

го решения малопроизводительны и позволяют получать TiB_2 в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 5-10 мкм. Есть основания предполагать, что введение TiB_2 в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньшим или сопоставимым с размером частиц Al_2O_3 (0,1 – 1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

Литература.

1. Галевский Г.В. *Металлургия алюминия: справочник по технологии и оборудованию* / Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов ; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : СибГИУ, 2009. – 251 с.
2. Serlire M. *Cathodes in Aluminum Electrolysis* / M. Serlire, H.A. Oye // Dusseldorf: Aluminium – Verlag, - 2010. - 698 p.
3. Grotheim K. *Introduction to Aluminium Electrolysis* / K. Grotheim, H. Kvande - Dusseldorf: Aluminium - Verlag, 1993 - 260 p.
4. Li J. *Research progress in TiB_2 wettable cathode for aluminum reduction*/ J. Li [et al.] // *The Journal of The Minerals*. – 2008. - Vol. 60, Issue 8. – P. 32–37
5. Пат. 2498880 РФ, МПК C04B35/58. *Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера*/ В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринавичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет. - 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опубл. 20.11.2013. – 8 с
6. Pat. EP2493813 A1 *Methods of making titanium diboride powders*/ Jianagesh A. Sikhar; publ. 05.09.2012 – 4 p.
7. Subramanian C. *Synthesis and consolidation of titanium diboride* / C. Subramanian, T.S.R.Ch. Murthy, A.K. Suri// *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – Vol. 25, Issue 4. – 2007. – pp. 345–350
8. Pat. EP 2748119 B1 *Titanium diboride granules as erosion protection for cathodes*; publ. 30.11.2016 – бр.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА

А.К. Гарбузова, асп., В.В. Руднева, д.т.н., проф., Г.В. Галевский, д.т.н., проф.

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (8-3843) 74-89-13

E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Аннотация: Исследован процесс плазмометаллургического синтеза карбида титана в наносо-стоянии. Определены технологические параметры и возможность получения порошка карбида титана со средним размером частиц 34–36 нм.

Abstract: The process of plasma metallurgical synthesis of titanium carbide in the nano investigated. The processing parameters and the possibility of obtaining a titanium carbide powder with an average particle size 34 - 36 nm defined.

Карбид титана TiC – износо- и коррозионностойкий, твердый, химически инертный материал, востребован для изготовления твердых сплавов, металлокерамического инструмента, жаропрочных изделий, защитных покрытий металлов [1]. Новые перспективы применения карбида титана открываются при использовании его в наносо-стоянии: поверхностное модифицирование сплавов, сверх-твердых материалов и др. [2 – 4].

Целью работы является создание научных и технологических основ плазмометаллургического синтеза карбида титана и его физико-химическая аттестация, для достижения которой ставились и решались следующие задачи: анализ современного состояния производства и применения карбида титана; определение характеристик трёхструйного плазменного реактора; модельно-математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков; прогнозирование основных техно-логических показателей плазмометаллургического производства карбида титана на основе результа-тов моделирования и выбор оптимального технологического варианта; реализация плазмометаллур-

гической технологии производства карбида титана, его физико-химическая аттестация и определение технико-экономических показателей.

Для оптимизации параметров плазмометаллургического производства карбида титана выбран методологический подход, описанный в работах [5 – 10]. По результатам моделирования осуществлен выбор титансодержащего сырья. Из оксидного сырья этим требованиям отвечает TiO_2 марки P-1, поставляемый в виде порошка крупностью -1 мкм. Однако производимые в настоящее время в России порошки Ti марок ПТС, ПТМ, ПТОМ – грубозернистые и этим требованиям не удовлетворяют. Поэтому выбор сделан в пользу поставляемого зарубежными производителями микропорошка Ti марки ПТМк, крупностью менее 5 мкм, в целом доступного, но дорогостоящего.

Технологические исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, что позволило найти зависимости содержания в продуктах синтеза карбида титана и сопутствующих ему примесей от определяющих факторов. При экспериментальном исследовании в обоих случаях реализована полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} . Оптимизировалось содержание в продуктах синтеза карбида титана и свободного углерода. Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов. Для исследуемых технологических вариантов получены математические модели, описывающие зависимость содержания карбида титана в продуктах синтеза от основных параметров:

вариант I:

$$y_1[TiC] = 17.3211 + 0,0105 \cdot T_0 - 0,0156 \cdot T_{зак} + 0,1859 \cdot C - 3,432 \cdot [H_2] - 0,4078 \cdot Q + 0,000004562 \cdot T_0 \cdot T_{зак} + 0,000782 \cdot T_0 \cdot [H_2] - 0,0000567 \cdot T_{зак} \cdot C - 0,000435 \cdot T_{зак} \cdot [H_2] + 0,0001353 \cdot T_{зак} \cdot Q;$$

$$y_2[C_{своб}] = -11,865 + 0,01667 \cdot T_0 + 0,08736 \cdot C + 1,4624 \cdot [H_2] + 0,09257 \cdot Q - 0,00000576 \cdot T_0 \cdot T_{зак} - 0,001273 \cdot T_{зак} \cdot C - 0,0000438 \cdot T_0 \cdot [H_2] + 0,0000294 \cdot T_0 \cdot [H_2] + 0,0000364 \cdot T_{зак} \cdot C - 0,000053 \cdot T_{зак} \cdot Q + 0,020853 \cdot [H_2] \cdot Q.$$

вариант II:

$$y_1[TiC] = -182,277 + 0,05187 \cdot T_0 + 0,000927 \cdot T_{зак} + 0,9428 \cdot C - 0,4464 \cdot [H_2] - 0,1208 \cdot Q - 0,0001878 \cdot T_0 \cdot C;$$

$$y_2[C_{своб}] = -13,162 + 0,01157 \cdot T_{зак} + 0,01588 \cdot C - 0,1244 \cdot [H_2] + 0,00013 \cdot Q - 0,000001162 \cdot T_0 \cdot T_{зак} + 0,00279 \cdot T_0 + 0,000057 \cdot T_{зак} \cdot [H_2] + 0,005707 \cdot [H_2] \cdot Q,$$

где T_0 – начальная температура плазменного потока, К;

$T_{зак}$ – температура закалки продуктов синтеза, К;

C – количество углеводорода от стехиометрически необходимого для получения карбида титана, %;

$[H_2]$ – концентрации водорода в плазмообразующем газе, % об;

Q – количество атомарного азота в плазмообразующем газе от стехиометрически необходимого для образования циановодорода, %.

Содержание в продуктах синтеза карбида титана при использовании в качестве сырья: вариант I – порошка диоксида титана и природного газа; вариант II – порошка титана и природного газа является функцией пяти факторов (количества углеводорода, начальной температуры плазменного потока, температуры закалки продуктов синтеза, количества атомарного азота и концентрации водорода в плазмообразующем газе). Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$C > T_0 > T_{зак} > Q > [H_2].$$

Продукты синтеза представляют собой порошки цвета от серого до черного с удельной поверхностью для варианта I – 29000 – 32000 м²/кг, для варианта II – 33000 – 35000 м²/кг. Оптимальное сочетание технологических факторов для получения материалов с максимальным содержанием карбида титана соответствует следующим условиям: начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическому соотношению реагентов, содержанию 25% об. водорода в плазмообразующем газе и температуре закалки продуктов синтеза 2800 К. Полученные порошки содержат: вариант I – TiC – 92,13%, $C_{своб}$ – 1,31%, TiO_2 – 6,56%, $N_{связ}$ – 0,82%; вариант II – TiC – 93,42%, $C_{своб}$ – 1,21%, $Ti_{своб}$ – 5,37%, $N_{связ}$ – 0,97%. Содержание карбида титана, как в первом варианте, так и во втором, превышает 92%, что при такой дисперсности порошков является практически максимальным и позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процессов.

Комплексная физико-химическая аттестация показала, что нанопорошок карбида титана представлен агрегатами шаровидной формы размером от 150 до 600 нм, образованных сообществом частиц кубической формы достаточно широкого размерного диапазона – от 10 до 60 нм. Ограниченная

форма частиц карбида титана свидетельствует об образовании их по механизму «пар – кристалл», предположительно при взаимодействии паров титана и циановодорода.

Результаты модельно-математического и экспериментального исследований позволили прогнозировать технологические показатели плазменного производства карбида титана для различного вида титансодержащего сырья и выбрать оптимальный технологический вариант. Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики карбида титана соответствуют следующим: крупность порошка титана, мкм – 5; количество карбидизатора, % от стехиометрического – 120-140; начальная температура плазменного потока, К – н.м. 5400; температура закалки, К – 2600÷2800; выход карбида титана, % масс. – 92; производительность, кг/ч – 3,7; удельная поверхность, м²/кг – 33000-35000; размер частиц, нм – 34–36; форма частиц – ограниченная, кубическая.

Технология плазмометаллургического синтеза титана реализована в трёхструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт в условиях НПФ «Полимет» с использованием в качестве сырья титана и природного газа, содержащего метана до 94 % об. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП-104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. 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 газа, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов.

Расчет экономических показателей выявил, что при объеме производства 26 т карбида титана в год отпускная цена составляет 400 \$/кг, что свидетельствует о конкурентоспособности его на мировом рынке наноматериалов.

Литература.

1. Кипарисов С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
2. Галевский Г.В. Некоторые вопросы применения наночастиц порошков тугоплавких соединений в качестве модифицирующих комплексов различного назначения / Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов // СибГИУ. – Новокузнецк, 1999. – Вып. 8. – С. 46 – 53.
3. 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.
4. Руднева В.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наночастицами / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. - № 3. – С. 39 – 43.
5. Ноздрин И.В. Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 27 – 32.
6. 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.
7. 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.
8. 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, М.А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. - № 10. – С. 12 – 17.
9. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация наночастиц карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. - № 12. – С. 3 – 8.
10. Ширяева Л.С. Исследование плазменного синтеза наночастиц карбида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов // СибГИУ. – Новокузнецк, 2012. – Вып. 29. – С. 94 – 101.