

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

Поваляев Павел Вадимович

**ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ БОРИДОВ И КАРБИДОВ
ХРОМА БЕЗВАКУУМНЫМ МЕТОДОМ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Пак Александр Яковлевич

доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли

Официальные оппоненты:

Евлашин Станислав Александрович

доктор химических наук, старший преподаватель центра технологий материалов, автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Жуков Илья Александрович

доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Физико-технического факультета, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита диссертации состоится «17» сентября 2025 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.34 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2А, строение 11, ауд. 312.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.34
к.т.н., доцент

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Сапрыкина', located below the typed name of the secretary.

Сапрыкина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время карбиды и бориды переходных металлов представляют большую и сложную группу соединений с перспективными и уникальными свойствами, благодаря чему данный тип соединений активно используется во многих отраслях промышленности. Такие материалы характеризуются чрезвычайно высокими температурами плавления и твёрдостью, а также высокой каталитической активностью, прочностью, стойкостью на износ, химической инертностью, стойкостью к эрозии и широким спектром электрических свойств. Применение таких материалов возможно в аэрокосмической отрасли и в обрабатывающей промышленности. Также в последние годы обсуждается возможность использования боридов и карбидов металлов в качестве катализаторов для получения водорода из воды. Многообразие возможных кристаллических модификаций соединений бора и углерода позволяет предполагать возможным создание множества порошковых и композиционных материалов для различных отраслей.

Ввиду того что одним из важнейших элементов при производстве ферросплавов и нержавеющей стали является хром, который также используется для создания жаропрочных сплавов, упрочнения и легирования сталей, многие научные группы проводят исследования в области фазовых превращений в системе «бор-углерод-хром» (В-С-Сr). Система «В-С-Сr» включает большую группу соединений, физико-химические свойства которых представляют значительный практический интерес, к таким соединениям относятся диборид хрома CrB_2 , карбид хрома Cr_3C_2 и карбид бора B_4C . Таким образом, разработка и модернизация методик синтеза данных соединений с исследованием свойств получаемых порошков является актуальной и современной задачей.

На сегодняшний день известно несколько способов получения данных порошков, например, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, осаждение из газовой фазы, механохимический синтез, карботермическое и боротермическое восстановление металлов, а также реакционное спекание. Однако, существующие методы реализованы при использовании защитных сред (вакуум и инертный газ), что требует использования дорогостоящего вакуумно-газового оборудования. Также некоторые методы синтеза требуют добавления присадок для повышения реакционной способности исходной шихты, что обеспечивает формирование примесей в продукте синтеза и требует внедрения дополнительных стадий очистки продукта.

Одним из перспективных направлений развития в области синтеза тугоплавких материалов является метод электродугового синтеза, реализуемого в открытой воздушной среде.

Отказ от использования вакуумно-газового оборудования и мероприятий по герметизации реакционной зоны позволяет ликвидировать этап технологической цепи, а также существенно снизить стоимость создаваемых установок и упростить их конструкцию. Помимо этого, достижение высоких температур за короткий промежуток времени при использовании электродугового метода синтеза, в совокупности с отказом от газового оборудования, существенно снижает продолжительность рабочего цикла (до 2-5 минут). Методика доказала свою состоятельность на примере процессов получения углеродных наноструктур и карбидов переходных металлов. Однако, безвакуумный электродуговой метод ранее не применялся к решению задачи получения и исследования процессов синтеза порошков систем «углерод-хром» и «бор-хром». Кроме того, данный метод является относительно новым, в этой связи не отработаны технические решения и подходы к увеличению объемов получаемого продукта, а также обеспечения требуемой чистоты продуктов синтеза. Таким образом, актуальным является вопрос модернизации безвакуумного электродугового метода и оборудования для его реализации, а также проведения экспериментальных исследований по получению востребованных материалов на основе вышеуказанных соединений.

Разрабатываемая методика позволяет использовать помимо промышленного исходного сырья также и вторичное сырье, в частности, углеродный материал, полученный при переработке нефтяных отходов. При предварительной обработке отходов происходит формирование синтез-газа (смесь монооксида углерода и водорода) и углеродного порошка, что способствует вовлечению низкосортного сырья и отходов в производственные циклы получения тугоплавких материалов. Эти тезисы соответствуют энергетической стратегии Российской Федерации, на период до 2035 года, где особенная роль отводится водородным энергетическим технологиям, замкнутым сырьевым циклам. Кроме того, данное исследование также соответствует задачам отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в промышленном производстве», принятой в конце 2022 года.

Цель исследования. Разработка методики и оборудования для синтеза порошков систем «бор-углерод», «углерод-хром» и «бор-хром» и исследование структуры и свойств объемных материалов на их основе.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработать конструкцию реакционной зоны безвакуумного электродугового реактора постоянного тока для реализации процесса синтеза порошков на основе диборида хрома CrB_2 , карбида хрома Cr_3C_2 и карбида бора B_4C .

2. Определить режимные параметры функционирования безвакуумного электродугового реактора, обеспечивающих формирование заданных температурных условий и состава защитной газовой среды для получения максимального выхода целевых фаз: диборид хрома CrB_2 , карбид хрома Cr_3C_2 и карбид бора B_4C .

3. Изготовить объемные материалы заданного состава на основе синтезированных порошков CrB_2 , Cr_3C_2 и B_4C при использовании метода искрового плазменного спекания.

4. Исследовать структуру, состав и свойства изготовленных объемных керамических образцов на основе карбида хрома, диборида хрома и карбида бора.

5. Разработать конструкцию электродугового реактора, обеспечивающего увеличение массы получаемого порошка диборида хрома CrB_2 в открытой воздушной среде.

Научная новизна:

1. Разработано оборудование для изучения закономерностей физико-химических процессов получения порошков диборида хрома CrB_2 и карбида хрома Cr_3C_2 методом электродугового синтеза в открытой воздушной среде.

2. Экспериментально определены режимные параметры работы электродугового реактора (сила тока на источнике постоянного тока 200 А и продолжительность дуговой стадии 60 с), обеспечивающие формирование заданных температурных условий и состава защитной газовой среды в зоне реакции для синтеза порошков систем «бор-хром» (CrB_2) и «углерод-хром» (Cr_3C_2) при нагреве смесей порошков заданного состава дуговым разрядом в открытой воздушной среде.

3. Изучена структура и свойства объемных керамических образцов, полученных методом искрового плазменного спекания порошков систем «бор-хром» (CrB_2), «углерод-хром» (Cr_3C_2) и «бор-углерод» (B_4C), синтезированных безвакуумным электродуговым методом, получены объемные керамические образцы с твердостью 11,4 ГПа (Cr_3C_2), 12,6 ГПа (CrB_2), 22,3 ГПа (B_4C) и относительной плотностью 92,2 % (Cr_3C_2), 92,5 % (CrB_2), 95,2 % (B_4C).

4. Разработан подход для увеличения выхода получаемого порошка диборида хрома в 2,14 раза (до ~ 15 г), основанный на методике безвакуумного электродугового синтеза материалов с использованием разработанной конструкции трёхфазного электродугового реактора постоянного тока, что обеспечивает повышение температур в зоне реакции и длительное поддержание стабильных условий синтеза.

5. Установлено, что использование карбида хрома Cr_3C_2 , синтезированного безвакуумным электродуговым методом из порошков чистого хрома и углеродного остатка из нефтяных отходов, при изготовлении объемных керамических образцов методом искрового

плазменного спекания, способствует формированию керамики с механическими характеристиками сопоставимыми с характеристиками керамики, изготовленной в аналогичных условиях, но при использовании промышленных порошков хрома и углерода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная конструкция реакционной зоны и режимные параметры реактора ($I = 200$ А и $t = 60$ с) формируют условия, обеспечивающие синтез порошков диборида хрома (CrB_2) и карбида хрома (Cr_3C_2) вследствие нагрева смесей порошков заданного состава $\text{Cr}:\text{B} = 1,00:2,55$ и $\text{Cr}:\text{C} = 3,00:2,45$ дуговым разрядом постоянного тока, за счет формирования температурного режима (от 1200 до 2400 °С) и защитной среды из газов CO , CO_2 при минимальном содержании кислорода O_2 .

2. При спекании синтезированных порошков гексагонального CrB_2 , орторомбического Cr_3C_2 и ромбоэдрического B_4C методом искрового плазменного спекания при давлении 30 (Cr_3C_2) и 60 (CrB_2 , B_4C) МПа, а также температурах не менее 1300 (Cr_3C_2) и 1800 (CrB_2 , B_4C) °С при времени выдержки 10 минут формируются объемные керамические образцы без изменения фазового состава, структура которых приводит к достижению следующих значений твердости: 11,4 ГПа (Cr_3C_2), 12,6 ГПа (CrB_2), 22,3 ГПа (B_4C).

3. Использование разработанного трехфазного дугового реактора постоянного тока для реализации безвакуумного электродугового метода синтеза диборида хрома обеспечивает повышение температур в зоне реакции и стабильное поддержание заданных режимных параметров процесса (сила тока 200 А, продолжительность дуговой стадии 120 с), что способствует повышению выхода целевого продукта в 2,14 раза – с 7 до 15 г.

Практическая значимость работы:

1. Предложена конструкция зоны реакции электродугового реактора постоянного тока, которая обеспечивает формирование соединений систем «бор-углерод», «углерод-хром» и «бор-хром» при минимальном количестве примесей в виде эрозионного графита, дополнительно определены режимные параметры работы реактора, обеспечивающие максимальный выход целевых фаз диборида хрома CrB_2 , карбидов хрома Cr_3C_2 и бора B_4C .

2. Разработаны керамические материалы заданного состава из гексагонального CrB_2 , орторомбического Cr_3C_2 и ромбоэдрического B_4C , синтезированных безвакуумным электродуговым методом. Также изготовлены объемные керамические образцы на основе порошка карбида хрома Cr_3C_2 , синтезированного из порошка чистого хрома и углеродного остатка из продуктов нефти – асфальтенов, и карбида бора при добавлении 20 мас. % диборида хрома CrB_2 .

3. Разработан трехфазный электродуговой реактор постоянного тока, обеспечивающий формирование заданных условий синтеза (температурный режим и защитная газовая среда) и увеличение выхода синтезируемого порошка дихорида хрома (CrB_2) в 2,14 раза (с 7 до 15 г).

4. Предложен метод синтеза порошка карбида хрома Cr_3C_2 с использованием продуктов нефти (асфальтенов) — углеродного материала с различной морфологией частиц, полученного на безвакуумном электродуговом реакторе постоянного тока с горизонтальным расположением электродов.

Созданные результаты интеллектуальной деятельности оформлены в виде патентов № 2811920 и № 2791977 и свидетельства регистрации программы ЭВМ № 2022611637 «Управление системой позиционирования электродов и регистрация параметров рабочего режима дугового реактора постоянного тока». Результаты диссертационной работы использованы при выполнении ряда проектов: Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК Россия-Беларусь», проект № ЗГУРБ/2022 от 24.05.2022), Российского научного фонда № 22-13-20016, Государственного задания № 075-03-2025-439/2 (FSWW-2025-0003) и № 075-03-2024-082/2 (FZES-2024-0001).

Реализация работы: Результаты диссертационной работы используются в научных исследованиях института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси и Сургутском государственном университете при реализации НИОКР.

Достоверность данных, полученных в результате исследования, подтверждается при использовании общеизвестных аналитических методик, методик проведения экспериментов, сертифицированного аналитического оборудования и методов физико-химического анализа, повторяемостью результатов и отсутствием противоречий с исследовательскими работами, опубликованными в научной периодике.

Личный вклад автора состоит в создании и разработке электродуговых реакторов постоянного тока различной конфигурации и их модернизации, в сборе и анализе литературных данных, проведении и систематизации экспериментальных исследований, анализе и обработке получаемых данных, а также интерпретации результатов исследований и подготовке научных публикаций.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ведущих международных и российских конференциях: Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации.» (г. Новосибирск, 2021 г.), Международная научно-

практическая конференция «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2021 г.), Всероссийская научно-практическая конференция «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (г. Кемерово, 2021 г., 2024 г.), Международная научно-техническая конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (г. Томск, 2022 г., 2024 г.), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология XXI веке» (г. Томск, 2023 г.), Всероссийская с международным участием молодежная конференция «Бутаковские чтения», (г. Томск, 2022 г., 2023 г.), Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2022» (ICMTMTE 2022) (г. Севастополь, 2022 г.), Всероссийская научно-практическая конференция «Студент-наука» (г. Воронеж, 2022 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus), 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, создано 3 РИДа.

Структура и объём работы. Текст диссертационной работы состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы. Диссертации изложена на 166 страницах, включая 55 рисунков и 11 таблиц. Библиография включает 198 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования и проведен анализы степени разработанности темы, сформулированы цели, задачи исследования, научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор, включающий сведения о свойствах таких порошков как диборид хрома CrB_2 , карбид хрома Cr_3C_2 и бора B_4C . Из проведенного литературного обзора определено несколько способов получения вышеуказанных порошков, однако, существующие методы реализованы при использовании защитных сред (вакуум и инертные газы) или требуют введения дополнительных присадок для повышения реакционной способности шихты, что обеспечивает формирование дополнительных примесей в продукте синтеза. По результатам литературного обзора методов синтеза тугоплавких материалов, обеспечивающих возможность получения порошков диборида хрома CrB_2 , карбид хрома Cr_3C_2 и бора B_4C , выявлено, что большинство методов имеют ограничения по синтезу данных порошков. Одним из перспективных направлений в области синтеза тугоплавких материалов является технология электродугового синтеза в открытой воздушной среде. Применение эффекта горения дугового разряда в открытой воздушной среде, для решения задач синтеза данных порошков, позволило бы упростить и удешевить процесс их производства.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований, реализация которых основана на использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока, созданного для решения задач синтеза безоксидных соединений. В работе приведено подробное описание конструктивных особенностей и принципа работы используемого реактора, принцип работы которого основан на эффекте горения дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде.

В рамках данной работы известная конструкция дугового реактора модифицировались в соответствии с поставленными целью и задачами. Измененная конструкция реакционной зоны реактора предотвращает загрязнение продукта эрозионным графитом (рисунок 1). Для данной конфигурации реактора реализованы измерения энергетических параметров, анализ формирующейся газовой среды, оценка температурных режимов работы и влияния режимов работы реактора на изменение массового баланса элементов системы. Что позволяет утверждать о достижении необходимых условий для формирования целевых фаз.

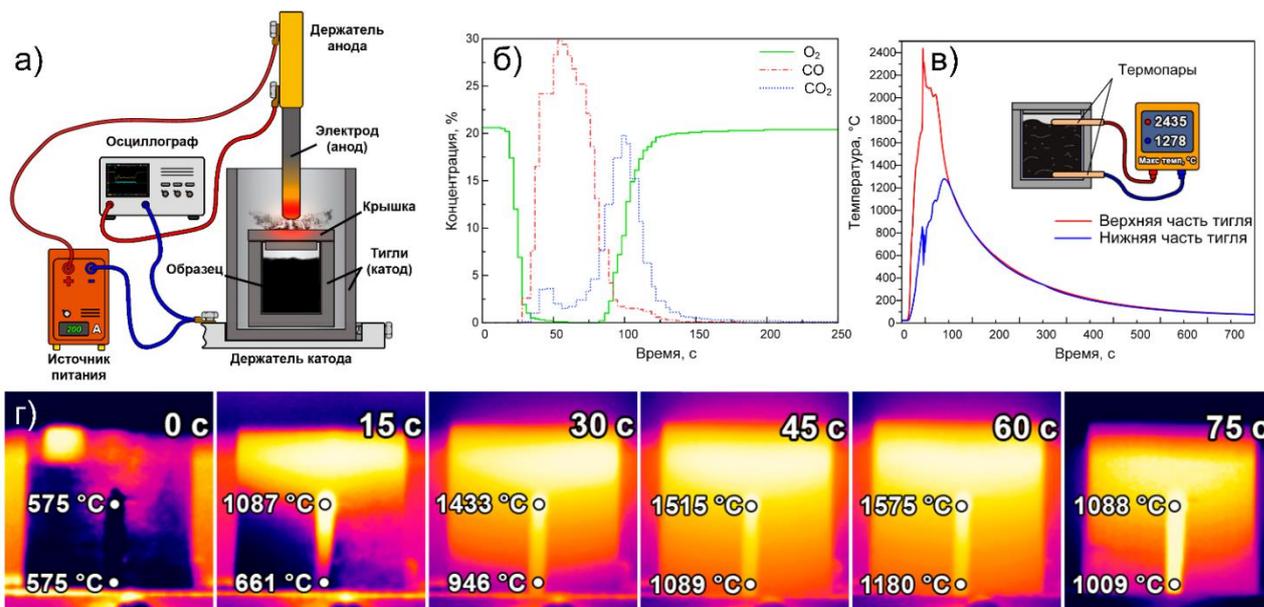


Рисунок 1 – Упрощенная схема однофазного дугового реактора постоянного тока (а), анализ газовой среды (б), измерение температуры в полости тигля (в) и на внешней стенке тигля (г)

Также в главе 2 представлены характеристики используемого сырья и методика их подготовки к экспериментальным исследованиям, показаны используемые методы физико-химического анализа материалов, способ получения объёмных керамических образцов и методы анализа механических свойств полученной керамики.

В третьей главе показана возможность синтеза порошков диборида хрома CrB_2 , карбида хрома Cr_3C_2 и карбида бора B_4C безвакуумным электродуговым методом (рисунок 2). В свою очередь использование конструкции реакционной зоны, разработанной в главе 2, снижает долю примесей в виде эрозионного графита, до минимального значения (в пределах точности обнаружения графита методом рентгеновской дифрактометрии).

По результатам экспериментальных серий определены условия для получения кристаллических фаз диборида хрома CrB_2 , карбида хрома Cr_3C_2 и карбида бора B_4C (рисунок 2), а именно режимные параметры электродугового реактора постоянного тока и атомарные соотношения исходных компонентов.

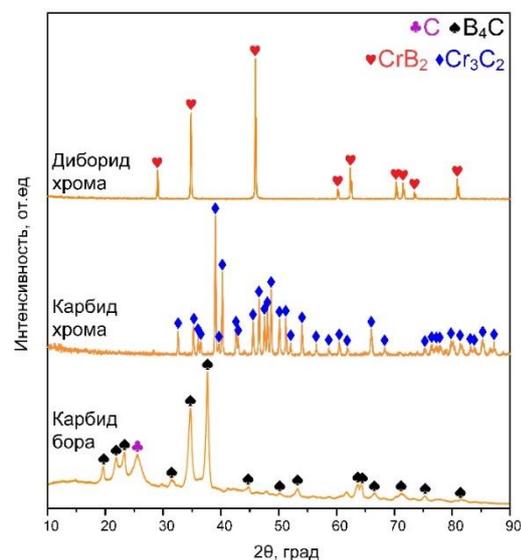


Рисунок 2 – Картины рентгеновской дифракции синтезированных образцов

В результате исследования фазового состава установлено, что формирование искоемых кристаллических фаз без примесей происходит при атомарных соотношениях исходных порошков Cr:B = 1,00:2,55 (CrB_2), Cr:C = 3,00:2,45 (Cr_3C_2) и следующих режимных параметрах дугового реактора: сила тока 200 А и продолжительность дуговой стадии 60 с.

Синтез порошка карбида бора осуществлялся по ранее определенному атомарному соотношению исходных компонентов (B:C = 4:1), в данном исследовании показана возможность синтеза порошка карбида бора, но при использовании разработанной конструкции реакционной зоны, снижающей примеси графита. Для синтеза карбида бора были использованы такие же режимы, как и в экспериментах по синтезу карбида и диборида хрома. Использование модернизированной конструкции реакционной зоны и указанных параметров работы реактора позволило снизить интенсивность главного максимума графита, относительно максимума карбида бора, в 12 раз (с 3,617 до 0,285 от.ед.).

Исследование образцов диборида хрома, при использовании растровой электронной микроскопии, позволило оценить морфологию, размер частиц, а также химический состав порошка. По данным энергодисперсионного анализа в составе полученного образца идентифицированы частицы с содержанием хрома (~ 77,3 %), бора (~ 15,6 %) и углерода (~ 7,1 %). По обзорным светлопольным снимкам просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3) определено, что размер частиц варьируется от ~ 50 до 500 нм.

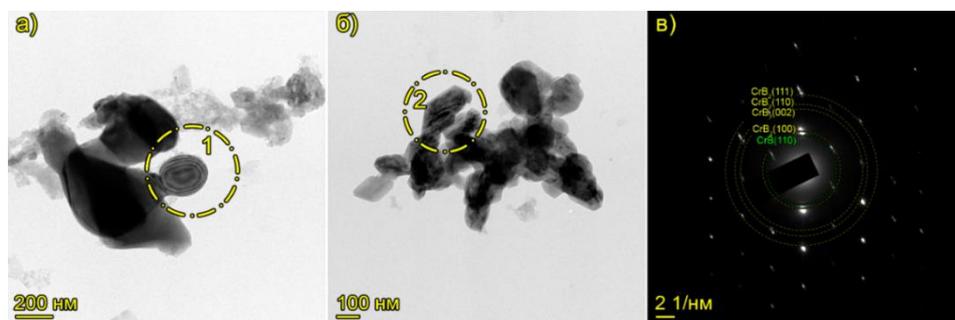


Рисунок 3 – Результаты просвечивающей микроскопии порошка диборида хрома: обзорные светлопольные снимки (а,б), картина дифракции электронов частицы (область 2) с обозначенными индексами Миллера (в)

Картина дифракции электронов SAED частиц порошка диборида хрома (рисунок 3 б, область 2) представляет собой совокупность регулярных интенсивных точечных рефлексов (рисунок 3 в), что является свидетельством наличия монокристаллической структуры данного типа частиц. На электронограмме идентифицированы свойственные для кристаллов диборида хрома CrB_2 рефлекссы, также встречаются следы фаз CrB, представленные кристаллографической

плоскостью $\{110\}$. Свидетельством монокристалличности полученных частиц может являться появление контуров экстинкции по всему телу кристалла (рисунок 3 а, область 1).

На примере процесса получения карбида хрома Cr_3C_2 исследовано распределение кристаллических фаз и частиц по размерам (рисунок 4) в полости графитового тигля в зависимости от приближения или отдаления от точки инициирования дугового разряда.

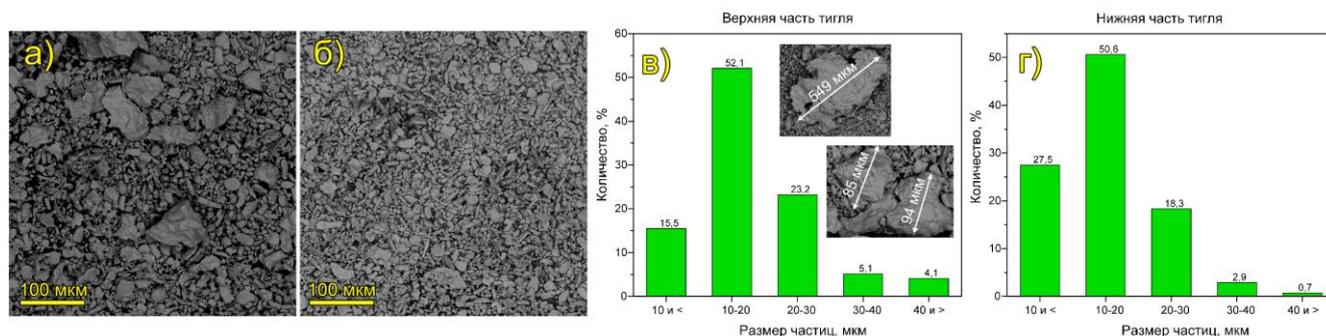


Рисунок 4 – Результаты растровой электронной микроскопии: обзорное BSE-изображение образца карбида хрома полученного с верхней (а) и нижней (б) части тигля; распределение размеров частиц порошка, полученного в верхней (v) и нижней (г) части тигля

По данным растровой электронной микроскопии в обоих случаях большую часть полученного порошка формируют частицы размерами от 10 до 20 мкм, однако, концентрация частиц размером от 30 мкм и выше увеличивается в порошке, полученном в верхней части тигля, что объясняется повышенными температурами и, как следствие, плавлением верхнего слоя порошка. Также в данном образце обнаружены агломераты размерами от 80 до 600 мкм.

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 5), значительных изменений фазового состава полученных порошков не наблюдается, основной фазой, формирующей порошок, является карбид хрома Cr_3C_2 , однако, в порошке с нижней части тигля идентифицированы максимумы Cr_7C_3 большей интенсивности (4,1 % в нижней точке тигля и 0,8 % в верхней).

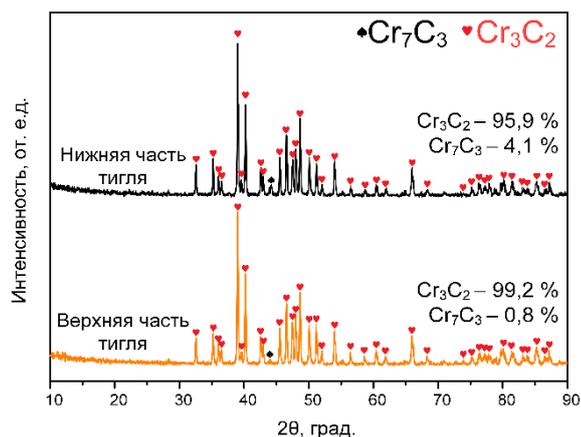


Рисунок 5 – Распределение кристаллических фаз карбида хрома в нижней и верхней частях тигля

По снимкам просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 6) порошок карбида бора имеет однородные кристаллы плотного строения размером от ~ 150 до ~ 700 мкм, полученный порошок содержит 79 % бора и 21 % углерода, что соответствует распределению массовой доли элементов в составе соединения B_4C .

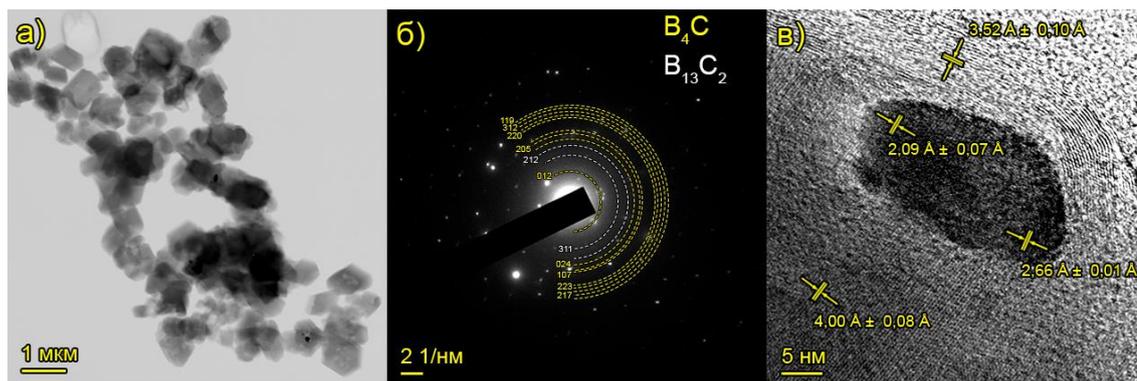


Рисунок 6 – Результаты просвечивающей микроскопии порошка карбида бора: обзорный светлопольный снимок образца (а), картина дифракции электронов (б), изображение частицы в режиме прямого разрешения (в)

Картина дифракции электронов частицы карбида бора (рисунок 6 в) представляет собой совокупность регулярно расположенных точечных рефлексов, характерных для монокристаллического состояния частиц. Полученные межплоскостные расстояния, в пределах допустимых погрешностей, соответствуют эталонным значениям межплоскостных расстояний фазы карбида бора B_4C (JCPDS 35-798). Согласно снимкам прямого разрешения, в полученном образце встречаются частицы карбида бора в углеродной матрице (структура типа «оболочка-ядро»). Образование такой структуры может быть вызвано разницей температур плавления материала ядра и коры, формирование такой структуры типично при использовании электродуговых методов синтеза.

Таким образом, определены режимные параметры дугового реактора, обеспечивающие формирование порошков CrB_2 , Cr_3C_2 и B_4C (таблица 1). Помимо этого, экспериментальные серии позволили установить предполагаемые механизмы формирования дихорида хрома ($CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$) и карбида хрома ($Cr \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_3C_2$) через формирование промежуточных фаз при локальных неоднородностях исходных материалов и недостаточном температурном режиме.

Таблица 1 – Параметры синтеза порошков дихорида хрома, карбида бора и карбида хрома

Материал	B_4C	Cr_3C_2	CrB_2
Атомарное соотношение	4,00:1,00	3,00:2,45	1:2,55
Сила тока, А	200	200	200
Длительность поддержания дугового разряда, с	60	60	60
Количество энергии, кВт·ч	0,061	0,067	0,064

В четвертой главе показана возможность получения объемной керамики заданного состава на основе порошков CrB_2 , B_4C , Cr_3C_2 , синтезированных безвакуумным электродуговым

методом. Изготовление образцов осуществлялось методом искрового плазменного спекания, параметры спекания отображены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры спекания объемных керамических образцов

Материал	Температура, °С	Давление, МПа	Время, мин	Набор температуры, °С/мин
B_4C	1800	60	10	100
CrB_2				
$B_4C + Cr_3C_2$ (25 мас. %)				
$B_4C + CrB_2$ (20 мас. %)				
Cr_3C_2	1300	30	10	100

Анализ фазового состава керамических образцов (рисунок 7) показал, что при спекании образцов фазовых превращений исходные кристаллические фазы не испытывают.

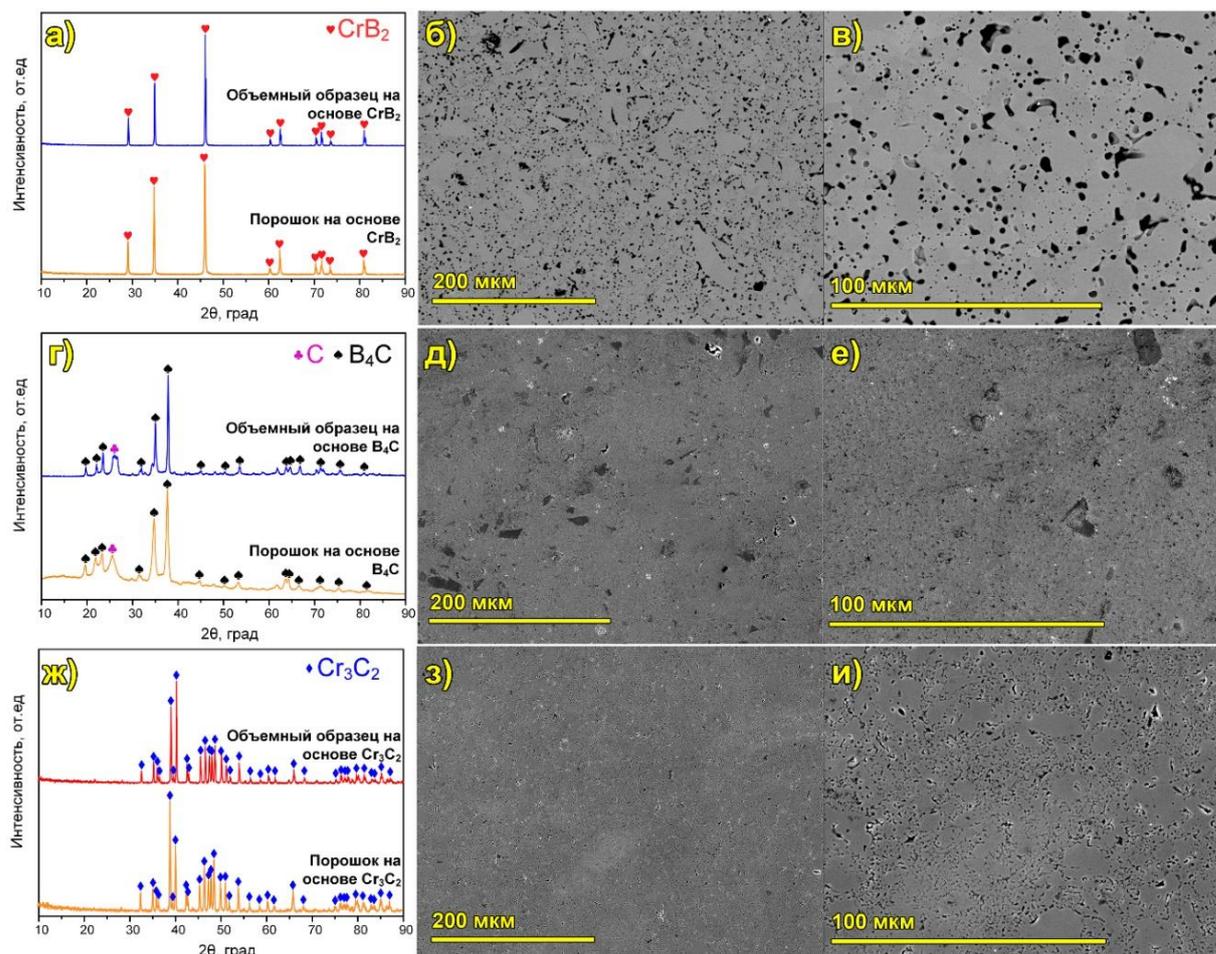


Рисунок 7 – Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии керамического образца на основе диборида хрома CrB_2 (а-в), карбида бора B_4C (г-е) и карбида хрома Cr_3C_2 (ж-и)

Однако, следует отметить сглаживание аморфного гало на $2\theta = 10-20^\circ$ (рисунок 7 г), что соответствует следам частиц аморфного бора, что вероятно связано с реакцией свободных частиц с частицами углерода, образуя частицы карбида бора B_4C . Наличие свободных частиц углерода подтверждает максимум на $2\theta = 26,1^\circ$, интенсивность которого также снижается после спекания.

По данным энергодисперсионного анализа керамика на основе: диборида хрома CrB_2 содержит атомы хрома (69,8 %), бора (28,5 %) и оксидные соединения (не более 1,7 %); карбида бора B_4C содержит атомы бора (69,1 %), углерода (29,12 %) и оксидные соединения (не более 1,78 %); карбида хрома Cr_3C_2 содержит атомы хрома (48,52 %), углерода (48,54 %) и оксидные соединения (не более 2,74 %).

С целью повышения механических свойств керамических образцов на основе карбида бора B_4C изготовлены образцы при добавлении 25 мас. % Cr_3C_2 и 20 мас. % CrB_2 (рисунок 8).

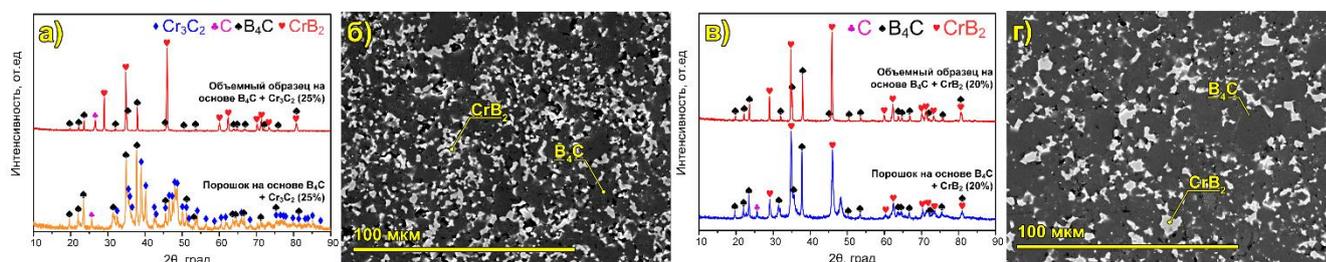
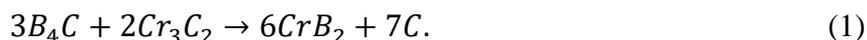


Рисунок 8 – Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии керамических образцов на основе карбида бора B_4C при добавлении 25 мас. % карбида хрома (а,б) и 20 мас. % диборида хрома (в,г)

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 8 а) при спекании керамики на основе карбида бора B_4C с добавлением 25 мас. % Cr_3C_2 происходит образование диборида хрома CrB_2 . Изменение фазового состава обусловлено диффузией атомов бора из карбида бора в карбид хрома под воздействием температуры, что приводит к формированию диборида хрома и высвобождению свободного углерода из соединений B_4C и Cr_3C_2 . После чего высвобождаемый углерод вступает в реакцию с атомами бора, образуя фазы диборида хрома CrB_2 и карбида бора B_4C , либо агломерируясь в отдельные участки с повышенным содержанием углерода. Образование диборида хрома CrB_2 в данном случае происходит согласно уравнению химической реакции (1):



Поверхность образца представляет собой совокупность зерен диборида хрома в матрице карбида бора (рисунок 8 б). Согласно элементному анализу зерна диборида хрома имеют следующий элементный состав: углерод (19,47 %), бор (68,47 %), хром (10,96 %) и оксидные

соединения (не более 1,1 %). По результатам элементного анализа зерен карбида бора определен следующий состав: бор (73,12 %), углерод (26,49 %) и оксидные соединения (не более 0,39 %).

По данным рентгеновской дифракции (рисунок 8 в) при спекании композиционного материала на основе карбида бора B_4C с добавлением дихорида хрома (20 мас. % CrB_2) изменений фазового состава не происходит. Однако, после спекания образца интенсивность максимума углерода снизилась до минимального значения (в пределах точности обнаружения частиц углерода методом рентгеновской дифрактометрии). Отсутствие свободного углерода в составе спеченной керамики может быть обусловлено реакцией между свободными атомами углерода и бора, что было показано при спекании керамики на основе карбида бора без добавок. Также следует отметить снижение интенсивности максимумов фазы карбида бора.

По данным растровой электронной микроскопии (рисунок 8 г) поверхность образца также представляет собой совокупность зерен дихорида хрома CrB_2 в матрице карбида бора B_4C . По данным элементного анализа зерна карбида бора (участки темного цвета) содержат в составе атомы бора (75,66 ат. %), углерода (22,30 ат. %) и хрома (1,66 ат. %). В образце также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 0,38 ат. %). Зерна дихорида хрома (участки светлого цвета) содержат в составе атомы бора (68,3 ат. %), хрома (17,21 ат. %) и углерода (12,99 ат. %). В образце также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 1,5 ат. %).

По результатам измерений твердости керамические образцы имеют следующие показатели твердости: B_4C – $22,3 \pm 1,8$ ГПа, CrB_2 – $12,6 \pm 0,3$ ГПа и Cr_3C_2 – $11,4 \pm 0,1$ ГПа. В таблице 3 представлены характеристики объемных образцов.

Таблица 3 – Характеристики объемных керамических образцов

Материал	Теоретическая/измеренная плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа
B_4C	2,52/2,40	95,2	$22,3 \pm 1,8$
CrB_2	5,2/4,81	92,5	$12,6 \pm 0,3$
Cr_3C_2	6,68/6,14	92,2	$11,4 \pm 0,1$
$B_4C + Cr_3C_2$ (25 мас. %)	2,92/2,81	88,3	$17,7 \pm 5,6$
$B_4C + CrB_2$ (20 мас. %)	3,43/3,03	96,2	$26,8 \pm 1,8$

Добавление 20 мас. % CrB_2 при спекании образца на основе B_4C обеспечивает повышение твердости с 22,3 до 26,8 ГПа за счет образования жидкой эвтектики B_4C-CrB_2 в процессе спекания с повышением плотности с 95,2 до 96,2 %, в свою очередь добавление 25 мас. % Cr_3C_2 наоборот,

снижает показатели твердости до 17,7 ГПа и относительной плотности до 88,3 %, вследствие образования участков со свободным углеродом.

Для образцов B_4C и $B_4C + 25$ мас. % Cr_3C_2 определены значения трещиностойкости методом индентирования, по СЭМ-изображениям отпечатка индентора на поверхности образцов (рисунок 9). Добавление 25 мас. % Cr_3C_2 привело к повышению вязкости разрушения керамики с 2,5 до 3,3 МПа·м^{1/2}.

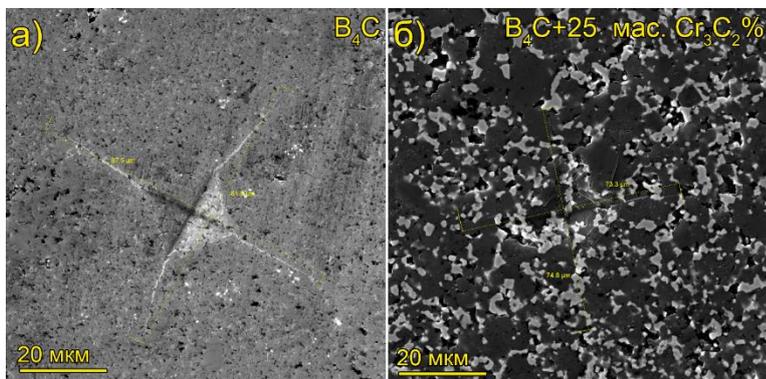


Рисунок 9 – СЭМ-изображения отпечатка индентора на поверхности объемных керамических образцов

В пятой главе на примере синтеза диборида хрома показана возможность увеличения массы выхода порошка с 1,5 до 7,0 г (рисунок 10 а) без повышения энергетических затрат при использовании однофазного дугового реактора (энергозатраты процесса составляет 0,1 кВт·ч, энергоёмкость 0,014 кВт·ч/г.).

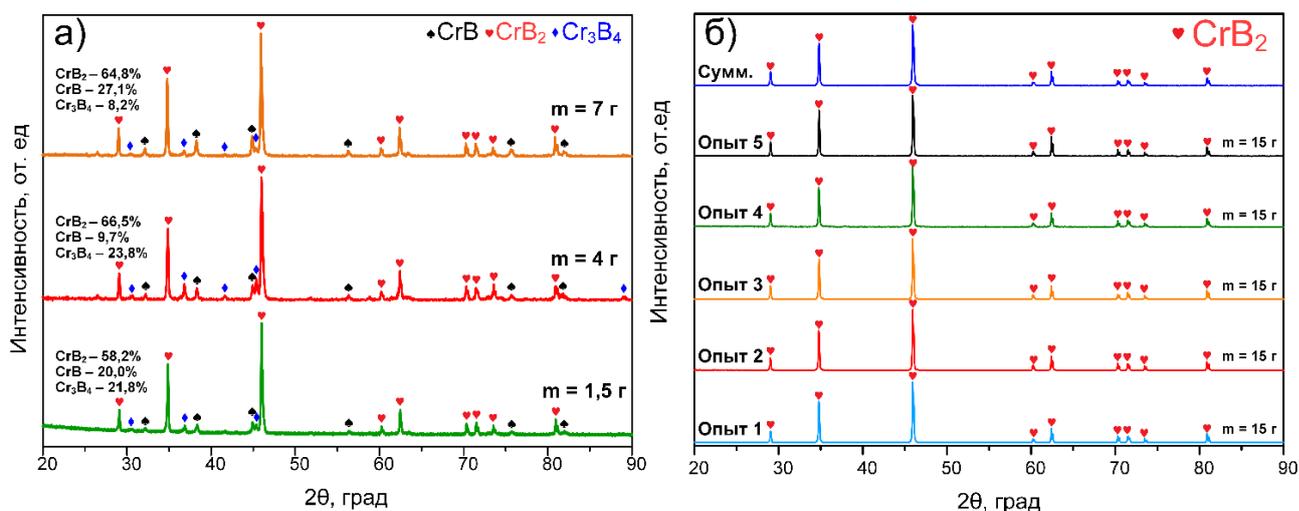


Рисунок 10 – Картины рентгеновской дифракции порошка диборида хрома при увеличении массы исходной смеси ($I = 200$ А, $t = 60$ с, $m = 1,5 - 7,0$ г) (а) и при использовании трехфазного дугового реактора ($I = 200$ А, $t = 120$ с, $m = 15$ г) (б)

Также на основании данных глав исследования 2 и 3, с целью увеличения массы получаемого порошка, был разработан трехфазный дуговой реактор (рисунок 11) постоянного тока, использование данного реактора позволило увеличить массу синтезируемого порошка диборида хрома с 7,0 до 15,0 г (рисунок 10 б) при энергетических затратах 0,29 кВт·ч и энергоёмкости процесса 0,019 кВт·ч/г.

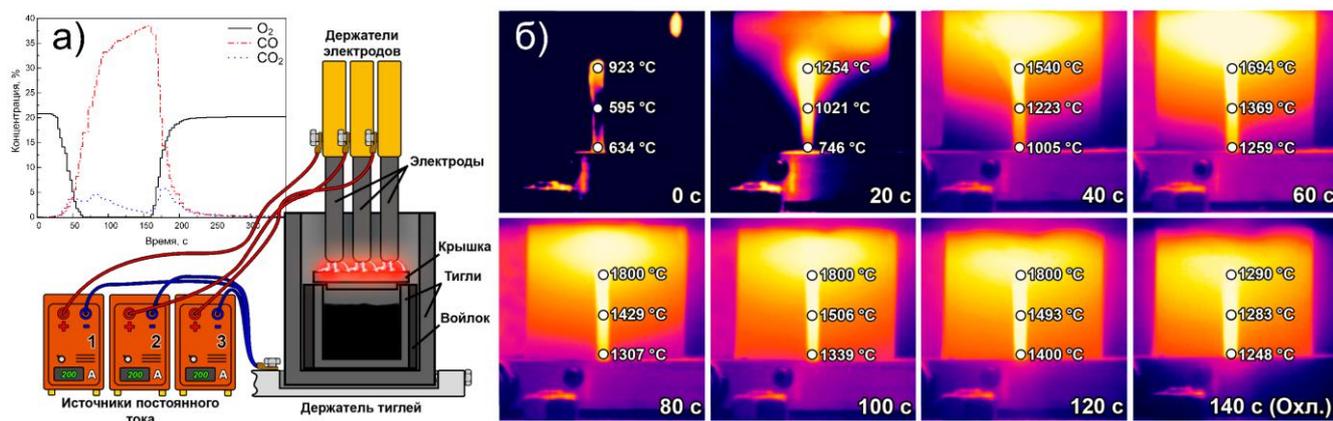


Рисунок 11 – Анализ газовой среды и упрощенная схема трехфазного дугового реактора постоянного тока (а), измерение температуры на внешней стенке внутреннего тигля (б)

Увеличение массы получаемого продукта, свидетельствует о возможности масштабирования технологии безвакуумного электродугового синтеза и определения состава шихты на малых объемах сырья и дальнейшего повышения объемов производства порошков, тем самым снижая затраты при поиске соотношения исходных компонентов, обеспечивающего синтез требуемого материала с минимальным содержанием примесей.

Также в **пятой главе** показана возможность вовлечения углеродного материала (УМ) из нефтяных отходов в процесс получения карбида хрома Cr_3C_2 . Для подготовки УМ был проведен ряд мероприятий по газификации нефтяных отходов (асфальтенов) при использовании горизонтального дугового реактора постоянного тока (рисунок 12).

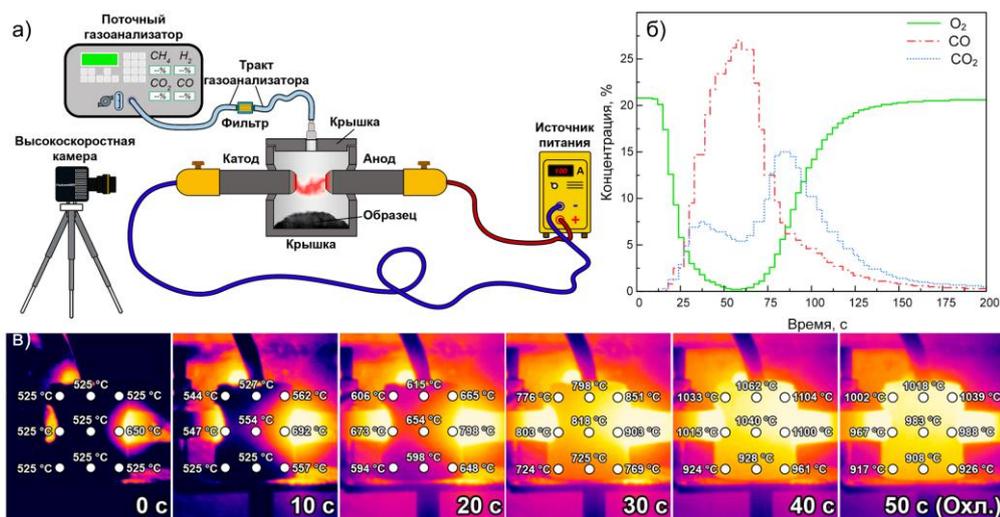


Рисунок 12 – Упрощенная схема горизонтального дугового реактора постоянного тока (а), анализ газовой среды (б), измерение температуры на внешней стенке тигля (в)

На основании полученных данных из третьей главы (таблица 1), проведена серия экспериментов по синтезу порошка карбида хрома при использовании углеродного материала, полученного из асфальтенов различного происхождения (рисунок 13).

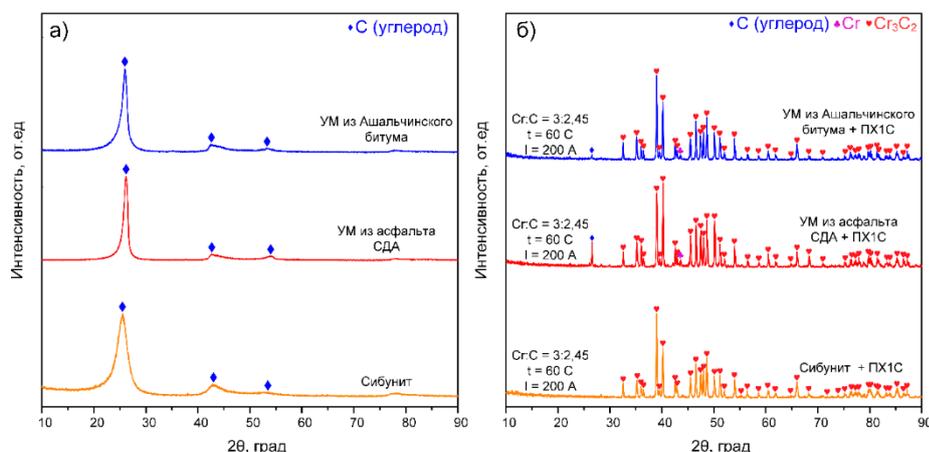


Рисунок 13 – Картины рентгеновской дифракции: углеродного материала (а), карбида хрома, полученного при использовании углерода из нефтяных отходов (б)

Полученные порошки сравнивались с порошком карбида хрома, синтезированным из промышленных порошков. По результатам исследования получены кристаллические фазы карбида хрома Cr_3C_2 с примесями в виде исходных порошков углерода и хрома. Наличие исходных компонентов в составе продукта может быть обусловлено относительно низкими показателями площади поверхности частиц углеродного материала из нефтяных отходов таблица 4, что напрямую влияет на скорость протекания реакции между исходными порошками.

Таблица 4 – Показатели удельной поверхности углеродного материала используемого в процессе синтеза карбида хрома

Материал	«Сибунит»	УМ из асфальта СДА	УМ из Ашальчинского битума
Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	327,4	9,52	6,97

На основании данных четвертой главы (таблица 3) изготовлен объемный керамический образец при использовании порошка карбида хрома Cr_3C_2 , полученного на основе углеродного остатка из асфальтенов Ашальчинского битума (рисунок 14). В порошке перед спеканием (рисунок 14 а) идентифицированы фазы карбида хрома Cr_3C_2 (JCPDS 35-0804) и Cr_7C_3 (JCPDS 36-1482), однако, после спекания фаза карбида хрома Cr_7C_3 отсутствует, что свидетельствует о фазовом переходе Cr_7C_3 в Cr_3C_2 . Что согласуется с предполагаемым механизмом формирования карбида хрома Cr_3C_2 . Изменению фазового состава способствует более длительное

температурное воздействие (время спекания составляет 10 мин), в результате чего реакция между элементами протекает в полном объеме.

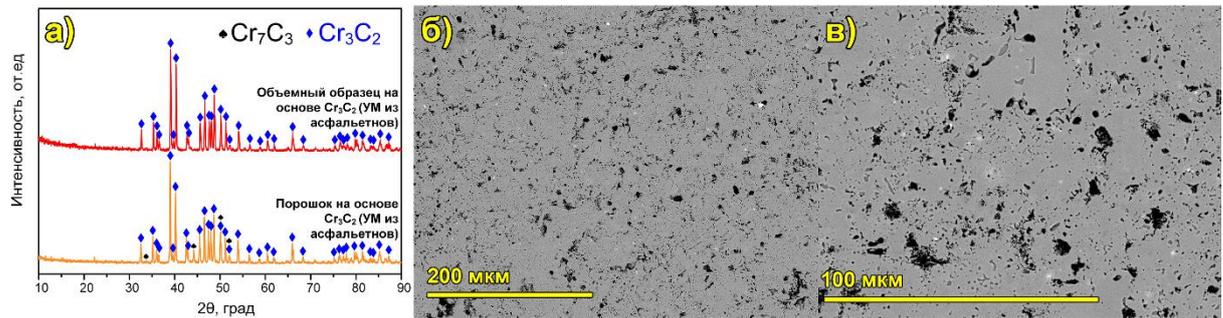


Рисунок 14 – Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии керамического образца на основе карбида хрома Cr_3C_2 синтезированного при использовании углеродного материала из нефтяных отходов

Элементный состав объемного керамического образца в данном случае сравним с предыдущим образцом объемной керамики на основе карбида хрома: поверхность образца содержит атомы углерода (50,9 %) и хрома (48,13 %). Также в образцах идентифицируются примеси в виде атомов оксидных соединений, кремния, серы, никеля и вольфрама (не более 0,97 %), что свойственно для нефтяных отходов, которые являются продуктами природных ископаемых (нефти), и соответственно в их составе возможно присутствие практически любых химических элементов в небольших количествах.

Объемная керамика на основе карбида хрома, полученного при использовании УМ из асфальтенов, по сравнению с порошком из промышленного углерода (92,2 % и 11,4 ГПа), обладает меньшей плотностью – 91%, но повышенным значением твердости – $12,5 \pm 0,2$ ГПа. Поверхность образца характеризуется наличием пор, заметных по снимкам сканирующей электронной микроскопии.

В заключении подведены основные итоги диссертационного исследования, сформулированы основные результаты и выводы:

1. Разработанная конструкция реакционной зоны, при которой смесь исходных порошков помещается в графитовый тигель и закрывается графитовой крышкой, и режимные параметры безвакуумного электродугового реактора позволяют как достичь заданных температурных условий (от 1200 до 2400 °С), достаточных для получения дихорида хрома CrV_2 , карбида хрома Cr_3C_2 и карбида бора B_4C с минимальным количеством примесей в виде эрозионного графита, так и обеспечить формирование защитной газовой среды из CO и CO_2 с минимальной долей кислорода, что подтверждается данными анализа формируемой газовой среды.

2. Определены режимные параметры функционирования дугового реактора (сила тока на источнике постоянного тока 200 А и продолжительность дуговой стадии 60 с), при которых в результате теплового воздействия на смеси исходных порошков при атомарных соотношениях Cr:B = 1,00:2,55, Cr:C = 3,00:2,45 и B:C = 4:1 происходит формирование кристаллических фаз диборида хрома CrB₂, карбида хрома Cr₃C₂ и карбида бора B₄C соответственно.

3. Изготовлены объемные керамические образцы заданного состава на основе порошков гексагонального CrB₂, орторомбического Cr₃C₂ и ромбоэдрического B₄C, синтезированных безвакуумным электродуговым методом. По результатам изучения свойств керамики определено, что керамические образцы имеют следующие показатели твердости: B₄C – 22,3 ГПа, CrB₂ – 12,6 ГПа и Cr₃C₂ – 11,4 ГПа. При добавлении 20 мас. % CrB₂ в процесс спекания карбида бора B₄C твердость керамики возрастает на 20% (с 22,3 до 26,8 ГПа).

4. Разработан трехфазный электродуговой реактор постоянного тока, который реализует заданные условия для формирования порошка диборида хрома (Cr:B = 1,00:2,55), включая повышенные температуры в зоне реакции и длительное поддержание стабильных условий синтеза, что позволяет увеличить выход получаемого порошка в 2,14 раза (с 7 до 15 г).

5. Реализована переработка нефтяных отходов с использованием электродугового реактора с горизонтальным расположением электродов, в результате чего получены синтез-газ и углеродный остаток. Углеродный остаток использовался для синтеза порошка карбида хрома Cr₃C₂. На основе данного порошка изготовлен объемный керамический образец с твердостью 12,5 ГПа и относительной плотностью 91 %, что сопоставимо с характеристиками керамики, полученной при аналогичных условиях из промышленных порошков.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Патенты и свидетельства, оформленные по результатам исследования:

1. Патент № 2811920 Российская Федерация, C01 35/04, B22F 9/16, B22F 9/14, C01G 37/00, B01J 19/08. Способ получения порошка на основе диборида хрома: № 2023115853: заявл. 16.06.2023: опубл. 18.01.2024 / **Поваляев П.В.**, Пак А.Я., Гумовская А.А., Николаева К.В., Данилова-Третьяк С.М.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 11 с.: ил. – Текст: непосредственный.

2. Патент № 2791977 Российская Федерация, C01B 32/984, B01J 19/08, B22F 9/14, B22F 9/16. Устройство для получения порошка карбида кремния: № 2022118104: заявл. 04.07.2022: опубл. 15.03.2023 / Пак А.Я., Мамонтов Г.Я., Болатова Ж.С., Гумовская А.А., **Поваляев П.В.**, Губин В.Е.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

3. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022611637 Российская Федерация, МПК. Управление системой позиционирования электродов и регистрация параметров рабочего режима дугового реактора постоянного тока: № 2022610602: заявл. 18. 01. 2022: опубл. 28. 01. 2022 / **Поваляев П.В.**, Пак А. Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 1 с.: ил. – Текст: непосредственный.

Публикации в журналах, индексируемых в Scopus

1. Synthesis of chromium carbide powder by vacuum-free electric arc plasma method / **Povalyaev P.V.**, Pak A.Y., Frantsina E.V., Egorova V.V. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – Т. 123.

2. Synthesis of Chromium Diboride in an Arc-Discharge Atmospheric Plasma / **Povalyaev P.V.**, Pak A.Y., Nikolaeva K.V., Danilova-Tret'yak S.M. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2024. – С. 1-12.

3. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes / Petrova Y.Y., Frantsina E.V., Grin'ko A.A., Pak A.Y., Arkachenkova V.V., **Povalyaev P.V.** // Materials Today Communications. – 2022. – Т. 33. – С. 104669.

4. Obtaining carbon graphite-like nano-materials in asphaltene-based waste recycling / Pak A.Y., **Povalyaev P.V.**, Frantsina E.V., Grinko A.A., Petrova Y.Y., Arkachenkova V.V. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 25-36.

Статьи в журналах из списка ВАК

1. Модернизация безвакуумного электродугового реактора для синтеза порошка на основе карбида бора / Васильева Ю.З., **Поваляев П.В.**, Некля Ю.А., Пак А.Я. // Materials. Technologies. Design. – 2023. – Т. 5. – № 5 (15). – С. 7-15.

2. Исследование режимов работы трехфазного электродугового реактора постоянного тока для синтеза карбида вольфрама / **Поваляев П.В.**, Пак А.Я., Кокорина А.И., Власов А.В., Болатова Ж.С. // Вестник Башкирского университета. – 2023. – Т. 28. – № 3. – С. 278-286.

Публикации в материалах конференций

1. Переработка асфальтеносодержащих отходов безвакуумным электродуговым методом с получением углеродных структур / **Поваляев П.В.**, Пак А.Я., Францина Е.В., Аркаченкова В.В. // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения : сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 17–21 октября 2022 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2022. — С. 248-250.

2. Получение порошка карбида хрома в плазме дугового разряда с применением углерода, полученного при плазменной газификации отходов нефтяной промышленности / **Поваляев П.В.**, Францина Е.В., Егорова В.В., Пак А.Я. // Бутаковские чтения: сборник статей III Всероссийской с международным участием молодёжной конференции, 12-14 декабря 2023 г., Томск. — Томск: Изд-во ТПУ, 2023. — С. 304-306.

3. Влияние диборида хрома на теплофизические свойства полимерных композитных материалов / Николаева К.В., **Поваляев П.В.** // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XIX Международной научно-практической конференции. — Нальчик, 2023. — С. 297.

4. Масштабирование безвакуумного электродугового реактора постоянного тока / Власов А.В., **Поваляев П.В.**, Пак А.Я. // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Студент-наука». Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022 — С. 188-191.

5. Синтез диборида хрома безвакуумным электродуговым методом / Стовец Д.Е., **Поваляев П.В.**, Пак А.Я. // Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине: сборник тезисов докладов XXIV Межвузовской молодежной научной школы-конференции имени Б.С. Ишханова, Москва, 22-23 ноября 2023. Москва, 2023. — С. 85-86.

6. Исследование морфологии углеродных наноструктур полученных методом плазменной переработки асфальтеносодержащих отходов / **Поваляев П.В.**, Францина Е.В., Аркаченкова В.В., Пак А.Я. // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2023. — Т. 2. — С. 102-103.

7. Энергоэффективный плазменный метод получения карбида бора / Кузнецова А.А., Васильева Ю.З., **Поваляев П.В.**, Пак А.Я. // Бутаковские чтения : сборник статей III Всероссийской с международным участием молодёжной конференции, 12-14 декабря 2023 г., Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2023. — С. 463-465.

8. Безвакуумный электродуговой синтез и его энергоёмкость в сравнении с синтезом в вакуумной печи / Кокорина А.И., Свинухова А.А., Мисюкова А.Д., **Поваляев П.В.**, Пак А.Я. // Бутаковские чтения : сборник статей III Всероссийской с международным участием молодёжной конференции, 12-14 декабря 2023 г., Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2023. — С. 465-467.