		
– медный	+	+
– с установкой соленоида	–	+
Завихрители-изоляторы для ввода газа:		
– азот-кислородной смеси	–	+
– аргона для защиты катода	–	+
– азот-кислородной смеси и метана (природного газа)	+	–
Конструктивная возможность установки ЭДП в камере смешения трёхструйного прямоточного реактора	+	+*
Удельная эрозия, кг/Кл, при нагреве азот-кислородной смеси:		
– катода	$1 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$
– анода	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$0,75 \cdot 10^{-12}$
Ресурс работы, ч, при нагреве азот-кислородной смеси:		
– катода	111	40
– анода	4700	3200
Удельная эрозия, кг/Кл, при нагреве азота, осушенного от влаги и очищенного от кислорода до его остаточного содержания $0,005$ % об.:		
– катода	$0,7 \cdot 10^{-12}$	$0,8 \cdot 10^{-12}$
– анода	$0,3 \cdot 10^{-12}$	$0,4 \cdot 10^{-12}$
* При соответствующем удлинении анода, сопровождающемся увеличением тепловых потерь с охлаждающей анод водой и снижением теплового коэффициента полезного действия ЭДП.		

Камера смешения соединена с секционированным водоохлаждаемым каналом. Для снижения радиального градиента температуры в пристеночной зоне реактор теплоизолирован гарнисажной футеровкой из оксида хрома Cr_2O_3 с толщиной стенки 0,004 м, формирующий канал диаметром 0,06 м. Камера смешения и секции реактора выполнены из нержавеющей стали. Изменение длины реактора и подача в плазменный поток холодного газа (азота) через закалочное кольцо, устанавливаемое на выходе из реактора, позволяют проводить закалку продуктов синтеза в различных температурных зонах. Закалочное кольцо представляет собой полую металлическую шайбу толщиной 0,008 м.

Результаты технологического применения данной конструкции камеры смешения для плазмометаллургического производства карбонитрида хрома, условия осуществления которого приведены в таблице 2.3, представлены в таблице 2.4. Потери сырья определялись экспериментально балансовым методом. Эффективность переработки сырья, зависящая от степени его испарения, оценивалась по содержанию в продуктах синтеза основного вещества – карбонитрида хрома.

Для дозирования порошкообразного сырья применяется дозатор смешанного электромеханического и газовихревого типа со съёмным цилиндром – приёмником порошкообразного сырья конструкции СибГИУ [131], предназначенный для малосыпучего высокодисперсного сырья. Дозатор состоит из цилиндрического корпуса с крышкой, смонтированного в ней с возможностью перемещения полого штока с поршнем с острыми кромками для забора порошка, образованными в нем конической выточкой и радиальными каналами, смонтированного в полом штоке вала с закрепленными на нем двурядно двухлопастными пропеллерами, и патрубков для подачи газа и отвода газопорошковой смеси. Отличительной особенностью такой конструкции является организация движения цилиндра относительно поршня вместо традиционного обратного, т.е. непрерывное вместе с цилиндром движение вверх дозируемого порошка, что позволяет избежать заклинивания поршня при попадании порошка

на его поверхность. Такая конструкция позволяет регулировать производительность системы непрерывной подачи сырья, улучшить текучесть

Таблица 2.3–Технологические условия осуществления плазмометаллургического производства карбонитрида хрома

Характеристика оборудования и параметры процесса	Значения
Тип плазмотрона	ЭДП – 104 А М
Угол наклона плазменных струй к оси камеры смешения, град.	30 45 90
Мощность трехструйного прямооточного плазменного реактора, кВт	150,0
Расход плазмообразующего газа – азота, кг/ч	32,4
Расход транспортирующего газа – азота, кг/ч	2,43
Среднемассовая температура потока азота на входе в реактор, К	5400
Расход оксида хрома ОХМ-1 крупностью +1 – 5 мкм, кг/ч	3,6
Расход углеводорода (природный газ), кг/ч	1,67

Таблица 2.4 – Влияние положения фурмы для ввода высокодисперсного сырья в камеру смешения на величину его потерь и эффективность переработки при углах наклона плазменных струй 30°/45 (варианты 1 – 6), 90° (вариант 7)

Условия и показатели переработки	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
Внутренний диаметр фурмы, м	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,012
Скорость подачи сырья, м/с	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	5,00
Расстояние от точки соударения плазменных струй до выходного отверстия водоохлаждаемой фурмы в калибрах	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5	0,75
Потери сырья в форме гарнисажа и свода, образующихся выше зоны соударения плазменных струй, кг/ч (% от массы введенного в камеру смешения высокодисперсного сырья)	Отмечаются случаи прожига фурмы	0,32 (8,8) 0,32 (8,8)	0,37 (10,4) 0,44 (12,1)	0,42 (11,7) 0,48 (13,3)	0,57 (15,8) 0,63 (17,5)	0,78 (21,6) 0,86 (23,8)	1,20 (33,3)
Выход карбонитрида хрома, % от теоретического	–	<u>91,3</u> 89,5	<u>89,5</u> 87,9	<u>88,3</u> 86,6	<u>85,0</u> 82,5	<u>78,3</u> 76,3	66,7
Эффективность переработки сырья (содержание карбонитрида хрома в продуктах синтеза, % масс.)	–	<u>87,5</u> 85,5	<u>85,5</u> 83,5	<u>84,1</u> 82,2	<u>61,3</u> 62,2	<u>62,6</u> 61,4	73,2

особенно в стартовом и финишном периодах работы дозатора. порошка за счет его разрыхления и повысить равномерность его подачи в реактор

Результаты применения такой конструкции дозатора представлены в таблице 2.5 для случая подачи малосыпучего высокодисперсного хром-борсодержащего сырья в производстве нанопорошка диборида хрома CrB_2 борированием порошка хрома в плазменном азотно-водородном потоке в трехструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт. Анализ приведенных в таблице 2.5 результатов показывает, что такая конструкция дозатора обеспечивает по сравнению с использованным ранее дозатором [132] следующие преимущества:

- повышение массовой расходной концентрации дозируемого порошкообразного сырья в 3,5 раза;
- повышение выхода целевого продукта на 20 %;
- снижение расхода транспортирующего газа в 3,5 раза.

Система улавливания включает осадительную камеру, где улавливается до 10 % нанопорошка, и температура технологических газов снижается до 873 К, рукавный фильтр непрерывного действия (улавливающий до 85 % нанопорошков) конструкции СибГИУ [130], установленный взамен рукавного фильтра периодического действия конструкции КБ ИХТТИМ СО РАН [133].

Разработанная конструкция фильтра отличается тем, что фильтр выполнен в виде двух работающих поочередно в режиме улавливания и регенерации секций с водоохлаждаемым корпусом, каждая из которых снабжена запорным устройством, устройством в виде полый шайбы с радиальными отверстиями для струйного ввода в газопорошковую смесь охлаждающей, коагулирующей и пассивирующей нанодисперсный порошок газожидкостной эмульсии, и камерой регенерации цилиндрической формы с прямоугольными перегородками. Регенерация фильтрующего рукава производится обратной продувкой сжатым газом (азотом). Под воздействием импульса регенерирующего газа происходит освобождение фильтрующей поверхности от осадившегося порошка. По мере накопления нанопорошка шиберное устройство периодически открывается, и

нанопорошок пересыпается в сборник. Размер одного рукава составляет: диаметр – до 0,5 м, длина – до 2,5 м. Фильтрующая ткань – металлическая сетка из хромоникелевой стали саржевого плетения.

Таблица 2.5 – Показатели работы дозатора для малосыпучего высокодисперсного сырья для различных конструктивных вариантов исполнения

Показатели работы дозатора и конструктивные варианты исполнения	Дозатор конструкции СибГИУ [131]	Дозатор конструкции КБ ИХТТИМ СО РАН [132]
Химический состав хром-борсодержащего сырья, % масс., и его крупность, мкм - хром металлический марки ПХ1М - бор аморфный марки В99	98,3 2...10 99,0 0,25...0,40	98,3 2...10 99,0 0,25...0,40
Состав хром-борсодержащей шихты - хрома, кг (% масс.) - бора, кг (% масс.)	2,19 (64,0) 1,23 (36,0)	2,19 (64,0) 1,23 (36,0)
Требуемая производительность по шихте, кг/ч	3,42	3,42
Расход транспортирующего газа (азота) при углах наклона патрубка для его подачи и патрубка для отвода газопорошковой смеси к вертикальным газовым каналам 40°, кг/ч - при установке 2-х пропеллеров с диаметрами, составляющими 0,35 от внутреннего диаметра поршня - при установке одного пропеллера с диаметром, составляющим 0,35 от внутреннего диаметра поршня - при установке 2-х пропеллеров с диаметрами, составляющими 0,2 от внутреннего диаметра поршня - при установке 2-х пропеллеров с диаметрами, составляющими 0,5 от внутреннего диаметра поршня	0,4 (1) 0,8 (2) 1,0 (3) 0,6 (4)	1,4
Расход транспортирующего газа (азота) при установке 2-х пропеллеров с диаметрами, составляющими 0,35 от внутреннего диаметра поршня, кг/ч - угол наклона патрубков 25° 60°	исполнение затруднено конструктивно (5) 0,7 (6)	1,4
Массовая расходная концентрация дозируемого порошкообразного сырья при конструктивных вариантах 1 – 6, кг сырья / кг транспортирующего газа	8,55 (1) 4,23 (2) 3,42 (3) 5,70 – (4, 5) 4,9 (6)	2,44
Выход целевого продукта – CrB ₂ , при конструктивных вариантах 1 – 6, % масс.	94,0 (1) 84,0 (2) 80,0 (3) 90,0 – (4, 5) 87,0 (6)	78,0

Результаты применения такой конструкции рукавного фильтра представлены в таблице 2.6 для случая улавливания нанопорошка карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, производимого карбидизацией порошка хрома метаном (природным газом) в плазменном потоке азота в трехструйном проточном реакторе мощностью 150 кВт.

Таблица 2.6 – Конструктивные особенности, показатели работы рукавного фильтра для улавливания нанодисперсных порошков и характеристики качества уловленного продукта

Конструктивные особенности, показатели работы и характеристики качества уловленного продукта	Рукавный фильтр конструкции СибГИУ [130]	Рукавный фильтр конструкции КБ ИХТТИМ СО РАН [133]
Объем плазмообразующего газа (азота), $\text{нм}^3/\text{ч}$	30,0	30,0
Содержание нанопорошка карбонитрида хрома в газопорошковой смеси, $\text{кг}/\text{нм}^3$	0,2	0,2
Средний размер частиц нанопорошка карбонитрида хрома, нм	60	60
Температура газопорошковой смеси на выходе из закалочной камеры плазменного реактора, К	1023 – 1073	1023 – 1073
Наличие устройства для охлаждения газопорошковой смеси, коагуляции и пассивации нанопорошка	+	–
Охлаждающая, коагулирующая и пассивирующая среда	газожидкостная эмульсия (азот+диметилкетон)	–
Охлаждающий эффект: температура газопорошковой смеси на входе в рукав, К	573 – 673	973 – 1023
Коагулирующий эффект	образование конгломератов размером до 600 нм	–
Количество секций	2	1
Материал рукава	сетка саржевая двухсторонняя	сетка саржевая двухсторонняя
Фильтрующая поверхность, м^2	2,0	3,5
Скорость фильтрации, нм^3 азота / м^2 рукава·ч	1,0	1,0
Регенерирующий газ	азот	азот
Форма камеры регенерации	цилиндрическая	коническая
Перегородки камеры регенерации	прямоугольные	клиновидные
Относительный объем регенерирующего газа (азота) в зависимости от величины зазора между стенками рукава и камеры регенерации		
	0,075 м	1,9
0,05 м	1,0	2 – 3

Продолжение таблицы 2.6

Конструктивные особенности, показатели работы и характеристики качества уловленного продукта	Рукавный фильтр конструкции СибГИУ [130]	Рукавный фильтр конструкции КБ ИХТТИМ СО РАН [133]
0,025 м	1,0	2 – 3
Степень улавливания нанодисперсного порошка карбонитрида хрома, %	95,0	70,0
Характеристики качества уловленного продукта – нанодисперсного порошка карбонитрида хрома:		
Укрупнение при спекании	не наблюдается	до 180 – 250 нм
Окисленность, достигаемая при разгерметизации сборника в течение 24 часов, кг кислорода / м ² удельной поверхности нанодисперсного порошка карбонитрида хрома	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$14,7 \cdot 10^{-7}$

Можно видеть, что используемая конструкция рукавного фильтра для улавливания нанодисперсных порошков обеспечивает следующие преимущества:

- повышение степени улавливания нанодисперсного порошка на 25 % (с 70 до 95 %);
- предотвращение укрупнения нанодисперсного порошка (до 3 – 4 раз);
- предотвращение поверхностного окисления нанодисперсного порошка (снижение окисленности в 5 – 6 раз);
- снижение объема газа, очищаемого от нанодисперсного порошка, и необходимой фильтрующей поверхности (в 1,5 – 1,75 раза);
- снижение объема регенерирующего газа (в 2 – 3 раза).

Обезвреживание технологических газов проводится в орошаемом скруббере путем абсорбции циановодорода раствором гидроксида натрия.

2.3 Определение промышленного уровня мощности реактора

Основные результаты исследования опубликованы в работах [135 – 136].

При решении этого вопроса учитывались следующие ограничения:

- для эффективной переработки хромсодержащего дисперсного сырья удельная энтальпия плазменного потока на входе в реактор должна составлять 7,5 – 8,5 МДж/кг [122];

– начальная скорость плазменного потока не должна превышать 60 – 65 м/с [118];

– для генерации плазмы должны использоваться плазмотроны с газо-вихревой стабилизацией электрической дуги, т.к. установка соленоидов конструктивно и технологически затруднена;

– плазмотроны должны работать на азоте и смеси его с водородом.

Основные рабочие характеристики плазмотронов, потенциально пригодных для трехструйного реактора, приведены в таблице 2.7 [137, 138]. Сравнение характеристик показывает, что наиболее целесообразно использование плазмотронов типа ЭДП-104АМ и ЭДП-114. В этих плазмотронах повышение мощности достигается за счет увеличения тока дуги и напряжения на ней при одновременном повышении расхода плазмообразующего газа. В таблице 2.8 приведены характеристики плазменного потока при различных значениях подводимой к реактору мощности. Значения теплового КПД плазмотронов для реакторов мощностью 30, 50, 80, 120, 150 кВт с плазмотронами ЭДП-104АМ определены экспериментально по результатам калориметрирования, а для реакторов мощностью 200 и 250 кВт с плазмотронами ЭДП-114 рассчитаны в соответствии с рекомендациями, приведенными в работах [139, 140]. Анализ полученных результатов показывает, что при значениях мощности 150, 250 кВт, соответствующих промышленному уровню, тепловой КПД плазмотронов составляет 0,48 – 0,51. Максимальные значения удельной энтальпии достигаются при мощности плазмотронов 120 – 150 кВт и составляют 7,92 – 7,94 МДж/кг. Этому уровню мощности соответствует максимальный массовый расход газа-теплоносителя с достаточной для получения борида и карбида хрома удельной энтальпией, составляющий 0,006 – 0,009 кг/с. Следовательно, на основе параметрического анализа целесообразно определить промышленный уровень мощности реактора в 150 кВт.

Таблица 2.7 – Основные рабочие характеристики плазмотронов, потенциально пригодных для трёхструйного реактора

Характеристика	Тип плазмотрона		
	ЭДП-104АМ	ЭДП-119	ЭДП-114
Рабочий газ	азот, смесь азота и водорода	водород, азот, смесь азота и водорода	азот, водород, смесь азота и водорода
Расход газа, кг/с	$(1\div 5)10^{-3}$	$(6\div 8)10^{-3}$	$(6\div 8)10^{-3}$
Тепловой КПД	0,5÷0,8	0,5÷0,7	0,5÷0,7
Максимальный ток, А	200	400	400
Максимальное напряжение дуги, В	250	500	500
Максимальная мощность, кВт	50	200	200
Максимальная температура нагрева газов, К			
азот	5500	5000	5500
Стабилизация электрической дуги	газовихревая магнитная	магнитная	газовихревая магнитная
Ресурс вольфрамового катода, час	100	100	100
Габаритная длина, м	0,21	0,25	0,30
Масса, кг	1,45	4,80	5,50

Таблица 2.8 – Зависимость характеристик плазменного потока от подводимой к реактору мощности

Подводимая к реактору мощность, кВт	Тепловой КПД плазмотрона	Удельная энтальпия на входе в реактор, МДж/кг	Массовый расход газа-теплоносителя, кг/с
30	0,75	3,91	0,004
50	0,65	6,22	0,004
80	0,58	7,71	0,005
120	0,54	7,92	0,007
150	0,51	7,94	0,009
200	0,48	5,10	0,016
250	0,48	3,82	0,020

2.4 Исследование теплотехнических характеристик реактора

Исследовались энергетический баланс, распределение среднемассовой температуры, эффективность тепловой защиты канала реактора гарнисажной футеровкой, теплообмен плазменного потока со стенками канала. Результаты исследований описаны в работах [6 – 9, 134 – 136].

Энергетические балансы. Энергетические балансы исследовались для

реакторов с внутренним диаметром 0,06 м и камерами смешения с углом наклона плазменных струй 30° и 90°. Тепловые потоки в каждой секции определялись по изменению температуры охлаждающей воды. Энтальпия отходящего газа вычислялась по его температуре, измеренной хромель-алюмелевой термопарой. Погрешность значений, определенных калориметрированием, составляет ±10 %. Результаты секционного калориметрирования реакторов приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Распределение тепловых потерь в реакторе ($P = 150$ кВт, $G_g = 9,0 \cdot 10^{-3}$ кг/с)

Конструкционные узлы	Потери тепла		
	общие		удельные
	кВт	%	кВт/м ²
Плазмотроны:			
катоды	3,66	2,44	–
аноды	58,98	39,32	–
Реактор ($\bar{L} = 14$):			
камера смешения	15,36	10,24 (24,8)	1226 (3372)
секции:			
1, $\bar{L} = 1$	13,88	9,25 (8,19)	1168 (471)
2, $\bar{L} = 1$	6,80	4,53 (6,80)	553 (211)
3, $\bar{L} = 2$	10,70	7,13	443
4, $\bar{L} = 2$	4,47	2,98	182
5, $\bar{L} = 2$	3,32	2,21	152
6, $\bar{L} = 3$	3,71	2,47	127
7, $\bar{L} = 3$	3,09	2,06	88
осадительная камера	9,06	6,04	44
система отходящих газов	17,18	12,45	–
Суммарные потери тепла			
	150,20	100	–
Примечание: в скобках приведены данные для реактора с углом наклона плазменных струй к его оси 90°. Через $\bar{L} = x/D$ обозначено параметрическое число, где x и D – осевая координата и диаметр канала реактора.			

С уменьшением угла наклона плазменных струй к оси реактора с 90 до 30° плотность теплового потока в камере смешения снижается с 3372 до 1226 кВт/м². Снижение тепловых потерь в реакторе может быть достигнуто при футеровке его канала теплоизоляционным материалом.

Тепловая защита канала реактора гарнисажной футеровкой.

Применение в электротермических аппаратах искусственных теплоизолирующих

футеровок показало их высокую эффективность для тепловой защиты плазменных реакторов [5, 124]. Однако такие футеровки характеризуются сложностью изготовления, особенно при использовании материалов на основе плавленных оксидов и, как показал опыт эксплуатации, недостаточной стойкостью. Более целесообразно использование для плазменных процессов гарнисажных футеровок. Однако исследования эффективности тепловой защиты гарнисажными футеровками стенок реактора немногочисленны и фактически ограничиваются сведениями, приведенными в работе [123]. В связи с этим возникает необходимость изучения особенностей процессов гарнисажеобразования и конвективного теплообмена при течении плазменного потока в канале футерованного таким образом реактора.

Исследовались возможность получения и теплофизические характеристики гарнисажной футеровки на основе оксидов хрома (III), циркония (IV) и кремния (IV). Весьма противоречивый характер имеющихся данных по коэффициенту теплопроводности оксидов, свидетельствующий о сильной зависимости его от пористости материала – величины для гарнисажа практически неопределимой – делает невозможным расчет распределения температуры внутренней поверхности футеровки по экспериментально определенным значениям теплового потока и толщины слоя гарнисажа. В связи с этим коэффициенты теплопроводности определялись по методике, описанной в работах [64, 123].

Характеристики оксидного сырья, энергетические режимы, при которых исследовались процессы гарнисажеобразования, данные о фазовом составе и геометрии «намороженного» оксидного расплава, измеренные температуры внутренней поверхности и рассчитанные коэффициенты теплопроводности гарнисажных футеровок приведены в таблице 2.10. Изменение скорости формирования гарнисажа по длине реактора приведено на рисунке 2.3. На рисунке 2.3 также приведены рассчитанные по определенным экспериментально коэффициентам теплопроводности температуры внутренней поверхности гарнисажных слоев и температуры стенки нефутерованного реактора.

Таблица 2.10 – Условия формирования гарнисажных футеровок и их характеристики

Оксид фракции, мкм	Фазовый состав гарнисажа			Толщина гарнисажа*, мм			T(x/D = 3,45), К	$\lambda(x/D = 3,45)$, Вт/(м·К)
	50 кВт	100 кВт	150 кВт	50 кВт	100 кВт	150 кВт		
Cr ₂ O ₃ (2 – 5)	Cr ₂ O ₃			3 – 4,5			1070±30	2,00
ZrO ₂ (2 – 5)	ZrO ₂ – моноклин. ZrO ₂ – тетрагон.						1230±40	1,44
SiO ₂ (0,5 – 2)	β-кristобалит						890±20	2,41
* Минимальное и максимальное значения из пяти замеров на длине канала реактора 6 калибров и мощности 80 кВт.								

Гарнисаж обеспечивает повышение температуры стенки. Так, при мощности дугового разряда 150 кВт температура стенки на длине 8 калибров изменяется от 2500 до 1100 К для гарнисажа из ZrO₂, от 2000 до 1000 К из Cr₂O₃ и от 1500 до 800 К из SiO₂, в то время как при отсутствии тепловой изоляции – от 950 до 420 К. Гарнисаж обеспечивает снижение плотности теплового потока в среднем на 20 %, температурного фактора на 100 % и повышение среднemasсовой температуры газа-теплоносителя на 15 % (рисунок 2.4).

Измерение температуры газа-теплоносителя в поперечных сечениях реактора проводилось энтальпийным зондом диаметром 0,005 м. Поля температур в поперечном сечении реактора (рисунок 2.5) характеризуются кривыми, вид которых указывает на достаточно быстрое завершение процесса формирования составного газового потока, происходящее на длине реактора менее 1 калибр, и снижение температурного градиента в центральной части потока по мере удаления от начала реактора.

Теплообмен при течении плазменного потока в теплоизолированном канале реактора. При исследовании теплообмена потока газа-теплоносителя (азота) со стенками канала реактора внутренний диаметр канала составлял 0,06 м, расход газа $4,6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Число Рейнольдса, рассчитанное по диаметру, составляло 700 – 1500. Методика исследования и обработки результатов описана в работах [64, 123].

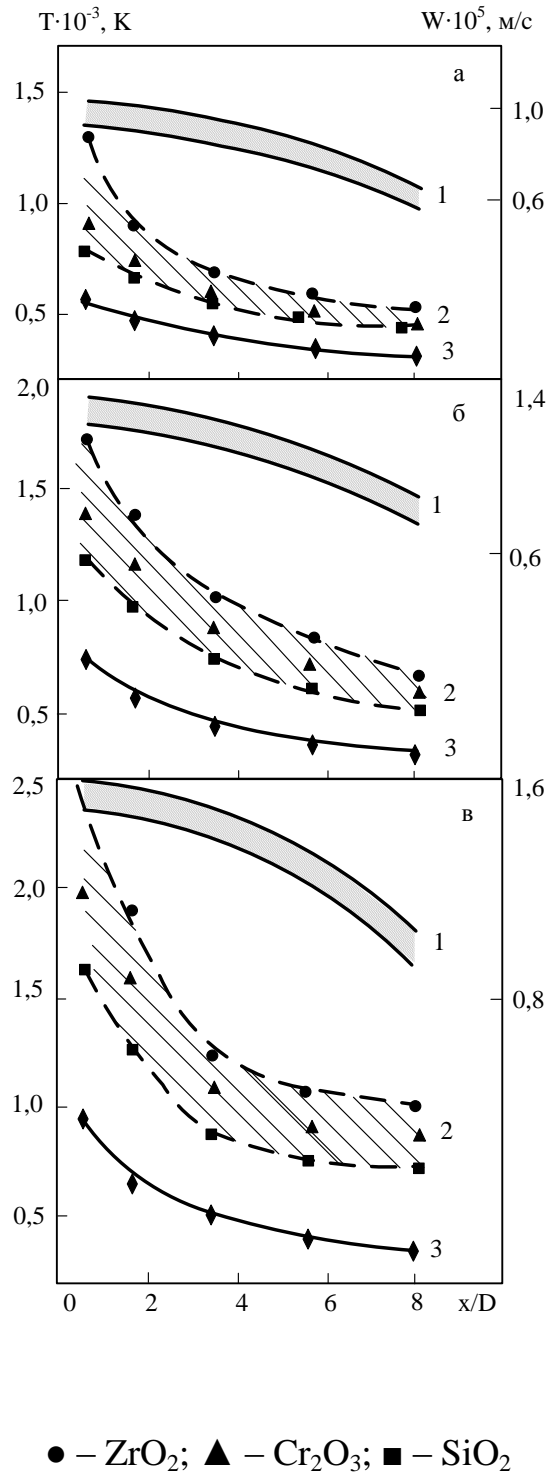


Рисунок 2.3 – Распределение скорости формирования гарнисажа (1), температуры его внутренней поверхности (2) и температуры нефутерованной стенки реактора (3) при мощности дугового разряда 50 (а), 100 (б), 150 (в) кВт

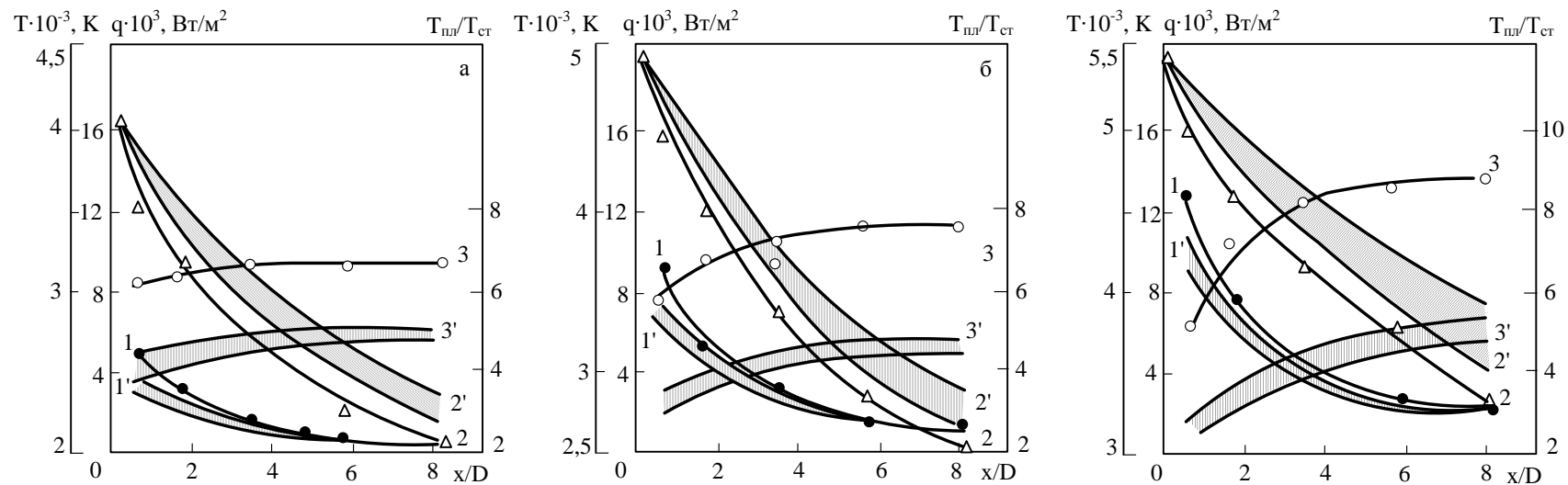


Рисунок 2.4 – Распределение теплового потока (1, 1'), среднемассовой температуры (2, 2') и температурного фактора (3, 3') для нефутерованного и футерованного реактора при мощности дугового разряда 50 (а), 100 (б), 150 (в) кВт

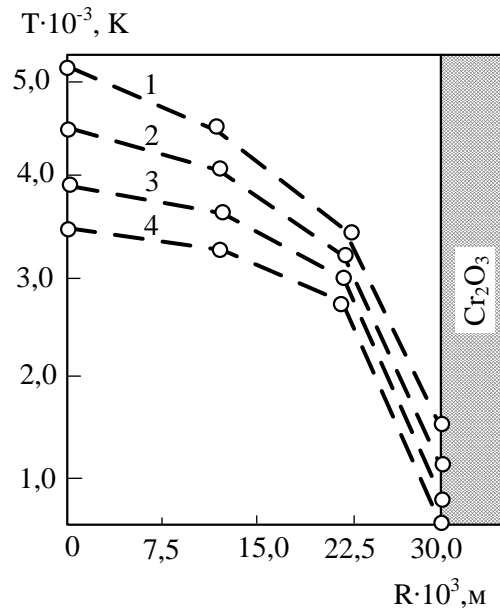


Рисунок 2.5 – Температурные поля в поперечном сечении реактора с гарнисажем из Cr_2O_3 при $x/D = 1,8$ (1); $3,5$ (2); $5,8$ (3); $8,0$ (4) и мощности дугового разряда 150 кВт

Значения коэффициентов A и B в уравнении для теплообмена приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Значения коэффициентов A и B в уравнениях для теплообмена

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

На рисунке 2.6 приведена зависимость комплекса $St \cdot Pr^{-0,05}$ от числа Рейнольдса Re_x для случая гарниссажной футеровки из оксида хрома, а на рисунке 2.7 – рассчитанное по полученным уравнениям продольное распределение коэффициента теплоотдачи для различных режимов работы

реактора. Как можно видеть, интенсивность теплоотдачи резко падает на первых секциях канала реактора, однако по мере развития потока скорость падения уменьшается. Гарниссажная футеровка снижает теплоотдачу от плазменного потока на первых секциях реактора на 30 % для ZrO_2 , 22 % для Cr_2O_3 и 11 % для SiO_2 .

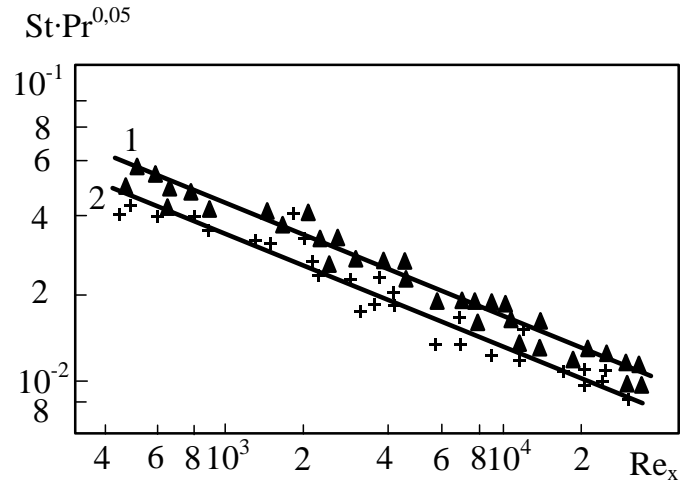


Рисунок 2.6 – Зависимость комплекса $St \cdot Pr^{0,05}$ от числа Re_x для нефутерованного реактора (1) и для реактора с гарниссажем из оксида хрома (III) (2)

Для исследования теплообмена «запыленного» плазменного потока, формирующегося при введении в камеру смешения порошкообразного сырья, проведено калориметрирование реактора при массовой расходной концентрации порошка хрома 0,15 кг/кг. Остальные виды сырья (оксид Cr_2O_3 , хлорид $CrCl_3$) не рассматривались с учетом результатов подобных исследований разнообразного кремнийсодержащего сырья, описанного в работе [124] и подтверждающего нечувствительность параметров теплообмена к их физико-химическим и теплофизическим характеристикам. Значения коэффициентов в уравнении для теплообмена составили $A = 0,574 \pm 0,125$, $B = - 0,424 \pm 0,098$ при значении коэффициента корреляции 0,891. Продольное расчетное распределение коэффициента теплоотдачи для нефутерованного реактора без ввода сырья, реактора с гарниссажной футеровкой из оксида хрома для режимов без ввода сырья и с вводом сырья приведено на рисунке 2.8. При введении в плазменный поток сырья отмечается снижение теплоотдачи от плазменного потока к стенкам канала на

15 %. Можно видеть, футеровка канала снижает теплоотдачу от плазменного потока на первых секциях реактора на 22 %, а введение в плазменный поток сырья – на 15 %.

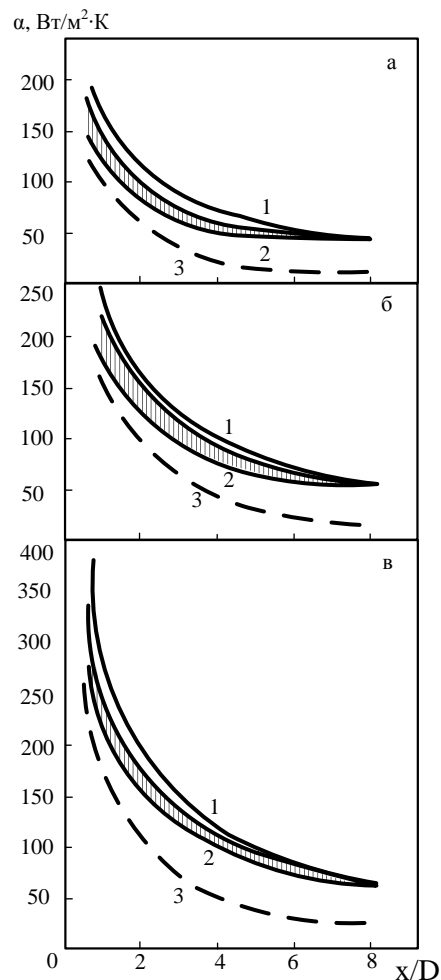


Рисунок 2.7 – Распределение коэффициента теплоотдачи для нефутерованного реактора (1), реактора с гарнисажной футеровкой (2) и реактора типа [141] при мощности дугового разряда 50,0 кВт (а), 100 кВт (б), 150 кВт (в)

2.5 Определение технологических и ресурсных характеристик реактора

При исследовании технологических и ресурсных характеристик реактора определялись удельная электрическая мощность в камере смешения, загрязнение борида и карбида хрома продуктами эрозии, ресурс работы электродов. Полученные результаты описаны в работах [135, 136, 142 – 144].

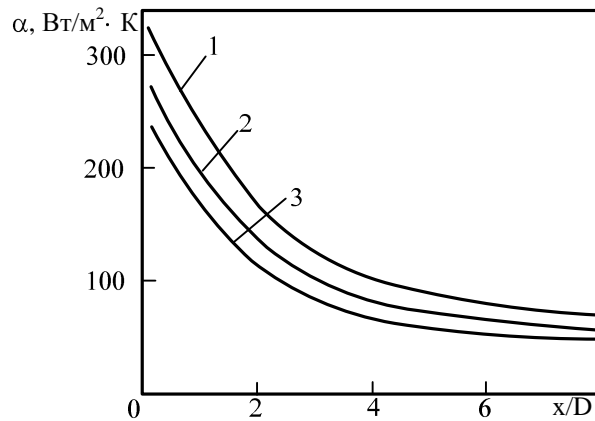


Рисунок 2.8 – Распределение коэффициента теплоотдачи для нефутерованного реактора без ввода сырья (1), реактора с гарнисажной футеровкой из оксида хрома для режимов без ввода сырья (2) и с вводом сырья (3)

Удельная электрическая мощность определялась как

$$W_{\text{уд.}} = \frac{P_0}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{P_0 \cdot \eta}{0,785 \cdot D_p^2 \cdot L_{\text{р.з.}}}, \quad (2.8)$$

где $W_{\text{уд.}}$ – удельная электрическая мощность, МВт/м³;

P_0 – суммарная мощность, кВт;

D_p – внутренний диаметр канала реактора, м;

$L_{\text{р.з.}}$ – длина реакционной зоны, м;

P – мощность, подведенная к камере смешения, кВт;

$V_{\text{р.з.}}$ – объем реакционной зоны, м³;

η – тепловой КПД плазмотронов.

Результаты расчетов приведены на рисунке 2.9. С увеличением мощности плазмотронов от 85 до 150 кВт удельная электрическая мощность возрастает от 610 МВт/м³ до 1202 МВт/м³. Это значительно превышает подобные показатели для типового электротермического оборудования, обычно составляющие около 0,2 МВт/м³ [145].

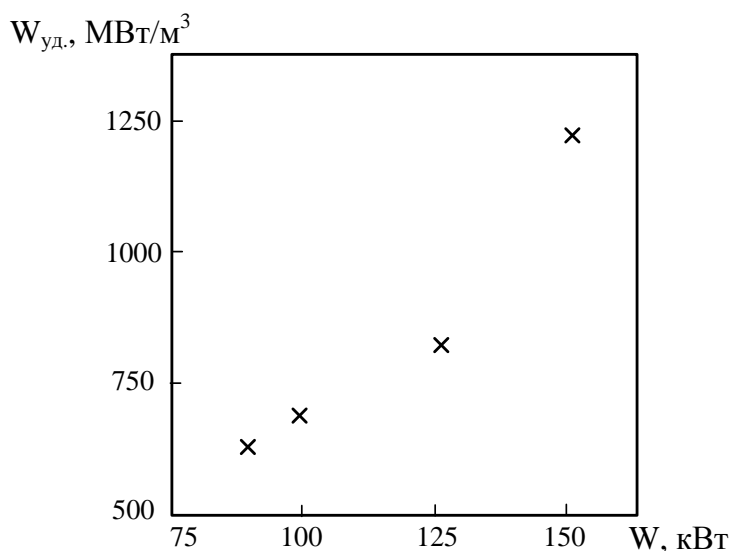


Рисунок 2.9 – Значения удельной электрической мощности реактора при различной мощности плазмотронов

Оценка возможного загрязнения карбида и борида хрома продуктами эрозии анода и катода плазмотронов проводилась для наиболее «жестких» условий работы: увеличенной в 2 раза удельной эрозии и соответствующим образом сокращенного ресурса работы. С учетом этих обстоятельств в расчетах принималось, что мощность реактора составляет 150 кВт, его производительность по бориду и карбиду – 3,0 кг/ч, удельная эрозия медного анода – $1 \cdot 10^{-11}$ кг/Кл, вольфрамового катода – $2 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, ресурс работы анода 2350, катода 55 ч. Для прогнозирования содержания примесей сначала определяли массу меди и вольфрама, образующихся при эрозии как

$$m_{\text{Cu,W}} = \frac{\rho_{\text{Cu,W}} \cdot V_{\text{Cu,W}}}{t_{\text{A,Ê}}}, \quad (2.9)$$

где $\rho_{\text{Cu,W}}$ – плотность меди и вольфрама, кг/м³;

$V_{\text{Cu,W}}$ – объем меди и вольфрама, образовавшийся в результате их эрозии в течение 1 часа, м³;

$t_{\text{A,Ê}}$ – ресурс работы анода и катода, ч.

Содержание примесей (%) меди и вольфрама в карбиде и бориде определялось как

$$\dot{i}_{\text{Cu,W}} = \frac{m_{\text{Cu,W}}}{P + m_{\text{Cu,W}}} \cdot 100\% , \quad (2.10)$$

где P – производительность реактора по бориду и карбиду, кг/ч.

Расчетное содержание меди и вольфрама в бориде и карбиде хрома составило 0,00005 и 0,0001 % соответственно, что значительно меньше основных регламентируемых в этих соединениях примесей.

Ресурс работы плазмотронов определяется жизненным циклом наиболее разрушаемого из электродов. Особенности конструкции плазмотронов ЭДП-104АМ определяют высокий ресурс работы анода и значительно меньший – катода. Проведенный анализ условий работы электродов представлен в работах [144 – 146] и подтверждает многофакторность процессов их эрозии. В работах [5, 143, 146] также приведена методика расчета ресурса работы электродов, учитывающая реальный состав газа-теплоносителя путем изменения величины удельной эрозии. В основе расчета – геометрическая модель, допускающая замену сложной по форме профиля рабочей части анода подобным треугольником и равенства кратера катода диаметру пятна привязки дуги. При значениях удельной эрозии анода $5 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл и катода $1 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, соответствующих условиям добавки в газ-теплоноситель природного газа (метана) для связывания кислорода в количестве 0,5 – 1 % ресурсы составляют 4620 часов для анода и 118 часов для катода, что не противоречит паспортным данным для базовой конструкции плазмотрона ЭДП-104А.

Выводы

1) Обоснована и проведена техническая модернизация систем электро- и газоснабжения, генерации плазмы, шихтоподачи и улавливания нанопродуктов, что позволило создать на базе трехструйного вертикального прямоточного реактора мощностью 150 кВт промышленный плазмометаллургический комплекс, превосходящий известные опытно-промышленные варианты по мощности в 4 – 5

раз, ресурсу работы в 3 – 4 раза, производительности в 2,5 – 3,5 раза.

2) Определен промышленный уровень мощности трехструйного прямооточного реактора, составивший 150 кВт. Этому уровню мощности соответствует оптимальное сочетание удельной энтальпии (7,94 МДж/кг) и расхода ($9 \cdot 10^{-3}$ кг/с) газа-теплоносителя. Повышение мощности реактора до 200 – 250 кВт за счет применения плазмотронов типа ЭДП-114, ЭДП-119 не позволяет достичь удельной энтальпии плазменного потока, достаточной для переработки хром-борсодержащего сырья.

3) Исследованы теплотехнические, технологические и ресурсные характеристики трехструйного реактора с внутренним диаметром 0,06 м мощностью 150 кВт.

Установлено:

- по уровню непроизводительных потерь сырья, тепловой энергии, ресурсу и продолжительности непрерывной работы оптимальной представляется конструкция камеры смешения реактора с углом наклона плазменных струй 30 – 45°;
- на начальном участке канала реактора длиной 4 – 5 калибров тепловой поток к стенкам характеризуется высокой плотностью, что снижает возможности реактора по нагреву и испарению дисперсного сырья и свидетельствует о необходимости его теплоизоляции;
- гарнисажная футеровка канала реактора обеспечивает снижение плотности теплового потока, повышение температуры газа-теплоносителя и стенки реактора, составляющие для гарнисажной футеровки из оксида циркония соответственно 30%, 5400 – 4000 К, 2500 – 1100 К, оксида хрома 22 %, 5400 – 3800 К, 2000 – 1000 К; оксида кремния 11 %, 5400 – 3500 К, 1600 – 900 К;
- теплообмен несодержащего сырья потока газа-теплоносителя со стенками реактора в области чисел Рейнольдса 700 – 1500 на участке канала $x/D = 0 \div 4$ имеет интенсивность, соответствующую условиям турбулентности, и описывается уравнениями

$$St = 0,760 \cdot Re_{f,x}^{-0,420} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05} \text{ (при отсутствии футеровки),} \quad (2.11)$$

$$St = 0,602 \cdot Re_{f,x}^{-0,426} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05} \text{ (для гарнисажа из } ZrO_2), \quad (2.12)$$

$$St = 0,643 \cdot Re_{f,x}^{-0,424} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05} \text{ (для гарнисажа из } Cr_2O_3), \quad (2.13)$$

$$St = 0,711 \cdot Re_{f,x}^{-0,419} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05} \text{ (для гарнисажа из } SiO_2); \quad (2.14)$$

- теплообмен потока газа-теплоносителя со стенками реактора с гарнисажной футеровкой из оксида хрома при содержании в нем порошкообразного сырья при соотношении сырье / газ 0,12 кг/кг описывается уравнением

$$St = 0,574 \cdot Re_{f,x}^{-0,424} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05}, \quad (2.15)$$

введение в поток теплоносителя хромсодержащего сырья снижает теплоотдачу от него к стенкам реактора на начальном участке реактора на 15 %;

- удельная электрическая мощность в зоне испарения сырья камеры смешения при мощности реактора 85 – 150 кВт составляет 610 – 1202 МВт/м³, что в 3000 – 6000 раз превышает традиционное электротермическое оборудование;

- ожидаемое содержание в бориде и карбиде хрома меди и вольфрама, образующихся в результате эрозии электродов, не превышает 0,00015 %, что значительно ниже содержания обычно регламентируемых примесей (свободного хрома, углерода, бора, кислорода и др.);

- расчетный ресурс работы электродов плазмотрона ЭДП-104АМ для условий введения в газ-теплоноситель в качестве защитного газа метана оценивается на уровне 4620 часов для медного анода и 118 часов для вольфрамового катода, что в целом не противоречит паспортным данным или базовой конструкции плазмотрона ЭДП-104А и накопленному производственно-эксплуатационному опыту.

4) Разработанный плазменный реактор в трехструйном вертикальном прямоточном исполнении, оснащенный плазмотронами ЭДП-104АМ, мощностью

150 кВт, по совокупности характеристик, условиям эксплуатации, уровню исполнения и надежности систем шихтоподачи, газо-, водо- и электроснабжения, улавливания нанопродуктов, обезвреживания отходящих технологических газов может быть рекомендован к тиражированию и каталогизации в группе современного электротехнологического оборудования.

3 Разработка научных основ плазмометаллургического производства борида и карбида хрома

3.1 Термодинамическое исследование высокотемпературных взаимодействий при получении борида и карбида хрома

3.1.1 Основные задачи исследования

Целью термодинамических расчетов является теоретическое исследование влияния основных технологических факторов (температуры, концентрации исходных компонентов) на степень борирования и карбидизации хромсодержащего сырья, определение областей существования целевых и промежуточных продуктов, а также прогнозирование условий протекания основных и вспомогательных реакций.

Термодинамический анализ взаимодействий в боридо- и карбидообразующих системах требует учета специфических особенностей, характерных для условий низкотемпературной плазмы [147 – 149]:

- крайне малое время взаимодействия компонентов систем, снижающее вероятность установления термодинамического равновесия;
- возможность быстрого достижения равновесных условий вследствие высоких температур, достигаемых в плазменном реакторе;
- организация процессов боридо- и карбидообразования в газовой фазе, позволяющая обеспечить высокую степень взаимодействия компонентов;
- влияние «размерного» эффекта на термодинамические свойства образующихся нанодисперсных частиц по сравнению с традиционными материалами;
- сложность учета взаимодействий в многокомпонентных системах и недостаток исходных данных для расчетов в условиях, реализуемых в плазмометаллургическом реакторе.

Интерпретация термодинамических расчетов не позволяет полностью

судить о механизмах боридо- и карбидообразования, однако, подкрепленная экспериментальными исследованиями, позволяет расставить технологические акценты в организации процесса и определить основные требования к конструкции реактора, обеспечивающие достижение необходимого результата.

Сведения о термодинамическом анализе систем, в которых возможно образование диборида хрома, немногочисленны и ограничиваются работой [64], содержащей результаты расчетов равновесных составов углеводородного восстановления шихты, состоящей из смеси оксида хрома (III) и бора, в потоке азотной плазмы. При этом проведенный термодинамический анализ не учитывает возможности образования боридов хрома с участием бороводородов. В работе отмечается, что диборид хрома CrB_2 может быть получен при соотношении $\text{Cr}:\text{B}:\text{C}:\text{O}:\text{H}:\text{N} = 1:(2-3,5):1,5:1,5:16:35$ в области температур 2800 – 2300 К, причем до 80 % масс. CrB_2 может образоваться по реакции



Но, учитывая соотношения температур плавления и кипения компонентов этой реакции (для Cr 2176 и 2840 К, B 2348 и 3980 К соответственно, для CrB_2 температура конгруэнтного плавления 2373 К), развитие такой реакции представляется маловероятным, в связи с чем следует ожидать получения смеси хром – бор со стехиометрическим для образования диборида соотношением компонентов: 70,3 % масс. хрома и 29,7 % масс. бора. Однако при экспериментальном исследовании плазменного синтеза диборида хрома с использованием реакционной бор-оксидной смеси и технического пропана, отмечается ряд результатов, противоречащих этой термодинамической гипотезе [151]:

- форма боридных наночастиц, близкая к сферической, указывает на образование боридов по механизму «пар – расплав – кристалл», т.е. при борировании металлического аэрозоля газообразными борсодержащими соединениями, возможно, бороводородами;

- такой механизм боридообразования становится возможным при «газификации» бора и устойчивости образующихся бороводородов в широкой области температур.

Анализ систем, в которых возможно образование карбида хрома, приведен в работах [152 – 157]. Исследовалась возможность получения карбида взаимодействием оксида хрома и пропана в потоке азотной плазмы. Определена температурная область равновесного существования карбида хрома Cr_3C_2 , составляющая 2150 – 1250 К и оптимальные расчетные соотношения компонентов. Установлено, что в продуктах восстановления наряду с карбидом Cr_3C_2 присутствует карбид Cr_7C_3 , равновесное содержание которого уменьшается при избытке восстановителя от стехиометрии на карбид Cr_3C_2 , но приводит к появлению значительного количества свободного углерода. По результатам расчетов авторами был сделан вывод о возможном образовании карбидной фазы взаимодействием конденсированных хрома и углерода, термодинамически устойчивых в рассматриваемой области температур. Однако данная гипотеза вступает в противоречие с экспериментальными данными этих же авторов, свидетельствующих о морфологии образующихся частиц карбида хрома, характерной для механизма образования с участием газовой фазы. По всей видимости, образование частиц карбида хрома в плазменном потоке имеет схожую природу с механизмом боридообразования и заключается в карбидизации хромового аэрозоля газообразными соединениями углерода, например циановодородами, устойчивость которых в рассматриваемом диапазоне температур подтверждается рядом исследователей [156, 158]. Исходя из вышесказанного, определена необходимость проведения термодинамических расчетов не только равновесных составов продуктов, но и «квазиравновесных», учитывающих более широкие области существования газообразных бороводородов, циановодородов и ряда углеводородных радикалов.

Составы продуктов взаимодействия компонентов рассматриваемых систем рассчитывались с помощью компьютерной программы «PLASMA», разработанной в ИХТТИМ СО РАН, в интервале температур 1000 – 6000 К и

давлении 0,1 МПа. Программа основана на «константном» методе [147], предполагающем совместное решение уравнений закона действующих масс, материального баланса, суммарного числа молей газовой смеси, существования конденсированной фазы и закона Дальтона. Исследования проводились для систем, включающих хром, углерод, бор, кислород, хлор, азот и водород. Для лучшего представления процессов, протекающих при боридо- и карбидообразовании, дополнительно сделан термодинамический анализ пиролиза метана и газификации бора. В качестве исходных использовались приведенные в [159 – 166] константы равновесия реакций образования соединений из элементов. Недостающие данные определялись приближёнными методами [167, 168]. Более подробно методика термодинамических расчетов, полученные результаты и их анализ приведены в [6, 8].

Составы газовой и конденсированной фаз, используемых в расчетах приведены в таблице 3.1, а соотношения компонентов – в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Составы газовой и конденсированной фаз

Система	Состав фаз	
	газовой	конденсированной
B – H – N	H, N, H ₂ , N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , B, BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃	B, BN
Cr – B – H – N	Cr, B, H, N, N ₂ , H ₂ , HN, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BN	Cr, B, BN, CrB, CrB ₂
Cr – B – Cl – H – N	Cr, B, H, N, Cl, N ₂ , H ₂ , Cl ₂ , HCl, NH, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BN, CrCl ₂ , CrCl	Cr, B, BN, CrB, CrB ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂
Cr – B – O – C – H – N	Cr, B, H, N, O, C, N ₂ , H ₂ , C ₂ , O ₂ , B ₂ , C ₃ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H, C ₄ H, C ₄ H ₂ , CO, CO ₂ , CN, C ₂ N ₂ , NO, NO ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , BO, BO ₂ , B ₂ O, B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BH, BH ₂ , BN, BC, BC ₂ , CrO, CrO ₂ , CrO ₃ , H ₂ O, HCN, HBO ₂ , HBO ₃	Cr, B, C, BN, CrB, CrB ₂ , CrO, CrO ₃ , Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , CrN, Cr ₂ N, B ₂ O ₃ , B ₄ C
C–H–N	H, H ⁺ , H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN	C

Продолжение таблицы 3.1

Система	Состав фаз	
	газовой	конденсированной
Cr–O–C–H–N	H, Cr, H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN, O, O ₂ , NO, NO ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ , CrO, CrO ₂ , CrO ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , CrN, Cr ₂ N
Cr–C–H–N	H, Cr, H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN	Cr, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , CrN, Cr ₂ N
Cr–C–Cl–H–N	H, Cr, H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN, Cl, Cl ₂ , HCl, CrCl ₂ , CrCl	Cr, CrCl ₂ , CrCl ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , CrN, Cr ₂ N

Таблица 3.2 – Соотношения компонентов, принятые в расчетах

Соотношение компонентов, моль	Примечания
V:H:N = 1:2:20	По стехиометрии для реакции $V + H_2 = VH_2$ (3.2)
V:H:N = 1:4:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.2)
V:H:N = 1:6:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.2)
Cr:V:H:N = 1:2:12:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции $Cr + 2VH_2 = CrV_2 + 2H_2$ (3.3)
Cr:V:H:N = 1:1,75:12:20	12,5 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (3.3)
Cr:V:H:N = 1:1,5:12:20	25 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (3.3)
Cr:V:Cl:H:N = 1:2:3:3:20	По стехиометрии для реакции $CrCl_3 + 2V + 1,5H_2 = CrV_2 + 3HCl$ (3.4)
Cr:V:Cl:H:N = 1:2:3:9:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.4)
Cr:V:Cl:H:N = 1:2:3:18:20	6-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.4)

Продолжение таблицы 3.2

Соотношение компонентов, моль	Примечания
Cr:В:O:C:H:N = = 1:2:1,5:1,5:12:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции $0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{В} + 1,5\text{CH}_4 = \text{CrB}_2 + 1,5\text{CO} + 3\text{H}_2$ (3.5)
Cr:В:O:C:H:N = = 1:2:1,5:1,88:13,5:20	25 %-ный избыток метана по сравнению со стехиометрией для реакции (3.5)
Cr:В:O:C:H:N = = 1:2:1,5:2,25:15:20	50 %-ный избыток метана по сравнению со стехиометрией для реакции (3.5)
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ (3.6)
C:H:N=0,75:6:20	100% избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.6)
Cr:O:C:H:N= =0,25:0,375: 0,375:1,5:20	По стехиометрии для реакции $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$ (3.7)
Cr:O:C:H:N= =0,25:0,375: 0,54:2,16:20	По стехиометрии для реакции $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{C} = 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO}$ (3.8)
Cr:C:H:N=0,25:0,16: 0,64:20	По стехиометрии для реакции $3\text{Cr} + 2\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2$ (3.9)
Cr:C:H:N=0,25:0,042:0,168:20	75%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.9)
Cr:C:H:N=0,25:0,083:0,332:20	50%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.9)
Cr:C:H:N=0,25:0,116:0,464:20	25%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.9)
Cr:C:H:N=0,25:0,125:0,5:20	20%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.9)
Cr:C:H:N=0,25:0,145:0,58:20	10%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (3.9)
Cr:C:Cl:H:N=0,25:0,16:0,75:2,0:20	По стехиометрии для реакции (300%-ный избыток водорода) $3\text{CrCl}_3 + 2\text{C} + 9/2\text{H}_2 = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{HCl}$ (3.10)

3.1.2 Термодинамический анализ процессов «газификации» бора

Система В – Н – N представляет собой одну из частных систем, рассматриваемых при термодинамическом анализе процессов плазменного синтеза боридов, в связи с чем анализ её в условиях, соответствующих параметрам синтеза, представляет определенный научный и технологический интерес и позволяет прогнозировать состав газовой фазы, направленное формирование которого необходимо для эффективного боридообразования.

Необходимость изучения данной системы подтверждается также немногочисленностью сведений о ней в литературе, ограниченных [169]. По данным [169], в рассматриваемой системе при температуре ниже 3500 К основными составляющими газовой фазы являются N_2 , H_2 , H , а выше 3500 – 4000 К к ним добавляются значительные количества паробразного бора и атомарного азота. Максимальное содержание в системе бороводородов, из которых учитывалась возможность образования BH , B_2H_6 , B_4H_{10} , достигается при 3500 К и составляет 0,24 % об. для BH .

Результаты расчета равновесных составов системы представлены на рисунке 3.1 а, б. Можно видеть, что в исследуемой системе имеет место «газификация» бора, усиливающаяся с разбавлением системы водородом. Газификация бора обусловлена высокой термодинамической стабильностью в области температур 2650 – 3250 К бороводорода состава BH_2 . При соотношении $B:H = 1:6$ степень превращения бора в BH_2 достигает 1. Конденсация бора из газовой фазы термодинамически возможна при температуре ниже 2650 К. Таким образом, следует признать целесообразным разбавление системы водородом и прогнозировать влияние концентрации его в газовой фазе на полноту протекания процессов боридообразования в условиях плазменного потока.

Квазиравновесные составы системы $B - H - N$ (рисунок 3.1 в, г) характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода BH_2 , соответствующей 2150 – 3250 К.

3.1.3 Термодинамический анализ процессов в боридообразующих системах

Результаты термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в хром-борсодержащих системах описаны в работах [7, 9, 170 – 176].

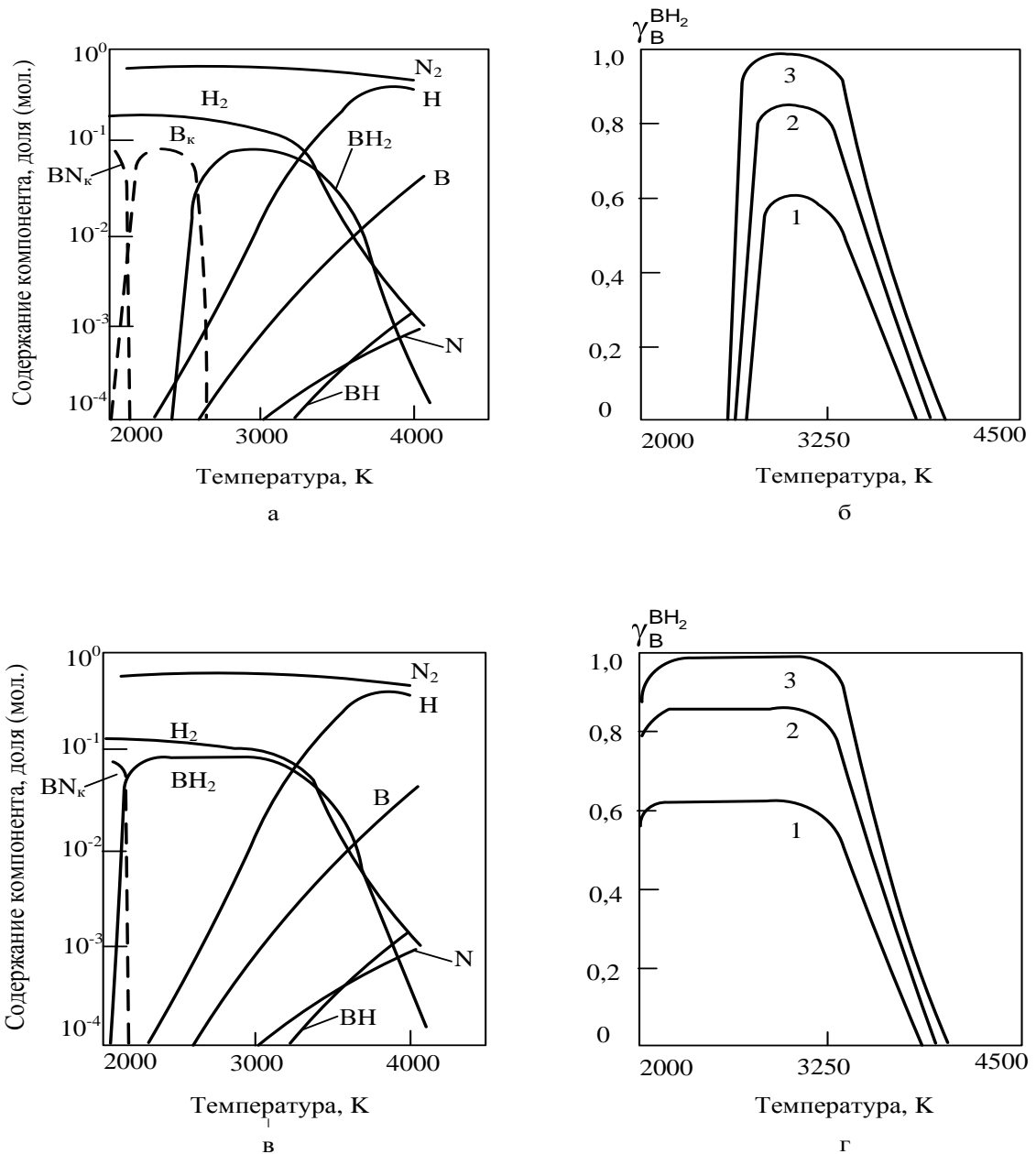


Рисунок 3.1 – Зависимость: (а) – равновесного и (в) – квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении В:Н:N = 1:6:20 от температуры; (б) – равновесной и (г) – квазиравновесной степени превращения Cr в CrB₂ от соотношения Cr:В = 1:2 (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры

Результаты термодинамических расчётов системы Cr–B–H–N приведены на рисунке 3.2 (а, б). Диборид хрома CrB₂ может быть получен при соотношении Cr:В = 1:2 в области температур 2150 – 2800 К.

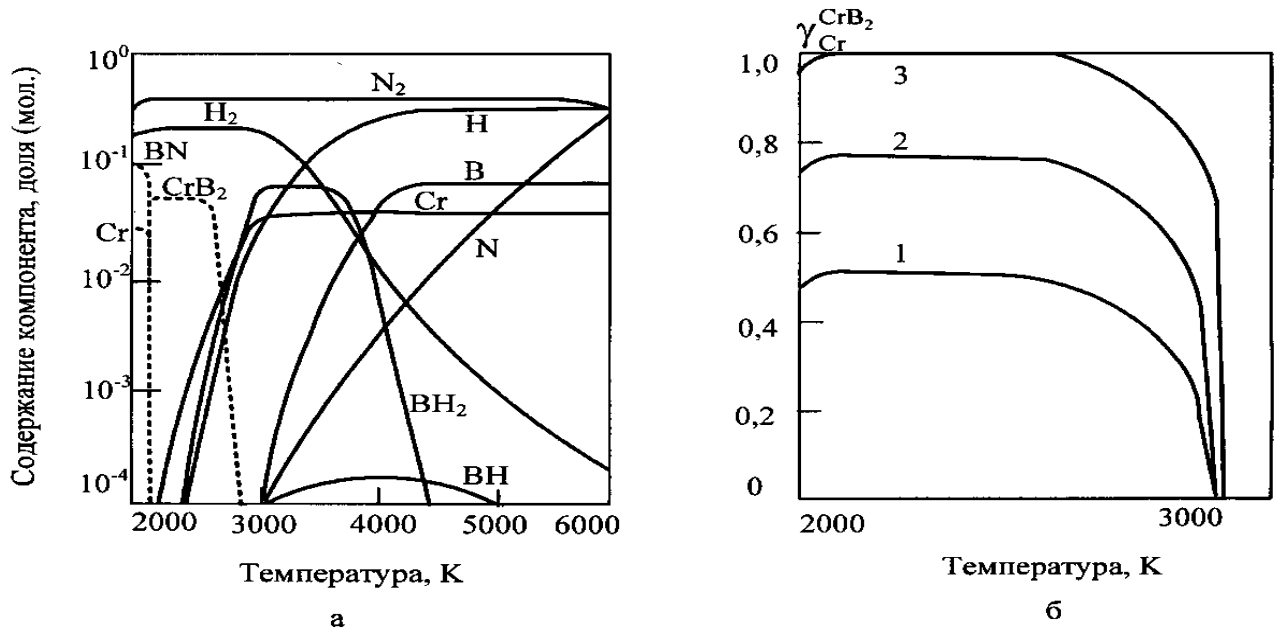
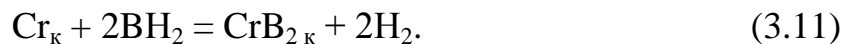
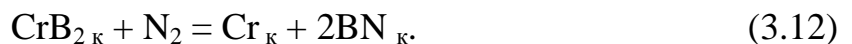


Рисунок 3.2 – Зависимость (а) - квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $Cr:B:H:N = 1:2:12:20$ от температуры и (б) - степени превращения Cr в CrB_2 от соотношения $Cr:B = 1:1,5$ (1); $1:1,75$ (2); $1:2$ (3) и температуры

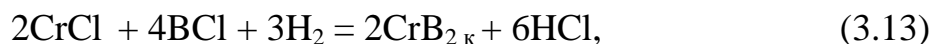
В условиях квазиравновесия термодинамически возможным представляется образование его по реакции



При температуре 2150 K и ниже CrB_2 может взаимодействовать с азотом с образованием хрома и нитрида бора



В системе $Cr - B - Cl - H - N$ образование CrB_2 возможно по реакции (3.11) (до 35 % масс.) и по реакции



по которой может образовываться до 65 % масс. CrB_2 (рисунок 3.3).

100 %-ный выход диборида хрома достигается при стехиометрическом соотношении компонентов $Cr:B = 1:2$ и 6-кратном избытке водорода для

соотношений $\text{Cl:H} = 3:18$ и $\text{B:H} = 2:12$ в интервале температур 2150 – 2800 К. Как и в предыдущей системе, с понижением температуры стабильность диборида хрома падает и при температуре 2100 – 2000 К, в зависимости от степени разбавления системы водородом, CrB_2 может взаимодействовать с азотом и хлористым водородом по реакции

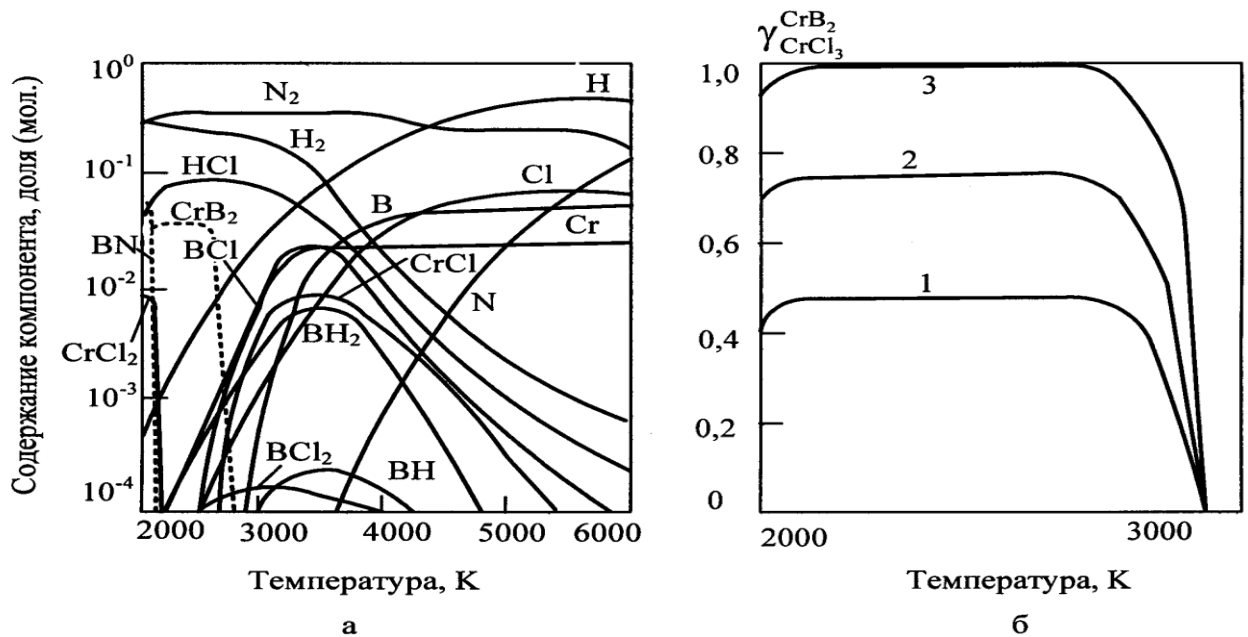
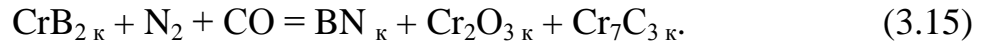


Рисунок 3.3 – Зависимость (а) - квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{Cr:B:Cl:H:N} = 1:2:3:18:20$ от температуры и (б) - степени превращения CrCl_3 в CrB_2 от соотношения $\text{Cl:H} = 1:1$ (1); $1:3$ (2); $1:6$ (3) и температуры

В системе $\text{Cr} - \text{B} - \text{O} - \text{C} - \text{H} - \text{N}$ диборид хрома может быть получен при всех рассматриваемых соотношениях компонентов в интервале температур 2150 – 2800 К (рисунок 3.4). Термодинамически возможно протекание химической реакции боридообразования (3.11), описанной при анализе системы $\text{Cr} - \text{B} - \text{H} - \text{N}$. При стехиометрическом для восстановления оксида хрома количестве восстановителя в интервале температур 2150 – 2800 К достигается 100 %-ный выход диборида хрома. Избыток восстановителя приводит к загрязнению борида

углеродом за счет разложения цианистого водорода и ацетилена при 3200 – 2750 К. Содержание свободного углерода может достигать 6 и 12 % масс. при избытке метана 25 и 50 % соответственно. Взаимодействие диборида хрома с азотом начинается при температуре ниже 2300 К. Но при этой температуре также становятся возможными процессы окисления и карбидообразования



При 25 %-ном избытке восстановителя продуктом разложения CrB_2 является композиция $\text{BN} - \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_3\text{C}_2$, содержащая 46,52 % BN , 5,34 % Cr_3C_2 , 48,12 % Cr_7C_3 , а при 50 %-ном избытке – 45,49 % BN , 52,96 % Cr_3C_2 , 1,55 % Cr_7C_3 . Снижение температуры ниже 1250 К приводит к преимущественному развитию процессов окисления.

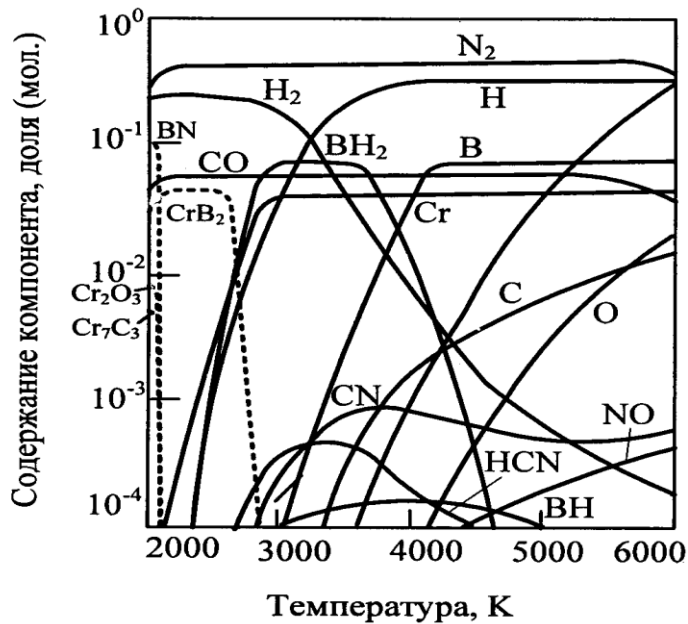


Рисунок 3.4 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{Cr}:\text{B}:\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 1:2:1,5:1,5:12:20$ от температуры

3.1.4 Термодинамический анализ процессов разложения метана в азотной плазме

Термодинамическое моделирование позволяет проанализировать равновесный и квазиравновесный составы газовых и конденсированных фаз при разложении метана в азотной плазме (таблица 3.2). Приведенные на рисунке 3.5 результаты свидетельствуют о существовании для равновесных составов в диапазоне температур 2800 – 4200 К таких углеродсодержащих соединений как HCN, CN, C₃H, C₂H, причем около 98% углерода присутствует в виде

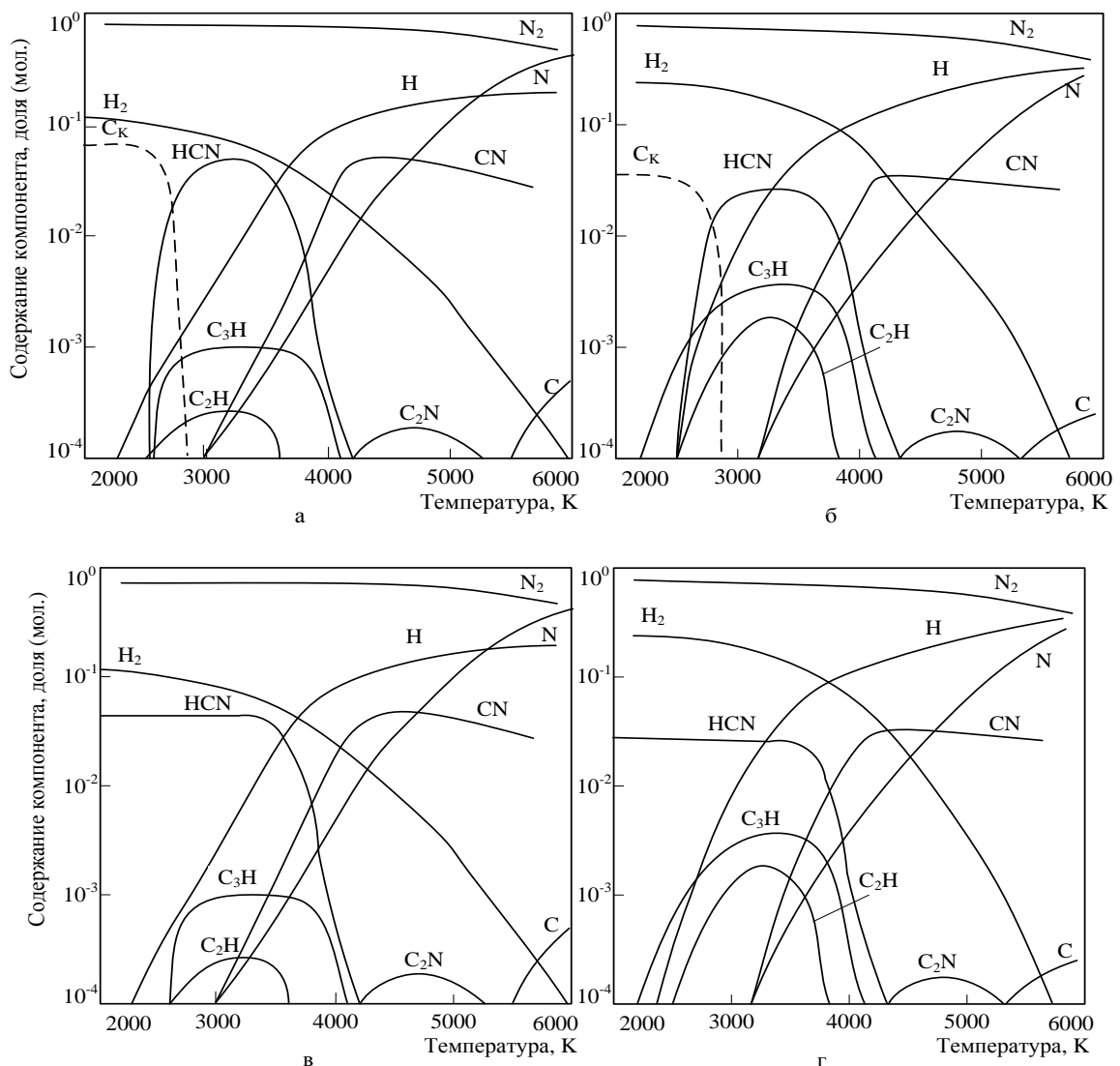


Рисунок 3.5 – Зависимость состава равновесных (а - C:H:N=0,75:3:20, б - C:H:N=0,75:6:20) и квазиравновесных (в - C:H:N=0,75:3:20, г - C:H:N=0,75:6:20) продуктов пиролиза метана от температуры

циановодорода. Введение в систему избытка водорода приводит к незначительному росту концентрации углеводородов и практически не влияет на распределение углерода в газовой фазе. Верхней границей области существования конденсированного углерода является температура 2800 К.

Для квазиравновесных систем характерно значительное расширение области устойчивости HCN в сторону низких температур.

3.1.5 Термодинамический анализ процессов в карбидообразующих системах

Результаты термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в хром-углеродсодержащих системах описаны в работах [6, 8, 177 – 179].

Результаты термодинамических расчётов системы Cr–O–C–H–N приведены на рисунке 3.6, а и б. При соотношении Cr:O:C = 0,25:0,375:0,375 продуктом восстановления является хром (рисунок 3.6 а). Получение хрома возможно в области температур ниже 2800 К при конденсации пара. Карбид хрома Cr₃C₂ может быть получен при соотношении Cr:O:C = 0,25:0,375:0,54 в области температур 2000 – 2200 К (рисунок 3.6 б). С учетом предполагаемой возможности

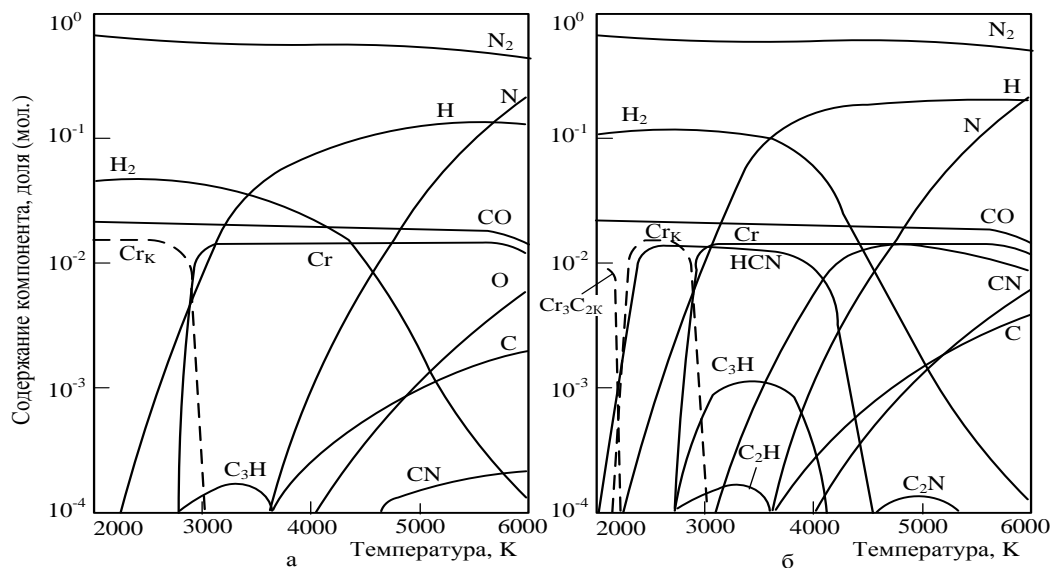
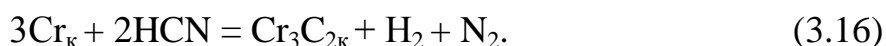


Рисунок 3.6 – Зависимость равновесного (а - Cr:O:C:H:N = 0,25:0,375:0,375:1,5:20) и квазиравновесного (б - Cr:O:C:H:N = 0,25:0,375:0,54:2,16:20) состава газовой и конденсированной фаз от температуры

существования углерода в виде циановодорода термодинамически наиболее вероятным представляется образование его по реакции



Термодинамический анализ взаимодействий в системах Cr–C–H–N и Cr–C–Cl–H–N показывает, что образование карбида хрома наиболее вероятно при 2000 – 2200 К за счет протекания реакции (3.16). В системе Cr–C–H–N полное превращение хрома в карбид Cr_3C_2 достигается при стехиометрическом соотношении исходных компонентов, а в системе Cr–C–Cl–H–N для обеспечения 100% степени превращения необходимо обеспечить стехиометрическое соотношение хрома и углерода при 3-х кратного избытке водорода. Полученные результаты приведены на рисунках 3.7 – 3.8.

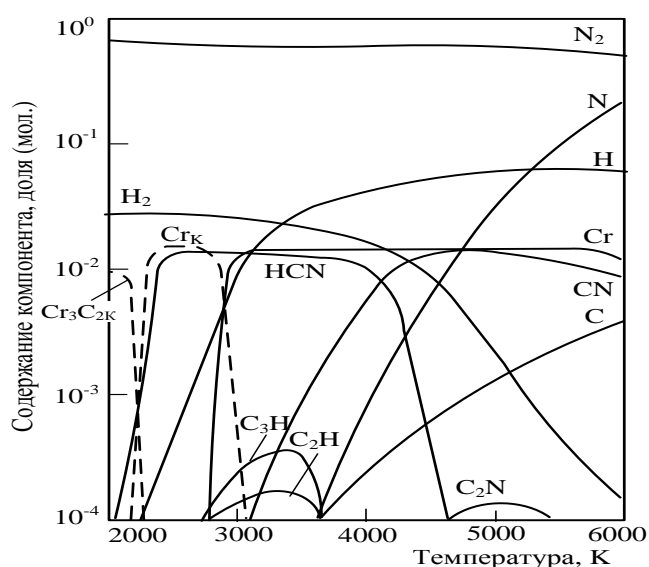


Рисунок 3.7 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз от температуры при соотношении $\text{Cr}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 0,25:0,16:0,64:20$

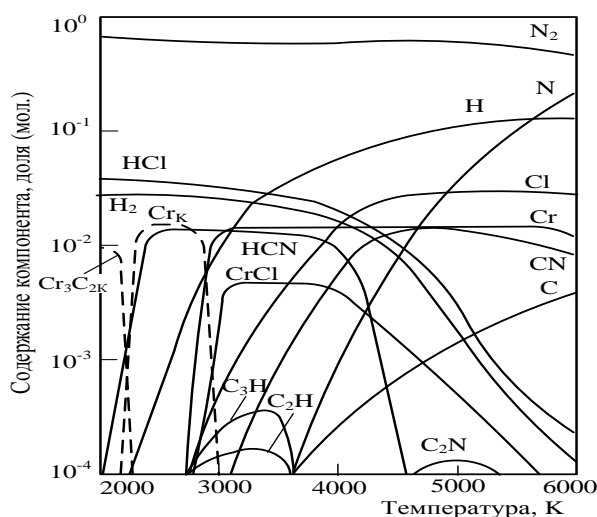


Рисунок 3.8 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз от температуры при соотношении $Cr:C:Cl:H:N = 0,25:0,16:0,75:2,0:20$

3.2 Исследование взаимодействия хром-борсодержащего сырья с плазменным потоком

3.2.1 Основные задачи и методика исследования

Отличительной особенностью струйных плазменных процессов является их быстротечность, не превышающая тысячных долей секунды, что обусловлено высокими скоростями движения плазменно-сырьевых сред в реакторе, достигающих сотен метров в секунду. Для получения высоких степеней превращения необходимо решить ряд конструкторских и технологических задач, обеспечивающих эффективную гомогенизацию среды, протекание целевых химических реакций и формирование свойств продуктов синтеза, отвечающих заданным критериям. Сложность решаемых задач определяется не только крайне малым временем взаимодействия компонентов и экстремально высокими температурами, но и возможностью параллельного протекания большинства физико-химических процессов. Основными факторами, влияющими на процесс синтеза, являются: физические, химические и термодинамические свойства плазмы и исходных компонентов, соотношение компонент, энтальпия и

температура плазменного потока, конструктивные особенности оборудования, обеспечивающих эффективное смешение сырья с плазменным потоком, температуру фиксации продуктов и др. Упрощенно можно выделить следующие группы процессов, протекающих в плазменном реакторе: 1) движение, нагрев, фазовые превращения сырья; 2) химические взаимодействия; 3) образование и рост частиц продуктов. При использовании конденсированного сырья лимитирующей стадией всего процесса является скорость его газификации [180]. Поэтому успешное протекание процесса синтеза зависит, главным образом, от возможности обеспечения эффективного теплообмена между плазменным потоком и движущимися частицами конденсированного сырья. Знание особенностей теплообмена в плазменном потоке позволяет прогнозировать выход готовых продуктов и формировать комплекс требований к конденсированному сырью, гидродинамическим и теплофизическим параметрам оборудования. Уровень современного состояния средств объективного контроля не позволяет получить адекватную картину испарения конденсированного сырья в плазменном реакторе из-за многофакторности и экстремальности условий синтеза. Поэтому описание межкомпонентного теплообмена сводится к построению математических моделей с большим количеством допущений. Однако, несмотря на оценочный характер существующих моделей, результаты моделирования чрезвычайно важны и обязательно учитываются при разработке технологических процессов.

Большинство современных моделей, описывающих процесс взаимодействия частиц сырья с плазменной струей [140, 180] рассматривают идеализированный вариант нагрева отдельных частиц при движении вдоль оси реактора в высокоэнтальпийном газовом потоке и, зачастую, не учитывают влияния концентрации дисперсного материала, изменения теплофизических свойств конденсированного сырья и газового потока в условиях градиента температур по сечению реактора и на поверхности частиц. Температура потока определяется по средним значениям, полученным из экспериментальных данных, или рассчитывается стандартными методами для установившегося турбулентного

режима течения газа. Также не принимается во внимание изменение коэффициента теплоотдачи от газового потока к стенкам реактора при образовании гарнисажа, наблюдаемого в реальных технологических процессах, или при использовании искусственной футеровки. Действительно, изменение основных теплофизических свойств плазмообразующих газов в рассматриваемом диапазоне температур может достигать 300 %. Наличие искусственной футеровки снижает теплоотдачу от плазменного потока к стенкам реактора на 15 – 35 % [181], а образование гарнисажа - на 11 – 30 % (глава 2.4). Такие допущения приводят к значительной погрешности результатов расчетов и завышению размеров испарившихся частиц в несколько раз.

Таким образом, проведённый анализ позволяет сделать следующие выводы:

- моделирование взаимодействия конденсированного сырья с плазменным потоком сводится к совместному решению уравнения движения частиц, межкомпонентного теплообмена и теплообмена плазменного потока со стенками реактора;

- полученные математические модели носят оценочный характер в связи со значительным количеством допущений;

- для оценки адекватности полученной модели необходима экспериментальная проверка результатов расчетов;

3.2.2 Математическая модель для расчёта испарения дисперсного сырья в плазменном реакторе

При построении математической модели процессов переработки конденсированного сырья в трехструйном плазменном реакторе максимально использовался опыт, накопленный в данной области исследований. К наиболее удачным в этом направлении следует отнести разработки Института тепло- и массообмена АН БССР, выполненные под руководством профессора А.Л. Моссэ [140]. Предложена блочная модель обработки дисперсного материала в струйном лабораторном реакторе, включающая: формирование исходных данных, математическое описание структурных блоков, определение алгоритма расчетов,

программирование и выполнение вычислений, анализ полученных результатов. К основным недостаткам, снижающим практическую ценность работы, можно отнести:

- область применения математической модели ограничена процессами, в которых исследуемый материал подвергается только теплофизическим превращениям;

- уравнение теплообмена плазменного потока со стенками реактора не учитывает турбулизацию среды и теплоизоляцию канала реактора футеровочными материалами или гарнисажем;

- влияние концентрации дисперсного сырья на теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора определяется коэффициентом критериального уравнения, применимого только для условий ввода относительно крупных частиц сырья в концентрациях, малодостижимых в реальных условиях;

- не решен вопрос экспериментальной проверки результатов расчетов и оценки адекватности модели;

- ограниченное узкой группой исследуемых материалов применение разработанной модели и сложность ее адаптации к реальным плазмометаллургическим процессам.

Развитие описанной модели получило в цикле работ, выполненном в Сибирском государственном индустриальном университете под руководством профессора Г.В. Галевского, основные результаты которых представлены в [181–186]. В разработанной математической модели взаимодействия конденсированного сырья с потоком азотной и азото-водородной плазмы устранены основные недостатки базового варианта [140] и решены следующие вопросы:

- учтен эффект от вынужденной турбулизации плазменного потока на теплообмен плазмы с конденсированными частицами и «холодной» стенкой реактора;

- определены и использованы параметры снижения интенсивности теплообмена плазменного потока со стенками реактора при формировании гарниссажа и искусственной теплоизоляции канала;

- разработан блок оценки достоверности численных расчетов для оксидов металлов по результатам экспериментального определения степени восстановления по составу газовой фазы.

В настоящей работе модель дополнена уравнениями 2.12 – 2.15, учитывающими влияние теплоизоляции стенок гарниссажными футеровками на межкомпонентный теплообмен в плазмометаллургическом реакторе.

Ниже приведено описание математической модели взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Мосса – Г.В. Галевского в трехструйном плазмометаллургическом реакторе [184].

Модель имеет блочную структуру и состоит из:

- 1) Блока формирования начальных условий расчета.
- 2) Блока расчета гидродинамических условий, описывающего движение частиц и плазменного потока;
- 3) Блока расчета теплообмена плазменного потока со стенками реактора;
- 4) Блока расчета теплообмена плазменного потока с дисперсным сырьём;
- 5) Блока оценки достоверности результатов расчета.

Программа расчетов позволяет для заданных гидродинамических и теплофизических параметров плазменного потока (энтальпии плазмообразующего газа на входе в реактор, расхода газа-теплоносителя и транспортирующего газа, крупности и расхода конденсированного сырья) определить для любого сечения реактора: количество энергии плазменного потока, переданной материалу и стенкам реактора; температуру плазменного потока, стенок реактора и частиц обрабатываемого материала; степень испарения частиц; путь и время, пройденные частицами в реакторе до полного испарения.

3.2.3 Условия эффективной переработки хром-борсодержащего сырья в плазменном потоке азота

Результаты моделирования взаимодействия потоков хром-борсодержащего сырья и газа-теплоносителя описаны в работах [185 – 189].

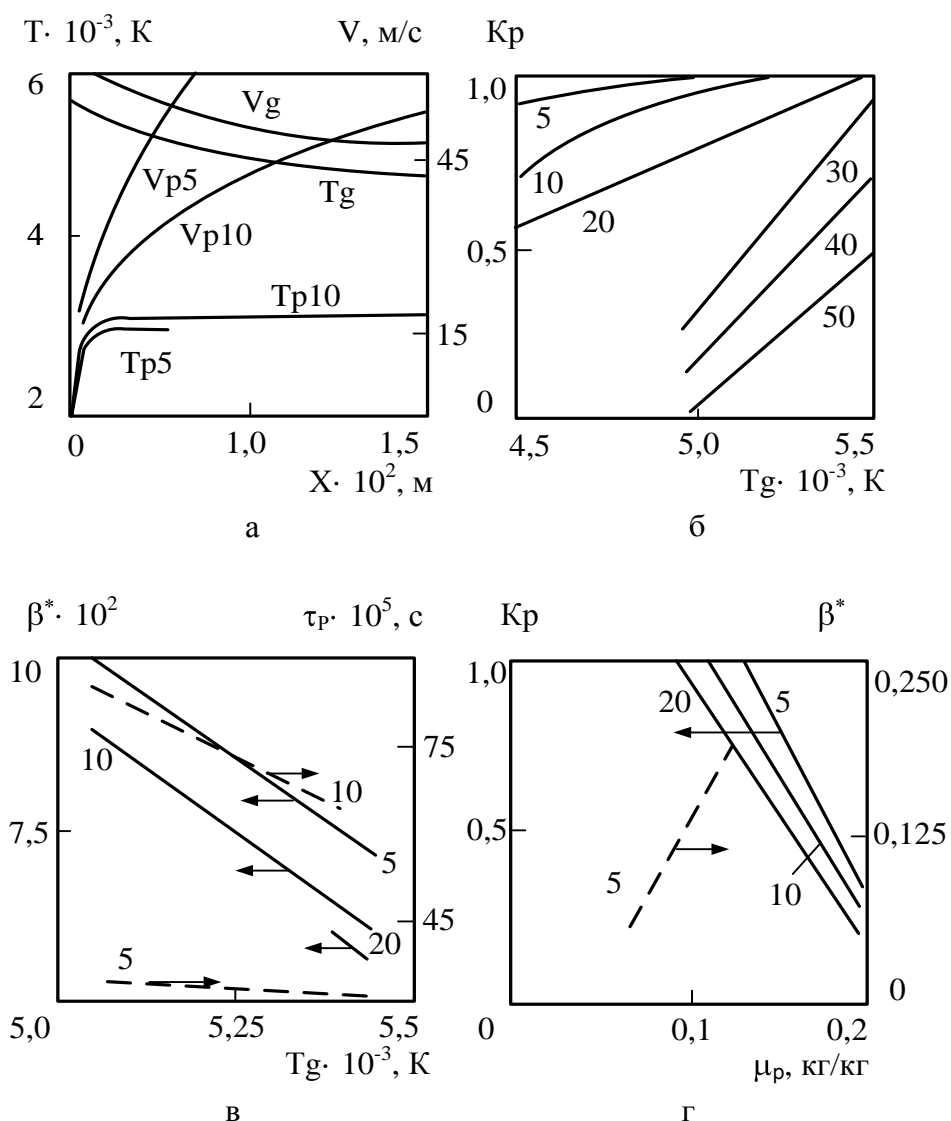
На рисунках 3.9 – 3.12 приведены результаты расчетов испарения частиц хрома, оксида хрома, хлорида бора и бора. Теплофизические свойства бора, хрома и их соединений заимствованы из [190 – 194] и приведены в таблице 3.3.

В качестве общих начальных условий принят режим работы трехструйного прямоточного плазменного реактора с гарниссажной футеровкой из диоксида циркония мощностью 150 кВт, обеспечивающий начальную расчетную температуру плазменного потока 5400 К при расходе плазмообразующего и транспортного газа $1 \cdot 10^{-2}$ кг/с. Доля транспортного газа в реакторе не превышает 10 % от количества плазмообразующего газа. Теплообмен между плазменным потоком и стенками описывается уравнением 2.9.

Таблица 3.3 – Теплофизические свойства бора, хрома и его соединений

Материал	B	Cr	Cr ₂ O ₃	CrCl ₃	
Температура плавления, К	2347	2176	2553	1425	
Температура кипения, К	3931	2950	3273	1573	
Теплота плавления, кДж/моль	50,2	21	105	237,8	
Теплота испарения, кДж/моль	512	342	478	272	
Теплоёмкость – , Дж/(моль·К)	11,09	23,550 T = 298÷ 2950 К	135,570 T = 298÷ 1800 К	90,146 T = 298÷ 1573 К	
Теплопроводность – λ, Вт/(м К)	T=300 К	27,0	93,9	5,19	0,4
	T=573 К	10,6	–	3,48	–
	T=773 К	9,81	–	2,93	–
	T=973 К	9,85	–	2,57	–
	T=1173 К	–	–	2,22	–

На рисунке 3.9 приведены результаты моделирования взаимодействия частиц оксида хрома Cr₂O₃ с плазменным потоком азота. Можно отметить, что при заданных начальных условиях 100 %-ная степень испарения возможна для частиц



- а) распределение скорости и температуры компонентов пылегазового потока в реакторе;
 б) зависимость степени испарения частиц от крупности (5, 10, 20, 30, 40, 50 мкм) и температуры плазменного потока;
 в) зависимость доли энергии, переданной частицам, (β^*) и времени их испарения от крупности и температуры плазменного потока ($\mu_p = 0,071$ кг/кг) ;
 г) зависимость степени испарения и доли энергии, переданной частицам, от запыленности пылегазового потока.

Рисунок 3.9 – Результаты моделирования параметров переработки порошка Sr_2O_3 в плазменном потоке азота

крупностью не более 20 мкм (рисунок 3.9 б). Скорость движения частиц в потоке определяется гидродинамической обстановкой в реакторе и крупностью сырья и практически не зависит от начальной скорости ввода конденсированного сырья и может достигать 55 – 60 м/с для частиц крупностью 5 – 10 мкм (рисунок 3.9 а). Время испарения частиц определяется количеством тепла, передаваемого

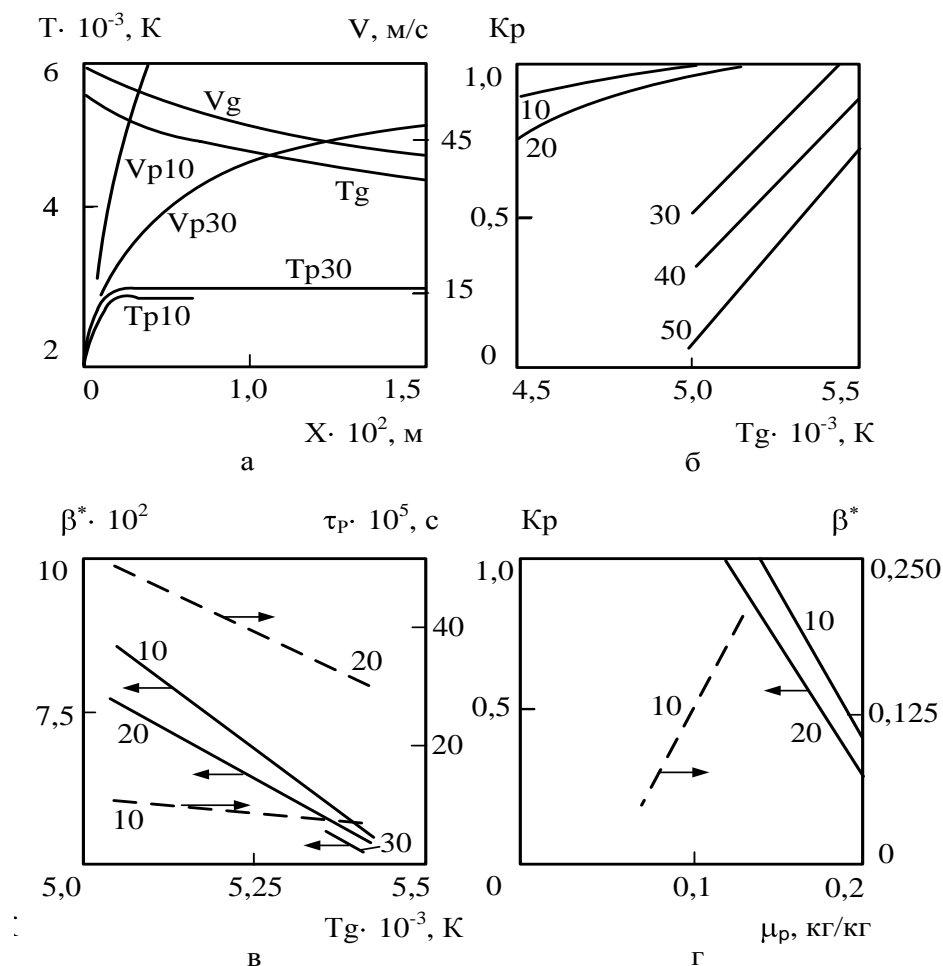
плазменным потоком материалу, находится практически в линейной зависимости от начальной температуры азота (рисунок 3.9 в). Увеличение крупности порошкового материала с 5 до 20 мкм приводит к снижению эффективной запыленности газового потока на 35% что необходимо учитывать в реальных условиях синтеза. При этом оптимальный расход порошка Cr_2O_3 крупностью 20 мкм не превышает 0,10 кг на килограмм плазмообразующего газа (рисунок 3.9 г).

На рисунке 3.10 приведены результаты моделирования взаимодействия частиц хрома с плазменным потоком азота. Можно отметить, что при заданных начальных условиях 100 %-ная степень испарения возможна для частиц крупностью не более 30 мкм (рисунок 3.10 б). Скорость движения частиц хрома, как и в случае с оксидом хрома, не зависит от природы материала, а определяется крупностью порошка и гидродинамикой газового потока (рисунок 3.10 а). Время испарения частиц определяется количеством тепла, передаваемого плазменным потоком материалу, находится практически в линейной зависимости от начальной температуры азота (рисунок 3.10 в). Расчеты показывают, что при переработке порошка металлического хрома технологически целесообразно поддерживать величину запыленности газового потока на 20% больше, чем для порошка Cr_2O_3 такой же крупности при сопоставимых значениях теплового КПД процесса (рисунок 3.10 г).

На рисунке 3.11 приведены результаты моделирования взаимодействия частиц хлорида хрома CrCl_3 с плазменным потоком азота. Характерной особенностью хлорида хрома, по сравнению с другими рассматриваемыми материалами, является его переход в газовую фазу, минуя жидкую, при сравнительно низкой температуре 1200 К. При заданных начальных условиях плазменного потока обеспечивается полное испарение частиц крупностью до 70 мкм (рисунок 3.11а) при запыленности газового потока 0,144 кг/кг (рисунок 3.11(б)).

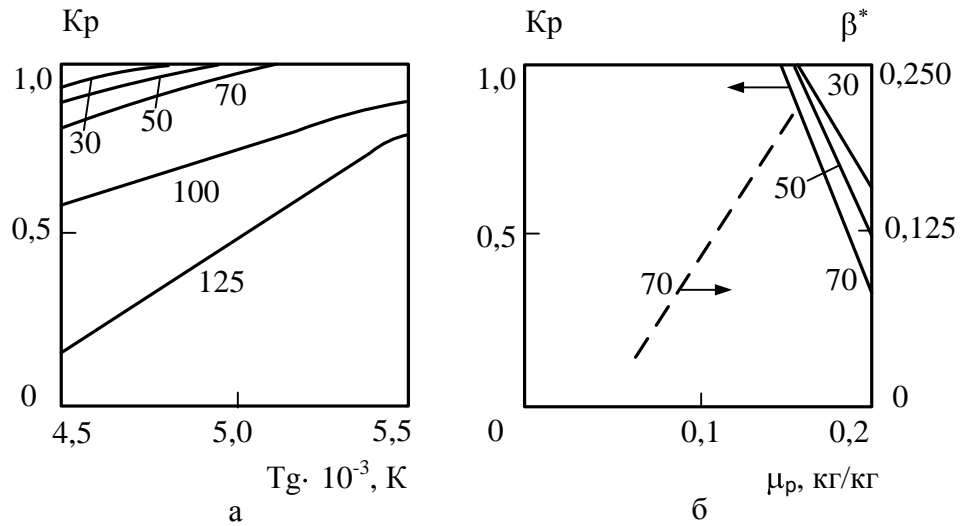
На рисунке 3.12 приведены результаты моделирования взаимодействия частиц бора крупностью 2, 3, 5, 10 мкм с плазменным потоком азота. Полученные результаты свидетельствуют о возможности переработки порошка бора при

заданных параметрах плазмометаллургического реактора крупностью не более 3 мкм и запыленности газового потока до 0,071 кг/кг.



- а) распределение скорости и температуры компонентов пылегазового потока в реакторе;
 б) зависимость степени испарения от крупности (10, 20, 30, 40, 50 мкм) и температуры плазменного потока;
 в) зависимость доли энергии, переданной частицам, (β^*) и времени их испарения от крупности и температуры плазменного потока ($\mu_p = 0,071$ кг/кг);
 г) зависимость степени испарения и доли энергии, переданной частицам, от запыленности пылегазового потока.

Рисунок 3.10 – Результаты моделирования параметров переработки порошка хрома в плазменном потоке азота



- а) зависимость степени испарения от крупности (30, 50, 70, 100, 125 мкм) и температуры плазменного потока;
 б) зависимость степени испарения и доли энергии, переданной частицам, от запыленности пылегазового потока.

Рисунок 3.11 – Результаты моделирования параметров переработки порошка хлорида хрома $CrCl_3$ в плазменном потоке азота

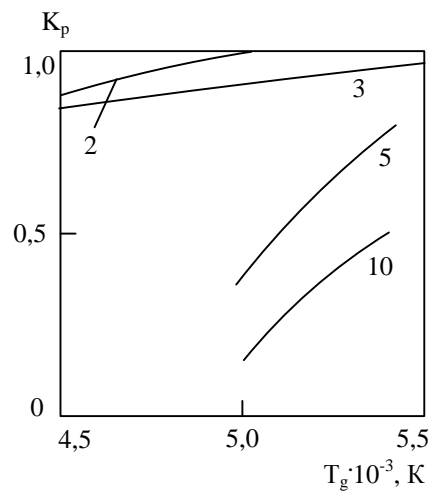


Рисунок 3.12 – Результаты моделирования параметров переработки порошка бора в плазменном потоке азота ($\mu_p = 0,071 kg/kg$)

Выводы

1. Проведено термодинамическое исследование равновесных и

квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов синтеза диборида хрома CrB_2 .

Установлено:

– в системе В–Н–N в равновесных условиях 100 %-ная газификация бора достигается в интервале температур 2650 – 3250 К за счет образования бороводорода состава BH_2 . Квазиравновесные составы системы характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода, составляющей 2150 – 3250 К;

– в системах Cr – O – C – B – H – N и Cr – B – H – N 100 %-ный выход диборида хрома возможен при стехиометрических соотношениях Cr:B и O:C в интервале температур 2150 – 2800 К;

– в системе Cr – B – Cl – H – N 100 %-ный выход диборида хрома возможен в интервале температур 2150 – 2800 К при стехиометрическом соотношении Cr:B и более чем 6-кратном избытке водорода;

– наиболее вероятной реакцией образования диборида хрома является взаимодействие конденсированного хрома и газообразного бороводорода BH_2 , возможно по схеме «пар – расплав – кристалл».

2. Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов синтеза карбида хрома Cr_3C_2 .

Установлено:

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

– в системах Cr – O – C – H – N и Cr – C – H – N полное связывание хрома в карбид возможно при стехиометрических соотношениях Cr:C и C:H в области

температур 2000 – 2200 К;

– в системе Cr – C – Cl – H – N полное связывание хрома в карбид возможно в интервале температуре 2000 – 2200 К при стехиометрическом соотношении Cr:C и более чем 3-кратном избытке водорода;

– наиболее вероятной реакцией образования карбида хрома является взаимодействие конденсированного хрома и газообразного циановодорода по схеме схожей с механизмом боридообразования.

3. Выполнено многофакторное моделирование поведения различных видов конденсированного сырья в условиях промышленного плазменного реактора для определения оптимальных условий переработки.

Установлено:

– основными факторами, влияющими на перевод конденсированного сырья в газовую фазу, являются энергетические и гидродинамические параметры плазменного потока, а также размер, концентрация и теплофизические свойства частиц исходного сырья;

– параметры промышленного плазменного реактора обеспечивают для рассматриваемых технологических вариантов эффективную переработку порошкообразного сырья: хрома крупностью до 30 мкм, оксида хрома (III) - до 20 мкм, хлорида хрома (III) - до 70 мкм, бора - до 3 мкм при концентрациях порошков в плазменном потоке азота 0,12 , 0,10 , 0,14 и 0,071 кг/кг соответственно.

4 Разработка технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома

4.1 Выбор газа-теплоносителя, хром-борсодержащего сырья и восстановителя

Для генерации потока теплоносителя, подача в камеру смешения порошкообразной шихты, закалки продуктов синтеза применен азот технической чистоты (ГОСТ 9293-74, изм.). В качестве восстановителя использован природный газ состава, % об.: метан – 93,6; этан – 3,0; пропан – 2,18; бутан – 1,18, а газообразных добавок – водород (ГОСТ 3022-80, изм.) с содержанием H_2 не менее 99,8% об. и аммиак (ГОСТ 6221-82, изм.) с содержанием аммиака не менее 99,8 % об.

При выборе хром-борсодержащего сырья предпочтение отдано наиболее доступным его видам – порошку хрома марки ПХ1М, оксиду хрома металлургическому марки ОХМ-0, трихлориду хрома (ТУ 6-09-02-269-77, изм и доп.), бору аморфному марки В-99. В разделе 3 установлена принципиальная возможность эффективной переработки этих сырьевых материалов в условиях плазменного реактора, но при выполнении требований по их крупности: для порошка хрома 10 – 30 мкм, оксида 5 – 20 мкм, трихлорида 30 – 70 мкм, бора 3 мкм. Поскольку эти материалы ранее для плазмометаллургических процессов в качестве сырья не применялись, то в технических сертификатах производителей, как правило, приведены сведения об их химическом составе, а информация о размерном диапазоне их порошков либо ограничена, либо отсутствует совсем. Это вызывает необходимость исследования гранулометрического состава порошкообразного хром-борсодержащего сырья методом просвечивающей электронной микроскопии.

При исследовании образцов порошкообразного сырья на микрофотографиях наблюдается достаточно отчетливая картина, представленная ансамблем частиц шаровидной формы с возможностью измерения линейных размеров (рисунок 4.1).

Порошок хрома (рисунок 4.1 а) составлен частицами с линейными размерами в пределах от 2 до 10 мкм. Для порошка оксида хрома наиболее характерны частицы размерного диапазона от 1 до 3 мкм (рисунок 4.1 б). Частицы порошка трихлорида хрома в определенной степени наследуют форму и размер частиц порошка хрома, используемого для хлорирования, легко истираются с образованием микропорошка, представленного частицами разнообразной, но геометрически неправильной формы различного размера – от 0,5 до 13 мкм. Порошок бора отличается от остального сырья значительно более высоким уровнем дисперсности и некоторой склонностью к агрегированию (рисунок 4.1 г). Так, частицы порошка бора преобладающей шаровидной формы широкого размерного диапазона – от 50 до 250 нм – могут образовывать агрегаты размером до 500 нм, содержащие до 10 частиц.

Дисперсный состав порошкообразного сырья представлен на рисунке 4.2. Средний размер частиц порошка хрома составляет 5 мкм (рисунок 4.2 а), а 750 исследованных частиц входят в размерный диапазон 2 – 10 мкм, причем доля частиц фракции +2 – 5 мкм составляет 47,4 %, а фракции + 5 – 10 мкм – 52,6 %. Порошок оксида хрома при обследовании массива из 1030 частиц характеризуется размерным диапазоном 0,5 – 4 мкм, средним размером частиц 2,1 мкм (рисунок 4.2 б) и следующим распределением их по фракциям: + 0,5 – 2 мкм – 49,3 %, + 2 – 4 мкм – 50,7 %. Порошок трихлорида хрома по сравнению с порошками хрома и его оксида состоит из более крупных частиц размером 1,5 – 13,5 мкм, имеющих средний размер 6,2 мкм (рисунок 4.2 в) и распределенных для 817 частиц по основным фракциям следующим образом: + 1,5 – 7,5 мкм – 62,2 %, + 7,5 – 13 мкм – 37,8 %. Порошок бора является самым высокодисперсным из используемого сырья (рисунок 4.2 г): для 760 частиц установлен размерный диапазон 0,05 – 0,25 мкм, средний размер 0,112 мкм и распределение по фракциям +0,05–0,125 мкм– 53,2 %, + 0,125 – 0,25 мкм – 46,8 %.

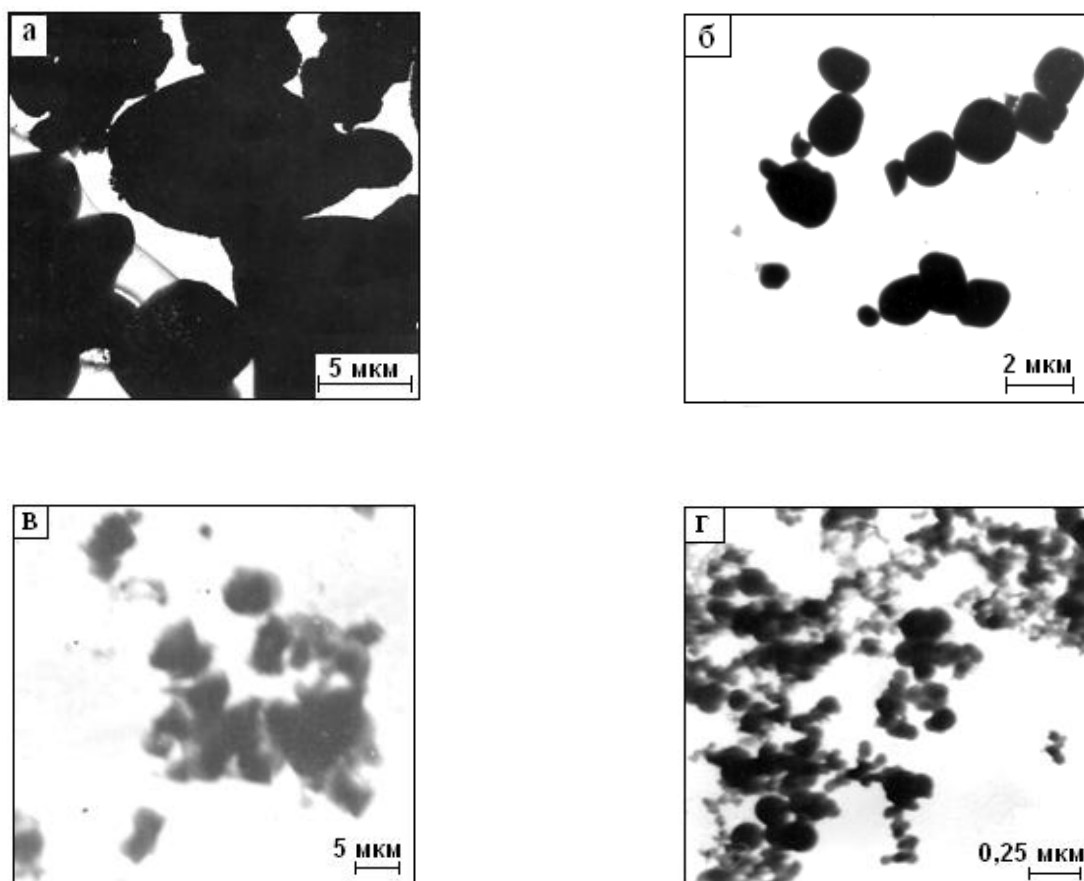


Рисунок 4.1 – Микрофотографии порошкообразного сырья для синтеза борида и карбида хрома: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

4.2 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований

Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований представлено в виде схемы на рисунке 4.3.

Рентгеновский анализ. При проведении анализа использовался стандартный рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3 (излучение K_{α} меди, $U = 36$ кВ, $I = 14$ мкА). Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3 при скорости счётчика 0,5 – 2,0 град/мин. При определении размера кристаллитов дихорида хрома в качестве эталона использовался промышленный порошок дихорида хрома (ТУ 6-09-03-385-76, изм.

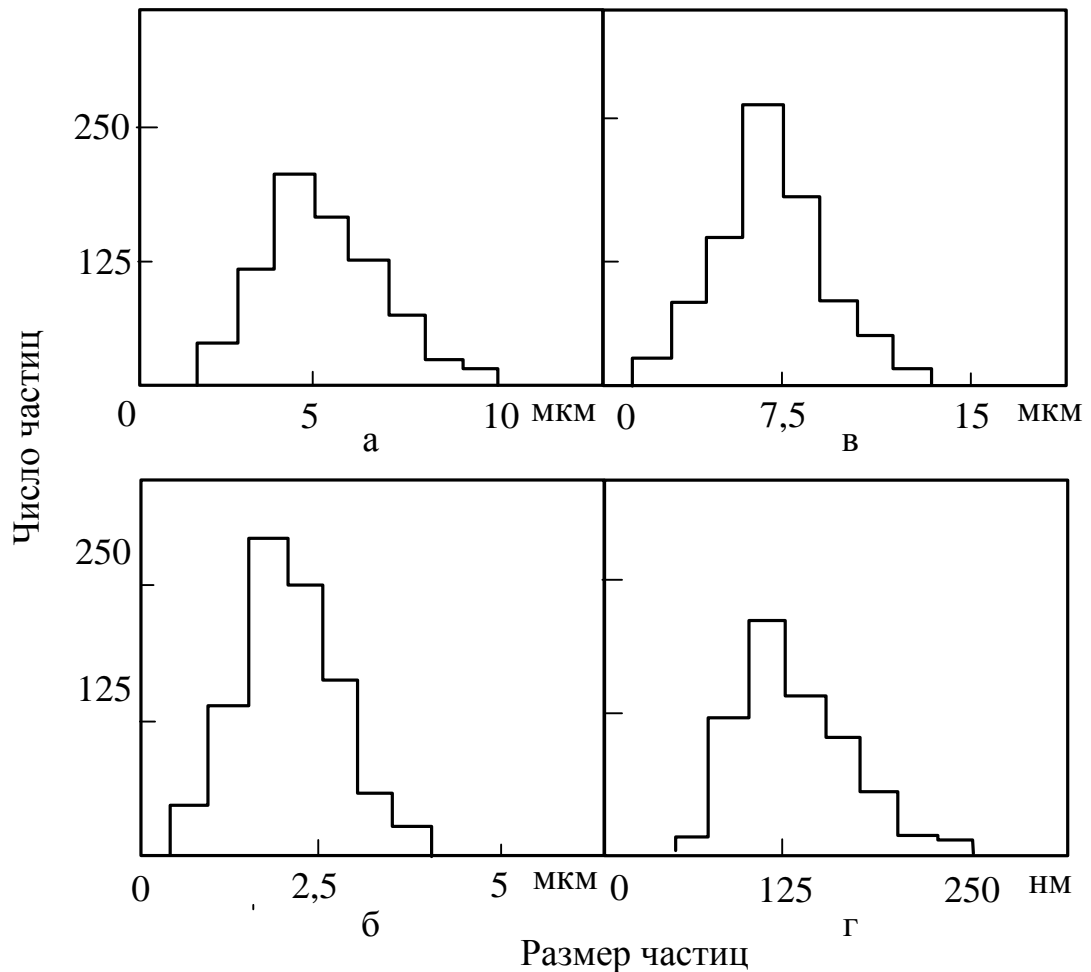


Рисунок 4.2 – Дисперсный состав порошкообразного сырья: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

и доп.) крупностью ~ 40 мкм. Расчеты проводились для пика $2\theta = 80,8^\circ$, $d/n = 1,186$, $(hkl) = (201)$ по методике, описанной в работах [195, 196]. Термоокислительная устойчивость порошка диборида хрома исследовалась на приставке ГПВТ-1500 в комплекте с дифрактометром. Непрерывная съемка дифрактограмм проводилась в интервале углов $2\theta = 40 - 60^\circ$. Фиксировались отражения основных характеристических пиков CrB_2 (101) и Cr_2O_3 (106). По изменению интенсивности пиков судили об изменении в количественном и фазовом составе образцов. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5 град/мин.

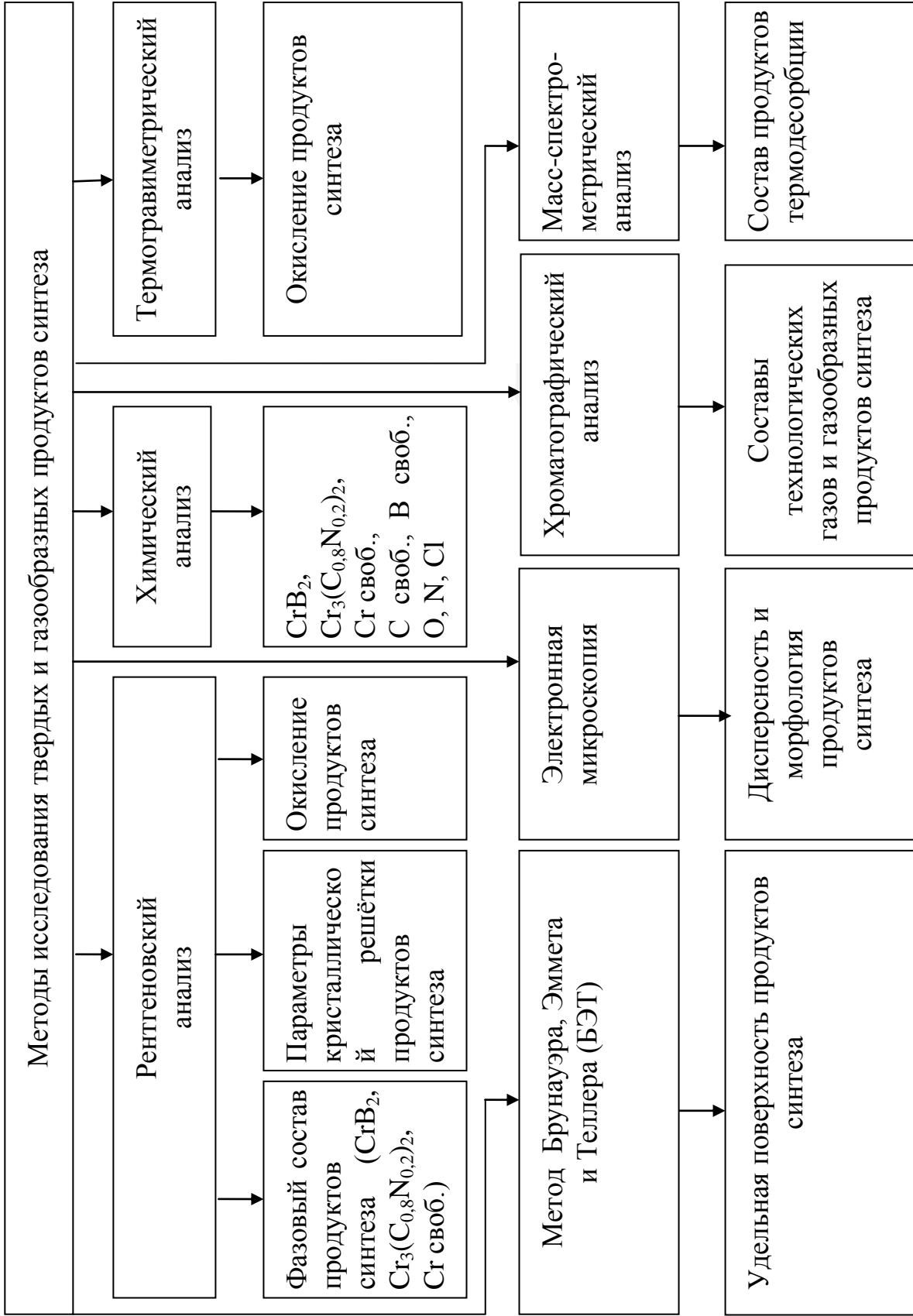


Рисунок 4.3 – Методы анализа продуктов синтеза

Химический анализ. Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава нанопорошка дихорида хрома представлена в виде схемы на рисунке 4.4. При химическом анализе продуктов синтеза определялось содержание общих хрома, бора, кислорода, азота, углерода, хлора, водорода, свободного бора, а также хлорида аммония.

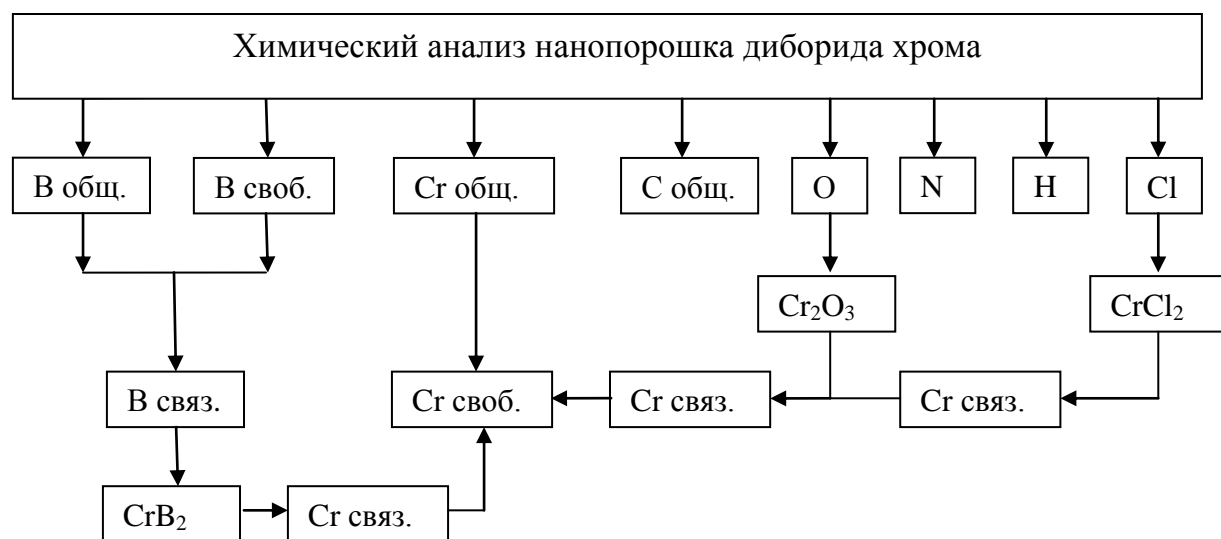


Рисунок 4.4 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава дихорида хрома CrB_2

Анализ общего и свободного бора проводился бор-маннитовым [197], хрома – персульфатно-серебряным [197], хлора – меркуриметрическим [198] методами. Относительная погрешность при определении бора составляла 1 %, а при определении хрома и хлора 0,5 %. Для определения содержания кислорода, азота и водорода применялась экспрессная методика, основанная на импульсной экстракции и хроматографическом анализе выделенных газов [199]. Погрешность метода составляет 6 %. Содержание углерода с точностью 2 % определялось сжиганием навески образца с плавнем – CuO в токе кислорода при температуре 1473 К и кулонометрическим титрованием выделившихся газов в экспресс-анализаторе АН-8012. Определение иона аммония основано на взаимодействии его с реактивом Несслера в щелочной среде с образованием окрашенного в желто-бурый цвет иодида оксидимеркураммония [200]. Чувствительность метода составляет 0,002 мг/л, а относительная ошибка измерения – 0,6 %.

Вещественный состав продуктов синтеза определялся расчетным путем. Содержание CrB_2 определялось по количеству связанного бора, полученного по разности $\text{B общ.} - \text{B своб.}$. Оставшийся хром пересчитывался в обнаруженные на рентгенограммах фазы – Cr , CrCl_2 , Cr_2O_3 . В материалах, полученных синтезом из хлорида, не обнаружен хлористый аммоний, поэтому остаточный хлор связывался в HCl . Окисленность нанопорошка диборида хрома рассчитывалась по отношению массы кислорода к удельной поверхности.

Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава нанопорошка карбонитрида хрома представлена в виде схемы на рисунке 4.5.

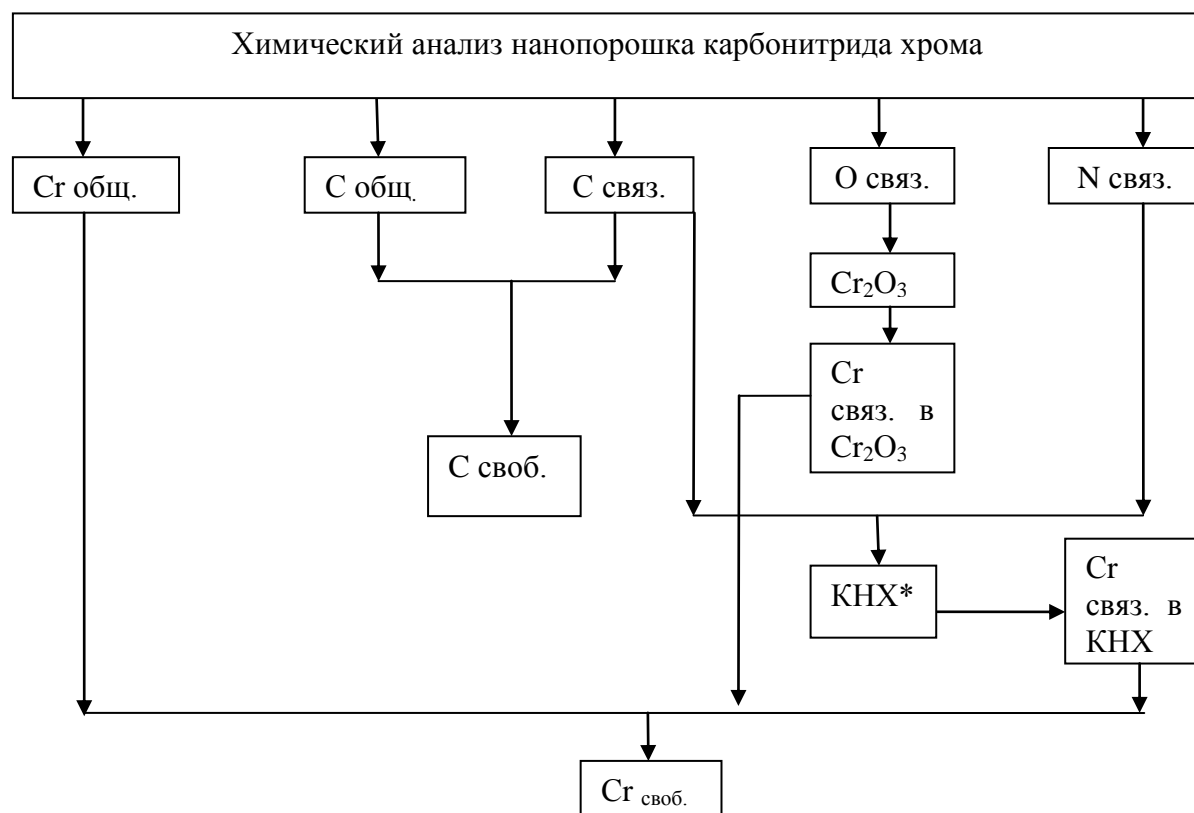


Рисунок 4.5 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава карбонитрида хрома (КНХ^* – карбонитрид хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$)

При химическом анализе продуктов синтеза определялись содержание общего хрома, кислорода, азота, связанного, свободного и общего углерода, после чего рассчитывалось содержание обнаруженных в продуктах синтеза

рентгеновским анализом элементов и веществ. Содержание общего хрома в продуктах синтеза определялось персульфатно-серебряным методом [197], кислорода и азота – импульсной экстракцией [199]. Содержание азота в продуктах синтеза определялось также методом Кьельдаля [197]. Определение содержания общего и связанного в карбонитриде хрома углерода определялось сжиганием навески с медью в токе кислорода при температуре 1473 и 853 К соответственно в экспресс-анализаторе АН-8012. Содержащийся в карбонитриде хрома свободный углерод определялся как $C_{\text{своб.}} \text{ \% масс.} = C_{\text{общ.}} \text{ \% масс.} - C_{\text{связ.}} \text{ \% масс.}$ Содержание карбонитрида хрома определялось расчетным методом по количеству связанного углерода и азота. Окисленность нанопорошка карбонитрида хрома рассчитывалась по отношению массы кислорода к удельной поверхности.

Определение дисперсности и морфологии порошкообразного сырья и продуктов синтеза. Электронно-микроскопическое исследование осуществлялось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии [201, 202], для чего использовались микроскопы EF/4 «Karl Zeis» с увеличением до 40000 [203] и JSM-6700F с увеличением до 300000 [204].

Анализ гранулометрического состава порошковых проб проводился методом статистического обсчета микрофотографий. При построении гистограмм для получения воспроизводимости результатов с точностью 5 % к расчету принималось не менее 600 частиц. При этом средний размер частиц определялся как математическое ожидание распределения. Удельная поверхность нанопорошка определялась по тепловой десорбции аргона в соответствии с ГОСТ 23401-78 (с последующими после 01.01.1985 г. изменениями).

Масс-спектрометрический анализ. Масс-спектры газообразных продуктов синтеза, атмосферных и технологических газов, десорбируемых при термической обработке нанопорошков, снимались на масс-спектрометре МХ 10-1303.

Термогравиметрический анализ. Исследовалось окисление нанопорошков

борида, карбонитрида и карбида хрома на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей» с эталоном из оксида Al_2O_3 в воздушной среде.

Хроматографический анализ. Использовались хроматографы «Цвет-1» с плазменно-ионизационным детектором для определения CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , $C_{10}H_{10}$, цис- и трансбутана, изобутилена, «Циркон-М» с электрохимическим детектором использовался для определения содержания O_2 , ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности для определения содержания N_2 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , C_2N_2 , HCN , H_2O .

4.3 Плазменный синтез борида хрома и анализ полученных результатов

4.3.1 Экспериментальные исследования

Исследования процессов плазменного синтеза дихорида хрома проводились методом планируемого эксперимента. Результаты описаны в работах [7, 9, 64, 172, 173, 205 – 214].

В качестве параметров оптимизации приняты: для варианта 1 ($Cr + 2B = CrB_2$) – содержание в продуктах CrB_2 , $V_{своб.}$; для варианта 2 ($2CrCl_3 + 3H_2 + 4B = 2CrB_2 + 6HCl$) – содержание в продуктах CrB_2 , $V_{своб.}$; для варианта 3 ($Cr_2O_3 + 4B + CH_4 = 2CrB_2 + 3CO + 4H_2$) – содержание CrB_2 , $V_{своб.}$, $C_{общ.}$. Факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 4.1. При проведении экспериментов для вариантов 1 и 2 реализован полный факторный эксперимент 2^4 , а для варианта 3 – полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} . Результаты экспериментов приведены в таблицах 4.2, 4.3, 4.4. Продукты синтеза представляют собой порошки серого цвета с удельной поверхностью для варианта 1 – 14000 – 36000 m^2/kg , для варианта 2 – 10000 – 21000 m^2/kg , для варианта 3 – 28000 – 52000 m^2/kg . Как видно из приведенных результатов, в полученных материалах присутствует только одна боридная фаза – CrB_2 . Содержание дихорида хрома в отдельных опытах

превышает 90 %, что при такой дисперсности порошков является практически максимальной и позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процессов. Следует отметить высокое содержание в полученных порошках кислорода, достигающее 4,55 % (таблица 4.2, опыт № 2). Однако рентгеновским анализом кислородные соединения в продуктах синтезов из хрома и его хлорида обнаружены не были, а химическим анализом материалов, полученных из оксида, установлено наличие «избыточного» или «свободного» кислорода, т.е. превышающего необходимое для связывания в Cr_2O_3 кислорода, что позволяет предположить присутствие его в адсорбированном состоянии или в виде тонких аморфных пленок оксидов бора и хрома на поверхности отдельных частиц и их агрегатов.

Обработка результатов проводилась в соответствии с рекомендациями [215, 216]. Результаты расчётов приведены в таблице 4.5. Взаимосвязь условий синтеза и параметров оптимизации описывается следующими уравнениями:

$$y [\text{CrB}_2(1)] = 78,42 + 6,34x_1 - 3,78x_3 + 2,17x_4 - 1,45x_1x_3, \quad (4.4)$$

$$y [\text{CrB}_2(1) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 5,69 - 1,74x_1 + 1,57x_3 - 0,81x_4, \quad (4.5)$$

$$y [\text{CrB}_2(2)] = 82,24 + 2,99x_1 + 3,91x_3 - 1,41x_4, \quad (4.6)$$

$$y [\text{CrB}_2(2) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 1,93 - 0,64x_3, \quad (4.7)$$

$$y [\text{CrB}_2(3)] = 81,60 + 6,35x_1 + 0,87x_2 - 1,60x_3 - 2,36x_4 + 0,91x_5, \quad (4.8)$$

$$y [\text{CrB}_2(3) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 2,53 - 1,28x_1 + 0,73x_4, \quad (4.9)$$

$$y [\text{CrB}_2(3) - \text{C}_{\text{общ.}}] = 4,76 + 1,59x_3. \quad (4.10)$$

В результате перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие зависимости:

$$[\text{CrB}_2(1)] = -413,53 + 0,09695 T_0 + 2,283 [\text{B}] + 0,1736 \{\text{H}_2\} - 0,00058 T_0 [\text{B}], \quad (4.11)$$

$$[\text{CrB}_2(1) - \text{B}_{\text{своб.}}] = -3,181 - 0,00087 T_0 + 0,1256 [\text{B}] - 0,06 \{\text{H}_2\}, \quad (4.12)$$

$$[\text{CrB}_2(2)] = -3,17 - 0,01495 T_0 + 0,01564 [\text{H}_2] - 0,0564 [\text{B}], \quad (4.13)$$

$$[\text{CrB}_2(2) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 3,85 - 0,00256 [\text{H}_2], \quad (4.14)$$

Таблица 4.1 – Переменные факторы, выбранные для исследования процессов синтеза дихорида хрома

Факторы	Уровни факторов								
	Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
	обозн.	верх. (+)	нижн. (-)	обозн.	верх. (+)	нижн. (-)	обозн.	верх. (+)	нижн. (-)
Начальная температура плазменного потока, К	x ₁	5400	5000	x ₁	5400	5000	x ₁	5400	5000
Температура закалки продуктов синтеза, К	x ₂	2800	2000	x ₂	2800	2000	x ₂	2800	2000
Количество восстановителя (метана / водорода) от стехиометрически необходимого для восстановления Cr ₂ O ₃ / CrCl ₃ до металла, %	–	–	–	x ₃	1000	500	x ₃	150	100
Содержание в шихте бора от стехиометрически необходимого на дихорид, %	x ₃	125	100	x ₄	150	100	x ₄	125	100
Концентрация водорода в плазмообразующем газе, % об.	x ₄	25	0	–	–	–	x ₅	25	0

Таблица 4.2 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 1

№ опыта	Натур. и кодир. значения факторов				Фазовый состав	Содержание бориды хрома и примесей, % масс.					$S_{уд.} (м^2/кг) \cdot 10^{-3}$
	x_1, K	x_2, K	$x_3, \%$	$x_4, \%$ об.		CrB ₂	Cr _{своб.}	B _{своб.}	O	N	
1.	5000(-)	2000(-)	100(-)	0(-)	CrB ₂ , Cr	69,89	17,70	7,97	3,32	1,12	17,5
2.	5400(+)	2000(-)	100(-)	0(-)	CrB ₂	87,67	5,27	2,15	4,55	0,36	34,5
3.	5000(-)	2800(+)	100(-)	0(-)	CrB ₂ , Cr	73,64	10,67	4,35	3,83	0,79	21,1
4.	5400(+)	2800(+)	100(-)	0(-)	CrB ₂	88,13	4,75	4,94	4,08	1,10	30,1
5.	5000(-)	2000(-)	100(-)	25(+)	CrB ₂ , Cr	75,00	14,53	5,93	3,26	1,38	19,0
6.	5400(+)	2000(-)	100(-)	25(+)	CrB ₂	91,21	2,99	1,80	3,29	0,71	35,6
7.	5000(-)	2800(+)	100(-)	25(+)	CrB ₂ , Cr	79,22	11,46	4,68	4,15	0,49	22,2
8.	5400(+)	2800(+)	100(-)	25(+)	CrB ₂	93,12	1,88	1,10	3,16	0,74	34,1
9.	5000(-)	2000(-)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr	64,11	20,11	10,35	4,41	1,02	19,5
10.	5400(+)	2000(-)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr	79,58	10,72	5,54	3,22	0,97	29,9
11.	5000(-)	2800(+)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr	71,02	17,33	9,92	2,55	0,18	14,2
12.	5400(+)	2800(+)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr	76,18	13,13	6,75	2,81	1,03	21,0
13.	5000(-)	2000(-)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr	75,06	13,88	7,14	2,69	1,23	19,1
14.	5400(+)	2000(-)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr	84,18	7,73	3,79	3,15	1,15	36,1
15.	5000(-)	2800(+)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr	68,93	17,65	9,08	3,53	0,81	24,8
16.	5400(+)	2800(+)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr	78,26	12,04	5,50	4,04	1,16	28,3

Таблица 4.3 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 2

№ опыта	Натур. и кодир. значения факторов				Фазовый состав	Содержание бориды хрома и примесей, % масс.						$S_{уд.}, (м^2/кг) \cdot 10^{-3}$
	x_1, K	x_2, K	$x_3, \%$	$x_4, \%$		CrB ₂	CrCl ₂	B _{своб.}	HCl	O	N	
1.	5000(-)	2000(-)	500(-)	100(-)	CrB ₂ , CrCl ₂	78,12	12,02	2,65	2,12	4,33	0,76	16,0
2.	5400(+)	2000(-)	500(-)	100(-)	CrB ₂ , CrCl ₂	80,09	10,26	1,98	3,43	3,06	1,18	16,4
3.	5000(-)	2800(+)	500(-)	100(-)	CrB ₂ , CrCl ₂	74,80	15,46	3,41	3,16	2,98	0,19	14,1
4.	5400(+)	2800(+)	500(-)	100(-)	CrB ₂	83,16	6,26	1,74	2,84	3,15	0,91	21,0
5.	5000(-)	2000(-)	500(-)	150(+)	CrB ₂ , CrCl ₂	75,08	14,68	3,07	3,04	3,96	0,17	12,1
6.	5400(+)	2000(-)	500(-)	150(+)	CrB ₂	82,12	8,79	1,18	3,17	3,63	1,11	19,7
7.	5000(-)	2800(+)	500(-)	150(+)	CrB ₂ , CrCl ₂	72,13	16,79	4,05	2,32	3,37	1,34	10,0
8.	5400(+)	2800(+)	500(-)	150(+)	CrB ₂	81,18	7,71	2,49	2,46	3,01	0,66	16,4
9.	5000(-)	2000(-)	1000(+)	100(-)	CrB ₂	84,00	7,13	1,09	2,93	3,98	0,87	18,1
10.	5400(+)	2000(-)	1000(+)	100(-)	CrB ₂	91,87	0,74	0,28	3,08	2,96	1,01	19,0
11.	5000(-)	2800(+)	1000(+)	100(-)	CrB ₂	86,00	4,94	1,08	2,67	4,15	1,16	17,0
12.	5400(+)	2800(+)	1000(+)	100(-)	CrB ₂	91,15	1,44	0,58	2,61	3,01	0,33	20,0
13.	5000(-)	2000(-)	1000(+)	150(+)	CrB ₂ , CrCl ₂	81,86	9,33	1,67	3,13	3,84	0,17	14,1
14.	5400(+)	2000(-)	1000(+)	150(+)	CrB ₂	85,65	5,57	1,94	2,55	3,81	0,48	16,7
15.	5000(-)	2800(+)	1000(+)	150(+)	CrB ₂ , CrCl ₂	82,03	9,27	2,18	2,13	4,19	0,15	17,0
16.	5400(+)	2800(+)	1000(+)	150(+)	CrB ₂	86,63	5,42	1,46	3,03	2,87	0,59	18,1

Таблица 4.4 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 3

№ ОПЫТ а	Натур. и кодир. значения факторов					Фазовый состав	Содержание бориды хрома и примесей, % масс.						S _{уд.} , (м ² /кг)·10 ⁻³
	x ₁ , К	x ₂ , К	x ₃ , %	x ₄ , %	x ₅ , % об.		CrB ₂	Cr ₂ O ₃	B _{своб.}	С	О	N	
1.	5000(-)	2000(-)	100(-)	100(-)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	79,10	11,86	3,49	3,28	1,82	0,45	28,6
2.	5000(-)	2000(-)	100(-)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	74,34	15,00	4,32	3,61	1,68	1,05	34,1
3.	5000(-)	2000(-)	150(+)	100(-)	25(+)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	76,31	11,04	3,01	7,99	0,88	0,77	52,3
4.	5000(-)	2000(-)	150(+)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	70,00	15,75	4,72	6,21	1,16	1,16	38,4
5.	5000(-)	2800(+)	100(-)	100(-)	25(+)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	79,58	12,06	2,75	2,27	2,11	1,23	29,8
6.	5000(-)	2800(+)	100(-)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	73,26	15,63	5,73	3,05	1,68	0,66	35,0
7.	5000(-)	2800(+)	150(+)	100(-)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	75,08	11,72	2,77	8,48	1,92	0,73	44,6
8.	5000(-)	2800(+)	150(+)	125(+)	25(+)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	74,29	14,68	3,73	5,24	1,69	0,37	36,0
9.	5400(+)	2000(-)	100(-)	100(-)	25(+)	CrB ₂	92,99	0,93	0,21	3,49	1,63	0,94	34,2
10.	5400(+)	2000(-)	100(-)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	84,08	6,35	1,95	4,85	1,87	0,90	30,4
11.	5400(+)	2000(-)	150(+)	100(-)	0(-)	CrB ₂	85,06	3,62	1,28	7,87	1,22	0,95	33,3
12.	5400(+)	2000(-)	150(+)	125(+)	25(+)	CrB ₂	83,96	5,10	2,06	5,96	1,47	1,45	37,5
13.	5400(+)	2800(+)	100(-)	100(-)	0(-)	CrB ₂	93,55	0,86	0,28	2,32	1,88	1,11	32,9
14.	5400(+)	2800(+)	100(-)	125(+)	25(+)	CrB ₂	88,63	5,04	1,00	2,45	2,13	0,65	27,8
15.	5400(+)	2800(+)	150(+)	100(-)	25(+)	CrB ₂	89,94	2,79	0,62	5,07	0,96	0,62	38,9
16.	5400(+)	2800(+)	150(+)	125(+)	0(-)	CrB ₂ , Cr ₂ O ₃	85,37	5,98	2,61	3,95	1,06	1,03	32,6

Таблица 4.5 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процессы синтеза диборида хрома

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов							Проверка адекватности полиномов							
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_{13}	$G_{\text{табл}}$	$G_{\text{эксп}}$	$S^2_{(\bar{y})}$	$S^2_{(bj)}$	Δb_j	$S^2_{\text{ад}}$	$F_{\text{табл}}$	$F_{\text{эксп}}$
y [CrB ₂ (1)]	78,42	6,34	–	-3,78	2,17	–	-1,45	0,471	0,19	1,73	0,11	0,73	2,90	2,88	1,68
y [CrB ₂ (1)-B _{свооб.}]	5,69	-1,74	–	1,57	-0,81	–	–	0,471	0,28	0,77	0,05	0,46	1,53	2,88	1,23
y [CrB ₂ (2)]	82,24	2,99	–	3,91	-1,41	–	–	0,471	0,13	2,67	0,17	0,90	3,09	2,88	1,15
y [CrB ₂ (2)-B _{свооб.}]	1,93	–	–	-0,64	–	–	–	0,471	0,14	0,20	0,01	0,24	0,83	2,88	0,81
y [CrB ₂ (3)]	81,60	6,35	0,87	-1,60	-2,36	0,91	–	0,471	0,15	2,27	0,14	1,13	2,68	2,88	0,59
y [CrB ₂ (3)-B _{свооб.}]	2,53	-1,28	–	–	0,73	–	–	0,471	0,22	1,03	0,06	0,28	0,47	2,88	1,44
y [CrB ₂ (3)-C _{общ.}]	4,76	–	–	1,59	–	–	–	0,471	0,14	2,29	0,14	0,35	1,06	2,88	2,41

$$[\text{CrB}_2(3)] = -66,74 + 0,03 T_0 + 0,002 T_3 - 0,064 [\text{CH}_4] - 0,2 [\text{B}] + 0,0728 \{ \text{H}_2 \}, \quad (4.15)$$

$$[\text{CrB}_2(3) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 30,52 - 0,0064 T_0 + 0,0584 [\text{B}], \quad (4.16)$$

$$[\text{CrB}_2(3) - \text{C}_{\text{общ.}}] = -3,19 + 0,0636 [\text{CH}_4]. \quad (4.17)$$

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.

4.3.2 Анализ полученных результатов

Синтез из хрома и бора. Анализ полученной зависимости (уравнение 4.4) показывает, что для увеличения содержания диборида хрома в продуктах синтеза следует работать на максимальной мощности, близком к стехиометрическому соотношению исходных реагентов и обязательном введении в плазменный поток водорода. Температура закалки практически не влияет на содержание диборида хрома, что объясняется весьма малым временем пребывания продуктов в реакторе (8 – 10 мс), недостаточным для взаимодействия CrB_2 с плазмообразующим газом. На рисунке 4.6 приведена зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза от состава порошкообразной шихты и газа-теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ К}$).

Основными факторами, влияющими на содержание свободного бора в продуктах синтеза, являются x_1 , x_3 и x_4 (уравнение 4.5). Максимальное значение коэффициента регрессии, соответствующего начальной температуре плазменного потока (x_1), в уравнениях 4.4 и 4.5 показывает, что лимитирующей стадией процесса является перевод в газовую фазу исходных порошкообразных реагентов. Существенное снижение содержания свободного бора и увеличение диборида хрома в продуктах синтеза при введении в плазменный поток водорода подтверждает данные термодинамического анализа об участии борводородов в образовании CrB_2 . На рисунке 4.7 приведена зависимость содержания свободного

бора в продуктах синтеза от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).

Оптимальное сочетание технологических факторов для получения продуктов синтеза с максимальным содержанием диборида хрома соответствует опытам 6 и 8 (таблица 4.2). В лучшем из них при начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическом соотношении реагентов, содержании 25 % об. водорода в плазмообразующем газе и закалке продуктов синтеза при 2800 К получены порошки с содержанием, % масс.: CrB_2 – 93,02 – 93,24, $\text{Cr}_{\text{своб.}}$ – 1,65 – 2,02, $\text{B}_{\text{своб.}}$ – 1,09 – 1,26, O – 3,06 – 3,32, N – 0,54 – 1,12 и удельной поверхностью 34000 – 33000 $\text{м}^2/\text{кг}$, что позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процесса. Дифрактограмма полученного образца приведена на рисунке 4.8, а результаты электронно-микроскопического анализа – на рисунках 4.9 и 4.10. Для сравнения на рисунках 4.8 и 4.9 приведены дифрактограмма и микрофотография диборида хрома, полученного магнетермическим синтезом из хлорида хрома (III) и бора и измельченного в шаровой мельнице в течение 6 часов в жидкой среде. Определенный различными методами размер частиц порошка, а также рассчитанные параметры кристаллической решетки диборида хрома приведены в таблице 4.6.

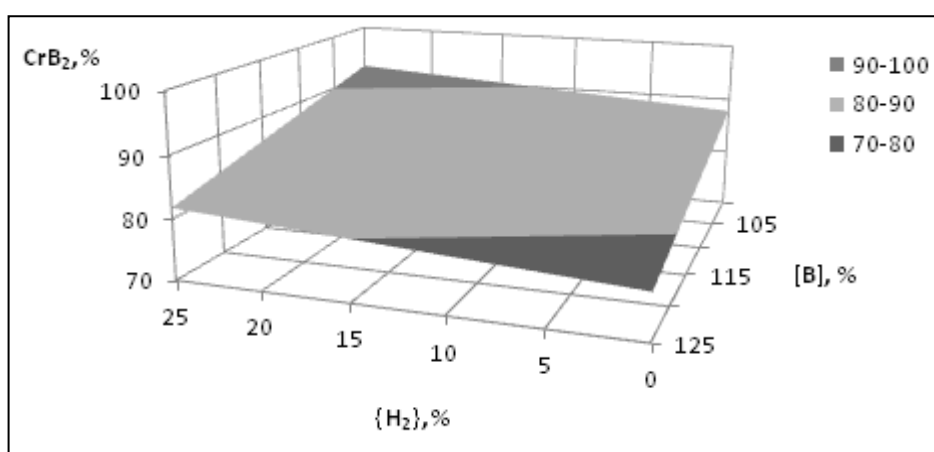


Рисунок 4.6 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 1) от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя

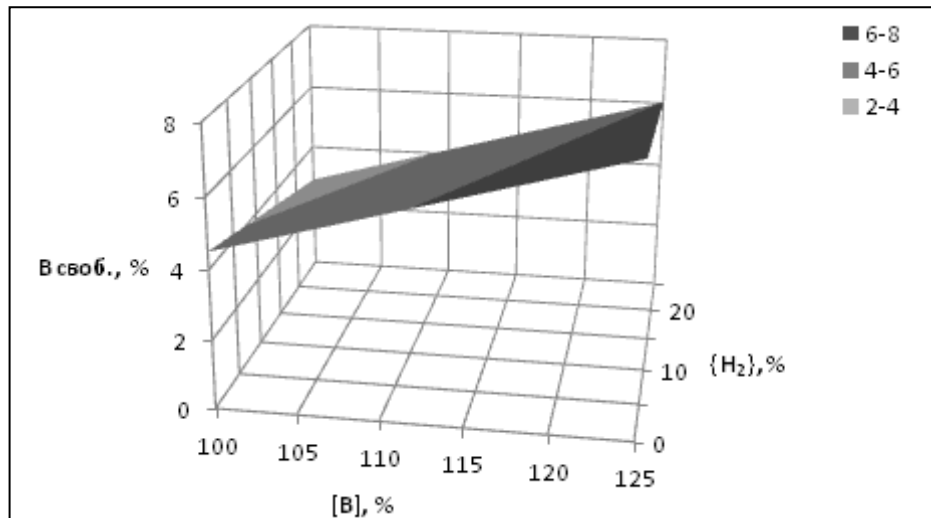


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 1) от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя ($T_0 = 5400$ К)

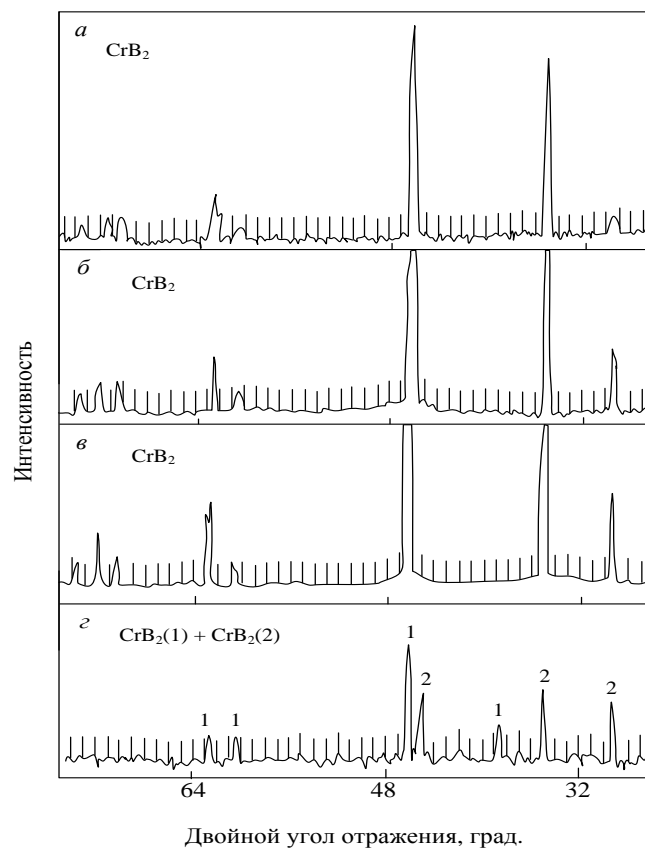


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы диборида хрома, полученного плазменным синтезом из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и магнетермическим синтезом из хлорида (г)

Таблица 4.6 – Размер частиц и параметры решетки диборида хрома плазменного синтеза

Способ синтеза	Размер частиц, нм			Параметры решетки, нм	
	Метод определения				
	БЭТ	Рентген.	ПЭМ	а	с
Вариант 1	39,0	40,4	42,0	0,2964	0,3059
Вариант 2	70,0	68,0	74,0	0,2970	0,3063
Вариант 3	40,0	69,0	71,0	0,2968	0,3060

На микрофотографии (рисунок 4.9 а), полученной с помощью ПЭМ с использованием приготовленных препаратов, видно, что ПЭМ обеспечивает такие результаты как визуализация отдельных частиц, определение их размеров и констатация наноуровня, подтверждение формы частиц, близкой к шаровидной. Анализ микрофотографии также позволяет установить основной размерный диапазон наночастиц, соответствующий 20 – 50 нм, а также построить гистограмму (рисунок 4.10 а). Средний и максимальный размер наночастиц диборида хрома составляет 42,0 и 90,0 нм. Шаровидная форма наночастиц позволяет предположить, что процесс боридообразования протекает по механизму «пар – расплав – кристалл». Для промышленного микропорошка диборида хрома (рисунок 4.9 г) характерна осколочная, геометрически неправильная форма частиц, свойственная механически измельченным материалам, а размерный диапазон составляет 1 – 6 мкм.

Микрофотографии РЭМ нанопорошка диборида хрома приведены на рисунке 4.11, из которого следует, что нанопорошок в состоянии поставки представлен агрегатами шарообразной или близкой к ней формы различных размеров – от 150 до 500 нм, образованными сообществом шаровидных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования микрокапель хрома, образующихся при объемной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и

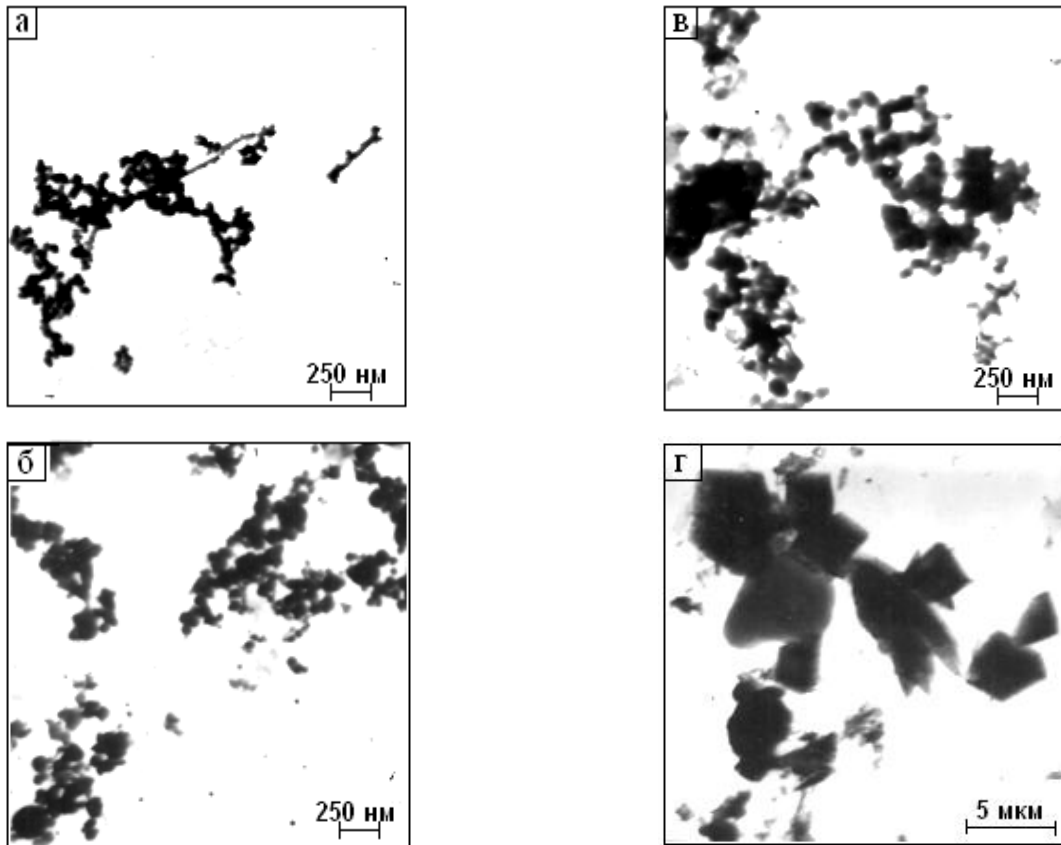


Рисунок 4.9 – Микрофотографии (ПЭМ) дихорида хрома плазменного синтеза из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и магнетермического синтеза из хлорида (г)

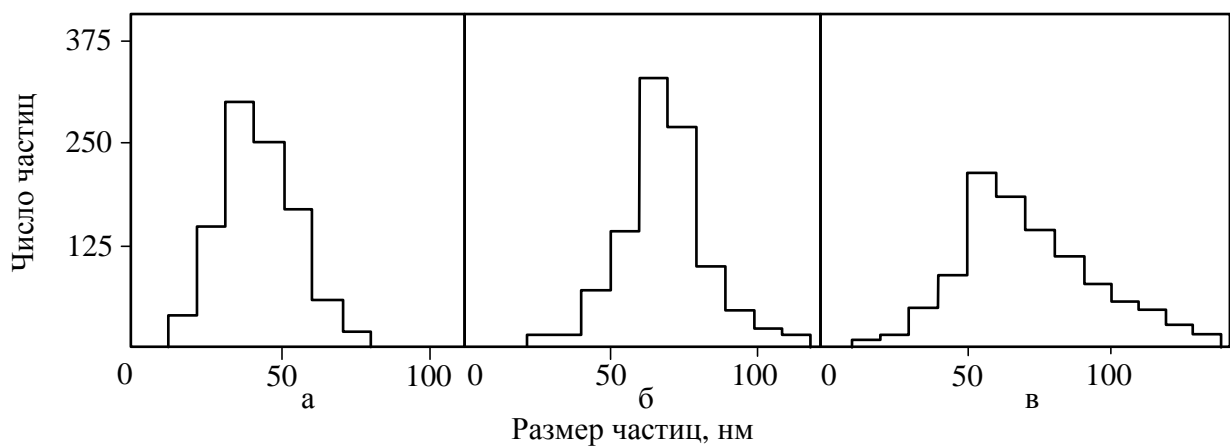


Рисунок 4.10 – Дисперсный состав нанопорошков дихорида хрома плазменного синтеза из хрома (а, число частиц 738), его хлорида (б, 965) и оксида (в, 1143)

кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объема указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции.

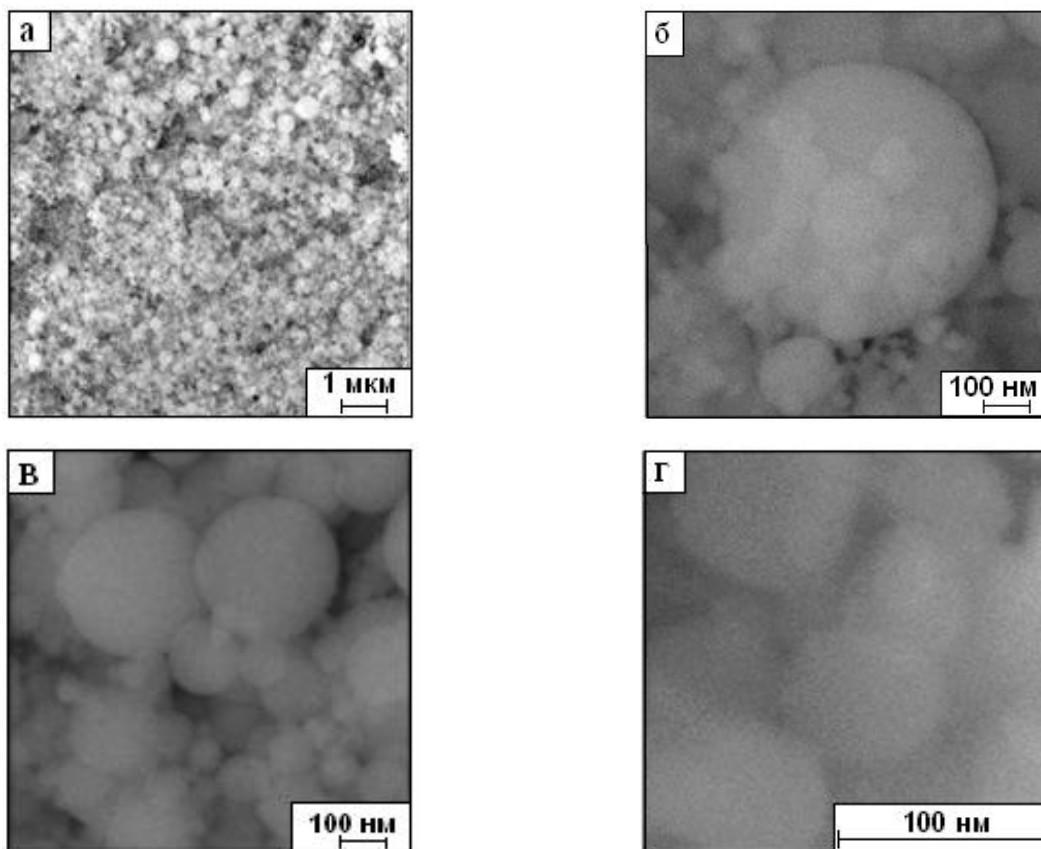


Рисунок 4.11 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка дихорида хрому плазменного синтеза из хрому-борсодержащей шихты:
а – в состоянии поставки; б – морфологическая картина агрегата;
в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Более высокая дисперсность нанопорошка дихорида хрому, полученного синтезом из элементов, по сравнению с нанопорошками, полученными по другим исследуемым вариантам, объясняется, по-видимому, высокой концентрацией хрому и бору в реакторе при одинаковой для всех технологических вариантов массовой расходной концентрации исходной шихты и, как следствие этого, образованием большего количества центров кристаллизации. Следует отметить хорошее совпадение результатов определения размера частиц, полученных различными методами (таблица 4.6).

Восстановительный синтез из хлорида хрома и бора. Анализ уравнений регрессии 4.6 и 4.7 показывает, что содержание диборида хрома и свободного бора в продуктах синтеза зависит от начальной температуры плазмы, количества восстановителя и соотношения исходных реагентов. По значимости коэффициентов факторы располагаются в следующий ряд

$$x_3 > x_1 > x_4 ([B] > T_0 > \{H_2\}).$$

Максимальное значение коэффициента при x_3 подтверждает результаты термодинамического анализа системы Cr–B–Cl–H–N, указывающие на необходимость использования значительных избытков водорода для восстановления хлорида. На рисунке 4.12 приведена зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза от состава порошкообразной шихты и количества восстановителя ($T_0 = 5400$ К), а на рисунке 4.13 – зависимость содержания свободного бора в дибориде хрома от количества восстановителя ($T_0 = 5400$ К).

Оптимальные условия процесса соответствуют реализованным в опытах 10 и 12 (таблица 4.3). Действительно, при проведении этих опытов в продуктах синтеза достигнуто наибольшее содержание диборида хрома. В лучшем из них (10) получены продукты с содержанием 91,74 – 92,00 % масс. CrB_2 , 0,68 – 0,84 % масс. $CrCl_2$, 0,26 – 0,35 % масс. $V_{своб.}$, 2,96 – 3,40 % масс. HCl , 2,74 – 3,12 % масс. O , 0,87 – 1,12 % масс. N . Данный опыт проводился при начальной температуре плазменного потока 5400 К, стехиометрическом соотношении реагентов в шихте, десятикратном избытке восстановителя – водорода и температуре закалки 2800 К. Удельная поверхность продуктов синтеза составляет 18000 – 19000 м²/кг. Дифрактограмма полученного диборида хрома приведена на рисунке 4.8 б, микрофотография (ПЭМ) – на рисунке 4.9 б, гистограмма – на рисунке 4.10 б, а результаты определения размера частиц и параметров кристаллической решетки – в таблице 4.6.

Как и в предыдущем случае, продукты синтеза представлены частицами шаровидной формы (рисунок 4.9 б), что свидетельствует об идентичности механизмов формирования дисперсной фазы. Основное количество частиц имеет размер 50 – 90 нм, а максимальный не превышает 130 нм (рисунок 4.10 б).

Средний размер частиц при этом составляет 74,0 нм, что удовлетворительно согласуется с результатами других методов определения (таблица 4.6).

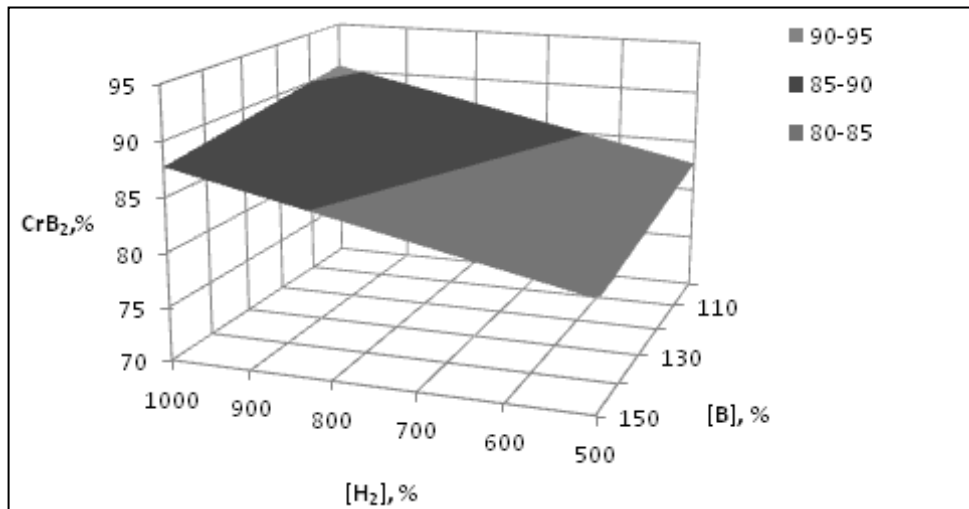


Рисунок 4.12 – Зависимость содержания CrB₂ в продуктах синтеза (вариант 2) от состава порошкообразной шихты и количества восстановителя ($T_0 = 5400$ K)

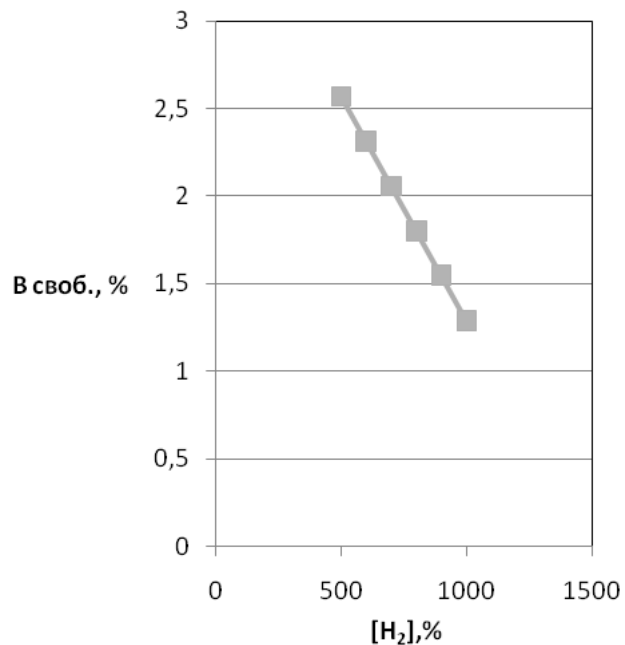


Рисунок 4.13 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 2) от количества восстановителя ($T_0 = 5400$ K)

Восстановительный синтез из оксида хрома и бора. Все исследуемые факторы оказывают существенное влияние на содержание диборида хрома в продуктах синтеза. Ранжирование факторов приводит к ряду

$$x_1 > x_4 > x_5 > x_3 > x_2 (T_0 > [B] > \{H_2\} > [CH_4] > T_3).$$

Значимость коэффициента регрессии при факторе, определяющем температуру закалки продуктов синтеза (x_2) (уравнение 4.8), объясняется сильным влиянием последнего на содержание в продуктах синтеза углерода (уравнение 4.10), количество которого может достигать 8,5 % (таблица 4.4).

Анализ уравнения 4.8 показывает, что для увеличения содержания диборида хрома в продуктах следует работать на повышенных мощностях, близких к стехиометрическим соотношениям исходных компонентов, с обязательным введением в плазменный поток азота водорода и температуре закалки продуктов 2800 К. На рисунке 4.14 приведена зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза от состава газа-теплоносителя и количества восстановителя (метана), на рисунке 4.15 – зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза от состава порошкообразной шихты и начальной температуры плазменного потока, на рисунке 4.16 – зависимость содержания общего углерода от количества восстановителя (метана).

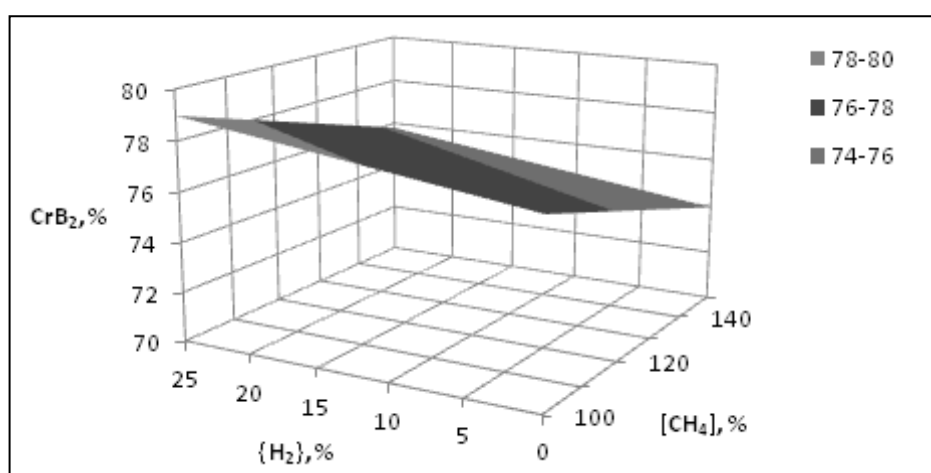


Рисунок 4.14 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 3) от состава газа-теплоносителя и количества восстановителя (метана)
($T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2400$ К, $[B] = 112,5$ %)

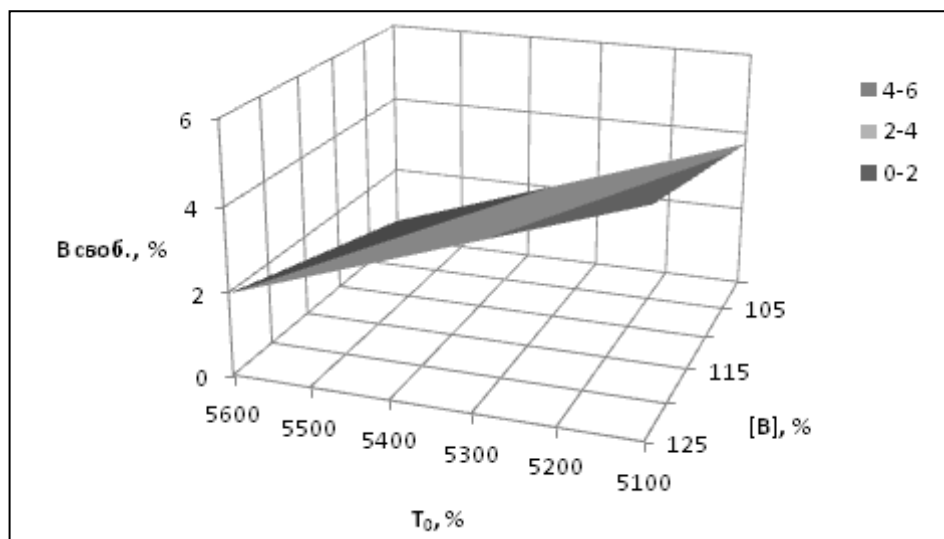


Рисунок 4.15 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 3) от состава порошкообразной шихты и начальной температуры плазменного потока

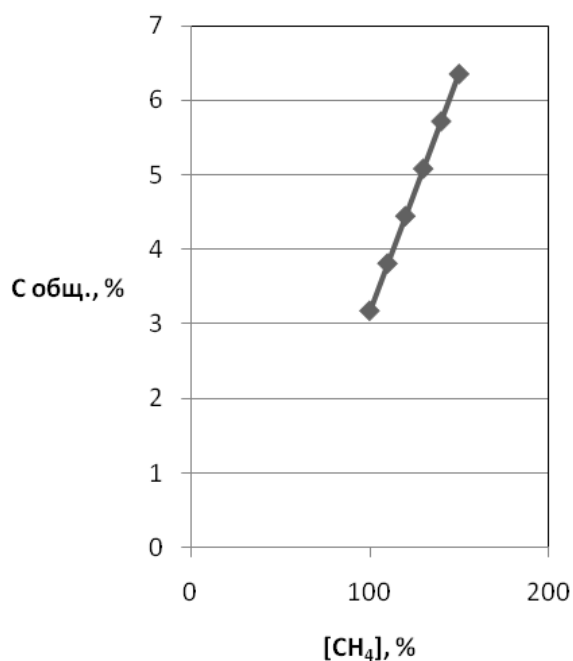


Рисунок 4.16 – Зависимость содержания общего углерода в продуктах синтеза (вариант 3) от количества восстановителя (метана)

При реализации матрицы планирования (таблица 4.4) ни в одном опыте не было соблюдено выполнение оптимального сочетания технологических параметров. Поэтому матрица достроена дополнительным экспериментом, проведенным при начальной температуре плазменного потока 5400 К,

стехиометрическом соотношении исходных реагентов и восстановителя – метана, содержании 25 % об. водорода в плазмообразующем газе и температуре закалки 2800 К. При этих условиях получены продукты с содержанием 93,84 – 94,02 % CrB_2 , что несколько выше, чем в лучших опытах матрицы (таблица 4.4), 0,76 – 1,00 % Cr_2O_3 , 0,20 – 0,34 % $\text{B}_{\text{своб.}}$, 1,74 – 2,46 % С, 1,74 – 2,03 % О, 0,63 – 0,98 % N и удельной поверхностью 32000 – 33500 $\text{м}^2/\text{кг}$. Дифрактограмма полученного образца приведена на рисунке 4.8 в, микрофотография (ПЭМ) – на рисунке 4.9 в, гистограмма распределения частиц по размерам – на рисунке 4.10 в, определенный различными методами размер частиц и параметры кристаллической решетки – в таблице 4.6.

Средний размер частиц диборида хрома по данным электронно-микроскопического и рентгеновского анализов составляет 69 – 71 нм, причем большинство частиц имеет крупность 60 – 70 нм, а максимальный размер частиц не превышает 130 нм (рисунок 4.10 в). Рассчитанный по методу БЭТ размер частиц составляет 40,0 нм (таблица 4.6). Такое расхождение результатов может быть связано с большой удельной поверхностью образующегося при синтезе пиролитического углерода. Полидисперсность полученных при восстановлении оксида хрома в присутствии бора продуктов превышает таковую для продуктов других рассматриваемых способов синтеза, что может быть связано с повышенной неизотермичностью плазменного потока, вызванной вводом в камеру смешения восстановителя – метана.

4.3.3 Выбор оптимального технологического варианта

Параметры синтеза диборида хрома с использованием различного хромсодержащего сырья и его основные характеристики приведены в таблице 4.7.

Сравнение полученных результатов позволяет выделить следующие общие закономерности и некоторые особенности исследованных технологических вариантов плазменного синтеза диборида хрома:

1. Во всех вариантах единственной боридной фазой является диборид CrB_2 , причем содержание его составляет, % масс.: 92,00 – 93,00 (1), 91,45 – 92,30 (2),

Таблица 4.7 – Параметры синтеза диборида хрома и его основные характеристики*

Параметры синтеза и характеристики диборида хрома	Технологические варианты синтеза		
	1 (Cr+B+H ₂)	2 (CrCl ₃ +B+H ₂)	3 (Cr ₂ O ₃ +B+CH ₄ +H ₂)
Состав газа-теплоносителя, % об.			
- азот	74,0	74,0	74,0
- водород	25,0	25,0	25,0
- природный газ (метан)	1,0	1,0	1,0
Химический состав хром-борсодержащего сырья, % масс., и его крупность, мкм			
- хром металлический марки ПХ1М	98,3; 2...10	99,0; 0,5...13	99,0; 1...3
- трихлорид хрома (ТУ 6-09-02-269-97, изм.)			
- оксид хрома марки ОХМ-0			
- бор аморфный марки В-99	99,0; 0,25...0,40	99,0; 0,25...0,40	99,0; 0,25...0,40
Количество бора в порошкообразной шихте, % от стехиометрического	100 – 120	100 – 120	100 – 120
Количество восстановителя (метана), % от стехиометрического	–	–	100 – 120
Производительность по сырью, кг/ч	3,56	4,04	3,56
Начальная температура плазменного потока, К	н.м. 5400	н.м. 5400	н.м. 5400
Температура закалки, К	2600 – 2800	2600 – 2800	2600 – 2800
Фазовый состав	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂

Продолжение таблицы 4.7

Параметры синтеза и характеристики диборида хрома	Технологические варианты синтеза		
	1 (Cr+B+H ₂)	2 (CrCl ₃ +B+H ₂)	3 (Cr ₂ O ₃ +B+CH ₄ +H ₂)
Химический состав, % масс.			
- CrB ₂	92,00 – 93,00	91,45 – 93,00	92,60 – 93,50
- бор свободный	1,05 – 1,27	0,38 – 0,49	0,40 – 0,45
- хром свободный	1,55 – 2,10	–	–
- углерод общий	–	–	1,72 – 2,33
- дихлорид хрома	–	0,74 – 0,85	–
- оксид хрома	–	–	0,86 – 1,00
- хлороводород	–	2,72 – 2,49	–
- кислород	3,07 – 3,28	2,76 – 3,12	1,80 – 1,95
- азот	0,57 – 0,95	0,72 – 0,82	0,85 – 0,90
- летучие	0,50 – 0,76	0,50 – 0,66	0,83 – 0,90
Выход диборида хрома, % масс.	91,0 – 92,0	91,0 – 92,0	91,0 – 92,0
Производительность, кг/ч	3,00	1,60	2,40
Интенсивность, кг/ч·м ³	1364	727	1091
Удельная поверхность, м ² /кг	33000 – 35000	18000 – 19000	32000 – 34000
Размер** частиц, нм	42,0	74,0	71,0
Форма частиц	Шаровидная	Шаровидная	Шаровидная
Окисленность*** нанопорошка диборида хрома×10 ⁷ , кг кислорода / м ² удельной поверхности	9,03 – 9,65	14,50 – 16,40	5,45 – 5,90
* Средние результаты, полученные для 5 параллельных опытов; ** рассчитывался по величине удельной поверхности; *** определялась после выдержки нанопорошков на воздухе в течение 24 ч.			

92,60 – 93,50 (3).

2. Лимитирующей стадией исследуемых процессов является испарение порошкообразной шихты. Об этом свидетельствуют максимальные значения коэффициентов уравнений регрессии, соответствующих начальной температуре плазменного потока, в уравнениях 4.4, 4.6, 4.8.

3. Температура закалки практически не влияет на содержание диборида хрома в получаемых материалах (уравнения 4.4, 4.6), что объясняется весьма малым временем пребывания продуктов синтеза в реакторе (8 – 10 мс), недостаточным для взаимодействия образовавшегося CrB_2 с плазмообразующим газом. Значимость коэффициента регрессии, соответствующего температуре закалки для получения CrB_2 из оксида, объясняется влиянием последнего на содержание в продуктах углерода (уравнения 4.8, 4.10).

4. Введение в плазмообразующий газ водорода повышает содержание CrB_2 в продуктах синтеза (уравнения 4.4, 4.6, 4.8), что подтверждает результаты термодинамического анализа о возможной газификации бора и участии борводородов в образовании диборида хрома.

5. Продукты синтеза получены в виде нанодисперсных порошков с частицами шаровидной формы, что, по-видимому, связано с единым для всех исследуемых процессов механизмом образования дисперсной фазы, реализуемым по схеме «пар – расплав – кристалл».

6. Нанопорошки диборида хрома содержат значительное количество кислорода, составляющее, % масс., 3,07 – 3,27 (1), 2,76 – 3,12 (2), 1,80 – 1,95 (3), хотя получены в условиях, исключающих их окисление кислородом газа-теплоносителя. По-видимому, нанопорошки диборида хрома активно адсорбируют кислород и влагу при хранении на воздухе и по уровню окисленности могут быть расположены в следующий ряд, кг кислорода/м² поверхности: 5,45 – 5,90 (3), 9,03 – 9,65 (1), 14,50 – 16,40 (2).

Наряду с общими закономерностями исследуемые технологические процессы имеют и некоторые особенности, обусловленные главным образом

использованием порошкообразных шихт с различным содержанием хрома как боридообразующего металла:

1. Технологические варианты синтеза значительно отличаются по таким показателям, как производительность (кг/ч) и интенсивность (кг/ч·м³), составляющим соответственно 3,00 и 1364 (1); 1,60 и 727 (2) и 2,40 и 1091 (3).

2. Для диборида хрома 1-го варианта синтеза также характерен самый высокий уровень дисперсности – удельная поверхность составляет 33000 – 35000 м²/кг, средний размер частиц 42,0 нм (для сравнения эти показатели для 2-го и 3-его варианта 18000 – 19000, 74 и 32000 – 34000, 71,0 соответственно).

3. С учетом отмеченных выше особенностей 1-ый вариант синтеза диборида хрома – из хром-борсодержащей шихты в азотно-водородном плазменном потоке – является наиболее перспективным для дальнейшего исследования и технологического освоения.

4.4 Плазменный синтез карбонитрида хрома и анализ полученных результатов

4.4.1 Экспериментальные исследования

Исследования процессов плазменного синтеза карбонитрида хрома проводились методом планируемого эксперимента. Результаты описаны в работах [6, 8, 210, 211, 217 – 222].

В качестве параметров оптимизации приняты: для варианта 1 ($3\text{Cr} + 1,6\text{CH}_4 + 0,2\text{N}_2 = \text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 + 3,2\text{H}_2$) – содержание в продуктах $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, $\text{Cr}_{\text{своб.}}$, $\text{C}_{\text{своб.}}$; для варианта 2 ($3\text{CrCl}_3 + 1,6\text{CH}_4 + 1,3\text{H}_2 + 0,2\text{N}_2 = \text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 + 9\text{HCl}$) – содержание $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, $\text{C}_{\text{своб.}}$; для варианта 3 ($3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12,2\text{CH}_4 + 0,4\text{N}_2 = 2\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 + 9\text{CO} + 24,4\text{H}_2$) – содержание $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, $\text{C}_{\text{своб.}}$. Факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса синтеза карбонитрида хрома

Факторы	Уровни факторов		
	Обозначение	Верхний (+)	Нижний (-)
Начальная температура плазменного потока, К	x_1	5400	5000
Температура закалки продуктов синтеза, К	x_2	2200	1900
Количество метана от стехиометрически необходимого для образования карбида хрома, %	x_3	150	100
Концентрация водорода в плазмообразующем газе, % об.	x_4	5* 10**	0* 5**
Количество атомарного азота в плазмообразующем газе, N (NH ₃)/C(CH ₄), % от стехиометрически необходимого для связывания углерода в циановодород	x_5	25	0
* вариант 1, 3 ** вариант 2			

При проведении экспериментов для всех трех вариантов реализована полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} . Результаты экспериментов приведены в таблицах 4.9, 4.10, 4.11. Продукты синтеза представляют собой порошки серого цвета с удельной поверхностью для варианта 1 – 27000 – 36000 м²/кг, для варианта 2 – 16000 – 26000 м²/кг, для варианта 3 – 21000 – 31000 м²/кг. Как видно из приведенных результатов, в полученных материалах присутствует только одна хром-углеродсодержащая фаза – карбонитрид состава Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂. Содержание карбонитрида хрома в продуктах синтеза достигает в варианте 1 92,63 % масс. (таблица 4.9, опыт № 4), варианте 2 – 90,52 % масс. (таблица 4.10, опыт № 6), варианте 3 – 91,20 % масс. (таблица 4.11, опыт № 4). Самое высокое содержание кислорода отмечается в продуктах синтеза варианта 2 – 4,1 % масс. (таблица 4.10, опыт № 1). При этом кислородсодержащие соединения хрома рентгеновским анализом не обнаруживаются.

Обработка результатов проводилась в соответствии с рекомендациями [215, 216]. Результаты расчетов приведены в таблице 4.12. Взаимосвязь условий синтеза и параметров оптимизации описывается уравнениями 4.18 – 4.20 (вариант 1), 4.21 – 4.22 (вариант 2), 4.23 – 4.24 (вариант 3):

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)] = 81,93 + 5,778 x_1 - 1,039 x_4 - 3,033 x_5 - 0,517 x_{15}, \quad (4.18)$$

Таблица 4.9 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 1

№ опыта	Натур. и кодир. значения факторов					Фазовый состав	Содержание карбонитрида хрома и примесей, % масс.					$S_{уд.} \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2/\text{кг}$
	$x_1, \text{ К}$	$x_2, \text{ К}$	$x_3, \%$	$x_4, \%$ об.	$x_5, \%$		$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	$\text{Cr}_{своб.}$	$\text{C}_{своб.}$	Cr_2O_3	$\text{N}_{связ.}$	
1.	5000(-)	1900(-)	100(-)	0(-)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	80,15	12,03	2,06	5,77	2,49	30,00
2.	5400(+)	1900(-)	100(-)	0(-)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	85,38	7,52	1,73	5,39	2,65	32,00
3.	5000(-)	2200(+)	100(-)	0(-)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	75,48	16,03	2,78	5,72	2,34	28,00
4.	5400(+)	2200(+)	100(-)	0(-)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	92,63	2,10	1,35	3,93	2,88	37,00
5.	5000(-)	1900(-)	100(-)	5(+)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	72,88	18,23	3,18	5,48	2,26	27,00
6.	5400(+)	1900(-)	100(-)	5(+)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	91,02	3,06	1,60	4,33	2,81	36,00
7.	5000(-)	2200(+)	100(-)	5(+)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	76,22	15,00	2,70	6,09	2,36	28,00
8.	5400(+)	2200(+)	100(-)	5(+)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	83,60	10,29	1,43	4,69	2,60	31,00
9.	5000(-)	1900(-)	150(+)	0(-)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	74,30	16,00	4,40	5,30	2,30	27,00
10.	5400(+)	1900(-)	150(+)	0(-)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	91,22	2,85	1,45	4,49	2,83	36,00
11.	5000(-)	2200(+)	150(+)	0(-)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	79,47	12,43	2,56	5,56	2,47	29,00
12.	5400(+)	2200(+)	150(+)	0(-)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	85,02	7,46	2,24	5,29	2,64	31,00
13.	5000(-)	1900(-)	150(+)	5(+)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	78,80	13,93	2,56	4,72	2,44	29,00
14.	5400(+)	1900(-)	150(+)	5(+)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	82,60	10,39	1,73	5,29	2,56	31,00
15.	5000(-)	2200(+)	150(+)	5(+)	25(+)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2, \text{ Cr}$	71,85	14,49	3,67	6,01	2,25	27,00
16.	5400(+)	2200(+)	150(+)	5(+)	0(-)	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	90,10	2,72	2,03	5,17	2,80	33,00

Таблица 4.10 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 2

№ опыта	Натур. и кодир. значения факторов					Фазовый состав	Содержание карбонитрида хрома и примесей, % масс.						S _{уд.} · 10 ⁻³ , м ² /кг
	x ₁ , К	x ₂ , К	x ₃ , %	x ₄ , % об.	x ₅ , %		Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	CrCl ₂	C _{своб.}	HCl	O	N	
1.	5000(-)	1900(-)	100(-)	5(-)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	77,23	13,96	2,05	1,98	4,01	0,77	19,00
2.	5400(+)	1900(-)	100(-)	5(-)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	81,68	9,59	1,97	2,64	3,16	0,99	20,00
3.	5000(-)	2200(+)	100(-)	5(-)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	75,08	13,29	2,74	3,12	2,94	0,83	17,00
4.	5400(+)	2200(+)	100(-)	5(-)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	89,37	2,34	1,59	2,83	3,01	0,92	24,00
5.	5000(-)	1900(-)	100(-)	10(+)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	74,62	16,00	2,94	2,55	3,48	0,72	18,00
6.	5400(+)	1900(-)	100(-)	10(+)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	90,52	1,00	1,82	2,21	3,52	0,92	25,00
7.	5000(-)	2200(+)	100(-)	10(+)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	72,91	17,58	2,21	2,46	3,79	1,05	17,00
8.	5400(+)	2200(+)	100(-)	10(+)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	85,64	6,07	1,63	2,02	3,63	1,01	24,00
9.	5000(-)	1900(-)	150(+)	5(-)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	70,98	18,21	3,29	3,02	3,84	0,69	16,00
10.	5400(+)	1900(-)	150(+)	5(-)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	86,22	5,22	2,00	1,98	3,71	0,87	25,00
11.	5000(-)	2200(+)	150(+)	5(-)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	73,84	15,93	2,87	2,63	4,00	0,73	17,00
12.	5400(+)	2200(+)	150(+)	5(-)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	83,13	7,67	2,02	2,14	3,92	1,12	24,00
13.	5000(-)	1900(-)	150(+)	10(+)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	74,11	16,00	2,30	2,78	3,85	0,96	18,00
14.	5400(+)	1900(-)	150(+)	10(+)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	84,63	6,05	1,64	2,48	4,02	1,18	24,00
15.	5000(-)	2200(+)	150(+)	10(+)	25(+)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ , CrCl ₂	70,18	19,48	3,08	3,04	3,12	1,10	16,00
16.	5400(+)	2200(+)	150(+)	10(+)	0(-)	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	90,05	1,47	1,71	2,73	2,99	1,05	26,00

Таблица 4.11 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 3

№ опыта	Натур. и кодир. значения факторов					Фазовый состав	Содержание карбонитрида хрома и примесей, % масс.					$S_{уд.} \cdot 10^{-3},$ $м^2/кг$
	x_1, K	x_2, K	$x_3, \%$	$x_4, \%$ об.	$x_5, \%$		$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	Cr_2O_3	$C_{своб.}$	O	N	
1.	5000(-)	1900(-)	100(-)	0(-)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	77,12	18,16	2,33	1,66	0,73	23,00
2.	5400(+)	1900(-)	100(-)	0(-)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	83,45	12,08	1,72	1,91	1,84	25,00
3.	5000(-)	2200(+)	100(-)	0(-)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	74,69	20,07	2,96	1,49	1,79	22,00
4.	5400(+)	2200(+)	100(-)	0(-)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	91,20	3,01	1,28	1,87	0,82	31,00
5.	5000(-)	1900(-)	100(-)	5(+)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	70,03	24,01	3,62	1,54	0,71	23,00
6.	5400(+)	1900(-)	100(-)	5(+)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	90,62	4,91	1,53	1,94	1,00	29,00
7.	5000(-)	2200(+)	100(-)	5(+)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	75,20	19,49	2,63	1,72	0,96	24,00
8.	5400(+)	2200(+)	100(-)	5(+)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	82,19	13,16	1,59	1,94	1,12	23,00
9.	5000(-)	1900(-)	150(+)	0(-)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	72,15	20,5	4,82	1,64	0,89	21,00
10.	5400(+)	1900(-)	150(+)	0(-)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	90,02	5,06	1,93	1,92	1,07	27,00
11.	5000(-)	2200(+)	150(+)	0(-)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	78,61	16,21	2,52	1,74	0,92	24,00
12.	5400(+)	2200(+)	150(+)	0(-)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	86,02	8,91	2,27	1,94	0,89	27,00
13.	5000(-)	1900(-)	150(+)	5(+)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	77,23	17,67	2,63	1,69	0,78	25,00
14.	5400(+)	1900(-)	150(+)	5(+)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	82,02	13,24	1,87	1,91	0,96	26,00
15.	5000(-)	2200(+)	150(+)	5(+)	25(+)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2, Cr_2O_3$	70,87	23,21	3,73	1,23	0,96	22,00
16.	5400(+)	2200(+)	150(+)	5(+)	0(-)	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	89,98	5,21	2,23	1,79	0,79	31,00

Таблица 4.12 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процесс синтеза карбонитрида хрома

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов						
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₁₂
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)]	81,93	5,778	–	–	-1,039	-3,033	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-Cr _{своб.}]	10,4	-4,6	–	–	0,85	2,42	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-C _{своб.}]	2,3	-0,65	–	0,24	–	0,30	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)]	80,71	6,225	–	–	-0,945	-3,035	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)-C _{своб.}]	2,24	-0,44	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)]	81,93	5,778	–	–	-1,039	-3,033	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)-C _{своб.}]	2,5	-0,68	–	0,27	–	0,34	–

Продолжение таблицы 4.12

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов								
	b ₁₃	b ₁₄	b ₁₅	b ₂₃	b ₂₄	b ₂₅	b ₃₄	b ₃₅	b ₄₅
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)]	–	–	-0,517	–	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-Cr _{своб.}]	–	–	0,73	–	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-C _{своб.}]	–	–	-0,21	–	0,09	-0,118	-0,103	0,128	-0,16
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)-C _{своб.}]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)]	–	–	-0,517	–	–	–	–	–	–
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)-C _{своб.}]	–	–	-0,28	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы 4.12

Параметр	Значимые коэффициенты полиномов								
	G _{табл.}	G _{эксп.}	S ² _{y}	S ² _{b}	±b	S ² _{ад.}	F _{табл.}	F _{эксп.}	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)]	0,471	0,12	0,38	0,02375	±0,33	0,84	2,88	2,2	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-Cr _{своб.}]	0,471	0,44	0,94	0,06125	±0,54	0,59	2,88	0,625	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (1)-C _{своб.}]	0,471	0,3	0,02	0,00125	±0,08	3,58	2,88	1,58	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)]	0,471	0,165	1,96	0,123	±0,77	2,1	2,88	1,07	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (2)-C _{своб.}]	0,471	0,33	0,126	0,008	±0,19	0,18	2,88	1,43	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)]	0,471	0,17	0,76	0,05	±0,48	1,074	2,88	1,42	
y [Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ (3)-C _{своб.}]	0,471	0,399	0,2	0,013	±0,25	0,16	2,88	0,8	

Примечание: b₀, b_i, b_{ij} – коэффициенты регрессии; S²_{y}, S²_{b}, S²_{ад.} – оценки дисперсии параметра, коэффициентов регрессии и адекватности; G, F – критерии Кохрена и Фишера.

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)\text{-Cr}_{\text{своб.}}] = 10,4 - 4,61 x_1 + 0,85 x_4 + 2,42 x_5 + 0,73 x_{15}, \quad (4.19)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)\text{-C}_{\text{своб.}}] = 2,3 - 0,65 x_1 + 0,24 x_3 + 0,30 x_5 - 0,21 x_{15}, \quad (4.20)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(2)] = 80,71 + 6,225 x_1 - 0,945 x_4 - 3,035 x_5, \quad (4.21)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(2)\text{-C}_{\text{своб.}}] = 2,24 - 0,44 x_1, \quad (4.22)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(3)] = 81,93 + 5,778 x_1 - 1,039 x_4 - 3,033 x_5 - 0,517 x_{15} - 0,591 x_{24}, \quad (4.23)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(3) - \text{C}_{\text{своб.}}] = 2,5 - 0,68 x_1 + 0,27 x_3 + 0,34 x_5 - 0,28 x_{15}. \quad (4.24)$$

В результате перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие зависимости:

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)] = -66,12 + 0,03 T_0 - 0,42 \{H_2\} - 0,14 \{N\} - 0,00002 T_0 \{N\}, \quad (4.25)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1) - \text{Cr}_{\text{своб.}}] = 147,95 - 0,027 T_0 - 0,34 \{H_2\} - 1,37 \{N\} + 0,0003 T_0 \{N\}, \quad (4.26)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1) - \text{C}_{\text{своб.}}] = 11,2 - 0,002 T_0 + 0,0096 \{CH_4\} + 0,44 \{N\} - 0,00008 T_0 \{N\}, \quad (4.27)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(2)] = -60,59 + 0,031 T_0 - 2,25 \{H_2\} - 0,24 \{N\}, \quad (4.28)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(2) - \text{C}_{\text{своб.}}] = 13,64 - 0,0022 T_0, \quad (4.29)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(3)] = -97,7 + 0,0324 T_0 + 0,0039 T_3 + 2,8 \{H_2\} + 0,7556 \{N\} - \\ - 0,000192 T_0 \{N\} - 0,00157 T_0 \{H_2\}, \quad (4.30)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(3) - \text{C}_{\text{своб.}}] = 11,0 - 0,00198 T_0 + 0,01 \{CH_4\} + 0,6 \{N\} - 0,000112 T_0 \{N\}, \quad (4.31)$$

где T_0 – начальная температура плазменного потока, К;

T_3 – температура закалки, К;

$\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе, % об.;

$\{N\}$ – количество атомарного азота в плазмообразующем газе $N(\text{NH}_3)/C(\text{CH}_4)$, % от стехиометрически необходимого для связывания углерода в циановодород;

$\{CH_4\}$ – количество углеводорода (метана) от стехиометрически необходимого для образования карбида хрома, %.

4.4.2 Анализ полученных результатов

Карбидизация хрома метаном. Анализ полученной зависимости (уравнение 4.18) показывает, что синтез технологически целесообразно осуществлять в азотном плазменном потоке, имеющем максимальную температуру. На рисунках 4.17 и 4.18 приведены зависимости содержания карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ и хрома свободного $\text{Cr}_{\text{своб.}}$ в продуктах синтеза от состава газа-теплоносителя. В этих условиях в карбонитриде хрома может быть достигнуто минимальное содержание примеси свободного углерода. Сопоставление уравнений регрессии для карбонитрида 4.18, 4.19 и 4.32

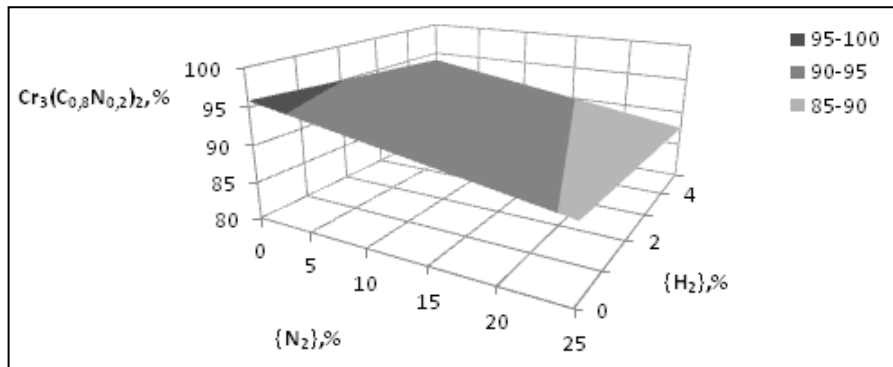


Рисунок 4.17 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 1) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

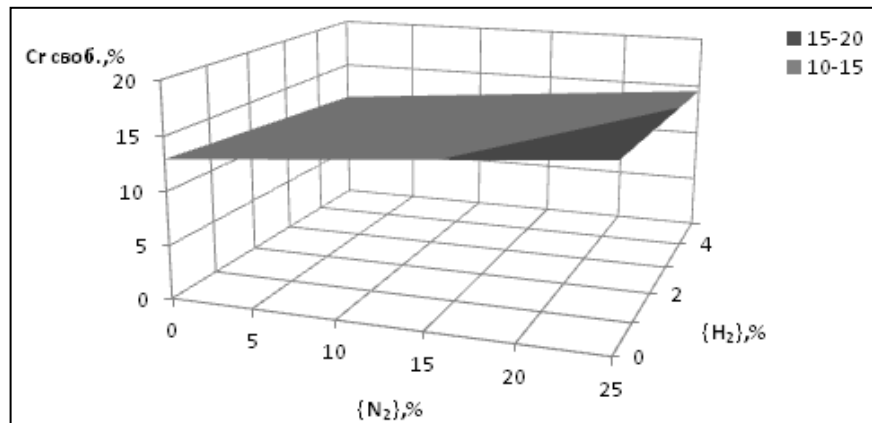


Рисунок 4.18 – Зависимость содержания свободного хрома в продуктах синтеза (вариант 1) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

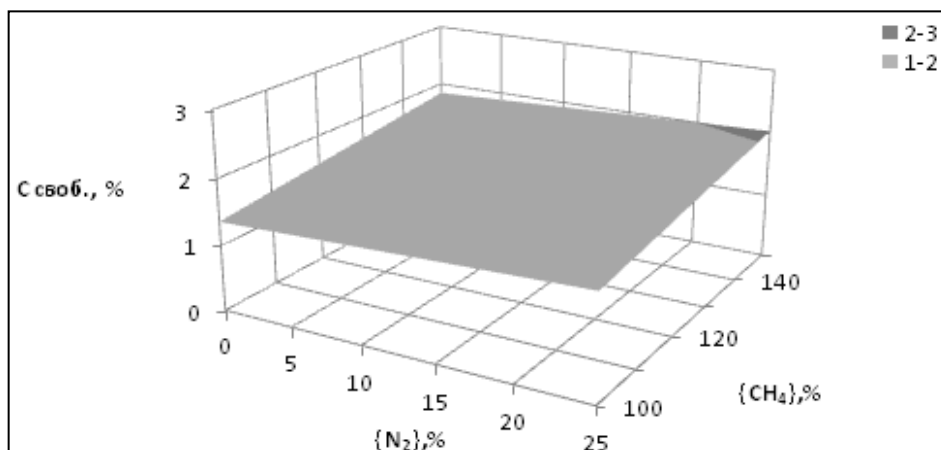


Рисунок 4.19 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза (вариант 1) от количества метана и концентрации атомарного азота в плазмообразующем газе ($T_0 = 5400 \text{ K}$)

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2(1)\text{-Cr}_2\text{O}_3] = 5,2 - 0,38 x_1 + 0,2 x_{13} \quad (4.32)$$

свидетельствует об окислении продуктов синтеза при сборе и хранении. Анализ влияния факторов на состав карбонитрида свидетельствует о необходимости эффективного перевода в парообразное состояние хромсодержащего сырья. Технологическая нецелесообразность введения в поток азота-теплоносителя водорода и аммиака обусловлена более высоким соотношением водорода к углеводороду в метане и отсутствием, по-видимому, кинетических ограничений при образовании основного карбидизатора - циановодорода.

Оптимальное сочетание технологических факторов для получения продуктов синтеза с максимальным содержанием карбонитрида хрома соответствует опытам 4 и 10 (таблица 4.9). В лучшем из них при начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическом соотношении реагентов в плазмообразующем газе, не содержащем добавок аммиака и водорода, и закалке продуктов синтеза при 2200 К получены порошки с содержанием, % масс.: $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ – 91,80 – 93,45, $\text{Cr}_{\text{своб.}}$ – 2,00 – 2,20, $\text{C}_{\text{своб.}}$ – 1,30 – 1,40, O – 1,10 – 1,50, N – 2,82 – 2,90 с удельной поверхностью 36000 – 38000 м²/кг, что позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процесса. Дифрактограмма полученного образца приведена на рисунке 4.20 а, а результаты электронно-микроскопического анализа – на рисунках 4.21 и 4.22. Для сравнения на рисунках 4.20 и 4.21 приведены дифрактограмма и микрофотография микропорошка карбида хрома. Определенный различными методами размер частиц порошка, а также рассчитанные параметры кристаллической решетки карбонитрида хрома приведены в таблице 4.13.

Из всех возможных хром-углеродсодержащих соединений в продуктах синтеза присутствует карбонитрид хрома с ромбической кристаллической структурой. В исследуемом диапазоне параметров синтеза состав карбонитрида хрома соответствует $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,80}\text{N}_{0,20})_2$. Сопутствующий карбонитриду свободный пиролитический углерод при разложении метана образуется, по-видимому, в аморфном состоянии и на дифрактограмме не проявляется. Появление на

дифрактограмме свободного хрома отмечается при содержании его в продуктах синтеза более 10,0 % масс.

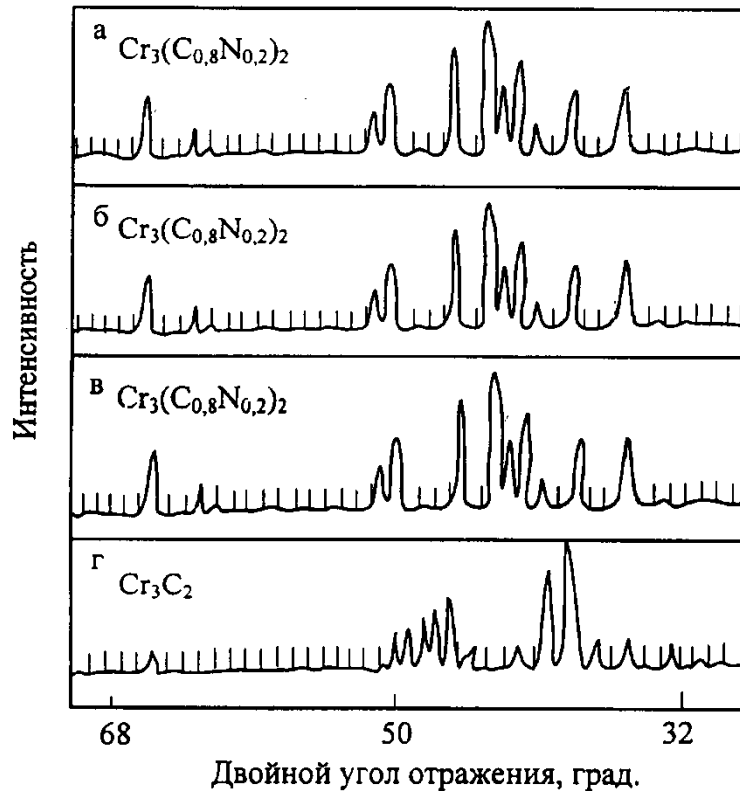


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы карбонитрида хрома, полученного плазменным синтезом из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и микропорошка карбида хрома Cr_3C_2 печного карботермического синтеза

Анализ микрофотографий показывает (рисунки 4.21 а, 4.22), что метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обеспечивает подтверждение наноуровня и определение размерного диапазона частиц в пределах 20 – 90 нм и их формы, близкой к сферической. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет получить более четкую морфологическую картину: нанопорошок образован агрегатами шарообразной формы, и размер агрегатов – от 150 до 450 нм, а размер частиц в нем – от 20 до 80 нм. Размер и форма наночастиц позволяют предположить их образование путем науглероживания наночапель хрома – продуктов объёмной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации. Агрегирование наночастиц свидетельствует о дальнейшем их укрупнении при понижении температуры за счет коагуляции. Карбонитрид хрома, полученный по варианту 1, имеет самый высокий уровень

дисперсности (таблица 4.13), что свидетельствует о достижении в этом варианте самой высокой концентрации в потоке паров хрома. Промышленный микропорошок карбида хрома представлен (рисунок 4.21 г) частицами осколочной формы крупностью 1 – 7 мкм.

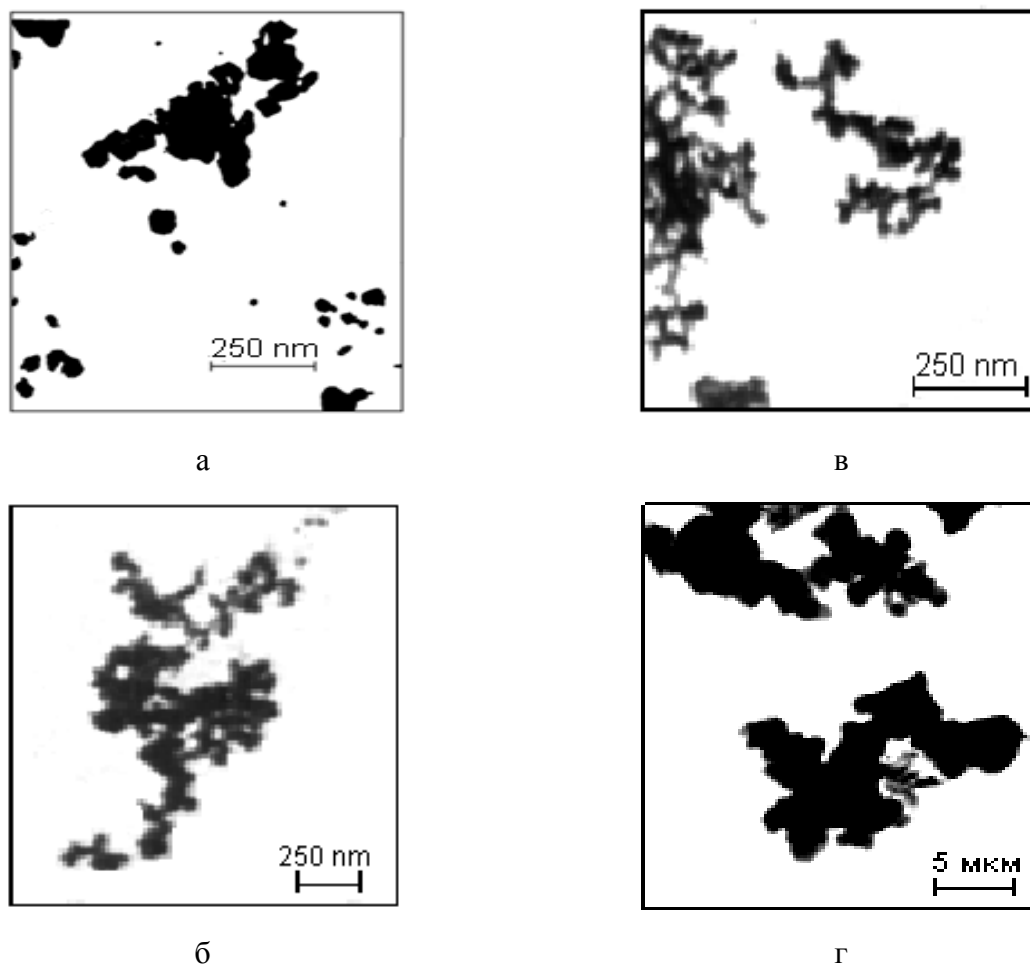


Рисунок 4.21 – Микрофотографии (ПЭМ) карбонитрида хрома плазменного синтеза из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и микропорошка карбида хрома (г)

Таблица 4.13 – Размер частиц и параметры кристаллической решетки карбонитрида хрома плазменного синтеза

Способ синтеза	Размер частиц, нм			Параметры кристаллической решетки, нм		
	Метод определения			a	b	c
	БЭТ	Рентген.	ПЭМ			
Вариант 1	29 – 30	41	20 – 80	0,5419	0,2617	1,1254
Вариант 2	43 – 47	52	20 – 100	0,5417	0,2619	1,1252
Вариант 3	35 – 37	46	20 – 90	0,5418	0,2616	1,1255

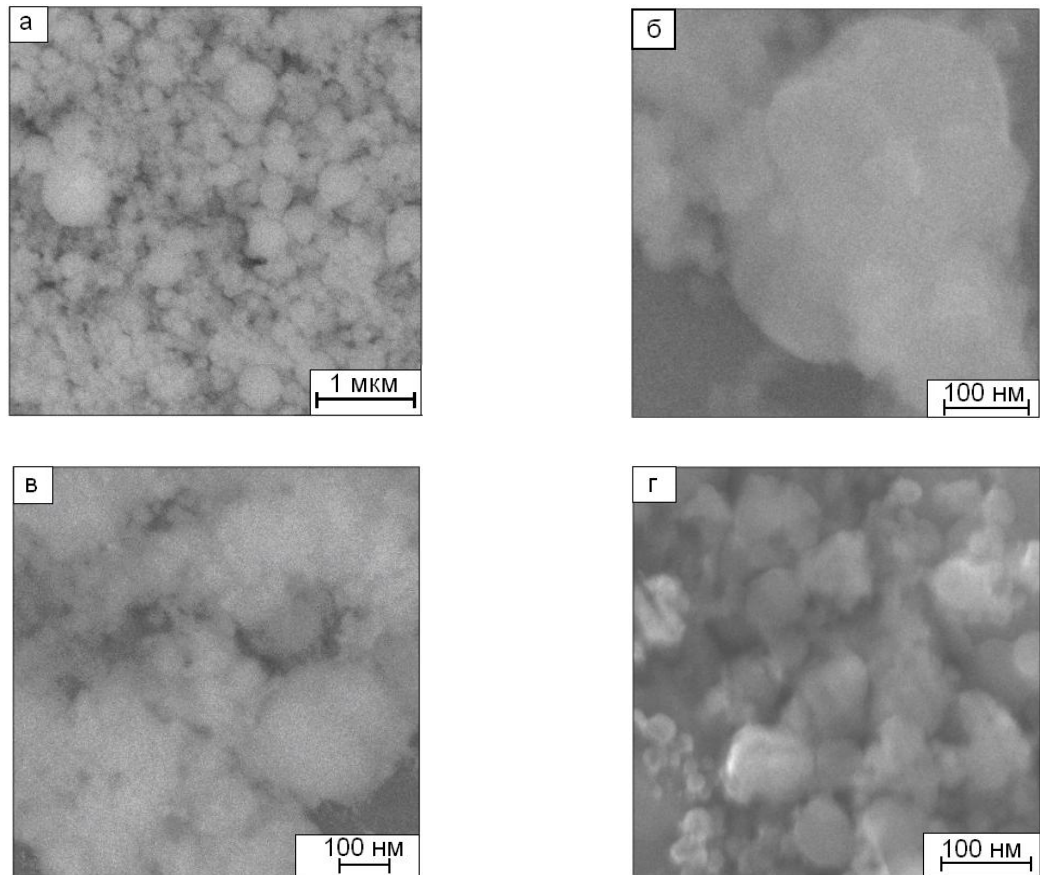


Рисунок 4.22 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка карбонитрида хрома: а – внешний вид; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Карбонитрид хрома содержит свободный углерод, имеющий удельную поверхность $80000 - 120000 \text{ м}^2/\text{кг}$, форма углеродных частиц сферическая (рисунок 4.23). Нанопорошок углерода образует «микроагрегаты» размером до 200 нм, включающие до 10 частиц размером до 40 нм.

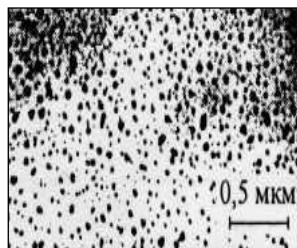


Рисунок 4.23 – Микрофотография (ПЭМ) нанопорошка пиролитического углерода несвязанного в карбонитрид хрома

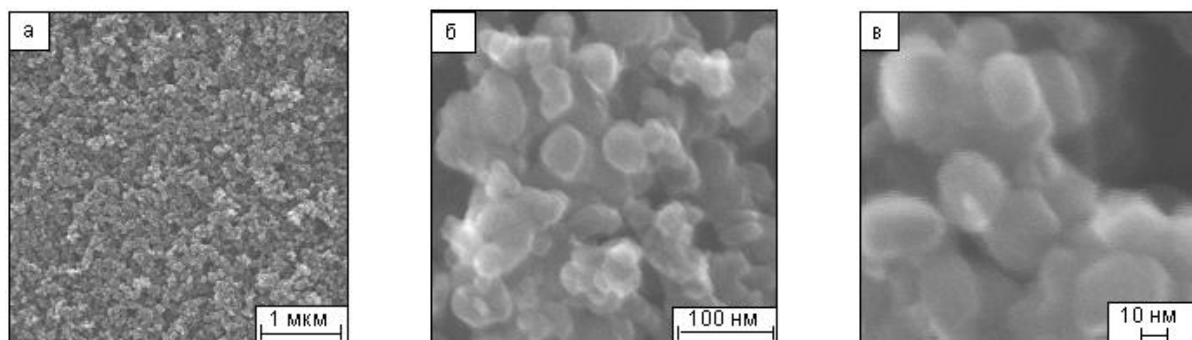


Рисунок 4.24 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка пиролитического углерода: а – «микроагрегаты»; б – ансамбль частиц и «микроагрегаты»; в – отдельные частицы

Восстановительный синтез из хлорида хрома и метана. Анализ уравнений регрессии 4.21 и 4.22 показывает, что содержание карбонитрида хрома и свободного углерода в продуктах синтеза зависит от начальной температуры плазмы, состава газа – теплоносителя. По значимости коэффициентов факторы располагаются в следующий ряд:

$$x_1 > x_5 > x_4 (T_0 > \{N\} > \{H_2\})$$

и свидетельствуют о технологической нецелесообразности генерации сложной по составу азотно-аммиачно-водородной плазмы. На рисунке 4.25 приведена зависимость содержания $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ в продуктах синтеза от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400$ К), а на рисунке 4.26 – зависимость содержания свободного углерода в карбонитриде хрома от начальной температуры плазмы.

Оптимальные условия процесса соответствуют реализованным в опытах 6 и 16 (таблица 4.10) – в этих опытах достигнуто самое высокое содержание карбонитрида хрома. В лучшем из них (6) продукты синтеза содержат, % масс., $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ – 90,02 – 91,03; $CrCl_2$ – 0,80 – 1,20; $C_{своб.}$ – 1,62 – 2,03; HCl – 1,99 – 2,42; O – 3,31 – 3,74; N – 0,72 – 1,13. Условия синтеза соответствуют начальной температуре плазменного потока 5400 К, стехиометрическому количеству метана, концентрации водорода в плазмообразующем газе 10 % об., температуре закалки 1900 К и обеспечивают получение продуктов синтеза с удельной поверхностью 24000 – 26000 m^2/kg . Дифрактограмма полученного карбонитрида хрома приведена на рисунке 4.20 б, микрофотография (ПЭМ) – на рисунке 4.21 б,

результаты определения размера частиц и параметров кристаллической решетки – в таблице 4.13.

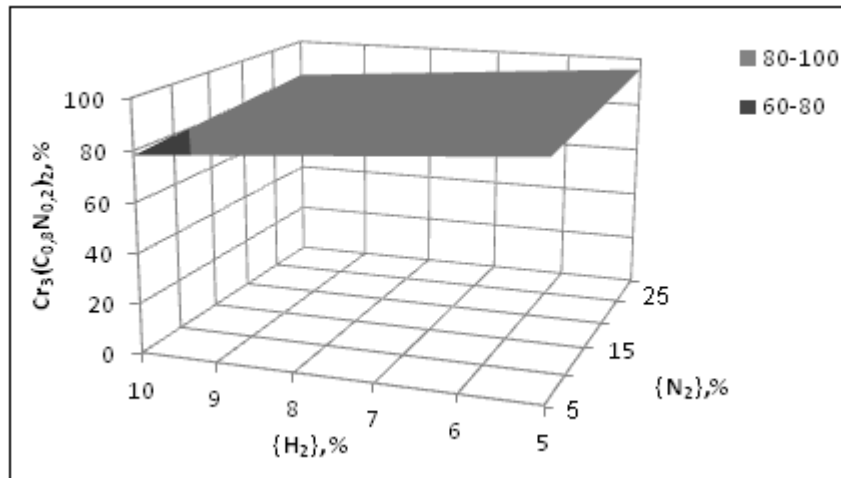


Рисунок 4.25 – Зависимость содержания $Cr_3(C_{0.8}N_{0.2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 2) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400$ К)

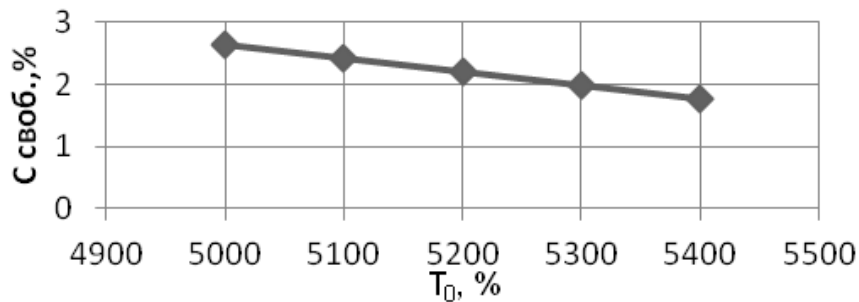


Рисунок 4.26 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза (вариант 2) от начальной температуры плазменного потока

Как и в предыдущем случае, продукты синтеза представлены частицами шаровидной формы, что свидетельствует об идентичности механизмов формирования дисперсной фазы. По данным метода ПЭМ, основной размерный диапазон составляет 20 – 100 нм, а размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, соответствует 43 – 47 нм.

Восстановительный синтез из оксида хрома и метана. В этом варианте содержание в продуктах синтеза карбонитрида хрома является функцией трех факторов (уравнение 4.23), ранжирование которых приводит к следующему ряду:

$$x_1 > x_5 > x_4 (T_0 > [N] > \{H_2\}),$$

и двух двойных взаимодействий x_{24} и x_{15} ($T_3 \cdot \{H_2\}$ и $T_0 \cdot [N]$). Анализ уравнения 4.23 показывает, что для повышения содержания карбонитрида хрома синтез следует проводить в плазменном потоке азота, не содержащем специально вводимых добавок водорода и аммиака и имеющем максимально достижимую начальную температуру, при близких к стехиометрическим соотношениям компонентов. На рисунке 4.27 приведена зависимость содержания $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки, на рисунке 4.28 – зависимость содержания свободного углерода от начальной температуры плазменного потока и содержания в плазме атомарного азота.

Анализ результатов экспериментальных исследований (таблица 4.11) показывает, что лучшие результаты достигаются в опытах № 4 и № 6. Так, в опыте № 4 продукты синтеза содержат, % масс.: $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ – 91,00 – 91,40; $C_{своб.}$ – 1,00 – 1,56; Cr_2O_3 – 2,80 – 3,20; O – 1,70 – 2,10; N – 0,60 – 1,00 – и имеют удельную поверхность 30000 – 32000 м²/кг. Условия синтеза соответствуют начальной температуре плазменного потока 5400 К, стехиометрическому количеству метана и температуре закалки 2200 К. Дифрактограмма полученного карбонитрида хрома приведена на рисунке 4.20 в, микрофотография (ПЭМ) – на рисунке 4.21 в, результаты определения размера частиц и параметров кристаллической решетки – в таблице 4.13.

Как и в вариантах 1 и 2, продукты синтеза представлены частицами шаровидной формы, что указывает на подобие механизмов формирования дисперсной фазы. По данным метода ПЭМ, основной размерный диапазон составляет 20 – 90 нм, а размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, соответствует 35 – 37 нм.

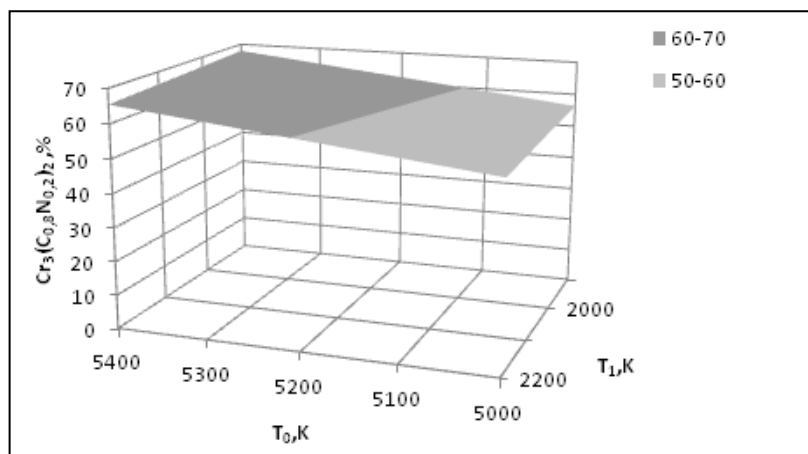


Рисунок 4.27 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 3) от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки ($\{\text{N}\} = 25\%$)

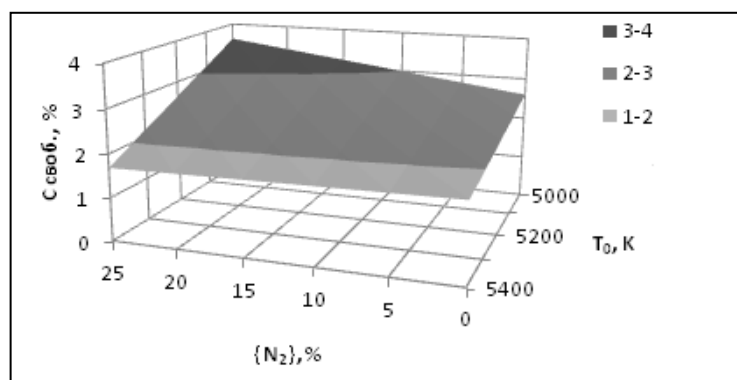


Рисунок 4.28 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 3) от начальной температуры плазменного потока и содержания в плазме атомарного азота ($\{\text{CH}_4\} = 150\%$)

4.4.3 Выбор оптимального технологического варианта

Параметры синтеза карбонитрида хрома с использованием различного хромсодержащего сырья и его основные характеристики приведены в таблице 4.14.

Сравнение полученных результатов позволяет выделить следующие общие закономерности и некоторые особенности исследованных технологических вариантов плазменного синтеза карбонитрида хрома:

1. Во всех вариантах единственным образующимся углеродсодержащим соединением является карбонитрид хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, содержание которого в

Таблица 4.14 – Параметры синтеза карбонитрида хрома и его основные характеристики*

Параметры синтеза и характеристики карбонитрида хрома	Технологические варианты синтеза		
	1 (Cr+CH ₄)	2 (CrCl ₃ +CH ₄ +H ₂)	3 (Cr ₂ O ₃ +CH ₄)
Состав газа – теплоносителя, % об.			
- азот	99,0	89,0	89,0
- водород	–	10,0	–
- природный газ (метан)	1,0	1,0	1,0
Химический состав хромосодержащего сырья, % масс., и его крупность, мкм			
- хром металлический марки ПХ1М	98,3; 2...10		
- трихлорид хрома (ТУ 6-09-02-269-97, изм.)		99,0; 0,5...13	
- оксид хрома марки ОХМ-0			99,0; 1...3
Количество карбидизатора / восстановителя (метана), % от стехиометрического	100 – 150	100 – 150	100 – 150
Производительность по сырью, кг/ч	3,56	4,05	3,56
Начальная температура плазменного потока, К	н.м. 5400	н.м. 5400	н.м. 5400
Температура закалки, К	2000 – 2200	2000 – 2200	2000 – 2200
Фазовый состав	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂
Химический состав, % масс.			
- Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	91,80 – 93,45	90,15 – 91,65	91,17 – 91,60
- хром свободный	1,80 – 2,10	–	–
- углерод свободный	1,10 – 1,30	1,85 – 2,15	1,48 – 1,63
- дихлорид хрома	–	0,80 – 1,15	–
- оксид хрома	–	–	3,00 – 3,27
- хлороводород	–	1,95 – 2,13	–
- кислород	3,00 – 4,00	3,28 – 3,75	1,83 – 2,07
- летучие	0,60 – 0,80	0,47 – 0,67	1,56 – 2,09
Выход карбонитрида хрома, % масс.	92,0 – 93,0	91,0 – 92,0	91,0 – 92,0
Производительность, кг/ч	3,80	1,40	2,60
Интенсивность, кг/ч·м ³	1360	500	930
Удельная поверхность, м ² /кг	33000 – 35000	24000 – 26000	30000 – 32000

Продолжение таблицы 4.14

Параметры синтеза и характеристики карбонитрида хрома	Технологические варианты синтеза		
	1 (Cr+CH ₄)	2 (CrCl ₃ +CH ₄ +H ₂)	3 (Cr ₂ O ₃ +CH ₄)
Размер** частиц, нм	29 – 32	43 – 47	35 – 37
Форма частиц	Шаровидная	Шаровидная	Шаровидная
Окисленность*** нанопорошка карбонитрида хрома×10 ⁷ , кг кислорода/м ² удельной поверхности	9,38 – 11,43	13,70 – 14,40	6,10 – 7,72
Примечание: * – Средние результаты для 5-ти параллельных опытов; ** – рассчитывался по величине удельной поверхности; *** – определялась после выдержки на воздухе в течение 24 ч.			

продуктах синтеза составляет, % масс.: 91,80 – 93,45 (1), 90,15 – 91,65 (2), 91,17 – 91,60 (3).

2. Лимитирующей стадией исследуемых процессов является испарение порошкообразного хромсодержащего сырья, что подтверждается максимальными значениями коэффициентов уравнения регрессий, соответствующих начальной температуре плазменного потока в уравнениях 4.18, 4.21, 4.23.

3. Температура закалки практически не влияет на содержание карбонитрида хрома и его химический состав (уравнения 4.18, 4.21, 4.23), что объясняется быстротечностью синтеза (до 8 – 10 мс). Температура закалки также не оказывает влияния на содержание в продуктах синтеза основной углеродсодержащей примеси – свободного пиролитического углерода (уравнения 4.20, 4.22, 4.24), что позволяет предположить протекание пиролиза метана в условиях, близких к квазиравновесным.

4. Для всех вариантов синтеза характерна технологическая нецелесообразность введения в плазменный поток аммиака как источника «активного» атомарного азота для более эффективного образования основного карбидизатора – циановодорода. При этом варианты синтеза 1 и 3 не требуют введения в плазменный поток дополнительного водорода.

5. Продукты синтеза получены в виде нанодисперсных порошков, с частицами преимущественно шаровидной формы, что, по-видимому, связано с единым для всех исследуемых процессов механизмом образования дисперсной фазы, реализуемым по схеме «пар – расплав – кристалл».

6. Нанопорошки карбонитрида хрома содержат значительное количество кислорода, составляющее % масс.: 3,00 – 4,00 (1), 3,28 – 3,75 (2), 1,83 – 2,03 (3), хотя синтезированы в условиях, исключающих их окисление кислородом газа – теплоносителя. Присутствие кислорода, по-видимому, обусловлено активной адсорбцией нанопорошками кислорода и влаги при хранении на воздухе. Уровень окисленности нанопорошков составляет, $\text{кг} \cdot 10^{-7}$ кислорода / м^2 поверхности: 9,38 – 11,43 (1), 13,70 – 14,40 (2), 6,10 – 7,72 (3).

Наряду с общими закономерностями исследуемые технологические процессы имеют и некоторые особенности, обусловленные главным образом

использованием порошкообразного сырья с различным содержанием хрома как карбонитридообразующего металла:

1. Технологические варианты синтеза значительно отличаются по таким показателям, как производительность (кг/ч) и интенсивность (кг/ч·м³), составляющим соответственно 3,80 и 1360 (1), 1,40 и 500 (2), 2,60 и 930 (3).

2. Для карбонитрида хрома 1-ого варианта синтеза также характерен самый высокий уровень дисперсности – удельная поверхность составляет 33000 – 35000 м²/кг, размер частиц 29 – 32 нм (для сравнения эти показатели для 2-го и 3-его вариантов 24000 – 26000, 43 – 47 и 30000 – 32000, 35 – 37 соответственно).

3. С учетом отмеченных выше особенностей 1-ый вариант синтеза карбонитрида хрома – карбидизацией порошка хрома метаном в плазменном потоке азота – является наиболее перспективным для дальнейшего исследования и технологического освоения.

4.5 Формирование представлений о механизме образования боридов и карбонитрида хрома

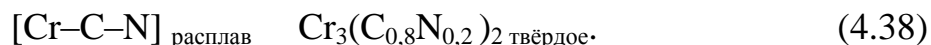
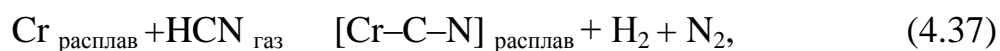
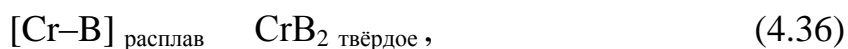
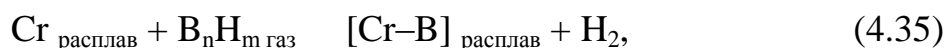
Результаты исследования процессов боридо- и карбонитридообразования при плазменном синтезе описаны в работах [210, 213, 214, 220].

При печном синтезе боридов и карбида хрома твердофазные взаимодействия в шихте приводят к перестройке кристаллических структур от низших по содержанию бора и углерода к высшим.



Быстротечность исследуемых процессов, зависимость степени борирования и карбидизации от состава газовой фазы, особенности фазового и химического состава боридов и карбонитрида, форма и размер наночастиц позволяют предположить протекание процессов их образования по иным механизмам, описываемыми, например, реакциями 4.35 – 4.38. Однако подобная

интерпретация даёт лишь гипотетические представления о процессах боридо- и карбидообразования.



Для формирования представлений о механизме исследуемых процессов проведен зондовый отбор проб твердых и газообразных продуктов синтеза из различных температурных областей реактора. Методика зондовой диагностики реактора описана в работах [6 – 9]. Состав газообразных и твердых продуктов синтеза исследовался в интервале температур 2000 – 4000 К при массовом соотношении хром/бор «на борид CrB_2 » и хром/метан «на карбид Cr_3C_2 ». Температурные зависимости состава газообразных и фазового состава твердых продуктов синтеза бориды и карбонитрида хрома приведены на рисунке 4.29.

Кривые B^* и HCN^* соответствуют 1,5-кратному избытку бора и углерода. Изменения концентраций B^* и HCN^* подтверждает устойчивость бороводородов и циановодорода в исследуемой области температур. Полученные результаты и морфология порошков бориды и карбонитрида хрома позволяет представить процессы синтеза этих веществ в виде предполагаемых схем, приведённых на рисунке 4.30, с разделением их на следующие зоны. В наиболее высокотемпературной зоне потока образуется реакционная смесь необходимого состава за счет протекания процессов испарения хрома и бора, пиролиза метана, превращений углерода в циановодород, бора в бороводороды. В более низкотемпературной зоне протекают процессы образования бориды и карбонитрида хрома при кристаллизации двухкомпонентных расплавов хром – бор и хром – углерод. Расплавы образуются при взаимодействии бороводородов и циановодорода с хромсодержащими наночастицами. При этом на поверхности образовавшихся наночастиц активно адсорбируются технологические газы и газообразные продукты синтеза.

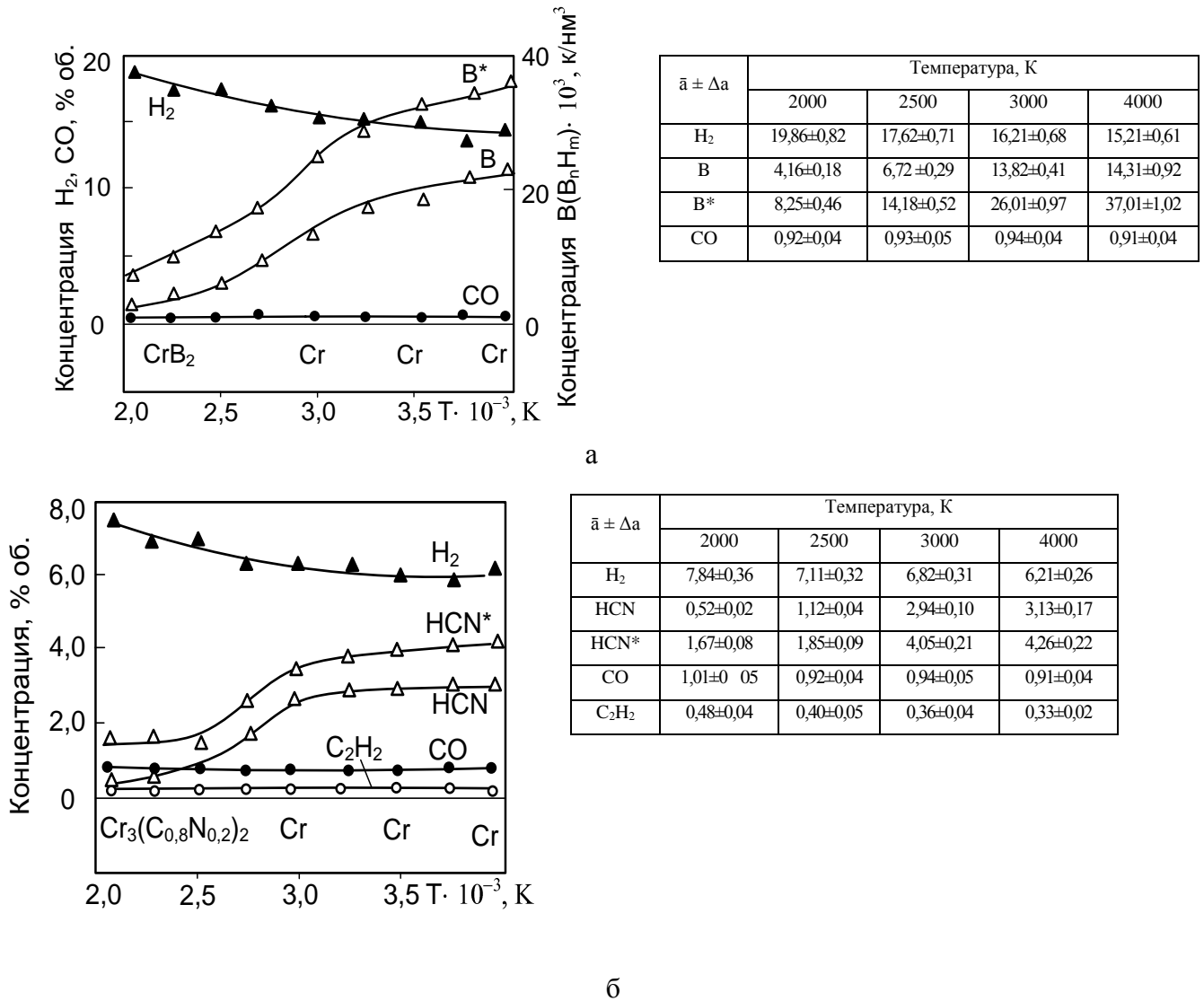


Рисунок 4.29 – Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твёрдых продуктов взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы ($\bar{a} \pm \Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций)

4.6 Кинетика и механизм роста наночастиц борида и карбонитрида хрома в условиях плазменного потока

Анализируя протекающие при плазменном синтезе процессы, можно объединить их в три группы с поэтапной реализацией по следующей схеме: превращение сырья в газофазную реакционную смесь заданного или близкого к заданному состава, взаимодействия в ней с образованием целевого нанопродукта и сопутствующих ему примесей, дальнейшая «жизнь» наночастиц в условиях потока теплоносителя с высоким осевым градиентом температуры – основного,

нанодисперсного продукта, протекающего по механизму конденсация – жидкокапельная коалесценция – агрегативная коагуляция, не дали положительных результатов. В связи с этим заслуживают внимания результаты эмпирических исследований авторов работ [225, 226], определивших для ряда нанопродуктов конденсационного происхождения температурную зависимость размера частиц при их укрупнении в условиях потока теплоносителя в виде уравнения

$$d = A \cdot T^{-m}, \quad (4.39)$$

где \bar{d} – размер частиц;

A – коэффициент, зависящий от физических свойств конденсата;

T – температура.

Характер температурной зависимости размера частиц Ni, W, Si + Si₃N₄, представленный в таблице 4.15, подтверждает развитие процессов агрегативной коагуляции и позволяет определить ее некоторые характеристики: линейную скорость роста наночастиц, оцениваемую в пределах (0,2 – 1,2) 10⁻⁶ м·с⁻¹, и верхнюю границу размерного диапазона в пределах 80 – 120 нм.

Таблица 4.15 – Характер температурной зависимости размера частиц различных веществ при их росте в плазменном потоке

Вещество	Температурный интервал, К	Изменение $d \cdot 10^9$, м	Коэффициенты в уравнении $d = A \cdot T^{-m}$		Источники информации
			A	m	
Ni	2200 – 800	70 – 121	$(2,413 \pm 0,559) \cdot 10^{-6}$	0,451 ± 0,090	[225]
W	3000 – 2200	30 – 46	$(1,023 \pm 0,246) \cdot 10^{-4}$	1,423 ± 0,297	[225]
W	2300 – 1800	43 – 85	40,231 ± 5,112	2,401 ± 0,554	[226]
Si+Si ₃ N ₄	2200 – 1650	28 – 59	$(0,924 \pm 0,193) \cdot 10^{-4}$	1,304 ± 0,251	[226]

Проведенный анализ показывает, что в настоящее время эмпирический подход к исследованию укрупнения нанопродуктов в условиях плазменного синтеза является наиболее информативным, устанавливающим связь характеристик дисперсности с температурной как основным фактором, управляющим дисперсностью, поскольку другой важный фактор – массовая

концентрация конденсата в потоке в процессах плазменной переработки порошкообразного сырья, как правило, поддерживается близкой к максимальной.

С учетом вышеизложенного, методом зондовой диагностики проведено экспериментальное исследование изменения дисперсности нанопорошков борида и карбонитрида хрома в условиях плазменного потока, включающее определение линейной скорости роста наночастиц и температурной зависимости их размера. Отбор проб проводился в области температур 2600 – 2000 К. Температура продуктов синтеза в различных зонах реактора принималась равной среднемассовой температуре потока. В каждой температурной зоне пробы трижды отбирались по оси реактора с последующим усреднением количественных данных. Размер частиц определялся по величине удельной поверхности. Результаты исследований приведены на рисунке 4.31.

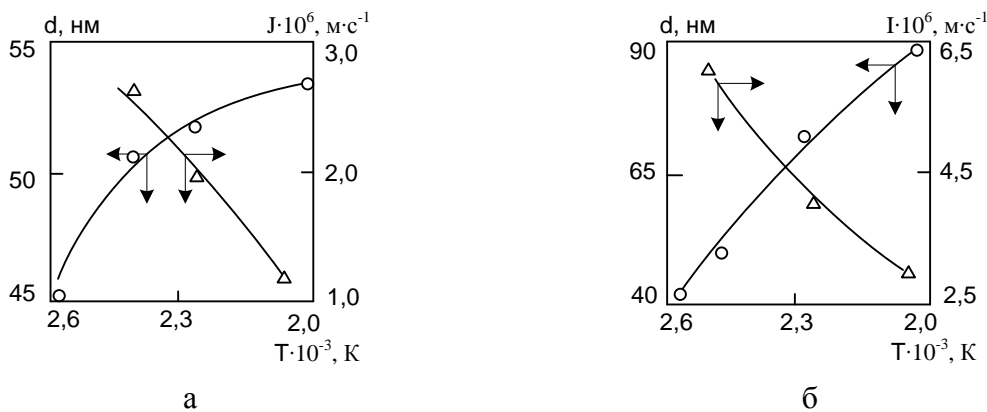


Рисунок 4.31 – Зависимость размера частиц (d) и линейной скорости их роста (J) от температуры потока (T) для борида (а) и карбонитрида (б) хрома

Размерный диапазон и форма частиц борида и карбонитрида хрома, описанные в разделах 4.3 и 4.4, подтверждают их образование через расплавы при борировании и науглероживании микрокапель хрома, их жидкокапельную коалесценцию и кристаллизацию. Появление в исследуемых объектах агрегатов различного объема свидетельствует о последующем укрупнении наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции. В области температур (2600 – 2000) К отмечается устойчивое укрупнение боридных и карбонитридных частиц

при закономерном снижении линейной скорости их роста (рисунок 4.31). Линейная скорость роста наночастиц составляет, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$, для CrB_2 $(0,26\div 2,40)\cdot 10^{-6}$, $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ $(2,96\div 6,04)\cdot 10^{-6}$.

Размер наночастиц борида и карбонитрида хрома возрастает с 46 до 52 и с 41 до 90 нм и зависит от температуры следующим образом:

$$\text{CrB}_2 \quad d = (2,30\pm 0,04)\cdot 10^{-6} T^{-(0,471\pm 0,105)}, \quad (4.40)$$

$$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 \quad d = (726\pm 35,1)\cdot 10^{-6} T^{-(2,96\pm 0,44)}. \quad (4.41)$$

Следовательно, нанопорошок борида укрупняется в 1,15, а карбонитрида – в 2,2 раза, что подтверждает способность металлоподобных соединений к твердофазной коалесценции.

4.7 Математические модели процессов боридо- и карбонитридообразования

В соответствии с рекомендациями, содержащимися в работах [227, 228], математические модели многостадийных технологических процессов могут быть представлены в виде интегрированных систем, состоящих из более простых структурных элементов – подмоделей, закономерно связанных между собой. Предлагаемые комплексные многофакторные математические модели процессов боридо- и карбидо(карбонитридо)образования (рисунок 4.32) включают две подмодели: 1 – «Испарение сырья» и 2 – «Борирование, карбидизация сырья и формирование частиц». Модели имеют блочную структуру и позволяют рассчитывать условия формирования в канале реактора потока теплоносителя, взаимодействия сырьевого и плазменного потоков, испарения сырья, его борирования и карбидизации, размерный диапазон наночастиц продуктов синтеза.

Блок изменения технологических условий подмодели 2 для боридообразования описывает зависимость содержания диборида хрома в продуктах синтеза от степени испарения сырья, начальной температуры плазменного потока T_0 , температуры закалки T_3 , содержания бора в шихте [В], состава газа-теплоносителя (концентрации водорода $\{\text{H}_2\}$), количества

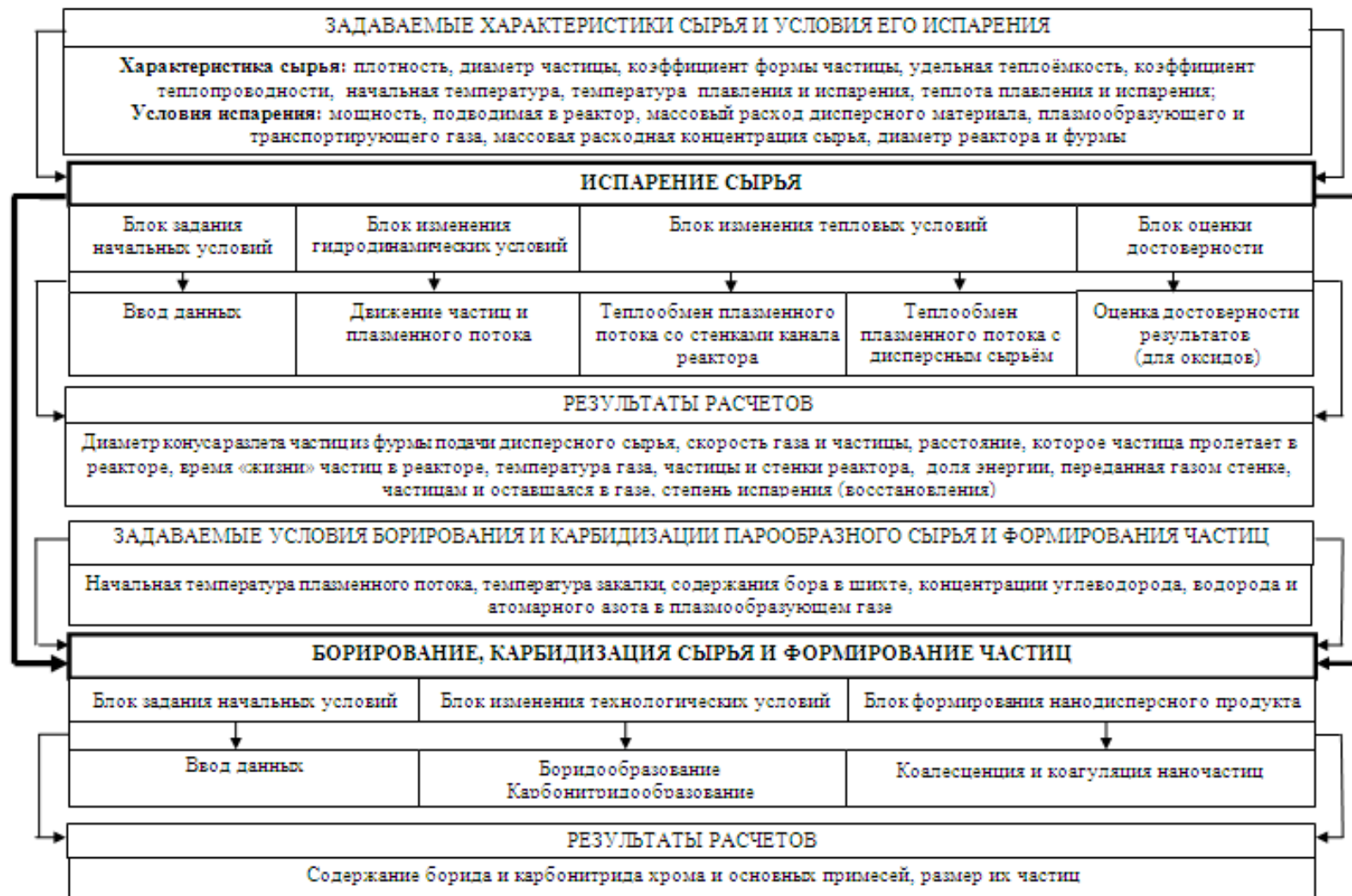


Рисунок 4.32 – Математические модели процессов боридо- и карбидо(карбонитридо)образования при плазменном синтезе

восстановителя (водорода $[H_2]$, метана $[CH_4]$) в виде полученных для синтеза уравнений

$$[CrB_2, V_{\text{своб.}}, C_{\text{общ.}}] = f(K_p, T_0, T_3, [B], [H_2], [CH_4], \{H_2\}). \quad (4.42)$$

Уравнения вида (4.42) для вариантов синтеза приведены в разделе 4.3. Наличие блока прогнозирования дисперсности подмодели 2 обеспечивает количественные прогнозы дисперсности диборида. Температурная зависимость размера частиц определяется по формуле 4.40:

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

Блок изменения технологических условий подмодели 2 для карбонитридообразования описывает зависимость содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза от степени испарения сырья, начальной температуры плазменного потока T_0 , температуры закалки T_3 , количества восстановителя $\{CH_4\}$, состава газа-теплоносителя (концентраций водорода $\{H_2\}$, атомарного азота $\{N\}$) в виде полученных для синтеза уравнений

$$\begin{aligned} [Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2], [Cr_{\text{своб.}}], [C_{\text{своб.}}], [Cr_2O_3], [N_{\text{связ.}}] = \\ = f(K_p, T_0, T_3, \{CH_4\}, \{H_2\}, \{N\}). \end{aligned} \quad (4.43)$$

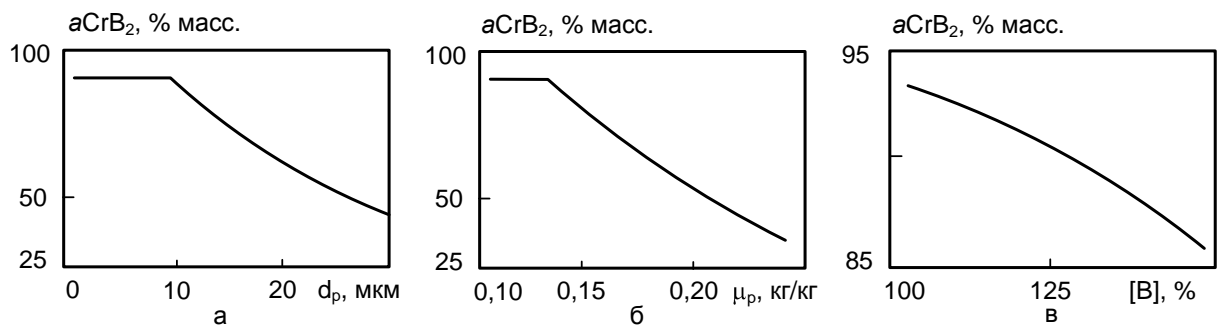
Уравнения вида (4.43) для вариантов синтеза приведены в разделе 4.4. Наличие блока прогнозирования дисперсности подмодели 2 обеспечивает количественные прогнозы дисперсности карбонитрида. Температурная зависимость размера частиц определяется по формуле 4.41:

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

Для реализации подмодели 2 разработаны компьютерные программы «Обобщенная модель боридообразования при плазменном синтезе» и «Обобщенная модель карбидообразования при плазменном синтезе». Программы позволяют проводить многовариантные исследовательские и инженерные расчёты параметров эффективной переработки хромсодержащих сырьевых материалов и анализ параметрической чувствительности процессов боридо- и карбонитридообразования. Программы зарегистрированы в объединенном фонде

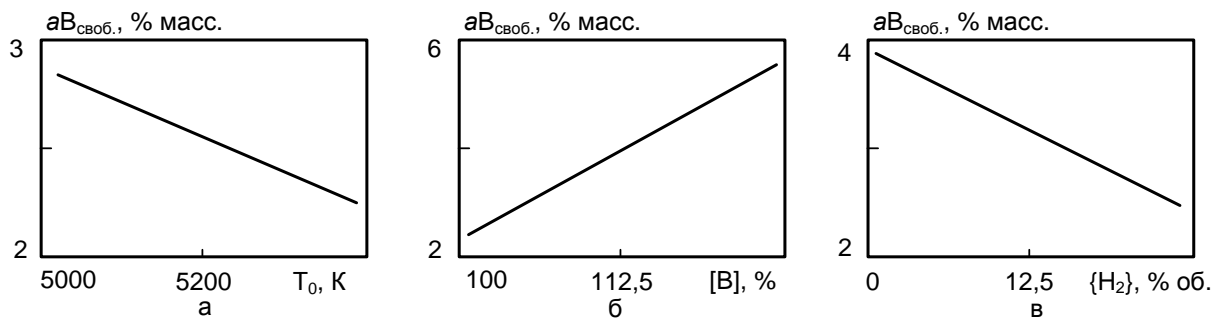
электронных ресурсов «Наука и образование» РАО (свидетельства о регистрации электронного ресурса № 18845 от 11.01.2013, № 18396 от 15.06.2012 [229, 230].

Результаты анализа параметрической чувствительности исследуемых процессов боридо- и карбонитридообразования для варианта 1 представлены графически на рисунках 4.33 – 4.35 и 4.36 – 4.38. Можно видеть, что эффективность плазмометаллургической переработки порошка хрома в диборид и карбонитрид определяется, главным образом, параметрами, ответственными за его испарение и газификацию бора и пиролизического углерода.



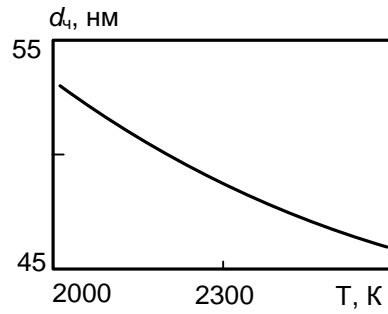
- а) $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $[B] = 100$ %, $\{H_2\} = 25$ % об.;
 б) $d_p = 10$ мкм, $T_0 = 5400$ К, $[B] = 100$ %, $\{H_2\} = 25$ % об.;
 в) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $K_p = 1,0$, $T_0 = 5400$ К, $\{H_2\} = 25$ % об.

Рисунок 4.33 – Зависимость содержания (а) диборида хрома в продуктах синтеза от крупности порошка хрома (а), его массовой расходной концентрации (б) и содержания бора в шихте (в)



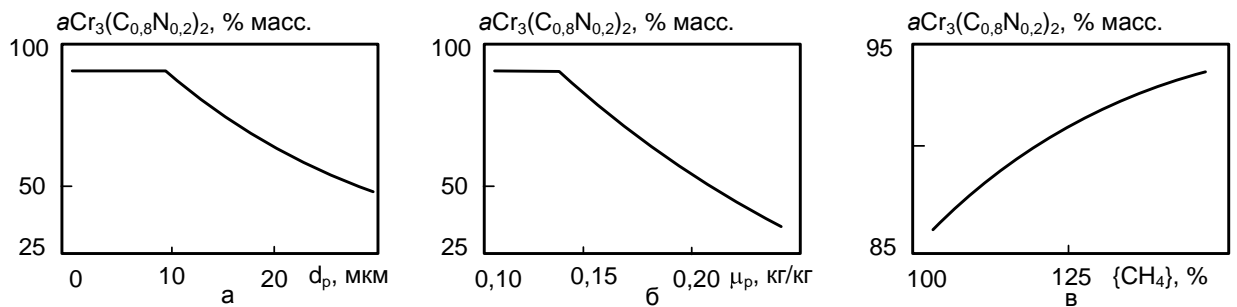
- а) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $[B] = 100$ %, $T_3 = 2800$ К, $\{H_2\} = 25$ % об.;
 б) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2800$ К, $\{H_2\} = 25$ % об.;
 в) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2800$ К; $[B] = 100$ %

Рисунок 4.34 – Зависимость содержания (а) свободного бора в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока (а), от содержания бора в шихте (б) и концентрации водорода в плазмообразующем газе (в)



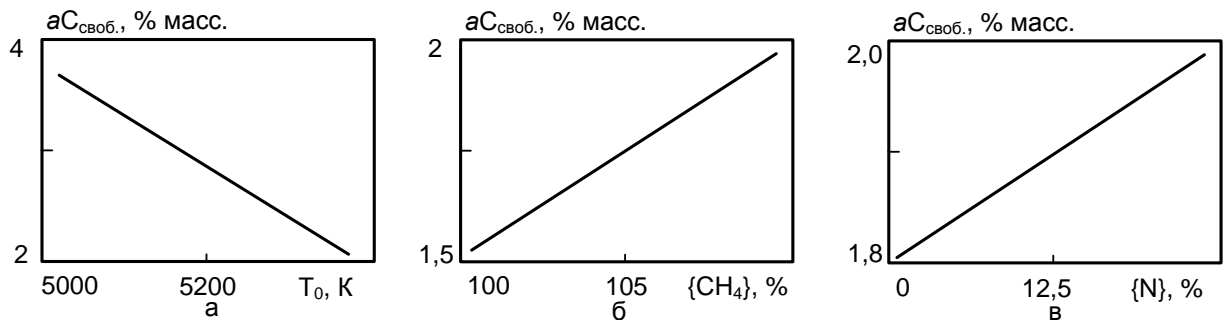
$d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,12$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $[B] = 100$ %, $\{H_2\} = 25$ % об.

Рисунок 4.35 – Изменение размера частиц дихорида хрома при их укрупнении в плазменном потоке



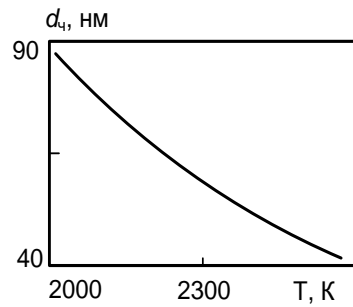
а) $\mu_p = 0,14$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2200$ К, $\{CH_4\} = 150$ %;
 б) $d_p = 10$ мкм, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2200$ К, $\{CH_4\} = 150$ %;
 в) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,14$ кг/кг, $K_p = 1,0$, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2200$ К

Рисунок 4.36 – Зависимость содержания (а) карбонитрида хрома в продуктах синтеза от крупности порошка хрома (а), его массовой расходной концентрации (б) и расхода метана (в)



а) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,14$ кг/кг, $\{CH_4\} = 150$ %, $T_3 = 2200$ К, $\{N\} = 25$ %;
 б) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,14$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $T_3 = 2200$ К, $\{N\} = 25$ %;
 в) $d_p = 10$ мкм, $\mu_p = 0,14$ кг/кг, $T_0 = 5400$ К, $\{CH_4\} = 150$ %, $T_3 = 2200$ К

Рисунок 4.37 – Зависимость содержания (а) свободного углерода в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока (а), расхода метана (б) и концентрации атомарного азота (аммиака) в плазмообразующем газе (в)



$$d_p = 10 \text{ мкм}, \mu_p = 0,14 \text{ кг/кг}, T_0 = 5400 \text{ К}, \{\text{CH}_4\} = 150 \%$$

Рисунок 4.38 – Изменение размера частиц карбонитрида хрома при их укрупнении в плазменном потоке

Точность разработанных моделей оценивалась с использованием так называемой проверочной выборки. Проверочную выборку составили результаты плазменной переработки в борид и карбонитрид промышленных производственных отсеков порошка хрома крупностью +40-75 мкм. Результаты представлены в таблице 4.16 и подтверждают достаточную сходимость расчетных и практических данных.

Таблица 4.16 – Сравнение расчетных и экспериментальных результатов

Т, К	Содержание борида / карбонитрида хрома, % масс.							Отклонение, %
	Y_p	\acute{O}_y^1	\acute{O}_y^2	\acute{O}_y^3	\acute{O}_y^4	\acute{O}_y^5	$Y_{эф.}$	
5400	<u>47,6</u>	<u>43,1</u>	<u>43,4</u>	<u>42,0</u>	<u>42,9</u>	<u>42,2</u>	<u>42,7</u>	<u>10,3</u>
	46,4	41,8	42,2	43,4	41,4	42,0	42,2	9,1
5000	<u>32,8</u>	<u>28,4</u>	<u>29,4</u>	<u>28,3</u>	<u>27,2</u>	<u>27,9</u>	<u>28,2</u>	<u>14,0</u>
	30,6	26,2	26,7	27,3	27,9	29,0	27,4	9,9

Выводы

Проведены экспериментальные исследования технологических вариантов синтеза в азотном плазменном потоке борида хрома CrB_2 из порошковых шихт, содержащих хром – бор (1), хлорид хрома – бор (2), оксид хрома – бор (3), и технологических вариантов синтеза карбида хрома Cr_3C_2 карбидизацией метаном порошков хрома (1), продуктов восстановления порошков его хлорида (2) и оксида (3).

1. Установлено, что в качестве хромсодержащего сырья могут быть использованы порошки хрома марки ПХ1М, хлорида хрома (ТУ 6-09-02-269-77, изм. и доп.), оксида хрома марки ОХМ-0, а борсодержащего сырья – порошок бора аморфного марки В99, имеющие следующие характеристики дисперсности: средний размер частиц, мкм: 5; 6,2; 2,1 и 0,11 и их размерный диапазон, мкм: 2 – 10; 0,5 – 13; 1 – 3; 0,05 – 0,25. Частицы порошка бора могут образовывать агрегаты размером от 250 до 400 нм. В качестве восстановителей технологически наиболее целесообразно использование водорода при переработке хлорида хрома и метана при переработке оксида хрома.

2. В продуктах синтеза всех вариантов единственной боридной фазой является диборид CrB_2 , хром-углеродной – карбонитрид $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$.

3. Получены для исследуемых технологических вариантов математические модели, описывающие зависимости содержания в продуктах синтеза диборида и карбонитрида хрома, свободных бора, углерода и хрома, общего углерода (в % масс.) от основных параметров:

$$[\text{CrB}_2(1)] = -413,53 + 0,09695 T_0 + 2,283 [\text{B}] + 0,1736 \{\text{H}_2\} - 0,00058 T_0 [\text{B}];$$

$$[\text{CrB}_2(1) - \text{B}_{\text{своб.}}] = -3,181 - 0,00087 T_0 + 0,1256 [\text{B}] - 0,06 \{\text{H}_2\};$$

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

$$[\text{CrB}_2(2) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 3,85 - 0,00256 [\text{H}_2];$$

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

$$[\text{CrB}_2(3) - \text{B}_{\text{своб.}}] = 30,52 - 0,0064 T_0 + 0,0584 [\text{B}];$$

$$[\text{CrB}_2(3) - \text{C}_{\text{общ.}}] = -3,19 + 0,0636 [\text{CH}_4]$$

(в уравнениях T_0 – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К); T_3 – температура закалки (2000 – 2800 К); $[\text{B}]$ – содержание бора в шихте (1, 3: 100 – 125; 2: 100 – 150 % от стехиометрически необходимого); $[\text{H}]$ – количество восстановителя (водорода) (2: 500 – 1000 % от стехиометрически необходимого); $[\text{CH}_4]$ – количество восстановителя (метана) (3: 100 – 150 % от стехиометрически

необходимого); $\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе (1, 3: 0 – 25 % об.).

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(1)] = -66,12 + 0,03 \cdot T_0 - 0,42 \{H_2\} - 0,14 \{N\} - 0,00002 \cdot T_0 \cdot \{N\},$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(1)-C_{своб.}] = 147,95 - 0,027 \cdot T_0 - 0,34 \cdot \{H_2\} - 1,37 \cdot \{N\} + 0,0003 \cdot T_0 \cdot \{N\},$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(1)-C_{своб.}] = 11,2 - 0,002 \cdot T_0 + 0,0096 \cdot \{CH_4\} + 0,44 \cdot \{N\} - 0,00008 \cdot T_0 \cdot \{N\},$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(2)] = -60,59 + 0,031 \cdot T_0 - 2,25 \{H_2\} - 0,24 \cdot \{N\},$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(2)-C_{своб.}] = 13,64 - 0,0022 \cdot T_0,$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(3)] = -97,7 + 0,0324 \cdot T_0 + 0,0039 \cdot T_3 + 2,8 \{H_2\} + 0,7556 \cdot \{N\} - 0,000192 \cdot T_0 \cdot \{N\} - 0,00157 \cdot T_0 \cdot \{H_2\},$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(3)-C_{своб.}] = 11,0 - 0,00198 \cdot T_0 + 0,01 \cdot \{CH_4\} + 0,6 \cdot \{N\} - 0,000112 \cdot T_0 \cdot \{N\},$$

(в уравнениях T_0 – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К); $\{CH_4\}$ – количество метана (100 – 150 % от стехиометрически необходимого); $\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе (1, 3: 0 – 5 % об., 2 – 5 – 10 % об. от объема плазмообразующего газа); $\{N\}$ – количество атомарного азота, вводимого в плазменный поток в виде аммиака, (0 – 25 % от стехиометрически необходимого для связывания углерода метана в циановодород).

4. Проведена комплексная физико-химическая аттестация диборида и карбонитрида хрома различных вариантов синтеза, включающая изучение кристаллической структуры, фазового и химического составов, дисперсности и морфологии частиц. Установлено:

4.1. Содержание диборида 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).

Содержание карбонитрида хрома в продуктах синтеза составляет 91,80 – 93,45 (1), 90,15 – 91,65 (2), 91,17 – 91,60 (3) % масс., сопутствующих примесей, % масс.: свободного хрома 1,80 – 2,10 (1), свободного углерода 1,10 – 1,30 (1), 1,85 – 2,15 (2), 1,48 – 1,63 (3), кислорода 3,00 – 4,00 (1), 3,28 – 3,75 (2), 1,83 – 2,07 (3).

4.2. Диборид хрома получен в виде нанопорошков с частицами шарообразной формы размерного диапазона 20 – 80 (1), 50 – 130 (2), 60 – 130 (3) нм. Нанопорошки диборида хрома имеют следующие характеристики дисперсности: удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{кг}$) и средний размер частиц (нм): 33000 – 35000 и 42,0 (1); 18000 – 19000 и 74,0 (2); 32000 – 34000 и 71,0 (3).

Карбонитрид хрома получен в виде нанопорошков с частицами шарообразной формы размерного диапазона 20 – 80 (1), 20 – 100 (2), 20 – 90 (3) нм. Нанопорошки карбонитрида хрома имеют следующие характеристики дисперсности: удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{кг}$) и размер частиц (нм): 33000 – 35000 и 29 – 32 (1); 24000 – 26000 и 43 – 47 (2); 30000 – 32000 и 35 – 37 (3).

4.3. Окисленность нанопорошков диборида 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 хрома – $(9,38 - 11,43) \cdot 10^{-7}$ (1), $(13,70 - 14,40) \cdot 10^{-7}$ (2), $(6,10 - 7,72) \cdot 10^{-7}$ (3) кг кислорода· м^{-2} .

5. Исследованы особенности образования диборида и карбонитрида хрома и формирования их частиц при синтезе в плазмометаллургическом реакторе. Предложен вероятный механизм образования диборида и карбонитрида хрома по схеме «пар – расплав – кристалл», включающий конденсацию паров хрома в форме аэрозоля, борирование и науглероживание наночастиц расплава бора и циановодородами и кристаллизацию расплавов хром – бор и хром – углерод. Предложена обобщенная гипотетическая схема боридо- и карбонитридообразования, включающая высокотемпературную зону (5400 – 3200 К) формирования реакционной смеси, обусловленного процессами испарения порошков хрома и бора, «газификации» бора в бороводород, углерода в циановодород и более низкотемпературную (2800 – 2000 К), в которой

происходит конденсация паров хрома, значительное снижение концентрации боро- и циановодородов и образование бориды и карбонитрида.

При температуре 2600 – 2000 К происходит укрупнение наночастиц бориды с 46 до 52 нм при снижении линейной скорости их роста с $2,65 \cdot 10^{-6}$ до $0,86 \cdot 10^{-6}$ м·с⁻¹. При этом размер частиц изменяется с температурой следующим образом:

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

Укрупнение частиц происходит путем их агрегативной коагуляции.

В этой области температур наночастицы карбонитрида укрупняются с 41 до 90 нм при снижении линейной скорости их роста с $6,04 \cdot 10^{-6}$ до $2,96 \cdot 10^{-6}$ м·с⁻¹. При этом размер частиц изменяется с температурой следующим образом:

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

Укрупнение частиц происходит путем твердофазной коалесценции и агрегативной коагуляции.

6. Выявлены общие закономерности и особенности исследованных технологических вариантов плазменного синтеза бориды и карбонитрида хрома. Показано, что лимитирующей стадией синтеза является испарение порошкообразного хром-борсодержащего сырья, эффективность борирования и карбидизации определяется условиями газификации бора и углерода, а наноуровень продуктов синтеза зависит от концентрации паров хрома в плазменном потоке.

7. Разработаны комплексные многофакторные математические модели процессов боридо- и карбидо(карбонитридо)образования при плазменном синтезе, включающие 2 подмодели: 1 – «Испарение сырья», 2 – «Борирование и 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 и формирования дисперсных продуктов.

8. Проведен для исследуемых вариантов сопоставительный анализ их технологических показателей и наноуровня получаемых порошков. Выявлено, что

в связи с использованием порошкообразных шихт с различным содержанием хрома как боридо- и карбонитридообразующего металла варианты синтеза значительно отличаются по таким показателям, как производительность, интенсивность и наноуровень получаемых продуктов. Самые высокие показатели достигаются в вариантах синтеза диборида хрома из хром-борсодержащей шихты, карбонитрида хрома – из хромсодержащей шихты и метана в азотно-водородном плазменном потоке, в связи с чем они представляются наиболее перспективными для дальнейшего исследования и технологического освоения.

9. Достигнутые характеристики синтезированных диборида и карбонитрида хрома свидетельствуют об их потенциальной пригодности для решения целого ряда прикладных задач. В связи с тем возникает необходимость исследования возможности их рафинирования и таких свойств, как поведение при хранении и нагревании в различных средах.

5 Исследование физико-химических свойств борида и карбонитрида хрома

Описанные в 4 разделе результаты плазмометаллургического синтеза и аттестации борида и карбонитрида хрома позволяют рассматривать полученные продукты как сложные по фазовому, дисперсному и химическому составу наноконпозиции, в которых наряду с целевыми продуктами присутствуют свободные хром, бор и углерод. Основу порошков составляют наноразмерные боридные и карбонитридные частицы, представляющие собой, по мнению ряда исследователей [34, 47, 86, 124, 231 – 233], сложные высокоэнергетические объекты. Представляется, что наночастицы борида и карбонитрида хрома имеют многослойную структуру, включающую боридное или карбонитридное ядро, оболочку вокруг ядра из рентгеноаморфных соединений, вероятно оксидов бора и хрома, и поверхностный слой из атомов азота, кислорода, водорода, формирующий целый ряд функциональных группировок. Физико-химическое воздействие на отдельные элементы структуры позволяет регулировать свойствами нанопорошков, обеспечивающих эффективность их применения в различных областях. В связи с этим для регулирования содержания примесей и Для оценки влияния воздействия различных технологических факторов на физико-химические свойства нанодисперсных порошков борида и карбонитрида хрома и содержание примесей проведены исследования:

- изменения химического состава борида и карбонитрида хрома при рафинировании;
- изменения химического состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в газовых средах;
- изменения химического состава борида и карбонитрида хрома при хранении и нагревании на воздухе.

Результаты исследований описаны в работах [6 – 9, 206 – 209, 212, 217 – 219, 232 – 235].

5.1 Изменение химического состава борида и карбонитрида хрома при рафинировании

Эффективность применения материала в любой области определяется его способностью отвечать комплексу специфических требований, предъявляемых потребителем. Несмотря на многообразие технологических вариантов получения нанодисперсных материалов к их параметрам, зачастую, применяются требования, недостижимые при синтезе. Это обстоятельство обуславливает необходимость проектирования многостадийных процессов, гарантирующих достижение заданных характеристик материала. Большинство известных технологических процессов получения нанодисперсных порошков включает в себя дополнительное обогащение и обработку продуктов синтеза для достижения соответствия их химического и фазового состава заявленным требованиям. Эффективность таких операций зачастую определяет успешность всего процесса.

Применение нанодисперсных порошков тугоплавких соединений в технологии гальванических композиционных покрытий ориентировано на использование высококачественных борида и карбонитрида хрома. Однако исследование фазового и химического составов продуктов синтеза, полученных из различного хромсодержащего сырья, показывает, что они содержат значительные количества примесей бора, углерода и хрома, содержание которых жестко регламентируется.

Борид и карбонитрид хрома, полученные в высокотемпературном потоке азотной и азото-водородной плазмы при восстановлении оксида хрома, содержат углерод, образующийся при разложении углеводородов. Содержание свободного углерода в бориде составляет (1,74 – 2,46) % масс., в карбонитриде – (1,10 – 2,15) % масс., что существенно превосходит допустимое в технологии гальванических покрытий значение, не превышающее 0,5 % масс. Рентгеновский анализ не подтверждает наличие в продуктах синтеза кристаллических модификаций углерода, карбидов хрома и бора. По всей видимости, образующийся углерод представлен в свободной форме и имеет

рентгеноаморфную структуру. Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы свободного углерода имеют удельную поверхность $80000 - 100000 \text{ м}^2/\text{кг}$. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), описанные в разделе 4.5.2, показывают, что пиролитический углерод образует в нанопорошке «микроагрегаты» частиц размером до $100 - 150 \text{ нм}$, включающие $6 - 10$ частиц размером $20 - 40 \text{ нм}$. Малый размер углеродных частиц обуславливает его относительно низкую термоокислительную устойчивость на воздухе: окисление происходит в интервале температур $673 - 850 \text{ К}$ (рисунок 5.1).

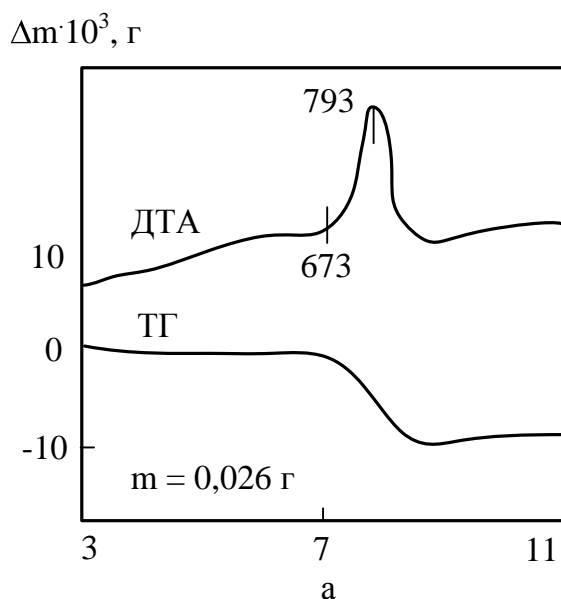


Рисунок 5.1 – Дериватограмма пиролитического углерода

Сопутствующий бориду хрома бор является продуктом пиролиза бороводородов и не определяется рентгеновским анализом. Содержание пиролитического бора в бориде хрома составляет $(1,09 - 1,26) \%$ масс., что превышает рекомендуемое в технологии гальванических покрытий содержание – $0,3 - 0,5 \%$ масс. Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы бора имеют удельную поверхность $90000 - 110000 \text{ м}^2/\text{кг}$. Бор в наносостоянии образует, как и пиролитический углерод, «микроагрегаты» размером $200 - 400 \text{ нм}$, состоящие из частиц широкого размерного диапазона – от 10 до 40 нм (см. раздел 4.5.1). При нагревании на воздухе нанодисперсный порошок бора окисляется в интервале температур $553 - 975 \text{ К}$ (рисунок 5.2).

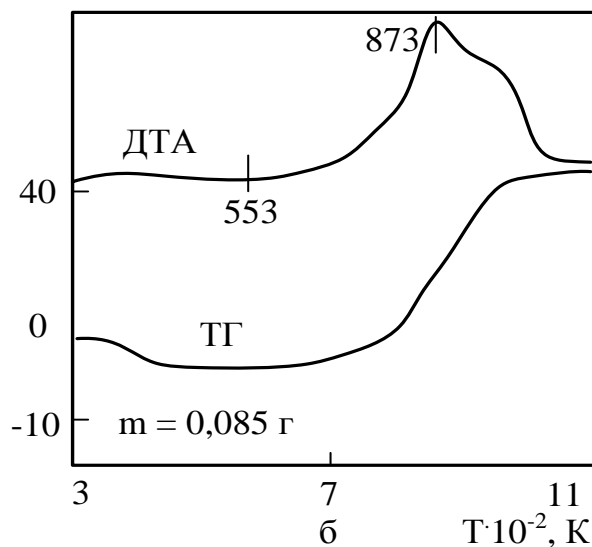
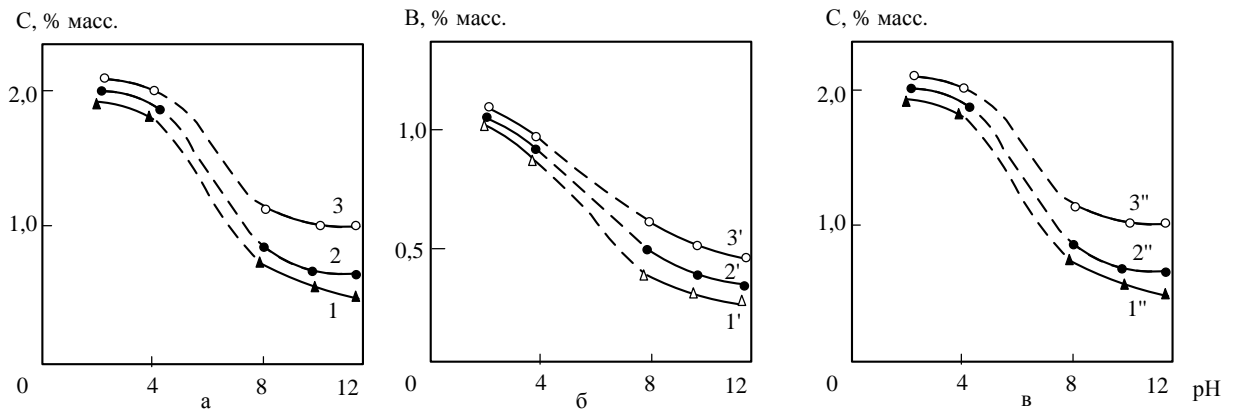


Рисунок 5.2 – Дериватограмма пиролитического бора

Высокая степень гомогенизации плазменно-сырьевого потока и идентичные условия конденсации для всех фаз позволяют, с высокой степенью вероятности, сделать предположение о том, что углерод и бор присутствуют в продуктах боридо- и карбидообразования в свободной форме и равномерно распределены по объему получаемых материалов. Сопоставимые размеры частиц целевых продуктов и побочных примесей не позволяют использовать доступные традиционные методы химического и физического обогащения [197]. Использование метода электроразрядного обогащения, описанного в работе [236], не представляется возможным в виду крайне низкой производительности и пригодной только для аналитических целей. В работе [237 – 238] установлено незначительное выделение свободного углерода на поверхности кислых электролитов-суспензий никелирования, включающих нанопорошки карбида кремния. В связи с этим исследована возможность выделения свободных углерода и бора в более широком интервале значений pH – от 2 до 12. В качестве исходных использовались порошки бориды хрома с удельной поверхностью $31000 \text{ м}^2/\text{кг}$, содержащий 2,2 % масс. углерода и 1,1 % масс. бора, и карбонитрида хрома с удельной поверхностью $33000 \text{ м}^2/\text{кг}$, содержащий 2,3 % масс. свободного углерода. Для получения электролитов использовались стандартные растворы

азотной кислоты и едкого натра в дистиллированной воде. Содержание порошков в электролитах варьировалась в пределах 30 – 100 кг/м³. Подготовленные образцы в течение часа барботировались воздухом и выдерживались 1,5 – 2 часа для щелочных электролитов и 18 – 24 часов – для кислых. Степень рафинирования рассчитывалась по массе флотированных бора и углерода. На рисунке 5.3 показано влияние условий флотации на остаточное содержание свободных бора и углерода нанопорошков борида и карбонитрида хрома. Установлена высокая интенсивность флотации исследуемых материалов в щелочных суспензиях (рН 8 – 12) при концентрациях порошков 30 – 60 кг/м³, обеспечивающая 3-х кратное снижение примесей.



((1): $(2,20 \div 0,50) \pm (0,05 \div 0,02)$; (2): $(2,20 \div 0,65) \pm (0,05 \div 0,02)$; (3): $(2,20 \div 1,00) \pm (0,05 \div 0,03)$;
 (1'): $(1,10 \div 0,25) \pm (0,03 \div 0,01)$; (2'): $(1,10 \div 0,35) \pm (0,03 \div 0,01)$; (3'): $(1,10 \div 0,50) \pm (0,03 \div 0,02)$;
 (1''): $(2,30 \div 0,54) \pm (0,06 \div 0,03)$; (2''): $(2,30 \div 0,70) \pm (0,06 \div 0,03)$;
 (3''): $(2,30 \div 1,10) \pm (0,06 \div 0,03)$

Рисунок 5.3 – Влияние условий флотации (рН) и концентрации твердой фазы в суспензии на содержания углерода (а), бора (б) в бориде хрома и углерода (в) в карбонитриде хрома (1, 1' и 1'', 2, 2' и 2'', 3, 3' и 3'' – концентрация CrB_2 и $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в растворе 30, 60, 100 кг/м³)

Примеси свободного хрома образуются, по-видимому, за счет протекания конденсации газообразного хрома параллельно выделению борида и карбонитрида хрома. В связи с высокой степенью гомогенизации плазмосырьевого потока и одинаковыми условиями конденсации уровень дисперсности свободного хрома соответствует крупности целевых продуктов. Содержание свободного хрома в нанопорошках составляет (1,65 – 2,00) % масс.

для борида и (1,80 – 2,10) % масс. для карбонитрида, что превышает рекомендуемое в технологии гальванических покрытий содержание – 0,5 – 0,7 % масс. Существующие методы рафинирования стандартных порошков (более 5 мкм) тугоплавких соединений от металлических и оксидных включений предусматривают обработку крепкими минеральными кислотами или их смесями [233]. Условия рафинирования и тип реагента-растворителя определяются природой и свойствами рафинируемого материала.

При выборе эффективного растворителя для рафинирования нанопорошков борида и карбонитрида хрома от примесей свободного хрома следует учитывать достаточно высокую растворимость этих соединений в азотной и фтористоводородной кислотах, а также в их смесях. В связи с этим для снижения содержания свободного хрома до значений, отвечающих требованиям нанесения композиционных гальванических покрытий, предложена обработка сухого нейтрализованного осадка, образующегося после удаления свободного бора и углерода, кипячением в 35 %-ной соляной кислоте в течение 0,5 часа.

На основании полученных данных разработана двухстадийная технологическая схема очистки нанопорошков борида и карбонитрида хрома от примесей свободного хрома, бора и углерода. Рафинирование включает последовательную обработку продуктов плазменного синтеза раствором едкого натра для удаления примесей свободного бора и углерода и раствором соляной кислоты для удаления свободного хрома. Реализация предложенной технологии возможна как на стадии производства, так и применения борида и карбонитрида хрома.

Рекомендуемые параметры технологической схемы рафинирования для борида хрома вариантов синтеза 1 и 3 и карбонитрида хрома варианта синтеза 1 (см. раздел 4) приведены в таблицах 5.1 и 5.2. Установлено, что в процессе рафинирования фазовый состав борида и карбонитрида не меняется. Предлагаемая технология обеспечивает получение борида и карбонитрида хрома с содержания основных фаз 95 – 96 % масс. при минимально допустимом содержании примесей. Следует отметить снижение удельной поверхности

целевых продуктов после рафинирования, что, по-видимому, обусловлено технологическими потерями наиболее мелких фракций.

Таблица 5.1 – Изменение характеристик борида хрома при рафинировании

Условия рафинирования	Содержание CrB_2 и примесей, % масс.				$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$
	CrB_2	$\text{Cr}_{\text{своб.}}$	$\text{B}_{\text{своб.}}$	$\text{C}_{\text{своб.}}$	
Исходный состав $\text{CrB}_2^*/\text{CrB}_2^{**}$	93,20	1,85	2,10	–	34000
	93,61	–	1,89	2,21	33000
1.1 Обработка раствором NaOH , $\rho=1220 \text{ кг/м}^3$, $\text{C}=20\%$, $\text{T}:\text{Ж}=1:2$, $\text{T}=373 \text{ К}$, $\text{pH}=12$, $\tau=2 \text{ ч}$ 1.2 Отмывка дистиллированной водой, $\text{T}:\text{Ж}=1:20$, 3-5 раз, отстаивание, декантация	94,72	1,88	0,52	–	32000
	96,41	–	0,46	0,54	32000
2.1 Обработка осадка раствором HCl , $\rho=1174 \text{ кг/м}^3$, $\text{C}=35\%$, до $\text{pH}=1$, $\text{T}=373 \text{ К}$, $\tau=1 \text{ ч}$ 2.2 Отмывка дистиллированной водой, $\text{T}:\text{Ж}=1:20$, 3-5 раз, отстаивание, декантация 2.3 Сушка осадка при $\text{T}=423 \text{ К}$	95,97	0,59	0,53	–	31000
Варианты синтеза: * – 1, ** – 3					

Таблица 5.2 – Изменение характеристик карбонитрида хрома при рафинировании

Условия рафинирования	Содержание $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ и примесей, % масс.			$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$
	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	$\text{Cr}_{\text{своб.}}$	$\text{C}_{\text{своб.}}$	
Исходный состав $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2^*$	91,80	2,10	2,40	33000
1.1 Обработка раствором NaOH , $\rho=1220 \text{ кг/м}^3$, $\text{C}=20\%$, $\text{T}:\text{Ж}=1:2$, $\text{T}=373 \text{ К}$, $\text{pH}=12$, $\tau=2 \text{ ч}$ 1.2 Отмывка дистиллированной водой, $\text{T}:\text{Ж}=1:20$, 3-5 раз, отстаивание, декантация	93,44	2,14	0,64	32000
2.1 Обработка осадка раствором HCl , $\rho=1174 \text{ кг/м}^3$, $\text{C}=35\%$, до $\text{pH}=1$, $\text{T}=373 \text{ К}$, $\tau=1 \text{ ч}$ 2.2 Отмывка дистиллированной водой, $\text{T}:\text{Ж}=1:20$, 3-5 раз, отстаивание, декантация 2.3 Сушка осадка при $\text{T}=423 \text{ К}$	95,05	0,45	0,65	31000
* Вариант синтеза 1.				

5.2 Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в аргоне, азоте и водороде

Термообработка нанопорошков карбонитрида хрома в инертных средах проводилась с целью изучения возможности протекания фазовых переходов при нагревании. Исследовалось изменения фазового, химического, гранулометрического составов продуктов, а также морфологии наночастиц при нагревании образцов в диапазоне температур 873 – 1373 К. Тигли с образцами, содержащими 92,0 % масс. карбонитрида хрома, помещались в кварцевый реактор электрической печи сопротивления и нагревались в атмосфере аргона химической чистоты со скоростью 1,5 град/с. Контрольные точки располагались через каждые 100 К. Время выдержки образцов в контрольных точки составляло 60 минут, расход аргона – $1 \cdot 10^{-6}$ м³/с. Газообразные продукты подвергались хроматографическому анализу, а отожженные образцы – химическому, термогравиметрическому, рентгеновскому, электронно-микроскопическому анализам. Кроме того рассчитывался средний размер частиц порошков по результатам определения удельной поверхности. В таблице 5.3 и на рисунке 5.4. приведены полученные результаты исследований.

Таблица 5.3 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности порошка карбонитрида хрома при отжиге в аргоне

Т, К	Фазовый состав продуктов	Размер частиц, нм	Содержание в нанопорошке О, N, C _{своб.} , C _{общ.} , % масс.				Состав газовой фазы		
			О	N	C _{своб.}	C _{общ.}	CO ₂	CO	N ₂
873	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	33	1,11	3,00	3,00	12,75	–	–	–
973	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	33	1,16	2,92	2,97	12,72	–	–	–
1073	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂ +Cr ₃ C ₂	33	0,8	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	0,65	1,00	Не опр.	12,41	0,03	0,44	0,83
1273	Cr ₃ C ₂ +Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	94	0,54	0,50	Не опр.	12,30	0,03	0,72	0,94
1373	Cr ₃ C ₂	122	0,45	0,35	Не опр.	12,18	0,03	1,35	1,18

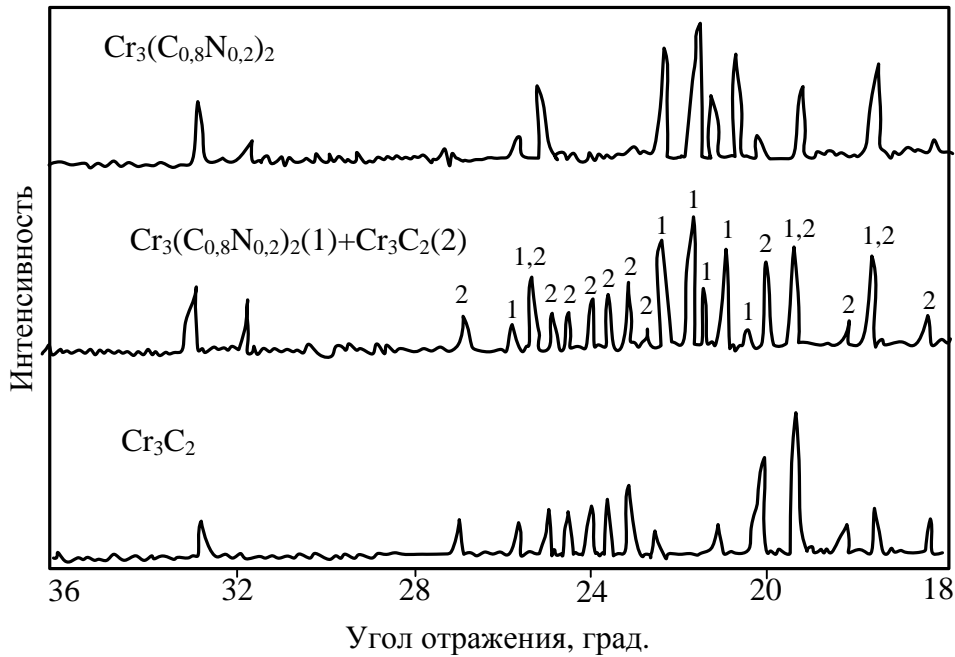


Рисунок 5.4 – Результаты рентгеновского анализа фазового состава исходного и термообработанных в аргоне при 1073 и 1373 К образцов нанодисперсного карбонитрида хрома

Полученные данные свидетельствуют, что при термообработке в атмосфере аргона в образце карбонитрида хрома, полученному по 1 технологическому варианту протекает ряд физико-химических процессов:

- 1) фазовый переход карбонитрида $\text{Cr}_3(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_2$ в карбид Cr_3C_2 ;
- 2) снижение количества примесей свободного углерода и кислорода;
- 3) увеличение среднего размера частиц.

Установлена температура начала фазовых превращений $\text{Cr}_3(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_2$, составляющая 1073 К. При времени выдержки 60 минут полное превращение карбонитрида хрома в карбид Cr_3C_2 происходит при температуре 1373 К. Дополнительные исследования фазовых превращений при данной температуре, показали их завершение в течение 30 минут. Из таблицы 5.3. видно, что при увеличении температуры выдержки происходит снижение содержаний азота и свободного углерода в образцах и увеличении концентрации азота в газовой фазе.

Исходя из баланса связанного углерода, рассчитанного по разнице общего и свободного углерода, при фазовом превращении карбонитрида должно происходить образование нестехиометрического карбида хрома. Однако по

данным рентгенофазового анализа в отожженных образцах обнаружена только одна кристаллическая структура, отвечающая формуле Cr_3C_2 (рисунок 5.4). Можно сделать предположение, что в реакции фазового перехода активное участие принимает свободный углерод, часть которого внедряется в структуру образующегося карбида хрома. Косвенным подтверждением данного предположения может служить снижение содержания свободного углерода в образцах при повышении температуры выдержки.

Снижение содержания в образцах кислорода и свободного углерода при увеличении температуры обработки более 1173 К (таблица 5.3) можно объяснить развитием химических реакций восстановления высших оксидов хрома, возможно Cr_2O_3 , в летучие субокислы. Подтверждением данного предположения служат результаты работы [239], подтвердившие возможность существования при температуре выше 1091 К летучего оксида CrO при восстановлении твердого Cr_2O_3 углеродом.

При повышении температуры обработки происходит рост частиц нанопорошка. Заметное укрупнение продуктов термообработки начинается при температуре более 1173 К. На рисунке 5.5. приведены результаты электронно-микроскопических исследований (ПЭМ) образцов исходного нанопорошка карбонитрида хрома и отожженного в атмосфере аргона при температурах 1173 и 1373 К. По приведенным данным эволюцию формы и крупности частиц можно описать следующим образом: частицы округлой формы средним размером 30 нм → частицы округлой формы средним размером 75 нм (1173 К) → частицы дендритной формы средним размером 122 нм (1373 К). С ростом температуры выдержки в исследуемом интервале наблюдается 4-х кратное увеличение среднего размера частиц при отсутствии явно выраженных границ между частицами, что может объясняться особым энергетическим состоянием нанодисперсных систем. Возможность проявления особых размерных эффектов у высокодисперсных материалов отмечается авторами [240]. По мнению авторов для таких материалов характерно повышенное накопление линейных и точечных дефектов в кристаллической решетке и на границах зерен, превышающих на

несколько порядков значения характерные для крупнокристаллических материалов. Критическое количество дефектов на границах зерен приводит к лавинообразному снижению энергии активации межчастичных взаимодействий до величин, соизмеримых с энергией активации поверхностной диффузии единичных атомов. В результате диффузии границы между частицами постепенно размываются и исчезают, а агрегаты постепенно превращаются в монокристаллические зерна, способные в дальнейшем к обычной рекристаллизации. Схематически данный механизм представлен на рисунке 5.6 [240]. Данный механизм перекристаллизации достаточно хорошо согласуется с полученными в настоящей работе результатами, свидетельствующими об активном укрупнении нанопорошка карбонитрида хрома при температурах 1173 – 1273 К, составляющих чуть более половины от температуры плавления карбида хрома.

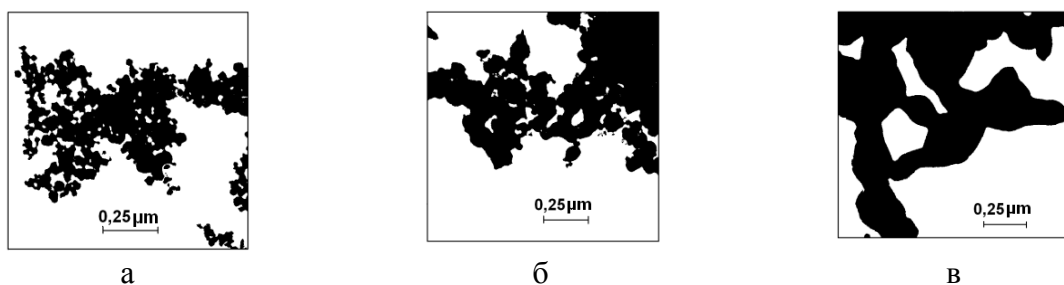
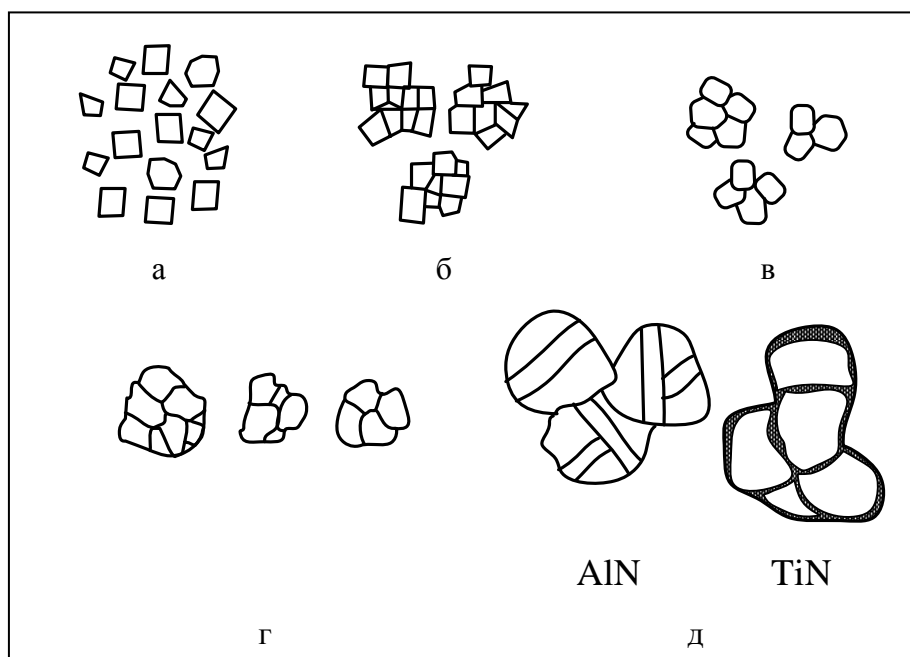


Рисунок 5.5 – Микрофотографии (ПЭМ) исходного нанопорошка карбонитрида хрома (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 (б) и 1373 К (в)

По результатам проведенных исследований получены технологические параметры перекристаллизации карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в карбид Cr_3C_2 . Выдержка карбонитрида хрома в атмосфере аргона при температуре 1373 К в течение 0,5 – 1 часа способствует получению нанопорошка карбида хрома с допустимым содержанием примесей для использования его в технологии композиционных гальванических покрытий.



а – исходные частицы; б – образование агрегатов; в, г – коалесценция (первичная рекристаллизация) частиц внутри агрегатов; д – собирательная (вторичная) рекристаллизация монокристалльных зерен, образовавшихся в результате коалесценции исходных частиц в агрегатах

Рисунок 5.6 – Изменение микроструктуры нанопорошков на различных стадиях отжига

Поведение карбонитрида хрома при нагревании в интервале температур 873 – 1373 К в атмосфере азота изучалось по методике, аналогичной методике исследования отжига в атмосфере аргона. Для формирования атмосферы использовался технический азот, очищенный до содержания кислорода, не превышающего 0,05 %. Полученные результаты исследований приведены в таблице 5.4.

Можно видеть, что характер поведения нанопорошка карбонитрид хрома в атмосфере азота практически полностью соответствует процессам, наблюдаемым при нагревании в среде аргона, свидетельствующий о том, что азот, как и аргон, не принимает участия в осуществляемых физико-химических превращениях. Область фазового перехода карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в карбид Cr_3C_2 находится в диапазоне температур 1073 – 1373 К. Существенное снижение содержания примесей, изменение морфологии частиц и их укрупнение

наблюдается при температурах 1173 – 1373 К.

Полученные результаты позволяют рекомендовать отжиг карбонитрида хрома в атмосфере азота при 1373 К в течении 0,5 – 1 часа в качестве следующей за плазмометаллургическим синтезом технологической стадии получения нанодисперсного порошка карбида хрома Cr_3C_2 с допустимым содержанием примесей для использования его в технологии композиционных гальванических покрытий.

Таблица 5.4 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в азоте

Т, К	Фазовый состав продуктов	Размер частиц, нм	Содержание в нанопорошке О, N, $C_{\text{своб.}}$, $C_{\text{общ.}}$, % масс.			
			О	N	$C_{\text{своб.}}$	$C_{\text{общ.}}$
873	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	33	1,11	3,00	3,00	12,75
973	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	34	1,13	2,96	3,02	12,76
1073	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 + \text{Cr}_3\text{C}_2$	31	0,91	2,08	2,93	12,67
1173	$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	78	0,69	1,13	Не опр.	12,49
1273	$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	92	0,52	0,62	Не опр.	12,28
1373	Cr_3C_2	118	0,50	0,29	Не опр.	12,10

Исследование поведения нанопорошка карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ при нагревании в атмосфере водорода проводилось по методике, описанной выше для использования аргона и азота. В отличие от инертных газов водород принимает активное участие в физико-химических процессах, протекающих в системе. Полученные результаты показывают, что при температуре 973 К наблюдается обезуглероживание карбонитрида хрома, скорость которого увеличивается с ростом температуры и приводит к образованию при 1273 – 1373 карбида хрома с более низким содержанием углерода Cr_7C_3 . Деструкция карбонитрида хрома приводит к появлению в газовой фазе таких соединений как N_2 и CH_4 .

5.3 Изменение химического состава бориды хрома при хранении на воздухе

Взаимодействию высокодисперсных частиц с атмосферными газами посвящено большое количество работ [34, 47, 64, 241 – 242]. Важность данного вопроса в практике применения порошковых материалов определяется повышенной активностью наноразмерных частиц, связанных с описанными выше особенностями их строения. Взаимодействие активного поверхностного слоя с атмосферными газами может существенно изменять физико-химические свойства частиц, что необходимо учитывать при разработке технологических процессов получения новых материалов.

По результатам работ [34, 243 – 251] установлено, что нанодисперсные материалы при хранении на воздухе из всех атмосферных газов наиболее активно сорбируют кислород и пары воды. Сорбционная активность определяется физико-химической природой материала, уровнем дисперсности, наличием на поверхности наночастиц газообразных продуктов синтеза и их состава, температурой взаимодействия и др. Содержание кислорода для некоторых нанодисперсных порошков, при хранении на воздухе может возрасти с 0,1 до 20 % масс. [243]. По мнению авторов [249] большая часть сорбированного кислорода приходится на оболочку из молекул воды и оксидов различного химического состава.

Результаты исследований приведены в работах [8, 9, 234, 235]. Характер взаимодействия нанопорошков бориды и карбонитрида хрома с атмосферными газами определялся по составу продуктов десорбции с помощью метода высокотемпературной экстракции. Количество сорбированных газов определялось последовательным взвешиванием образцов через каждые 2 часа до полного прекращения привеса. Наряду с обычными образцами исследование параллельно проводилось на «тренированных» образцах, подверженных вакуумному отжигу при 973 К для десорбции газов с поверхности наночастиц [252].

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки, полученные синтезом из хрома (БХ-1 и КНХ-1), трихлорида хрома CrCl_3 (БХ-2 и КНХ-2) и оксида хрома Cr_2O_3 (БХ-3 и КНХ-3). Образцы синтезированы с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов. Образцы БХ-2 и КНХ-2 предварительно отжигались в аргоне в течение 0,5 часа при температуре 473 ± 5 К для удаления хлористого водорода до остаточного количества не более 0,1 % масс., что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Состав и количество адсорбированных при синтезе и хранении газов определялись методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразных продукты десорбции – хроматографически [253, 254]. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термодесорбции и оценить их количество. Основные характеристики образцов приведены в таблице 5.5. Из полученных данных следует, что количество адсорбированных при синтезе газов составляет 1,7 – 2,1 % масс. Основными адсорбированными газами являются молекулярные газы – азот, водород и монооксид углерода. Наличие соединений с молекулярными массами 12 – 18, 26 – 28, 36 – 38 не установлено, что свидетельствует о незначительном содержании их в исследуемых образцах.

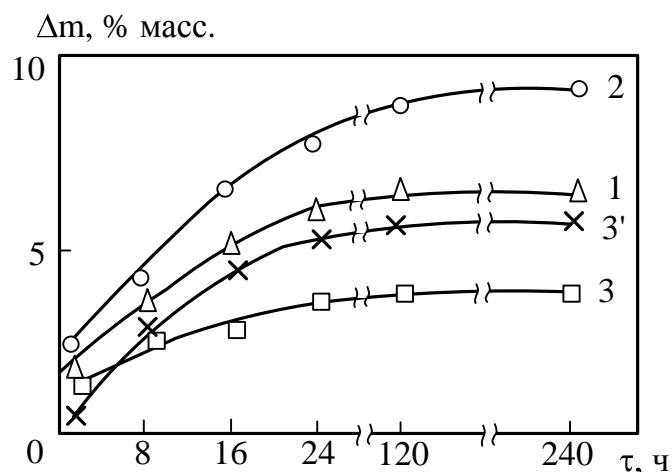
При хранении на воздухе порошки бориды и карбонитриды хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 20 – 24 часов. При дальнейшей выдержке изменения массы образцов практически не наблюдается (рисунки 5.7 и 5.8). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом и бором на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличаются образцы БХ-3 и КНХ-3. Данное свойство объясняется пассивирующей способностью слоя из монооксида углерода, адсорбирующегося на поверхности частиц в процессе синтеза. Десорбция монооксида углерода с поверхности частиц БХ-3 и КНХ-3 значительно повышает

их сорбционную активность (рисунки 5.7 и 5.8, кривая 3').

Таблица 5.5 – Состав и количество продуктов десорбции образцов борида и карбонитрида хрома

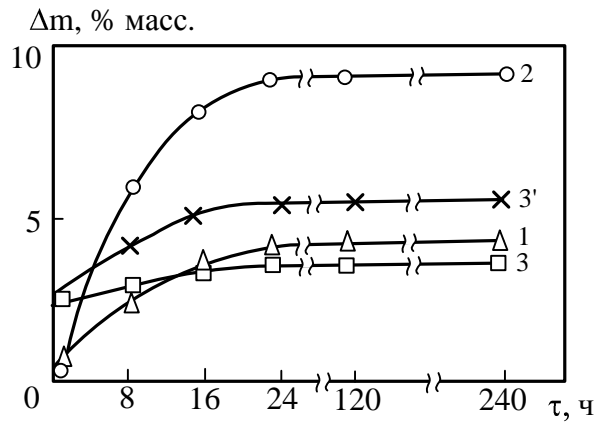
Характеристика	БХ-1	БХ-2	БХ-3	КНХ-1	КНХ-2	КНХ-3
Удельная поверхность, м ² /кг	34000	19000	33000	32000	24000	31000
Общее содержание кислорода, % масс.	0,64*/ 4,03**	0,69/8,27	2,26/3,18	0,55/4,11	0,74/8,22	2,66/3,61
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 12, 13- 28*/2, 12, 13, 16, 28**	2, 12, 13, 28, 36- 38/2, 12, 13, 16, 18, 36-38	2, 13-16, 26-28/2, 13-16, 18, 26-28	2, 14, 15, 26-28/2, 14, 16-18, 26-28	2, 13-15, 26-28, 36- 38/2, 13- 16, 18, 26- 28, 36-38	2, 13-15, 26-28/2, 13-16, 18, 24-28
Состав продуктов десорбции	H ₂ , N ₂ */H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O**	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO/ O ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ , N ₂	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO/ O ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ , N ₂
Количество адсорбированных газов, % масс.	1,74***/ 6,62**	0,13/9,51	1,69/3,39	1,61/6,33	2,01/9,13	1,92/1,16

*/** – характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.



($\Delta m (\square) = (1,69 \div 3,39) \pm (0,04 \div 0,07)$; $\Delta m (\times) = (0,50 \div 5,78) \pm (0,01 \div 0,11)$;
 $\Delta m (\Delta) = (1,74 \div 6,62) \pm (0,05 \div 0,12)$; $\Delta m (\circ) = (2,13 \div 9,51) \pm (0,06 \div 0,19)$)

Рисунок 5.7 – Изменение массы образцов борида хрома при контакте их с воздухом (1 – БХ-1, 2 – БХ-2, 3 – БХ-3, 3' – образец БХ-3 вакуумтермически обработанный)



$(\Delta m (\square) = (2,66 \div 3,61) \pm (0,05 \div 0,08); \Delta m (\times) = (2,66 \div 5,52) \pm (0,05 \div 0,11);$
 $\Delta m (\Delta) = (0,55 \div 4,11) \pm (0,01 \div 0,08); \Delta m (\circ) = (0,74 \div 9,22) \pm (0,02 \div 0,18))$

Рисунок 5.8 – Изменение массы образцов карбонитрида хрома при контакте их с воздухом (1 – КНХ-1, 2 – КНХ-2, 3 – КНХ-3, 3' – КНХ-3 вакуумтермически обработанный)

В таблице 5.6 и на рисунке 5.9 представлены характеристики образцов и результаты исследований влияния удельной поверхности нанопорошков борида и карбонитрида хрома и времени контактирования с атмосферными газами на величину окисленности. Образцы борида синтезированы борированием хрома в потоке азотно-водородной плазмы (БХ-1), карбонитрида – карбидизацией хрома метаном в плазменном потоке азота (КНХ-1). Полученные данные позволили определить зависимость величины окисленности от размера частиц, которая описывается для борида хрома уравнением вида

$$a = [\lg_{0,81} (d_q - 9) + 30,5] \cdot 10^{-7} \quad (5.2)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,124/3,6$),

а карбонитрида хрома –

$$a = [90(d_q - 3,3)^{-0,68} + 2,25] \cdot 10^{-7} \quad (5.3)$$

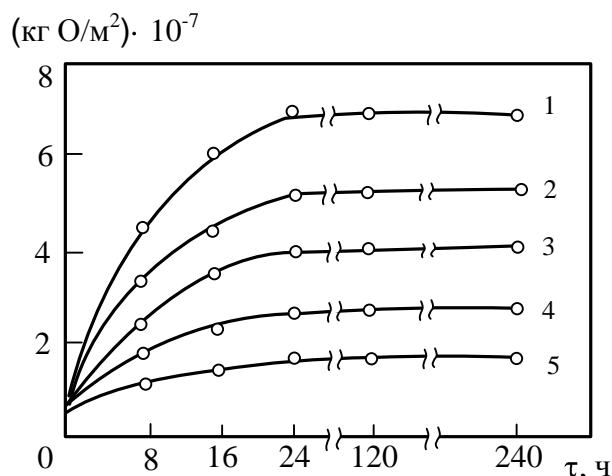
(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,128/3,7$),

где a – окисленность, кг кислорода·м⁻²;

d_q – размер частиц борида хрома, нм.

Таблица 5.6 – Влияние удельной поверхности и времени контактирования с воздухом на окисленность образцов борида и карбонитрида хрома

Характеристика	БХ-1.1	БХ-1.2	БХ-1.3	БХ-1.4	БХ-1.5	КНХ-1.1	КНХ-1.2	КНХ-1.3	КНХ-1.4	КНХ-1.5
Содержание CrB_2 и $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, % масс.	96,08	96,73	96,01	96,88	96,25	92,02	92,63	92,01	92,85	93,10
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	52000	41000	30000	24000	18000	51000	42000	35000	27000	21000
Размер* частиц, нм	26	33	45	56	75	22	28	32	41	53
Содержание кислорода после синтеза, % масс.	1,30	0,91	0,63	0,49	0,35	0,88	0,78	0,54	0,61	0,56
Окисленность нанопорошков после синтеза ($\text{кг кислорода} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 10^7$)	2,51	2,23	2,10	1,91	1,90	1,76	1,90	1,54	2,26	2,67
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 часов, % масс.	8,85	6,22	4,03	2,88	1,94	7,42	5,22	4,11	2,82	1,81
Окисленность нанопорошков после контакта с воздухом в течение 24 часов ($\text{кг кислорода} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 10^7$)	17,01	15,16	13,43	12,02	10,82	14,55	12,43	11,74	10,44	8,62
* Рассчитывается по величине удельной поверхности.										



((1): $(0,88 \div 7,42) \pm (0,01 \div 0,15)$; (2): $(0,78 \div 5,22) \pm (0,01 \div 0,10)$;

(3): $(0,54 \div 4,11) \pm (0,01 \div 0,08)$; (4): $(0,61 \div 2,82) \pm (0,01 \div 0,06)$;

(5): $(0,56 \div 1,81) \pm (0,01 \div 0,04)$)

Рисунок 5.9 – Изменение окисленности образцов карбонитрида хрома при контактировании их с воздухом (1 – КНХ-1.1, 2 – КНХ-1.2, 3 – КНХ-1.3, 4 – КНХ-1.4, 5 – КНХ-1.5)

Увеличение среднего размера частиц нанопорошка бориды хрома от 26 до 75 нм приводит к изменению окисленности от $17,01 \cdot 10^{-7}$ до $10,82 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода \cdot м⁻² поверхности. Такой же уровень окисленности характерен и для нанопорошка карбонитрида: при увеличении размера частиц от 22 до 53 нм величина окисленности изменяется от $14,55 \cdot 10^{-7}$ до $8,62 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода \cdot м⁻².

Для определения состава и количества газов, сорбированных нанопорошками бориды и карбонитрида, с помощью хроматографического анализа исследовались газообразные продукты термодесорбции, получаемые при нагревании образцов 1 в трубчатом реакторе в токе гелия в интервале температур 323 – 1023 К, а также изучались дериватограммы образцов. Термодесорбция газов с поверхности исследуемых нанопорошков начинается при температуре 333 К и завершается при прекращении убыли массы при температуре 973 К. В продуктах термодесорбции хроматографически обнаруживается O₂ и H₂O. Присутствие N₂ и H₂, обнаруживаемых масс-спектрометрически, не отмечается, что может быть связано с низким их содержанием. До 90 % влаги удаляется в интервале

температур 333 – 443 К. Максимум испарения наблюдается при 413 К, о чем свидетельствует эндотермический эффект на дериватограммах.

Десорбция влаги при температурах, значительно превышающих температуру испарения, позволяет предположить наличие на поверхности наночастиц адсорбционных центров, образующих химическую связь с молекулами H_2O . Десорбция кислорода происходит в интервале температур 533 – 723 К. Однако при этом удаляется не более 50 – 60 % кислорода. Остальное количество кислорода, по-видимому, диффундирует вглубь наночастиц. Следовательно, процессы взаимодействия боридов и карбонитрида хрома с атмосферными газами можно охарактеризовать как адсорбционно-диффузионные, т.е. сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем наночастиц с образованием оксидных рентгеноаморфных фаз.

Таким образом, при контакте с воздухом происходит интенсивная адсорбция боридом и карбонитридом хрома атмосферных газов, в первую очередь паров воды и кислорода, обуславливающая при повышении температуры возможность поверхностного окисления наночастиц.

5.4 Изменение химического состава боридов хрома при нагревании на воздухе

Устойчивость к окислению на воздухе нанопорошков боридов хрома исследовалась в интервале температур 298 – 1373 К методами высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии. Было изучено поведение образцов боридов хрома (БХ-1 – БХ-3), синтезированных по трем технологическим вариантам и подвергнутых гидротермическому обогащению, что позволило снизить в них содержание свободных бора, углерода и хрома до 0,4 ÷ 0,6 % масс. Для сравнения изучена термоокислительная устойчивость на воздухе порошка боридов хрома крупностью 3 – 10 мкм, полученного из хлорида хрома магнитермическим способом.

Данные о термоокислительной устойчивости, полученные

высокотемпературной рентгенографией, приведены на рисунке 5.10 в виде зависимости интенсивности характеристического пика CrB_2 (101) от температуры. При нагревании образцов до температуры 633 ± 20 К существенного изменения интенсивности пиков не отмечено. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению их интенсивности, что вызвано, по-видимому, протеканием рекристаллизационных процессов. Интенсивность основного пика борида хрома, полученного магнетермическим восстановлением, повышается незначительно по сравнению с остальными образцами, что свидетельствует о большей упорядоченности его кристаллической решетки. При температуре выше 753 ± 20 К интенсивность пиков резко убывает и приближается к линии фона. Начало спада на кривой рентгеновской термической характеристики можно отнести к началу окисления борида хрома. При температуре 923 К на рентгенограммах нанопорошков присутствуют только слабые, сильно размытые рефлексы, соответствующие CrB_2 . В отличие от них, на рентгенограмме борида, полученного магнетермическим синтезом, даже при 1073 К основной характеристический пик, несмотря на малую интенсивность, четко выражен. Можно предположить, что окисление данного образца по сравнению с нанодисперсными порошками в рассматриваемом интервале температур протекает менее интенсивно. Окисленные образцы покрыты пленкой зеленого цвета, характерной для оксида хрома (III). Поскольку на рентгенограммах отсутствуют пики, соответствующие Cr_2O_3 , можно предположить образование его в аморфном состоянии.

Для уточнения температуры начала окисления борида хрома и определения некоторых кинетических характеристик процесса окисления проведено термографирование образцов. Полученные дериватограммы приведены на рисунке 5.11. Для всех нанодисперсных порошков борида хрома в интервале температур 293 – 603 К характерна убыль массы образцов, достигающая 3,5 % для борида, полученного синтезом из элементов, 5,1 % – из хлорида хрома и 2,8 % – из оксида хрома (рисунки 5.11 а, б, в), что связано с удалением сорбированных газов, причем максимальная десорбция наблюдается при 350 – 440 К. Форма и

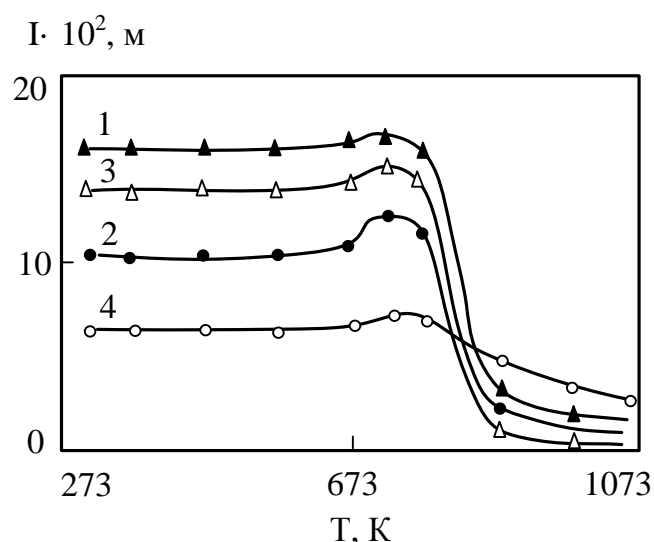


Рисунок 5.10 – Рентгеновская термическая характеристика борида хрома (1 – БХ-1, 2 – БХ-2, 3 – БХ-3, 4 – борид хрома магнетермического синтеза)

величина пика (423 ± 8 К) на линии ДТА свидетельствует об удалении в данном температурном интервале влаги. При дальнейшем нагреве образцов в интервале температур 603 – 623 К наблюдается увеличение массы образцов, а при температурах 743 ± 8 К, 873 ± 8 К (рисунок 5.11 а) и 793 ± 8 К (рисунок 5.11 в) – экзотермические эффекты. Термографирование образцов высокодисперсных углерода и бора, выделенных из нанопорошков борида хрома флотацией, показало (рисунки 5.1, 5.2), что увеличение массы борида хрома обусловлено началом окисления свободного бора (553 ± 8 К), а экзотермические эффекты (793 ± 8 К, 873 ± 8 К) соответствуют максимумам окисления примесей углерода и бора. Эффект (743 ± 8 К) соответствует максимуму окисления свободного хрома, что подтверждается термодимическими расчетами. Температуру начала окисления борида хрома на исходных образцах установить не представляется возможным, поскольку этому препятствует наложение экзотермических эффектов окисления примесей высокодисперсных углерода, бора и хрома. Для удаления примесей образцы были отожжены на воздухе при температуре 753 ± 5 К в течение 1 часа и термографированы. На дериватограмме (рисунок 5.11 г) отсутствуют эффекты, соответствующие окислению примесей. Установленная по ней температура начала окисления нанодисперсного порошка CrB_2 составляет 763 ± 8 К. Окисление борида хрома является сложным многоступенчатым процессом,

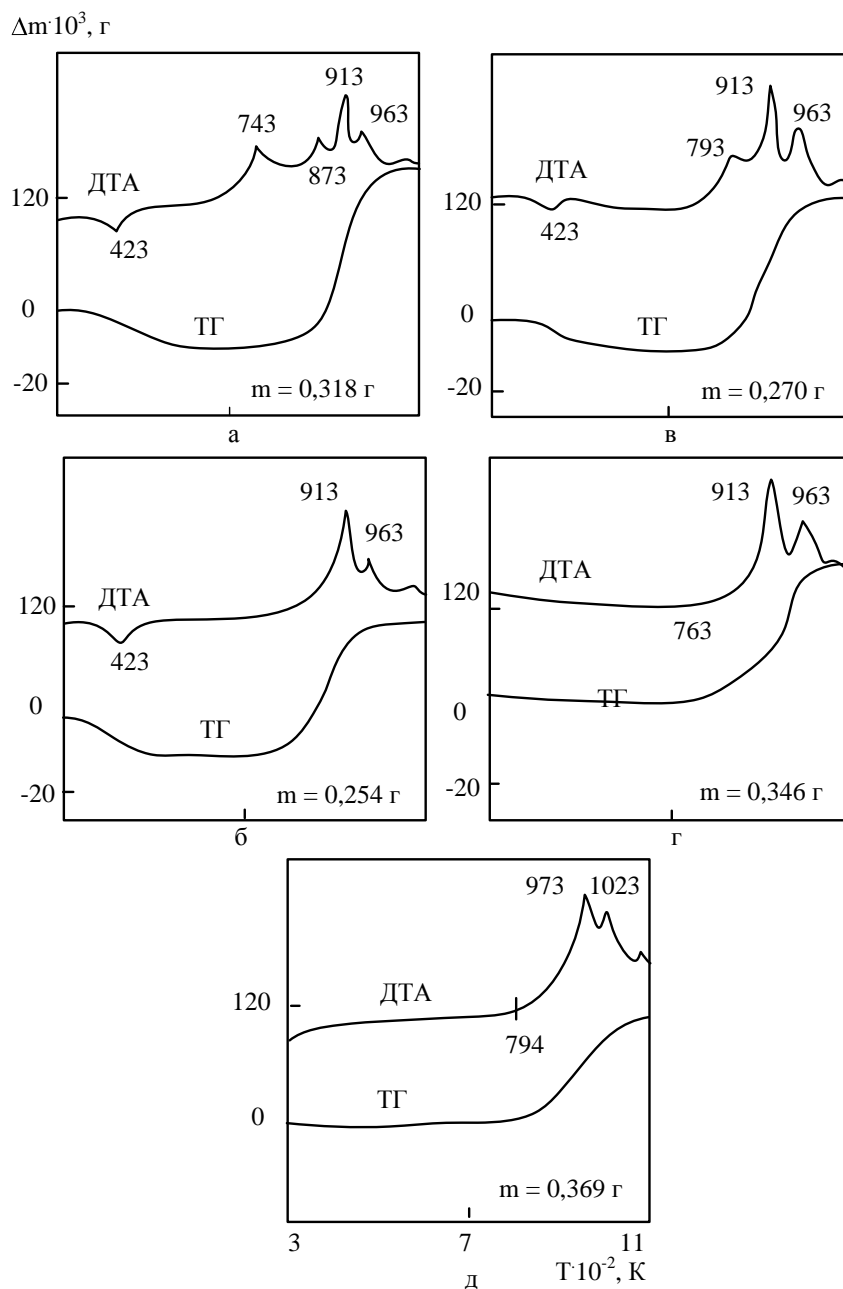


Рисунок 5.11 – Дериватограммы порошков борида хрома (а, б, в – образцы 1, 2, 3, г – образец 1, отожженный на воздухе при 753 К в течение 1 часа, д – борид хрома магнетермического синтеза)

о чем свидетельствует наличие на термограммах неидентифицированных ввиду аморфного состояния продуктов экзотермических эффектов при 913 ± 8 , 963 ± 8 и 1023 ± 8 К.

Термографирование борида хрома магнетермического синтеза крупностью 3 – 10 мкм, предварительно отожженного при 753 ± 5 К в течение 1 часа, показало, что окисление его начинается при температуре 793 ± 8 К, что на 30°

выше, чем у нанодисперсных порошков. Эффекты, соответствующие максимумам окисления CrB_2 , также лежат в более высокотемпературной области (рисунок 5.11 д).

Таким образом, исследована термоокислительная устойчивость на воздухе нанопорошков борида хрома и сопутствующих им примесей углерода, бора и хрома. Температура начала окисления нанодисперсных порошков CrB_2 составляет $763 \pm 8 \text{ K}$.

5.5 Изменение химического состава карбонитрида хрома при нагревании на воздухе

Термоокислительная устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков карбонитрида хрома исследовалась в интервале температур 298 – 1373 К. В качестве объектов исследования использовались образцы карбонитрида хрома, синтезированные по варианту КНХ-1, характеристики которых приведены в таблице 5.6. Исследуемые образцы подвергались рафинированию, что позволило снизить в них содержание свободных углерода и хрома до $0,3 \div 0,5 \%$ масс.

Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома приведены на рисунке 5.12, а характеристики их термоокислительной устойчивости – в таблице 5.7. Для всех дериватограмм в интервале температур ($542 \div 566$) – ($843 \div 860$) К характерны значительные экзотермические эффекты окисления карбонитрида. При величине навески образцов $0,281 \div 0,323 \text{ г}$ в области температур ($780 \div 800$) – ($820 \div 840$) К на дериватограммах появляется второй экзотермический эффект, обусловленный окислением свободного углерода. При уменьшении величины навески до $0,1000 \text{ г}$ оба эффекта могут быть разделены (рисунок 5.12 е), но при этом окисление свободного углерода происходит в более высокотемпературном интервале – ($873 - 900$) К. В то же время окисление пиролитического углерода, т.е. продукта разложения метана в плазменном потоке азота, сопутствующего карбонитриду хрома в качестве «свободного», имеющего удельную поверхность $80000 \text{ м}^2/\text{кг}$ (размер частиц 30 нм), происходит в интервале

температур (673 – 850) К (рисунок 5.1).

Таким образом, анализ дериватограмм и термохимические расчеты показывают, что температура начала окисления карбонитрида хрома зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нанометров возрастает от 542 до 566 К. Взаимодействие нанопорошков карбонитрида хрома с кислородом воздуха протекает в два этапа: окисление карбонитрида в интервале температур (542 ÷ 566) – (843 ÷ 860) К с образованием оксида и одновременным выделением свободного углерода и сгорание его в интервале температур (780 ÷ 800) – (820 ÷ 840) К. Следовательно, карбонитрид хрома по термоокислительной устойчивости близок к карбонитридам ванадия (553 ± 8 К для частиц размером 45 нм), титана (548 ± 8 К для 48 нм), циркония (560 ± 8 К для 49 нм) [34].

Зависимость температуры начала окисления карбонитрида хрома на воздухе от размера частиц описывается уравнением вида

$$T_{\text{ок}} = 6,2 (d_{\text{ч}} - 18)^{0,5} + 529,5 \quad (F/F_{0,95}(3,10) = 0,331/3,7), \quad (5.4)$$

где $T_{\text{ок}}$ – температура начала окисления, К;

$d_{\text{ч}}$ – размер частиц, нм.

Таблица 5.7 – Характеристики термоокислительной устойчивости нанопорошков карбонитрида хрома

Размер* частиц, нм	Температура окисления, К	Состав продуктов окисления
22	(542 – 843) ± 10	Cr ₂ O ₃
28	(548 – 847) ± 10	Cr ₂ O ₃
32	(554 – 850) ± 10	Cr ₂ O ₃
41	(560 – 855) ± 10	Cr ₂ O ₃
53	(566 – 860) ± 10	Cr ₂ O ₃

* Рассчитан по величине удельной поверхности.

Анализ уравнения (5.4) показывает, что термоокислительная устойчивость карбонитридных нанопорошков изменяется значительно медленнее, чем характеристики их дисперсности. По-видимому, данное свойство карбонитрида хрома определяется факторами, более сложным образом связанными с размером частиц. Таким фактором может быть энергия возбуждения поверхностных

атомов, определяемая степенью искажения кристаллических решеток при переходе на наноуровень.

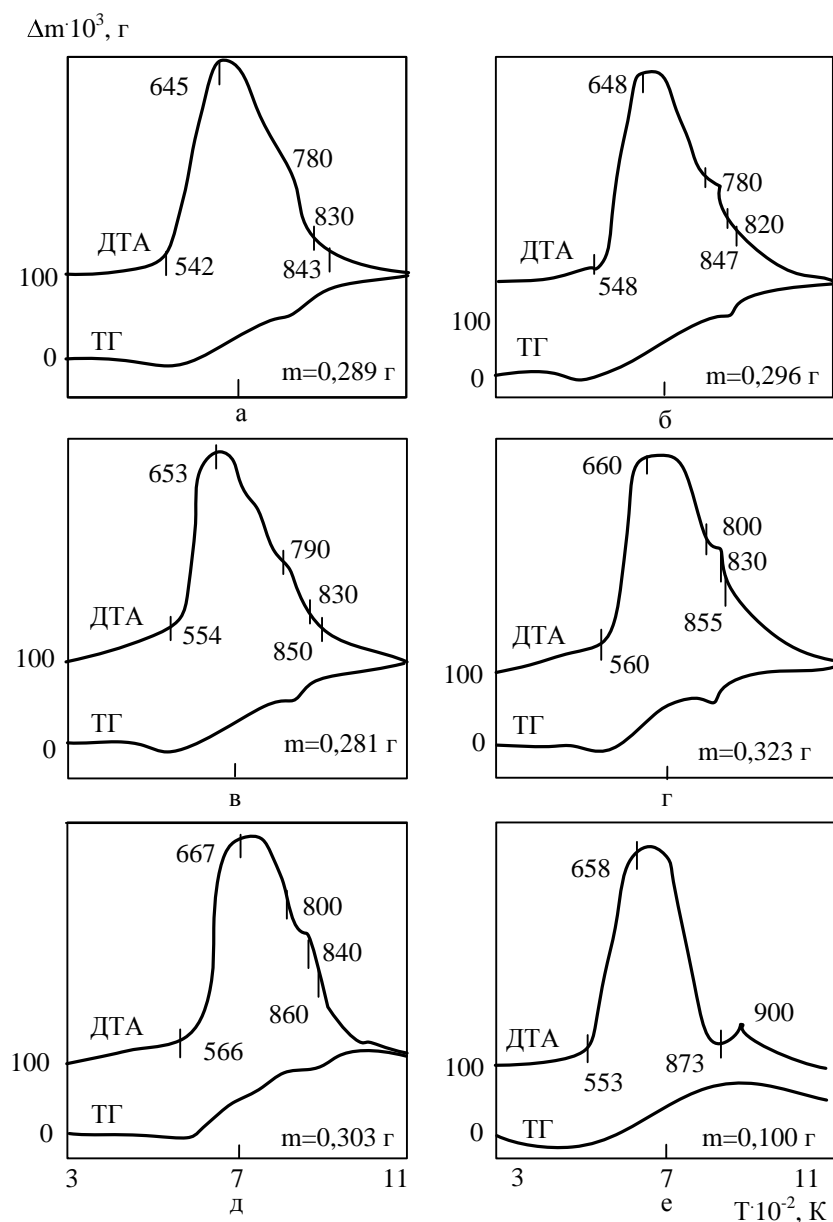


Рисунок 5.12 – Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома с размером частиц 22 (а), 28 (б), 32 (в), 41 (г), 53 (д), 30 (е) нм

Выводы

Исследованы физико-химические свойства нанопорошков борида и карбонитрида хрома, включающие изменение химического состава нанопорошков борида и карбонитрида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на

воздухе, а также кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в газовых средах. Установлено:

1. По химическому и фазовому составу нанопорошки борида и карбонитрида хрома плазмометаллургического синтеза представляют композиции из целевых продуктов и примесей свободных углерода, бора и хрома, равномерно распределенных по объему материала. Общее содержание примесей может достигать 7,5 % масс. Определены условия и предложена двухстадийная технологическая схема гидromеталлургического рафинирования борида и карбонитрида хрома последовательной обработкой растворами едкого натра и соляной кислоты, обеспечивающая получение продуктов с содержанием, % масс: борида - до 96,4, карбонитрида – до 95,0, свободных хрома, бора и углерода – до 0,5 – 0,7.

2. При нагревании нанопорошка карбонитрида хрома в атмосфере азота и аргона выше температуры 1073 К наблюдается начало фазового перехода $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в карбид Cr_3C_2 и укрупнение частиц. Термообработка в течение 0,5 ч в интервале температур 1273 – 1373 К приводит к полной перекристаллизации нанопорошков, снижению содержания в них кислорода с 1,11 до 0,45% масс., азота с 3,00 до 0,35 % масс. и общего углерода с 12,75 до 12,18 % масс. Форма частиц изменяется от округлой со средним размером 33 нм в исходных образцах до дендритной размером 122 нм в продуктах отжига при температуре 1373 К размером 122 нм. Разработано оборудование и определены нормы технологического режима для получения нанодисперсного порошка карбида хрома термообработкой карбонитрида в атмосфере инертных газов.

При нагревании нанопорошков карбонитрида хрома в атмосфере водорода при температуре 973 К и выше наблюдается активное обезуглероживание исходных образцов и образование карбида хрома состава Cr_7C_3 . Полная перекристаллизация исходных образцов происходит в интервале температур 1273 – 1373 К в течении 0,5 часа.

3. При хранении на воздухе нанопорошки борида и карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Процесс насыщения завершается в течение 24 часов. Наименьшую сорбционную активность имеют борид и

карбонитрид хрома, синтезированные по вариантам БХ-3 и КНХ-3 и образующие на стадии синтеза защитный слой из монооксида углерода на поверхности частиц. Для размерного диапазона наночастиц борида и карбонитрида хрома 26 – 75 и 22 – 53 нм величина окисленности составляет $(17,01 - 10,82) \cdot 10^{-7}$ и $(14,55 - 8,62) \cdot 10^{-7}$ кг кислорода $\cdot \text{м}^{-2}$ поверхности. Зависимости окисленности от среднего размера боридных и карбонитридных частиц ($d_{\text{ч}}$) описываются уравнениями вида

$$a(\text{CrB}_2) = [\lg_{0,81}(d_{\text{ч}} - 9) + 30,5] \cdot 10^{-7},$$

$$a(\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2) = [90(d_{\text{ч}} - 3,3)^{-0,68} + 2,25] \cdot 10^{-7}.$$

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

Окисление нанопорошков карбонитрида хрома на воздухе протекает по механизму, аналогичному для борида. Температура начала окисления при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 566 К и описывается уравнением вида

$$T_{\text{ок}} = 6,2(d_{\text{ч}} - 18)^{0,5} + 529,5.$$

6 Производство и применение нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома

6.1 Производство нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома

Описанные в настоящей работе результаты теоретических и экспериментальных исследований позволили сформулировать основные требования к комплексу свойств нанодисперсных порошков борида, карбонитрида и карбида хрома, определяющих эффективность применения данных материалов в технологии композиционных гальванических покрытий. На основании полученных данных разработана двухстадийная технология получения борида и карбонитрида, включающая синтез нанопорошков в потоках азотной и азото-водородной плазмы с последующим гидрометаллургическим рафинированием продуктов. При производстве нанопорошков карбида хрома в технологическом процессе предусмотрена реализация дополнительной стадии карбидизации, обеспечивающая фазовый переход карбонитрида хрома в карбид при низкотемпературном отжиге в атмосфере аргона или азота. Разработанные технологические процессы реализованы в условиях ООО «Полимет» на базе промышленного плазмометаллургического комплекса мощностью 150 кВт, подробно описанного в разделе 2. Для технологической поддержки производства нанопорошков разработана нормативно-техническая документация, включающая технические условия ТУ 40–АЖПТ–001–2013 «Карбонитрид хрома» и ТУ 40–АЖПТ–002–2013 «Карбид хрома», ТУ 40–АЖПТ–003–2013 «Диборид хрома» [255 – 257], технологические процессы их производства ТП05–2013, ТП06–2013, ТП07–2013 [258 – 260]. В нормативной документации подробно описаны требования, расходные коэффициенты, параметры и порядок осуществления процессов: входного контроля сырья; подготовки основных и вспомогательных материалов; плазмометаллургического синтеза; обезвреживания и утилизации отходящих газов; карбидизации нанопорошка карбонитрида хрома; гидрометаллургического обогащения продуктов синтеза и карбидизации;

аттестации свойств полученных продуктов; упаковки и транспортировки потребителям и др.

В таблице 6.1 приведены основные технико-экономические показатели плазмометаллургического производства нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома. Показатели приведены с учетом затрат на гидрометаллургическое обогащение продуктов синтеза, стоимости тары, упаковки и отправки потребителям. Расходные коэффициенты и нормы установлены из опыта работы технологии и балансовых исследований. Затраты на эксплуатацию, обслуживание оборудования, а также другие отчисления рассчитывались по нормативным показателям и принятым методикам [261 – 263].

Отпускная цена (без учета НДС) составляла на 30.09.2014 г. 8850, 7972 и 8370 руб/кг для нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома. Годовая программа производства на один реактор с учетом его односменной работы и коэффициента использования оборудования 0,6 составила с учетом всех технологических потерь для борида хрома 3,2, карбонитрида хрома 3,6, карбида хрома 3,4 т/год. Анализом структуры себестоимости готовой продукции установлено следующее распределение затрат, %: сырьё, материалы и электроэнергия – 14,0 – 18,0; заработная плата и отчисления на социальные нужды – 28,0 – 32,3; содержание и эксплуатация оборудования – 34,0 – 36,5; общецеховые и коммерческие расходы – 15,0 – 17,2.

Сопоставление качественных и стоимостных показателей для полученных материалов с рыночными показателями для нанопорошков боридов и карбидов переходных металлов, поставляемых зарубежными производителями, показывает высокую технологическую и экономическую конкурентоспособность разработанных процессов [110 – 115].

Таблица 6.1 – Техничко-экономические показатели производства борида, карбонитрида и карбида хрома

Показатели	Борид хрома CrB_2	Карбонитрид хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Карбид хрома Cr_3C_2
Инвестиции, млн. руб.	22,5	22,5	23,0
Кол-во реакторов	1	1	1
Установленная мощность, кВт	150	150	150
Кол-во смен	1	1	1
Коэффициент использования оборудования	0,6	0,6	0,6
Среднесписочная численность рабочих, чел.	4	4	4
Годовой фонд заработной платы, руб.	1890117	1890117	1890117
Производительность труда на одного рабочего, т/год·чел.	0,82	0,9	0,86
Производственная себестоимость, руб./т	4206450	3576187	4005329
Производительность, т/год	3,2	3,6	3,4
Удельный расход газа-теплоносителя (азота), т/т	8,90	8,00	8,40
Удельный расход водорода, т/т	0,22	–	–
Удельный расход порошка хрома, т/т	0,81	0,95	1,0
Удельный расход порошка бора, т/т	0,46	–	–
Удельный расход природного газа, т/т	–	0,33	0,35
Удельный расход электроэнергии, тыс. кВт·ч/т	75,00	69,10	72,60
Содержание основной фазы, % масс.	96,4	95,0	95,0
Размер* частиц, нм	40–42	32–35	105–120
Цена (на 30.09.2014), руб./кг	8850	7972	8370
Срок окупаемости капитальных вложений, год	2,0	1,5	1,6
* Рассчитывался по величине удельной поверхности.			

В таблице 6.2 показаны результаты сравнения технологических и технико-экономических показателей предлагаемого и базового процессов плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбонитрида хрома. Под базовым вариантом принята освоенная на экспериментальном производстве СО РАН технология борирования и карбидизации продуктов восстановления оксида хрома пропаном в плазменном потоке азота [34]. Анализ

приведенных данных свидетельствует о высоком уровне решения поставленных научных и технологических задач и позволяет констатировать достижение следующих конкурентных преимуществ предлагаемой технологии [110]:

- расширение сырьевой базы производства в направлении использования более концентрированного хромсодержащего 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 улучшенными ресурсными, газодинамическими и теплотехническими характеристиками, модернизированными системами электроснабжения, генерации плазмы, дозирования шихты, улавливания нанопродуктов, подтверждение в производственных условиях экологической безопасности аппаратурно-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.

Разработанная технология защищена авторским свидетельством на изобретение № 1467935. Положительные результаты опробования технологии плазмометаллургического производства бориды и карбонитрида хрома в условиях ООО «Полимет» приведены в Приложении.

Таблица 6.2 – Сравнение технологических и технико-экономических показателей разработанной и базовой технологий плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбонитрида хрома

Общие, технико-экономические и экологические показатели	Технологии CrB ₂		Технологии Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	
	базовая	предлагаемая	базовая	предлагаемая
Состав плазмообразующего газа, % об. азот водород аммиак	75,0 25,0 –	75,0 25,0 –	90,0 5,0 5,0	100 – –
Сырьё	Порошок оксида хрома марки ОХМ-1 Порошок бора марки Б-99 Технический пропан (пропана + пропилена 87,1 % об.)	Порошок хрома марки ПХ1М Порошок бора марки Б-99	Порошок оксида хрома марки ОХМ-1 Технический пропан (пропана + пропилена 87,1 % об.)	Порошок хрома марки ПХ1М Природный газ (метана 93,6 % об.)
Основное плазмотехнологическое оборудование, элементы его модернизации и достигнутый уровень мощности, кВт	Трёхструйный прямоточный лабораторный реактор мощностью 50 кВт Плазмотроны ЭДП-104А с ресурсом работы катода 30, анода 1500 часов Камера смешения с углом наклона плазменных струй 90	Трёхструйный прямоточный промышленный реактор мощностью 150 кВт Плазмотроны ЭДП-104А с ресурсом работы катода более 110, анода более 4000 часов Камера смешения с углом наклона плазменных струй 30 Устройство ввода сырья Тепловая защита канала реактора	Трёхструйный прямоточный лабораторный реактор мощностью 50 кВт Плазмотроны ЭДП-104А с ресурсом работы катода 30, анода 1500 часов Камера смешения с углом наклона плазменных струй 90	Трёхструйный прямоточный промышленный реактор мощностью 150 кВт Плазмотроны ЭДП-104А с ресурсом работы катода более 110, анода более 4000 часов Камера смешения с углом наклона плазменных струй 30 Устройство ввода сырья Тепловая защита канала реактора

Продолжение таблицы 6.2

Общие, технико-экономические и экологические показатели	Технологии CrB ₂		Технологии Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	
	базовая	предлагаемая	базовая	предлагаемая
Системы обеспечения работы реактора: – электроснабжения – дозирования порошкообразной шихты – улавливания продуктов синтеза	3-х фазный выпрямитель с балластными сопротивлениями Периодического действия Рукавные фильтры периодического действия без регенерации поверхности	Тиристорный источник питания Непрерывного действия Рукавные фильтры непрерывного действия с регенерацией поверхности	3-х фазный выпрямитель с балластными сопротивлениями Периодического действия Рукавные фильтры периодического действия без регенерации поверхности	Тиристорный источник питания Непрерывного действия Рукавные фильтры непрерывного действия с регенерацией поверхности
Основные технологические стадии: – синтез – рафинирование от примесей: свободного бора свободного хрома свободного углерода	Синтез не проводится не проводится не проводится	Синтез щелочная обработка кислотная обработка не проводится	Синтез не проводится не проводится не проводится	Синтез не проводится кислотная обработка щелочная обработка
Показатели качества: – фазовый состав – содержание основной фазы, % масс. – окисленность $\times 10^7$, кг кислорода/м ²	CrB ₂ 81,0 18 – 20	CrB ₂ 95,0 8 – 10	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) 81,0 12 – 14	Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) 95,0 9,4 – 11,4

Продолжение таблицы 6.2

Общие, технико-экономические и экологические показатели	Технологии CrB ₂		Технологии Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	
	базовая	предлагаемая	базовая	предлагаемая
– удельная поверхность м ² /кг	32000	35000	32000	35000
– средний размер частиц, нм	45	42	35	32
Технико-экономические показатели:				
– производительность, т/год	0,55	3,2	0,6	3,6
– интенсивность, кг/ч м ³	265	1364	245	1360
– удельный расход электроэнергии, тыс. кВт ч/т	145	75	140	69,10
– себестоимость, тыс. руб/ кг	15,80	4,21	14,50	3,58
Эффективность обеспыливания и обезвреживания отходящих технологических газов.				
– степень обеспыливания (улавливания) борида,%	Не определялась	96,0	Не определялась	96,0
– степень очистки от циановодорода.%	Не определялась	Не требуется	Не определялась	98,0

Продолжение таблицы 6.2

Общие, технико-экономические и экологические показатели	Технологии CrB ₂		Технологии Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	
	базовая	предлагаемая	базовая	предлагаемая
Сферы применения	Технология износостойких покрытий (электроосаждение из электролита-суспензии) (опробование)	Технология износостойких покрытий (электроосаждение из электролита-суспензии) (внедрение)	Технология износостойких покрытий (диффузионное и суспензионное насыщение спеканием) (опробование)	Технология износостойких покрытий (электроосаждение из электролита-суспензии) (внедрение)
Патентная защита – оборудования – технологии производства – технологии применения	Отсутствует	Авторские свидетельства и патенты РФ № 107440 (П) № 108319 (П) № 134916 (П) № 1467935 (А.с.) № 1542108 (А.с.) № 2482226 (П)	Отсутствует	Авторские свидетельства и патенты РФ № 107440 (П) № 108319 (П) № 134916 (П) № 1542108 (А.с.)
Программное обеспечение компьютерного технологического проектирования в плазмометаллургическом производстве боридов и карбонитрида хрома	Отсутствует	Свидетельство № 18845 о рег. электронного ресурса в ОФЭР РАО	Отсутствует	Свидетельство № 18396 о рег. электронного ресурса в ОФЭР РАО

6.2 Применение борида, карбонитрида и карбида хрома в технологии гальванических композиционных покрытий

6.2.1 Общие представления о гальванических композиционных покрытиях

Электрохимические покрытия чрезвычайно широко применяются в технологии современного машиностроения. Уровень традиционных технологических процессов и конструкции оборудования в гальванотехнике практически достиг пика своего развития. Однако современное материаловедение ставит перед исследователями ряд задач по поверхностному упрочнению деталей машин и механизмов, приданию им повышенных механических, антикоррозионных, антифрикционных, и эстетических свойств, решение которых невозможно методами традиционной гальванотехники, что определило активную разработку новых направлений в этой области. Одним из таких новых технологических направлений является формирование гальванических композиционных покрытий (ГКП). К данной группе материалов относятся твёрдые покрытия, осаждаемые в виде тонкого слоя на изделия с электропроводящей поверхностью из электролитов, содержащих дисперсную фазу. Новые композиционные материалы разработаны на основе матриц из хрома, никеля, цинка, меди, золота, серебра и др. Технология композиционного электроосаждения получила развитие благодаря научным школам профессоров Р.С. Сайфуллина (КГТУ), Г.В. Халдеева (ПГУ), Т.Е. Цупак (РГХТУ), В.Ю. Долматова (СПбГПУ), основные достижения которых обобщены в работах [264 – 267].

Особые свойства композиционных материалов, формируемых из электролитов-суспензий, определяются качественными характеристиками второй фазы, которая, кроме того является мощным модификатором-структурообразователем покрытий. В качестве упрочняющей фазы широко используются экстремальные материалы, обладающие повышенным уровнем

механических свойств – натуральные и синтетические алмазы, сверхтвердые тугоплавкие коррозионностойкие карбиды, бориды и силициды переходных металлов и др. В настоящее время достаточно полно сформулированы основные требования к материалам, выступающим в роли наполнителя гальванических композиционных покрытий. К ним относятся требования не только к повышенным химико-механическим свойствам упрочняющей фазы, но и особые требования к форме и размеру частиц. При формировании качественных композиционных покрытий, обладающих повышенными механическими и эксплуатационными свойствами, требуется использование материалов, крупность которых существенно меньше размеров кристаллитов электрохимического осадка, составляющих обычно 5 – 20 мкм. Обеспечение этого условия способствует формированию мелкокристаллического композиционного материала с равномерным распределением второй фазы по объему осадка, обладающего высокой плотностью, пониженным уровнем внутренних напряжений и высокой прочностью сцепления с основой. В связи с этим в технологии получения композиционных гальванических покрытий широкое применение нашли высокодисперсные материалы [268 – 273].

Технологическая доступность предопределила выбор в качестве материалов второй фазы микропорошки и субмикронные абразивные порошки, крупностью 1 – 10 мкм [274, 275]. Порошки такой зернистости существенно повышают твердость и износостойкость композиционных покрытий на основе никеля, хрома, железа, меди. Однако достаточно высокая крупность порошков и связанное с ней неравномерное распределение частиц в объеме осадка приводит к повышенной пористости композитов и, как следствие, снижению термостойкости, жаропрочности и коррозионностойкости покрытий. К перспективным материалам для использования в технологии ГКП можно отнести синтетические алмазы детонационного синтеза [276 – 278]. Существующие технологии, например представленная в [278], предусматривают процессы получения, обогащения и кондиционирования алмазов. Синтезированные наноалмазы имеют полидисперсный состав частиц в диапазоне 1 – 10 нм и представлены сложными по структуре, фазовому и химическому составу композитами из углерода, кислорода,

азота и водорода. Введение в матрицу электрохимического покрытия до 1 % масс. частиц наноалмазов приводит к существенному изменению его структуры и, как следствие, существенному дисперсионному упрочнению материала. Значительно повышаются микротвёрдость, износостойкость, антикоррозионная стойкость покрытий. В настоящее время в гальванических процессах используется около четверти производимых наноалмазов. Наряду с отмеченными достоинствами следует отметить ряд недостатков использования наноалмазов в технологии гальванических композиционных покрытий: дороговизна; излишне высокая дисперсность материала; многоэтапность подготовки растворов-электролитов; сложность транспортирования и хранения суспензий; склонность к укрупнению частиц и снижение седиментационной устойчивости растворов-электролитов; низкая окалиностойкость покрытий, связанная с началом окисления наноалмазов при температуре выше 473 К [279 – 281].

Широкий круг вопросов, решаемый технологиями поверхностного упрочнения инструментов, деталей машин и механизмов определяет необходимость разработки высококачественных упрочняющих компонентов для гальванических композиционных покрытий и условий их эффективного электроосаждения. Успешный опыт применения порошков боридов, карбидов и синтетических алмазов в процессах получения ГКП требует освоения промышленной технологии плазмометаллургического синтеза нанопорошков карбидов и боридов переходных металлов, отвечающих следующим требованиям к материалам упрочняющей фазы гальванических композиционных покрытий:

- крупность нанодисперсных порошков в диапазоне 10 – 100 нм, способствующей формированию плотного, однородного по всему объему мелкокристаллического композиционного материала, обладающего пониженным уровнем внутренних напряжений и высокой прочностью сцепления с [282 – 284];

- постоянство морфологии и фазового состава нанодисперсных порошков, обеспечивающих равномерность структуры и свойств композиционного материала [285, 286];

– постоянство химического состава нанодисперсных порошков, обеспечивающее минимально допустимое содержание примесей, ограничиваемых условиями электроосаждения (свободных хрома, бора и углерода) [287];

– стабильность поведения нанодисперсных порошков, препятствующих слипанию частиц и седиментации растворов-электролитов [288 – 290];

– химическая стойкость нанодисперсных порошков в растворах-электролитах, обеспечивающая стабильность условий электроосаждения покрытий [291, 292].

С применением карбидов и боридов разработаны композиционные электрохимические покрытия на основе никеля и хрома, в первую очередь для инструментальной оснастки с особо сложным микрорельефом рабочих поверхностей. Сочетание наноразмерного состояния с направленно сформированным комплексом свойств, присущее введённым в обращение карбидам и боридам, обеспечивает при использовании их в качестве модифицирующей электроосаждаемую металлическую матрицу фазы устойчивое достижение целого ряда положительных эффектов. Однако до сих пор актуальной остаётся задача повышения качества карбидов и боридов за счёт улучшения их химического и гранулометрического состава, обеспечения стабильности при хранении, расширения номенклатуры.

Анализ накопленного опыта и оценка современного состояния технологии композиционного электроосаждения покрытий позволяют сформулировать следующие задачи, требующие первоочередного решения:

– расширения номенклатуры и повышение качества вводимых в обращение упрочняющих наноматериалов, увеличение объёмов их производства;

– реализация гальванических технологий в условиях постоянно ужесточающихся экологических требований, что снижает известные конкурентные преимущества ряда процессов, например, хромирования из электролитов на основе соединений хрома (VI), и повышает востребованность альтернативных процессов, например, композиционного никелирования [295, 296];

– определение перспективных задач применения технологии

композиционного упрочнения, например: защита внутренней поверхности медных гильз кристаллизаторов сортовых машин непрерывного литья заготовок за счёт создания хром-карбидокремниевого покрытия [297, 298]; защита катодных блюмсов алюминиевых электролизёров от растворения за счёт создания хром-углеродного покрытия [299]; восстановление вращающихся деталей крупнотоннажных двигателей [300].

При всём многообразии электроосаждаемых композиционных покрытий покрытия на основе никеля до сих пор представляют основной интерес для исследователей и технологов в связи с тем, что процессы никелирования характеризуются наибольшим объёмом использования в машиностроении и приборостроении, составляющим 75 % от общего объёма гальванически осаждаемых металлов. Исследования условий формирования, структуры и свойств ГКП Ni – CrV₂ немногочисленны и ограничиваются работами [71, 301], в которых в качестве упрочняющих фаз использованы микропорошок диборида хрома с размером частиц 1 – 3 мкм [71] и нанопорошок с размером частиц 50 – 70 нм [301], причем работа [301] содержит лишь технологические результаты производственного опробования нанопорошка для решения конкретной прикладной задачи – упрочнения стереотипов высокой печати. Исследование условий электроосаждения и свойств ГКП Ni – нанопорошок Cr₃(C_{0,8}N_{0,2}) и Cr₃C₂ ранее не проводились. Лишь в работе [56] исследованы условия получения и некоторые свойства ГКП Ni – микропорошок Cr₃C₂. В работе [56] отмечается, что по износостойкости ГКП Ni – Cr₃C₂ превосходит сталь марки Ст40, электролитический никель и покрытия на основе никеля с микропорошками карбидов ниобия, кремния, титана, ванадия, вольфрама.

6.2.2 Гальванические композиционные покрытия на основе никеля с нано- и микропорошками бориды хрома

Исследованы электроосаждение, структура и основные свойства (твёрдость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения, коррозионные свойства, износостойкость) композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком бориды хрома CrV₂. Для сравнения изучены свойства

ГКП с микропорошком CrB_2 и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы. Результаты исследований описаны в работах [301 – 311].

Электроосаждение покрытий. Для модифицирования никелевой матрицы использовался нанопорошок диборида хрома, полученный синтезом из хромборсодержащей шихты в потоке азотно-водородной плазмы, содержащей 25 % об. водорода, с начальной температурой 5400 К и закалкой при температуре 2800 К. Наряду с нанопорошком диборида хрома для сравнительного анализа применялся микропорошок CrB_2 , полученный магнетермическим восстановлением трихлорида хрома. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм CrB_2 плазменного и магнетермического синтеза приведены на рисунке 4.8, характеристики их фазового и гранулометрического состава – в таблице 6.3, микрофотографии, полученные методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии – на рисунках 4.10 и 4.11. Можно видеть, что нанопорошок однофазен, в то время как в микропорошке наряду с CrB_2 присутствует моноборид CrB . Оба порошка содержат примеси, генетически связанные с технологией синтеза. Анализ микрофотографий позволяет установить следующий основной размерный диапазон боридных частиц, соответствующий 20 – 70 нм для нанопорошка, 1 – 6 мкм – для микропорошка.

Исследование параметров осаждения ГКП проводилось в электролите никелирования, содержащем: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 245, H_3BO_3 – 30, NaCl – 20, NaF – 6 кг/м³ – при pH 5,0 – 5,5, температуре 323 К, катодной плотности тока 0,1 – 1,0 кА/м², концентрации порошка 1 – 50 кг/м³ и непрерывном перемешивании электролита. Для приготовления электролита – суспензии к навеске борида добавляли небольшое количество чистого электролита, перемешивали до полного смачивания порошка, количественно переносили в электролизер и разбавляли до требуемой концентрации. Корректировка pH производилась с помощью растворов NaOH или H_2SO_4 . Свежеприготовленный электролит прорабатывался в течение 2-х часов при катодной плотности тока 0,01 – 0,02 кА/м². В условиях лабораторных исследований осаждение покрытий проводилось в стеклянных термостатированных электролизерах емкостью 0,001 м³ при перемешивании

суспензии магнитной мешалкой. Скорость движения электролита составляла 0,25 – 0,75 м/с. В качестве катодов использовались стальные (сталь 3) образцы с площадью поверхности $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, обезжиренные перед нанесением покрытий мелом и декапированные в 10 %-ном растворе HCl. Анодами служили никелевые пластины размером $0,08 \times 0,1 \text{ м}$, заключенные в чехлы из ткани типа «хлорин». Выход по току определялся весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра.

Таблица 6.3 – Основные характеристики нанопорошка (НП) и микропорошка (МП) диборида хрома

Характеристика	НП CrB ₂	МП CrB ₂
Химический состав основной фазы	CrB ₂	CrB ₂ , CrB
Содержание основной фазы, %	95,12	93,50*
Содержание примесей, %		
свободного хрома	0,55	2,30
свободного бора	0,49	1,91
кислорода	2,72	0,75
азота	1,12	0,37
магния	–	0,93
Удельная поверхность, м ² /кг	35000	800
Размер частиц, мкм	0,02 – 0,07	1 – 6
Форма частиц	шаровидная	осколочная,
Коррозионная стойкость в растворах электролитов	Устойчивы в щелочных и слабокислых электролитах	
* в пересчете на CrB ₂		

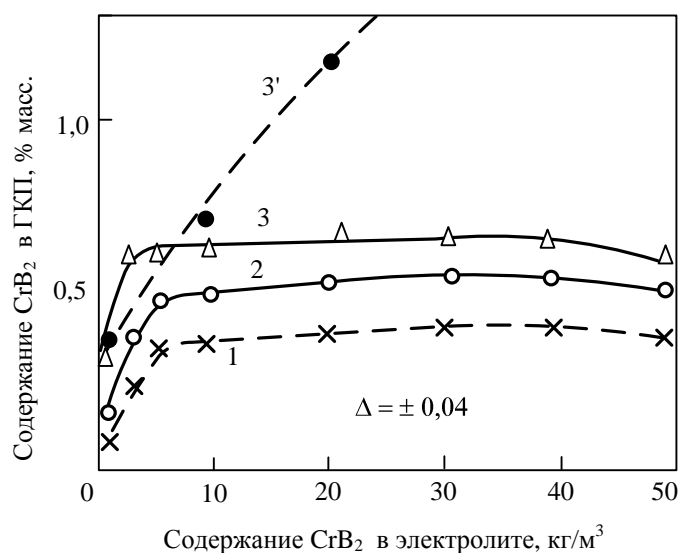
Содержание диборида хрома в композиционных покрытиях определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HNO₃ (ГОСТ 5744-94). Процент включения CrB₂ в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3 методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определялась на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка.

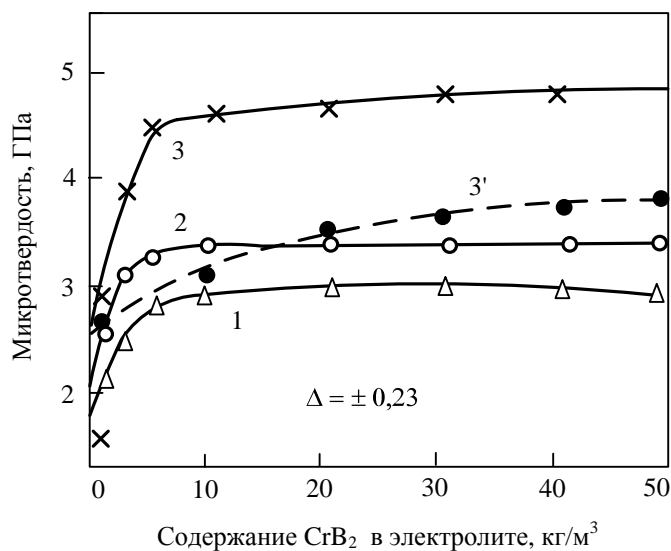
Исследовалось влияние катодной плотности тока и концентрации диборида хрома в электролите на содержание второй фазы и микротвердость покрытий. Результаты исследования приведены на рисунке 6.1. Можно видеть, что повышение катодной плотности тока приводит к росту содержания наночастиц в

покрытии. Так, при концентрации диборида хрома в электролите 5 кг/м^3 и катодной плотности тока $0,1 \text{ кА/м}^2$ включение частиц диборида хрома в никелевую матрицу составляет 0,34, при $0,5 \text{ кА/м}^2$ – 0,48 и при $1,0 \text{ кА/м}^2$ – 0,62 % масс. (рисунок 6.1 а). С ростом концентрации нанопорошка в суспензии до $5 - 10 \text{ кг/м}^3$ содержание частиц в ГКП также увеличивается, а в дальнейшем практически не меняется. В покрытиях с микропорошком диборида хрома полное насыщение наблюдается лишь при концентрациях его в электролите $60 - 80 \text{ кг/м}^3$, а включение частиц CrB_2 в матрицу достигает при этом 2,87 %. В присутствии нанодисперсной фазы верхний предел рабочей плотности тока электролита составляет $1,0 \text{ кА/м}^2$, что выше, чем для получения никелевых покрытий в данном электролите ($0,5 \text{ кА/м}^2$). При катодной плотности тока более $1,0 \text{ кА/м}^2$ покрытия образуются темного цвета, хрупкие и шероховатые, легко отслаивающиеся от основы. Это объясняется увеличением pH в прикатодном слое, обусловленным выделением на катоде водорода и, как следствие этого, образованием и соосаждением с никелем его гидроксидов. Как видно из рисунка 6.1 б микротвердость ГКП – Ni НП CrB_2 определяется содержанием в нем наночастиц CrB_2 . Полученные при катодной плотности тока $0,1, 0,5$ и $1,0 \text{ кА/м}^2$ покрытия имеют соответственно микротвердость 2,86; 3,29 и 4,44 ГПа, что в 1,41; 1,62 и 2,19 раз выше, чем для никелевой матрицы, полученной при катодной плотности тока $0,5 \text{ кА/м}^2$. Такое увеличение твердости нельзя объяснить только наличием в покрытии наночастиц CrB_2 , тем более, что содержание их характеризуется весьма незначительной величиной. По-видимому, данный факт можно объяснить эффектом дисперсионного упрочнения матрицы наноразмерными частицами, что косвенно подтверждается более низкими значениями микротвердости ГКП Ni – НП CrB_2 , несмотря на более высокое содержание в них борида (рисунок 6.1 б).

Таким образом, представляется, что использование нанопорошка диборида хрома для получения композиционных покрытий более целесообразно, чем микропорошков. Анализ приведенных данных показывает, что введение НП в электролит приводит к изменению основных технологических режимов нанесения покрытий - катодной плотности тока и концентрации упрочняющей фазы в электролите, что согласуется с результатами, полученными в работах [123, 124].



а



б

Рисунок 6.1 – Влияние условий электролиза на содержание второй фазы (а) и микротвердость покрытий (б) (катодная плотность тока 0,1 (1); 0,5 (2); 1,0 (3) кА/м² для ГКП Ni – НП CrB₂ и 1,0 (3') кА/м² для ГКП Ni – МП CrB₂)

Возрастание допустимой катодной плотности тока при введении в электролит второй фазы обусловлено, по-видимому, ускорением катодного процесса, связанным со стабилизацией значений рН в прикатодном слое, сдвигом потенциала выделения никеля в положительную сторону. Так, для исследуемых условий нанесения ГКП установлена зависимость катодной плотности тока от крупности модификатора: (Ni) 0,5 кА/м² → (Ni + МП CrB₂) 0,7 кА/м² → (Ni + НП CrB₂) 1,0 кА/м². Высокая скорость нанесения покрытий с нанопорошком борида

хрома делает его более перспективным для получения защитных композиционных покрытий и восстановления изношенных поверхностей.

Высокая микротвердость покрытий Ni – НП CrB₂ при относительно низком содержании упрочняющей фазы в покрытии обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м² обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация порошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери диборида хрома за счет выноса электролита с деталями. Присутствие диборида хрома повышает производительность электролита за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока. Оптимальными условиями осаждения ГКП никель – НП диборида хрома являются: концентрация CrB₂ 5 – 10 кг/м³, катодная плотность тока 0,9 – 1,0 кА/м² при температуре 323 К, pH – 5,0 – 5,5 и непрерывном перемешивании электролита. Выход никеля по току при этих условиях составляет 92 – 94 %.

Структура и свойства композиционных покрытий. Для упрочнения никелевой матрицы использовались нанопорошок и микропорошок диборида хрома, соответственно содержащие 95,12 и 93,5 % масс. CrB₂, характеристики которых приведены в таблице 6.3. Осаждение ГКП Ni – НП CrB₂ осуществляли из слабокислого сульфатного электролита, содержащего различные добавки, состава, кг/м³: NiSO₄·7H₂O – 245, H₃BO₃ – 30, NaCl – 20, NaF – 6 при концентрации нанопорошка в электролите 5 – 10 кг/м³, значениях pH 5,0 – 5,5, катодной плотности 1,0 кА/м², температуре 323 К и постоянном перемешивании электролита. При осаждении ГКП Ni – НП CrB₂ концентрация микропорошка в электролите составляла 60 – 80 кг/м³, катодная плотность тока 0,5 кА/м². Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы. ГКП всех видов осаждали на стальную основу.

Структура ГКП с нанопорошком исследовалась методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

Для изучения основных морфологических типов микро- и нанопорошков,

определения их формы и линейных объектов использовался полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F, укомплектованный конической объективной линзой с сильным возбуждением. Такая объективная линза обеспечивает гарантированное разрешение 1,0 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. На первом этапе исследования формировалось изображение микрорельефа поверхности образцов во вторичных электронах. Далее при относительно небольшом, но достаточном для идентификации всех объектов увеличении ($2000\times - 3000\times$) осуществлялся обзор всей поверхности приготовленных образцов с целью выявления наиболее характерных её участков. На этих характерных участках проводился более подробный анализ при увеличениях, позволяющих достоверно определить форму, длину и диаметр микро- и нанообъектов.

Для определения элементного состава образцов ГКП использовался метод энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6480 LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA. Данный метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет проводить количественный элементный анализ в интервале от В до U в объеме порядка 1 – 3 кубических мкм. Чувствительность метода составляет 0,1 % ат. Относительная погрешность измерения равна 5 % отн.

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3 методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определялась на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка. Внутренние напряжения покрытий измеряли методом деформации гибкого катода и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{E \cdot d_{\hat{e}} \cdot a}{3 \cdot \ell_{\hat{e}}^2 \cdot d_n}, \quad (6.1)$$

где E – модуль упругости металла катода;

$d_{\hat{e}}$ – толщина катода;

d_n – толщина покрытия;

a – отклонение нижнего конца катода;

$l_{\hat{e}}$ – длина участка катода с покрытием.

Прочность сцепления покрытий со стальной основой оценивали методом сдвиговых нагрузок, для чего образцы склеивали клеем ВК-9 при площади склеивания $0,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, толщине слоя $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и после высыхания в течение 24 часов испытывали на разрывной машине модели Р-0,5. Защитную способность покрытий оценивали по величине токов коррозии между покрытием и основой в нейтральном электролите и по скорости газовой коррозии образцов при нагревании на воздухе. Коррозионные токи определяли методом Розенфельда. Скорость окисления покрытий определяли непрерывным взвешиванием образцов, помещенных в вертикальную трубчатую печь. Износостойкость покрытий толщиной 40 мкм определяли в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался стальной шар диаметром 0,014 м, выполненный из стали ШХ15 и закаленный до твердости 40 HRC, вращающийся под нагрузкой 0,8 Н со скоростью 2 об/с.

Структура ГКП Ni – НП CrV₂. При электроосаждении ГКП материал композиционного осадка начинает формироваться непосредственно в электролите, о чем свидетельствует наличие на внешней оболочке частиц, взвешенных в электролите, тонкого слоя металла, увеличивающего радиус частиц более чем в 2 раза (рисунок 6.2). В дальнейшем малый радиус частиц и большое отношение площади к массе частиц вызывает более легкое зарастивание их в никелевой матрице. При этом влияние субповерхностных дефектов – центров адсорбции и кристаллизации металла – возрастает, т.к. эффективность влияния далекодействующих напряжений на частицы малого радиуса выше. При соударении и удержании частиц малого размера на поверхности подложки (на первом этапе электролиза), а затем и на фронте растущих кристаллитов под действием капиллярных сил возникают контактные напряжения (σ), определяемые в основном площадью соприкосновения

$$\sigma = \frac{J \cdot b}{x}, \quad (6.2)$$

где x – радиус площадки соприкосновения, м;

b – величина вектора Бюргерса ($b = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м);

J – модуль сдвига ($J_{Ni} = 4 \cdot 10^{10}$ Н/м²).

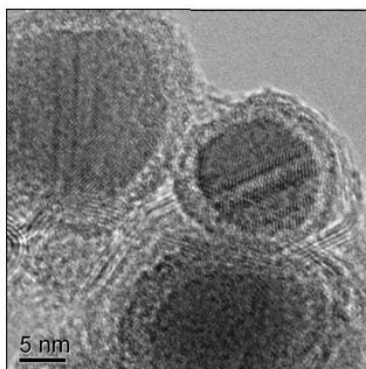
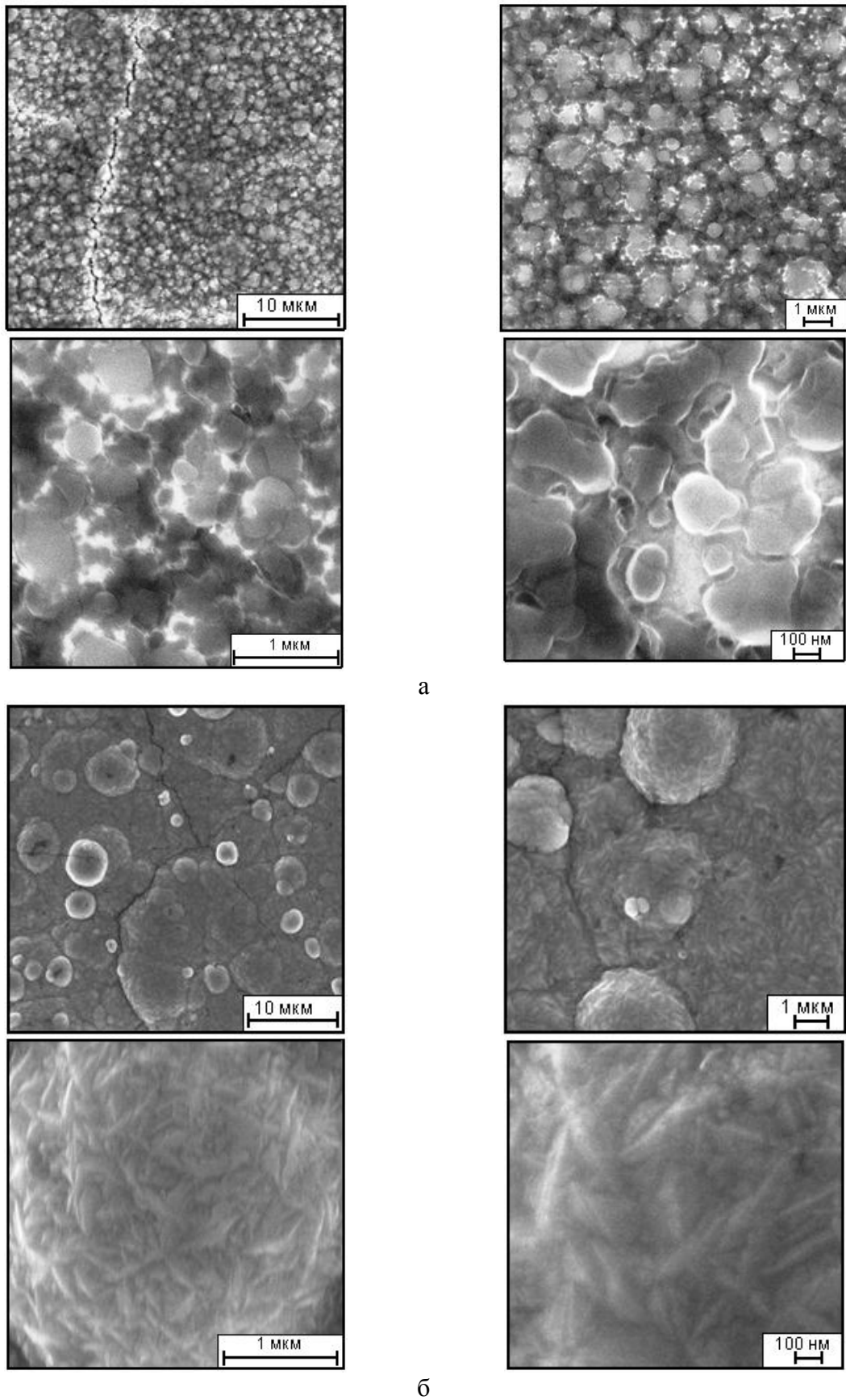


Рисунок 6.2 – Микрофотография наночастиц CrV₂ с никелевой оболочкой – РЭМ

Для наночастиц ($r = 20 - 30$ нм) при соотношениях $x/r = 0,1$ величина $\sigma = (3,3 \div 5,0) \cdot 10^9$ Н/м², что превышает напряжение течения для никеля. Для крупных частиц ($r = 1 - 5$ мкм) $\sigma = (0,2 \div 1,0) \cdot 10^4$ Н/м², т.е. степень пластической деформации тем выше, чем меньше R . Таким образом, наночастицы прочнее, чем крупные, прикрепляются к поверхности, легче и равномернее врастают в осадок. По данным исследований подобных структур, формирующихся при электроосаждении ГКП Ni – НП NbN, описанных в работе [265], предпочтительными местами закрепления являются границы зерен и границы раздела феррит – цементит в перлитных колониях. 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 (рисунок 6.3).

Анализ рентгеновских энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и ГКП (рисунки 6.4 и 6.5) подтверждает присутствие в них Ni, O и Ni, Cr,



а

б

Рисунок 6.3 – Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП CrB₂ (б)

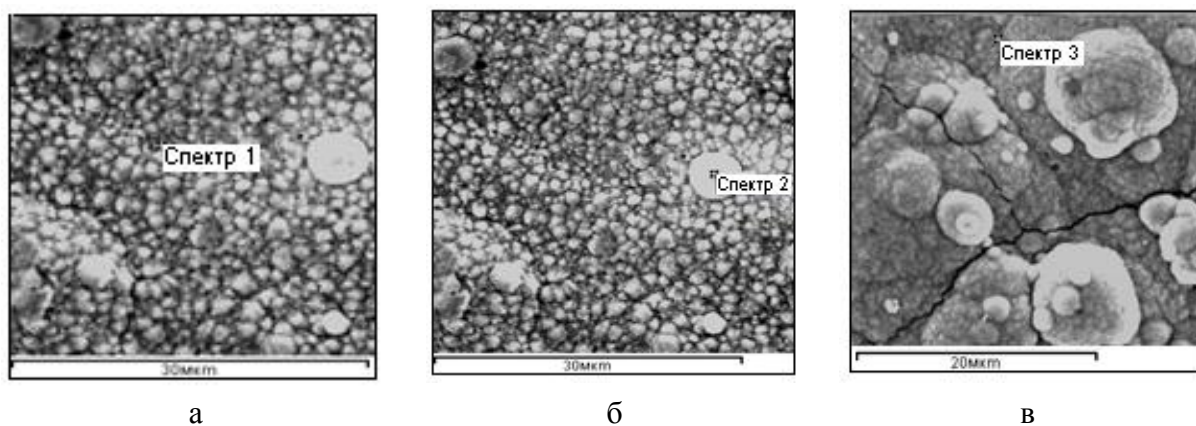


Рисунок 6.4 – РЭМ – изображение электроосажденного никеля (а, б) и ГКП Ni – НП CrB₂ (в) с указанием точек определения элементного состава (спектры 1, 2, 3 соответственно)

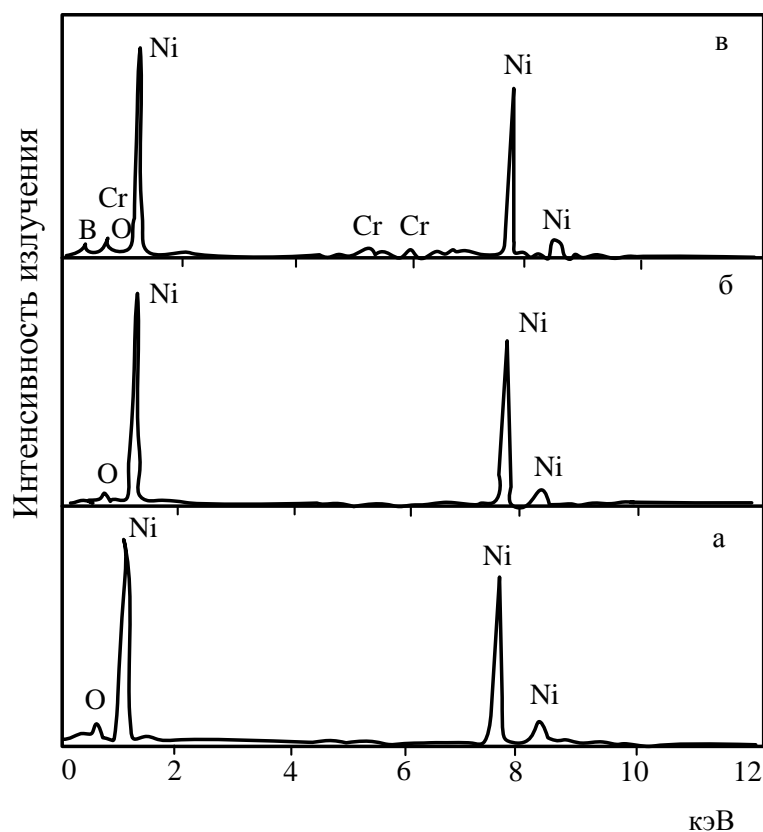


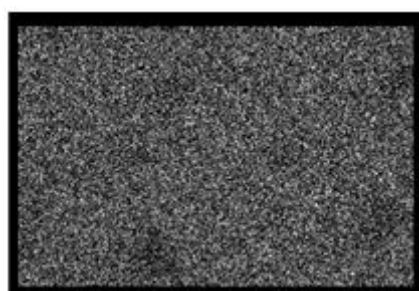
Рисунок 6.5 – Рентгеновские энергодисперсионные спектры электроосажденного никеля (а – спектр 1; б – спектр 2) и ГКП Ni – НП CrB₂ (в – спектр 3), характеризующие качественный состав покрытий

В, О. Количественные соотношения их близки к определенным химическим анализом (таблица 6.4). Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного

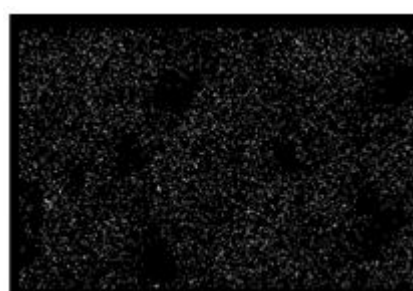
микроанализа содержание CrB_2 в покрытии составляет 0,74 % масс., а по данным определения весовым методом, т.е. по величине нерастворенного осадка – 0,62 % масс. При этом картина распределения Cr и B в покрытии толщиной 30 мкм (рисунок 6.6) подтверждает его композиционный характер.

Таблица 6.4 – Элементный химический состав электроосажденного никеля и ГКП Ni – НП CrB_2

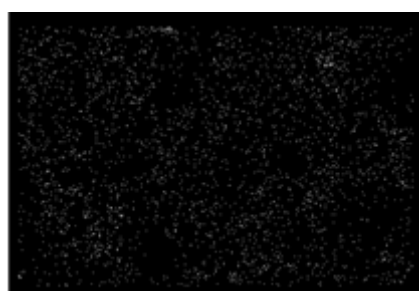
Элемент	Содержание элемента в отдельных точках покрытий, % масс.		
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
Ni	98,23	98,28	97,46
O	1,77	1,72	1,60
Cr	–	–	0,51
B	–	–	0,23



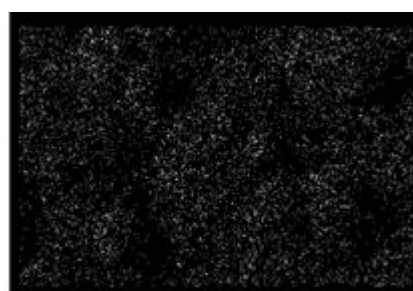
Ni



Cr



B



O

Рисунок 6.6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП CrB_2

Физико-механические свойства ГКП никель – диборид хрома.

Исследовались микротвердость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения и защитные характеристики композиционных и никелевых покрытий.

Микротвердость покрытий с нанопорошком диборида хрома составляла 4,4

– 4,7 ГПа при содержании второй фазы 0,59 – 0,65 % масс., а с микропорошком – 3,8 – 3,9 ГПа при 2,47 – 2,86 % масс. Микротвердость никелевой матрицы изменялась в пределах 2,4 – 2,5 ГПа.

Прочность сцепления ГКП Ni – НП CrB₂ со стальной основой составляет 31,2 – 33,3 МПа. Результаты измерения внутренних напряжений покрытий и коррозионных токов приведены в таблице 6.5. Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка диборида хрома. Так, если при толщине 40 мкм композиционное покрытие с микропорошком CrB₂ имеет внутренние напряжения в 2,0 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами – в 3,69 раза. Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение большего количества частиц микропорошка по сравнению с НП приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик [264 – 267].

Таблица 6.5 – Значения внутренних напряжений и коррозионных токов в покрытиях разной толщины

Толщина покрытия, мкм	Внутренние напряжения, МПа			$i_{кор.}$, мкА/см ²		
	Ni	Ni – НП CrB ₂	Ni – НП CrB ₂	Ni	Ni – НП CrB ₂	Ni – НП CrB ₂
5	9,72	3,87	5,76	0,304	0,086	0,179
10	7,06	1,63	3,06	0,265	0,072	0,161
20	3,74	0,66	1,49	0,205	0,043	0,139
30	1,36	0,41	0,72	0,173	0,019	0,103
40	1,07	0,29	0,53	0,167	0,013	0,059

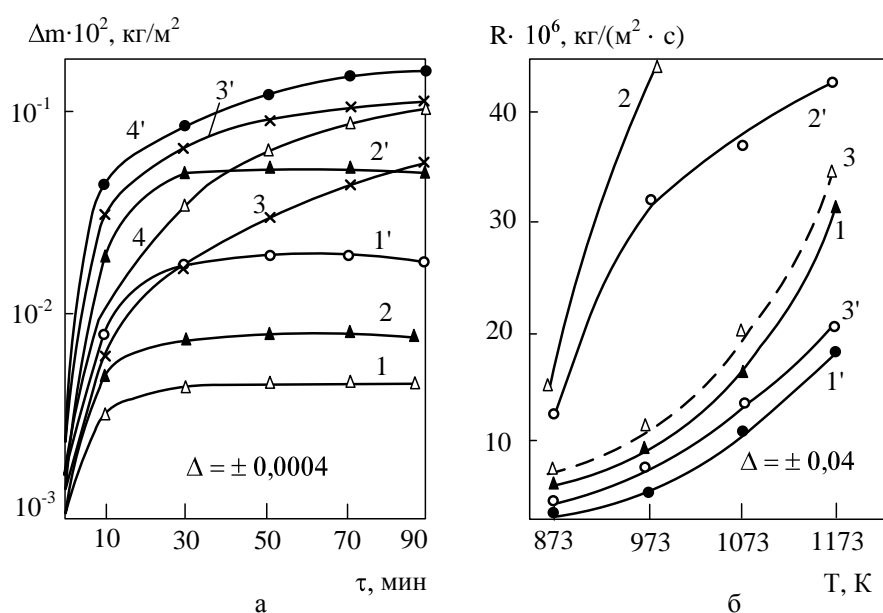
Коррозионные свойства покрытий оценивались по величине токов коррозии и скорости газовой коррозии при нагревании на воздухе. Как показывают приведенные в таблице 6.5 данные, величина коррозионных токов, возникающих в композиционных покрытиях, намного меньше, чем в никелевой матрице. При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка борида, значение коррозионного тока в нем почти в 2 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка диборида хрома – меньше почти в 10

раз, что свидетельствует об образовании практически беспористых ГКП Ni – НП CrB₂, обеспечивающих высокие защитные свойства. Это подтверждается результатами исследования термоокислительной устойчивости покрытий на воздухе, приведенными на рисунке 6.7 а, б. Видно, что ход кривых зависимости увеличения массы образцов от времени как никеля, так и композиционного покрытия, описывается параболическим законом. Это можно объяснить образованием на поверхности образцов сплошной защитной оксидной пленки, приводящей с увеличением времени к снижению скорости окисления (рисунок 6.7 б). Жаростойкость композиционных покрытий, включающих нанопорошки диборида хрома, значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы. Увеличение массы никелевых покрытий через 1,5 часа при температуре 873 К в 4,12, при 973 в 5,07 и при 1073 К в 2,43 раза больше, чем для ГКП Ni – НП CrB₂ (рисунок 6.7 а). С увеличением температуры до 1173 К скорость окисления для всех исследуемых материалов увеличивается, причем для композиционных покрытий зависимость более крутая (рисунок 6.7 б). Однако даже в этом случае при температуре 1173 К через 0,5 часа скорость окисления для композиционного покрытия с нанопорошком борида в 2,12 раза меньше, чем у никеля и в 1,17 раза меньше, чем у ГКП Ni – НП CrB₂, что свидетельствует о более высокой устойчивости его к газовой коррозии.

Результаты исследования износостойкости покрытий приведены на рисунке 6.8. Можно видеть, что ГКП Ni – НП CrB₂ превосходит по износостойкости остальные сравниваемые материалы, что свидетельствует о его более высоких эксплуатационных характеристиках.

Изменение свойств ГКП Ni – CrB₂ при изотермическом отжиге. По данным авторов работы [71], для получения ГКП с высокой твердостью после термической обработки в их состав необходимо ввести более 16,4 % масс. порошка диборида хрома, что недостижимо для исследуемых ГКП Ni – НП CrB₂ и Ni – НП CrB₂, насыщение никелевой матрицы в которых происходит при содержании в ней CrB₂ соответственно 0,62 и 2,87 % масс. Однако и в этих ограниченных концентрационных условиях можно ожидать определенного

улучшения физико-механических свойств ГКП в результате термообработки, инициирующей в покрытии, по данным [71] следующие структурные и фазовые превращения: диффузионное растворение диборида хрома, образование твердого раствора хрома в никеле и боридов никеля, в частности, Ni_3B , взаимную диффузию компонентов покрытия и подложки с образованием переходной зоны. По данным [265], при использовании в ГКП нанодисперсной упрочняющей фазы эти структурные эффекты могут достигаться в более «мягких» температурно-временных условиях.



а – увеличение массы образцов при нагревании на воздухе ГКП Ni – НП CrB₂ (1, 2, 3, 4) и Ni (1', 2', 3', 4') при температуре соответственно 873, 973, 1073, 1173 К; б – зависимость скорости окисления на воздухе от температуры ГКП Ni – НП CrB₂ (1, 1'), Ni (2, 2') и ГКП Ni – НП CrB₂ (3, 3') соответственно через 10 и 30 минут

Рисунок 6.7 – Жаростойкость покрытий на воздухе

Образцы ГКП, содержащие 0,60 % масс. НП CrB₂ и 2,5 % масс. МП CrB₂, помещались в кварцевые ампулы, вакуумировались и запаивались. После этого ампулы помещались в трубчатую электропечь, обеспечивающую скорость нагрева до заданной температуры порядка 0,1 град./с, где выдерживались при каждой температуре в течение 120 минут. Исследовалось влияние температурно-временных условий отжига на микротвердость, прочность сцепления со стальной подложкой, износостойкость ГКП. Результаты исследований представлены графически на рисунках 6.9 – 6.11.

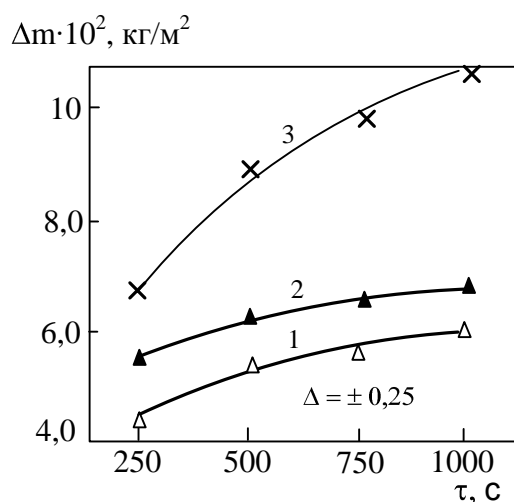


Рисунок 6.8 – Износостойкость ГКП Ni – CrB₂: 1 – ГКП Ni – НП CrB₂; 2 – ГКП Ni – МП CrB₂, 3 – Ni

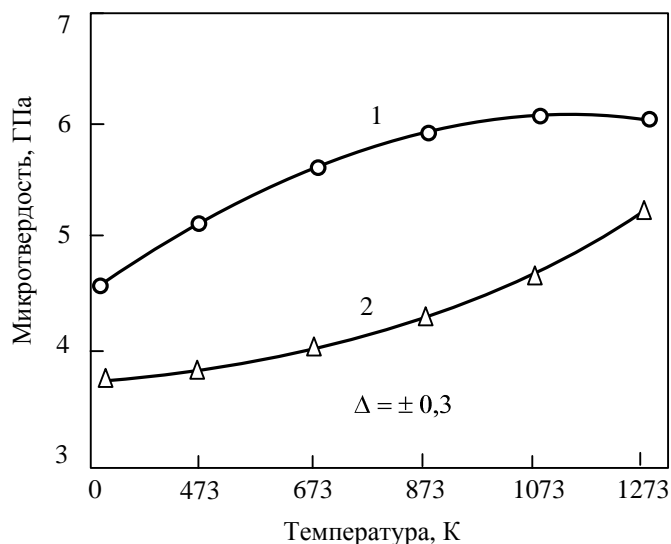


Рисунок 6.9 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – МП CrB₂ (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 часов

В интервале температур 473 – 1273 К повышение температуры отжига способствует увеличению микротвердости ГКП. Однако характер температурной зависимости микротвердости для исследуемых ГКП различен. Так, для ГКП Ni – МП CrB₂ (кривая 2, рисунок 6.9) наблюдается монотонное возрастание микротвердости с 3,8 до 5,2 ГПа при повышении температуры отжига с 473 до 1273. Микротвердость ГКП Ni – НП CrB₂ (кривая 1, рисунок 6.9) в интервале температур 473 – 873 К возрастает с 5,0 до 6,0 ГПа, а в интервале температур 873 – 1273 К практически не меняется. При этом для достижения максимальных

значений микротвердости ГКП Ni – НП CrB₂ достаточно отжига в течение 60 – 75 минут (кривая 1, рисунок 6.10), в то время как для КЭП – МП CrB₂ необходим отжиг в течение 120 минут (кривая 2, рисунок 6.10).

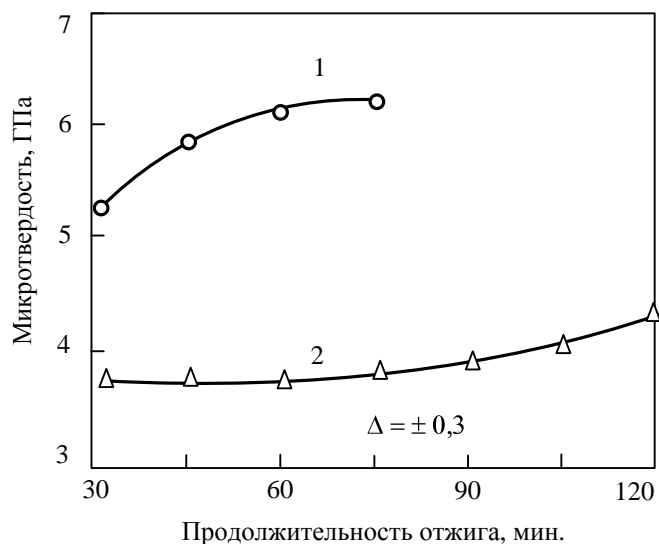


Рисунок 6.10 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – МП CrB₂ (2) от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К

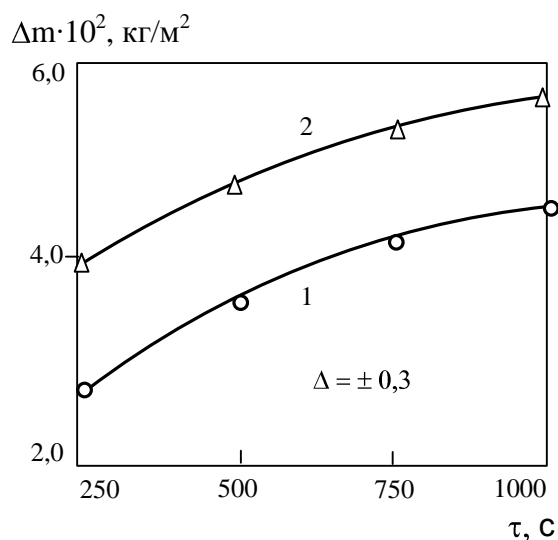


Рисунок 6.11 – Износостойкость ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – МП CrB₂ (2), отожженных в вакууме соответственно при температурах 873 и 1273 К в течение 75 и 120 минут

Прочность сцепления ГКП Ni – НП CrV₂ с основой, отожженных в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут, возросла по сравнению с неотожженными ГКП практически в 1,4 – 1,5 раза и составила 46,8 – 50,0 МПа. Также отмечается повышение в 1,5 – 1,65 раза износостойкости отожженных КЭП (рисунок 6.11). При этом потеря массы покрытий ГКП Ni – CrV₂ достигает минимума после термической обработки ГКП Ni – НП CrV₂ при 873 К, а ГКП Ni – НП CrV₂ при 1273 К.

6.2.3 Гальванические композиционные покрытия на основе никеля с нано- и микропорошками карбонитрида и карбида хрома

Исследованы электроосаждение, структура и основные свойства (твердость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения, коррозионные свойства, износостойкость) композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошками карбонитрида и карбида хрома. Для сравнения изучены свойства ГКП с микропорошками карбида хрома и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы. Результаты исследований описаны в работах [312 – 317].

Электроосаждение покрытий. Для модифицирования никелевой матрицы использовался нанопорошок карбонитрида хрома - НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ и порошки карбида хрома Cr₃C₂ трех видов:

- нанопорошок карбида хрома, полученный отжигом в аргоне карбонитрида хрома при температуре 1273 К - НП Cr₃C₂;

- особо тонкий микропорошок карбида хрома, полученный отжигом в аргоне, карбонитрида хрома при температуре 1373 К - МП Cr₃C₂ (1));

- микропорошок карбида хрома Cr₃C₂, полученный измельчением в мельнице с твердосплавными шарами и футеровкой порошка карбида хрома стандартной гранулометрии (-63 мкм) в течение 80 часов - МП Cr₃C₂ (2).

Фрагменты рентгеновских дифрактограмм нанопорошков карбонитрида и микропорошка карбида хрома приведены на рисунке 4.20, особо тонкого микропорошка карбида хрома – на рисунке 5.2. Характеристики их фазового и

гранулометрического составов приведены в таблице 6.6, микрофотографии, полученные методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) – на рисунках 4.21, 4.22, 5.3. Можно видеть, что все порошки однофазны и содержат примеси, обусловленные способами получения.

Частицы нанопорошка карбонитрида хрома представляют собой конгломераты округлой формы крупностью 150 – 600 нм, состоящих из отдельных частиц размером от 20 до 80 нм. Нанопорошок карбида хрома имеет удельную поверхность, в 3 раза меньшую по сравнению с нанопорошком карбонитрида и представлен частицами размером от 30 до 100 нм дендритной формы. Для особо тонкого микропорошка и микропорошка характерны размерные диапазоны 0,2 – 0,8 и 3 – 6 мкм соответственно, с преобладанием дендритной и неправильной осколочной форм частиц.

Таблица 6.6 – Основные характеристики порошков карбонитрида и карбида хрома

Характеристика	НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	НП Cr_3C_2	МП Cr_3C_2 (1)	МП Cr_3C_2 (2)
Химический состав основной фазы	$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Cr_3C_2	Cr_3C_2	Cr_3C_2
Содержание основной фазы, % масс.	93,45	94,90	95,73	95,54
Содержание примесей, % масс.				
свободного хрома	1,80	1,54	1,32	0,31
свободного углерода	1,10	0,21	0,18	0,80
кислород	3,00	2,88	2,61	3,20
летучие	0,60	0,47	0,16	0,15
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	32000-37000	10000-12000	1400-1700	400
Размер частиц, мкм	0,02-0,08	0,03-0,10	0,20-0,80	3-5
Форма частиц	Шаровидная	Дендритная	Дендритная	Осколочная неправильная
Коррозионная стойкость в растворах электролитов	Устойчивы в щелочных и слабокислых электролитах			

Исследование параметров осаждения ГКП проводилось в стандартном электролите никелирования, содержащем $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 245, H_3BO_3 – 30, NaCl – 20, NaF – 6 $\text{кг}/\text{м}^3$ – при pH 5,0 – 5,5, температуре 323 К, катодной плотности тока 0,1 – 1,2 $\text{кА}/\text{м}^2$, концентрации порошка 1 – 100 $\text{кг}/\text{м}^3$ и непрерывном

перемешивании электролита. Условия приготовления электролита-суспензии и лабораторных исследований, методики определения содержания в покрытии упрочняющей фазы и микротвердости покрытий аналогичны описанным в 6.2.2.

Исследовалось влияние катодной плотности тока и концентрации порошков в электролите на содержание упрочняющей фазы в покрытиях и их микротвердость. Результаты исследования приведены в таблицах 6.7 и 6.8.

Исследование проводилось при рН электролита 5,0, температуре 323 К и концентрации упрочняющей фазы 10 кг/м³. Можно видеть (таблица 6.7), что повышение катодной плотности тока в пределах от 0,1 до 1,0 кА/м² для нанопорошков и 0,7 кА/м² для микропорошков приводит к увеличению содержания упрочняющей фазы в покрытии: для НП – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ с 0,42 до 0,81, НП – Cr₃C₂ с 0,46 до 0,87, МП – Cr₃C₂ (1) с 0,51 до 1,03 % масс.

Таблица 6.7 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП от катодной плотности тока

Катодная плотность тока, кА/м ²	Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % масс.			
	НП – Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	НП – Cr ₃ C ₂	МП – Cr ₃ C ₂ (1)	МП – Cr ₃ C ₂ (2)
0,1	0,42	0,46	0,51	0,57
0,3	0,50	0,59	0,63	0,66
0,5	0,56	0,63	0,79	0,87
0,7	0,67	0,71	0,93	1,03
1,0	0,81	0,87	некачественные покрытия	
1,2	некачественные покрытия			

Таблица 6.8 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП и их микротвердости от концентрации порошков в электролите

Концентрация НП, МП в электролите, кг/м ³	Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % масс.			
	Микротвердость ± 0,3 ГПа			
	НП – Cr ₃ (C _{0,8} N _{0,2}) ₂	НП – Cr ₃ C ₂	МП – Cr ₃ C ₂ (1)	МП – Cr ₃ C ₂ (2)
2,0	0,42/3,3	0,37/3,0	0,36/2,8	0,32/2,6
5,0	0,79/4,4	0,71/3,6	0,67/3,1	0,64/3,0
10,0	0,81/4,5	0,92/3,7	0,93/3,3	1,03/3,2
15,0	0,80/4,4	0,94/3,9	1,12/3,4	1,27/3,3
30,0	0,81/4,5	0,92/4,0	1,29/3,6	1,61/3,4
45,0	0,78/4,5	0,90/4,1	1,41/3,7	1,92/3,4
60,0	0,76/4,4	0,88/4,0	1,42/3,6	2,13/3,5
80,0	0,78/4,5	0,86/4,0	1,39/3,6	2,99/3,7
100	не проводились		1,41/3,6	2,97/3,6

В тоже время четко прослеживается тенденция к увеличению содержания упрочняющей фазы от её крупности: при катодной плотности тока $1,0 \text{ кА/м}^2$ содержание упрочняющей фазы в покрытии составляет для НП – $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 0,81, НП – Cr_3C_2 0,87, МП – Cr_3C_2 (1) 0,93 и МП – Cr_3C_2 (2) 1,03 % масс. В присутствии упрочняющей нанодисперсной фазы верхний предел рабочей плотности тока электролита составляет $1,0 \text{ кА/м}^2$, что выше, чем для получения никелевых покрытий в данном электролите ($0,5 \text{ кА/м}^2$). При катодной плотности тока $1,2 \text{ кА/м}^2$ покрытия образуются темного цвета, хрупкие и шероховатые, легко отслаивающиеся от основы. Это объясняется увеличением рН в прикатодном слое, обусловленным выделением на катоде водорода и, как следствие этого, образованием и соосаждением с никелем его гидроксидов.

Исследование влияния концентрации порошков в электролите проводилось при рН электролита 5,0, температуре 323 К и катодной плотности тока $1,0 \text{ кА/м}^2$ для нанопорошков и $0,7 \text{ кА/м}^2$ для микропорошков. Можно видеть (таблица 6.8), что с повышением концентрации нанопорошков в электролите – суспензии до 5 – 10 кг/м^3 содержание упрочняющей фазы в ГКП также растет, в дальнейшем при концентрации нанопорошков 15 – 30 кг/м^3 практически не меняется, а в области концентраций 45 – 80 кг/м^3 несколько снижается. При использовании микропорошков содержание упрочняющей фазы в покрытии возрастает практически во всем исследуемом интервале концентраций – от 2 до 100 кг/м^3 . В то же время для всех порошков установлены следующие пределы насыщения матрицы упрочняющей фазой, достигаемые при разных концентрациях порошков в электролите: для НП – $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ – (0,79 ÷ 0,81) % масс. при концентрации 5 – 10 кг/м^3 ; НП – Cr_3C_2 – (0,92 ÷ 0,94) % масс. при 10 – 15 кг/м^3 ; МП – Cr_3C_2 (1) – (1,41 ÷ 1,42) % масс. при 45 – 60 кг/м^3 ; МП – Cr_3C_2 (2) – (2,97 ÷ 2,99) % масс. при 80 – 100 кг/м^3 . Следовательно, с повышением крупности порошков насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы, соотносящихся для используемых порошков следующим образом:

1 НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 \rightarrow 1,16$ НП $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow 1,75$ МП Cr_3C_2 (1) $\rightarrow 3,69$ МП Cr_3C_2 (2).

При этом зависимость содержания упрочняющей фазы в покрытии от размера частиц порошков, рассчитанного по величине удельной поверхности, описывается уравнением вида

$$a = 0,759d_{\text{ч}} + 0,87 \quad (6.3)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,161/3,7$),

где a – содержание упрочняющей фазы в покрытии, % масс.;

$d_{\text{ч}}$ – размер частиц порошков, мкм.

Микротвердость ГКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и размерами её частиц (таблица 6.8). В исследуемом интервале концентраций электролитов – суспензий микротвердость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ возрастает с 3,3 до 4,5 ГПа, Ni – НП Cr_3C_2 – с 3,0 до 4,0; Ni – МП Cr_3C_2 (1) – с 2,8 до 3,6; Ni – МП Cr_3C_2 (2) – с 2,6 до 3,7. При этом микротвердость у ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ составляет 4,4 – 4,5 ГПа, что в 2,2 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,23 раза выше, чем у ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , в 1,41 раза выше, чем у ГКП Ni – МП Cr_3C_2 (1), в 1,45 раза выше, чем у ГКП Ni – МП Cr_3C_2 (2). Такое увеличение твердости нельзя объяснить только наличием в покрытии наночастиц, тем более, что содержание их характеризуется весьма незначительной величиной. По-видимому, данный факт можно объяснить эффектом дисперсионного упрочнения матрицы наноразмерными частицами, что косвенно подтверждается более низкими значениями микротвердости ГКП Ni – МП Cr_3C_2 , несмотря на более высокое содержание в них карбида (таблица 6.8). Для ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ зависимость микротвердости от содержания в покрытии карбонитрида описывается уравнением вида

$$H = 2,973a + 2,051 \quad (6.4)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,183/3,7$),

где H – микротвердость ГКП, ГПа;

a – содержание карбонитрида хрома в покрытии, % масс.

Таким образом, представляется, что использование нанопорошка для получения композиционных покрытий более целесообразно, чем микропорошков. Анализ полученных данных показывает, что введение НП карбонитрида хрома в

электролит приводит к изменению таких технологических параметров электроосаждения, как допустимая катодная плотность тока и концентрация упрочняющей фазы в электролите.

Возрастание допустимой катодной плотности тока при введении в электролит второй фазы обусловлено, по-видимому, ускорением катодного процесса, связанным со стабилизацией значений pH в прикатодном слое, сдвигом потенциала выделения никеля в положительную сторону. Так, для исследуемого электролита никелирования установлен следующий характер изменения катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: (Ni) 0,5 кА/м² → (Ni + МП Cr₃C₂) 0,7 кА/м² → (Ni + НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂) 1,0 кА/м². Благодаря этому электролит с нанопорошком более производительен, что делает его перспективным для получения композиционных покрытий.

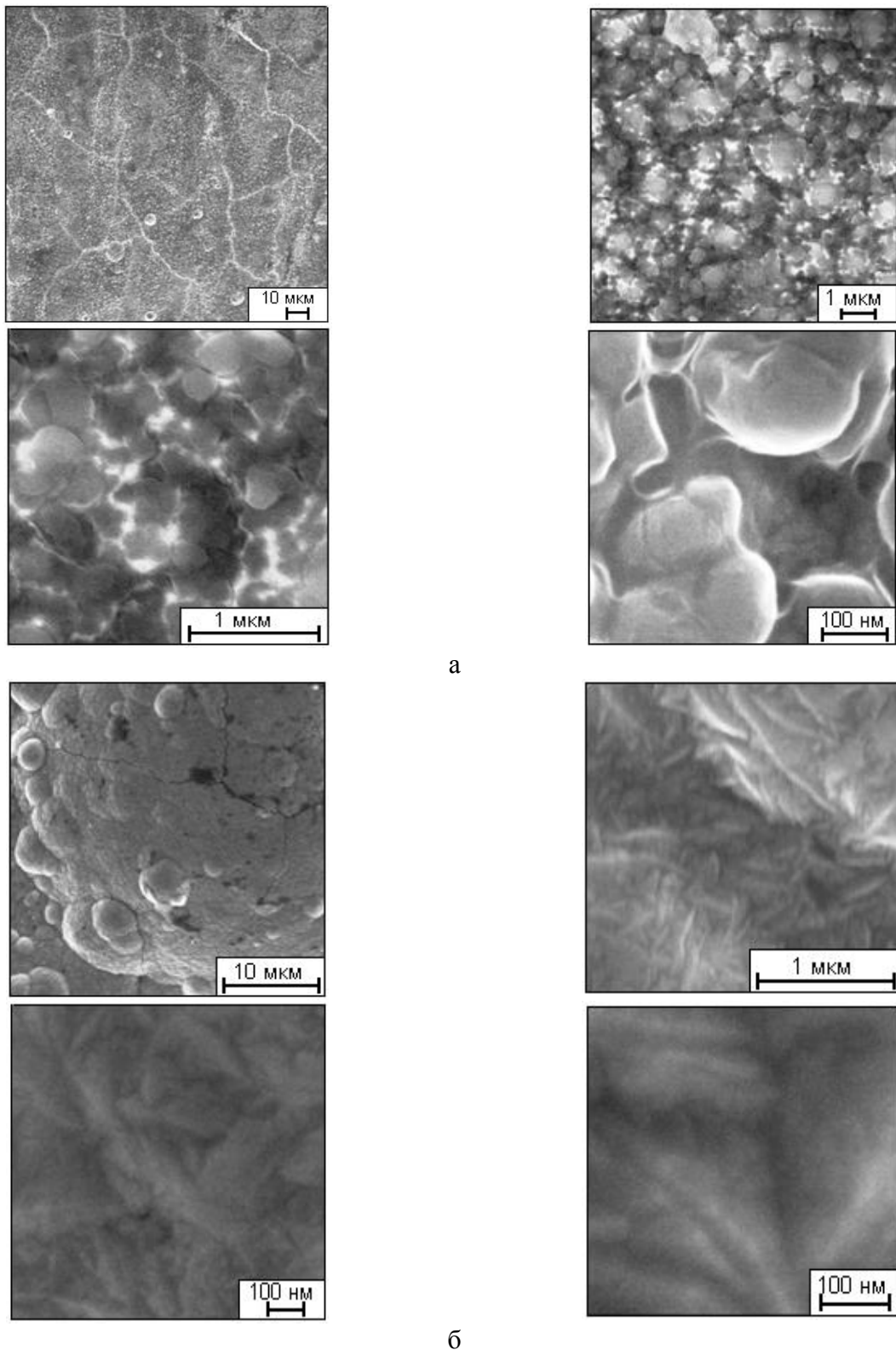
Высокая микротвердость покрытий Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ при относительно низком содержании упрочняющей фазы в покрытии обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м² обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация нанопорошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери карбонитрида хрома за счет выноса электролита с деталями. Присутствие карбонитрида хрома повышает производительность электролита за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока. Оптимальными условиями осаждения ГКП никель – НП карбонитрида хрома являются: концентрация Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ 5 – 10 кг/м³, катодная плотность тока 0,9 – 1,0 кА/м² при температуре 323 К, pH – 5,0 – 5,5 и непрерывном перемешивании электролита. Выход никеля по току при этих условиях составляет 92 – 94 %.

Структура и свойства композиционных покрытий. Исследованы структура и основные свойства (твердость, прочность сцепления со стальной основой, внутренние напряжения, коррозионные свойства, износостойкость) композиционного покрытия на основе никеля с нанопорошком карбонитрида хрома Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂, с микропорошком карбида Cr₃C₂ и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы.

Для упрочнения никелевой матрицы использовались нанопорошок (НП) карбонитрида хрома и микропорошок (МП) карбида хрома, соответственно содержащие 93,45 % масс. $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ и 95,54 % масс. Cr_3C_2 , имеющие удельную поверхность 35000 и 400 $\text{м}^2/\text{кг}$, размерный диапазон частиц 20 – 80 нм и 3 – 5 мкм с преимущественно шаровидной и осколочной, неправильной формой. Наночастицы карбонитрида склоны к образованию микроагрегатов размером до 150 – 600 нм. Осаждение ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ осуществляли из слабокислого сульфатного электролита, содержащего различные добавки, состава, $\text{кг}/\text{м}^3$: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 245, H_3BO_3 – 30, NaCl – 20, NaF – 6 при концентрации нанопорошка в электролите 5 – 10 $\text{кг}/\text{м}^3$, значениях pH 5,0 – 5,5, катодной плотности 1,0 $\text{кА}/\text{м}^2$, температуре 323 К и постоянном перемешивании электролита. При осаждении ГКП Ni – МП Cr_3C_2 концентрация микропорошка в электролите составляла 60 – 80 $\text{кг}/\text{м}^3$, катодная плотность тока 0,7 $\text{кА}/\text{м}^2$. Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы. ГКП всех видов осаждали на стальную основу (сталь 3). Методики исследования тонкой структуры ГКП, определения внутренних напряжений, коррозионных токов, скорости газовой коррозии, прочности сцепления покрытий со стальной основой и их износостойкости аналогичны описанным в разделе 6.2.2.

Структура ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$. При электроосаждении ГКП механизм формирования композиционного осадка подобен описанному выше для ГКП Ni – НП CrB_2 (раздел 6.2.2). 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 (рисунок 6.12).

Анализ рентгеновских энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и ГКП (рисунки 6.13, 6.14) подтверждает присутствие в них Ni, O и Ni, Cr, C, O. Количественные соотношения их близки к реальным (таблица 6.9). Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа содержание



б

Рисунок 6.12 – Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (б)

$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в покрытии составляет 0,87 % масс., а по данным определения весовым методом, т.е. по величине нерастворенного осадка – 0,79 – 0,81 % масс. При этом для определяемых элементов характерно достаточно равномерное

распределение в покрытии толщиной 30 мкм (рисунки 6.15, 6.16), что подтверждает его композиционный характер.

Таблица 6.9 – Элементный химический состав электроосажденного никеля и ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$

Элемент	Содержание элемента в отдельных точках покрытий, % масс.	
	Спектр 1	Спектр 2
Ni	98,30	97,54
O	1,70	1,58
Cr	–	0,76
C	–	0,12



Рисунок 6.13 – РЭМ – изображение электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (б) с указанием точек определения элементного состава (спектры 1, 2 соответственно)

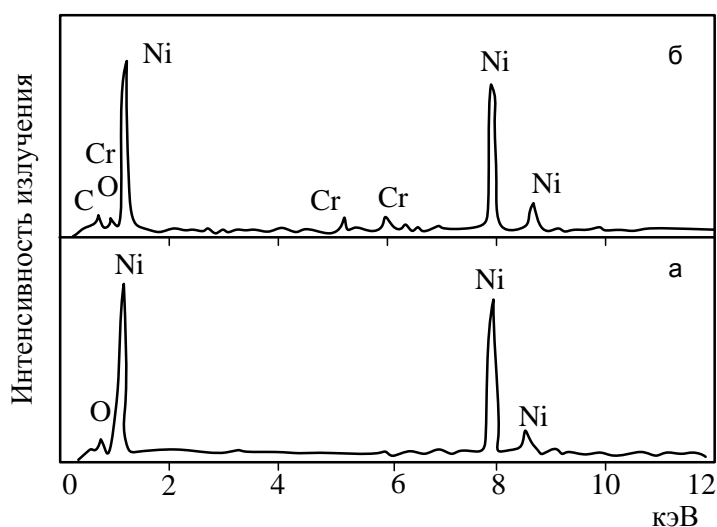


Рисунок 6.14 – Рентгеновские энергодисперсионные спектры электроосажденного никеля (а – спектр 1) и ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (б – спектр 2), характеризующие качественный состав покрытий

Физико-механические свойства ГКП. Микротвердость покрытий с нанопорошком карбонитрида хрома составляла 4,40 – 4,50 ГПа при содержании второй фазы 0,79 – 0,81 % масс., а с микропорошком карбида хрома – 3,60 – 3,70 ГПа при 2,97 – 2,99 % масс. Микротвердость никелевой матрицы изменялась в пределах 2,36 – 2,48 ГПа.

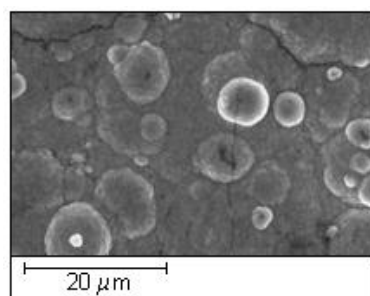


Рисунок 6.15 – РЭМ – изображение образца ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ для исследования распределения основных элементов

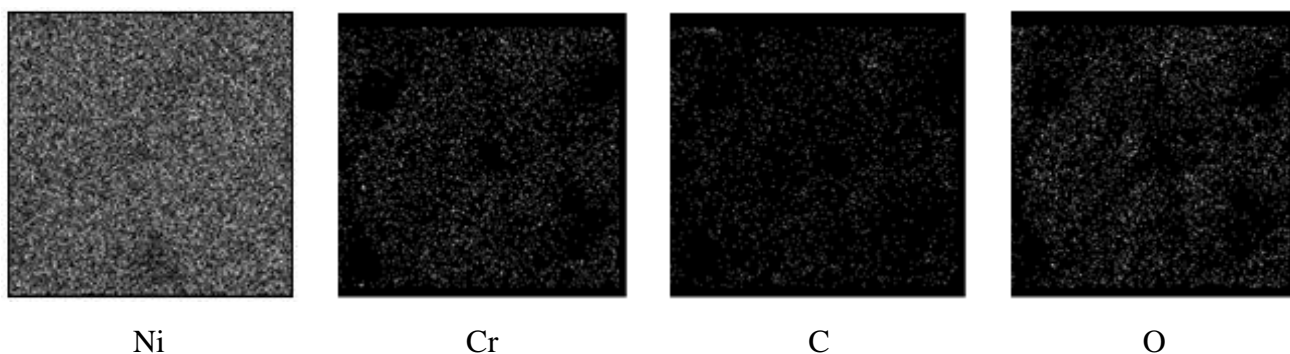


Рисунок 6.16 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$

Прочность сцепления ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ со стальной основой составляет 29,8 – 32,1 МПа. Результаты измерения внутренних напряжений покрытий и коррозионных токов приведены в таблице 6.10. Можно видеть, что с увеличением толщины осадков внутренние напряжения в них уменьшаются. Включение дисперсных частиц в покрытие также приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка карбонитрида хрома. Так, если при толщине 40 мкм композиционное покрытие с

микропорошком Cr_3C_2 имеет внутренние напряжения в 2,18 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами – в 4,45 раза. Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет равномерно распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение большего количества частиц микропорошка по сравнению с НП приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик.

Таблица 6.10 – Влияние толщины покрытий на внутренние напряжения и токи коррозии

Толщина покрытия, мкм	Внутренние напряжения, МПа			Токи коррозии, мкА/см ²		
	Ni	Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Ni – МП Cr_3C_2	Ni	Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Ni – МП Cr_3C_2
5	9,72	3,69	5,81	0,304	0,088	0,191
10	7,06	1,71	3,12	0,265	0,069	0,171
20	3,74	0,61	1,57	0,205	0,039	0,142
30	1,36	0,50	0,78	0,173	0,020	0,105
40	1,07	0,24	0,59	0,167	0,010	0,063

Коррозионные свойства покрытий оценивались по величине токов коррозии и скорости газовой коррозии при нагревании на воздухе. Как показывают приведенные в таблице 6.10 данные, значения токов коррозии между покрытием и стальной основой при увеличении толщины покрытий уменьшаются, что можно объяснить снижением пористости с ростом толщины гальванических осадков [318]. Величина токов коррозии, возникающих в композиционных покрытиях, намного меньше, чем в никелевой матрице. При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка карбида, значение токов коррозии в нем в 2,65 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка карбонитрида хрома – меньше в 16,7 раза, что свидетельствует об образовании практически беспористых ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, обеспечивающих высокие защитные свойства. Это подтверждается результатами исследования термоокислительной устойчивости покрытий на воздухе, приведенными на рисунке 6.17 а, б. Видно, что ход кривых зависимости

увеличения массы образцов от времени как никеля, так и композиционного покрытия, описывается параболическим законом. Это можно объяснить образованием на поверхности образцов сплошной защитной оксидной пленки, приводящей с увеличением времени к снижению скорости окисления (рисунок 6.17 б). Жаростойкость композиционных покрытий, включающих нанопорошок карбонитрида хрома, значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы. Увеличение массы никелевых покрытий через 1,5 часа при температуре 873 К в 3,45, при 973 в 4,75 и при 1073 К в 2,04 раза больше, чем для ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (рисунок 6.17 а). С увеличением температуры до 1173 К скорость окисления для всех исследуемых материалов увеличивается, причем для композиционных покрытий зависимость более крутая (рисунок 6.17 б). Однако даже в этом случае при температуре 1173 К через 0,5 часа скорость окисления для композиционного покрытия с нанопорошком карбонитрида хрома в 2,33 раза меньше, чем у никеля и в 1,34 раза меньше, чем у ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , что свидетельствует о более высокой устойчивости его к газовой коррозии. Для ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ зависимость скорости окисления от температуры описывается уравнением вида

$$R = \{5,4 \cdot [0,0033 (T - 705)]^{2,5} + 3,7\} \cdot 10^{-6} \quad (6.5)$$

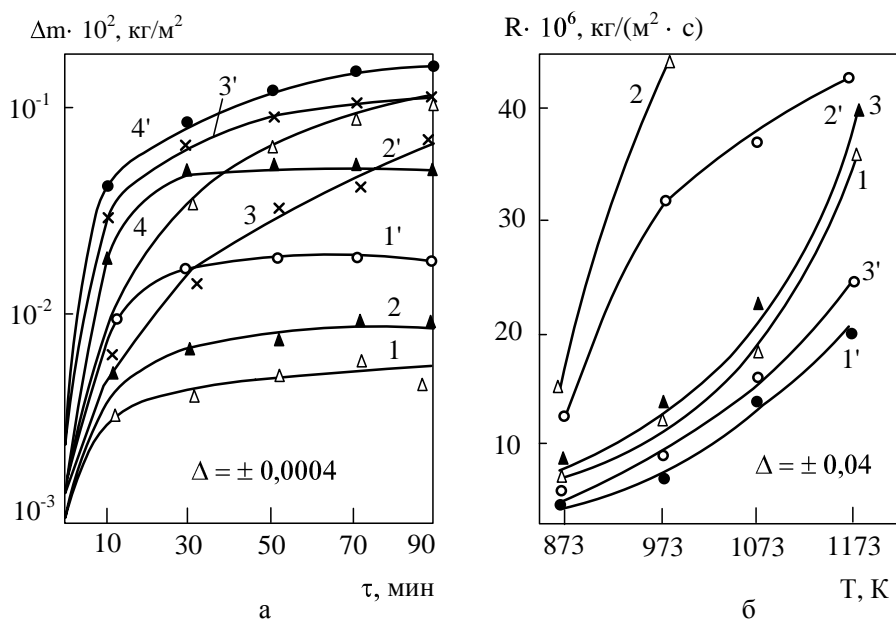
(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95} (3,10) = 0,171/3,7$),

где R – скорость окисления, кг/(м²·с);

T – температура, К.

Результаты исследования износостойкости покрытий приведены на рисунке 6.18. Можно видеть, что ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ превосходит по износостойкости остальные сравниваемые материалы, что свидетельствует о его более высоких эксплуатационных характеристиках.

Изменение свойств ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ и Ni – НП Cr_3C_2 при изотермическом отжиге. Исследовалось влияние температурно-временных условий отжига на микротвердость, прочность сцепления со стальной подложкой, износостойкость ГКП. Образцы ГКП, содержащие 0,79 масс. % НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ и



а – увеличение массы образцов при нагревании на воздухе ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1, 2, 3, 4) и Ni (1', 2', 3', 4') при температуре соответственно 873, 973, 1073, 1173 К
 б – зависимость скорости окисления на воздухе от температуры ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1, 1'), Ni (2, 2') и ГКП Ni – НП Cr_3C_2 (3, 3') соответственно через 10 и 30 минут

Рисунок 6.17 – Жаростойкость покрытий на воздухе

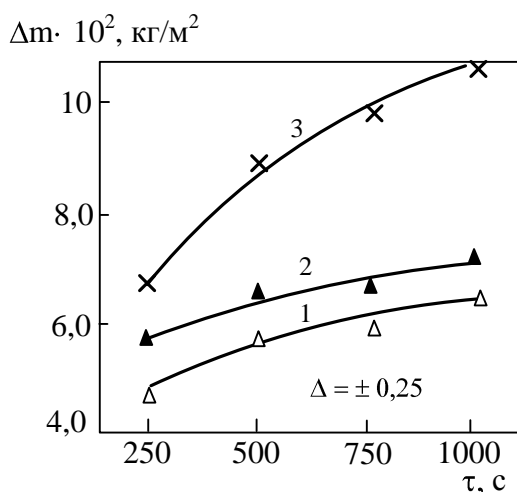


Рисунок 6.18 – Износостойкость ГКП: 1 – ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$; 2 – ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , 3 – Ni

2,97 масс. % НП Cr_3C_2 , помещались в кварцевые ампулы, вакуумировались и запаивались. После этого ампулы помещались в трубчатую электропечь, обеспечивающую скорость нагрева до заданной температуры порядка 0,1 град/с, где выдерживались при каждой температуре в течение 120 минут. Результаты

исследований представлены графически на рисунках 6.19 – 6.21.

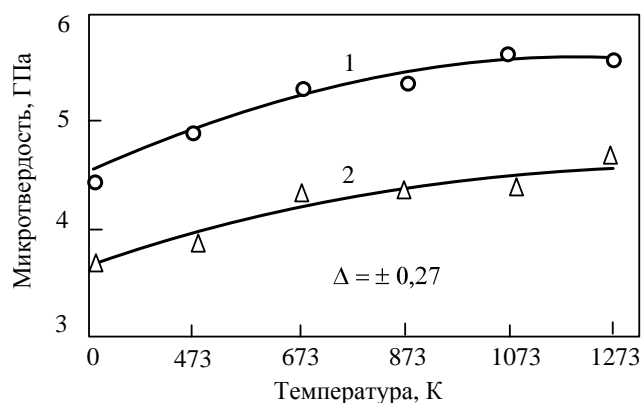


Рисунок 6.19 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – НП Cr_3C_2 (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 часов

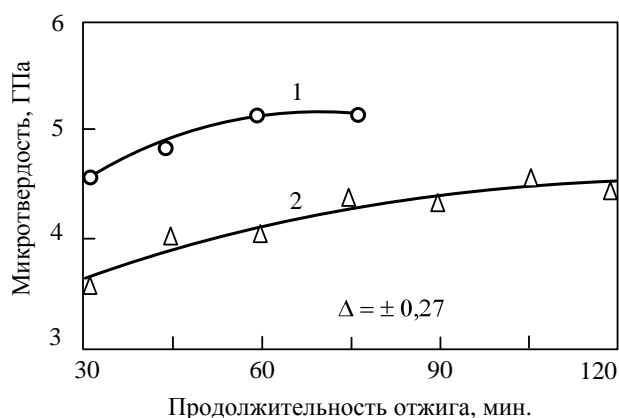


Рисунок 6.20 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – НП Cr_3C_2 (2) от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К

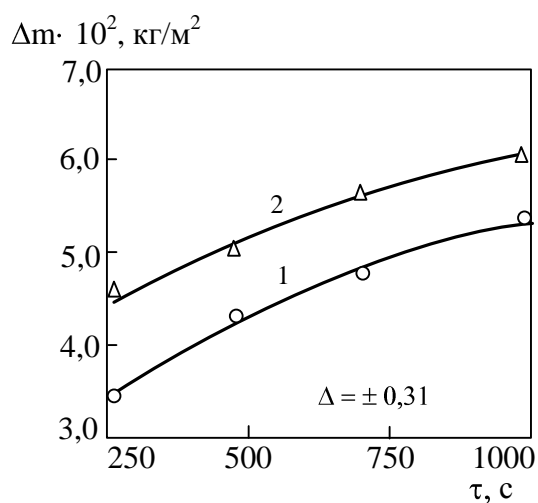


Рисунок 6.21 – Износостойкость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – НП Cr_3C_2 (2), отожженных в вакууме соответственно при температурах 873 и 1273 К в течение 75 и 120 минут

В интервале температур 473 – 1273 К повышение температуры отжига способствует увеличению микротвердости ГКП. Однако характер температурной зависимости микротвердости для исследуемых ГКП различен. Так, для ГКП Ni – МП Cr_3C_2 (кривая 2, рисунок 6.19) наблюдается монотонное возрастание микротвердости с 3,7 ГПа при температуре отжига 473 К до 4,6 ГПа при температуре отжига 1273 К. Микротвердость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (кривая 1, рисунок 6.19) в интервале температур 473 – 873 К возрастает с 4,8 до 5,2 ГПа, а в интервале температур 873 – 1273 К практически не меняется. При этом для достижения максимальных значений микротвердости ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ достаточно отжига в течение 60 – 75 минут (кривая 1, рисунок 6.20), в то время как для ГКП – МП Cr_3C_2 необходим отжиг в течение 120 минут (кривая 2, рисунок 6.20).

Прочность сцепления ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ с основой, отожженных в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут, возросла по сравнению с неотожженными ГКП практически в 1,5 раза и составила 45,3 – 48,9 МПа. Также отмечается повышение в 1,3 раза износостойкости отожженных ГКП (рисунок 6.21). При этом потеря массы покрытий достигает минимума после термической обработки ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ при 873 К, а ГКП Ni – МП Cr_3C_2 при 1273 К.

6.2.4 Гальванические композиционные покрытия на основе цинка с нанопорошком бориды хрома

Среди защитных металлических и неметаллических покрытий цинковые покрытия являются одними из наиболее эффективных и распространенных. Широкое применение антикоррозионных цинковых покрытий для защиты стальных и чугунных изделий обусловлено следующими причинами:

- высокая природная стойкость самого цинка вследствие образования на цинке в коррозионной среде защитных пленок из продуктов коррозии;
- высокая анодная защита стали цинкованием в атмосферных условиях и в пресной воде при температурах до 343 К; при более высоких температурах цинковое покрытие защищает сталь в агрессивных средах только механически, превращаясь из анодного покрытия в катодное;

– цинкование реализуется во многих технологических вариантах, обеспечивающих различные механизмы образования, физико-химические и эксплуатационные характеристики покрытий;

– процессы цинкования технологически относительно просты, механизированы и автоматизированы, имеют высокие технико-экономические показатели.

Благодаря этому цинковые покрытия по объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий не имеют равных среди других металлических покрытий. Исходя из механизма образования и физико-химических характеристик, в настоящее время можно выделить шесть видов цинковых покрытий:

– гальванические, получаемые в растворах электролитов из солей цинка под действием электрического тока;

– металлизационные, получаемые путем распыления расплавленного цинка струей воздуха или горячего газа;

– горячецинковые, получаемые погружением в расплавленный цинк;

– диффузионные, получаемые путем химико-термической обработки в смесях на основе порошка цинка;

– цинконаполненные, представляющие собой композиции, состоящие из цинкового порошка и связующего (синтетических смол);

– комбинированные, представляющие собой комбинацию цинкового покрытия любого вида и лакокрасочного или полимерного покрытия.

При этом способ нанесения цинковых покрытий определяет такие их эксплуатационные свойства, как прочность сцепления с поверхностью покрываемого металла, твердость, пористость, коррозионная стойкость, а также сферы преимущественного применения. Можно констатировать, что ни один из перечисленных способов не является универсальным и в силу разных причин имеет присущие ему технологические ограничения. Так, цинковые покрытия, полученные гальваническим способом, отличаются высокой чистотой, плотностью и однородностью структуры, вследствие чего обладает

удовлетворительной механической прочностью и химической стойкостью. В качестве преимуществ данного процесса цинкования можно отметить следующие:

- электроосаждение осуществляют при сравнительно низких температурах (298 – 343 К) и плотности тока (2 – 30 А/дм²);

- возможность регулирования толщины цинкового покрытия, скорости его электроосаждения, нанесение на изделие с жесткими допусками по геометрическим размерам;

- возможность применения для защиты резьбы муфт и труб, в т.ч. нефтяного сортамента, тонкостенных труб, тогда как применение других высокотемпературных способов вызывает значительную деформацию их профиля, незаменимость при нанесении на внешнюю и внутреннюю поверхности покрытий различной толщины, либо на одну из них;

- сокращение расхода цинка по сравнению с другими в 3 – 4 раза.

Наряду с отмеченными преимуществами этот способ цинкования имеет недостатки, вообще присущие гальванической технологии: чувствительность к изменению состава электролита, возможность наводороживания и, как следствие, охрупчивания защищаемого металла с образованием в нем микротрещин и пористости, необходимость очистки растворов от механических примесей и регенерации, образование высокотоксичных сточных вод, определенные трудности в утилизации жидких и твердых отходов.

Одним из направлений улучшения эксплуатационных свойств гальванических цинковых покрытий может быть модифицирование электроосаждаемой цинковой матрицы специально вводимыми в электролит нанодисперсными добавками, положительный опыт применения которых в процессах электролитического хромирования, золочения, серебрения, железнения обобщен в работе [319]. В связи с этим исследованы электроосаждение, коррозионная стойкость и микротвердость гальванических композиционных покрытий цинк – нанопорошок борида хрома CrB₂. Основные характеристики нанопорошка борида хрома приведены в таблице 6.3. Содержание CrB₂ в нанопорошке составляет 95,12 % масс., а размерный диапазон наночастиц соответствует интервалу 0,20 – 0,70 нм. Цинковые ГКП осаждались из щелочного

цинкового электролита, содержащего ZnO – 10, $NaOH$ – 100, органическая добавка – 4 кг/м^3 при температуре 298 К, катодной плотности тока $0,2 \text{ кА/м}^2$, концентрации нанопорошка борида $6 - 8 \text{ кг/м}^3$.

Методика приготовления электролита – суспензии и устройство лабораторного электролизера аналогичны описанным в разделе 6.2.2. В качестве анодов использовались цинковые пластинки размером $0,08 \times 0,1 \text{ м}$, катодов – стальные образцы (сталь 3). Содержание борида хрома в композиционном покрытии определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HCl . Процент включения CrB_2 в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

Коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.308-85 методом испытания по воздействию нейтрального соляного тумана стальных образцов с осажденным композиционным покрытием толщиной 6 мкм при температуре 35°C . Для распыления и получения солевого тумана использовался 5 %-ный раствор хлорида натрия. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по первым признакам коррозии основы. Продолжительность испытаний составляла 240 ч. Микротвердость определялась на образцах с покрытием толщиной 10 мкм. При определении микротвердости статическая нагрузка при измерениях составляла 0,2 Н.

Выход цинка по току определялся весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра.

Результаты исследования коррозионной стойкости покрытий приведены на рисунке 6.22. Содержание борида хрома в ГКП составило 0,64 % масс. Цинковое и композиционное покрытия подвергались для повышения коррозионной стойкости пассивации – хроматированию и фосфатированию. Для обработки покрытий использовались составы растворов, рекомендованные в [318]. Хроматирование проводили в растворе, содержащем $Na_2Cr_2O_7$ – 35, Na_2SO_4 – 15, HNO_3 – 7 кг/м^3 , при температуре 295 К в течение 20 секунд. Фосфатирование проводили в растворе, содержащем ZnO – 10, Na_3PO_4 – 50, $NaNO_3$ – 10 кг/м^3 при температуре 345 К в течение 30 минут. Можно видеть, что введение в цинковое покрытие нанопорошка борида хрома увеличивает его коррозионную стойкость в

2,3 раза. После хромирования коррозионная стойкость композиционного покрытия возрастает в 1,8 раза, а после фосфатирования – в 2,2 раза. На цинковых покрытиях пассивирующий эффект проявляется в меньшей мере: коррозионная стойкость возрастает соответственно в 1,5 и в 1,3 раза. Следовательно, фосфатирование композиционных покрытий оказывается более эффективно, чем хромирование, что весьма важно и с экологической точки зрения.

Микротвердость цинковых покрытий составляет $1,00 \pm 0,10$ ГПа, композиционных покрытий $1,20 \pm 0,10$ ГПа, т.е. выше в 1,2 раза.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что нанопорошок борида хрома при введении его в цинковую матрицу способствует формированию структуры покрытия с повышенной коррозионной стойкостью и микротвердостью.

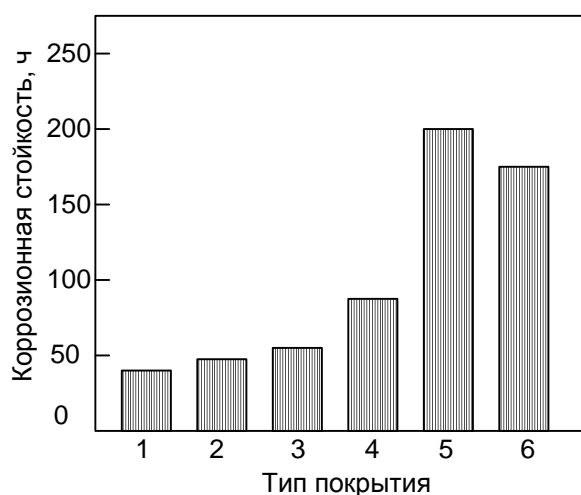


Рисунок 6.22 – Коррозионная стойкость гальванических цинковых покрытий (1, 2, 3 – цинковые покрытия до и после фосфатирования и хромирования, 4, 5, 6 – композиционное покрытие цинк – борид хрома до и после фосфатирования и хромирования)

6.2.5 Анализ полученных результатов и технологические рекомендации по промышленному использованию

Анализ полученных результатов свидетельствует об идентичности процессов композиционного цинкования и никелирования и позволяет выделить в

качестве основных факторов повышения эксплуатационных свойств покрытий следующие:

- нанопорошки борида и карбонитрида хрома представлены частицами, близкими по форме к сферическим или овальным, не имеющими острых кромок;
- нанопорошки борида и карбонитрида хрома обладают высокой химической и адсорбционной активностью;
- нанопорошки борида и карбонитрида хрома образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты – суспензии;
- малые масса и размер частиц обеспечивает их эффективный массоперенос к покрываемой поверхности;
- во время электроосаждения взвешенные в электролите боридные и карбонитридные частицы взаимодействуют с поверхностью растущего осадка благодаря гидродинамическим, молекулярным и электростатическим силам, что приводит к образованию композиционного покрытия;
- при электролитическом осаждении никеля и цинка наночастицы борида и карбонитрида выступают в качестве центров кристаллизации, от которых начинается кристаллизация металла; при этом вследствие большого количества частиц, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер, а образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный матовый цвет и практически беспористы;
- совокупность практически безинерционного массопереноса частиц борида и карбонитрида и массовой кристаллизации никеля и цинка обеспечивает равномерное осаждение покрытий на эквипотенциальных поверхностях;
- малый размер частиц борида и карбонитрида и кристаллитов никеля и цинка обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает общую поверхность и прочность сцепления композиционного покрытия с основой;
- повышение качества покрытия – коррозионной стойкости и микротвердости – достигается при малом содержании борида и карбонитрида хрома в покрытии – соответственно (0,6 – 0,8) % масс. и (0,7 – 0,81) % масс., что делает процесс экономичным.

Таким образом, из-за малого размера частиц борида и карбонитрида хрома и их невысокого содержания в покрытиях, повышение комплекса физико-механических свойств ГКП не может быть связано только с особыми свойствами борида и карбонитрида. Следовательно, в отличие от микропорошков, нанопорошки борида и карбонитрида являются не только наполнителем или второй фазой, а выступают в качестве сильного структурообразователя в процессе электрокристаллизации никеля и цинка и обеспечивают массовую кристаллизацию металлов, что приводит к образованию высокодисперсной беспористой структуры покрытия с повышенной коррозионной стойкостью, микротвердостью и износостойкостью. По мнению авторов работы [320], высокая антикоррозионность ГКП цинк – наносоединение обусловлена не только его фактической беспористостью, но и снижением химической активности цинка за счет связывания её химической активностью наносоединения, вследствие чего возрастает активационный порог начала окислительных реакций цинка и падает скорость коррозионных процессов. Наличие в покрытии чрезвычайно развитых по площади и прочных по химическим связям граничных слоев «цинк – наносоединение» обеспечивает не только коррозионную стойкость, но и повышенную микротвердость.

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

- параметрического, проявляющегося в повышении в 1,5 – 2 раза верхнего предела допустимой катодной плотности электроосаждения;
- концентрационного, проявляющегося в смещении интервала насыщения металлической 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 её в электролите – в 8 – 16 раз;
- структурного, проявляющегося в формировании мелкозернистой

структуры с равномерным распределением частиц, снижением 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).

Полученный комплекс свойств ГКП позволяет рекомендовать их, в соответствии с предложенной в [321] классификацией, к использованию в следующих областях:

- 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 при средних окружных скоростях (1,5 – 2,5 м/с) и невысоких удельных нагрузках (5 – 6 МПа): валы, втулки, опоры скольжения, шпиндели и др.;

- термообработанные ГКП на основе никеля для упрочнения деталей, работающих на износ взамен традиционного хромирования при условии экономической и технологической целесообразности: например, для упрочнения нитевых датчиков крутильных машин ВГС-07, имеющих ресурс 4 месяца при никелировании, 14 месяцев при композиционном никелировании (никель – НП карбонитрида хрома), 24 месяца при хромировании.

Результаты исследований использованы в промышленной практике при решении таких технологических задач, как упрочнение печатных стереотипов (ОАО «Издательство «Советская Сибирь»), замена алмазов в процессах композиционного никелирования (ООО «Полимет») и цинкования (ООО «Инссталь») (см. Приложение). Экономическая эффективность замены алмазов нанопорошками карбонитрида и бориды хрома при композиционном никелировании и цинковании составляет 52000 и 56500 руб./кг.

Выводы

1. Разработана и реализована в промышленных условиях технология плазмометаллургического производства бориды, карбонитрида и карбида хрома с

использованием новых видов хром-, бор- и углеродсодержащего сырья – хрома марки ПХ1М, бора марки Б-99 и природного газа, включающая плазменный синтез и рафинирование для борида и карбонитрида, плазменный синтез и совмещенные дополнительную карбидизацию и рафинирование для карбида. Определены показатели качества и требования к сырьевым материалам и готовой продукции, нормы и режимы технологических операций, расходные коэффициенты, технико-экономические показатели и условия безопасного ведения процессов. Разработаны соответствующие технические условия и технологические процессы. Технология синтеза и гидрометаллургического обогащения нанопорошков борида, карбида и карбонитрида хрома освоена в ООО «Полимет» (г. Белово)

Односменная работа плазмометаллургического реактора мощностью 150 кВт обеспечивает годовую производительность для борида хрома 3,20, карбонитрида хрома 3,60, карбида хрома 3,43 т при цене 7970, 8370, 8850 руб/кг соответственно. Опытном практической эксплуатации установлено следующее распределение затрат в структуре себестоимости, %: сырье, материалы и электроэнергия – (14,0 – 18,0); заработная плата и отчисления на социальные нужды – (28,0 – 32,3); содержание и эксплуатация оборудования – (34,0 – 36,5); расходы общецеховые, общехозяйственные, коммерческие – (15,0 – 17,2).

Сопоставительный анализ предлагаемой и базовой технологий плазмометаллургического производства борида и карбонитрида хрома подтверждает ее значительные конкурентные преимущества: использование более концентрированного хромсодержащего сырья, применение промышленного реактора, возможность рафинирования целевого продукта и др.

2. Исследованы условия электроосаждения, структура и свойства гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком (НП) борида хрома (0,02 – 0,08 мкм) и микропорошком (МП) борида хрома (1 – 6 мкм).

Установлено:

2.1. Оптимальные режимы электроосаждения композиционных покрытий для нанопорошка достигаются при следующих параметрах: концентрация борида

хрома в электролите $5 - 10 \text{ кг/м}^3$, катодная плотность тока $1,0 \text{ кА/м}^2$, рН электролита $5,0 - 5,5$, температура 323 К . Для исследуемого электролита никелирования характерно следующее изменение катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: $(\text{Ni}) 0,5 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{МП}) 0,7 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{НП}) 1,0 \text{ кА/м}^2$.

2.2. Пределы насыщения никелевой матрицы вводимыми в нее нано- и микропорошками достигаются при разных их концентрациях в электролите: для НП – $\text{CrB}_2 - (0,62 \div 0,64) \% \text{ масс.}$ при концентрации $5 - 10 \text{ кг/м}^3$; МП – $\text{CrB}_2 - (2,87 \div 2,90) \% \text{ масс.}$ при $60 - 80 \text{ кг/м}^3$, т.е. с повышением крупности порошка насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы.

2.3. 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 вырастают 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 ($0,5 - 0,8 \text{ мкм}$) к длине $0,20 - 0,60$. Содержание основных химических элементов в покрытии соответствует следующему, % масс.: Ni – $97,46$; O – $1,60$; Cr – $0,51$; B – $0,23$.

2.4. ГКП на основе никеля с нанопорошком и микропорошком борида хрома имеют следующие физико-механические свойства:

– прочность сцепления ГКП Ni – НП CrB_2 со стальной основой составляет $31,2 - 33,3 \text{ МПа}$;

– внутренние напряжения при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в ГКП Ni – НП CrB_2 $0,29 \text{ МПа}$, в ГКП Ni – МП CrB_2 $0,53 \text{ МПа}$, в никелевом покрытии $1,07 \text{ МПа}$, т.е. при включении в покрытие нано- и

микрочастиц внутренние напряжения снижаются в 3,69 и 2,02 раза соответственно;

- микротвердость ГКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и уровнем ее дисперсности и составляет для покрытий Ni – НП CrB₂ 4,4 – 4,7 ГПа при содержании борида 0,59 – 0,65 % масс., Ni – МП CrB₂ 3,2 – 3,9 ГПа при 2,47 – 2,86 % масс.; микротвердость ГКП Ni – НП CrB₂ в 1,9 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,2 раза выше, чем у ГКП Ni – МП CrB₂;

- износостойкость ГКП Ni – НП CrB₂ в 1,3 раза выше износостойкости ГКП Ni – МП CrB₂, в 1,8 раза – никелевых покрытий;

- токи коррозии при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в ГКП Ni – НП CrB₂ 0,013 мкА/см², ГКП Ni – МП CrB₂ 0,059 мкА/см², в никелевом покрытии 0,167 мкА/см², т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц токи коррозии снижаются в 12,9 и 2,80 раза соответственно;

- жаростойкость ГКП Ni – НП CrB₂ значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы: скорость их окисления при температуре 1173 К в 2,1 раза ниже, чем у никелевых покрытий и в 1,2 раза ниже, чем ГКП Ni – МП CrB₂;

- отжиг ГКП Ni – НП CrB₂ в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут способствует повышению их прочности сцепления с основой до 46,8 – 50,0 МПа (в 1,4 раза), микротвердости до 6,0 ГПа (в 1,3 раза), износостойкости в 1,5 раза.

3. Исследованы условия электроосаждения, структура и свойства гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком (НП) карбонитрида хрома Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (размерный диапазон (0,02 – 0,08 мкм)), нанопорошка (НП) карбида хрома Cr₃C₂ (0,03 – 0,10 мкм), особо тонкого микропорошка (МП) карбида хрома Cr₃C₂ (1) (0,20 – 0,80 мкм) и микропорошка (МП) карбида хрома Cr₃C₂ (2) (3 – 5 мкм).

Установлено:

3.1. Оптимальные режимы электроосаждения композиционных покрытий для нанопорошков достигаются при следующих параметрах: концентрация карбонитрида хрома в электролите 5 – 10, карбида хрома 10 – 15 кг/м³, катодная

плотность тока $1,0 \text{ кА/м}^2$, рН электролита $5,0 - 5,5$, температура 323 К . Для исследуемого электролита никелирования характерно следующее изменение катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: $(\text{Ni}) 0,5 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{МП}) 0,7 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (\text{Ni} + \text{НП}) 1,0 \text{ кА/м}^2$.

3.2. Пределы насыщения никелевой матрицы вводимыми в нее нано- и микропорошками достигаются при разных их концентрациях в электролите: для НП – $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ – $(0,79 \div 0,81) \%$ масс. при концентрации $5 - 10 \text{ кг/м}^3$; НП – Cr_3C_2 – $(0,92 \div 0,94) \%$ масс. при $10 - 15 \text{ кг/м}^3$; МП – Cr_3C_2 (1) – $(1,41 \div 1,42) \%$ масс. при $45 - 60 \text{ кг/м}^3$; МП – Cr_3C_2 (2) – $(2,97 \div 2,99) \%$ масс. при $80 - 100 \text{ кг/м}^3$, т.е. с повышением крупности порошков насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы, соотносящихся для используемых порошков следующим образом:

$1 \text{ НП } \text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2 \rightarrow 1,16 \text{ НП } \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow 1,75 \text{ МП } \text{Cr}_3\text{C}_2 (1) \rightarrow 3,69 \text{ МП } \text{Cr}_3\text{C}_2 (2)$

При этом зависимость содержания упрочняющей фазы a в покрытии от размера частиц порошков, рассчитанного по величине удельной поверхности, описывается уравнением вида $a = 0,759d_{\text{ч}} + 0,87$.

3.3. При электроосаждении никеля с нанопорошками из электролита – суспензии в покрытии формируется мелкозернистая структура, в которой зерна осадка ориентированы нормально к подложке и характеризуются отношением диаметра ($0,5 - 0,8 \text{ мкм}$) к длине $0,20 - 0,60$. Содержание основных химических элементов в покрытии соответствует следующему, % масс.: Ni – $97,54$; O – $1,58$; Cr – $0,76$; C – $0,12$.

3.4. ГКП на основе никеля с нанопорошком карбонитрида и микропорошком карбида хрома имеют следующие физико-механические свойства:

– прочность сцепления ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ со стальной основой составляет $29,8 - 32,1 \text{ МПа}$;

– внутренние напряжения при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ $0,24 \text{ МПа}$, в ГКП Ni – МП Cr_3C_2 $0,59 \text{ МПа}$, в никелевом покрытии $1,07 \text{ МПа}$, т.е. при включении в покрытие нано- и

микрочастиц внутренние напряжения снижаются в 4,46 и 1,81 раза соответственно;

– микротвердость ГКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и уровнем ее дисперсности и составляет для покрытий Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 4,40 – 4,50 ГПа при содержании карбонитрида 0,79 – 0,81 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 4,0 – 4,1 ГПа при 0,90 – 0,92 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 (1) 3,6 – 3,7 ГПа при 1,39 – 1,41 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 (2) 3,6 – 3,7 ГПа при 2,97 – 2,99 % масс.; микротвердость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в 2,2 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,23 раза выше, чем у ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , в 1,45 раза выше, чем у ГКП Ni – НП Cr_3C_2 ; для ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ зависимость микротвердости H от содержания в покрытии карбонитрида a описывается уравнением вида $H = 2,973a + 2,051$;

– износостойкость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в 1,5 раза выше износостойкости ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , в 1,7 раза – никелевых покрытий;

– токи коррозии при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 0,010 мкА/см², ГКП Ni – НП Cr_3C_2 0,063 мкА/см², в никелевом покрытии 0,167 мкА/см², т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц токи коррозии снижаются в 16,7 и 2,65 раза соответственно;

– жаростойкость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы: скорость их окисления при температуре 1173 К в 2,33 раза ниже, чем у никелевых покрытий и в 1,34 раза ниже, чем ГКП Ni – НП Cr_3C_2 , зависимость скорости окисления R от температуры T для ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ описывается уравнением вида $R = \{5,4 \cdot [0,0033 (T - 705)]^{2,5} + 3,7\} \cdot 10^{-6}$;

– отжиг ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут способствует повышению их прочности сцепления с основой до 45,3 – 48,9 МПа (в 1,3 раза), микротвердости до 5,2 ГПа (в 1,2 раза), износостойкости в 1,3 раза.

4. Исследованы условия электроосаждения и свойства гальванических композиционных покрытий на основе цинка с нанопорошками (НП) бориды хрома (размерным диапазоном 0,02 – 0,08 мкм).

Установлено:

4.1. Оптимальный режим электроосаждения композиционных покрытий из щелочного цинкового электролита достигается при следующих параметрах: концентрация бориды хрома в электролите 6 – 8 кг/м³, катодная плотность тока 0,2 кА/м², температура 298 К.

4.2. 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.

4.3. ГКП на основе цинка с нанопорошком бориды хрома имеет следующие физико-механические свойства:

- коррозионная стойкость в 2,3 раза выше, чем у цинковых, и может быть повышена в 2,2 раза за счет стандартного фосфатирования;

- микротвердость составляет 1,00 – 0,10 ГПа, что в 1,2 раза превышает микротвердость цинковых покрытий.

5. При исследовании условий электроосаждения, структуры и свойств гальванических композиционных покрытий на основе никеля и цинка с нанопорошками и микропорошками бориды, карбонитрида и карбида хрома установлено, что наносостояние упрочняющей фазы обеспечивает достижение следующих преимуществ:

- 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).

Установлены технологические преимущества ГКП на основе никеля и цинка с наноразмерной упрочняющей фазой и определены технические области их наиболее рационального применения. 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 «Инссталь»). Экономическая эффективность замены алмазов нанопорошками карбонитрида и бориды хрома при композиционном никелировании и цинковании составляет 52000 и 56500 руб./кг.

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-Н, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N, Cr-Cl-B-H-N и C-H-N, Cr-O-C-H-N, Cr-C-H-N, Cr-Cl-C-H-N 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 BH_2 и циановодорода HCN . В плазменном потоке азота с начальной температурой 5500 К, генерируемого в трехструйном прямоточном реакторе с гарниссажной 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) Для решения поставленных научных и технологических задач разработан промышленный плазмометаллургический комплекс на базе трехструйного вертикального прямоточного теплоизолированного диоксидом циркония реактора внутренним диаметром 0,06 м мощностью 150 кВт, обеспечивающий удельную электрическую мощность – 1214 МВт/м^3 , начальную 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 боридов 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 наноразмерных продуктов зависит от концентрации паров хрома в плазменном потоке. Для исследуемых технологических вариантов плазмометаллургического синтеза получены расчетные зависимости содержания боридов 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

борида и карбонитрида хрома в плазменном потоке. Анализ морфологии частиц продуктов синтеза позволяет сформулировать наиболее вероятный механизм образования борида и карбонитрида, предполагающий конденсацию из плазменного потока мельчайших капель хрома, их борирование бороводородами 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 борида 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 , хром-углеродной – 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 борида из хром-борсодержащей 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 борида и карбонитрида хрома, включающие изменения химического состава нанопорошков борида 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»).

Список использованных источников

1. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения диборида хрома / И.В. Ноздрин // Заготовительные производства в машиностроении. – 2013. - № 11. – С. 41 – 45.
2. 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. – СибГИУ. – Москва – Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С. 93 – 102.
3. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения карбида хрома // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. - № 1. – С. 37 – 43.
4. Ширяева Л.С. Производство и применение карбида хрома: оценка, тенденции, прогнозы / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : Сб. науч. тр. / СибГИУ. - Новокузнецк – Москва, 2011. – В. 28. – С. 79 – 91.
5. Ширяева Л.С. Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида хрома : дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.16.02 : защищена 03.12.13 : утв. 18.04.14 / Л.С. Ширяева. – Новокузнецк, 2013. – 163 с. – Библиограф. : с. 141 – 158.
6. Ноздрин И.В. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома : монография. В 2 частях. Ч. 1. Плазменный синтез карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2013. – 301 с.
7. Ноздрин И.В. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома : монография. В 2 частях. Ч. 2. Плазменный синтез борида хрома / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2013. – 231 с.
8. Ноздрин И.В. Карбид хрома – нанотехнология, свойства, применение : монография / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. – Саарбрюкен (Германия) : LAP LAMBERT Academic Publishing. – 300 с.

9. Ноздрин И.В. Борид хрома – нанотехнология, свойства, применение : монография / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский. – Саарбрюкен (Германия) : LAP LAMBERT Academic Publishing. – 230 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т. 1 / под ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
11. Портной К.И. Диаграмма состояния системы Cr – В / К.И. Портной, В.М. Ромашов, И.В. Романович// Порошковая металлургия.–1969.- № 4.–С.51– 57.
12. Портной К.И. Бинарные диаграммы состояния ряда элементов с бором / К.И. Портной, В.М. Ромашов //Порошковая металлургия. –1972. –№ 5.–С.48– 56.
13. Арабей Б.Г. О диаграмме состояния системы Cr – В / Б.Г. Арабей, В.А. Глухов // Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. - № 4. – С. 662 – 664.
14. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов / Ю.Б. Кузьма. – Львов : Высшая школа. Издательство при Львов. ун-те, 1983. – 160 с.
15. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения : справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.
16. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/Хром>. – Загл. с экрана.
17. Падерно Ю.Б. Особенности структурообразования эвтектических сплавов боридов d- и f-переходных металлов / Ю.Б. Падерно, В.Н. Падерно, В.Б. Филиппов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 8. – С. 73 – 80.
18. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-uglerod-khrom-c-cr>. – Загл. с экрана.
19. Самсонов Г.В. Твёрдые соединения тугоплавких металлов / Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский. – М. : Metallurgizdat, 1957. – 370 с.
20. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения: пер. с англ. / Х. Дж. Гольдшмидт. – М. : Мир, 1971. – 413 с.
21. Косолапова Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М. : Металлургия, 1968. – 273 с.
22. Алексеев А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар ; под ред. Т.Я.

Косолаповой. – М. : Metallurgiya, 1986. – 928 с.

23. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.itchem.ru/typy_kristallicheskih_reshetok. – Загл. с экрана.

24. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/Хром>. – Загл. с экрана.

25. Серебрякова Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М. : Metallurgiya, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.

26. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов [и др.]. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.

27. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спеченных материалов : информационный справочник / отв. ред. И.М. Федорченко. – 3-е изд. – Киев : Наукова думка, 1978. – 184 с. : табл.

28. Панов В.С. Тугоплавкие металлы IV – VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения : учеб. пособие / В.С. Панов. – М. : МИСиС, 2006. – 63 с.

29. Блиндер А.В. Теплоемкость и энтальпия боридов переходных металлов в широком интервале температур / А.В. Блиндер, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 1991. – № 12. – С. 72 – 76.

30. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. – Киев. : Наукова думка, 1974. – 455 с.

31. Кржижановский Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов / Е.Р.Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Ленинград : Энергия, 1973. – 333 с.

32. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов : справочник / И.С.Куликов. – Челябинск: Metallurgiya, Челябинское отд., 1988.–320 с.

33. Гордиенко С.П. Термодинамический анализ химического взаимодействия компонентов системы Cr – CrB₂ с воздухом при повышенных температурах / С.П. Гордиенко, Т.М. Евтушок, Е.А. Рокицкая, Г.Л. Жунколский // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7/8. – С. 91 – 96.

34. Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / М.Ф. Жуков [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
35. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р.Ф. Войтович. – Киев. : Наукова думка, 1981. – 192 с.
36. Morgenthal-Uhlmann, I. Oxydationsverhalten von Hartstoffen auf Cromkarbidbasis / Morgenthal-Uhlmann, I // Abbaendlungen der Deutschen Akademie dex wissenschaffen gu Berlin, Klass für Mathematik, Physik und Technick. – 1966. – Nu. 1. – S. 253 – 255.
37. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза / М.Ф. Жуков [и др.]. – М. :1999. – 312 с.
38. Галевский Г.В. Окисление УДП карбидов бора, ванадия и хрома / Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, А.А. Корнилов // Порошковая металлургия. – 1983. – № 2. – С. 47 – 50.
39. Крутский Ю.Л. Окисление высокодисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома / Ю.Л. Крутский, Г.В. Галевский, А.А. Корнилов // Карбиды и материалы на их основе / ИПМ АН УССР.– Киев.–1983. – С. 104 – 109.
40. Галевский Г.В. Исследование УДП карбонитридов ванадия и хрома / Г.В. Галевский, А.А. Корнилов, Л.К. Ламихов // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1978. – Вып. 3 – С. 142 – 146.
41. Kieffer R. Über die Beständigkeit von Übergangsmetallcarbiden gegen Stickstoff bis su 300 at. / R. Kieffer [U.a.] // Monatshefte fur Chemie. – 1970. – V. 101. – Nu. 1. – S. 65 – 82.
42. Ettmayer P. Beitrag Zum System Chrom – Kohlenstoff–Stickstoff / P. Ettmayer // Monatshefte für Chemic. – 1966. – V. 97. – № 4. – S. 1248 – 1257.
43. Ettmayer P. Die kristallstruktur von $\text{Cr}_3(\text{CN})_2$ und $\text{Cr}_3(\text{V,C})_2$ / P. Ettmayer, G. Vinck, H. Rassaerts // Monatshefte für Chemic. – 1966. – V. 97. – № 4. – S. 1258 – 1262.
44. Kieffer R. Beitrag Zum System Chrom–Kohlenstoff–Stickstoff / R. Kieffer, P. Ettmayer, T. Dybsky // Zeitscrieff für Metallkunde. – 1967. – V. 58. – № 8. – S. 560

– 564.

45. Взаимодействие порошкообразных карбидов с высокотемпературным потоком азота / Г.В. Галевский, Л.К. Ламихов, А.А. Корнилов, В.Д. Першин // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1979. – Вып. 6. – С. 32 – 36.

46. Взаимодействие карбидов с высокотемпературным потоком азота / Г.В. Галевский, В.Д. Першин, А.А. Корнилов, Ю.Л. Крутский // Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении : сб. науч. тр. / ИПМ АН УССР. – Киев, 1980. – С. 52 – 57.

47. Галевский Г.В. Плазмохимический синтез тугоплавких карбидов и боридов – высокодисперсных компонентов композиционных материалов: дис. ... док. тех. наук : спец. 05.17.01 : защищена 15.05.90 : утв. 01.02.91 / Г.В. Галевский. – Ленинград, 1990. – 433 с. – Библиогр. : с. 340 – 389. – 2348/10.

48. Жуков М.Ф. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / М.Ф.Жуков [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд., 1992. – 183 с.

49. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения: справочник / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач. – Киев. : Наукова думка, 1971. – 220 с.

50. Немодрук А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М. : Наука, 1964. – 285 с.

51. Кугай Л.Н. Изучение взаимодействия боридов переходных металлов IV – VI групп с фосфорной кислотой / Л.Н. Кугай, Т.Н. Назарчук // Порошковая металлургия. – 1975. – № 9. – С. 58 – 62.

52. Серебрякова Т.И. Взаимодействие диборида хрома с кремнием при высоких температурах / Т.И. Серебрякова, И.В. Паули // Порошковая металлургия. – 1993. – № 2. – С. 59 – 64.

53. Ткаченко Ю.Г. Высокотемпературное трение тугоплавких соединений / Ю.Г. Ткаченко, Д.З. Юрченко, М.С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 167 – 177.

54. Ткаченко Ю.Г. Высокотемпературное трение боридов металлов IV – VI групп / Ю.Г. Ткаченко, Г.А. Бовкун, Д.З. Юрченко // Порошковая металлургия. – 1984. – № 1. – С. 90 – 94.

55. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. – М. : Металлургия, 1973. – 400 с.

56. Бокова М.И. Износостойкость металлокерамических покрытий на основе никеля / М.И. Бокова // Вестник Киевского политехнического института. Химическое машиностроение и технология. – 1971. – № 8. – С. 168 – 170.

57. Пат. 2237617 РФ, МПК С01В35/04. Способ получения борида хрома / А.С. Нечепуренко, Ю.И. Кривченко ; ФГУП «УНИХИМ с ОЗ». – № 2003135581/15; заявл. 09.12.2003; опубл. 10.10.2004. – 3 с.

58. Pat. 5338523 USA. Method of making transition metal carbide and boride powders / Vladimir D. Krstic. - №966376; filing date 26.10.1992; publication date 16.08.1994. – 5 с.

59. Пат. 2018412 РФ, МПК В22F9/04. Способ получения борида хрома / Г.К. Тарабрин, А.Г. Ситнов, В.С. Белкин, Е.Н. Чиженков, В.П. Тарабрина; Научно-производственное объединение «Тулачермет». – № 4513825/02; заявл. 11.04.1989; опубл. 30.08.1994. – 6 с.

60. Пат. 2048975 РФ, МПК В22F9/04. Способ получения порошка борида хрома / Г.К. Тарабрин, А.Г. Ситнов, В.С. Белкин, Е.Н. Чиженков, В.П. Тарабрина; Научно-производственное объединение «Тулачермет». – № 4526934/02; заявл. 12.02.1990; опубл. 27.11.1995. – 4 с.

61. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом / А.И. Карасев // Порошковая металлургия. – 1973. – № 10. – С. 1 – 5.

62. Освоение технологического процесса получения чистых порошков хрома, марганца и легированных сталей восстановлением хлоридов : отчет о НИР / ИМЕТ АН ГССР ; рук. : к.т.н. Ю.М. Картвелишвили. – Тбилиси – Красноярск, 1985.

63. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений / Т.Н. Миллер // Неорганические материалы. – 1979. – № 4. – С. 557 – 562.

64. Ноздрин И.В. Плазмохимический синтез диборида хрома и применение его в композиционных материалах : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.01 :

защищена 04.04.89 : утв. 18.10.89 / Ноздрин И.В. – Ленинград, 1989. – 233 с. – Библиограф. : с. 195 – 216.

65. 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.

66. Прохоров А.М. Высокочистые бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники / А.М. Прохоров, Н.П. Лякишев // Неорганические материалы. – 1996. – № 11. – С. 1365 – 1371.

67. Попов П.В. Технология получения образцов твердого сплава на основе $(Ti, Cr)B_2$ / П.В. Попов, В.Д. Орешкин // Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т. – Волгоград, 2004. – 12 с.

68. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ai08.org/index.php/temp>. – Загл. с экрана.

69. Горшков Б.Н. Технологический процесс нанесения покрытий из некоторых боридов переходных металлов методом плазменного напыления / Б.Н. Горшков [и др.] // Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 73 – 76.

70. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.drevniymir.ru/zano21.html/> – Загл. с экрана.

71. Гуслиенко Ю.А. Структура и свойства композиционных электролитических покрытий никель – диборид хрома / Ю.А. Гуслиенко, М.В. Лучка, В.Н. Яненский, А.Ф. Хриенко // Порошковая металлургия. – 1989. – № 3. – С. 54 – 59.

72. 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. – № 4467321; заявл. 29.07.1988; опубл. 08.10.1989.

73. Композиционные электрохимические покрытия с ультрадисперсными порошковыми материалами / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, Н.С. Агеенко, Ю.Л. Крутский : Информационный проспект. – Новокузнецк : НПК, 1986. – 2 с.

74. Технология нанесения износостойких композиционных

электрохимических покрытий : Информационный проспект. – Томск : Академия наук СССР Сибирское отделение РИТЦ, 1982. – 1 с.

75. Пат. 2024641 РФ, МПК С22 С35/00. Модификатор для нержавеющей сталей / Г.Н. Миннеханов, В.П. Сабуров, С.П. Авдюхин, В.Н. Чеченцев: Омский политехнический институт. – № 4867021/02, заявл. 19.06.1990, опубл. 15.12.1994. – 4 с.

76. Bourithis L. Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties / L. Bourithis, G. Papadimitriou // Mater. Lett. – 2003. – 57. – № 12. – P. 1835 – 1839.

77. Пат. 2214472 РФ, МПК С 22 С 33/04. Способ углеродотермического получения хрома и его карбидов / В.Л. Кузнецов, В.И. Хяккинен, А.Н. Учаев; ООО «Спецфарм». – № 2002113176/02; заявл. 20.05.2002; опубл. 20.10.2003. – 4с.

78. Пат. 2298526 РФ, МПК С 01 В31/30. Способ получения карбида хрома / Т.А. Тимощук, В.А. Жилияев, Н.А. Руденская; ГУ «Институт химии твёрдого тела УрО РАН. – № 2005103860/15; заявл. 14.02.2005; опубл. 10.05.2007. – 3 с.

79. Paries R.A. Obtention de carbures metalligues simples et mixtes. Technigues experimentales carbure de chrome / R.A. Paries, E. Clar // Chimie industrie, genie chimique. – 1968. – Vol 99. – № 3. – P. 91 – 94.

80. Pat. 17898122 China, kind A. Fine grain preparation method Cr_3C_2 / Yan Lianwu Xie; Zhuzhou cemented carbide group. – № 2005CN–0032567; filing date 18.12.2005; publication date 21.06.2006. – 2 с.

81. Pat. 5567662 USA, С 01 В 31/30. Method of making metallic carbide powders / S. D. Dunmead, D.D. Mossner; The Dow Chemical Company (Midland, MI). – № 08/196928; filing date 02.15.1994; publication date 10.22.1996. – 5 с.

82. Федорченко И.М. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спечённых материалов: справочник / И.М. Федорченко [и др.]. – К. : Наукова думка, 1978. – 184 с.

83. Пат. 2026393 РФ, МПК С 22 В34/32. Способ получения карбида хрома / Г.К. Тарабрин, А.Г. Ситнов, В.Г. Мизин, В.С. Волков, С.М. Голодов, Ю.А.

Данилович; АО «Ванадий-Тулачермет». – №3083895/02; заявл. 21.02.1984; опубл. 09.01.1995. – 3 с.

84. Пат. 1826311 РФ, МПК В 22 F9/04. Способ получения карбида хрома / Г.К. Тарабрин, А.Г. Ситнов, В.С. Белкин, Е.Н. Чиженков, В.П. Тарабрина; НПО «Тулачермет». – №3169486/02; заявл. 04.05.1987; опубл. 10.04.1995. – 4 с.

85. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tulachermet.ru/vanady9.htm>. – Загл. с экрана.

86. Блинков И.В. Разработка процессов модифицирования и получения дисперсных материалов в импульсной плазме: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Блинков И.В. ; Московский государственный институт стали и сплавов. – М., 2002. – 47 с.

87. А.с. 658864 СССР, МКИ. С 01 В 31/30, С 01 В 37/00. Способ получения карбида хрома / Г.В. Галевский, А.А. Корнилов, Л.К. Ламихов. Институт физико-химических основ переработки минерального сырья Сибирского отделения АН СССР. – № 2537347/23–26; заявл. 01.11.77.

88. А.с. 1354605 СССР, МКИ С 01 В 31/30. Способ получения карбида хрома / Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, А.А. Корнилов (СССР). – № 3957433; заявл. 28.08.85.

89. Новые металлокерамические карбидохромовые твёрдые сплавы / ИПМ АН УССР. – Киев : Изд-во «Реклама», 1969. – 2 с.

90. Галевский Г.В. Ультрадисперсный порошок карбида хрома – новый конструкционный материал машиностроения и металлообработки / Г.В. Галевский [и др.] // Получение новых модификаторов, тугоплавких, абразивных и других специальных материалов и их применение в промышленности : материалы Республиканской науч.-техн. конф. / УДНТП. – Челябинск, 1983. – С. 8.

91. Галевский Г.В. Исследование и освоение процессов синтеза ультрадисперсных систем и формирование на их основе композиционных материалов / Г.В. Галевский, О.А. Коврова, В.В. Руднева // Исследования в области порошковой технологии : материалы Республиканской науч.-техн. конф. / ППК. – Пермь, 1993. – С. 28 – 31.

92. Галевский Г.В. Исследование и освоение процессов синтеза ультрадисперсных систем и формирование на их основе композиционных материалов с новым уровнем служебных свойств / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.В. Киселева // Проблемы современных материалов и технологий : сб. обзоров НИР / ПГТУ. – Пермь, 1994. – С. 15 – 16.

93. Плазмометаллургические нанотехнологии и наноматериалы / СибГИУ. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2006. – 2 с.

94. А.с. 1048632 СССР, МКИ С 01 В 31/30. Способ получения шихты твердых сплавов / Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, А.А. Корнилов (СССР). – № 3365099; заявл. 16.12.81.

95. Ультрадисперсные порошки. Карбид хрома – никель. Получение, свойства, применение / СибМИ МВ и ССО РСФСР. – Новокузнецк : Изд-во НПК, 1985. – 2 с.

96. Галевский Г.В. Определение приоритетных направлений применения тугоплавких соединений в ультрадисперсном состоянии (УДС) в материаловедении композиционных материалов. Сообщение 1 / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, О.А. Коврова // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГГМА. – Новокузнецк, 1994. – Вып. 1. – С. 32 – 40.

97. Галевский Г.В. Определение приоритетных направлений применения тугоплавких соединений в ультрадисперсном состоянии (УДС) в материаловедении композиционных материалов. Сообщение 3 / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, О.А. Коврова // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГГМА. – Новокузнецк, 1996. – Вып. 3. – С. 77 – 84.

98. Галевский Г.В. Определение приоритетных направлений применения тугоплавких соединений в ультрадисперсном состоянии (УДС) в материаловедении композиционных материалов. Сообщение 2 / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, О.А. Коврова // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГГМА. – Новокузнецк, 1995. – Вып. 2. – С. 56 – 63.

99. Галевский Г.В. Некоторые вопросы применения наночастиц порошков тугоплавких соединений в составе модифицирующих комплексов различного назначения / Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк, 1999. – Вып. 8. – С. 32 – 40.

100. А.с. 1157104 СССР, МКИ С 22 С 1/06. Состав для модифицирования литейных алюминиевых сплавов / Г.В. Галевский [и др.] (СССР). – № 3507236; заявл. 03.11.82.

101. Ультрадисперсные порошки для модифицирования сплавов / СибМИ МВ и ССО РСФСР. – Новокузнецк : Изд-во НПК, 1985. – 2 с.

102. Галевский Г.В. Анализ эффективности применения наночастиц материалов в технологии суспензионного модифицирования сплавов / Г.В. Галевский // Перспективы горно-металлургической индустрии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк, 1999. – Вып. 8. – С. 32 – 40.

103. Крушенко Г.Г. Результаты опытно-промышленных исследований по применению нанопорошковых материалов для повышения качества литого металла / Г.Г. Крушенко [и др.] // Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России: сб. статей.– М.: РАН, 2002.– С. 228 – 240.

104. Крушенко Г.Г. Влияние нанопорошков тугоплавких металлов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов / Г.Г. Крушенко [и др.] // Инженер. Технолог. Рабочий. – 2004. - № 5 (41). – С. 21 – 25.

105. Крушенко Г.Г. Применение нанопорошков химических соединений при производстве металлоизделий / Г.Г. Крушенко, В.В. Москвитов, А.Е. Буров // Тяжелое машиностроение. – 2006. - № 9. – С. 22 – 25.

106. Крушенко Г.Г. Применение нанопорошков химических соединений для улучшения качества металлоизделий / Г.Г. Крушенко // Технология машиностроения. – 2002. - № 3. – С. 3 – 6.

107. Решетникова С.Н. Применение нанопорошков химических соединений для повышения качества металлоизделий : автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.Н. Решетникова : Сибирский гос. аэрокос. ун-т им. акад. М.Ф. Решетнева. – Красноярск, 2008. – 17 с.

108. Сабуров В.П. Разработка и внедрение технологии суспензионного модифицирования стали и никелевых сплавов : автореф. дис. ... докт. техн. наук / В.П. Сабуров ; УПИ им. С.М. Кирова. – Свердловск, 1991. – 32 с.

109. Центр нанотехнологий и наноматериалов Росатома [Электронный ресурс] / Президентская инициатива «Стратегия развития nanoиндустрии». – Электронные данные. – М.: ВНИИММ имени А.А. Бочвара, [2008]. – Режим доступа: <http://www.nanoportal.ru>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. рус.

110. Plasma Chem [Электронный ресурс] / Nano Powders; Webmaster PIXXL.WEBDESIGN. – Электронные данные. – Берлин: Plasma Chem GmbH, [2008]. – Режим доступа: <http://www.Plasmachem.com>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. англ.

111. Abercade consulting [Электронный ресурс] / Нанопорошки: описание мирового рынка. – Электронные данные. – М. : Исследовательская компания Abercade, [2008]. – Режим доступа: <http://www.Abercade.ru>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. рус., англ.

112. NanoAmor. Nanostructured&Amorphous Materials. Inc. [Электронный ресурс] / Products. – Электронные данные. – Хьюстон: Nanostructured&Amorphous Materials. Inc., [2008]. – Режим доступа: <http://www.Nanoamor.com>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. англ.

113. Ultrafine Powder Produced by. Plasma Vaporisation / Tokyo Tekko Co. – Tokyo : Tokyo Tekko Co., 1998. – p. 12.

114. Nanoceramics Powders [Электронный ресурс] / Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co. – Электронные данные. – Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co., [2008]. – Режим доступа: <http://www.hfkiln.com>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. англ.

115. NEOMAT NANO POWDERS [Электронный ресурс] / Products. – Электронные данные. – Саласпилс: Neomat Co., [2008]. – Режим доступа: <http://www.neomat.lv>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. англ.

116. Национальный информационный центр по науке и инновациям [Электронный ресурс] / Российская наука и инновации инвесторам и

общественности ; разр. Metric. – Электрон. дан. – М. : Нац. инф. центр, [2005]. – Режим доступа : <http://scienceref.ru>, свободный. – Загл. с экрана.

117. Электронный каталог России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sibsiu.ru/downloads/2009/vestnik/sbornik/17.pdf>. – Загл. с экрана.

118. 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 : межвуз. сб. науч. тр. / Свердловск : МГМИ, 1987. – С. 101 – 106.

119. Галевский Г.В. Некоторые вопросы гидродинамики и теплотехники многоструйных плазменных реакторов / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, А.А. Корнилов // XI Всерос. конф. по генераторам низкотемпературной плазмы : тез. докл. / Новосибирск : ИТФ СО АН СССР, 1990. – С. 15 – 16.

120. Галевский Г.В. Гидродинамические и теплотехнические характеристики трехструйного проточного реактора для высокотемпературного синтеза материалов / Г.В. Галевский, М.Ф. Жуков, А.А. Корнилов, И.В. Ноздрин. – Новосибирск : ИТФ СО АН СССР, 1990. – 40 с.

121. Галевский Г.В. Применение плазменного нагрева в технологии тугоплавких соединений / Г.В. Галевский, М.Ф. Жуков, А.А. Корнилов, И.В. Ноздрин // Рег. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию СибМИ. – Новокузнецк : СибМИ, 1990. – С. 28 – 29.

122. 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.

123. Полях О.А. Разработка и освоение технологии плазмометаллургического производства карбида кремния с использованием микрокремнезема для композиционного никелирования и хромирования : дис. ... канд. техн. наук : Спец. 05.16.02 : защищена 07.07.05 : утв. 16.09.05 / О.А. Полях. – Новокузнецк, 2005. – 180 с. – Библиограф. : с. 146 – 160.

124. Руднева В.В. Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния : дис. ... докт. техн. наук : Спец. 05.16.06 : защищена 17.12.09 : утв. 21.05.10 / В.В. Руднева. – Санкт-Петербург, 2010. – 355 с. – Библиограф. : с. 305 – 347.

125. Плазмохимическая лабораторная установка для термической обработки и синтеза дисперсных материалов «Плутон»: Информ. проспект / ИТМО им.А.В. Лыкова АН БССР.–Минск, 1974. –1 с.

126. Цыбулев П.Н. Опытнo-промышленная плазмохимическая установка для синтеза высокодисперсных оксидных катализаторов / П.Н. Цыбулев [и др.] // Плазменные процессы в химической промышленности : сб. науч. тр. – ИНХП АН СССР. – Черногoловка, 1987. – С. 20 – 25.

127. Цветков Ю.В. Установка ПУВ-300 для плазменноводородного восстановления оксидов вольфрама и опыт ее промышленной эксплуатации на УзКТЖМ / Ю.В. Цветков [и др.] // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических веществ. Ч. 2 : сб. науч. тр. – Институт металлургии им. А.А. Байкова АН СССР. – М., 1988. – С. 113 – 114.

128. Пат. на ПМ № 66877 РФ, МПК H05H 1/42. Камера смешения трехструйного прямоточного реактора для плазмометаллургической переработки высокодисперсного сырья / В.В. Руднева [и др.]. – СибГИУ. - № 2007109634/22 ; заявл. 15.03.2007 ; опубл. 27.09.2007. Бюл. № 27. – 3 с.

129. Пат. на ПМ № 107440 РФ, МПК H05B 7/18, H05H 1/24. Электродуговой подогреватель газовой азот-кислородной смеси для трехструйного прямоточного 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.

130. 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.

131. 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.

132. А.с. № 1204578 СССР, МКИ В 65 G 53/40. Устройство для дозирования порошково-газовой смеси / В.Н. Речкин, А.А. Гусев. – ИХТТ и МС СО АН СССР. – №3775795/28–13; заявл. 24.07.84; опубл. 15.01.86. – Бюл. № 2.–3 с.

133. А.с. № 1301461 СССР, МКИ В 01 D 46/02. Рукавный фильтр для фильтрации ультрадисперсных порошков / В.Н. Речкин, Р.А. Хабибулин, В.М. Шиловский. – ИХТТ и МС СО АН СССР. – № 3974506/31–26; заявл. 05.11.85; опубл. 07.04.87. – Бюл. № 13. –3 с.

134. Ноздрин И.В. Теплотехнические характеристики плазмометаллургического реактора для производства тугоплавких боридов и карбидов / 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, 2011.– В.28.– С.106 – 113.

135. 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.

136. 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.

137. Жуков М.Ф. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны) / М.Ф. Жуков, В.Я. Смоляков, Б.А. Урюков. – М.: Наука, 1973.– 232 с.

138. Жуков М.Ф. Электродуговые плазмотроны: каталог / М.Ф. Жуков [и др.]. – Новосибирск: ИТФ СО АН СССР – СКБ «Энергохиммаш», 1987. – 48 с.

139. Жуков М.Ф. Плазмотроны. Исследование. Проблемы / М.Ф. Жуков [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. – 202 с.

140. Моссэ А.Л. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах / А.Л. Моссэ, И.С. Буров. – Минск : Наука и техника, 1980. – 208 с.

141. Амбразявичус А.Б. Высокотемпературный теплообмен в плазменно-технологических аппаратах : учеб. пособие / А.Б. Амбразявичус, В.К. Литвинов. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1986. – 89 с.

142. Ноздрин И.В. Ресурсные и технологические характеристики плазмометаллургического реактора для производства тугоплавких боридов и карбидов / 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, 2011. – Вып. 28. – С. 100 – 105.

143. 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.

144. Ноздрин И.В. Определение ресурса работы плазмотронов плазмометаллургического реактора // И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, З.М. Пулотова, В.В. Руднева / Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2011. – С. 119 – 123.

145. Дигонский С.В. Неизвестный водород / С.В. Дигонский, В.В. Тен. – СПб. : Наука, 2006. – 292 с.

146. Пархоменко В.Д. Технология плазмохимических производств : учеб. пособие / В.Д. Пархоменко, П.Н. Цыбулев, Ю.И. Краснокутский. – Киев : Высшая шк., 1991. – 256 с.

147. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов : справочник / А.Л. Сурис. – М. : Металлургия, 1985. – 568 с.

148. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы / С.А. Крапивина. – Л. : Химия, 1981. – 248 с.

149. Морохов И.Д. Современное состояние проблемы «Ультрадисперсные системы» // Физикохимия ультрадисперсных систем : сб. науч. тр. / ИМ АН СССР. – М. : Наука, 1987. – С. 5 – 10.

150. Галевский Г.В. Термодинамика восстановления оксида хрома (III) углеводородами в условиях плазменных температур / Г.В. Галевский,

Ю.Л. Крутский // Производство ферросплавов : межвуз. сб. науч. тр. / КузПИ. – Новокузнецк, 1986. – С. 24 – 32.

151. Галевский Г.В. Плазменная переработка оксидного сырья в технологии ультрадисперсных порошковых материалов / Г.В. Галевский, Ю.Л. Крутский, И.В. Ноздрин, А.А. Корнилов // Перспективы применения плазменной технологии в металлургических процессах и машиностроении : тез. докл. Всесоюзн. науч.-практ. конф. / Миасс : УДНТП, 1986. – С. 51 – 52.

152. Галевский Г.В. Исследование пиролиза пропана в высокотемпературном потоке азота / Г.В. Галевский, А.А. Корнилов, Ю.Л. Крутский // Изв. вузов. Серия химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24. – Вып. 7. – С. 874 – 877.

153. Галевский Г.В. Термодинамическое исследование процессов высокотемпературного восстановления оксидов ванадия и хрома / Г.В. Галевский, А.А. Корнилов // Изв. вузов. Серия химия и хим. технология. – 1979. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 124 – 127.

154. Галевский Г.В. Взаимодействие порошкообразных карбидов с высокотемпературным потоком азота / Г.В. Галевский [и др.] // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1979. – Вып. 6. – С. 82 – 86.

155. Ламихов Л.К. Термодинамический анализ системы Cr–O–C–N–N / Л.К. Ламихов [и др.] // Дисперсные кристаллические порошков материаловедении / ИПМ АН УССР. – К., 1980. – С.48 – 52.

156. Галевский Г.В. Получение тонкодисперсных порошков карбидов ванадия и хрома при восстановлении оксидов в высокотемпературном потоке азота / Г.В. Галевский, А.К. Ламихов // Плазмохимические процессы в технологии неорганических материалов / ИНХП АН СССР. – М., 1981. – С. 74 – 78.

157. Галевский Г.В. Термодинамическое исследование процессов карботермического восстановления оксидов ванадия и хрома в условиях плазменных температур / Г.В. Галевский, А.А. Корнилов // Химическая электротермия и плазмохимия : Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1980. – С. 139 – 142.

158. Залите И.В. Исследование образования карбонитридных фаз

переходных металлов в высокотемпературном потоке азота / И.В. Залите, Т.Н. Миллер, Э.А. Палчевскис // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. – Т. 2. – Рига : Зинатне, 1985. – С. 30 – 37.

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

160. Spangeberg H.J. Thermodynamische Funktion verschiedener Kohlenwasserstoff – Stickstoff – Verbindungen und Radicals bei hohen Temperaturen und die Zusammensetzung von CHN – Plasmen // Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1974. – В. 255. – № 1. – S. 1 – 15.

161. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич. – Т. 2. – М. : АН СССР, 1962. – 775 с.

162. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. – V. 11. – N-Y. : Academicpress, 1966. – 775 p.

163. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances / J. Barin, O. Knasbe. – N-Y. : Academicpress, 1973. – 647 p.

164. JANAF Thermochemical tables. – Wash. Gov. print. off, 1966 – 1975.

165. Герасимов Я.Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.Н. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. – Т. 5. – М. : Металлургия, 1973. – 296 с.

166. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М. : Металлургия, 1965. – 126 с.

167. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М. : Металлургия, 1970. – 528 с.

168. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 519 с.

169. Краснокутский Ю.И. Термодинамический анализ некоторых высокотемпературных методов получения нитрида бора / Ю.И. Краснокутский, С.Н. Ганз, В.Д. Пархоменко // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – В. 2. – С. 304 – 309.

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

171. 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.

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

173. 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.

174. Ноздрин И.В. Термодинамическое моделирование процессов плазменного синтеза диборида хрома / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Москва – Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С. 93 – 102.

175. 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.

176. 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.

177. Ноздрин И.В. Термодинамическое исследование процессов плазменного синтеза карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием / Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2011. – С. 37 – 39.

178. Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида 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, 2011. – В. 28. – С. 92 – 100.

179. 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.

180. Цветков Ю.В. Плазменная металлургия / Ю.В. Цветков, А.В. Николаев, С.А. Панфилов. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд., 1992. – 265 с.

181. Руднева В.В. Модельно-математическое исследование режимов эффективной переработки дисперсного сырья в плазменном реакторе / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Е.К. Юркова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 5. – С. 52 – 55.

182. Rudneva V.V. Effective Processing of Disperse Raw Materials in a Plasma Reactor / V.V. Rudneva, G. V. Galevskii, E.K. Yurkova // Steel in Translation. – 2007. – Vol.37. – № 2. – P. 115 – 118.

183. Руднева В.В. Компьютерное моделирование режимов эффективной переработки дисперсного сырья в плазменном реакторе / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Е.К. Юркова // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве : тр. VI Всерос. научн.-практ. конф. – СибГИУ. – Новокузнецк, 2007. – С. 343 – 346.

184. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография: в 3 т. / науч. ред. Г.В. Галевский : дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния : развитие теории и совершенствование технологии / В.В. Руднева. – М.: Флинта : Наука, 2008.– 387 с.

185. Галевский Г.В. Математическое моделирование взаимодействия плазменных потоков с дисперсным сырьем / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин // Регион. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию СибМИ. – Новокузнецк : СибМИ, 1990. – С. 62 – 63.

186. 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.

187. 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.

188. 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.

189. Ноздрин И.В. Моделирование взаимодействия потоков хромсодержащего сырья и газа-теплоносителя в трехструйном плазменном реакторе / 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.–Новокузнецк:СибГИУ, 2012. – Вып. 29. – С. 102 – 110.

190. Кржижановский Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов : справочник / Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Л. : Энергия, 1973. – 333 с.

191. Свойства элементов : справочник в двух частях. Ч.1. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. – М. : Металлургия, 1976. – 600 с.
192. Справочник химика. Т. 1 / Под ред. С.А. Зонис, Г.А. Симонова. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 1072 с.
193. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов : справочник / Г.В. Самсонов [и др.]. – М. : Металлургия, 1978. – 472 с.
194. Фурман А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – М. : Химия, 1980. – 416 с.
195. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля/ Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006.–384 с.
196. Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 246 с.
197. Самсонов Г.В. Анализ тугоплавких соединений / Г.В. Самсонов [и др.]. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 256 с.
198. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, Р.А. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М. : Просвещение, 1985. – 376 с.
199. Михайличенко Л.К. Определение кислорода, азота и водорода в тугоплавких металлах и сплавах / Л.К. Михайличенко [и др.] // Заводская лаборатория. – 1975. – № 7. – С. 769 – 773.
200. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий / Е.А. Перегуд, Е.В. Гернет. – Л. : Химия, 1987. – 265 с.
201. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхард. – М. : Техносфера, 2007. – 376 с.
202. Штанский Д.В. Возможности просвечивающей микроскопии высокого разрешения для изучения наноматериалов / Д.В. Штанский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 10. – С. 31 – 38.
203. Лукьянович В.П. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / В.П. Лукьянович. – М. : Наука, 1985. – 295 с.
204. Научно-исследовательский центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия». – М. : МИСиС, 2006. – 32 с.

205. Галевский Г.В. Получение высокодисперсных тугоплавких соединений специального назначения / Г.В. Галевский, И.В. Ноздрин, В.В. Руднева // III Регион. совещ. республик Средней Азии и Казахстана по хим. реактивам / Ташкент : ТашГУ, 1990. – С. 75 – 76.

206. 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 / Новокузнецк : СибГИУ, 2009. – Вып. 23. – С. 131 – 135.

207. 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.

208. Ноздрин И.В. Синтез и физико-химическая аттестация наноборида хрома / И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI Ставеровские чтения : тр. Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. – Красноярск : СФУ, 2012. – С. 177 – 179.

209. Терентьева М.А. Плазменный синтез и свойства диборида хрома / М.А. Терентьева // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. мат. IX Рос. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. – М. : ИМЕТ РАН, 2012. – С. 353 – 355.

210. 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.

211. 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.

212. 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. / Москва – Новокузнецк : СибГИУ, 2013. – Вып. 31. – С. 73 – 88.

213. Ноздрин И.В. Исследование процессов образования бор-углеродсодержащих 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. / Москва – Новокузнецк : СибГИУ, 2013. – Вып. 31. – С. 89 – 100.

214. Ноздрин И.В. Исследование сырья и продуктов плазменного синтеза бор-углеродсодержащих 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. / Москва – Новокузнецк : СибГИУ, 2013. – Вып. 31. – С. 101 – 114.

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

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

217. 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. – В. 29. – С. 94 – 101.

218. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и идентификация нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : материалы Всерос. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2011. – С. 123 – 127.

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

220. 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.

221. Ширяева Л.С. Оптимизация параметров плазмометаллургического синтеза нанокарбида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, В.В. Руднева // Metallurgy : технологии, управление, инновации, качество : сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : СибГИУ, 2012. – С. 46 – 48.

222. Ширяева Л.С. Особенности производства нанопорошка карбонитрида хрома и его физико-химическая аттестация / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сб. тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. – Томск, Изд-во ТПУ, 2015. – С. 170 – 174.

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

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

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

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

227. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии : учебник для вузов / В.П. Цымбал. – Кемерово, М. : Издат. объединение «Российские университеты», Кузбассвузиздат. – АСТШ, 2006.–431 с.

228. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология : введение в

моделирование химико-технологических процессов : учеб. пособие / А.Ю. Закгейм. – М. : Изд-во Университетская книга ; Логос, 2009. – 189 с.

229. 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. Ширяева. – М. : ИНИПИ, 2013.

230. 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. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – М. : ИНИПИ, 2012.

231. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2005. – 135 с.

232. Дигонский С.В. Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ / С.В. Дигонский. – М., ГЕОС, 2013. – 464 с.

233. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография. В 3 т. Доп. том. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния / В.В. Руднева, Е.К. Юркова. – Нов-цк : Изд. центр СибГИУ, 2011. – 241 с. : ил.

234. Ноздрин И.В. Изменение химического состава диборида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ. – Москва – Новокузнецк, 2013. – В. 31. – С. 89 – 108.

235. 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. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ. – Москва – Новокузнецк, 2013. – В. 31. – С. 109 – 126.

236. Крапивина С.А. Низкотемпературное электроразрядное обогащение неорганических веществ и материалов / С.А. Крапивина, Е.С. Гусева //

Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии : сб. науч. тр. – Рига : Зинатне, 1985. – С. 28 – 35.

237. Руднева В.В. Развитие теории и нанотехнологии электроосаждения композиционных покрытий / В.В. Руднева // Вестник РАЕН : Проблемы развития металлургии в России (тематический номер). – 2006. – Т. 6. - № 3. – С. 63 – 68.

238. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния : развитие теории и совершенствование технологии. – М. : Флинта : Наука, 2008. – 365 с.

239. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова [и др.]. – М. : Металлургия, 1974. – 284 с., с ил.

240. Кузенкова М.А. Спекание дисперсных порошков тугоплавких соединений / М.А. Кузенкова, П.С. Кислый // Экстремальные процессы в порошковой металлургии : сб. науч. тр. / ИСМ АН УССР. – Киев, 1986. – С. 43 – 47.

241. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский ; Т. 3. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для конструкционной керамики / В.В. Руднева. – М. : Флинта : Наука, 2007. – 210 с.

242. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский ; Т. 2. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для гальванотехники / О.А. Полях, В.В. Руднева. – М. : Флинта : Наука, 2007. – 190 с.

243. Благовещенский Ю.В. Получение порошков ниобия, тантала и их карбидов из хлоридного сырья в плазменной струе / Ю.В. Благовещенский [и др.] // Плазменные процессы в металлургии : сб. науч. тр. / ИНХП АН СССР. – Черногловка, 1987. – С. 3 – 10.

244. Каламазов Р.У. Формы нахождения кислорода в высокодисперсных порошках вольфрама и молибдена / Р.У. Каламазов [и др.] // Физико-химия ультрадисперсных систем : сб. науч. тр. – М. : Наука, 1987. – С. 242 – 245.

245. Голубкова Г.В. Изучение высокотемпературного (до 1100 °С) взаимодействия плазмохимического нитрида кремния с кислородом и парами воды / Г.В. Голубкова [и др.] // Применение низкотемпературной плазмы в

металлургии : сб. науч. тр. – Рига : Зинатне, 1985. – С. 144 – 148.

246. Галевский Г.В. Взаимодействие ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений с атмосферными газами / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2002. – Вып. 11. – С. 50-57.

247. Галевский Г.В. Оценка сорбционной активности ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений в воздушной среде / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Перспективные промышленные технологии и материалы : сб. науч. тр. - Новосибирск : Наука, 2004. – С. 66 – 71.

248. Руднева В.В. Исследование сорбционной активности ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений в воздушной среде / В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 16 – 19.

249. Торобов В.И. Состояние кислорода в высокодисперсных порошках нитрида титана / В.И. Торобов [и др.]. – Порошковая металлургия. – 1981. – № 9. – С. 6 – 9.

250. Руднева В.В. Взаимодействие нанокарбида кремния с технологическими и атмосферными газами / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, К.С. Ёлкин // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : материалы Всерос. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2007. – С. 217 – 220.

251. Руднева В.В. Изменение химического состава нанокарбида кремния композиционного и конструкционного назначения при рафинировании и хранении. Сообщение 4. Подготовка нанокарбида кремния к применению после хранения в воздушной среде / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк - Москва, 2008. – Вып. 21. – С. 200 – 203.

252. Каламазов Р.У. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена / Р.У. Каламазов, Ю.В. Цветков, А.А. Кальков. – М. : Металлургия, 1988. – 192 с.

253. Caristrom A. Analisis gas mixtery of gaschromatography / A. Caristrom // J. Chromatogr. – 1983, Vol. 18, № 1. – P. 7 – 11.

254. А.с. № 1312477 СССР, МКИ 01 К 30/08. Способ хроматографического определения воды в газах / В.Н. Речкин [и др.]. - № 3788308/24-25 ; заявл. 04.09.84

; опубл. 23.05.87, Бюл. № 19. – 6 с.

255. ТУ 40-АЖПТ-001-2013. Карбонитрид хрома. Введ. 2013 – 10 – 20. – Белово : ООО «Полимет».

256. ТУ 40-АЖПТ-002-2013. Карбид хрома. Введ. 2013 – 10 – 25. – Белово : ООО «Полимет».

257. ТУ 40-АЖПТ-003-2013. Диборид хрома. Введ. 2013 – 10 – 30. – Белово : ООО «Полимет».

258. ТП 05-2013. Технологический процесс плазмометаллургического производства карбонитрида хрома. Введ. 2013 – 10 – 22. – Белово : ООО «Полимет».

259. ТП 06-2013. Технологический процесс плазмометаллургического производства карбида хрома. Введ. 2013 – 10 – 26. – Белово : ООО «Полимет».

260. ТП 07-2013. Технологический процесс плазмометаллургического производства диборида хрома. Введ. 2013 – 10 – 30. – Белово : ООО «Полимет».

261. Врублевский Н.Д. Калькулирование себестоимости продукции в комплексных химических производствах // Бухгалтерский учет. – 2000. – № 16. – С. 40 – 44.

262. Методические указания к выполнению экономической части дипломных проектов : метод. указ. / Сост. : Л.Е. Сидорова. - Новокузнецк : СибГИУ, 2007. – 40 с.

263. РФ. Правительство. О классификации основных средств, включаемых в амортизационные группы : Пост. от 1 января 2002 г. № 1 (с изм. 9 июля – 8 августа 2003 г., 18 ноября 2006 г.).

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

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

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

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

268. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство и применение нанокарбида кремния / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Перспективные материалы. – 2008. – Специальный выпуск (6), часть 2. – С. 80 – 85.

269. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических, полимерных и композиционных материалов / Р.С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1990. – 240 с.

270. Долматов В.Ю. Теоретические и прикладные аспекты современного промышленного производства детонационных наноалмазов / В.Ю. Долматов // Сверхтвердые материалы. – 2003. - № 4. – С. 38 – 45.

271. Пат. 2156838 РФ. МПК C25D15/00. Способ получения композиционных металлоалмазных покрытий / Е.В. Никитин, Л.А. Поляков, Н.А. Калугин. Комбинат "Электрохимприбор". - № 99108896/02; заявл. 21.04.99; опубл. 27.09.2000.

272. Пат. 2148109 РФ МПК C25D3/04. Способ получения термостойких хромовых покрытий / И.Г. Идрисов, В.В. Ковалев. БТИ АГТУ. - № 99102009/02; заявл. 01.02.99 : опубл. 27.04.2000.

273. Верещагин А.Л. Влияние алмазоподобной фазы углерода на микроструктуру электроосажденного хромового покрытия / А.Л. Верещагин, И.И. Золотухина // Сверхтвердые материалы.– 1991. - №1. – С. 46-49.

274. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для композиционного никелирования и хромирования : монография / О.А. Полях, В.В. Руднева ; науч. ред. Г.В. Галевский. – М. : Флинта : Наука, 2006. – 188 с.

275. Ширяева Л.С. Карбонитрид хрома – равноценный заменитель наноалмазов в технологии гальванических композиционных покрытий / Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Наука и молодежь : проблемы, поиски, решения : сб. тр.

Всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / Сиб. гос. индустр. ун-т ; Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2014. – Вып. 18. – Ч. II. Технические науки. – С. 104 – 108.

276. Ставер А.М. Получение ультрадисперсных алмазов из взрывных веществ / А.М. Ставер, А.И. Лямкин // Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства : тр. Всерос. науч.-практ. конф / КПИ. – Красноярск, 1990. – С. 3-22.

277. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В.Ю. Долматов. – Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2003. – 344 с.

278. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области их использования / В.Ю. Долматов // Нанотехнологии - производству – 2006 : тр. междунар. науч.-практ. конф. – М. : Янус-К, 2006. – С. 113-151.

279. Ушаков В.М. Упрочнение деталей и инструмента композиционными покрытиями на основе хрома и сверхтвердых материалов / В.М. Ушаков, А.П. Кузнецов // Методы упрочнения деталей машин и оборудования в отрасли химического и нефтяного машиностроения : материалы рег. совещания/ НФ НИИ Химмаша.– Новосибирск, 1988.– С.4-5.

280. Пат. № 2318083 РФ, МПК C25D 15/00. Способ получения композиционных электрохимических покрытий на основе хрома / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, О.А. Полях. - № 2006129821/02 ; заявл. 17.08.2006 ; опубл. 27.02.2008. – Бюл. 6. – 5 с.

281. Руднева В.В. Опыт использования нанокристаллического кремния в технологии упрочнения и керамики / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. - № 3. – С. 29 – 35.

282. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии: оценка, тенденции, прогнозы / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Е.К. Юркова // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. - № 2. – С. 73 – 76.

283. Галевский Г.В. Наноматериалы и нанотехнологии: анализ современного состояния / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Е.К. Юркова ; Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2006. – 13 с. Библиогр. : 12 назв. Деп. в ВИНТИ 13.12.2006, № 1542 – В 2006.

284. Галевский Г.В. Вопросы теории и технологии формирования композиционных электрохимических покрытий с УД модификаторами / Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Новые промышленные технологии и материалы : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2000. – С. 133 – 145.

285. Руднева В.В. Электроосаждение, структура и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами / В.В. Руднева // Нанотехника. – 2006. - № 4 (8). – С. 42 – 47.

286. Руднева В.В. Применение наноматериалов в технологии композиционных электрохимических покрытий / В.В. Руднева, Г.В. Галевский, С.Г. Галевский ; СибГИУ. – Новокузнецк, 2007. – 12 с. : ил. – Библиогр. : 15 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 20.11.07, № 1075 – В 2007.

287. Руднева В.В. Изменение химического состава нанокарбида кремния композиционного и конструкционного назначения при рафинировании и хранении / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. Раздел «Порошковая металлургия и композиционные материалы» : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк - Москва, 2008. – Вып. 21. – С. 182 – 203.

288. Галевский Г.В. Оценка сорбционной активности ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений в воздушной среде / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Перспективные промышленные технологии и материалы : сб. науч. тр. – Новосибирск : Наука, 2004. – С. 66 – 71.

289. Руднева В.В. Укрупнение нанокарбида кремния в растворах электролитов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. Раздел «Порошковая металлургия и композиционные материалы» : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк - Москва, 2008. – Вып. 21. – С. 204 – 208.

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

291. Руднева В.В. Исследование коррозионной стойкости нанопорошков тугоплавких боридов и карбидов в растворах электролитов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. - № 2. – С. 67 – 70.

292. Руднева В.В. Коррозионная стойкость нанопорошков тугоплавких боридов и карбидов в растворах электролитов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. - № 6. – С. 6 – 8.

293. Руднева В.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. - № 4. – С. 20 – 24.

294. Руднева В.В. Исследование термоокислительной устойчивости нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. - № 2. – С. 59 – 63.

295. Виноградов С.Н. Износостойкие композиционные хромовые покрытия / С.Н. Виноградов, А.Е. Панидов // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. / ПДЗ – ПГУ – Пенза, 2011. – С. 12 – 14.

296. Целуйкин В.Н. Электроосаждение и трибологические свойства композиционных покрытий на основе никеля / В.Н. Целуйкин [и др.] // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. / ПДЗ – ПГУ – Пенза, 2011. – С. 76 – 78.

297. Колпак В.П. Обеспечение гильзами кристаллизаторов МНЛЗ на ОАО «Запсибметкомбинат» / В.П. Колпак [и др.]. // 4-ая Междунар. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» : сборник докладов / ХГУ. – Харьков, 2003. – С. 58 – 60.

298. Суховольский С.В. Влияние хром-никелевого покрытия кристаллизатора на качество поверхности непрерывнолитой заготовки / С.В. Суховольский // Актуальные проблемы электрометаллургии, сварки, качества : Т. 1 : тр. Междунар. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2006. – С. 142 – 144.

299. Гамаюнов И.Г. Защита блумсов алюминиевых электролизеров от

коррозии / И.Г. Гамаюнов, А.Н. Баранов // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств : материалы науч.-практ. конф./Иркутск: ИрГТУ,2008. – С. 272 – 274.

300. Звягинцева А.В. Технология восстановления системы вал - подшипник / А.В. Звягинцева // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении : материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. / ПДЗ – ПГУ – Пенза, 2011. – С. 26 – 29.

301. Rudneva V.V. Electrodeposition and properties of composite coatings with nanocomponents / V.V. Rudneva, G.V. Galevski // Steel in Translation. – 2007. – Vol. 37. – No 3. – P. 224 – 227.

302. 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.

303. Руднева В.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами / В.В. Руднева, Г.В. Галевский/ Изв. вузов. Черная металлургия.– 2007.– № 3.– С. 39 – 43.

304. Руднева В.В. Исследование условий электроосаждения и структуры композиционных покрытий с наноразмерными компонентами / В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ – Новокузнецк, 2006. – Вып. 17. – С. 119 – 126.

305. 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.

306. 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.

307. 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.

308. 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.

309. 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. 73-77.

310. Ноздрин И.В. Исследование структуры и свойств композиционных покрытий никель – наноборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, М.А. Терентьева, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ – Новокузнецк – Москва, 2012. – В. 30. – С. 121 – 133.

311. 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.

312. 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(25). – С. 36 – 42.

313. Ноздрин И.В. Применение нано- и микropорошков карбида хрома для получения композиционных электрохимических покрытий на основе никеля / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ – Москва : Новокузнецк, 2012. – Вып. 30. – С. 103 – 111.

314. Ноздрин И.В. КЭП на основе никеля с нано- и микropорошками 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.

315. Ширяева Л.С. Особенности электроосаждения покрытий на основе никеля с нано- и микропорошками карбонитрида и карбида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин // Химия и технология полимерных и композиционных материалов : сб. мат. Всерос. молодеж. науч. школы. – М. : ИМЕТ РАН, 2012. – С. 323 – 324.

316. 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. Одингга. – М. : ИМЕТ РАН, 2012. – С. 174 – 176.

317. Ноздрин И.В. Упрочняющие композиционные 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.

318. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Т. 1 / М.А. Шлугер. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.

319. Буркат Г.К. Применение ультрадисперсных алмазов в электрохимии / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // Применение ультрадисперсных алмазов в электрохимии // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 4. – С. 685 – 962.

320. Пат. № 2169798 РФ, МПК C25D3/22, C25D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе цинка / Л. Бернгард, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев. - № 2000104907/02 ; заявл. 21.02.2000 г., опубл. 27.06.2001. – Бюл. № 6. – 5 с.

321. Руднева В.В. Развитие теории и нанотехнологии электроосаждения композиционных покрытий / В.В. Руднева // Вестник РАЕН : Проблемы развития металлургии в России. – 2006. – Т.6. - №3. – С. 63 – 68.

Приложение

**Результаты внедрения конструкторских, технологических,
программных компьютерных и учебных разработок.**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
Общество с ограниченной ответственностью
«ПОЛИМЕТ»

652600, г. Белово Кемеровской области, ул. Козлова, 5
 ИНН 4202022854, КПП 420201001, ОКПО 26629250,
 т/ф (3843) 53-99-16, e-mail: polimet@freemail.ru
 р/с 40702810708120000278 в КФ ОАО «МДМ БАНК»,
 г. Кемерово, к/с 30101810400000000784, БИК 043207784

«24» 04 2013 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель директора
 Ж.В. Зырянова



АКТ

о промышленном внедрении научно-технической разработки Ноздрина И.В. «Разработка научных основ и технологии производства нанопорошков борида и карбида хрома»

Настоящим подтверждается, что Сибирским государственным индустриальным университетом разработана и передана ООО «Полимет» для промышленного внедрения следующая техническая документация:

1. Технические решения по модернизации плазмотехнологического оборудования: электродугового подогревателя газа ЭДП-104АМ (патент РФ № 107440), рукавного фильтра (патент РФ № 108319);
2. Технологические процессы плазмометаллургического производства карбонитрида, карбида и борида хрома (ТП-05-2013, ТП-06-2013, ТП-07-2013);
3. Технические условия ТУ 40-АЖПТ-001-2013. Карбонитрид хрома, ТУ 40-АЖПТ-002-2013. Карбид хрома, ТУ 40-АЖПТ-003-2013. Диборид хрома;
4. Компьютерные программы для исследовательских и инженерных расчетов параметров эффективной плазмометаллургической переработки хромсодержащего сырья в карбонитрид и борид «Обобщенная модель карбидообразования при плазменном синтезе», «Обобщенная модель боридообразования при плазменном синтезе» (Свидетельства № 18396, 18845 о регистрации электронных ресурсов в ОФЭР «Наука и образование» РАО).

ООО «Полимет» проведена промышленная проверка технологических процессов производства нанопорошков карбонитрида и борида хрома в плазменном трехструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт, при которой было получено 0,5 т карбонитрида и 0,4 т борида. В качестве сырья использовались порошки хрома марки ПХ1М и бора В-99, природный газ с содержанием метана 94,2 % об., в качестве газа-теплоносителя – азот с содержанием кислорода 1,0 % об. Химический состав, характеристики дисперсности и морфологии нанопорошков карбонитрида и борида хрома приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав, характеристики дисперсности и морфологии нанопорошков карбонитрида и борида хрома

Химический состав и характеристики дисперсности	Карбонитрид хрома	Борид хрома
Химический состав, % масс.		
$\text{Cr}_3(\text{C}_{0,80}\text{N}_{0,20})_2$, CrB_2	93,15	92,85
хром свободный	1,92	1,65
углерод свободный	1,05	–
бор свободный	–	1,17
кислород	2,70	3,07
летучие	1,18	1,26
Выход, % масс.	91,70	91,80
Характеристики дисперсности		
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	32000	34000
Размер частиц, нм	33	42
Форма частиц	шаровидная	шаровидная
Окисленность нанопорошка $\times 10^7$, $\text{кг кислорода} \cdot \text{м}^{-2}$ поверхности	8,43	9,25

Производительность составила 3,4 и 3,0 кг/ч, интенсивность – 1352 и 1364 $\text{кг}/\text{ч} \cdot \text{м}^3$ соответственно.

Полученные нанопорошки карбонитрида и борида хрома соответствуют требованиям технических условий ТУ 40-АЖПТ-001-2013, ТУ 40-АЖПТ-003-2013.

ООО «Полимет» проведено опробование нанопорошка карбонитрида хрома с размером частиц 32 – 35 нм (ТУ 40-АЖПТ-001-2013) в реализуемой технологии поверхностного упрочнения деталей и инструментальной оснастки, подвергающихся в процессе работы износу и коррозии с помощью гальванических композиционных покрытий взамен используемых наноалмазов детонационного синтеза (размер частиц 4 – 8 нм), поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь». Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительные характеристики покрытий на основе никеля с нанопорошками алмаза (НА) и карбонитрида хрома (КНХ)

Условия электроосаждения и достигаемые результаты		Варианты		
		Ni	Ni + НА	Ni + КНХ
Состав электролита, кг/м ³	Никель сернокислый семиводный	245	245	245
	Борная кислота	30	30	30
Состав электролита, кг/м ³	Натрий хлористый	20	20	20
	Натрий фтористый	6	6	6
	НП алмаза	–	10	–
	НП карбонитрида хрома	–	–	10
Режим подготовки электролитной суспензии	Продолжительность смешивания нанопорошка и электролита, час	–	40...80	0,5
	Продолжительность ультразвуковой обработки с частотой 20 кГц, час	–	1...2	–
	Катодная плотность тока проработки электролитной суспензии, кА/м ²	–	0,01...0,02	0,01...0,02
	Продолжительность проработки электролитной суспензии, час	–	2	2
Условия электролиза	Температура электролита, °С	50...55	50...55	50...55
	pH электролита	5,0...5,5	5,0...5,5	5,0...5,5
	Катодная плотность тока, кА/м ²	0,5	0,5	1,0
	Объем ванны никелирования, м ³	0,6	0,6	0,6
	Перемешивание электролита	нет	есть	есть
Результаты	Толщина покрытия, мкм	40	40	40
	Содержание нанопорошка в покрытии, % масс.	–	0,74	0,77
	Микротвердость (P=0,49Н)±0,21, ГПа	2,0	5,2	6,0
	Повышение износостойкости, отн. ед.	1,0	3,0	3,5
	Повышение коррозионной стойкости, отн. ед.	1,0	12,2	16,7
	Ресурс работы нитевых датчиков крутильных машин, мес	4	11,5	12
	Стоимость 1 м ³ электролита – суспензии, отн. ед.	–	1	7,5

В обоих случаях покрытия получают мелкозернистыми, плотными и малопористыми. При сопоставимых физико-механических свойствах композиционных покрытий и ресурсе работы упрочненных ими подвергающихся износу деталей при замене алмазов карбонитридом хрома достигаются следующие технологические и экономические преимущества: значительно упрощается и ускоряется технология приготовления электролита – суспензии; в 2 раза возрастает скорость осаждения покрытий; в 1,4 раза возрастает коррозионная стойкость покрытий; в 7,5 раза снижается стоимость 1 м³ электролита – суспензии.

При замене 1 т наноалмазов нанопорошком карбонитрида хрома экономическая эффективность составляет 52 млн. руб. Экономическая эффективность определена для стоимости нанопорошков карбонитрида хрома 8000, алмазов – 60000 руб./кг.

Составлен:

Ведущий специалист ООО «Полимет»



О.В. Кохан

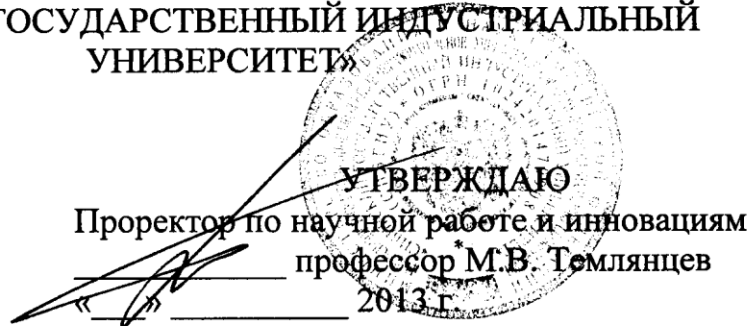
Доцент кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии СибГИУ
к.т.н



И.В. Ноздрин

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

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе и инновациям
профессор М.В. Темлянецв
« » 2013 г.



АКТ
о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Результаты научно-исследовательской работы «Развитие научных основ и совершенствование технологии плазмометаллургического производства борида и карбида хрома», выполненной на кафедре металлургии цветных металлов и химической технологии, включающие программы для ПК «Обобщенная модель карбидообразования при плазменном синтезе», «Обобщенная модель боридообразования при плазменном синтезе» (разработчики Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Галевский Г.В., Руднева В.В.); монографию «Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома» в 2-х частях (часть 1 «Плазменный синтез карбида хрома», часть 2 «Плазменный синтез борида хрома») (авторский коллектив Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С.) внедрены в 2013 г. в учебный процесс на основании решения кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии (протокол № 258 от 28 июня 2013 г.).

Указанные результаты используются в учебном процессе при подготовке студентов, обучающихся по направлению «Металлургия», и включены в курсы лекций «Теория металлургических процессов», «Основы производства и обработки металлов», «Материаловедение», «Моделирование процессов и объектов в металлургии», курсовое и дипломное проектирование, КНИР.

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



А.И. Куценко

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



О.Г. Приходько

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



Г.В. Галевский



**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ПРОИЗВОДСТВЕННО – КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА
«ИНССТАЛЬ»**

Р/с 40702810926040000194
ОАО «Челябинвестбанк»
д. 32
К/с 30101810400000000779
744901001
БИК 047501779
<http://insstal74.ru/>, oooinst@rambler.ru

454010 Челябинская область
г. Челябинск ул. Енисейская
ИНН 7411018984/КПП
тел./факс (351) 259-72-73
(351) 256-05-99

«19» сентября 2013 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора

Астомин С.В.



АКТ

о промышленном внедрении научно-технических разработок

Настоящим подтверждается, что Сибирским государственным индустриальным университетом разработана и передана ООО ПКФ «Инссталь» для промышленного внедрения следующая техническая документация:

1. Технические условия ТУ 40-АЖПТ-003-2013. Диборид хрома;
2. Технологический процесс композиционного цинкования с наноборидом хрома ТП-ГКПЦ-СгВ₂-09-2013.

ООО ПКФ «Инссталь» проведено опробование нанопорошка бориды хрома с размером частиц 40 – 44 нм (ТУ 40-АЖПТ-003-2013) в реализуемой технологии поверхностного упрочнения деталей, подвергающихся в процессе работы коррозии, с помощью гальванических композиционных покрытий на основе цинка взамен используемых наноалмазов детонационного синтеза (размер частиц 4 – 8 нм). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики покрытий на основе цинка с нанопорошками алмаза (НА) и борида хрома (НБХ)

Условия электроосаждения, дополнительной обработки и достигаемые результаты		Варианты		
		Zn	Zn + НА	Zn + НБХ
Состав электролита, кг/м ³	Оксид цинка	10	10	10
	Гидроксид натрия	100	100	100
	Органическая добавка	4	4	4
	НП алмаза	–	10	–
	НП борида хрома	–	–	10
Режим подготовки электролитной суспензии	Продолжительность смешивания нанопорошка и электролита, час	–	40...80	0,5
	Продолжительность ультразвуковой обработки с частотой 20 кГц, час	–	1...2	–
	Катодная плотность тока проработки электролитной суспензии, кА/м ²	–	0,01...0,02	0,01...0,02
	Продолжительность проработки электролитной суспензии, час	–	2	2
Условия электролиза	Температура электролита, °С	25...28	25...28	25...28
	Катодная плотность тока, кА/м ²	0,2	0,2	0,5
	Объем ванны цинкования, м ³	0,5	0,5	0,5
	Перемешивание электролита	нет	есть	есть
Результаты	Толщина покрытия, мкм	10	10	10
	Содержание нанопорошка в покрытии, % масс.	–	0,70	0,64
	Микротвердость (P=0,2Н)±0,10 ГПа	1,00	1,30	1,20
	Коррозионная стойкость*, час	40	95	90
	Ресурс работы ножей кристаллизаторов, мес.	1	4	4
	Стоимость 1 м ³ электролита-суспензии, тыс. руб.	–	650	85
Состав раствора для пассивации фосфатирова	Оксид цинка	10	10	10
	Натрий фосфорнокислый	50	50	50
	Натрий азотнокислый	10	10	10

нием, кг/м³

Продолжение таблицы 1

Условия электроосаждения, дополнительной обработки и достигаемые результаты		Варианты		
		Zn	Zn + HА	Zn + HБХ
Условия фосфатирова ния	Температура, °С	70...75	70...75	70...75
	Продолжительность, час	0,5	0,5	0,5
Результаты	Коррозионная стойкость, час	52	205	200
	Ресурс работы ножей кристаллизаторов, мес.	1	10	10

* Коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.308-85 методом испытания по воздействию нейтрального соляного тумана (5 %-ный раствор хлорида натрия при температуре 35 °С).

В обоих случаях покрытия получают с мелкозернистой структурой, практически беспористые. При сопоставимых коррозионной стойкости и ресурсе работы упрочненных ими деталей при замене алмазов боридом хрома достигаются следующие технологические и экономические преимущества: значительно упрощается и ускоряется технология приготовления электролита-суспензии; в 2,5 раза возрастает скорость осаждения покрытий; в 7,65 раза снижается стоимость 1 м³ электролита-суспензии.

При замене 1 т наноалмазов нанопорошком борида хрома экономическая эффективность составляет 56,5 млн. руб. Экономическая эффективность определена для стоимости нанопорошков: борида хрома – 8500, алмазов – 65000 руб./кг.

Выводы: нанопорошок борида хрома является равноценным заменителем наноалмазов в технологии гальванического композиционного цинкования, обеспечивает формирование покрытий сопоставимой коррозионной стойкости и высокую экономическую эффективность при замене наноалмазов.

Акт составлен:

Ведущий инженер-технолог
ООО ПКФ «Инссталь»»

Доцент СибГИУ

Е.И. Саблин
И.В. Ноздрин



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ОАО «Юргинские абразивы»

С.Н. Юдаков

2005 г.



АКТ

о внедрении научно-технических разработок

Настоящим подтверждается, что в соответствии с Договором о научно-техническом сотрудничестве Сибирским государственным индустриальным университетом разработана и передана ОАО «Юргинские абразивы» для организации промышленного производства нанодисперсного карбида хрома следующая конструкторская и технологическая документация:

1. Конструкторская документация на плазменный реактор мощностью 150 кВт, системы управления и дозирования шихтовых материалов.
2. Технологический процесс плазмометаллургического производства нанокарбида хрома (ТП-ЦНТ-08-2005).
3. Технические условия ТУ 40-АЖПТ-009-2005 Карбид хрома.

Экономическая эффективность составляет при замене наноалмазов в технологии композиционного никелирования 65,2 тыс. рублей на 1 кг.

Технический директор
ОАО «Юргинские абразивы»

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Г.В. Попов'.

Г.В. Попов

"У Т В Е Р Ж Д А Ю"

Главный инженер изда-

тельства "Советская Сибирь"

Г.И. Гаврильчик

1988г.

А К Т

опытно-промышленного испытания технологии упрочнения стереотипов высокой печати композиционными электрохимическими покрытиями никель-диборид хрома.

В цехе высокой печати опробована технология упрочнения стереотипов композиционными покрытиями никель-ультрадисперсный порошок /УДП/ диборида хрома, разработанная в рамках программы "Сибирь" по разделу "Новые материалы и технологии" Сибирским металлургическим институтом /СМИ/ МВ и ССО РСФСР и Институтом теплофизики /ИТФ/ СО АН СССР. Диборид хрома получен плазменным синтезом на экспериментально-опытном производстве СММ. Условия осаждения и характеристики покрытий приведены в таблице.

ТАБЛИЦА

Условия осаждения и характеристики покрытий		Вариант	
		Базовый	Опытный
Состав электролита, кг/м ³	Никель сернокислый	245	245
	Натрий хлористый	20	20
	Борная кислота	30	30
	Натрий фтористый	6	6
	УДП диборида хрома	-	2
Условия электролиза	Катодная плотность тока, кА/м ²	0,1...0,2	0,2...0,4
	рН электролита	5,0...5,5	5,0...5,5
	Температура электролита, °С	50	50
	Продолжительность электролиза, мин.	60	30
	Объем ванны никелирования, м ³	0,6	0,07
	Перемешивание электролита	нет	есть
Характеристики покрытий	Толщина покрытия, мкм.	30	30
	Микротвердость покрытия	2,0...2,5	3,0...3,5
	Тиражестойкость на газетной бумаге, тысяч оттисков	550	1100

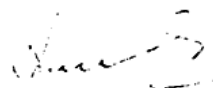
Предлагаемая технология упрочнения обеспечивает повышение тиражестойкости стереотипов высокой печати более чем в два раза. Расчет экономической эффективности проведен. Экономическая эффективность составляет 3672,74 руб/млн.печ.л-в.

Начальник химико-аналитической
лаборатории издательства "Совет-
ская Сибирь"



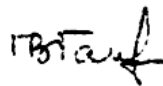
Н. Н. Комаровская

Начальник цеха высокой печати
издательства "Советская Сибирь"



С. А. Погорелов

Зав. экспериментально-опытным
производством СММ МВ и ССО РСФСР



Г. В. Галевский

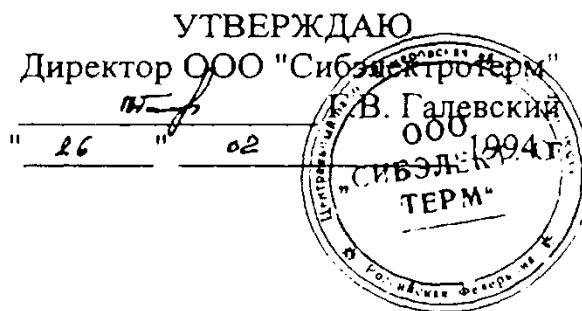
Зав. лабораторией новых плазмен-
ных технологий ИТФ СО АН СССР



А. А. Корнилов

Научно-производственная фирма
«Сибэлектротерм»

654007, Новокузнецк-7,
ул. Бардина, 21
тел. 74-89-13



АКТ

о промышленном внедрении научно-технических разработок

Настоящим подтверждается, что в соответствии с Договором о научно-техническом сотрудничестве Сибирским металлургическим институтом имени Серго Орджоникидзе разработана и передана НПФ «Сибэлектротерм» для внедрения, организации промышленного производства, использования в проектно-конструкторских разработках и технологического проектирования следующая проектно-конструкторская и технологическая документация:

1. Конструкторская документация на плазмометаллургический реактор мощностью 150 кВт, системы управления, дозирования и обезвреживания технологических газов.
2. Технологический процесс композиционного никелирования (ПТ-ЦПТ-06-93).
3. ТУ 40-АЖПТ-002-94 Карбид хрома высокодисперсный.
4. ТУ 40-АЖПТ-001-94 Борид хрома высокодисперсный.
5. Технологический процесс плазмометаллургического производства высокодисперсного карбида хрома (ПТ-ЦПТ-03-93).
6. Технологический процесс плазмометаллургического производства высокодисперсного борид хрома (ПТ-ЦПТ-02-93).
7. Типовой проект отделения плазмометаллургического производства высокодисперсного карбида хрома производительностью 10 т в год.

Экономическая эффективность составляет:
при замене ультрадисперсных алмазов в технологии композиционного никелирования 205,6 тыс. рублей на 1 кг.

Составлен:

Руководитель группы, к.х.н.

Т.В. Киселева

Т.В. Киселева

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Республиканского
инженерно-технического
центра по восстановлению
и упрочнению деталей машин
и механизмов (РИТЦ) СО АН СССР

В.Ф. Пинкин
1989 г.


А К Т

Настоящим подтверждается, что в соответствии с Договором № 6-89 "Разработка конструкторской и технологической документации для дугового плазменного реактора мощностью 150 кВт" (рук. - доц. Галевский Г.В.) Сибирским металлургическим институтом им. С. Орджоникидзе разработана и передана РИТЦ СО АН СССР для организации промышленного производства ультрадисперсных материалов следующая конструкторская и технологическая документация :

1. Конструкторская документация на плазменный реактор мощностью 150 кВт, системы управления и дозирования шихтовых материалов.
2. Технологический процесс ТП-02-87 плазмохимического синтеза карбида кремния (ТУ 40-АЖПТ-003-88).
3. Технологический процесс ТП-02-88 плазмохимического синтеза карбонитрида хрома (ТУ 40-АЖПТ-001-89).

Гарантированный экономический эффект при производстве ультрадисперсных материалов для композиционного упрочнения при годовом выпуске на один реактор 0,75-1,0 т составляет с учетом достигнутого 0,93-1,24 млн. руб.

Начальник отдела
ультрадисперсных систем
РИТЦ СО АН СССР

 А.Г. Каренгин

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора Новосибирского
филиала Республиканского инже-
нерно-технического центра по
восстановлению и упрочнению
деталей машин и механизмов
(НФ РИТЦ) СО АН СССР



А.А. Корнилов

1989 г.

А К Т

Настоящим подтверждается, что в соответствии с договором № 6-89 "Разработка конструкторской и технологической документации для дугового плазменного реактора мощностью 150 кВт" (рук. доц. Галевский Г.В.) Сибирским металлургическим институтом им. С. Орджоникидзе разработана и передана НФ РИТЦ СО АН СССР для организации полупромышленного производства высокодисперсных материалов композиционного назначения следующая конструкторская и технологическая документация:

1. Конструкторская документация на плазменный реактор мощностью 150 кВт, системы управления и дозирования шихтовых материалов.
2. Технологический процесс ТП-01-87 плазмохимического синтеза карбида кремния (ТУ 40-АЖП-002-88).
3. Технологический процесс ТП-03-87 плазмохимического синтеза диборида хрома (ТУ 40-АЖП-001-88).

Гарантированный экономический эффект при производстве высокодисперсных материалов для композиционного упрочнения при годовом выпуске на один реактор 0,375-0,5 т составляет с учетом достигнутого 450-600 тыс. руб.

Начальник отдела
упрочняющих техно-
логий

Г.В. Куртуков

Список иллюстративного материала

Список рисунков:

1. Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы хром – бор.
2. Рисунок 1.2 – Слои из атомов металла и атомов бора в структурном типе AlB_2 .
3. Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Cr – C.
4. Рисунок 1.4 – Структура карбида хрома Cr_3C_2 .
5. Рисунок 1.5 – Кинетические кривые окисления CrB_2 при различных температурах.
6. Рисунок 1.6 – Кинетические кривые окисления карбида хрома на воздухе 1 – 973; 2 – 1073; 3 – 1173; 4 – 1273; 5 – 1373; 6 – 1473 К.
7. Рисунок 1.7 – Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) диборидов TiB_2 (1) и CrB_2 (2), а также пентаборида дивольфрама W_2B_5 (3) при испытании на трение в вакууме.
8. Рисунок 1.8 – Температурные зависимости скорости изнашивания (а) и коэффициента трения (б) боридов переходных металлов при испытании на трение на воздухе.
9. Рисунок 1.9 – Классификация способов получения диборида хрома CrB_2 .
10. Рисунок 1.10 – Способы получения карбида хрома Cr_3C_2 .
11. Рисунок 1.11 – Аппаратурно-технологическая схема производства нанопорошков борида и карбонитрида хрома.
12. Рисунок 2.1 – Камера смешения трехструйного вертикального прямооточного реактора с углом наклона плазменных струй 90° (а) и 30° (б).
13. Рисунок 2.2 – Промышленный плазмометаллургический комплекс.
14. Рисунок 2.3 – Распределение скорости формирования гарнисажа (1), температуры его внутренней поверхности (2) и температуры нефутерованной стенки реактора (3) при мощности дугового разряда 50 (а), 100 (б), 150 (в) кВт.

15. Рисунок 2.4 – Распределение теплового потока ($1, 1'$), среднемассовой температуры ($2, 2'$) и температурного фактора ($3, 3'$) для нефутерованного и футерованного реактора при мощности дугового разряда 50 (а), 100 (б), 150 (в) кВт.

16. Рисунок 2.5 – Температурные поля в поперечном сечении реактора с гарнисажом из Cr_2O_3 при $x/D = 1,8$ (1); 3,5 (2); 5,8 (3); 8,0 (4) и мощности дугового разряда 150 кВт.

17. Рисунок 2.6 – Зависимость комплекса $\text{St} \cdot \text{Pr}^{0,05}$ от числа Re_x для нефутерованного реактора (1) и для реактора с гарнисажом из оксида хрома (III) (2).

18. Рисунок 2.7 – Распределение коэффициента теплоотдачи для нефутерованного реактора (1), реактора с гарнисажной футеровкой (2) и реактора типа [141] при мощности дугового разряда 50,0 кВт (а), 100 кВт (б), 150 кВт (в).

19. Рисунок 2.8 – Распределение коэффициента теплоотдачи для нефутерованного реактора без ввода сырья (1), реактора с гарнисажной футеровкой из оксида хрома для режимов без ввода сырья (2) и с вводом сырья (3).

20. Рисунок 2.9 – Значения удельной электрической мощности реактора при различной мощности плазмотронов.

21. Рисунок 3.1 – Зависимость: (а) – равновесного и (в) – квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{V}:\text{H}:\text{N} = 1:6:20$ от температуры; (б) – равновесной и (г) – квазиравновесной степени превращения Cr в CrV_2 от соотношения $\text{Cr}:\text{V} = 1:2$ (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры.

22. Рисунок 3.2 – Зависимость (а) - квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{Cr}:\text{V}:\text{H}:\text{N} = 1:2:12:20$ от температуры и (б) - степени превращения Cr в CrV_2 от соотношения $\text{Cr}:\text{V} = 1:1,5$ (1); 1:1,75 (2); 1:2 (3) и температуры.

23. Рисунок 3.3 – Зависимость (а) - квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{Cr}:\text{V}:\text{Cl}:\text{H}:\text{N} = 1:2:3:18:20$ от

температуры и (б) - степени превращения CrCl_3 в CrB_2 от соотношения $\text{Cl}:\text{H} = 1:1$ (1); $1:3$ (2); $1:6$ (3) и температуры.

24. Рисунок 3.4 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз при соотношении $\text{Cr}:\text{B}:\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 1:2:1,5:1,5:12:20$ от температуры.

25. Рисунок 3.5 – Зависимость состава равновесных (а - $\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,75:3:20$, б - $\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,75:6:20$) и квазиравновесных (в - $\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,75:3:20$, г - $\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,75:6:20$) продуктов пиролиза метана от температуры.

26. Рисунок 3.6 – Зависимость равновесного (а - $\text{Cr}:\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 0,25:0,375:0,375:1,5:20$) и квазиравновесного (б - $\text{Cr}:\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 0,25:0,375:0,54:2,16:20$) состава газовой и конденсированной фаз от температуры.

27. Рисунок 3.7 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз от температуры при соотношении $\text{Cr}:\text{C}:\text{H}:\text{N} = 0,25:0,16:0,64:20$.

28. Рисунок 3.8 – Зависимость квазиравновесного состава газовой и конденсированной фаз от температуры при соотношении $\text{Cr}:\text{C}:\text{Cl}:\text{H}:\text{N} = 0,25:0,16:0,75:2,0:20$.

29. Рисунок 3.9 – Результаты моделирования параметров переработки порошка Cr_2O_3 в плазменном потоке азота.

30. Рисунок 3.10 – Результаты моделирования параметров переработки порошка хрома в плазменном потоке азота.

31. Рисунок 3.11 – Результаты моделирования параметров переработки порошка хлорида хрома CrCl_3 в плазменном потоке азота.

32. Рисунок 3.12 – Результаты моделирования параметров переработки порошка бора в плазменном потоке азота ($\mu_p = 0,071$ кг/кг).

33. Рисунок 4.1 – Микрофотографии порошкообразного сырья для синтеза боридов и карбидов хрома: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г).

34. Рисунок 4.2 – Дисперсный состав порошкообразного сырья: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г).

35. Рисунок 4.3 – Методы анализа продуктов синтеза.
36. Рисунок 4.4 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава дихорида хрома CrB_2 .
37. Рисунок 4.5 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава карбонитрида хрома .
38. Рисунок 4.6 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 1) от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя.
39. Рисунок 4.7 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 1) от составов порошкообразной шихты и газа-теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).
40. Рисунок 4.8 – Дифрактограммы дихорида хрома, полученного плазменным синтезом из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и магнетермическим синтезом из хлорида (г).
41. Рисунок 4.9 – Микрофотографии (ПЭМ) дихорида хрома плазменного синтеза из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и магнетермического синтеза из хлорида (г).
42. Рисунок 4.10 – Дисперсный состав нанопорошков дихорида хрома плазменного синтеза из хрома, его хлорида и оксида.
43. Рисунок 4.11 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка дихорида хрома плазменного синтеза из хром-борсодержащей шихты.
44. Рисунок 4.12 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 2) от состава порошкообразной шихты и количества восстановителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).
45. Рисунок 4.13 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 2) от количества восстановителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).
46. Рисунок 4.14 – Зависимость содержания CrB_2 в продуктах синтеза (вариант 3) от состава газа-теплоносителя и количества восстановителя (метана) ($T_0 = 5400 \text{ K}$, $T_3 = 2400 \text{ K}$, $[B] = 112,5 \%$).
47. Рисунок 4.15 – Зависимость содержания свободного бора в продуктах синтеза (вариант 3) от состава порошкообразной шихты и начальной температуры

плазменного потока.

48. Рисунок 4.16 – Зависимость содержания общего углерода в продуктах синтеза (вариант 3) от количества восстановителя (метана).

49. Рисунок 4.17 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 1) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).

50. Рисунок 4.18 – Зависимость содержания свободного хрома в продуктах синтеза (вариант 1) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).

51. Рисунок 4.19 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза (вариант 1) от количества метана и концентрации атомарного азота в плазмообразующем газе ($T_0 = 5400 \text{ K}$).

52. Рисунок 4.20 – Дифрактограммы карбонитрида хрома, полученного плазменным синтезом из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и микропорошка карбида хрома Cr_3C_2 печного карботермического синтеза.

53. Рисунок 4.21 – Микрофотографии (ПЭМ) карбонитрида хрома плазменного синтеза из хрома (а), его хлорида (б) и оксида (в) и микропорошка карбида хрома (г).

54. Рисунок 4.22 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка карбонитрида хрома.

55. Рисунок 4.23 – Микрофотография (ПЭМ) нанопорошка пиролитического углерода несвязанного в карбонитрид хрома.

56. Рисунок 4.24 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка пиролитического углерода.

57. Рисунок 4.25 – Зависимость содержания $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в продуктах синтеза (вариант 2) от состава газа – теплоносителя ($T_0 = 5400 \text{ K}$).

58. Рисунок 4.26 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза (вариант 2) от начальной температуры плазменного потока.

59. Рисунок 4.27 – 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 ($\{N\} = 25 \%$).

60. Рисунок 4.28 – 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 содержания в плазме атомарного азота ($\{\text{CH}_4\} = 150\%$).

61. Рисунок 4.29 – Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твёрдых продуктов взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы.

62. Рисунок 4.30 – Предполагаемые схемы взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы.

63. Рисунок 4.31 – Зависимость размера частиц (d) и линейной скорости их роста (J) от температуры потока (T) для бориды (а) и карбонитрида (б) хрома.

64. Рисунок 4.32 – Математические модели процессов боридо- и карбидо(карбонитридо)образования при плазменном синтезе.

65. Рисунок 4.33 – Зависимость содержания (а) диборида хрома в продуктах синтеза от крупности порошка хрома (а), его массовой расходной концентрации (б) и содержания бора в шихте (в).

66. Рисунок 4.34 – Зависимость содержания (а) свободного бора в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока (а), от содержания бора в шихте (б) и концентрации водорода в плазмообразующем газе (в).

67. Рисунок 4.35 – Изменение размера частиц диборида хрома при их укрупнении в плазменном потоке.

68. Рисунок 4.36 – Зависимость содержания (а) карбонитрида хрома в продуктах синтеза от крупности порошка хрома (а), его массовой расходной концентрации (б) и расхода метана (в).

69. Рисунок 4.37 – Зависимость содержания (а) свободного углерода в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока (а), расхода метана (б) и концентрации атомарного азота (аммиака) в плазмообразующем газе (в).

70. Рисунок 4.38 – Изменение размера частиц карбонитрида хрома при их укрупнении в плазменном потоке.
71. Рисунок 5.1 – Дериватограмма пиролитического углерода.
72. Рисунок 5.2 – Дериватограмма пиролитического бора.
73. Рисунок 5.3 – Влияние условий флотации (рН) и концентрации твердой фазы в суспензии на содержания углерода (а), бора (б) в бориде хрома и углерода (в) в карбонитриде хрома.
74. Рисунок 5.4 – Результаты рентгеновского анализа фазового состава исходного и термообработанных в аргоне при 1073 и 1373 К образцов нанодисперсного карбонитрида хрома.
75. Рисунок 5.5 – Микрофотографии (ПЭМ) исходного нанопорошка карбонитрида хрома (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 (б) и 1373 К (в).
76. Рисунок 5.6 – Изменение микроструктуры нанопорошков на различных стадиях отжига.
77. Рисунок 5.7 – Изменение массы образцов бориды хрома при контакте их с воздухом.
78. Рисунок 5.8 – Изменение массы образцов карбонитрида хрома при контакте их с воздухом.
79. Рисунок 5.9 – Изменение окисленности образцов карбонитрида хрома при контактировании их с воздухом.
80. Рисунок 5.10 – Рентгеновская термическая характеристика бориды хрома.
81. Рисунок 5.11 – Дериватограммы порошков бориды хрома.
82. Рисунок 5.12 – Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома с размером частиц 22 (а), 28 (б), 32 (в), 41 (г), 53 (д), 30 (е) нм.
83. Рисунок 6.1 – Влияние условий электролиза на содержание второй фазы (а) и микротвердость покрытий (б).
84. Рисунок 6.2 – Микрофотография наночастиц CrB_2 с никелевой оболочкой – РЭМ.

85. Рисунок 6.3 – Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП CrB₂ (б).

86. Рисунок 6.4 – РЭМ – изображение электроосажденного никеля (а, б) и ГКП Ni – НП CrB₂ (в) с указанием точек определения элементного состава.

87. Рисунок 6.5 – Рентгеновские энергодисперсионные спектры электроосажденного никеля (а – спектр 1; б – спектр 2) и ГКП Ni – НП CrB₂ (в – спектр 3), характеризующие качественный состав покрытий.

88. Рисунок 6.6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП CrB₂.

89. Рисунок 6.7 – Жаростойкость покрытий на воздухе.

90. Рисунок 6.8 – Износостойкость ГКП Ni –CrB₂: 1 – ГКП Ni – НП CrB₂; 2 – ГКП Ni – НП CrB₂, 3 – Ni.

91. Рисунок 6.9 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – НП CrB₂ (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 часов.

92. Рисунок 6.10 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – НП CrB₂ (2) от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К.

93. Рисунок 6.11 – Износостойкость ГКП Ni – НП CrB₂ (1) и Ni – НП CrB₂ (2), отожженных в вакууме соответственно при температурах 873 и 1273 К в течение 75 и 120 минут.

94. Рисунок 6.12 – Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (б).

95. Рисунок 6.13 – РЭМ – изображение электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (б) с указанием точек определения элементного состава.

96. Рисунок 6.14 – Рентгеновские энергодисперсионные спектры электроосажденного никеля (а – спектр 1) и ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (б – спектр 2), характеризующие качественный состав покрытий.

97. Рисунок 6.15 – РЭМ – изображение образца ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ для исследования распределения основных элементов.

98. Рисунок 6.16 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$.
99. Рисунок 6.17 – Жаростойкость покрытий на воздухе.
100. Рисунок 6.18 – Износостойкость ГКП: 1 – ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$; 2 – ГКП Ni – МП Cr_3C_2 , 3 – Ni.
101. Рисунок 6.19 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – МП Cr_3C_2 (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 часов.
102. Рисунок 6.20 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – МП Cr_3C_2 (2) от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К.
103. Рисунок 6.21 – Износостойкость ГКП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (1) и Ni – МП Cr_3C_2 (2), отожженных в вакууме соответственно при температурах 873 и 1273 К в течение 75 и 120 минут.
104. Рисунок 6.22 – Коррозионная стойкость гальванических цинковых покрытий.

Список таблиц:

1. Таблица 1.1 – Структура и кристаллохимические характеристики хрома, его карбидов и боридов.
2. Таблица 1.2 – Термодинамические и теплофизические свойства боридов и карбидов хрома.
3. Таблица 1.3 – Стойкость боридов переходных металлов в жидких средах.
4. Таблица 1.4 – Стойкость карбидов хрома в жидких средах.
5. Таблица 1.5 – Механические свойства боридов.
6. Таблица 1.6 – Механические свойства карбидов.
7. Таблица 1.7 – Химический состав диборида хрома (плавки 1 – 4) и показатели процесса.

8. Таблица 1.8 – Физико-механические свойства материалов на основе (Ti, Cr) В₂.
9. Таблица 1.9 – Показатели электроплавки.
10. Таблица 1.10 – Показатели процесса производства карбида хрома.
11. Таблица 1.11 – Карбид хрома ТУ 1479–00212462473–2000.
12. Таблица 1.12 – Модифицирование свойств порошка Cr₃C₂ при обработке в импульсной плазме.
13. Таблица 1.13 – Основные свойства карбидохромовых твёрдых сплавов.
14. Таблица 2.1 – Характеристики трехструйного реактора.
15. Таблица 2.2 – Характеристики и ресурсные показатели электродугового подогревателя азот-кислородной смеси различных конструктивных вариантов исполнения.
16. Таблица 2.3 – Технологические условия осуществления плазмометаллургического производства карбонитрида хрома.
17. Таблица 2.4 – Влияние положения фурмы для ввода высокодисперсного сырья в камеру смешения на величину его потерь и эффективность переработки при углах наклона плазменных струй 30 /45 (варианты 1 – 6), 90 (вариант 7).
18. Таблица 2.5 – Показатели работы дозатора для малосыпучего высокодисперсного сырья для различных конструктивных вариантов исполнения.
19. Таблица 2.6 – Конструктивные особенности, показатели работы рукавного фильтра для улавливания нанодисперсных порошков и характеристики качества уловленного продукта.
20. Таблица 2.7 – Основные рабочие характеристики плазмотронов, потенциально пригодных для трёхструйного реактора.
21. Таблица 2.8 – Зависимость характеристик плазменного потока от подводимой к реактору мощности.

22. Таблица 2.9 – Распределение тепловых потерь в реакторе ($P = 150$ кВт, $G_g = 9,0 \cdot 10^{-3}$ кг/с).

23. Таблица 2.10 – Условия формирования гарнисажных футеровок и их характеристики.

24. Таблица 2.11 – Значения коэффициентов А и В в уравнениях для теплообмена.

25. Таблица 3.1 – Составы газовой и конденсированной фаз.

26. Таблица 3.2 – Соотношения компонентов, принятые в расчетах.

27. Таблица 3.3 – Теплофизические свойства бора, хрома и его соединений.

28. Таблица 4.1 – Переменные факторы, выбранные для исследования процессов синтеза диборида хрома.

29. Таблица 4.2 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 1.

30. Таблица 4.3 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 2.

31. Таблица 4.4 – Характеристика продуктов, синтезированных по варианту 3.

32. Таблица 4.5 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процессы синтеза диборида хрома.

33. Таблица 4.6 – Размер частиц и параметры решетки диборида хрома плазменного синтеза.

34. Таблица 4.7 – Параметры синтеза диборида хрома и его основные характеристики.

35. Таблица 4.8 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса синтеза карбонитрида хрома.

36. Таблица 4.9 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 1

37. Таблица 4.10 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 2.

38. Таблица 4.11 – Характеристики продуктов, синтезированных по варианту 3.

39. Таблица 4.12 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процесс синтеза карбонитрида хрома.

40. Таблица 4.13 – Размер частиц и параметры кристаллической решетки карбонитрида хрома плазменного синтеза.

41. Таблица 4.14 – Параметры синтеза карбонитрида хрома и его основные характеристики.

42. Таблица 4.15 – Характер температурной зависимости размера частиц различных веществ при их росте в плазменном потоке.

43. Таблица 4.16 – Сравнение расчетных и экспериментальных результатов.

44. Таблица 5.1 – Изменение характеристик бориды хрома при рафинировании.

45. Таблица 5.2 – Изменение характеристик карбонитрида хрома при рафинировании.

46. Таблица 5.3 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности порошка карбонитрида хрома при отжиге в аргоне.

47. Таблица 5.4 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в азоте.

48. Таблица 5.5 – Состав и количество продуктов десорбции образцов бориды и карбонитрида хрома.

49. Таблица 5.6 – Влияние удельной поверхности и времени контактирования с воздухом на окисленность образцов бориды и карбонитрида хрома.

50. Таблица 5.7 – Характеристики термоокислительной устойчивости нанопорошков карбонитрида хрома.

51. Таблица 6.1 – Техничко-экономические показатели производства бориды, карбонитрида и карбида хрома.

52. Таблица 6.2 – Сравнение технологических и технико-экономических показателей разработанной и базовой технологий плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбонитрида хрома.

53. Таблица 6.3 – Основные характеристики нанопорошка (НП) и микропорошка (МП) диборида хрома.

54. Таблица 6.4 – Элементный химический состав электроосажденного никеля и ГКП Ni – НП CrB₂.

55. Таблица 6.5 – Значения внутренних напряжений и коррозионных токов в покрытиях разной толщины.

56. Таблица 6.6 – Основные характеристики порошков карбонитрида и карбида хрома.

57. Таблица 6.7 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП от катодной плотности тока.

58. Таблица 6.8 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП и их микротвердости от концентрации порошков в электролите.

59. Таблица 6.9 – Элементный химический состав электроосажденного никеля и ГКП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂.

60. Таблица 6.10 – Влияние толщины покрытий на внутренние напряжения и токи коррозии.