

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

выпускной квалификационной работы:

Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического  
производства карбида циркония

ОБУЧАЮЩИЙСЯ \_\_\_\_\_ Алексеева Татьяна Игоревна  
(подпись)

допущен к защите в государственной экзаменационной комиссии «10» июля 2020 г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
д.т.н., профессор (уч. степень, звание) (подпись)

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
д.т.н., профессор (уч. степень, звание) (подпись)

Директор института  
металлургии и материаловедения \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
(наименование института) (уч. степень, звание) (подпись)

Новокузнецк  
2020 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»

Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Галевский Г.В.

(подпись)

(ФИО)

« 16 » 05 2020 г.

### ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу  
обучающегося Алексеева Т.И.  
группы МММ-18

Тема работы Разработка научных и технологических основ  
плазмометаллургического производства карбида циркония

Утверждена приказом от 15.05.2020 г. № 426-об

Характер работы прикладное научное исследование

(прикладное научное исследование, экспериментальная разработка, аналитическая работа, ОКР)

Срок сдачи обучающимся законченной работы «30» 06 2020г.

Исходные условия и данные к работе учебные пособия, монографии, справочники, периодическая литература, диссертационные исследования, научная литература и статьи по теме исследования

Цель, задачи работы: разработка с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научных и технологических основ получения нанокристаллического карбида циркония; анализ современных технологических решений в производстве и применении карбида циркония, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования; теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов карбидообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава шихты и технологических факторов; аттестация физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии; разработка технических предложений по эффективному применению нанокристаллического карбида циркония

Содержание работы:

Введение

1 Анализ современного состояния производства и применения карбида циркония и определение их доминирующих тенденций

1.1 Кристаллическая структура карбида циркония

1.2 Физико-химические свойства карбида циркония

1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства

1.2.2 Химические свойства

1.2.3 Механические свойства

1.2.4 Адгезионные свойства

1.3 Анализ технологических вариантов производства карбида циркония

1.3.1 Карботермический синтез

1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

1.3.3 Механосинтез

1.3.4 Плазмосинтез

1.4 Отечественный и мировой рынок карбида циркония и его сегментация

1.5 Применение карбида циркония в современной технике: реальное состояние и прогнозы

1.5.1 Твердые сплавы и изделия из них

1.5.2 Антиэмиссионные покрытия

1.5.3 Поверхностное модифицирование порошков материалов

Выводы и постановка задач исследования

2 Разработка научных основ плазмометаллургического производства карбида циркония

2.1 Термодинамика плазменного пиролиза метана

2.2 Моделирование высокотемпературных взаимодействий в карбидообразующих системах  $Zr-C-H-N$  и  $Zr-O-C-H-N$

2.3 Моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков при плазмосинтезе карбида циркония в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе

2.3.1 Цели, задачи, анализ и описание математической модели

2.3.2 Результаты расчета параметров эффективной переработки цирконий-углеродсодержащего сырья

2.3.3 Прогнозирование основных показателей технологических вариантов получения карбида циркония на основе результатов моделирования

Выводы

3 Экспериментальное исследование плазмосинтеза карбида циркония

3.1 Описание плазмометаллургического реактора и его технических характеристик

3.2 Сырье и технологические газы

3.3 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований

3.4 Экспериментальное исследование процесса карбидообразования

Выводы

4 Анализ и обсуждение результатов исследования плазмосинтеза карбида циркония

4.1 Формирование представлений о механизме процесса карбидообразования

4.3 Исследование физико-химических свойств карбида циркония

Выводы

5 Техническая реализация результатов исследования

5.1 Техническое предложение по освоению плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО «Полимет»

5.2 Технические прогнозы по применению карбида циркония

Выводы

Заключение

Список использованной литературы

Приложение А

Приложение Б

Предполагаемое использование результатов: Результаты выпускной квалификационной работы могут быть использованы при написании статей и в научно-квалификационной работе, а так же при внедрении технологии производства карбида циркония на плазмометаллургическом предприятии.

Перечень графического материала: титульный лист презентации – 1 слайд; цель и задачи выпускной квалификационной работы – 1 слайд; свойства и современное производство карбида циркония – 1 слайд; структурно-логическая схема работы – 1 слайд; термодинамическое моделирование процессов карбидообразования – 1 слайд; характеристика сырьевых материалов – 1 слайд; прогнозируемы условия и показатели получения карбида циркония – 1 слайд; трехструйный прямоточный плазмометаллургический реактор – 1 слайд; основные характеристики плазмометаллургического реактора – 1 слайд; зависимость составов плазмообработки от технологических факторов – 2 слайда; механизм карбидообразования – 1 слайд; исследование физико-химических свойств карбида циркония – 3 слайда; условия получения и характеристики карбида циркония – 1 слайд; аппаратурно-технологическая схема получения карбида циркония – 1 слайд; прогноз основных технико-экономических показателей производства карбида циркония – 1 слайд; заключение – 1 слайд.

Консультанты по работе с указанием относящихся к ним разделов работы

---

Нормоконтроль \_\_\_\_\_

Г.В. Галевский

---

Руководитель \_\_\_\_\_ Г.В. Галевский  
(подпись)

Задание к исполнению принял Алексеева Т.И., «16» \_\_\_ 05 \_\_\_ 2020 г.



## Аннотация

Алексеева Т.И. Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида циркония: выпускная квалификационная работа по направлению подготовки 22.04.02 «Металлургия» – Новокузнецк, 2020. - 133 страниц, 36 рисунков, 21 таблиц, 102 литературных источников, презентация – 19 слайдов.

Цель работы – разработка с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научных и технологических основ получения нанокристаллического карбида циркония.

Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения карбида циркония в плазмометаллургическом реакторе, включающий плазмогенерацию, плазмообработку цирконий-углеродсодержащего сырья, образование  $ZrC$ , принудительное охлаждение и выделение его из потока отходящих от реактора технологических газов.

В производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт проведено опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения карбида циркония. Технологический процесс обеспечивает в условиях работы с коэффициентом использования оборудования 0,7 производительность 18,16 т/год на один реактор при отпускной цене 38 695 руб./кг.

Прогнозирована на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств нанокристаллического карбида циркония возможность применения его в функциональных защитных покрытиях.

Исполнитель

\_\_\_\_\_

Алексеева Т.И.

## Abstract

Alekseeva T.I. Development of scientific and technological foundations of the plasma-metallurgical production of zirconium carbide: final qualification work in the direction of preparation 04/22/02 Metallurgy - Novokuznetsk, 2020. - 133 pages, 36 figures, 21 tables, 102 literature, presentation - 19 slides.

The purpose of the work is the development, using the results of theoretical and experimental studies of the plasma metallurgical processes of carbide formation, of the scientific and technological foundations for producing nanocrystalline zirconium carbide.

Based on an interpretation of the results of theoretical and experimental studies, a continuous technological process for producing zirconium carbide in a plasma-metallurgical reactor, including plasma generation, plasma processing of zirconium-carbon-containing raw materials, the formation of ZrC, forced cooling and its separation from the stream of process gases leaving the reactor.

In the production conditions of LLC Polimet in a plasma metallurgical three-jet vertical straight-through reactor with a power of 150 kW, testing and confirmation of the reliability of the technological regimes for producing zirconium carbide were carried out. The technological process provides, under operating conditions with a coefficient of equipment utilization of 0.7, a productivity of 18.16 tons / year per reactor at a selling price of 38,695 rubles / kg.

Based on the formed ideas about the physicochemical properties of nanocrystalline zirconium carbide, it is predicted that it can be used in functional protective coatings.

Executor

\_\_\_\_\_

Alekseeva T.I.

## Содержание

Введение .....	10
1 Анализ современного состояния производства и применения карбида циркония и определение их доминирующих тенденций .....	13
1.1 Кристаллическая структура карбида циркония .....	13
1.2 Физико-химические свойства карбида циркония .....	14
1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства .....	14
1.2.2 Химические свойства .....	14
1.2.3 Механические свойства .....	17
1.2.4 Адгезионные свойства .....	18
1.3 Анализ технологических вариантов производства карбида циркония .....	19
1.3.1 Карботермический синтез .....	19
1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез .....	26
1.3.3 Механосинтез .....	27
1.3.4 Плазмосинтез .....	28
1.4 Отечественный и мировой рынок карбида циркония и его сегментация .....	33
1.5 Применение карбида циркония в современной технике: реальное состояние и прогнозы .....	36
1.5.1 Твердые сплавы и изделия из них .....	36
1.5.2 Антиэмиссионные покрытия .....	38
1.5.3 Поверхностное модифицирование порошков материалов .....	38
Выводы и постановка задач исследования .....	39
2 Разработка научных основ плазмометаллургического производства карбида циркония .....	42
2.1 Термодинамика плазменного пиролиза метана .....	42
2.2 Моделирование высокотемпературных взаимодействий в карбидообразующих системах $Zr-C-H-N$ и $Zr-O-C-H-N$ .....	43
2.3 Моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков при плазмосинтезе карбида циркония в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе .....	49



2.3.1 Цели, задачи, анализ и описание математической модели .....	49
2.3.2 Результаты расчета параметров эффективной переработки цирконий-углеродсодержащего сырья .....	53
2.3.3 Прогнозирование основных показателей технологических вариантов получения карбида циркония на основе результатов моделирования .....	55
Выводы .....	56
3 Экспериментальное исследование плазмосинтеза карбида циркония .....	58
3.1 Описание плазмометаллургического реактора и его технических характеристик.....	58
3.2 Сырье и технологические газы.....	60
3.3 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований.....	61
3.4 Экспериментальное исследование процесса карбидообразования.....	65
Выводы .....	71
4 Анализ и обсуждение результатов исследования плазмосинтеза карбида циркония.....	72
4.1 Формирование представлений о механизме процесса карбидообразования.....	73
4.3 Исследование физико-химических свойств карбида циркония .....	80
Выводы .....	92
5 Техническая реализация результатов исследования .....	96
5.1 Техническое предложение по освоению плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО «Полимет».....	96
5.2 Технические прогнозы по применению карбида циркония.....	99
Выводы .....	106
Заключение.....	107
Список использованной литературы .....	110
Приложение А.....	121
Приложение Б.....	134

## Введение

### Цель работы

Разработать с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического карбида циркония.

### Актуальность выбранной темы

Одной из важнейших задач современного материаловедения является получение материалов для работы в экстремальных условиях – при высоких температурах и напряжениях, под воздействием агрессивных сред и т.п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию соединений тугоплавких металлов с бором, углеродом, азотом, кремнием – боридов, карбидов, нитридов и силицидов, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают жаростойкостью и жаропрочностью, специфическими физическими и химическими свойствами. Среди карбидов переходных металлов карбид циркония по сочетанию специальных свойств входит в лидирующую группу, уникально совмещая такие практически значимые свойства, как твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость в жидких, газовых и металлических средах, износостойкость.

Карбид циркония  $ZrC$ , исследованный и введенный в обращение научной школой известного российского ученого-материаловеда Самсонова Г.В. более 50 лет назад, до сих пор востребован в технологии различных материалов: металлокерамических инструментальных и конструкционных, огнеупорных и абразивных, для модифицирования покрытий. Анализ современной научно-технической информации отражает тенденцию перехода от применения карбида циркония крупнозернистому к микро- и нанокристаллическому, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественно-нового уровня эксплуатационных свойств материалов и покрытий на его основе.

Основу современного производства карбида циркония составляет карботермический способ. Карботермический способ реализуется в нескольких технологических вариантах и применяется для получения карбида циркония при

использовании его в составе материалов для абразивной обработки, напыления и наплавки, защитных покрытий. Однако стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка карбида циркония полностью закрывается зарубежными поставщиками, среди которых такие компании как «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Co» (Латвия), «PlasmaChem GmbH» (Германия). Это обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония.

В связи с этим исследование и технологическая реализация процессов карбидообразования при плазмометаллургической переработке цирконий-углеродсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития отечественной технологии многофункциональных соединений циркония, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

### **Научная новизна полученных результатов**

1. На основе моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, карбидообразования, протекающих в системах C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-C-O-H-N, для технологического варианта ( $ZrO_2+CH_4$ ) получения ZrC описаны закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов карбидообразования и прогнозированы условия образования ZrC в различных реакционных средах (соотношение компонентов, температура, состав газовой фазы, степень превращения цирконий-углеродсодержащего сырья в ZrC).

2. Научно обоснованы и экспериментально определены уровень дисперсности цирконийсодержащего сырья, составы и начальная температура газа-теплоносителя, температура закалки продуктов карбидообразования, обеспечивающие получение карбида циркония с содержанием ZrC 93,61–94,12 %. Для исследуемого технологического варианта получены уравнения, описывающие зависимости содержания ZrC от основных технологических факторов: соотношения реагентов, состава газа-теплоносителя, температур.

3. Сформированы представления о механизме процесса карбидообразования.

4. Определены физико-химические характеристики карбида циркония в наноразмерном состоянии: кристаллическая структура, фазовые и химические составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость, термическая коалесценция, коррозионная стойкость в жидких средах.

### **Практическая ценность проведенных исследований**

1. Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения карбида циркония в плазмометаллургическом реакторе, включающий плазмогенерацию, плазмообработку цирконий-углеродсодержащего сырья, образование  $ZrC$ , принудительное охлаждение и выделение его из потока отходящих от реактора технологических газов.

2. Проведено в производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения карбида циркония.

3. Прогнозирована на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств нанокристаллического карбида циркония возможность применения его в функциональных защитных покрытиях.

### **Постановка задачи**

Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

1) Анализ современных технологических решений в производстве и применении карбида циркония, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования;

2) Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов карбидообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава шихты и технологических факторов;

3) Аттестация физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии;

4) Разработка технических предложений по эффективному применению нанокристаллического карбида циркония.

## 1 Анализ современного состояния производства и применения карбида циркония и определение их доминирующих тенденций

### 1.1 Кристаллическая структура карбида циркония

Кристаллическая структура представлена в виде диаграммы состояния системы Zr – C приведена на рисунке 1.1.

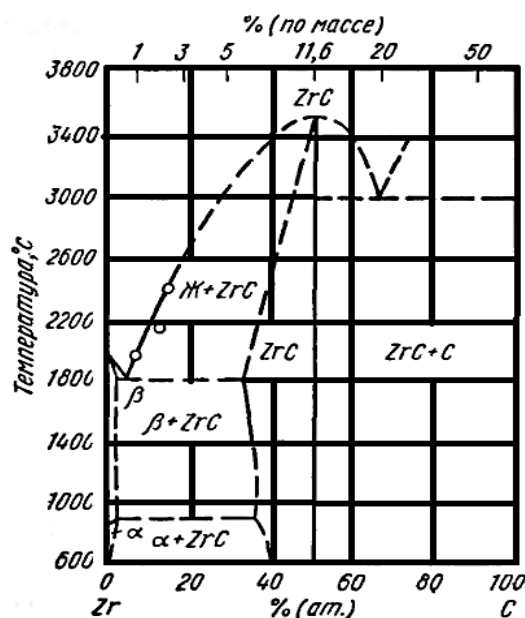


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Zr – C

В системе установлено существование одного соединения – монокарбида циркония с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl и параметром  $a=0,4692$  нм (пространственная группа  $O_h^5$  – Fm3m). Карбид циркония образует с углеродом при температуре  $3000^{\circ}\text{C}$  эвтектику, соответствующую 65% (ат.) C [1]. Область гомогенности карбида циркония зависит от температуры и при  $2200^{\circ}\text{C}$  составляет 36-50% ат.С(7-11,6% масс.С). По своей структуре ZrC может быть отнесен к фазам внедрения, а атомы циркония образуют плотную кубическую упаковку (K12). Отношение атомных радиусов равно 0,48 [2].

Атомы углерода размещены в октоэдрических промежутках решетки с координационным числом 6.

## 1.2 Физико-химические свойства карбида циркония

### 1.2.1 Термодинамические и теплофизические свойства

Термодинамические и теплофизические свойства циркония и его соединений приведены в таблице 1.1 [3-5].

Таблица 1.1 – Термодинамические и теплофизические свойства ZrC

Свойства, ед. изм.	Zr	ZrC	ZrN	ZrO <sub>2</sub>
T <sub>пл</sub> , К	2103	3803	3196	3173
T <sub>кип</sub> , К	3173	5373	нет данных	4573
Теплоемкость–C <sub>p298</sub> , Дж/(моль·К)	25,3	37,91	40,44	нет данных
Теплопроводность – λ <sub>298</sub> , Вт/(м·К), T=300К	22,7	11,6	36,9	1, 64
К/т терм.расш., К <sup>-1</sup> 10 <sup>-6</sup> , T =300К	5,5	7,01	7,24	7,2

Можно видеть, что в ряду Zr - ZrO<sub>2</sub> – ZrN – ZrC карбид циркония является самым тугоплавким и поэтому свойству может быть отнесен к группе высокотемпературных материалов.

### 1.2.2 Химические свойства

**Стойкость в жидких средах.** Стойкость карбида циркония в жидких средах представлена в таблице 1.2 [6]. В качестве исследуемых образцов использованы порошки с размером частиц менее 200 мкм.

Таблица 1.2 – Стойкость карбида циркония в жидких средах

Растворитель	Нерастворимый остаток, %
HNO <sub>3</sub> (1:1)	76 <sup>*</sup> /6 <sup>**</sup>

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (плотность 1,84)	97/П.р.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4)	98/76
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (плотность 1,21)	98/Б.р.с.

*Продолжение таблицы 1.2*

Растворитель	Нерастворимый остаток, %
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:3)	96/88
HClO <sub>4</sub> (плотность 1,35)	97/2
HClO <sub>4</sub> (1:3)	99/84
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (насыщ. раствор)	98/92
HCl+HNO <sub>3</sub> (3:1)	14/6
HNO <sub>3</sub> +HF (4:1)	П.р./97
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:1)	97/Р.ч.
NaOH: 10%-ный раствор	100/100
20%-ный раствор	100/100
20%+бромная вода (4:1)	93/87
NaOH(20%)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)(4:1)	53/3

Примечание: П.р. – полное растворение

Б.р.с. – растворение большей части соединения с образованием осадка солей

Р.ч. – частичное растворение

\* приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой карбидов в течении 24 ч при температуре 293-298 К;

\*\* приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой карбидов в течении 2 ч при температуре кипения соответствующих растворителей.

**Стойкость против окисления.** Стойкость спеченных образцов карбида циркония против окисления представлена в таблице 1.3[6].

Таблица 1.3 – Стойкость карбида циркония против окисления

Температура, К	Время окисления, ч	Изменение массы, кг/м <sup>2</sup>
----------------	--------------------	------------------------------------

До 973	Слабо окисляется	
1073	5	$\sim 22,5 \cdot 10^{-2}$
1173	5	$\sim 25 \cdot 10^{-2}$

*Продолжение таблицы 1.3*

Температура, К	Время окисления, ч	Изменение массы, кг/м <sup>2</sup>
1273	5	$\sim 20 \cdot 10^{-2}$
1373	1,5	$\sim 22,5 \cdot 10^{-2}$
	2	$\sim 30 \cdot 10^{-2}$
	3	$\sim 40 \cdot 10^{-2}$
	5	$\sim 55 \cdot 10^{-2}$
1473	1,5	$\sim 25 \cdot 10^{-2}$
	2	$\sim 32 \cdot 10^{-2}$
	3	$\sim 42,5 \cdot 10^{-2}$
	4	$\sim 51 \cdot 10^{-2}$
	5	$\sim 60 \cdot 10^{-2}$

При температуре 1273 К образцы сохраняют свою форму, при 1373 К появляются продольные трещины и скорость процесса нарастает. Растворение кислорода в решетке карбида циркония сопровождается выделением свободного углерода и металлического циркония, а также уменьшением периода решетки на 0,001-0,003 нм в зависимости от температуры окисления. Цирконий обнаруживается рентгенографически в окалине в области температур 773-1073 К.

Окисление карбида циркония в нанодисперсном состоянии происходит в несколько этапов [7]. Образование первичного диоксида с тетрагональной решеткой наблюдается в интервале 548 – 663К. Одновременно из карбида выделяется углерод, который сгорает при температурах 673–828К, а примесь свободного углерода в исходном образце окисляется в интервале 828 – 1173К, где также наблюдался переход первичной фазы оксида циркония в бадделеит.



### 1.2.3 Механические свойства

Механические свойства ZrC приведены в таблице 1.4 [3, 8]. Для карбида циркония характерно сочетание высокой твердости с износостойкостью, реализуемое в ряде материалов абразивного назначения и процессах композиционного упрочнения.

Таблица 1.4 – Механические свойства карбида циркония

Свойство	Величина
Плотность, $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	6,66
Модуль упругости, E, Гпа	4,12
Предел прочности при растяжении, $\sigma \cdot 10^{-8}$ , Па (T=300K)	10,5
Предел прочности при сжатии, $\sigma \cdot 10^{-8}$ , Па (T=300K)	18,0
Предел прочности при изгибе, $\sigma \cdot 10^{-8}$ , Па (T=298K)	4,4-6,0
Микротвердость, H <sub>ц</sub> , Па·10 <sup>-9</sup>	29,0

Пирамида твердости металлоподобных высокотемпературных соединений представлена на рисунке 1.2. Карбид циркония может быть отнесен к сверхтвердым веществам и занимает в этой группе лидирующее место.

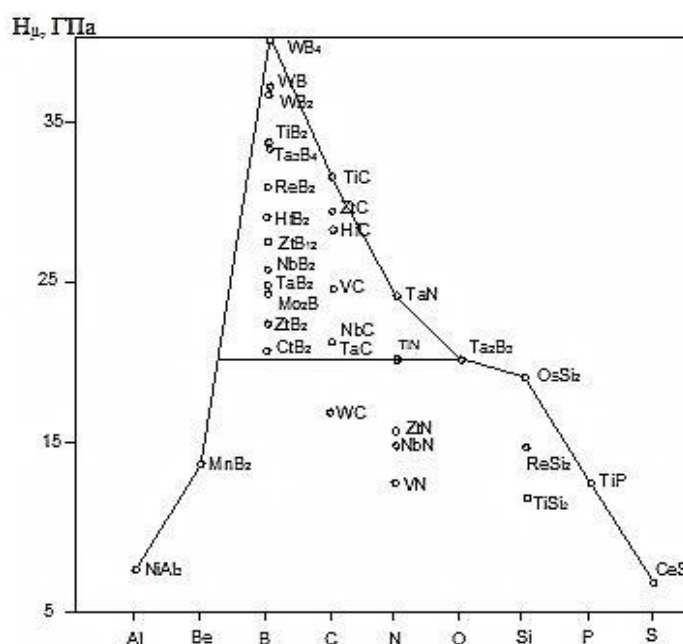


Рисунок 1.2 – Пирамида твердости металлоподобных высокотемпературных соединений

### 1.2.4 Адгезионные свойства

В работе [9] исследовано взаимодействие карбида циркония с жидкими металлами. Значения краевого угла смачивания карбида циркония жидкими металлами приведены в таблице 1.5 [10].

Таблица 1.5 – Значение краевого угла смачивания карбида циркония расплавленными металлами

Расплавленный металл	Угол смачивания, град
Al	50
Si	22
Mn	70
Fe	49*
	140
Co	36'
	15

Примечание: \* среда аргон, остальное вакуум.

Карбид циркония хорошо смачивается кремнием при высоких температурах (выше 1573 К), а так же алюминием, марганцем, железом, кобальтом. При плохом смачивании твердой поверхности жидким металлом (краевой угол больше  $90^{\circ}$ ) работа адгезии реагирующего вещества составляет несколько кДж/моль. В системах с хорошим смачиванием работа адгезии составляет десятки кДж/моль, что свидетельствует об образовании химической связи. Жидкие металлы - железо, кобальт, проникая в карбид циркония на глубину до 700 мкм, образуют соответствующие эвтектики.

### **1.3 Анализ технологических вариантов производства карбида циркония**

#### **1.3.1 Карботермический синтез**

В настоящее время в научно-технической литературе содержатся сведения о реализации этого способа в пяти технологических вариантах, описанных ниже.

**Печное карботермическое восстановление диоксида циркония с использованием компактированной шихты.** Принято считать, что данный способ получения является наиболее эффективным и экономичным[1]. Восстановлением диоксида циркония углеродом (графитом) получают технически чистый карбид циркония в промышленных масштабах. Смеси диоксида циркония и углерода (графита) в количествах, соответствующих полному прохождению реакции синтеза, перемешивают в смесителе, протирают через сито, прессуют под давлением 98,1 -196,2 Па в таблетки, помещают в печь и нагревают до требуемой температуры. Реакционную смесь науглероживают в одну или несколько стадий в электропечах

сопротивления или в газовых печах. После выгрузки из печи карбид измельчают и классифицируют по крупности.

Восстановление диоксида циркония целесообразно проводить в вакууме, что исключает возможность азотирования, сдвигает равновесие реакции и позволяет проводить ее при более низких температурах. В вакууме также достигается большее содержание связанного углерода в карбиде. Равновесие в системе  $ZrO_2-C$  впервые исследовали в вакууме в интервале температур 1803-2013 К при предположении, что реакция идет по уравнению



Установлено, что в вакууме 0,66-53,2 Па в интервале температур 1073-2223К науглероживание диоксида циркония проходит через стадии образования низших оксидов и последняя стадия описывается реакцией



По данным [8, 9] при температурах 1773-1973К и давлении 26-133,3 кПа (150-1000 мм. рт. ст.) образуется оксикарбид состава  $ZrC_{0,71}O_{0,08}$  с периодом решетки 0,4665 нм. Уравнение реакции, которому соответствует равновесие при этих температурах, имеет вид



При температуре выше 2373К кислород в карбиде циркония отсутствует, но содержание связанного углерода ниже соответствующего расчетному для  $ZrC$ .

В промышленных условиях способ осуществляется в автоматизированных печах полунепрерывного типа с виброперемешиванием слоев гранулированных шихт и готовых продуктов [11]. Синтез осуществляется при температуре 2173 К, время выдержки составляет 90 минут. Исходные шихты (например, оксид и сажа) гранулируют на таблет-машине ТП-40 с использованием в качестве пластификатора

раствора поливинилового спирта. Гранулированную шихту загружают в реактор печи и при достижении в ней заданной температуры через определенные промежутки времени включают вибратор, и гранулы готового продукта поступают в зону охлаждения. При накоплении гранул ковш опрокидывают, вибратор выключают, и реактор наполняют новой порцией шихты из бункера; гранулы измельчают в вибромельнице и подвергают классификации на вибросите. Печь работает в условиях вакуума. Содержание циркония составляет 87,8-88,7%, углерода 10,6-11,3%, что незначительно рознится с расчетными значениями (88,36% и 11,64% соответственно).

**Печное карботермическое восстановление диоксида циркония нановолокнистым углеродом из порошковой шихты.** В работе [12] исследовался карботермический способ синтеза карбида циркония при использовании нановолокнистого углерода. Использование более дисперсного реагента (НВУ) позволило снизить параметры (температуру и продолжительность) этого процесса [13, 14].

Шихта для синтеза ZrC готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для (1.1) реакции. В качестве углеродсодержащего материала применялся НВУ, получаемый при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 823К [15]. Температура начала восстановления составляла 1940 К (1670<sup>0</sup>С). В экспериментах температура составила 2273, 2373, 2473 К, продолжительность выдержки при всех этих экспериментах составила 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33, 9, 34,5 и 34,4%) совпадала с расчетной(35,2%), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы – карбида циркония. Анализ образцов на содержание циркония показал следующие результаты: для образца, синтезированного при 2373 К, содержание циркония равно 87,8%, а углерода 11,8%, т.е. близкие к расчетным (88,35% и 11,35%

соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах. Удельная поверхность и пористость образцов, определенная по методу БЭТ, составила 2,8, 1,5 и 1,3 м<sup>2</sup>/г соответственно. Полученный материал имеет незначительное содержание примесей и состоит из частиц размером 2-3 мкм.

**Печное карботермическое восстановление диоксида циркония из высокодисперсной шихты.** В работе [16] предложен способ, включающий получение органических растворов координационных соединений циркония с органическими лигандами с последующим добавлением в них полимеров или их растворов – источников углерода в необходимом соотношении, контролируемый гидролиз по методикам золь-гель технологии, ступенчатую сушку геля при температурах 293-523К, пиролиз в инертной атмосфере или при пониженном давлении в температурном интервале 623-873К с последующим карботермическим синтезом в интервале температур 873-1473К при давлении 10<sup>-1</sup>-10<sup>4</sup> Па.

Для получения карбида циркония готовили 10 мл 0,20 М раствора  $Zr(C_5H_7O_2)_2(OC_4H_9)_2$  в толуоле, к раствору при интенсивном перемешивании добавляли 0,24 г раствора фенолформальдегидной смолы ЛБС-1 с содержанием углерода после пиролиза 30% . Гидролиз проводят водно-спиртовой смесью. После ступенчатой сушки проводили предварительную карбонизацию системы в атмосфере аргона при температуре 673 К. Карботермическое восстановление оксида циркония осуществляли в трубчатой печи при температуре 137 К и давлении 510 Па. При восстановлении образовывалась кубическая фаза монокарбида циркония. Описанному способу получения карбида циркония соответствует схема, представленная на рисунке 1.3.

Способ обладает следующими преимуществами:

- позволяет получить карбид циркония в температурном интервале 873-1473К, что существенно ниже температуры промышленного синтеза (1773-2173К);
- образующийся карбид циркония представляет собой сферические частицы высокой дисперсности (менее 100 нм), что позволяет исключить стадию

измельчения, которая для твердых карбидов приводит к существенному загрязнению и другим технологическим трудностям;

- возможностью получения карбида циркония повышенной чистоты, поскольку используются легкоочищаемые исходные реагенты, а технология низкотемпературного синтеза не вносит дополнительных примесей.

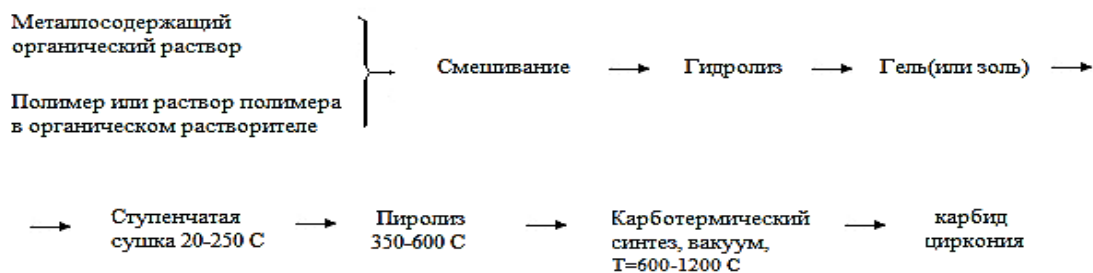


Рисунок 1.3 – Технологическая схема получения карбида циркония

**Карботермическое восстановление диоксида циркония при расплавлении в дуговой электропечи.** Технологическим вариантом является сплавление цирконового песка, содержащего 67%  $ZrO_2$  с углеродистым материалом в дуговой

электропечи [1]. В составе восстановителя обычно используются отходы графитовых изделий (тиглей, электродов и др.).

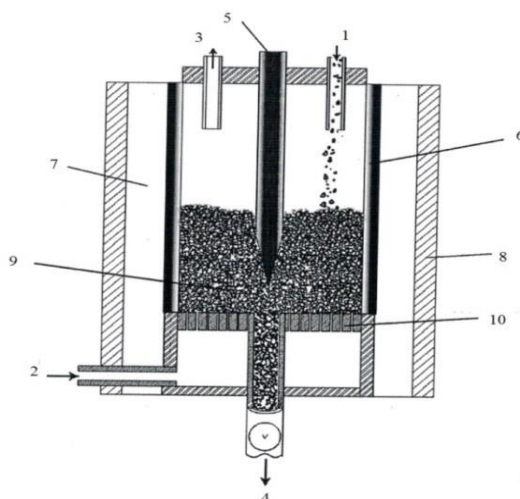
**Карботермическое восстановление диоксида циркония при плазменном нагреве компактированной шихты.** Карбид циркония, практически не содержащий примесей кислорода, был получен при восстановлении диоксида циркония углеродом в условиях нагрева шихты плазменной струей аргона [17]. Образцы, состоящие из смеси  $ZrO_2$  и углерода, прессовали в виде кубиков и нагревали на водоохлаждаемой медной подложке плазменной струей аргона до 2770К [17]. Состав полученного продукта соответствовал  $ZrC_{1-x}C$ , а средний размер частиц 0,005...0,1 мкм.

**Карботермическое восстановление диоксида циркония в электротермическом кипящем слое.** В работах [18-20] исследовался способ получения карбида циркония восстановлением диоксида в реакторе

электротермического кипящего слоя (ЭТКС). Процесс осуществляется в вертикальном графитовом реакторе с ЭТКС при температурах 1673 –2073 К. Исходным сырьем для получения карбида циркония являются измельченные до размера 0,1 – 0,4 мм порошок  $ZrO_2$  и углеродный восстановитель в виде нефтяного кокса или малозольного угольного карбонизата рексила.

Схема реактора с ЭТКС приведена на рисунке 1.4.

Принцип работы реактора ЭТКС заключается в создании электротермического кипящего слоя из смеси частиц  $ZrO_2$  и углеродного восстановителя заданного состава. В условиях ЭТКС происходит сложное взаимодействие электрических, тепловых и химических процессов, которое приводит к определенным особенностям образования промежуточных соединений и конечных продуктов.



- 1 – подача углерода, 2 – подача азота, 3 – выход газа, 4 – вывод продукта,  
5 – центральный графитовый электрод, 6 – графитовый реактор, 7 – теплоизоляция,  
8 – кожух реактора, 9 – электротермический кипящий слой, 10 – газораспределительная решетка

Рисунок 1.4 – Реактор с электротермическим кипящим слоем (ЭТКС)

Способ получения карбида циркония восстановлением посредством использования технологии ЭТКС предполагает следующую последовательность стадий. Первоначально в реактор загружается исходное количество частиц углеродного восстановителя с заданным распределением частиц по размерам. Количество углеродного восстановителя берется в значительном избытке по отношению к диоксиду, а продолжительность процесса подбирается таким образом,



чтобы весь  $ZrO_2$  прореагировал с образованием  $ZrC$ . Продувка инертным газом (азот) реактора и газовых магистралей проводится для удаления из технологической среды следов воздуха и влаги. В процессе вывода реактора на рабочий температурный режим (1673 – 2073К) в нижнюю его часть через газораспределительную решетку с заданной скоростью подается инертный газ для создания кипящего слоя частиц, а затем – электрический потенциал на электроды. После достижения кипящим слоем рабочей температуры и прокалики исходного углеводородного восстановителя в реактор подаются частицы  $ZrO_2$ . На поверхности нагретых частиц прокаленного углеродного восстановителя происходит химическая реакция с образованием карбида циркония. При этом частицы увеличиваются в весе, опускаются в нижнюю часть реактора и выводятся из реактора при помощи устройства выгрузки. Для возмещения массы кипящего слоя и обеспечения непрерывности процесса в реактор через устройство загрузки подается определенное количество частиц  $ZrO_2$  и углеродного восстановителя. Добавление в реактор ЭТКС углеродного восстановителя и диоксида можно повторять несколько раз до тех пор, пока значительная часть углеродных частиц превратится в карбид циркония.

В числе основных отличий осуществления химических превращений в реакторе ЭТКС по сравнению с их проведением в струе газовой плазмы является высокая реактивность нагрева частиц посредством резистивного нагрева, чем в случае распространения тепла от плазмы к частице. Реактор электротермического кипящего слоя по сравнению с лучшими зарубежными технологиями и существующими производствами позволяет контролировать морфологию и состав получаемого материала, обеспечить его однородность и чистоту, высокую производительность, снизить затраты энергии, автоматизировать технологический процесс. Особенностью реактора ЭТКС является наличие высокорреакционной среды в кипящем слое восстановителя – углеродных частицах, через которые проходит электрический ток. Выделяющаяся при этом энергия обеспечивает протекание эндотермических реакций, а электрические разряды между псевдосжижаемыми частицами создают область микроплазмы и разрушают химические связи в

молекулах реагирующих веществ. Происходит высокоэнергетическая активация реагентов, в реакторе достигаются высокие температуры (1473К и выше). Получаемый в результате карботермического восстановления диоксида циркония карбид представлен частицами размером до 0,4 мм различной пористости, а непрореагировавшая шихта представляет мелкодисперсную смесь прокаленного углеродного восстановителя с полным удалением влаги и летучих, образовавшегося карбида циркония и, в некоторых случаях, диоксида циркония. Рентгенофазовый анализ полученных образцов представлен на рисунке 1.5.

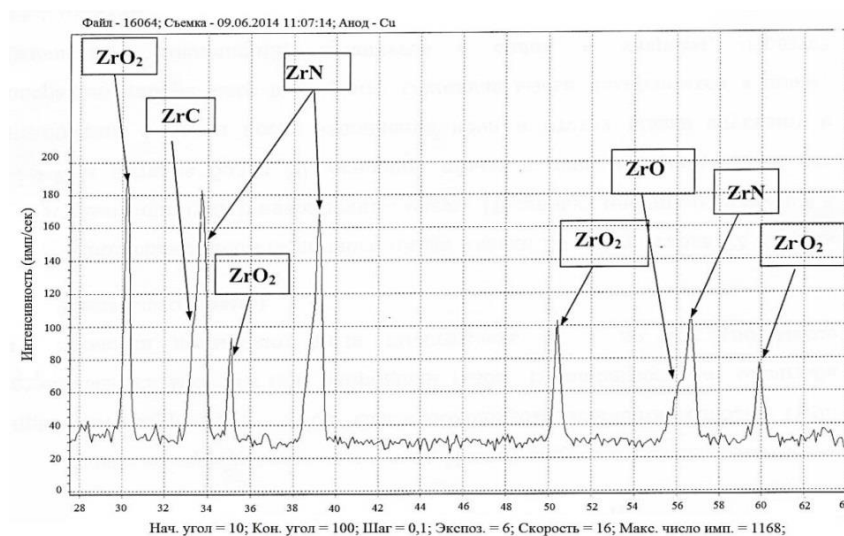


Рисунок 1.5 – РФА – спектры полученных мелкодисперсных образцов карбида циркония

### 1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Способ основан на экзотермичности реакции взаимодействия циркония с углеродом, вследствие чего образовывался карбид за счет реакции химического горения [11]. Технологическая схема получения порошков СВС-продукта включает в себя следующие операции: смешение заранее приготовленных порошков, загрузка в реактор, подача реакционного газа, синтез, измельчение и рассев продукта [21, 22]. Особенностью процесса синтеза является возможность протекания реакции в узкой зоне, перемещающейся по спрессованному образцу за счет теплопередачи после

локального инициирования реакции. По данным [11], процесс горения сопровождался ярким свечением, которое не прекращалось сразу после прохождения фронта горения. Скорость распространения фронта горения составляла 0,05...0,15 м/с. Горение осуществлялось в реакторе типа «бомба» постоянного давления, куда загружались спрессованные образцы определенного размера из смеси циркония и углерода в количествах, соответствующих получению карбида циркония. Средний размер частиц циркония 50 мкм, углерода – до 1 мкм. Зажигание осуществлялось с помощью нагретой электрической спирали, установленной внутри реактора. Среда, как правило, аргон. Полученный карбид характеризовался содержанием циркония 87,7-88,4%, углерода - 11,5-11,7%. Плотность ZrC составляла 5,58 г/см<sup>3</sup>.

### 1.3.3 Механосинтез

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активизируется химическое взаимодействие твердых реагентов [22-30].

Для размола и механохимического синтеза обычно применяют высокоэнергетические планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Средний размер получаемых порошков составляет от 200 до 5-10 нм.

Механохимический синтез порошка карбида циркония осуществлен «взрывным» способом в вибрмельницах [31, 32]. Инициирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошка исходных компонентов (циркония и углерод) в течение нескольких минут. Средний размер частиц составил 6-20 нм [33].

В работе [34] смесь циркония и углерода подвергали размолу в шаровой мельнице. Образование карбида происходило после 4-12 часов размола. Размер порошков после 48 часов размола составлял порядка  $7\pm 1$  нм.

### 1.3.4 Плазмосинтез

**Получение карбида циркония из диоксида.** В работе [1] исследовалось возможность получения карбонитридов циркония из его оксида в азотной плазме. В составе экспериментальной установки использовался реактор на базе генератора DXB-63/5 [35]. Исходным материалом служил порошок диоксида циркония с содержанием основного вещества не менее 99,3 %. В качестве углеродсодержащего реагента использовали техническую пропан-бутановую смесь, в качестве плазмообразующего газа – азот особой частоты ( $N_2$  – 99,99 %). При восстановлении оксида углеводородом в высокотемпературном потоке азота в зависимости от соотношения углерод оксид образуется кислородсодержащий продукт сложного химического и фазового состава, представленный в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Химический и фазовый состав продуктов взаимодействия диоксида циркония с углеводородами в азотной плазме

Оксид	C: Me	Химический состав, %				Фазовый состав
		O	N	C <sub>связ</sub>	C <sub>своб</sub>	
ZrO <sub>2</sub>	0	23,4	2,2	0	0	ZrO <sub>2</sub> (монокл., тетрагон.)
	1,0	16,7	3,7	2,3	0,6	ZrO <sub>2</sub> (м.,т.); Zr(O,C,N)
	2,0	13,4	4,4	3,3	1,5	Zr(O,C,N); ZrO <sub>2</sub> (м.,т.)
	3,0	11,0	4,3	3,5	2,9	Zr(O,C,N); ZrO <sub>2</sub> (м.,т.)

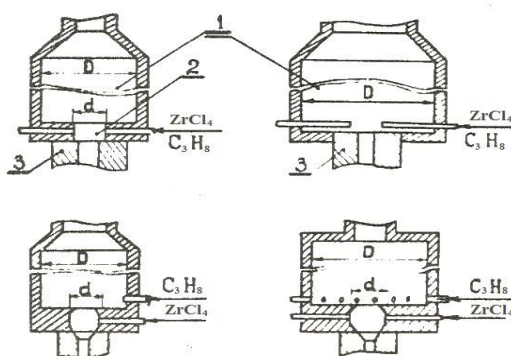
При высокотемпературной обработке диоксида циркония в отсутствие углеводородов в среде азота степень его восстановления незначительна, несмотря на испарение оксида, о чем свидетельствует высокая удельная поверхность (14-28 м<sup>2</sup>/г) полученного порошкообразного продукта. Продукт содержал также некоторое количество кубической фазы, которая, судя по содержанию азота, и рентгенофазовому анализу, являлась оксинитридом, Zr (O, N). Добавление углеводородов при соотношениях  $C/ZrO_2 \leq 2$  вызывало резкое понижение содержание кислорода и соответствующее увеличение содержания углерода и азота в продукте. Одновременно увеличивалось содержание кубической фазы – оксикарбонитрида Zr (O,C,N), содержание кислорода в которой снижалось с

увеличением соотношения  $C/ZrO_2$ . При  $C/ZrO_2 = 3$  продукт, кроме оксикарбонитрида, содержит также исходный  $ZrO_2$ .

**Получения карбида циркония из тетрахлорида.** В работе [36] исследовался способ получения нанодисперсного карбида циркония в плазменном потоке. В экспериментальных исследованиях для получения карбида циркония использовались: хлорид циркония в виде порошка, поступавшего в запаянных ампулах (тетрахлорид циркония «чда», ТУ 48-1301-72-76), техническая пропан-бутановая смесь, сжатые газы-аргон (марка «А», ГОСТ 54-57-70) и водород (ГОСТ 3022-70).

Экспериментальная установка состояла из источника питания (ИПН 160/600), пульта управления плазмотроном (плазменная установка УПУ-3), технологического пульта управления, порошкового дозатора, водоохлаждаемого реактора проточного типа для плазменного процесса, водоохлаждаемых теплообменников и узла улавливания. Конструкция реактора, обеспечивающая реализацию плазменного процесса получения нанодисперсного карбида циркония, изображена на рисунках 1.6 и 1.7.

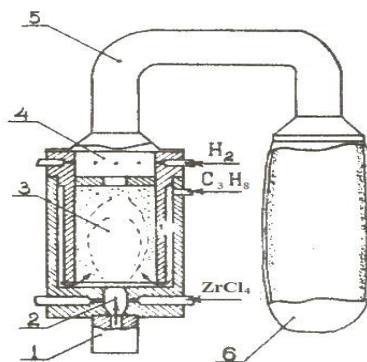
Экспериментальная проверка одностороннего и двухстороннего ввода хлорида показала, что воспроизводимость результатов при двустороннем вводе в несколько раз выше.



1 – реакционная камера, 2 – камера смешения, 3 – анод плазмотрона.

Варианты реакторов:  $D = 30, 45, 60$  мм;  $d = 10, 16, 22$  мм

Рисунок 1.6 – Конструктивные варианты реактора



1 – плазмотрон, 2 – камера смешения, 3 – реакционная камера,  
4 – закаливающая камера, 5 – теплообменник, 6 – фильтр

Рисунок 1.7 –Схема реактора для получения карбида циркония

Испытаны разные способы улавливания целевых продуктов (горячий фильтр, стеклотканевый рукавный фильтр, барботажный процесс). Для улавливания на горячем фильтре использовался никелевый фильтр, спеченный из частиц никеля размером 50-100 мкм, и сетка саржевого плетения из нержавеющей стали. Установлено, что механическая очистка фильтра возможна только при обратном продуве газами. Испытание рукавных фильтров из стеклоткани показало, что максимально допустимая температура отходящих газов 473 К. В целях уменьшения окисления наружного слоя продуктов можно применить двухслойный рукавный фильтр. Время «созревания» фильтра, т.е. образование внутреннего фильтрующего слоя – 5 – 10 с.

В качестве закалочных реагентов опробовались вода, этиловый спирт, авиационный бензин, дихлорэтилен, бензол, гелий и водород с улавливанием в этиловом спирте. Показано, что при улавливании в жидкости можно получить более полную информацию о превращении хлорида. Улавливание в предварительно осушенном бензине обеспечивает малое содержание кислорода (менее 0,5 %) в карбиде. Таким образом, анализ разных способов улавливания целевых продуктов показал преимущество улавливания на горячем никелевом фильтре, который не требует времени на «созревание» фильтра в отличие от двухслойного рукавного, и не имеет ограничений по допустимой температуре отходящих газов.

Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента с учетом влияния факторов, представленных в таблице 1.7.

При этом оптимизировались: степень превращения циркония в карбид, определявшаяся как отношение массовой доли связанного в карбид циркония к общему его содержанию в продуктах; степень карбидизации, определявшаяся как атомарное отношение связанного в карбид углерода и циркония; изменение молярного соотношения C/Zr в исходной смеси и в карбиде; содержание свободного углерода в карбиде; относительное содержание углеводородов в отфильтрованной жидкости улавливания – спирте.

Таблица 1.7 – Исследуемый интервал изменения факторов и области их определения

Условное обозначение факторов	Исследованный интервал	Область определения
Мощность подводимая к дуге, кВт	7,5 - 16,5	5 – 17
Расход тетраоксида циркония, кг/ч	0,75 – 1,09	0,24 – 1,3
Расход водорода - плазмообразующего газа, м <sup>3</sup> /ч	0,03 – 0,20	0 – 0,3
Расход аргона - плазмообразующего газа, м <sup>3</sup> /ч	0,83 – 1,11	0,48 – 2,1
Молярное отношение углерод / цирконий	1– 2,6	более 1
Расстояние от места ввода порошка тетраоксида циркония до среза сопла плазматрона, мм	0,36 – 0,56	0,18 – 0,9
Расход аргона – носителя тетраоксида циркония, м <sup>3</sup> /ч	0,36 – 0,54	0,18 – 0,9
Расход аргона – носителя пропанобутановой смеси, м <sup>3</sup> /ч	0,17 – 0,22	0 – 0,3
Длина реактора, мм	74 – 750	–

В области оптимума степень превращения тетраоксида циркония достигала 80 – 95%. Для некоторых продуктов, полученных с применением закалки, методом

химического анализа найдено, что молярное соотношение углерода к цирконию в карбиде выше единицы. Объясняется это, по-видимому, специфическими условиями получения карбида циркония, главным образом, закалкой продуктов реакции, в результате которой образуются твердые частицы, имеющие очень малые размеры и высокую дефектность кристаллической решетки в подрешетке циркония. Такой продукт в кислотах растворяется гораздо труднее, чем другие образцы, его дифракционные линии на рентгенограммах размыты и имеют небольшую интенсивность.

Полученный нанодисперсный карбид циркония черного цвета имел малый насыпной вес (100 – 200 кг/м<sup>3</sup>). После обработки порошка органическими жидкостями и последующей сушки насыпной вес увеличился до 300 – 600 кг/м<sup>3</sup>. Размеры отдельных частиц составляли 10-100 нм. Частицы имели преимущественно регулярную форму. Величина удельной поверхности, определенная по сорбции паров н-гексана, составляет 25 – 30 м<sup>2</sup>/г.

Общая средняя статистическая характеристика получаемых продуктов в разработанном плазменном процессе на модельной установке СКТБ неорганических материалов АН Латвии показана в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Химический состав карбида

Вид карбида	Содержание основных элементов, %				
	Zr	C <sub>общ.</sub>	C <sub>своб.</sub>	O	Cl
Исходный	80 – 84	11 – 13	0,5 – 1,5	1 – 2,5	3 – 10
После термообработки в инертном газе	82 – 85	11,5 - 13	0,5 – 1,5	2 - 5	-

Содержанием свободного углерода можно управлять в широких пределах. Содержание кислорода менее 0,5% достигалось при улавливании продуктов в предварительно осушенном бензине.

**Осаждение карбида циркония из парогазовой фазы.** Способ заключается во взаимодействии легколетучего соединения циркония с газообразным или летучим соединением углерода [11]. Исходные компоненты – ZrCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>. Водород способствует развитию реакции и в некоторых случаях значительно снижает



температуру синтеза. Наиболее эффективно использование галогенидов металлов в объеме реактора или на нагретой подложке, например, вольфрамовой нити [14]. Науглероживание циркония из газовой фазы осуществляется углеводородом, подаваемым в печь или образующимся при взаимодействии водорода с углеродом. Осаждение карбида происходит в результате реакции взаимодействия паров галогидных соединений с углеводородами и водородом по реакции 1.4 при температуре 1573К.



#### **1.4 Отечественный и мировой рынок карбида циркония и его сегментация**

Представленная ведущими зарубежными производителями нанопорошков металлов и их соединений научно-техническая информация содержит следующие технологические сведения о плазменных процессах получения карбида циркония (рисунок 1.8) [37-40]. Среди наиболее перспективных направлений ведущие места занимают способы получения нанопорошка карбида циркония в плазменном потоке аргона и водорода (плазмосинтез), и осаждение из парогазовой фазы. В настоящее время действующими лидерами среди производителей карбидов на мировом рынке являются научно-производственные фирмы – «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Co» (Латвия), «PlasmaChem GmbH» (Германия), которые производят 97%-ный ZrC размерностью 10 – 60 нм партиями от 5 – 100 г до нескольких килограммов. На сегодняшний день данными производителями установлен диапазон цен от 400 до 2000 долл. США/кг.

Рынок ближнего зарубежья представлен несколькими предприятиями и лабораториями Украины: ООО «Гормашинструмент» (Киев), ТОВ «ООО НПП Разработка и Внедрение Новых Материалов» (Киев), ООО «Укринтеллектсервис» (Киев), ООО «Сплав» (Днепропетровск), ООО «Стар Лтд» (Донецк), ЧП «Прогресс»

(Донецк), которые производят порошок  $ZrC$ , соответствующий ТУ 6-09—03-03-408-754 [41]. Настоящие ТУ распространяются на карбид циркония квалификации "чистый", применяемый в составе жаропрочных сплавов и в составе катодов с высокой работой выхода электронов.

На рисунке 1.8 представлена информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения.

Отечественный рынок в большинстве своем представлен небольшими предприятиями и лабораториями, получающими карбид циркония карботермическим способом, плазмосинтезом, механосинтезом, СВС, осаждением из парогазовой фазы [42].

АО «УЗПХ» производит и поставляет карбид циркония классификации «Ч». Уральский завод промышленной химии (АО «УЗПХ») – это современное химическое предприятие полного цикла, продукция которого востребована не только на рынках России и стран Таможенного союза, а также в высокотехнологичных странах дальнего зарубежья: Япония, Австралия, Канада, США. Реализация продукции на внутренний рынок осуществляется через официальный Торговый дом – ООО «РИВЬЕРА», г. Москва.



Рисунок 1.8 – Информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения

ООО «Альтерхим» (г. Дзержинска) производит и поставляет карбид циркония квалификации "Ч", соответствующий ТУ 6-09-03-408-75, и реализует партии от 1 кг по оптовым и розничным ценам.

ООО «Редметурал» (г. Екатеринбург) занимается поставкой качественной продукции из редкоземельных металлов на всей территории Российской Федерации и стран СНГ. Основная продукция металлы (молибден (Mo), ниобий (Nb), тантал (Ta)), лигатуры на основе алюминия (AlB, AlZr<sub>10</sub>, AlTi<sub>5</sub>B<sub>1</sub>, AlMg<sub>5</sub>, AlBe<sub>3</sub>), лигатуры на основе магния (MgZr, MgNd), карбиды (TaC, NbC, VC, TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C) и др. Карбид циркония поставляется в виде фракционированных порошков 3-5, 40-60, 40-100 мкм, и реализуется по договорной цене.

## **1.5 Применение карбида циркония в современной технике: реальное состояние и прогнозы**

### **1.5.1 Твердые сплавы и изделия из них**

Твердые сплавы состоят из карбидов тугоплавких металлов и пластического связующего (металлов или сплавов) при содержании карбидной фазы более 50 об. %. Современные твердые сплавы получают обычно из высших карбидов тугоплавких металлов и металлов группы железа (железа, никеля, кобальта) спеканием в присутствии жидкой фазы. Различают карбидовольфрамовые (WC – Co, BK), титановольфрамовые (WC – TiC – Co, ТК), титанотанталвольфрамовые (WC – TiC – TaC – Co, ТТК), и безвольфрамовые сплавы (БВТС) [43]. Большая часть производимых твердых сплавов предназначена для обработки резанием нескольких тысяч видов материалов, в связи с чем к ним предъявляется ряд требований, располагающихся по степени важности следующим образом: твердость, предел прочности при изгибе, модуль упругости, коэффициент линейного теплового расширения, окалинотойкость, температура схватывания со сталью, плотность, теплопроводность.

Все перечисленные физико-механические и теплофизические характеристики твердых сплавов представляют структурно-чувствительные свойства материала. Поэтому повышение уровня эксплуатационных свойств осуществляется путем оптимизации структурного состояния твердого сплава. Основными варьируемыми параметрами являются: количество, дисперсность, твердость, модуль упругости карбидной фазы, состав и механические свойства металлического связующего, толщина прослойки связки. Вопросы выбора карбидной составляющей, оптимизации строения состава металлической связки подробно описаны в работе [43]. Уровень дисперсности порошков карбидов, получаемых, как правило, карботермическим восстановлением или синтезом из элементов, составляет в большинстве случаев несколько микрон и повышается до 0,3-1,0 мкм при операции размола – перемешивания твердосплавной шихты. В процессе размола

тонкая металлическая структура карбидной составляющей претерпевает существенные изменения, о чем свидетельствует наблюдающееся обычно возрастание микронапряженности и степени аморфизации, накопление линейных и точечных дефектов, а также дефектов типа границ зерен. Подобные изменения обеспечивают спекание твердосплавных смесей в технологически приемлемых условиях с требуемым комплексом свойств.

По данным [43-46], карбид циркония положительно опробован в составе следующих твердых сплавов:

1) в составе твердых сплавов группы ТТК, обычно содержащих до 5-20 % TaC, 3-15 % TiC, 8-12 % Co, остальное WC, взамен дорогостоящего TaC; сплавы этой группы являются достаточно универсальными, т.к. применяются для обработки как углеродистых сталей, так и различных чугунов;

2) в составе твердого сплава WC – ZrC – Co группы ТК, по своим свойствам практически равнозначного сплавам WC – TiC – Co;

3) в составе твердого сплава группы БВТС COT 30 на карбонитридной основе –  $(Ti_{0,95}Zr_{0,02}Nb_{0,10}Ta_{0,09})C_{0,53}N_{0,47}$ ; сплав имеет  $\delta_{изг}$  1000 МПа, HRA 90 ед., средний размер зерна карбонитридной фазы 2-4 мкм, стойкость при резании в 4 раза выше, чем у сплава КНТ 16;

4) в составе твердого сплава группы БВТС TiC – VC – ZrC – NbC – Ni – Mo (марки Т и ТП);

5) в составе карбидохромовых твердых сплавов группы КХН10-40  $Cr_3C_2$  – Ni (Ni + Co + Fe + Mo + Cu) для частичной замены  $Cr_3C_2$ ; сплавы обладают высокой твердостью, окалиностойкостью, противостоят износу и коррозии в агрессивных расплавах и жидкостях, имеют низкую склонность к схватыванию и намагничиваемости и применяются в основном для изготовления фильер, матриц и оправок для протяжки черных и цветных металлов, пресс-форм и других износостойких деталей.

Наряду с этим следует отметить достаточно осторожное отношение специалистов к карбиду циркония как к компоненту различных твердых сплавов, что, по-видимому, обусловлено нетехнологичностью его получения и плохой

смачиваемостью расплавами металлов группы железа, что затрудняет подбор связующего металла.

### **1.5.2 Антиэмиссионные покрытия**

Карбид циркония применяется для получения интерметаллического антиэмиссионного покрытия  $Pt_3Zr$  на сетках мощных генераторных ламп [47]. Способ изготовления антиэмиссионного покрытия на сеточных электродах из молибдена включает формирование катафорезом слоя карбида циркония толщиной порядка 10 мкм; припекание его в вакууме при температуре 1773 К; нанесение катафорезом слоя платины; припекание при температуре 1273-1573 К. В полученном таким способом композиционном покрытии антиэмиссионным слоем является платина, а карбид циркония выполняет роль диффузного барьера между платиной и керном сетки.

### **1.5.3 Поверхностное модифицирование порошков материалов**

Для улучшения абразивных свойств на алмазные частицы наносят покрытия из карбидов переходных металлов [48]. На частицы алмазного абразива, выпускаемого фирмой «Element Six», химическим осаждением из паровой фазы наносят покрытие из карбида циркония. На долю слоя карбида циркония при крупности алмазных частиц – 40 мкм приходится 0,77 %. Слой  $ZrC$  имеет толщину порядка 1 мкм. При рентгеновском структурном анализе в составе частиц обнаружены алмаз,  $ZrC$ ,  $Zr$ . Алмазные порошки с карбидным покрытием широко используют для изготовления отрезного, шлифовального и сверильного инструмента.

Карбид циркония применяют при осаждении металлического циркониевого покрытия на керамические порошкообразные материалы [49]. Использование  $ZrC$  обусловлено необходимостью повышения коррозионной стойкости керамического порошка. Перед осаждением циркониевого покрытия микросферы из  $ZrC$  диаметром около 500 мкм обрабатываются в аппарате кипящего слоя при температуре 573 К

водородом в течение 20 мин. После этого при той же температуре ZrC-микросферы обрабатываются в течении 20 мин в парах низших йодидов циркония. Осаждение Zr-покрытий на завершающей стадии осуществляют при температуре пиролиза 1523 К из смеси  $ZrCl_4-H_2-Ar$  в кипящем слое. Результаты металлографических исследований подтверждают отсутствие взаимодействия карбидциркониевой подложки с HCl.

### **Выводы и постановка задач исследования**

Проведен анализ современного состояния производства и применения карбида циркония:

1) Актуализирована и систематизирована научно-техническая информация о физико-химических свойствах карбида циркония и оценена их прикладная значимость в современных условиях. Показано, что основные сведения о физико-химических свойствах карбида циркония получены и вынесены на обсуждение в 60-70-х годах XX столетия и относятся к его крупнозернистому и компактированному состоянию. Подтверждено, что карбид циркония входит в группу многофункциональных материалов и благодаря уникальному сочетанию практически значимых свойств востребован в технологии различных материалов, для решения прикладных инженерно-технических и производственных задач, требующих высокотемпературных, сверхтвердых, жаропрочных, жаростойких, износостойчивых конструкционных, огнеупорных, наплавочных материалов и защитных покрытий, способных работать в экстремальных условиях. Однако комплексные исследования физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии не проводились. Можно предположить, что применение нанокристаллического карбида циркония может быть эффективно в таких сферах, как композиционные конструкционные материалы, функциональные покрытия, модифицирование металлов и сплавов.

2) Установлено, что основу современного производства карбида циркония составляет карботермический синтез, реализуемый в различных вариантах (печной

синтез из традиционных и высокодисперсных шихт, плавление-кристаллизация, плазменный нагрев, в электротермическом кипящем слое). СВС-процесс не нашел широкого применения, но может быть востребован для получения многофункциональных наноструктурных пленок, содержащих карбид циркония. Механосинтез позволяет получать нанокристаллический карбид циркония, но в препаративных количествах. Достигнутые показатели плазмосинтеза позволяют рассматривать его как наиболее перспективный из известных способ получения карбида циркония в наносостоянии. Способ осаждения из паро-газовой фазы ориентирован на формирование карбидных пленочных покрытий и самостоятельного значения в производстве карбида циркония не имеет. Нанокристаллический карбид циркония занимает устойчивую позицию в нанопродукции, предлагаемой такими известными поставщиками наноматериалов, как «American Elements», «Nanostructured&Amorphous Materials Inc.», «Plasma Chem GmbH», «NEOMAT Co.».

3) Выполнен анализ отечественного и мирового рынка карбида циркония, свидетельствующий о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку карбида циркония для конструкционной керамики, функциональных покрытий, решения высокотехнологических исследовательских и прикладных задач. Выявлено 10 отечественных и 10 зарубежных фирм, реально позиционирующих себя в качестве производителей и поставщиков карбида циркония. При этом стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками. Это обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония.

4) Подтверждена возможность использования предлагаемого варианта получения карбида циркония в качестве объекта для дальнейшего исследования и технологической реализации.

Проведенный анализ и вытекающие из него выводы позволяют сформулировать цель работы и основные решаемые в ней задачи.

Цель работы. Разработать с использованием результатов теоретических и



экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического карбида циркония.

Задачи исследования:

1) Анализ современных технологических решений в производстве и применении карбида циркония, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования;

2) Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов карбидообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава исходных материалов и технологических параметров, изучение особенностей карбидообразования в плазменном потоке;

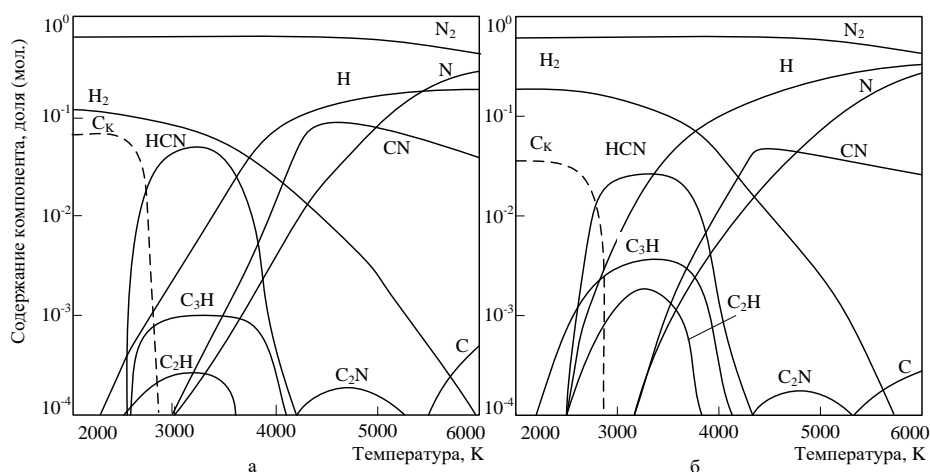
3) Аттестация физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии.

4) Разработка технических предложений по эффективному применению нанокристаллического карбида циркония.

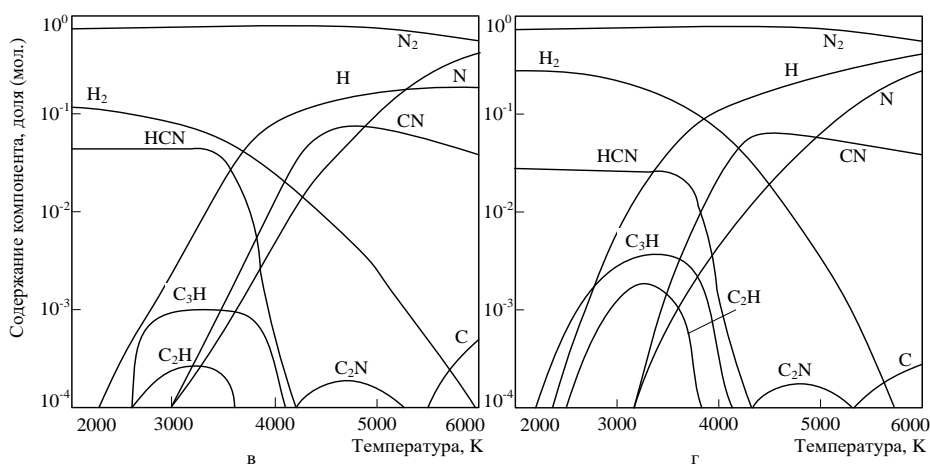
## 2 Разработка научных основ плазмометаллургического производства карбида циркония

### 2.1 Термодинамика плазменного пиролиза метана

Термодинамический анализ системы С-Н-Н выполнен для получения прогнозной информации о возможном составе газовой фазы, формирующемся в результате пиролиза метана и его взаимодействия с газом - теплоносителем. Температурная зависимость равновесных и квазиравновесных составов приведена на рисунке 2.1.



а – С:Н:Н=0,75:3:20; б – С:Н:Н=0,75:6:20



в – С:Н:Н=0,75:3:20; г – С:Н:Н=0,75:6:20

Рисунок 2.1 –Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, г) состав системы С-Н-Н в зависимости от соотношения компонентов и температуры.

По результатам расчета равновесных составов системы (рисунок 2.1 а, б) выявлено присутствие в газовой фазе при температуре 2800 – 4200К HCN, CN, C<sub>3</sub>N, C<sub>2</sub>N, причем около 98% углерода связано в циановодород. Разложение циановодорода происходит при температуре ниже 2800К и приводит к образованию свободного углерода в конденсированном состоянии.

## **2.2 Моделирование высокотемпературных взаимодействий в карбидообразующих системах Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N**

Для оценки технологической возможности реализации плазмосинтеза карбида циркония проведено его термодинамическое моделирование. Плазмосинтез высокотемпературных соединений имеет следующую специфику, требующую обязательного методологического учета при проведении его термодинамического моделирования:

- крайне ограниченное время пребывания дисперсного сырья в зоне испарения и реакционной смеси в зоне образования целевого продукта в потоке газа – теплоносителя с температурой 5500-2000К, составляющее несколько микро- или миллисекунд соответственно, что позволяет предположить главенствующую роль температурного фактора над временным и, следовательно, возможность достижения равновесия;

- высокую реальность образования в анализируемых условиях целевых продуктов при взаимодействиях в газовой фазе или с её участием;

- необходимость реализации плазмосинтеза в системах, состоящих из нескольких химических элементов, вводимых с перерабатываемым сырьем и плазмообразующим газом и образующих многофазные и многокомпонентные системы, предопределяет безусловное применение при проведении термодинамического моделирования компьютерных технологий;

- особая важность результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза при отсутствии реальной возможности описания их кинетических закономерностей и механизма с достаточной достоверностью;

- прогнозный характер результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза, что позволяет рассматривать их как технологические ориентиры, требующие экспериментального подтверждения.

Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида циркония (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья.

Объектами термодинамического моделирования являлись системы C–H–N, Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N, что обусловлено возможностью использования в качестве цирконийсодержащего сырья циркония и его диоксида, углеводородного сырья – метана, плазмообразующего газа – азота. Термодинамическая оценка возможности реализации процессов карбидообразования в системах Zr–C–H–N и Zr–O–C–H–N проведена впервые.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом». «Константный» метод основан на совместном решении следующих уравнений:

- закона действующих масс

$$n_i = \left(\frac{P}{N}\right)^{\sum_{i=1}^q a_{ij} - 1} \prod_{j=1}^q n_j^{a_{ij}/K_i}, \quad (2.1)$$

$$1 \leq i \leq m - q;$$

- материального баланса

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} n_i + \sum_{i=1}^f n_{is} = C_j, \quad (2.2)$$

$$1 \leq j \leq q;$$

- суммарного числа молей газовой смеси

$$\sum_{i=1}^m n_i = N, \quad (2.3)$$

- существования конденсированной фазы

$$K_i^S = \frac{P}{N} n_i, \quad (2.4)$$

$$1 \leq i \leq f;$$

- закона Дальтона

$$\sum_{j=1}^m P_j = P, \quad (2.5)$$

где  $n_i$ —число молей соответствующего компонента в газовой фазе;

$n_{iS}$ —число молей соответствующего компонента в конденсированной фазе;

$N$ —общее число молей всех компонентов в газовой фазе;

$m$  — число компонентов в газовой фазе;

$K_i$ —константы равновесия реакций диссоциации сложных газообразных компонентов на атомы;

$a_{ij}$ —матрица стехиометрических коэффициентов реакций диссоциации сложных веществ;

$j$ —число компонентов, которые присутствуют в конденсированной фазе;

$C_j$ —число атомов элемента  $j$  в системе, делённое на число Авогадро;

$K_i^S$ —парциальные давления насыщения над соответствующей конденсированной фазой.

Следует отметить, что для процессов плазмосинтеза можно ожидать изменения условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, т.е. с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью. Однако в настоящее время отсутствует единое мнение о размерном пороге ( $\sim 1$  или 2-10 нм) и соответствующие справочные данные. Ранее «константный» метод неоднократно успешно применялся научной школой профессора Галевского Г.В. для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих

системах Si-O-C-H-N, Si-C-H-N, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N и др., в связи с чем выбран в качестве основного для термодинамического исследования карбидообразующих систем при получении карбида циркония в условиях плазменного потока.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA», дополненной в развитии встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-бор-азот-углеродсодержащих соединений тугоплавких металлов. Рассматривалась область температур 2000-6000К при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [50-54], в частности для ZrC – из [51], ZrN – из [52].

Компоненты газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в таблице 2.1, а их соотношения – в таблице 2.2. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица 2.1 – Составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем

Система	Состав фаз	
	Газовой	Конденсированной
C-H-N	H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , N, N <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CN, CN <sup>-1</sup> , NCN, NCC, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , HCN, HCCN, C <sub>3</sub> HN	C
Zr-C-H-N	H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , N, N <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CN, CN <sup>-1</sup> , NCN, NCC, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , HCN, HCCN, C <sub>3</sub> HN, Zr, ZrH	C, Zr, ZrC, ZrN
Zr-O-C-H-N	H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , N, N <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CN, CN <sup>-1</sup> , NCN, NCC, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> , HCN, HCCN, C <sub>3</sub> HN, O, O <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> ,	C, Zr, ZrC, ZrN, ZrO, ZrO <sub>2</sub>

	H <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , Zr, ZrO, ZrO <sub>2</sub>	
--	---	--

Таблица 2.2 – Заданные соотношения компонентов в исследуемых системах

Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$ (2.6)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.6)
Zr:C:H:N = 0,25:0,25:1:20	По стехиометрии по реакции $\text{Zr} + \text{CH}_4=\text{ZrC} + 2\text{H}_2$ (2.7)
Zr:C:H:N = 0,25:0,375:1,5:20	150%-ное количество углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.7)
ZrO:C:H:N = 0,25:0,50:0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{ZrO}_2 + 3\text{CH}_4 = \text{ZrC} + 2\text{CO} + 6\text{H}_2$ (2.8)
Zr:O:C:H:N= 0,25:0,50:0,20:0,75:20	75%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.8)
Zr:O:C:H:N= 0,25:0,50:0,375:1,5:20	50 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.8)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,47:1,88:20	37,5%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.8)
Zr:O:C:H:N = 0,25:0,50:0,56:2,25:20	25%-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (2.8)

Результаты расчета квазиравновесных составов, представленные на рисунке 2.1 в, г, которые отличаются значительным расширением температурной области стабильности циановодорода (составляющей 2000 – 3800К), позволяют получить состав конечных продуктов и основные показатели процесса, соответствующие экспериментальным данным [54].

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – H – N приведены на рисунке 2.2. В этой системе образование ZrC возможно по реакции

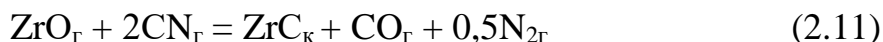


100%-ный выход ZrC достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Zr:C в интервале температур 2300 – 4000К. При избытке карбидизатора (соотношение Zr:C=0,25:0,375) в условиях равновесия продуктом синтеза является карбид-углеродная композиция, содержащая 2,8% свободного углерода. В условиях квазиравновесия при избытке карбидизатора циановодород

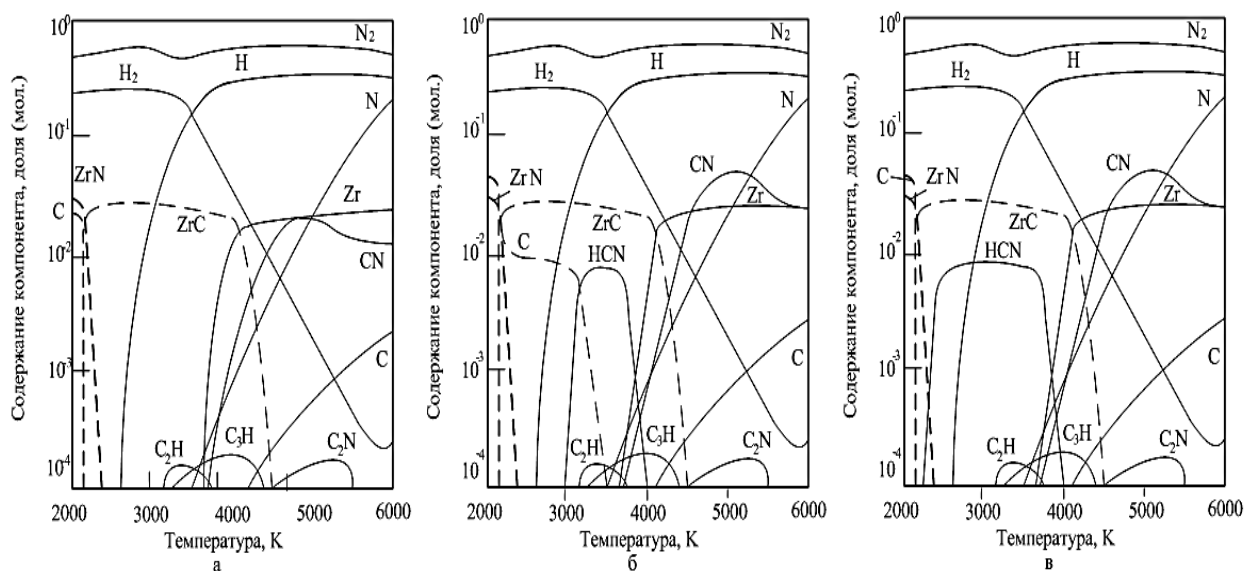
устойчив в области температур 2300 – 3800К, что делает возможным получение карбида, не загрязненного пиролизическим углеродом. При температуре ниже 2300К термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом по реакции



Результаты термодинамических расчетов системы  $\text{Zr} - \text{C} - \text{O} - \text{H} - \text{N}$  приведены на рисунке 2.3. При изменении соотношения  $\text{Zr}:\text{O}:\text{C}$  от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменяется от 0,25 до 1. Карбид циркония устойчив в интервале температур 2300 – 4000К. Образование  $\text{ZrC}$  возможно по реакциям (2.9) – до 98,5% и (2.11) – до 1,5%



При температуре ниже 2300К термодинамически возможной становится реакция (2.10), приводящая к образованию нитрида  $\text{ZrN}$ .



- а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении  $\text{Zr}:\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,25:1:20$ ; б) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении  $\text{Zr}:\text{C}:\text{H}:\text{N}=0,25:0,375:1,5:20$ ; в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении



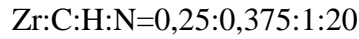
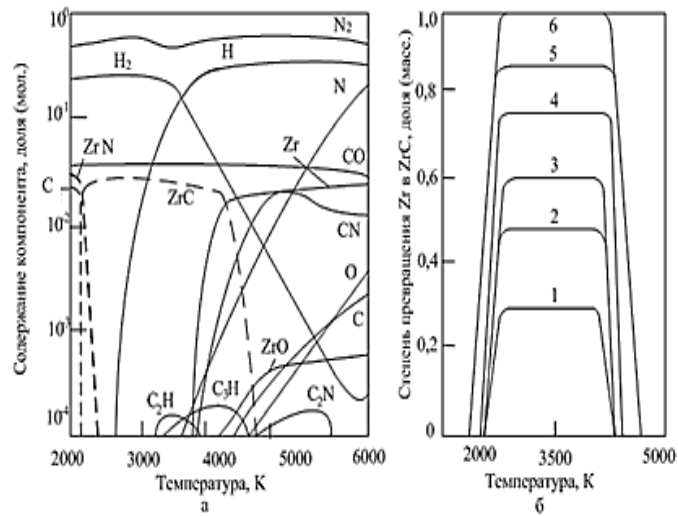


Рисунок 2.2 – Результаты термодинамических расчетов системы Zr–C–H–N



а) Zr:C:O:H:N=0,25:0,75:0,50:3:20; б) Zr:C=,25:0,20(1); 0,25:0,375(2); 0,25:0,47 (3):0,25:0,56 (4); 0,25:0,66 (5);0,25:0,75

Рисунок 2.3 – Равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры и соотношения компонентов в системе Zr-O-C-H-N

## 2.3 Моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков при плазмосинтезе карбида циркония в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе

### 2.3.1 Цели, задачи, анализ и описание математической модели

Моделирование теплообмена плазменного и сырьевого потоков проведено с целью прогнозирования условий эффективной «газификации» различных видов порошкообразного – цирконий-углеродсодержащего сырья: термодинамических и теплофизических свойств плазмы и сырья, начальной температуры плазмы, крупности, массовой расходной концентрации и скорости ввода сырья.

Основные этапы развития математического моделирования процессов обработки дисперсного сырья применительно к условиям трехструйного прямоточного реактора подробно описаны в работах [55-57]. Их анализ позволяет

отдать предпочтение математической модели взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Мосса – И.С. Булова. Модель достаточно хорошо адаптирована к условиям трехструйного проточного реактора: учитывает вынужденную турбулизацию плазменного потока, влияние дисперсного сырья и теплоизоляции канала на теплообмен плазма-стенка реактора, изменение коэффициентов теплоотдачи от плазмы к стенке канала и от плазмы к дисперсному сырью по длине реактора. Положительный опыт применения этой модели изложен в работах [55-58]. В основе модели – решение тепловой задачи нагрева, плавления и испарения частиц порошкообразного сырья при движении его в турбулентном высокоэнтальпийном газовом потоке, истекающем в охлаждаемый канал.

При построении модели приняты следующие допущения: среда является двухскоростной и двухтемпературной, т.е. в каждой точке имеются две скорости (скорость газа и скорость частицы) и две температуры (температура газа и температура частицы); давление создается только газом; гравитационные и электрические силы отсутствуют; частицы являются сферами одного и того же радиуса, не взаимодействуют между собой и стенками реактора, равномерно распределены по его поперечному сечению, занимают пренебрежительно малый объем и имеют температуру, равную их среднемассовой; температура и скорость плазменного потока в поперечном сечении реактора одинаковы и равны среднемассовым; нагрев и испарение равномерны по объему частицы; начальное сечение реактора  $x = 0$  соответствует точке соударения плазменных струй и сырьевого потока. Поэтому рассматриваемая тепловая задача не имеет точного решения, а результаты моделирования носят прогнозный характер.

Начальные условия решения соответствуют:  $x = 0$ ;  $r = 0$ . Граничные условия соответствуют следующим: диаметр реактора постоянен  $D = \text{const}$ ; температура плазмы больше температуры частицы  $T_g > T_p$ , температуры плавления и испарения перерабатываемых материалов  $T_{pm}$  и  $T_{pr}$ .

Структурно модель состоит из 3-х блоков: блока (1) задания начальных условий; блока (2) изменения гидродинамических условий, описывающего движение частиц дисперсного сырья и плазменного потока; блока (3) изменения

тепловых условий, описывающего теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора и дисперсным сырьем. Модель базируется на использовании следующих уравнений:

1) Блок задания начальных условий. Ввод постоянных параметров и коэффициентов:  $\rho_p$ ,  $C_p$ ,  $\lambda_p$ ,  $T_{p0}$ ,  $T_{pm}$ ,  $T_{pr}$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\Delta H_m$ ,  $N_1$ ,  $G_p$ ,  $G_g$ ,  $G_t$ ,  $D$ ,  $D_0$ ,  $d_p$ ,  $x/D$ ,  $f_p$ ;

2) Блок изменения гидродинамических условий, описывающий движение частицы и плазменного потока уравнениями:

$$\frac{d(\rho_g v_g)}{d\tau} = 0, \quad (2.12) \quad m \frac{dv_p}{d\tau} = C_d \rho_g \frac{(v_g - v_p)^2}{2} F_d + mg, \quad (2.13) \quad x = \int_0^{\tau} v_p d\tau, \quad (2.14)$$

$$D_c = D_0 + 1,4x, \quad (2.15)$$

3) Блок изменения тепловых условий, описывающий теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора и дисперсным сырьем уравнениями:

$$\rho_g = f(T_g), \quad \mu_g = f(T_g), \quad C_g = f(T_g), \quad \lambda_g = f(T_g), \quad \rho_p = f(T_p), \quad \mu_p = f(T_p), \quad C_p = f(T_p), \quad \lambda_p = f(T_p), \quad (2.16)$$

$$N_1 = Q_w + Q_N + Q_m + Q_R + Q_g, \quad (2.17) \quad G_g(H_{1g} - H_{2g}) = q_{wp} \pi D \Delta x + \alpha_p (T_g - T_p) S_p d\tau, \quad (2.18)$$

$$S_p = \frac{G_p f_p}{\rho_p d_p}, \quad (2.19) \quad q_{wp} = St(N_1 - H_w \cdot G_g) \frac{4\Delta x}{D} \cdot \varepsilon_{wp}, \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_{wp} = 0,945(\beta \cdot 10^4)^{-0,125}, \quad (2.21) \quad St = 0,70 Re_{f,x}^{-0,422} \cdot Pr_{f,x}^{-0,05}, \quad (2.22)$$

$$Re_D = \frac{4G_g}{\pi \cdot D \cdot \mu_{f,x}}, \quad (2.23) \quad Re_x = \frac{4G_g \cdot x}{\pi \cdot D^2 \cdot \mu_{f,x}}, \quad (2.24)$$

$$St = \frac{q_w}{\rho_{f,x} \cdot v_{f,x} \cdot (H_{f,x} - H_{w,x})}, \quad (2.25) \quad Pr_{f,x} = \frac{C_{p,f,x} \cdot \mu_{f,x}}{\lambda_{f,x}}, \quad (2.26)$$

$$\alpha_p = \frac{Nu_p \lambda_g}{d_p \sqrt{f_p}}, \quad (2.27) \quad Nu_p = 2 \frac{\lambda_s}{\lambda_g} + 0,78 Re_p^{0,5} Pr^{0,33} \left( \frac{\rho_g \mu_g}{\rho_s \mu_s} \right)^{0,2}, \quad (2.28)$$

$$Re_p = \frac{(v_g - v_p) \rho_g d_p}{\mu_g}, \quad (2.29) \quad K_p = \frac{Q_R}{\Delta H_r \cdot G_p}, \quad (2.30)$$

$$C_{p1} \cdot G_p (T_{pm} - T_{p0}) + \Delta H_m \cdot G_p + C_{p2} \cdot G_p (T_{pr} - T_{pm}) + K_p \cdot \Delta H_r \cdot G_p = \alpha_p (T_g - T_p) S_p \Delta \tau, \quad (2.31)$$

В уравнениях (2.16 – 2.31) приняты следующие обозначения:  $m$  – масса частицы, кг;  $\tau$  – время, с;  $\rho_g$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $v_g, v_p$  – скорость газа и частицы, соответственно, м/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $C_d$  – коэффициент сопротивления сферической частицы;  $F_d = \pi d_p^2 / 4$  – площадь поперечного сечения частицы, м<sup>2</sup>;  $d_p$  – диаметр частицы, м;  $D_0$  – диаметр фурмы, м;  $x$  – осевая координата, м;  $T_g, T_p$  – среднемаховая температура потока и частиц, соответственно, К;  $C_g, C_p$  – удельная теплоемкость потока и частиц, соответственно, Дж/(кг·К);  $\lambda_g, \lambda_p$  – коэффициент теплопроводности потока и частиц, соответственно, Вт/(м·К);  $\mu_g, \mu_p$  – коэффициент динамической вязкости потока и частиц, соответственно, Па·с;  $N_1$  – мощность, подводимая в реактор, кВт;  $Q_w, Q_N, Q_m, Q_R, Q_g$  – количество тепла: отдаваемое потоком плазмы стенкам реактора; затрачиваемое на нагрев, плавление и испарение сырья; отводящееся с плазмообразующим газом, кВт;  $G_g$  – массовый расход плазмообразующего газа, кг/с;  $H_{1g}, H_{2g}$  – удельная энтальпия газа в начале и в конце расчетного участка, кДж/кг;  $D$  – диаметр реактора, м;  $q_{wp}$  – тепловой поток от плазмы к стенке реактора на расчетном участке, Вт/м<sup>2</sup>;  $\alpha_p$  – коэффициент теплоотдачи от плазменного потока к частицам дисперсного сырья на расчетном участке, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S_p$  – площадь поверхности частиц, м<sup>2</sup>/с;  $f_p$  – коэффициент формы;  $St$  – число Стэнтона;  $H_w$  – удельная энтальпия газа при температуре стенки, кДж/кг;  $\varepsilon_{wp}$  – поправка на влияние концентрации дисперсного материала;  $f$  и  $x$  – индексы, соответствующие среднемаховой температуре потока и осевой координате;  $\mu_{f,x}$  – коэффициент динамической вязкости;  $q_w$  – удельный тепловой поток, Вт/м<sup>2</sup>;  $\rho_{f,x}$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $v_{f,x}$  – скорость, м/с;  $H_{f,x}$  – теплосодержание, кДж/кг;  $C_{pf,x}$  – удельная теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К);  $s$  – условия на поверхности частицы;  $T_{p0}$  – начальная температура дисперсного материала, К;  $\Delta H_m, \Delta H_r$  – соответственно, теплота плавления и испарения дисперсного материала, кДж/кг.

Моделирование обеспечивает при заданных характеристиках сырья  $\rho_p, C_p, \lambda_p, T_{p0}, T_{pm}, T_{pr}, \Delta H_r, \Delta H_m$ , параметрах работы реактора и процесса  $N_1, G_p, G_g, G_t$  ( $G_t$  – массовый расход транспортирующего газа), геометрических параметрах реактора и частиц  $D, D_0, d_p, x/D, f_p$  расчет следующих величин  $x, \tau, T_g, T_p, T_w, v_g, v_p, K_p, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$

(соответственно доля энергии, переданная газом стенке, частице и оставшаяся в газе).

### 2.3.2 Результаты расчета параметров эффективной переработки цирконий-углеродсодержащего сырья

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования «BIS-80/MSW» в соответствии со следующей блок-схемой, представленной на рисунке 2.4.

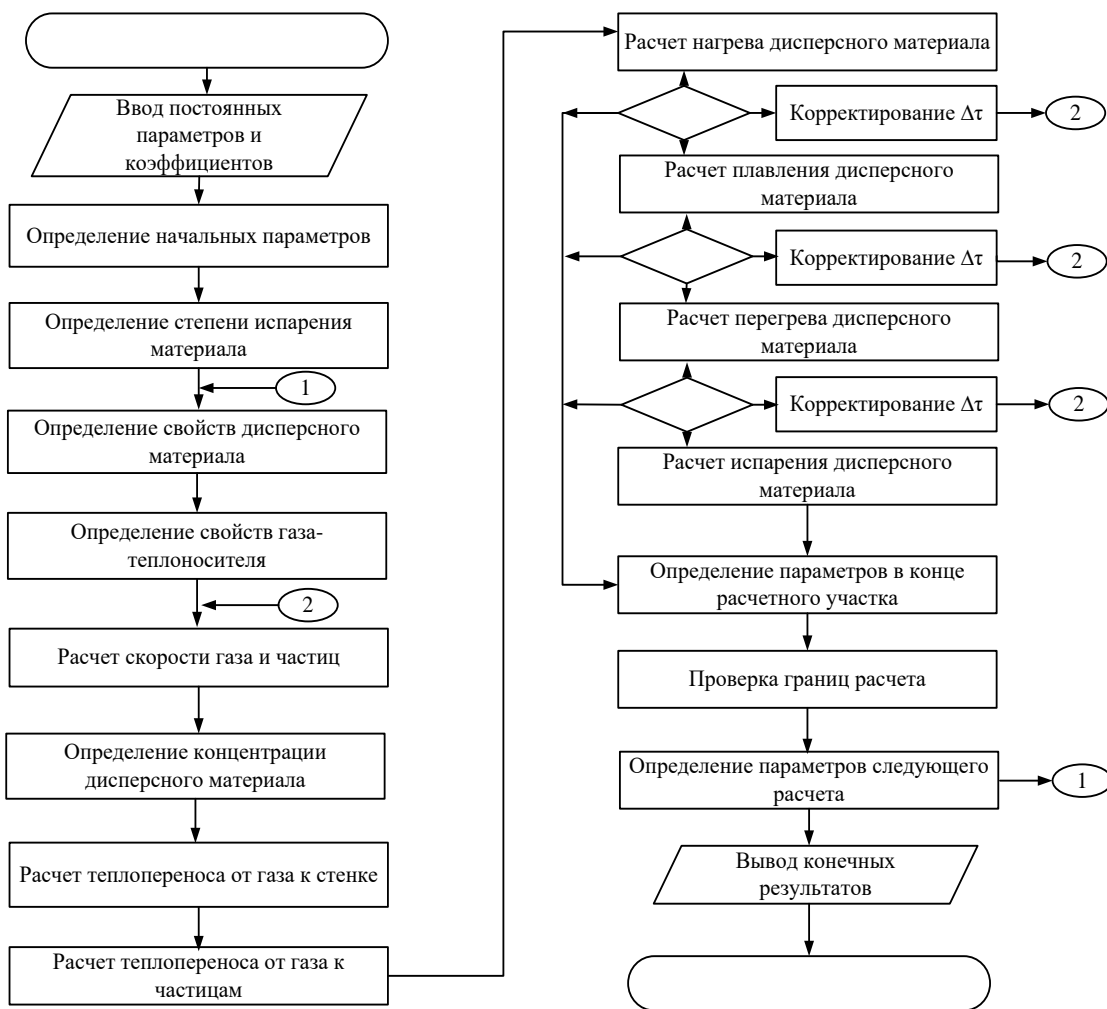


Рисунок 2.4 – Блок-схема программы расчёта

Необходимые для расчётов данные взяты из [5, 59, 60] и представлены в таблице 2.3. Результаты моделирования приведены на рисунках 2.4.

Таблица 2.3 – Теплофизические свойства циркония, диоксида циркония и высокодисперсной сажи

Вещество	Zr	ZrO <sub>2</sub>	C <sub>(сажа)</sub>
Температура плавления, К	2103	3173	3820
Температура кипения, К	3173	4573	5100
Теплота плавления, кДж/моль	19,2	89,8	-*
Теплота испарения, кДж/моль	567	642,1	-*
Теплоемкость-С <sub>p</sub> , Дж/(моль·К)	25,3	3,20	1,90
Теплопроводность – λ, Вт/(м·К)	T=300-373 К	22,7	1,64
	T=473-500 К	19,8	1,67
	T=633-673 К	-*	1,72
	T=873 К	-*	1,81
	T=1073-1135 К	15,1	2,09

\* нет данных

Анализ результатов расчёта движения и нагрева частиц оксида циркония (IV), представленный на рисунке 2.5, показывает, что рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью до 5 мкм, причём взаимодействие частиц с потоком происходит в условиях сопоставимых скоростей, составляющих для частиц размером 3 мкм 33-60 м/с, а 5 мкм – 27-54 м/с за время соответственно  $15 \cdot 10^{-5}$  -  $18 \cdot 10^{-5}$  и  $54 \cdot 10^{-5}$ - $85 \cdot 10^{-5}$  с. Максимальная расходная концентрация составляет 0,14 кг/кг для частиц крупностью 3 мкм, а тепловой КПД потока – 0,20. В этих же условиях возможна переработка частиц оксида циркония крупностью 5-7 мкм с приемлемой (0,12–0,14 кг/кг) для технологического процесса расходной концентрацией и значением КПД потока, составляющего для частиц крупностью 5 мкм 0,20.

Проведённое модельно-математическое исследование взаимодействия дисперсного сырья с плазменным потоком азота позволяет сформулировать требования к порошкообразным исходным материалам для получения карбида циркония в трехструйном реакторе по крупности: технологически целесообразно

использовать в составе шихт порошок оксида циркония (IV) крупностью менее 5 мкм.

На основании полученных результатов выбран в качестве сырья для получения карбида циркония порошок диоксид циркония марки ЦрО ГОСТ 21907-76.

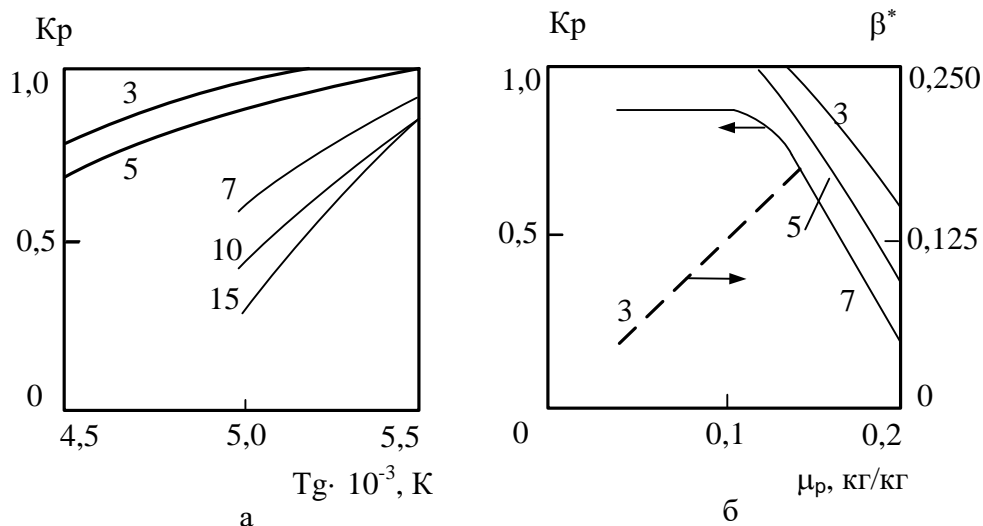


Рисунок 2.5 – Зависимость степени испарения частиц оксида циркония (IV) и доли энергии, переданной им при нагреве, от начальной температуры плазменного потока и массовой расходной концентрации (при  $N=39,05$  кВт,  $\mu_p = 0,14$  кг/кг,  $G_g=4,64 \cdot 10^{-3}$  кг/с,  $d_p= 3, 5, 7, 10, 15$ )

### 2.3.3 Прогнозирование основных показателей технологических вариантов получения карбида циркония на основе результатов моделирования

Результаты проведенного моделирования взаимодействия сырья и газа-теплоносителя для условий плазмометаллургического ректора позволяют прогнозировать параметры и показатели реализации технологических вариантов получения карбида циркония. Технологические варианты, параметры и показатели получения карбида циркония с использованием различного сырья представлены в таблице 2.4. При расчете учитывались возможность потери сырья в реакторе в количестве 4 % и продуктов плазмообработки в системе улавливания в количестве 5%.

Таблица 2.4 - Прогнозируемые параметры и показатели получения карбида циркония

Технологические параметры и показатели	Технологические варианты		
	Вариант 1 Zr+CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	Вариант 2 ZrO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	Вариант 3 ZrCl <sub>4</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>
Расход плазмообразующего газа (азота), кг/с	9·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-3</sup>
Начальная температура плазменного потока, К	5400	5400	5400
Температура закалки, К	2800	2800	2800
Массовая расходная концентрация, кг сырья /кг азота	0,14	0,14	0,16
Степень превращения сырья в карбид	0,96	0,96	0,96
Выход карбида, %	92,0	92,0	92,0
Производительность, кг карбида циркония /ч	4,54	2,89	2,13
Интенсивность процесса, кг/ч·м <sup>3</sup>	2364	1052	1135
Расход цирконийсодержащего сырья, кг/кг	2,73	1,78	2,29
Расход метана, кг/кг	0,15	0,56	0,16
Расход газа-теплоносителя (азота), кг/кг	21,43	39,86	35,18

В дальнейшем проведено экспериментальное исследование получения карбида циркония по предлагаемому способу (ZrO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>).

## Выводы

1. Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для пиролиза углеводородов и различных технологических вариантов получения карбида циркония.

Установлено:

– в системе С–Н–N в равновесных условиях 100%-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800-3800К за счет образования циановодорода и углеводородных радикалов. До 98% углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN. Квазиравновесные условия, исключают образование конденсированного



углерода, позволяют расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодорода до 2300К;

– в системе системы Zr–C–H–N образование карбида циркония возможно при температуре ниже 4000К в равновесных и квазиравновесных условиях при стехиометрическом и избыточном количестве углерода; при избытке углерода при соотношении  $Zr:C = 0,25 \div 0,375$  в условиях равновесия образуется карбидуглеродная композиция, содержащая 2,8% углерода, в условиях квазиравновесия – карбид циркония;

– в системе Zr–C–O–H–N также устойчив в интервале температур 2300-4000К; при изменении соотношения  $Zr:O:C$  от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменится от 0,25 до 1.

2. Выполнено модельно-математическое исследование теплообмена сырьевого и плазменного потоков. Установлено:

– степень испарения дисперсного сырья определяется такими факторами, как энергетические характеристики плазменного потока, крупность частиц и их теплофизические свойства, массовая расходная концентрация; рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью до 5 мкм, причём взаимодействие частиц с потоком происходит в условиях сопоставимых скоростей, составляющих для частиц размером 3 мкм 33-60 м/с, а 5 мкм – 27-54 м/с за время соответственно  $15 \cdot 10^{-5}$  -  $18 \cdot 10^{-5}$  и  $54 \cdot 10^{-5}$ - $85 \cdot 10^{-5}$  с.

– на основании полученных результатов сформулированы требования к порошкообразным исходным материалам для получения карбида циркония в трехструйном реакторе по крупности: технологически целесообразно использовать в составе шихт порошки оксида циркония (IV) крупностью менее 5 мкм;

– выбран в качестве сырья для получения карбида циркония порошок диоксид циркония марки ЦрО ГОСТ 21907-76;

Проведено по результатам моделирования прогнозное сравнение показателей получения карбида циркония с использованием в качестве сырья циркония, его тетрахлорида и диоксида. Наиболее перспективными для дальнейшего экспериментального исследования являются технологические варианты

$(Zr+CH_4+N_2)$  и  $(ZrO_2+CH_4+N_2)$ . Для данных вариантов ожидаемые показатели составляют: производительность в расчете на один реактор 4,54 и 2,89 кг/ч, интенсивность 2364 и 1052 кг/ч·м<sup>3</sup>, удельный расход электроэнергии 36,1 и 51,7 кВт·ч/кг соответственно.

### **3 Экспериментальное исследование плазмосинтеза карбида циркония**

#### **3.1 Описание плазмометаллургического реактора и его технических характеристик**

Для экспериментального исследования плазмосинтеза карбида циркония использовался трехструйный плазмометаллургический реактор, представленный на рисунке 3.1, созданный совместными усилиями СибГИУ и НПФ «Полимет», включающий также системы электро-, газо-, водоснабжения и вентиляции, контрольно-измерительных приборов и автоматики, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов плазмообработки (рисунок 3.2, 3.3). Теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики реактора приведены в таблице 3.1, а методы их экспериментального определения и расчета описаны в работе [61].

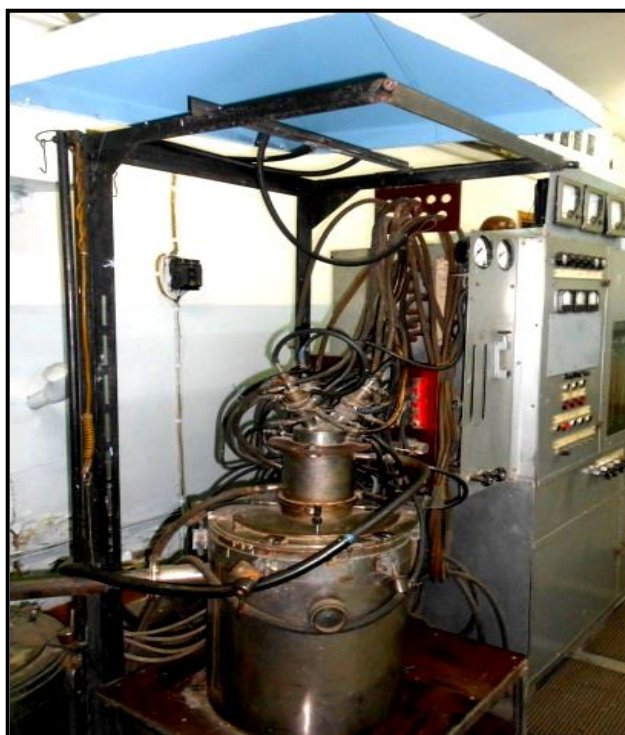


Рисунок 3.1 – Плазмометаллургический реактор



а

б

Рисунок 3,2 – Плазматрон ЭДП-140А (а), его катодный и анодный узлы, анод и катод до и после эксплуатации (б)



Рисунок 3.3 – Промышленная камера смешения плазмометаллургического реактора

Таблица 3.1 – Основные характеристики реактора

Характеристики	Значения
Мощность, кВт; удельная электрическая мощность, МВт/м <sup>3</sup>	150; 2140
Тип реактора	трехструйный прямоточный

	вертикальный
Тип плазмотрона, мощность, кВт	ЭДП-104А, 50
Плазмообразующий газ; футеровка канала реактора	Азот; диоксид циркония

### Продолжение таблицы 3.1

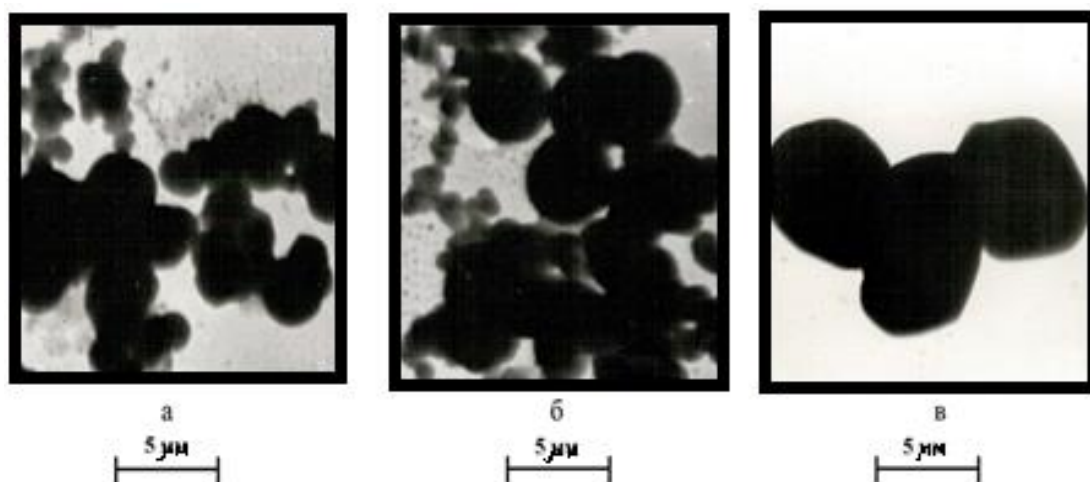
Характеристики	Значения
Масса нагреваемого газа, кг/ч; внутренний диаметр, м; объем реактора, м <sup>3</sup>	32,5; 0,054; 0,002
Температура плазменного потока, температура футеровки, К	5400 (L*=0) – 2600 (L=20); 1650 (L=0) – 500 (L=20)
Ресурс работы, - анода, - катода, ч	3000-3200; 100-110
Загрязнение карбида циркония продуктами эрозии, % - анода; - катода	Cu – 0,0001; W – 0,000002
L* - относительная длина реактора	

### 3.2 Сырье и технологические газы

Выбор порошкообразного сырья и газов – восстановителя и теплоносителя осуществлен по результатам моделирования взаимодействия сырьевого и плазменного потоков. Их характеристики приведены в таблице 3.2. Микрофотография диоксида циркония приведена на рисунке 3.4. Можно видеть, что диоксид циркония маркой ЦрО-1 представлен порошком размерного диапазона 0,5 – 5 мкм с частицами округлой формы, склонными к агрегированию.

Таблица 3.2 – Основные характеристики порошкообразного сырья и технологических газов

Порошкообразное сырье и технологические газы	Содержание основного вещества, % не менее
Диоксид циркония ЦрО ГОСТ 21907-76, изм.	99,0
Природный газ (метан)	93,6 (этан-3,0; пропан-2,18; бутан-1,18)
Технический водород ГОСТ 3022 – 80, изм	99,8
Технический азот ГОСТ 9293-84, изм.	99,5 (содержание кислорода не более 0,5)



а – агрегат; б – частицы и агрегаты; в – частицы

Рисунок 3.4 – Микрофотография диоксида циркония

### 3.3 Аналитическое обеспечение экспериментальных исследований

Порошкообразные продукты плазмосинтеза, уловленные на фильтре, исследовались с использованием рентгеновского, химического, масс-спектрометрического, термогравиметрического и электронно-микроскопического анализов, метода БЭТ для определения удельной поверхности. Методы исследования продуктов плазмосинтеза карбида циркония представлены на рисунке 3.5. Рентгеновский, химический, термогравиметрический и хроматографический анализы выполнялись в центрах коллективного использования (ЦКП) «Материаловедение» СибГИУ, определение удельной поверхности – в ЦКП «Томский материаловедческий центр коллективного пользования» ТГУ, масс-спектрометрический и электронно-микроскопический анализы – в ЦКП НИТУ «МИСиС» «Материаловедение и металлургия» [62]. При всех определениях использовались метрологически обеспеченное приборно-аналитическое оборудование.

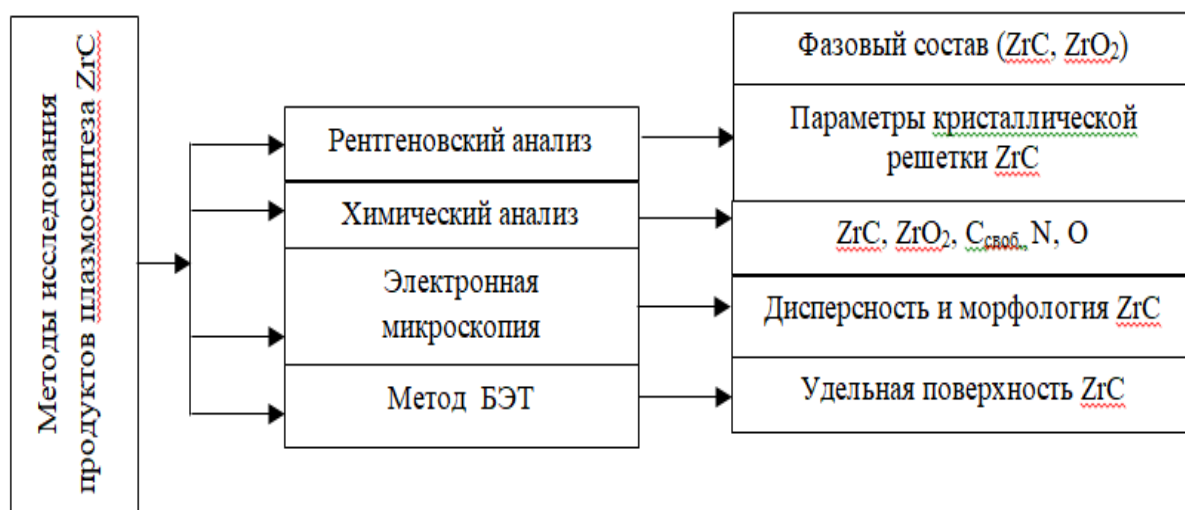


Рисунок 3.5 – Методы исследования продуктов плазмосинтеза карбида циркония

**Рентгеновский анализ.** Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение  $K\alpha$  меди). Фазовый состав исследовался в диапазоне углов  $2\theta = 8 - 9^\circ$ . Идентификация фаз и определение периодов кристаллических решеток проводились в соответствии с методиками, описанными в [63, 64].

**Химический анализ.** Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава нанокристаллического карбида циркония приведена на рисунке 3.6 [65].

При определении общего циркония учитывалось, что в продуктах плазмосинтеза цирконий связан в карбид и диоксид.

Определение общего циркония основано на растворении пробы карбида при нагревании в серной кислоте концентрацией 1:4 при добавлении по каплям азотной кислоты, упаривании и охлаждении раствора с последующим осаждением купферона в виде купфероната циркония. Выпавший осадок купфероната циркония отфильтровывают через бузольный фильтр, промывают холодной разбавленной соляной кислотой концентрацией 3:100, после чего полученный осадок прокаливают в тигле до образования  $ZrO_2$  (весовая форма). Относительная погрешность определения составляет 2%.

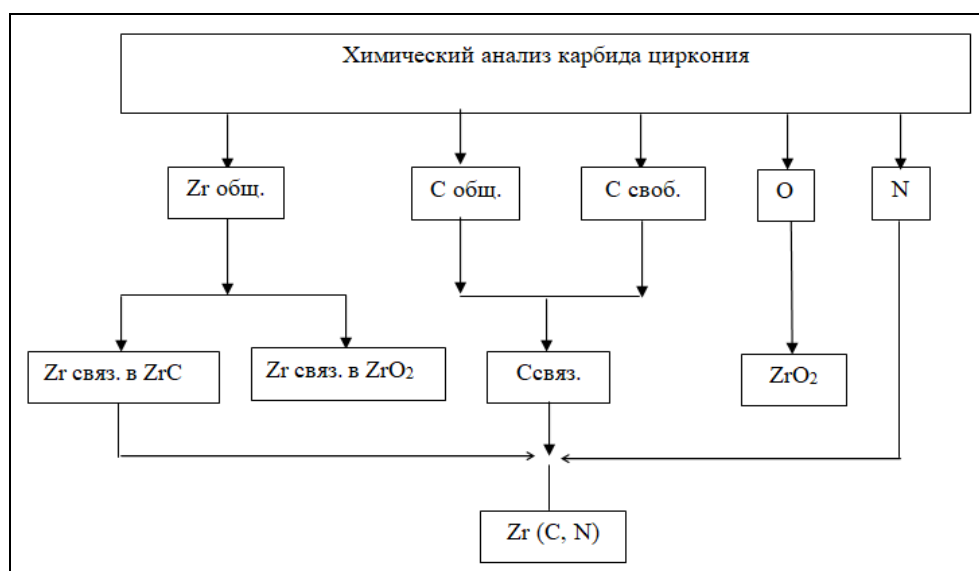


Рисунок 3.6 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава карбида циркония

Содержание общего углерода определялось сжиганием навески карбида с плавнем (монооксидом меди) в токе кислорода при температуре 1473 К с последующим поглощением выделившихся газов и кулонометрическим титрованием образовавшихся растворов на приборе АН-8012. Относительная погрешность определения составляет 2%.

Свободный углерод выделяют в виде легкой взвеси при растворении пробы карбида циркония в смеси фтористоводородной и азотной кислот, отфильтровывают через слой прокаленного асбеста, промывают и сушат, после чего смешивают с плавнем (монооксидом меди) и сжигают в токе кислорода при температуре 1473 К с последующим поглощением выделившихся газов и кулонометрическим титрованием образовавшихся растворов на приборе АН-8012. Относительная погрешность определения составляет 4%.

Для определения содержания кислорода и азота применялось экспрессная методика, основанная на высокотемпературной (более 3773 К) импульсивной экстракции, концентрировании выделившихся газов и их хроматографическом анализе [66]. Погрешность определения составляет 6%.

При исследовании коррозионной стойкости карбида циркония в растворах электролитов для определения концентрации иона  $Zr^{4+}$  применялась экспрессная

методика, основанная на зависимости объемной магнитной восприимчивости раствора от концентрации определяемого парамагнитного иона. Содержание иона  $Zr^{4+}$  в электролитах рассчитывалось по формуле

$$C_{Me^{n+}} = \frac{\Delta\epsilon}{KM_{Zr^{4+}}} \quad (3.1)$$

где  $\Delta\epsilon$  - разность магнитометрических измерений анализируемого и эталонного растворов.

$KM_{Zr^{4+}}$  - коэффициент магнитной эффективности иона  $Zr^{4+}$ , моль<sup>-1</sup>.

Чувствительность метода составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup>, а относительная погрешность измерения не превышает 1,0 %.

**Электронная микроскопия.** Дисперсность продуктов плазмосинтеза определялась методами просвечивающей и растровой микроскопии (ПЭМ, РЭМ) [67].

При подготовке образцов для исследований методом ПЭМ использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок помещали в гептан ( $CH_3(CH_2)_5CH_3$ ). Суспензию, содержащую нанодисперсные частицы, диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут с частотой 22 кГц. Несколько капель полученной суспензии переносили на предметную сетку, микрофотографии карбида циркония получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Исследования методом растровой электронной микроскопии проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480 LV с ускоряющим напряжением 0,5-30 кВ, разрешением 0,1 нм при 15 кВ и 0,22 нм при 1 кВ и увеличением до 300 000. Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.

**Определение удельной поверхности.** Определение удельной поверхности проводилось на анализаторе TRISTAR 3020 и основано на методе низкотемпературной адсорбции азота. В основе метода - анализ сорбции газа



исследуемым порошком при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец помещают в порт предварительной подготовки и дегазируют при температуре до 673 К в вакууме. Далее образец перемещают в измерительный порт и охлаждают до 77 К, заполняют сорбирующимся газом (азотом) и постепенно увеличивают давление. На основании полученных результатов (падение давления в результате адсорбции, объем поглощенного газа) рассчитывается удельная поверхность по метод БЭТ. Пределы допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности составляет  $\pm 5\%$ .

Средний размер частиц (диаметр эквивалентной сферы) рассчитывался по формуле

$$d_{\text{с}} = \frac{6}{0,8 \cdot S_{\text{с}} \cdot \rho}, \quad (3.2)$$

где  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность образца,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ;

$\rho$  – плотность материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

**Термогравиметрический анализ.** Методом термогравиметрии изучалось окисление нанокристаллического карбида циркония при нагревании в воздушной сфере. Нагрев образцов в дериватографе Setaram LabSys Evo с эталоном из оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводился со скоростью 5 град/мин. За температуру начала окисления принималась температура, при которой масса образца изменялась на 1 %. Точность измерений составляет 1 %.

#### 4.4 Экспериментальное исследование процесса карбидообразования

**Применение метода планируемого эксперимента.** Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, позволяющего найти зависимость выхода (содержания) целевого продукта от определяющих факторов в виде интерполяционных уравнений [68]. В качестве модели выбран неполный квадратичный полином вида

$$\tilde{y} = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j}^n b_{ij} x_i \cdot x_j, \quad (3.3)$$

где  $\tilde{y}$  – параметр оптимизации;

$b_0, b_i, b_{ij}$  – коэффициенты;

$x_i$  – переменные факторы;

$x_i \cdot x_j$  – двойные взаимодействия факторов.

Данный полином учитывает главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. При этом предполагалось выполнение следующих условий регрессионной модели:

1) результат эксперимента – параметр  $y_1$  – случайная величина, распределение которой нормальное;

2) дисперсии параметра равны и не зависят от места измерения;

3) переменные факторы фиксированы в каком-то интервале и не являются случайными величинами;

4) определитель матрицы плана не равен 0, т.е. матрица ортогональных уравнений имеет обратную матрицу.

Все условия, кроме второго, выполняются. Второе условие остаётся непроверенным из-за отсутствия большого количества экспериментов.

Факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса синтеза карбида циркония

Факторы	Уровни факторов		
	Обозн.	Верхний (+)	Нижний (-)
Начальная температура плазменного потока $T_0$ , К	$x_1$	5400	5000
Температура закалки продуктов синтеза $T_3$ , К	$x_2$	2800	2300
Количество углеводорода (метана) от стехиометрически необходимого для получения $ZrC$ , $\{CH_4\}$ , %	$x_3$	130	100
Концентрация водорода в плазмообразующем газе $\{H_2\}$ , % об.	$x_4$	5	2

При проведении экспериментов реализован полный факторный эксперимент  $2^4$ . В качестве параметров оптимизации приняты содержание в продуктах ZrC, ZrO<sub>2</sub>, C<sub>своб</sub>, N. Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов [69]. По критерию Кохрена ( $G_k$ ) во всех экспериментах проверялась однородность дисперсий, далее рассчитывались оценки дисперсии выходного параметра ( $S_{\{y\}}^2$ ) и коэффициентов регрессии ( $S_{\{b_j\}}^2$ ), определялись коэффициенты регрессии ( $b_0, b_i, b_{ij}$ ) и с помощью критерия Стьюдента оценивалась их значимость. Проверка адекватности полученных моделей проводилась с использованием критерия Фишера. Значимость выходных параметров от условий синтеза описывается уравнениями 3.3 – 3.6:

$$y[\text{ZrC}] = 83,97 + 7,42x_1 + 0,86x_2 - 1,03x_3, \quad (3.3)$$

$$y[\text{ZrO}_2] = 12,68 - 5,99x_1 - 0,59x_2, \quad (3.4)$$

$$y[\text{C свобод}] = 3,28 - 1,37x_1 - 0,33x_2 + 0,85x_3 - 0,58x_{13} - 0,31x_{23}, \quad (3.5)$$

$$y[\text{N}] = 1,3 + 0,26x_1 + 0,16x_2, \quad (3.6)$$

Полученные уравнения позволяют количественно оценить влияние отдельных факторов на параметры оптимизации и управлять процессами синтеза. После перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие уравнения 3.7–3.10:

$$[\text{ZrC}] = -109,72 + 0,0371 T_0 + 0,0034 T_3 - 0,0687 \{\text{CH}_4\}, \quad (3.7)$$

$$[\text{ZrO}_2] = 174,44 - 0,02995 T_0 - 0,00236 T_3, \quad (3.8)$$

$$[\text{C свобод}] = -101,33 + 0,015 T_0 + 0,0079 T_3 + 1,2487 \{\text{CH}_4\} - 0,00019 T_0 \{\text{CH}_4\} - 0,00008 T_3 \{\text{CH}_4\}, \quad (3.9)$$

$$[N] = -7,092 + 0,0013 T_0 + 0,00064 T_3, \quad (3.10)$$

(в уравнениях  $T_0$  – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К);  $\{H_2\}$  – концентрация водорода в плазмообразующем газе (2 – 5 % об. от объёма плазмообразующего газа);  $\{CH_4\}$  – количество восстановителя (100 – 130 % от стехиометрически необходимого для получения ZrC)).

Содержание в продуктах синтеза карбида циркония является функцией трех факторов: начальной температуры плазменного потока  $x_1$ , температуры закалки продуктов синтеза  $x_2$ , содержание метана в шихте  $x_3$ . Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_1 > x_2 > x_3 (T_0 > T_3 > \{CH_4\}).$$

На рисунке 3.7 приведена зависимость содержания ZrC от начальной температуры плазменного потока и количества карбидизатора (метана).

Содержание диоксида циркония в продуктах синтеза является функцией двух факторов: начальная температура плазменного потока  $x_1$  и температуры закалки продуктов синтеза  $x_2$ . Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_2 > x_1 > (T_3 > T_0).$$

На рисунке 3.8 приведена зависимость содержания диоксида циркония в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока.

Содержание свободного углерода в продуктах синтеза является функцией трех факторов (начальная температура плазменного потока  $x_1$ , температура закалки продуктов синтеза  $x_2$  и количество углеводорода (метана) от стехиометрически необходимого  $x_3$ ) и двух двойных взаимодействий –  $x_{13}$ ,  $x_{23}$ . Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_3 > x_2 > x_1 (\{CH_4\} > T_3 > T_0).$$

На рисунке 3.9 приведена зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока.

Содержание азота в продуктах синтеза является функцией двух факторов: начальная температура плазменного потока  $x_1$  и температура закалки продуктов синтеза  $x_2$ . Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_1 > x_2 (T_0 > T_3).$$

На рисунке 3.10 приведена зависимость содержания азота в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки продуктов синтеза.

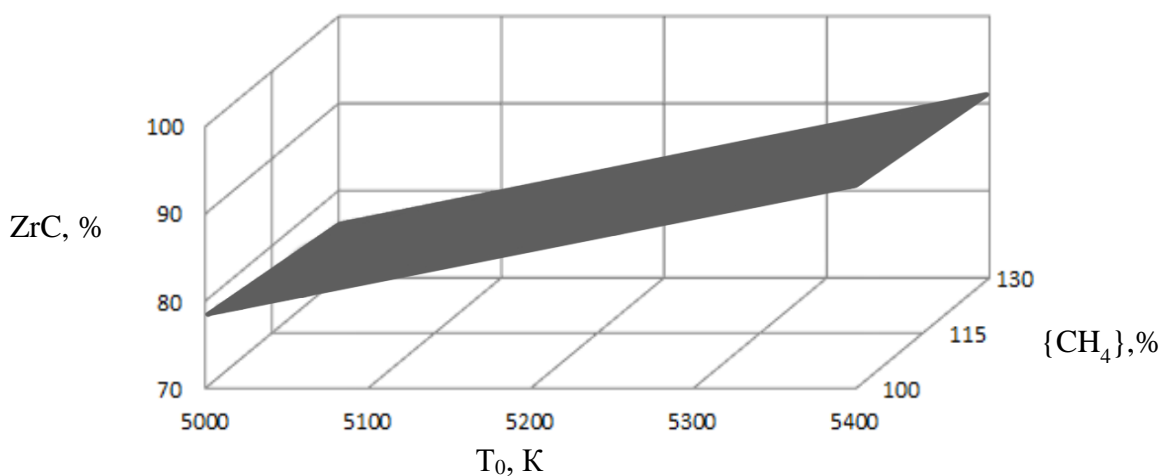


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания ZrC в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и количества карбидизатора (метана) ( $T_3=2800$ )

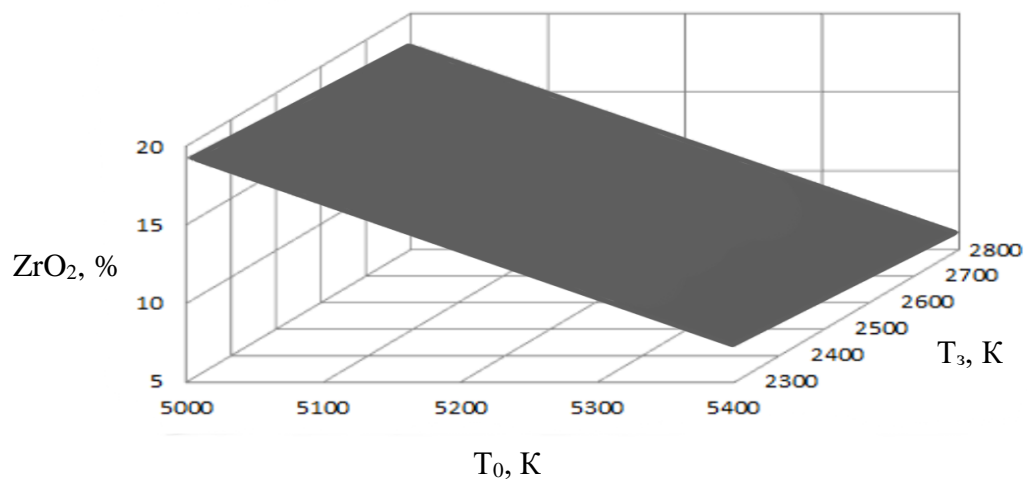


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания  $ZrO_2$  в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ( $\{CH_4\}=115\%$ )

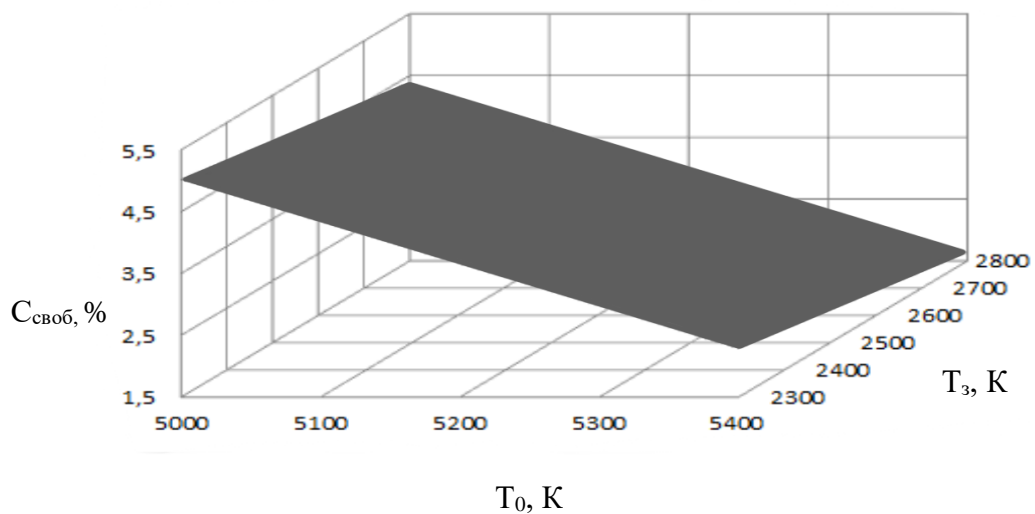


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ( $\{CH_4\}=115\%$ )

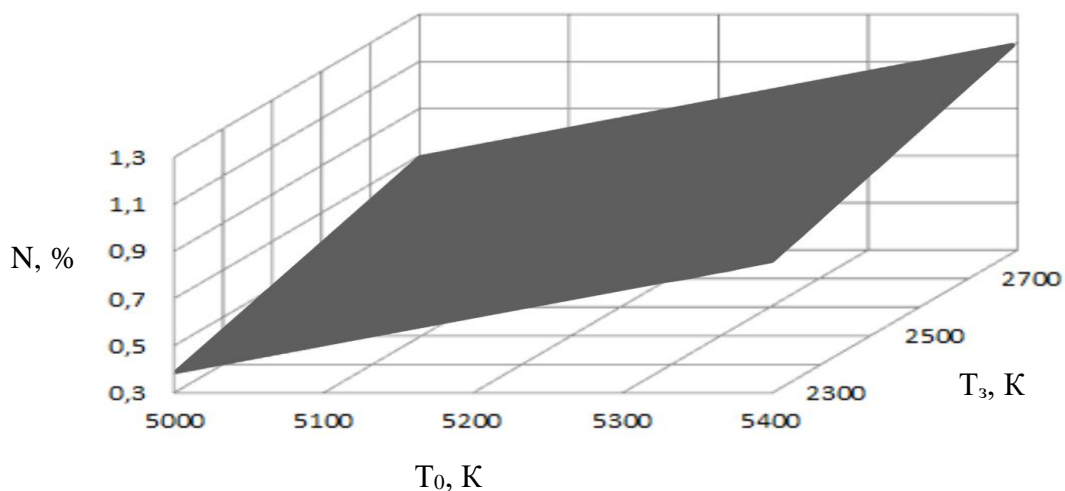


Рисунок 3.10 – Зависимость содержания азота в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки продуктов синтеза ( $\{CH_4\}=115\%$ )

## Выводы

Проведены экспериментальные исследования процессов карбидообразования, протекающих в азотно-водородном высокотемпературном потоке при плазмометаллургической переработке, содержащих диоксид циркония – природный газ (метан):

1. На основании полученных результатов выбран в качестве сырья для получения карбида циркония порошок диоксида циркония марки ЦрО ГОСТ 21907-76, природный газ (метан), технический азот ГОСТ 9293-84. Установлено, что продуктом карбидообразования является карбид циркония ZrC.

2. Получены для исследуемого технологического варианта уравнения, описывающие зависимости содержания в продуктах карбида циркония, свободного углерода (в %) от основных технологических факторов:

$$[ZrC] = -109,72 + 0,0371 T_0 + 0,0034 T_3 - 0,0687\{CH_4\},$$

$$[ZrO_2] = 174,44 - 0,02995 T_0 - 0,00236 T_3,$$

$$[\text{C свобод}] = -101,33 + 0,015 T_0 + 0,0079 T_3 + 1,2487 \{ \text{CH}_4 \} - 0,00019 T_0 \{ \text{CH}_4 \} - 0,00008 T_3 \{ \text{CH}_4 \},$$

$$[\text{N}] = -7,092 + 0,0013 T_0 + 0,00064 T_3,$$

(в уравнениях  $T_0$  – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К);  $T_3$  – температура закалки (2000 – 2800 К);  $\{ \text{CH}_4 \}$  – количество восстановителя (100 – 130 % от стехиометрически необходимого для получения  $\text{ZrC}$ ).



## **4 Анализ и обсуждение результатов исследования плазмосинтеза карбида циркония**

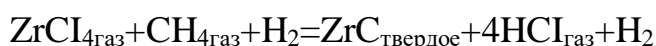
### **4.1 Формирование представлений о механизме процесса карбидообразования**

Анализ технологических решений, реализуемых в производстве карбида циркония [75], свидетельствует о том, что он может быть получен при высокотемпературной обработке порошкообразной шихты без плавления компонентов ( $ZrO_2+C$ ), кристаллизацией расплава ( $ZrO_2 \cdot SiO_2+C$ ), осаждением из парогазовой фазы ( $ZrCl_4+CH_4+H_2$ ). При этом механизм карбидообразования в различных способах получения разный и определяется в первую очередь составом и состоянием шихты, кинетическими факторами реализуемых процессов – крупностью порошков реагентов, их чистотой, температурой, общим давлением в реакционном объеме, изотермичностью реактора, выбором газовой среды и др.

Так, карботермическое восстановление  $ZrO_2$  сопровождается образованием оксикарбида. Поэтому лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакууме. За счет непрерывного удаления монооксида углерода и смещения равновесия реакции в сторону образования  $ZrC$  температура восстановления снижается до 2173 К, уменьшается содержание свободного углерода в  $ZrC$ , исключается его окисление и азотирование. Механизм процессов в этом случае определяется термодинамической устойчивостью оксидов и упругостью паров оксидов и субоксидов.

При образовании  $ZrC$  осаждением из газовой фазы, основанном на взаимодействии газообразных и легколетучих соединений циркония и углерода в присутствии водорода, последовательно и параллельно реализуется целая совокупность физических и химических процессов. Механизм карбидообразования включает переход твердых и жидких исходных веществ в парообразное состояние,

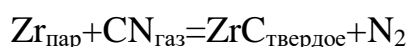
пиролиз или восстановление химических соединений, содержащих цирконий и углерод или оба этих компонента одновременно, до ионного или атомарного их состояния, газофазную и гетерофазную диффузию компонентов в реакционной зоне, непосредственное химическое взаимодействие между ними, гетерогенное зародышеобразование ZrC и рост его кристаллов, отвод из газовой фазы побочных продуктов. Один из вариантов газофазного получения ZrC может быть описан следующим уравнением



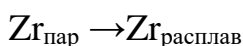
При получении ZrC в условиях плазменного потока возможности изучения процесса карбидообразования весьма ограничены, что обусловлено следующими причинами: 1) чрезвычайно высокие температуры: среднемассовая температура составляет 2000÷5400 К; 2) высокие скорости движения турбулентной реакционной химически активной смеси – (40÷60 м/с); 3) кратковременность процесса, оцениваемая на уровне 15 мс; 4) крайне ограниченный объем реакционной зоны, составляющий 0,0001 м<sup>3</sup>; 5) практическая недоступность реакционной зоны для зондовой диагностики ввиду значительного возмущающего воздействия водоохлаждаемого зонда, технически исполнимого с наружным диаметром не менее 0,6·10<sup>-2</sup> м; 6) сложный состав газовой фазы, подлежащий определению только после закалки и, возможно, при этом изменяющийся. В тоже время изучение механизма карбидообразования наряду с научной имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет установить возможность управления содержанием примесей, в том числе содержанием свободного углерода.

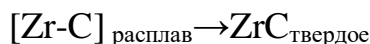
Результаты термодинамического моделирования процессов карбидообразования, описанные в работе [76], позволяют выдвинуть две научные гипотезы образования ZrC в условиях плазменного потока азота:

- при взаимодействии в газовой фазе по схеме «пар-кристалл»



- при взаимодействии цирконийсодержащего металлического аэрозоля с газообразным цианом по схеме «пар-расплав-кристалл»





При проведении исследований использовалось порошкообразное сырье и технологические газы, имеющие следующие характеристики и составы: диоксид циркония  $\text{ZrO}$  (ГОСТ 21907 – 76 изм.) с содержанием  $\text{ZrO}_2$  99,2 % крупностью  $2 \div 5$  мкм, природный газ, содержащий, %: 93,6 метана, 3,0 этана, 2,2 пропана, 1,2 бутана; технический азот (ГОСТ 9292, изм.), содержащий 0,8 % кислорода. Плазмосинтез проводился в трехструйном прямоточном вертикальном реакторе мощностью 150 кВт, устройство и характеристики которого подробно описаны в [61, 72]. Для снижения температурного градиента в пристеночной низкотемпературной зоне канал реактора изнутри по всей длине футеровали керамическими цилиндрическими вставками из  $\text{ZrO}_2$  толщиной 0,05 м и внутренним диаметром 0,054 м. При расходе газа-теплоносителя (азота) 32,5 кг/ч удельная электрическая мощность в реакторе составляла  $2140 \text{ МВт/м}^3$ , температура потока в зоне соударения плазменных струй – 5400 К, на выходе потока из реактора в закалочно-осадительную камеру – 4000-2000 К. Плазмосинтез проводился при массовой расходной концентрации диоксида циркония 0,1 кг/кг газа-теплоносителя.

Для подтверждения гипотетических представлений, накопления и анализа необходимой научной информации были проведены следующие исследования:

- 1) изучена температурная зависимость состава газообразных и твердых продуктов плазмосинтеза. Для этого процесс проводили в реакторе различной длины – от 6 до 24 калибров, что позволяло изменять температуру закалки продуктов от 4000 до 2000 К и осуществлять ее при истечении плазменного потока из реактора в закалочно-осадительную камеру со скоростью  $10^4$ - $10^5$  градусов/с. При каждой температуре закалки с помощью зонда отбирались пробы газопорошковой смеси. Для этих целей использовался стальной интенсивно охлаждаемый зонд (расход воды 0,050 кг/с), выполненный в виде трубки с внутренним диаметром 0,006 м и длиной 0,5 м, последовательно соединенной с фильтром, пипеткой, расходомером и вакуумным насосом КВН-8, создающим разрежение до 20 кПа. Зонд устанавливался на удаление 1 калибр от входа плазменного потока в осадительную

камеру ортогонально потоку таким образом, чтобы его газозаборное отверстие совпадало с осью реактора. При зондировании скорость закалки газопорошковой смеси составляла порядка  $5 \cdot 10^4$  градусов/с. Фильтр выполнялся из двух соприкасающихся основаниями конусов, разделенных фильтрующей перегородкой из стальной сетки саржевого плетения марки С-120, и обеспечивал выделение пробы порошков, предохраняя их от контакта с воздушной атмосферой. Нанопродукты, уловленные в фильтре, анализировались для определения фазового и химического составов (рисунок 4.1). При каждой температуре пробы отбирались трижды с интервалом 10 минут с усредненным результатом количественных определений. Проба обеспыленного газового потока отбиралась в пипетку. Состав газовой фазы определялся хроматографически (рисунок 4.1). Кривые  $H_2^*$  и  $HCN^*$  соответствуют 1,5-кратному избытку природного газа.

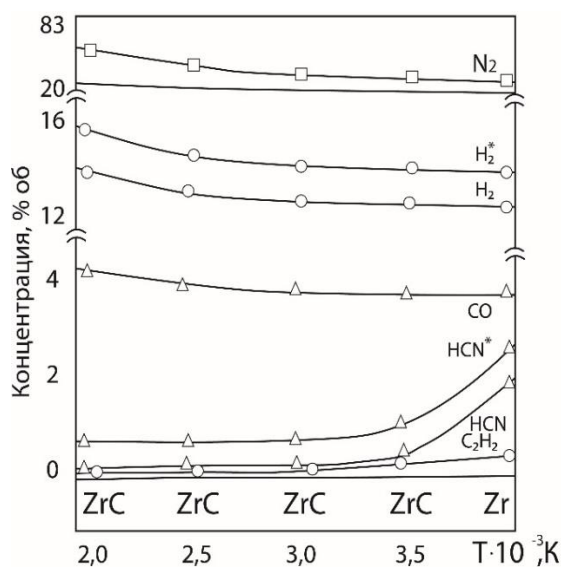
2) изучен с помощью масс-спектрометрического анализа состав продуктов термодесорбции образцов, отобранных при зондировании (таблицы 1).

3) изучена с помощью растровой электронной микроскопии морфология наночастиц ZrC.

Таблица 4.1 - Состав и количество продуктов вакуумной термодесорбции образцов карбида циркония, неконтактирующего с атмосферой

Характеристика	Карбид циркония
Химический состав, %:	
- карбид циркония (ZrC)	94,12 – 93,61
- диоксид циркония (ZrO <sub>2</sub> )	4,56 – 5,27
- углерод свободный (C <sub>своб</sub> )	1,32 – 1,12
- азот (N)	1,87 – 2,12
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	22 000 – 28 000
Размер* частиц, нм	40 – 52
Молекулярные массы продуктов термодесорбции	2,, 13 – 16, 26 – 28, 32 – 36
Предполагаемый состав продуктов термодесорбции	H <sub>2</sub> , CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CN, HCN, N <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub>
Количество термодесорбированных продуктов, %	1,44

\* - рассчитывался по величине удельной поверхности



$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	3000	3500	4000
H <sub>2</sub>	13,84±0,54	13,62±0,49	13,00±0,61	12,62±0,58
HCN	0,32±0,03	0,48±0,05	0,62±0,05	1,90±0,06
H <sub>2</sub> *	15,62±0,82	15,30±0,78	14,93±0,67	14,73±0,73
HCN*	0,82±0,04	0,98±0,05	1,15±0,05	2,75±0,12
N <sub>2</sub>	82,50±1,47	82,01±1,51	81,72±1,49	81,23±1,56
CO	3,96±0,22	3,92±0,16	3,81±0,24	3,82±0,15
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,42±0,04	0,39±0,03	0,50±0,06	0,49±0,05

( $\bar{a} \pm \Delta a$  - средние арифметические значения доверительного интервала концентраций)

Рисунок 4.1 - Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твердых продуктов взаимодействия диоксида циркония с природным газом в потоке азотной плазмы

Анализ полученных результатов подтверждает присутствие в азотно-водородном потоке газообразных азот-углеродных и углеводородных соединений, рекомбинирующих, по-видимому, в процессе закалки в циановодород и ацетилен. В масс-спектрах продуктов вакуумной термодесорбции обнаружены компоненты с молекулярными массами 13, 14, 15 и 26, 27, предположительно соответствующие CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CN, HCN. Сопоставление температурной зависимости концентрации HCN и HCN\* и изменения фазового состава уловленных порошкообразных продуктов подтверждает безусловное участие цианистых соединений в карбидообразовании. В то же время изучение формы и размера частиц ZrC, полученных в нанокристаллическом состоянии, однозначно указывает на формирование их по механизму «пар-кристалл».

Полученные результаты и их обсуждение делает возможным описание процесса карбидообразования в виде следующей схемы, включающей 3 основные температурно-пространственные зоны, и представленной на рисунке 4.2.

Зона 1 соответствует температурному интервалу 5400-4000 К. В ней протекают процессы тепло- и массообмена и формирование реакционной смеси заданного состава: пиролиз природного газа, активное перемешивание азотно-водородного плазменного потока и порошкообразной шихты, нагрев, плавление и испарение диоксида циркония, образование циана.

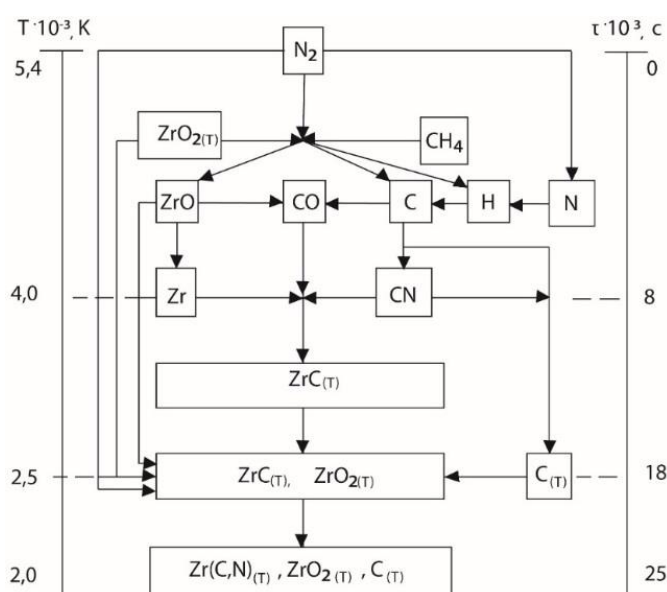


Рисунок 4.2 - Предполагаемая схема карбидообразования при восстановлении диоксида циркония природным газом в потоке азотно-водородной плазмы

Зона 2 соответствует температурному интервалу 4000-2500 К. Характерная особенность зоны – существенное снижение концентрации в газовом потоке циановодорода, соответствующее появлению в продуктах  $ZrC$ . Это позволяет с достаточно большой вероятностью предположить протекание процесса карбидообразования при взаимодействии в газовой фазе.

Характер изменения концентрации  $HCN$  с температурой при 1,5 избытке природного газа подтверждает устойчивость его в пределах температурной зоны и

свидетельствует о реальной возможности ограничения содержания свободного углерода в карбиде циркония.

Пробы карбида циркония, отобранные при температурах 4000 и 2500 К, соответствуют расчетным составам  $ZrC_{0,85}N_{0,02}$  и  $ZrC_{0,90}N_{0,04}$ , что позволяет предположить возможность карбидизации образовавшихся в газовой фазе дефицитных по углероду наночастиц ZrC циановодородом, концентрация которого в газовой фазе в этой области температур остается высокой. Для оценки вероятности карбидизации кристаллических карбидных частиц в результате диффузии атомов углерода с поверхности в объем частицы было использовано решение одномерного уравнения нестационарной диффузии в полубесконечное пространство при заданной постоянной концентрации на поверхности ( $C_0$ )

$$C_{(x, \tau)} = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right] \quad (4.1)$$

где  $x$  – глубина диффузии, составляющая  $25 \cdot 10^{-9}$  м.

$\tau$  – продолжительность диффузии ( $\tau_1 = 4 \cdot 10^{-3}$  с,  $\tau_2 = 6 \cdot 10^{-3}$  с).

$\operatorname{erf}$  – Гауссова функция ошибок, используемая в стандартных расчетах диффузии.

$D$  – коэффициент диффузии, взятый в предположении, что диффузия углерода в частице лимитируется диффузией его через слой карбида,  $m^2 \cdot s^{-1}$ .

За исходное в расчетах принималось экспериментально определенное соотношение  $C/C_0$ , соответствующее значению 0,85. Расчетная температурная зависимость для  $\tau_1$  и  $\tau_2$  имеет следующий вид: 2700 К 0,87 и 0,88; 2800 К 0,88 и 0,89; 2900 К 0,89 и 0,90. Следовательно, в рассматриваемых концентрационно-временных интервалах возможно протекание процессов карбидообразования по диффузионному механизму.

Наряду с описанными выше процессами в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся карбидных наночастиц активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их

технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования. В их числе предположительно CN, HCN, N<sub>2</sub>, CO.

Зона 3 соответствует температурному интервалу 2500 – 2000 К и характеризуется развитием в ней процессов азотирования дефицитных по углероду карбидных частиц. Проба карбида, отобранная при температуре 2000 К соответствует расчетному составу ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,08</sub>, что свидетельствует о внедрении азота в кристаллическую карбидную решетку.

### 4.3 Исследование физико-химических свойств карбида циркония

**Фазовый и химический составы.** Исследовались образцы карбида циркония, синтезированные в реакторе в следующих температурных зонах: 5400 – 4000, 5400 – 2500, 5400 – 2000 К. Для всех трех образцов характерны одинаковый вид дифрактограммы (рисунок 4.3), подтверждающий присутствие карбида и отсутствие оксидных и нитридных фаз. Для сравнения на рисунке 4.3 б приведена дифрактограмма микропорошка карбида циркония, полученного карботермическим печным синтезом в вакууме.

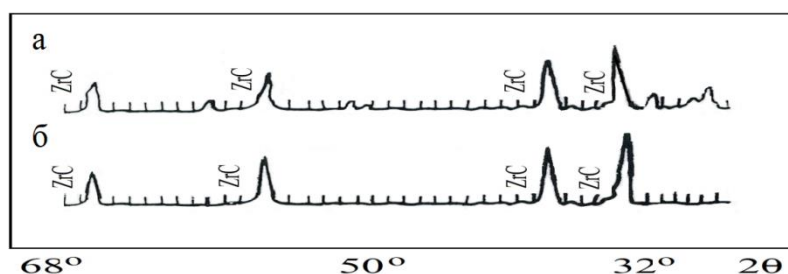


Рисунок 4.3 – Фрагмент рентгеновских дифрактограмм, продуктов плазмосинтеза (а), микропорошка циркония (б)

Образцы соответствуют расчетным составам ZrC<sub>0,85</sub>N<sub>0,2</sub>, ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,04</sub>, ZrC<sub>0,90</sub>N<sub>0,04</sub>, что свидетельствует о внедрении азота в процессе синтеза в кристаллическую дефицитную по углероду карбидную решетку. Образцы имеют близкие химические составы, характеризующиеся следующим содержанием основной фазы и примесей, %: карбида 93,41 – 94,32; диоксида циркония 4,56 – 5,27; свободного углерода 1,12 – 1,32.



**Морфология и размер частиц.** Удельная поверхность исследуемых образцов зависит от температуры закалки и соответствует следующим значениям, м<sup>2</sup>/кг: 28000 при 4000 К, 25000 при 2500 К, 22000 при 2000 К, что соответствует расчетному размеру частиц 40-52 нм. Микрофотографии нанокристаллического карбида, синтезированного при температуре 5400 – 4000 К, и микрокристаллического карбида приведена на рисунке 4.4. Можно видеть, что ПЭМ при увеличении 30000 – 40000 позволит лишь идентифицировать наноуровень объекта исследования. РЭМ при увеличении до 300000 подтверждает образование карбида в виде ограниченных наночастиц кубической формы размерного диапазона 10-60 нм. Это свидетельствует о большой вероятности образования наночастиц по механизму «пар-кристалл» в условиях неизотермического по сечению плазменного азотно-водородного потока.

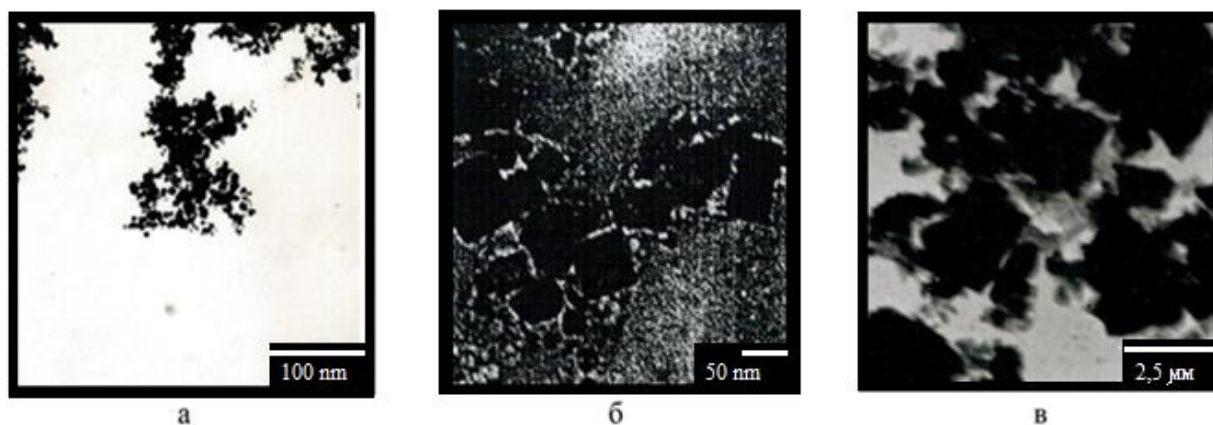


Рисунок 4.4 – Микрофотографии нано- (а, б) и микрокристаллического (в) карбида циркония (а – ПЭМ; б – РЭМ; в – ПЭМ)

На рисунке 4.4 б можно видеть, что карбидным наночастицы сопутствуют наночастицы пиролитического углерода. Свободный пиролитический углерод образуется в аморфном состоянии при разложении углеводорода - карбидизатора – метана и характеризуется развитой поверхностью, достигающей 80000 – 120000 м<sup>2</sup>/кг, и формой частиц, близкой к шарообразной. Исследование методом РЭМ дает следующие результаты (рисунок 4.5). Можно видеть, что отличительной способностью нанопорошка пиролитического углерода является его способность

образовывать «микроагрегаты» размером до 150 – 200 нм, включающие 6-10 частиц размером до 30-40 нм.

Оптимальное сочетание технологических факторов для получения продуктов синтеза с максимальным содержанием карбида циркония соответствует начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическому соотношению углеводорода и закалке карбида при 2800 К. В этих условиях получены порошки с содержанием  $ZrC$  – 94,2 – 93,61 %,  $ZrO_2$  – 4,56 – 5,27 %,  $C_{своб.}$  – 1,32 – 1,12 %, N – 1,87 – 2,12 %, что позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процесса. Основные параметры синтеза и характеристики карбида циркония представлены в таблице 4.2.

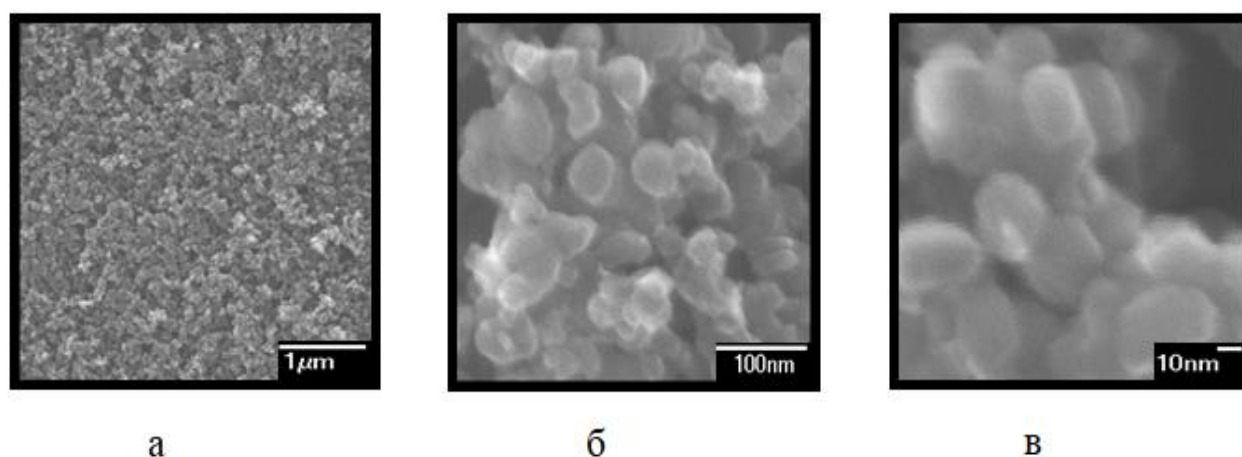


Рисунок 4.5 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка пиролитического углерода: а – «микроагрегаты»; б – ансамбль частиц и «микроагрегаты»; в – отдельные частицы

Таблица 4.2 – Основные параметры синтеза и характеристики карбида циркония

Параметры синтеза и характеристики карбида циркония	
Состав газа – теплоносителя, % об.:	
- азот; - водород; - природный газ (метан)	74,0; 2-5; 1,0
Крупность цирконийсодержащего сырья, мкм	0,5...5,0
Количество карбидизатора (метана), % от стехиометрического	100 – 130
Начальная температура плазменного потока, К	5400
Температура закалки, К	2300 – 2800

Химический состав, %	
Карбид циркония ZrC; диоксид циркония ZrO <sub>2</sub> ; углерод свободный	94,12 – 93,61; 4,56 – 5,27;
C <sub>своб</sub> ; азот N	1,12 – 1,32; 1,87 – 2,12
Форма частиц	Ограниченная

**Окисленность.** Окисленность определяется количеством, кг, кислорода, приходящегося на 1 м<sup>2</sup> поверхности нанокристаллического материала, и зависит от интенсивности его взаимодействия с атмосферными газами. В свою очередь интенсивность взаимодействия наноматериалов с атмосферными газами зависит от их физико-химической природы, уровня дисперсности, отсутствия или наличия на поверхности газообразных продуктов синтеза и их состава, температуры и других факторов [46, 55]. Наноразмерные порошки при контакте с воздухом преимущественно сорбируют кислород и пары воды, количество которых определяется величиной удельной поверхности материалов. Поглощение других атмосферных газов (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) весьма незначительно из-за блокирования центров адсорбции атомами кислорода и экранирования поверхности частиц полислоем из молекул воды. Поэтому в нанопорошках, синтезированных в потоках низкотемпературной плазмы, при контакте с воздухом содержание кислорода может достигать 5-18 %, при начальном уровне 0,5 – 2,5 %. Обычно основное количество усвоенного нанопорошками кислорода находится в приповерхностной зоне в химически связанном состоянии в виде аморфных оксидов. До 20 % кислорода присутствует в виде молекул воды, незначительная часть которых химически связана с поверхностью частиц. Очень небольшое количество кислорода присутствует в виде O<sub>2</sub>. При исследовании взаимодействия карбида циркония с атмосферными газами изучалась его окисленность в зависимости от продолжительности контактирования с воздухом.

Изменение окисленности образца карбида циркония, синтезированного в температурной зоне 5400 – 4000 К, при контактировании его с воздухом в течение 240 часов представлено на рисунке 4.6. В течение первых двух суток содержание кислорода в образцах контролировалось каждые 4 часа, в последующие сутки – каждые 12 часов.

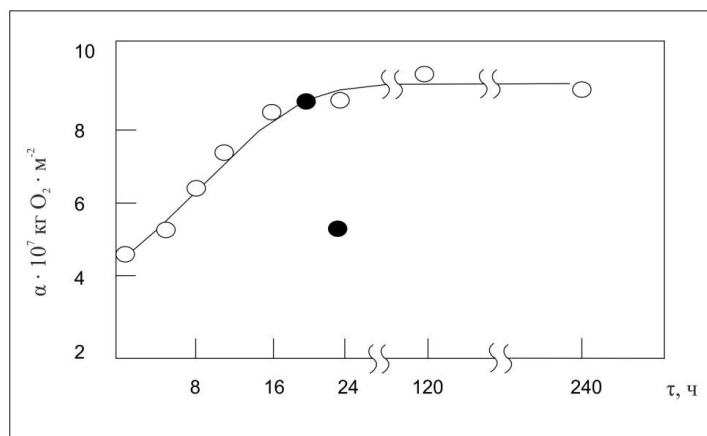


Рисунок 4.5 – Изменение окисленности α образца карбида циркония при контактировании его с воздухом  $(4,42 \div 9,72) \pm (0,06 \div 0,18)$

Можно констатировать, что значительный рост окисленности происходит в течение первых 20-24 часов. В последующий период времени окисленность практически не меняется. При этом отмечается повышение окисленности приблизительно в 2,2 раза. Оксиды циркония на дифрактограмме образца не обнаружены. Повышение окисленности вероятнее всего связано с адсорбцией кислорода и паров воды. Этот факт подтвержден в целом ряде работ при использовании высокотемпературных наноразмерных соединений [46, 55, 70-72]. Однако механизм сорбции (физическая адсорбция или хемосорбция) до сих пор не изучен. Вакуумный отжиг контактировавшего в течение 24 часов с воздухом образца нанокристаллического карбида, проведенный при температуре 973 К для десорбции газов, обеспечивает удаление только 45 % кислорода (точка • на рисунке 4.6). Оставшееся количество кислорода при этих температурных условиях, по-видимому, участвует в поверхностном окислении наночастиц с образованием аморфных оксидных пленок.

Полученные данные позволяют определить зависимость величины окисленности карбида циркония от продолжительности контактирования его с воздухом в виде уравнения

$$\alpha = (-0,2471 \cdot \tau^2 + 2,5889 \cdot \tau + 2,196) \cdot 10^{-7}, R^2=0,99 \quad (4.2)$$

где  $\alpha$  – окисленность, кг  $O_2 \cdot m^{-2}$ ;

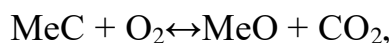
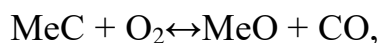
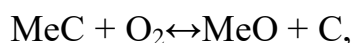
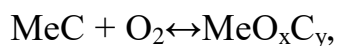
$\tau$  – продолжительность контактирования ZrC с воздухом, ч;

$R^2$  – коэффициент детерминации.

Сравнение окисленности образцов нано- и микрокристаллического карбида циркония, выдержанных на воздухе в течение 24 часов (соответственно  $9,72 \cdot 10^7$  и  $40,02 \cdot 10^{-7}$  кг кислорода  $\cdot m^{-2}$  поверхности) подтверждает, что по этой характеристике нанопорошок не только не уступает микропорошку, но и превосходит его.

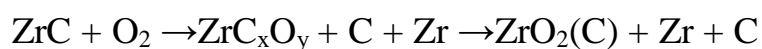
**Термоокислительная устойчивость.** Термоокислительная устойчивость карбида циркония определяет такие важнейшие эксплуатационные характеристики композиционных покрытий и материалов на его основе, как жаро- и окалиностойкость, стойкость против газовой коррозии.

Изучению процессов окисления карбидов металлов IVa-VIa групп на воздухе и в среде кислорода посвящено большое количество исследований, результаты которых обобщены в работе [73]. Согласно данным, представленным в работе [73], все возможные реакции в системе карбид-кислород могут быть записаны следующими схемами:



возможность реализации которых определяется природой карбида, состоянием его кристаллической решетки, температурными условиями, физико-химическими свойствами продуктов окисления.

Так, для карбида циркония, образующего при растворении кислорода в решетке устойчивые оксикарбиды, термодинамически более предпочтительными реакциями взаимодействия с кислородом являются выделение свободного углерода и образование оксидов. Непосредственное следствие особенностей протекания процессов окисления – переход промежуточных оксикарбидов в оксидные фазы, содержащие некоторое количество свободного углерода, который оказывает стабилизирующее влияние на ряд модификаций оксидов. С учетом изложенного механизм окисления карбида циркония в интервале температур 773-1473 К можно представить в виде



Температура начала окисления порошков карбида циркония стандартной гранулометрии находится на уровне 750-950 К. Температура начала окисления порошка карбида циркония со средним размером частиц 0,04 мкм составляет порядка 550 К.

Исследование термоокислительной устойчивости проводилось для образца карбида циркония, синтезированного при температуре 5400-4000 К. Образец подвергался многократному флотационному рафинированию в щелочном растворе, что позволило снизить содержание в нем свободного углерода до 0,3 %, и вакуумтермической обработке для дегазации поверхности. Термоокислительная устойчивость исследовалась в интервале температур 298-1373 К. Для предотвращения тления толщина насыпного слоя нанопорошка карбида циркония при съемке дериватограмм не превышала 1 мм.

Дериватограмма нанокристаллического карбида циркония представлена на рисунке 4.7 а. Для сравнения на рисунках бб, в, г приведены дериватограммы нанокристаллических карбидов ванадия, титана и хрома, характеризующихся средним размером частиц 45, 48, 35 нм соответственно.

Анализ дериватограмм и термохимические расчеты показывают, что все исследуемые нанопорошки карбидов имеют близкие температуры начала окисления, составляющие для ZrC -  $560 \pm 8$ , TiC -  $548 \pm 8$ , VC -  $553 \pm 8$ , Cr<sub>3</sub>(C,N)<sub>2</sub> -  $553 \pm 8$  К, т.е. различия в термоокислительной устойчивости, свойственные для

крупнокристаллических и массивных образцов, на наноуровне не проявляются. Это дает основание полагать, что указанное свойство определяется факторами, сложным образом связанными с размером и химической природой частиц. Такими факторами могут быть энергия возбуждения поверхностных атомов, определяемая, в частности, степенью искажения решеток при переходе на малый размер частиц, а также состояние межатомных связей в приповерхностном слое.

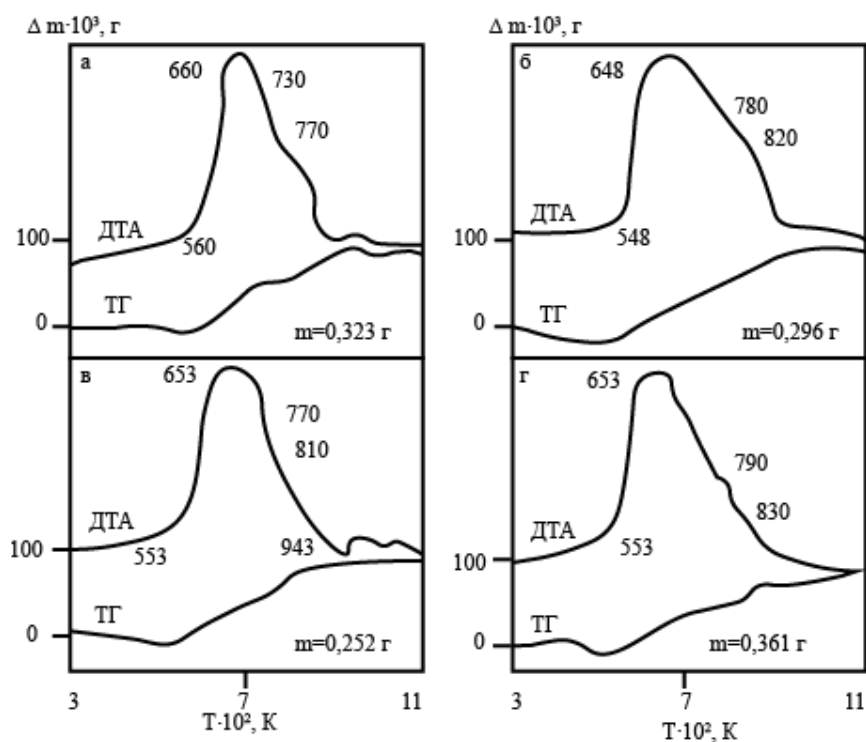


Рисунок 4.7 – Дериватограммы нанокристаллических карбидов циркония (а), титана (б), ванадия (в) и хрома (г)

Окисление карбидов протекает в два этапа. Сначала в интервале температур (548-560) – (648-660) К происходит разрушение карбидов с образованием оксидов и одновременным выделением углерода в свободном состоянии. На втором этапе в интервале температур (730-770) – (770-830) К отмечается сгорание свободного углерода. На обоих этапах окисления выделение металлов из низших по содержанию углерода карбидов, обычно наблюдаемое при исследовании окисления компактных малопористых образцов, не регистрируется. Окисление пиролитического углерода, т.е. продукта разложения метана в плазменном потоке

азота, сопутствующего карбиду циркония в качестве «свободного», имеющего удельную поверхность 80000-120000 м<sup>2</sup>/кг, происходит в интервале температур (673-850) К (рисунок 4.8).

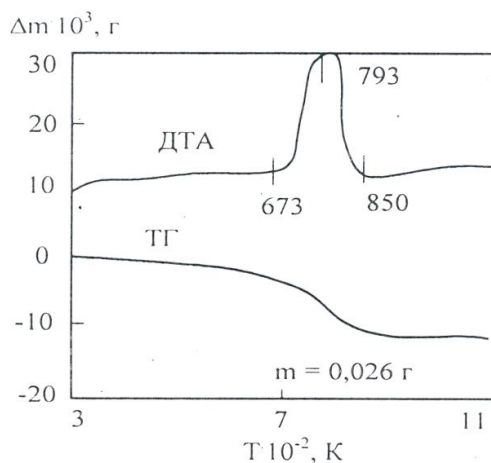


Рисунок 4.8 – Дериватограмма пиролитического углерода

Таким образом, при нагревании в воздушной среде окисления нанокристаллических карбидов циркония, титана, ванадия и хрома протекает по единому двухстадийному механизму в сопоставимых температурных условиях.

**Твердофазная коалесценция.** Развитие процесса твердофазной коалесценции исследовалось при отжиге нанопорошка карбида циркония, при температуре синтезированного потока 5400-4000 К, в аргоне при температуре 1173-1373 К в течение 1 часа. Отмечается укрупнение продуктов отжига при температуре 1173 К и выше. При этом размер и форма частиц изменяются следующим образом (рисунок 4.8): исходный нанопорошок – частицы кубической формы размером 50 нм; 1173 К - агрегированные частицы размером 85 нм; 1373 К – частицы дендритной формы размером 126 нм, т.е. размер частиц увеличивается в 2,5 раза, а форма их изменяется при отсутствии межчастичных границ. Подобный характер изменения дисперсности и морфологии с температурой может быть обусловлен особым энергетическим состоянием нанодисперсных систем. Действительно, наноразмерный уровень порошка обеспечивает увеличение напряжений в кристаллической решетке, накопление линейных и точечных дефектов, а также дефектов типа границ зерен. При этом границы являются главным дефектом в нанодисперсных системах. В таких



системах в отличие от обычных порошковых систем и поликристаллов отношение суммарной площади границ к их объему на 4-5 порядков больше, чем, например, в поликристалле размером зерна  $\approx 100$  мкм. Поэтому при нагреве нанопорошка карбида циркония укрупнение обнаруживается уже при температуре 1173-1273 К, т.е. при (0,31-0,34) от температуры плавления для ZrC. Возможность появления такого размерного эффекта выявлена и обосновывается Г.В. Галевским в работе [74]. По его мнению, в результате коллективного взаимодействия наночастиц по их границам раздела они могут согласованно продвигаться или поворачиваться по отношению друг к другу таким образом, что образуются агломераты зерен с малоугловатыми границами. При малых углах разориентации ( $3-5^\circ$ ) энергия активации относительного смещения или вращения нанодисперсных частиц (зерен) резко уменьшается и становится соизмеримой с энергией активации поверхностной диффузии единичных атомов. В результате диффузии дифракционный контраст между частицами внутри агломерата постепенно размывается и исчезает, а агрегаты превращаются в монокристаллические зерна, способные в дальнейшем к обычной рекристаллизации (рисунок 4.9, 4.10).

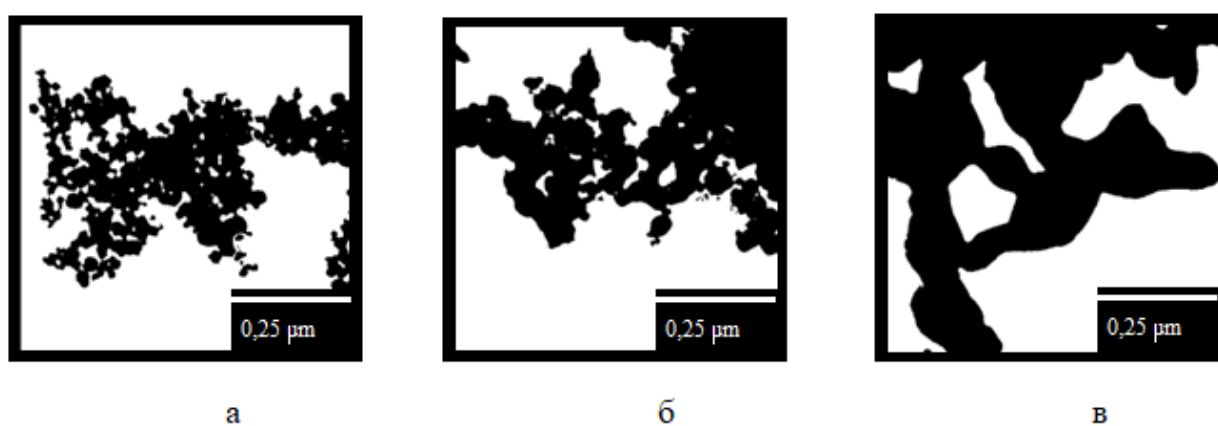
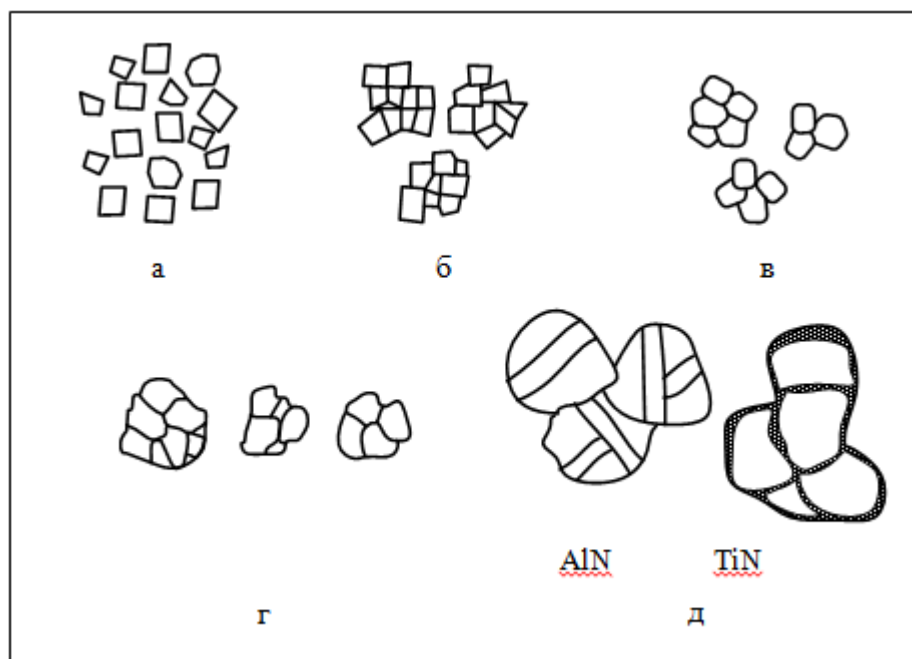


Рисунок 4.9 – Микрофотографии (ПЭМ) исходного нанопорошка карбида циркония (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 (б) и 1373 К (в)



а – исходные наночастицы; б – образование агрегатов; в, г – коалесценция (первичная рекристаллизация) наночастиц внутри агрегатов; д - собирательная (вторичная) рекристаллизация монокристаллических зерен, образовавшихся в результате коалесценции исходных наночастиц в агрегатах

Рисунок 4.10 – Схематическое изображение превращений микроструктуры на различных стадиях отжига нанопорошков

**Коррозионная стойкость в жидких средах.** Исследование этого свойства нанокристаллического карбида циркония представляет определенный научно-технический интерес в связи с потенциальной возможностью применения его в качестве упрочняющей порошковой фазы в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП). Растворение порошков в растворах электролитов приводит к ухудшению условий электролиза, снижению качества покрытий, что накладывает существенные технологические ограничения на применение того или иного материала для получения КЭП.

В связи с этим проведено исследование коррозионной стойкости нанокристаллического карбида циркония в стандартных электролитах никелирования следующих составов, кг/м<sup>3</sup>:

1)	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	245	2)	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	300
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30		NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60
	NaCl	20		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30
	NaF	6			
	pH	4,0-5,5		pH	2,0-4,0

Кислотность электролитов регулировалась введением добавок концентрированной серной кислоты. Концентрация нанопорошков карбида составляла во всех экспериментах 8 кг/м<sup>3</sup>. Перед обработкой в электролите нанопорошок подвергался многократному рафинированию, что позволило снизить содержание в нем свободного углерода до 0,3 %. Коррозионная стойкость нанопорошка изучалась в зависимости от кислотности электролита, температура и длительности взаимодействия. Степень растворения рассчитывалась по концентрации ионов в электролите, определяемой магнетометрическим методом.

Установлено, что коррозионная стойкость нанокристаллического карбида циркония зависит в первую очередь от кислотности электролита: в кислых электролитах при pH 2,0-3,0 нанопорошок растворяется достаточно быстро. Так, при температуре 323 и 353 К степень растворения через 24 часа составляет 10,85 и 12,85 %, через 120 часов – 62,04 и 65,17 %, через 360 часов – 70,83 – 80,22 %. Отмечается также возрастание в процессе растворения нанопорошка возрастание его удельной поверхности, достигающее при сохранении формы наночастиц 2000-10000 м<sup>2</sup>/кг и свидетельствующее о преимущественно послойном характере растворения.

Кинетические кривые растворения нанопорошка карбида приведены на рисунке 4.11.

Рассчитанный по полученным результатам период индукции, т.е. время, за которое растворяется половина исходного нанопорошка, составляет в электролитах с pH 2,5 48 ч, с pH 3,0 – 144 ч, а в электролитах с pH 5,0 он практически не ограничен. Сопоставление данных кинетических характеристик с известными для крупнозернистых порошков показывает, что скорость растворения нанодисперсного порошка в 2-4 раза выше.

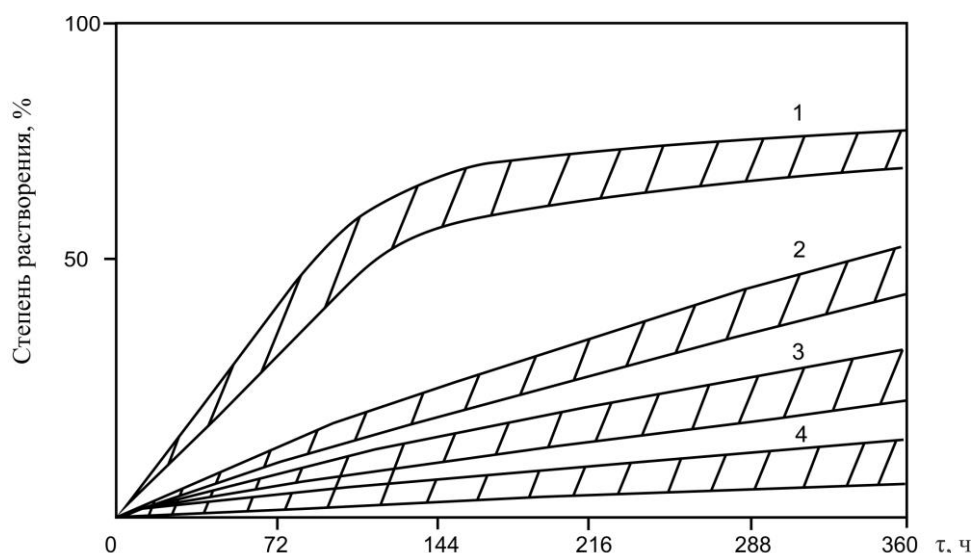


Рисунок 4.11 – Кинетические кривые растворения нанокристаллического карбида циркония в растворах электролитов при температуре 323 К и pH 2,5 (1), 3,0 (2), 3,5 (3), 5,0 (4).

Таким образом, стойкость карбида циркония в растворах электролитов определяется главным образом кислотностью среды, причем скорость растворения нанодисперсного порошка значительно превышает таковую для грубозернистых, что может рассматриваться как одно из проявлений размерного эффекта. Следовательно, нанодисперсный порошок карбида циркония может быть использован в технологических процессах композиционного упрочнения со слабокислыми или щелочными электролитами.

## Выводы

1. На основании анализа полученных результатов определены особенности и предложен вероятный механизм получения карбида циркония по схеме «пар-кристалл», включающий взаимодействие в газовой фазе паров циркония и циана, образование кристаллических дефицитных по углероду карбидных наночастиц состава  $ZrC_{0,85}N_{0,02}$  и их последующую карбидизацию HCN до состава  $ZrC_{0,90}N_{0,04}$  по диффузионному механизму. Составлена обобщенная гипотетическая схема карбидообразования, содержащая 3 зоны: высокотемпературную зону (5400 – 4000 К) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы пиролиза

природного газа, испарения и восстановления порошкообразного диоксида циркония, «газификация» углерода в цианистые соединения, и более низкотемпературные (4000 – 2500 К и 2500 – 2000 К), в которых происходит образование кристаллических наночастиц карбида циркония, их азотирование и поверхностное насыщение технологическими газами и газообразными продуктами карбидообразования.

2. Проведено исследование физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии, полученного плазмосинтезом из диоксида циркония и метана в плазменном потоке азота, включающее изучение фазового и химического состава, морфологии и размера частиц, окисленности, термоокислительной устойчивости на воздухе, твердофазной коалесценции, коррозионной стойкости в жидких средах.

Установлено, что химический состав карбида циркония зависит от температуры закалки и соответствует  $ZrC_{0,85}N_{0,02}$  при 4000 К,  $ZrC_{0,90}N_{0,04}$  при 2500 К,  $ZrC_{0,90}N_{0,08}$  при 2000 К образцы, выделенные из различных температурных зон, наряду с основной карбидной фазой содержат примеси диоксида циркония, свободного углерода и имеют близкие расчетные составы, %: карбида 93,41-94,32; диоксида циркония – 4,56 – 5,27; свободного углерода 1,12-1,32.

Удельная поверхность карбида циркония зависит от температуры закалки и соответствует следующим значениям,  $m^2/kg$ : 28000 при 4000 К, 25000 при 2500 К, 22000 при 2000 К, что соответствует расчетному размеру частиц 40-52 нм. Карбид циркония представлен частицами кубической формы размерного диапазона 10-62 нм, что позволяет предположить образование его по механизму «пар-кристалл» в условиях неизотермичного по сечению плазменного азотно-водородного потока.

Наночастицам карбида сопутствуют наночастицы пиролитического углерода размером до 30-40 нм, образующие «микроагрегаты» размером до 150-200 нм.

При хранении карбида циркония в течение 240 часов констатируется значительный рост его окисленности в первые 20-24 часа – с  $4,42 \cdot 10^{-7}$  до  $9,72 \cdot 10^{-7}$  кг кислорода  $\cdot m^{-2}$  поверхности. В последующий период времени окисленность практически не меняется. При вакуумтермическом отжиге контактировавшего с

воздухом в течение 24 часов образца карбида циркония, проведенном при 973 К для диоксида десорбции газов, происходит удаление только 45 % кислорода. Оставшееся количество кислорода при этих температурных условиях, по-видимому, участвует в поверхностном окислении наночастиц с образованием аморфных оксидных пленок. Зависимость окисленности ( $\alpha$ ) карбида от продолжительности контактирования его с воздухом описывается уравнением

$$\alpha = (-0,2471 \cdot \tau^2 + 2,5889 \cdot \tau + 2,196) \cdot 10^{-7}, R^2=0,99$$

Окисленность нанокристаллического карбида существенно ниже окисленности его микрокристаллического аналога –  $9,72 \cdot 10^{-7}$  и  $40,02 \cdot 10^{-7}$  кг кислорода  $\cdot$  м<sup>-2</sup> поверхности соответственно.

Окисление нанокристаллического карбида циркония состава  $ZrC_{0,85}N_{0,02}$  в воздушной атмосфере происходит в два этапа: сначала при температуре 560-660 К разрушается карбид с образованием диоксида и выделением углерода в свободном состоянии, а затем при температуре 730-770 К окисляется углерод. Установлено, что близкие температуры начала окисления и подобный механизм процесса характерны также для нанокристаллических карбидов титана, ванадия и хрома, т.е. различия в термоокислительной устойчивости, связанные для крупнокристаллических и массивных образцов, на наноуровне не проявляются. Это дает основание полагать, что указанное свойство определяется факторами, сложным образом связанными с размером и химической природой частиц, например, с энергией возбуждения поверхностных атомов.

Склонность к развитию процесса твердофазной коалесценции у нанокристаллического карбида циркония отмечается при отжиге его в инертной среде при температуре 1173 К и выше. При этом размер и форма частиц меняются следующим образом: частицы округлой формы размером 50 нм; 1173 К – агрегированные частицы размером 85 нм; 1373 К – частицы дендритной формы размером 126 нм. При этом размер частиц увеличивается в 2,5 раза, а форма их изменяется при отсутствии межчастичных границ. Подобный характер изменения

дисперсности и морфологии с температурой может быть обусловлен особым энергетическим состоянием нанодисперсных слоев и способностью их к релаксации избыточной энергии.

Коррозионная стойкость нанокристаллического карбида циркония в растворах электролитов зависит в первую очередь от кислотности: при pH  $2,0 \pm 3,0$  и температурах 323 и 353 К степень растворения через 24 часа составляет 10,85 и 12,52 %, через 120 часов – 62,04 и 65,17 %, через 360 часов – 70,83 и 80,22 %. При этом период индукции составляет в электролитах в pH 2,5 49 часов, pH 3,0 – 144 часа, pH 5,0 – практически не ограничен. Следовательно, карбид циркония может быть использован в технологических процессах композиционного упрочнения со слабокислыми или щелочными электролитами.

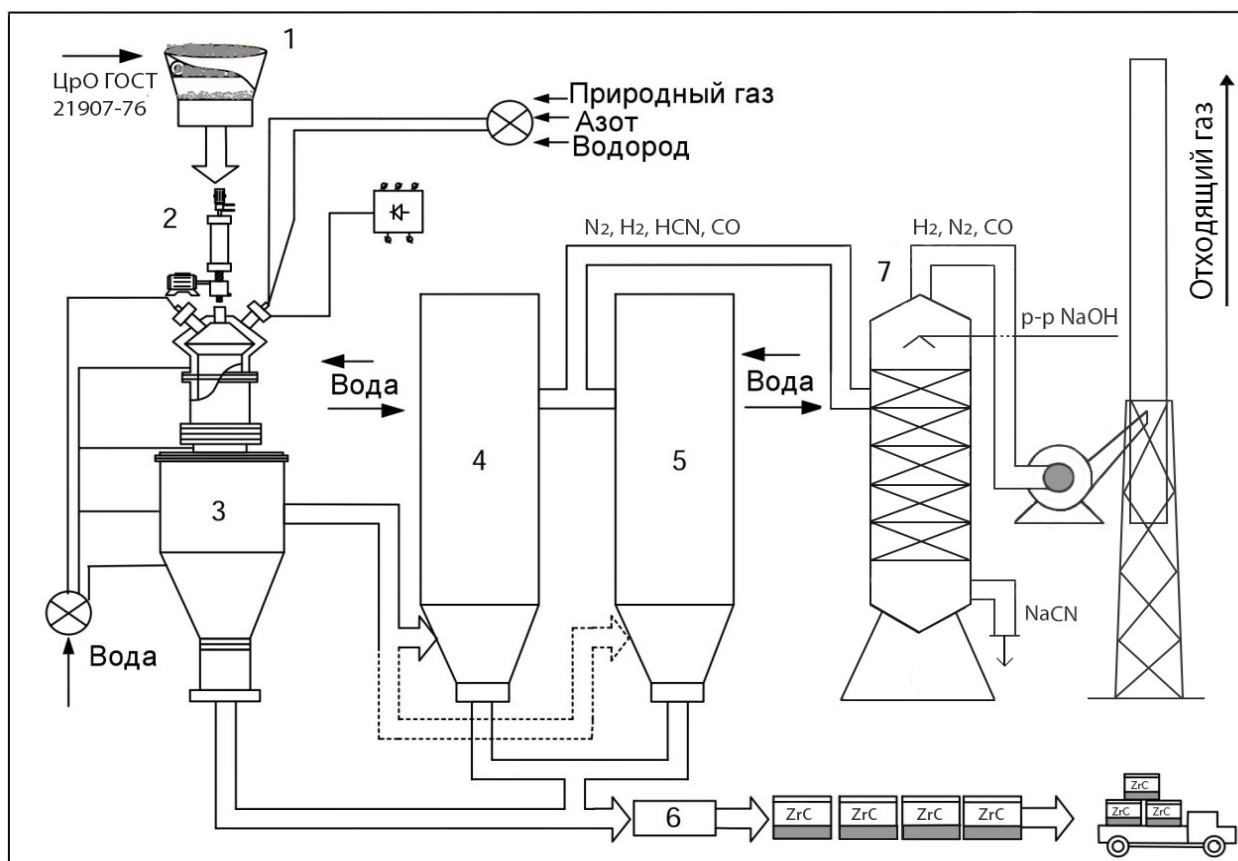
## 5 Техническая реализация результатов исследования

### 5.1 Техническое предложение по освоению плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО «Полимет»

Для реализации плазмосинтеза карбида циркония предлагается аппаратурно-технологическая схема, представленная на рисунке 5.1 [75, 77, 94, 96], включающая следующие операции и стадии: 1) входной контроль сырья и технологических газов; 2) подготовка порошка  $ZrO_2$ : хранение, дозирование; загрузка в порошок дозатор; 3) плазмообработка; 4) охлаждение и частичное осаждение в закалочной камере отходящего от реактора газового потока до рабочей температуры рукавных металлотканевых фильтров (600-800 К), отделение от него карбида циркония в фильтрах; 5) аттестация нанокристаллического  $ZrC$  по химическому составу и дисперсности, упаковка в запаянные двойные полиэтиленовые пакеты и отправка на склад готовой продукции.

Основные показатели качества и технико-экономические показатели получения карбида циркония для условий производства заказных партий в ООО «Полимет» представлены в таблице 5.1. Производственная себестоимость и отпускная цена рассчитывались в соответствии с рекомендациями [78]. Расчет экономических показателей приведен в приложении А. Требуемый объем инвестиций для организации производства карбида циркония в составе 3-х плазмометаллургических реакторов общей мощности 450 кВт составляет 80,8 млн. руб. При этом прогнозируется достижение годовой производительности 54 т/год при отпускной цене 38 695 руб./кг (553 \$/кг). Себестоимость карбида циркония составляет 22 615 руб./кг и имеет следующую структуру, %: сырье, материалы, электроэнергия 81; заработная плата и отчисления на социальные нужды 8; содержание и эксплуатация оборудования 4; расходы общецеховые, общехозяйственные, коммерческие 7. Срок окупаемости капитальных вложений составляет четыре месяца.





1 – протирка порошкообразного сырья; 2 – загрузка порошка  $ZrO_2$  в дозатор; 3 – плазмообработка; 4-5– охлаждение отходящего пылегазового потока и отделение целевого продукта; 6 – сбор, контроль качества и упаковка; 7 – абсорбционный вариант обезвреживания отходящих газов

Рисунок 5.1 – Аппаратурно-технологическая схема получения карбида циркония

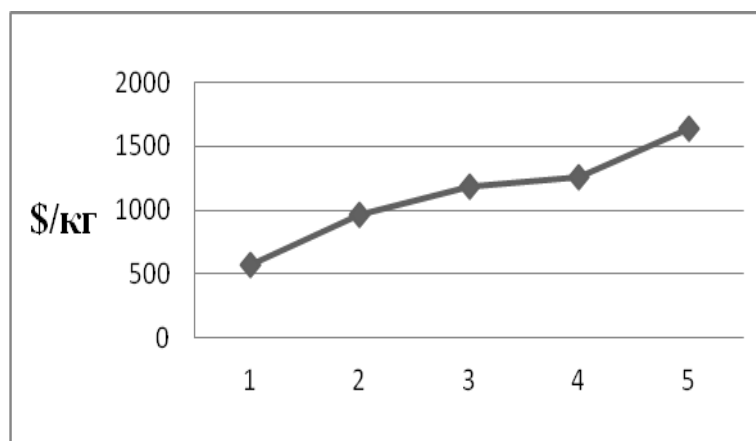
Таблица 5.1 – Прогноз основных технико-экономических показателей производства карбида циркония

Показатели	Прогнозируемые значения
Производственная площадь, м <sup>2</sup>	300
Установленная мощность, кВт	450
Количество реакторов, шт	3
Коэффициент использования оборудования, доли ед.	0,7
График работы, количество смен	2 смены x 12 час.
Инвестиции в основные и оборотные фонды, млн. руб.	80,8
Удельный расход газа теплоносителя (азота), т/т	5,73
Удельный расход природного газа (метана), т/т	0,15

Продолжение таблицы 5.1

Показатели	Прогнозируемые значения
Удельный расход цирконийсодержащего сырья, т/т	0,99
Удельный расход электроэнергии, тыс. кВт·ч/т	42,81
Содержание основной фазы (ZrC), %	92
Годовая потребность в сырье, т/год	
- диоксид циркония ЦрО ГОСТ 21907-76	26,3
- природный газ (метан)	4,9
Годовая производительность, т/год	54,5
Плановая себестоимость, руб/кг	22 615
Цена (на 01.05.2018), руб/кг	38 695
Срок окупаемости капитальных вложений, лет	0,3

Сопоставление цены с ценовыми предложениями для нанокристаллического карбида циркония зарубежных компаний, представленное на рисунке 5.2, свидетельствуют о конкурентоспособности разработанного технологического процесса.



1- Предлагаемая технология; 2-«American Elements» (Лос-Анджелес); 3 - «PlasmaChem GmbH» (Берлин); 4 - «NEOMAT Co» (Саласпилс); 5-«Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (Хьюстон);

Рисунок 5.2 – Мировой уровень цен на нанокристаллический карбид циркония

## 5.2 Технические прогнозы по применению карбида циркония

**Поликристаллические сверхтвердые материалы и изделия из них.** В технологии композиционных материалов на основе алмаза или нитрида бора освоено, начиная с 60-х годов, применение крупных (10-40 мкм) порошков тугоплавких соединений (нитридов, карбидов, боридов) и их смесей с металлами в качестве иницирующих добавок или компонентов [79]. Однако использование порошков такой дисперсности приводит к появлению ряда технологических проблем, из которых основными являются следующие:

- большая длительность (60-600 с) процесса фазового перехода гексагонального и вюрцитного нитрида бора в кубическую модификацию, обусловленная низкой активностью порошков иницирующих добавок с размером частиц более 10 мкм; это снижает производительность процесса спекания компактов и уменьшает срок службы аппаратов высокого давления, способных лишь кратковременно (10-60 с) выдерживать параметры спекания – температуру 2273 – 2673 К и давление 8 – 10 ГПа, что существенно удорожает производство режущего инструмента;

- ухудшение физико-механических параметров компактов и, соответственно, износостойкости режущего инструмента при содержании иницирующих добавок в шихте 10 % и более, значительно уступающих по характеристикам кубическому нитриду бора или алмазу;

- получение относительно крупнозернистой структуры (10-100 мкм) компактов, обусловленной длительностью реализации процесса и наличием в матрице достаточно крупных центров кристаллизации, что также понижает стойкость инструмента, особенно в режимах обработки деталей с ударными нагрузками.

Отмеченные недостатки не позволяют реализовать в инструменте те предельные свойства, которыми обладают кубический нитрид бора и алмаз. В связи с этим рядом научных коллективов проведены исследования по опробованию и промышленному использованию в технологии сверхтвердых материалов

нанодисперсных порошков (10-100 нм) нитридов, карбонитридов, карбидов, боронитридов переходных металлов IV – Va групп и их композиций с металлическими порошками, вводимыми для таких порошков для повышения пластичности монокристаллов [80-82]. Применение таких порошков в качестве иницилирующих добавок при спекании материалов на основе нитрида бора и алмаза позволяет не только решить отмеченные выше задачи, но и получить ряд преимуществ:

- снизить за счет высокой поверхностной активности порошков время обработки шихты при высоком давлении и высокой температуре до 30-60 с и повысить таким образом производительность и ресурс работы аппаратов высокого давления;

- увеличить благодаря высокой активирующей способности порошков, снижающей чувствительность процесса к точности выдержки давления и температуры, выход годных изделий до 75-80 %;

- увеличить твердость компактов и их износостойкость при обработке высокотвердых сталей и сплавов с HRC > 60 путем уменьшения содержания порошков в шихте до 1-3 % без снижения эффективности процесса.

- уменьшить размер кристаллов нитрида бора в компактах, что обеспечивает повышение прочности и износостойкости режущего инструмента за счет изменения характера его износа;

- создать новые композиционные сверхтвердые материалы, содержащие до 30% и более нанодисперсных компонентов, характеризующихся повышенной ударной вязкостью, химической инертностью по отношению к обрабатываемым поверхностям, модифицированными электрофизическими свойствами.

В результате проведенных исследований предприятиями отрасли освоено выпуск новых композиционных сверхтвердых материалов, используемых для изготовления режущего инструмента, значительно превосходящего по стойкостным характеристикам инструмент из эльбора-Р, твердого сплава ВК-6М.

В связи с этим разработано техническое предложение по организации плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО

«Полимет»: опробование карбида циркония в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей, взамен используемых наноалмазов, поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь».

**Гальванические композиционные покрытия.** Доминирующей тенденцией в реализации гальванических процессов в машиностроении является переход от традиционных электроосаждаемых металломатричных покрытий (хромирование, никелирование, цинкование и др.) к композиционным, получаемым электроосаждением из электролитов – суспензий, содержащих так называемую упрочняющую или модифицирующую фазу [83-85]. Ранее в технологии композиционного электроосаждения применялись особо тонкие микропорошки абразивного назначения зернистого МЗ...5 и высокодисперсные материалы керамической технологии, характеризующиеся низким содержанием основных фаз, осколочной, присущей механически измельченным материалам, формой частиц и значительным количеством примесей. В настоящее время к перспективным материалам для использования в технологии электроосаждения относят наноалмазы детонационного синтеза, нитриды, карбиды и бориды тугоплавких металлов в нанодисперсном состоянии [85, 86]. Реализуемые технологии детонационного синтеза алмазов предусматривают процессы их получения, обогащения и кондиционирования. 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 покрытия до 1% частиц наноалмазов приводит к существенному измельчению ее структуры и, как следствие, существенному дисперсионному упрочнению материала. Значительно повышаются микротвердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость покрытий. В настоящее время в гальванике используется около четверти производимых наноалмазов. Наряду с достоинствами следует отметить ряд недостатков использования наноалмазов: дороговизна, излишне высокая дисперсность, многоэтапность подготовки растворов электролитов, сложность транспортирования и хранения суспензий, склонность к укрупнению частиц и снижение седиментационной устойчивости растворов-

электролитов, низкая окислительность покрытий, связанная с началом окисления наноалмазов уже при температуре порядка 473 К. 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, в том числе высокотемпературных карбидов и боридов, увеличение объемов 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; определение наиболее перспективных и масштабных задач технологии композиционного электроосаждения, например, защита внутренней поверхности медных гильз кристаллизаторов сортовых машин непрерывного литья заготовок; защита катодных блюмсов алюминиевых электролизеров от растворения; восстановление вращающихся деталей крупнотоннажных двигателей.

Сочетание нанокристаллического состояния с направленно сформированным комплексом свойств, присущих наноборидам и нанокарбидам, обеспечивает при использовании их в качестве модифицирующей электроосаждаемую металлическую матрицу фазы устойчивое достижение целого ряда положительных эффектов [87-89]. Наночастицы такого модификатора обладают высокой химической и адсорбционной активностью, образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты – суспензии, благодаря малой массе эффективно переносятся к покрываемой поверхности. При электроосаждении металла наночастицы выступают в качестве центров, от которых начинается его кристаллизация. Благодаря большому количеству наночастиц, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер, а образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный матовый цвет и низкую пористость. Малый размер частиц модификатора и кристаллитов металла обеспечивает точное

копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает сцепление композиционного покрытия с основой. В отличие от микропорошка, нанопорошок является не только наполнителем металлической матрицы, а также выступает в качестве ее модификатора. Относительно низкое содержание упрочняющей фазы в покрытии обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация нанопорошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери нанопорошка за счет выноса электролита с деталями. Присутствие нанопорошка в электролите повышает его производительность за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока.

Опробование нанопорошка диборида титана взамен наноалмазов в процессе получения защитных гальванических покрытий разнопрофильного инструмента показывает, что при сопоставимых характеристиках и ресурсе работы упрочненного инструмента при замене наноалмазов достигаются следующие технологические и экономические преимущества: упрощается и ускоряется технология приготовления электролита-суспензии, в 2,5 раза возрастает скорость осаждения покрытия, в 1,5 раза возрастает коррозионная стойкость покрытий, в 4 раза снижается стоимость 1 м<sup>3</sup> электролита-суспензии. При замене 1 кг наноалмазов нанопорошком диборида титана экономическая эффективность составляет 105 тыс. руб. Экономическая эффективность определена для стоимости нанопорошков диборида титана 500, алмазов 2000 долл. США.

**Смачиваемые покрытия катодов алюминиевых электролизеров.** Сплавы алюминия широко используются во многих отраслях машиностроения вследствие их малой плотности и относительно высокой прочности. Непрерывно растет мировое производство первичного алюминия, достигая, в настоящее время объема порядка 45 млн. т/год [90]. Получают товарный алюминий электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенный глинозем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 940÷970<sup>0</sup>С. Процесс реализуется в горизонтальных электролизерах с углеродными анодами и катодами. При этом в ваннах электролизеров реальным катодом является расплавленный алюминий, под слоем

которого находится углеграфитовая футеровка со сроком служения 5-8 лет. Главный недостаток такой подины – несмачиваемость расплавленным алюминием. Поэтому между подиной и жидким алюминием накапливается тонкий слой электролита, способствующий проникновению натрия в кристаллическую решетку углеродсодержащих материалов подины и ее разрушению. В связи с этим в последние 20 лет в мировой практике расширяется объем исследований и технологических предложений, направленных на выбор материалов для облицовок футеровки катода, формирования на ней смачиваемых покрытий или производства объемных изделий ее компонентов [62-64].

Катодный материал должен удовлетворять ряду требований, а именно, быть стойким к расплавленному алюминию и электролиту, высокоэлектропроводным, достаточно прочным, хорошо смачиваться алюминиевым расплавом, (т.е. иметь к нему высокую адгезию), а линейная скорость его износа не должна превышать 3-5 мм/год. Такой набор свойств может быть реализован только в композиционном материале, имеющем функциональную основу и фазовые добавки, выполняющие различные назначения. По данным [92-98], в составе функциональной основы могут быть использованы бориды и карбиды титана и циркония.

В настоящее время наиболее эффективным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров признан диборид титана  $TiB_2$  – тугоплавкое, твердое, химически стойкое соединение, имеющее ряд технических применений и поэтому производимое в промышленном масштабе. Однако недостаточная термостойкость, затратность изготовления монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошкообразного диборида позволяют применять его только в составе композитов. Предложенные тонкие покрытия на основе  $TiB_2$  быстро изнашиваются и поэтому неэффективны, а толстые покрытия или объемные изделия - экономически невыгодны даже при пониженном до 30-40% содержании диборида. Еще более низкое содержание не обеспечивает надежного смачивания композита алюминием. Частично эти недостатки устраняют применением неспекаемых гетерофазных порошковых композитов на основе  $TiB_2$  с наполнителями, которые также должны быть стойкими к жидкому алюминию (как



правило, различные формы углерода, а также корунд). Углеродное или алюмооксидное вяжущее в процессе термообработки при изготовлении катодных изделий скрепляет фазовые компоненты материала в монолитное твердое тело, образуя композит, смачиваемость которого алюминием достигается за счет определенного объемного содержания  $TiB_2$ .

В работах [69, 99-101] описан один из технологических вариантов получения и применения смачиваемого алюминием покрытия на основе  $TiB_2$ . Для получения такого покрытия готовится водная суспензия, содержащая 68-70% твердого вещества (90% -  $TiB_2$ , 10% -  $Al_2O_3$ ). Физическая и химическая связь между коллоидными частицами  $Al_2O_3$  и частицами  $TiB_2$  в суспензии приводит к образованию вязкоэластичного желеподобного состояния материала. Такой материал не выделяет воду и ведет себя после сушки как твердый. Суспензию наносят распылением или окрашиванием с промежуточной сушкой воздухом после нанесения каждого слоя. Общая продолжительность сушки составляет 24 часа. Покрытие толщиной 1,0-2,0 мм обеспечивает смачивание катода алюминием, имеет высокое сопротивление внедрению натрия, одновременно сочетает достаточную твердость, прочность на изгиб, износостойкость, сцепление с основой, способствует снижению катодного падения напряжения и повышению катодного выхода алюминия по току.

В зарубежной практике алюминиевого производства материалы для защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров поставляются фирмой «МОЛТЕК». При толщине покрытия 1 мм расход  $ZrC$  составляет 4,24 кг/м<sup>2</sup> поверхности катода [85, 86], что свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологической базы его производства. Основными способами получения  $ZrC$  для смачиваемых катодных покрытий являются самораспространяющийся высокотемпературный и печной синтезы. Однако эти способы при относительной простоте технологического решения малопроизводительны и позволяют получать  $ZrC$  в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 5-10 мкм. Есть основания предполагать, что введение  $ZrC$  в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньшим или сопоставимым с размером

частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1 – 1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.

С учетом изложенного, можно предположить, что дальнейшее развитие этого направления совершенствования конструкций алюминиевых электролизеров и повышения технико-экономических показателей процесса электролитического производства алюминия могут быть связаны с расширением номенклатуры используемых материалов и повышением их доступности за счет разработки эффективных технологий производства, обеспечивающих снижение их реальной стоимости до уровня менее 100 долл. США/ кг [102].

## **Выводы**

1. Разработано техническое предложение по организации плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО «Полимет»: опробование карбида циркония в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей, взамен используемых наноалмазов, поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь».

2. Определены для условий производства заказных партий карбида циркония основные технико-экономические показатели. Разработанный технологический процесс обеспечивает в условиях эксплуатации одного реактора мощностью 150 кВт с коэффициентом использования оборудования 0,7 годовую производительность 18,16 т карбида при отпускной цене 39 625 руб./кг. Себестоимость карбида циркония составляет 22 615 руб./кг и имеет следующую структуру, %: сырье, материалы, электроэнергия 81; заработная плата и отчисления на социальные нужды 8; содержание и эксплуатация оборудования 4; расходы общецеховые, общехозяйственные, коммерческие 7.

3. Прогнозированы возможности применения карбида циркония в составе функциональных защитных покрытий: в технологии защитных гальванических покрытий разнопрофильного инструмента, в технологии защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров.

## Заключение

Разработаны с использованием результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического карбида циркония, показана эффективность и перспективность применения его в технологии композиционных защитных покрытий.

Проведен анализ современного состояния производства и применения карбида циркония. Подтверждено, что карбид циркония обладает уникальным сочетанием практически значимых свойств, многофункционален и способен работать в составе композиционных материалов и покрытий в экстремальных условиях. Выявлена тенденция перехода от применения карбида циркония крупнозернистому к микро- и нанокристаллическому, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественно-нового уровня эксплуатационных свойств материалов и покрытий на его основе.

1. Установлено, что основу современного производства карбида циркония составляют карботермический синтез, способ осаждения из парогазовой фазы, механосинтез и плазмосинтез. При этом стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками, что обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония. Подтверждена технологическая возможность и целесообразность использования для этого научно-технологического лабораторного опыта плазмометаллургического получения карбидов тугоплавких металлов научной школы академика РАН М.Ф. Жукова. На основе проведенного анализа

сформулирована цель работы, выбраны объекты исследования - технологический вариант получения ZrC ( $ZrO_2+CH_4+N_2$ ) и определены основные научно-технологические задачи.

2. Установлены на основе многовариантного моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, карбидообразования, протекающих в системах C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-O-C-H-N для технологического варианта получения ZrC параметры эффективной газификации порошкообразного цирконий-углеродсодержащего сырья (дисперсность, температурно-временные условия, массовая расходная концентрация), закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов карбидообразования, условия образования ZrC в различных реакционных средах (соотношение компонентов, состав газовой фазы, степень превращения цирконий-углеродсодержащего сырья в ZrC). Полное испарение компонентов цирконий-углеродсодержащего сырья в условиях плазменного потока азота с начальной температурой 5400 К достигается для частиц диоксида циркония крупностью до 5 мкм при массовой расходной концентрации 0,14 кг/кг газа-теплоносителя. Газификация пиролитического углерода возможна с образованием HCN в области температур 2000-3800 К. Карбид циркония устойчив в интервале температур 2300-3000 К. Образование карбида циркония термодинамически возможно по газофазным реакциям, обеспечивающим 100 %-ное превращение сырья. Проведено прогнозное сравнение показателей получения ZrC с использованием различного цирконийсодержащего сырья и обоснован выбор в качестве наиболее перспективный для исследования и реализации вариант 2.

3. Сформулированы по результатам термодинамического и кинетического моделирования требования к порошкообразному сырью и технологическим газам и осуществлен их выбор: смесь азота и водорода, формирующая газовую среду, природный газ (метан) – восстановитель для  $ZrO_2$ , компоненты сырья – порошок диоксида циркония марки ЦрО ГОСТ 21907-76.

4. Экспериментально определены и научно обоснованы уровень дисперсности цирконийсодержащего сырья и технологические режимы его

эффективной плазмообработки: составы и начальная температура газотеплоносителя, температура закалки продуктов карбидообразования. Получены уравнения, описывающие зависимости содержания ZrC от основных технологических факторов. Подтверждено получение с начальной температурой 5400 К и закалкой продуктов при температуре 2800 К карбида циркония следующих составов, %: , ZrC – 94,2 – 93,61 %, ZrO<sub>2</sub> – 4,56 – 5,27 %, C<sub>своб.</sub> – 1,32 – 1,12 %, N – 1,87 – 2,12 %.

5. Определены особенности и предложен вероятный механизм образования карбида циркония по схеме «пар – кристалл», предположительно при взаимодействии паров циркония и циана; составлена обобщенная гипотетическая схема карбидообразования, содержащая 3 зоны: зону 1 (5400 – 4000 К) формирования реакционной смеси, в которой происходят процессы испарения порошка циркония, зону 2 (4000 – 2500 К), в которой происходит существенное снижение концентрации в газовом потоке циановодорода, соответствующее появлению в продуктах ZrC, и зону 3 (2500 – 2000 К) и характеризуется развитием в ней процессов азотирования дефицитных по углероду карбидных частиц.

6. Определены физико-химические характеристики карбида циркония: кристаллическая структура, фазовый и химический составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость, термическая коалесценция, коррозионная стойкость в жидких средах. Карбид циркония получен в нанокристаллическом состоянии, представлен ограниченными частицами кубической формы размерного диапазона от 10 до 40 нм.

7. Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения карбида циркония в плазмометаллургическом реакторе, включающий подготовку сырья, плазмогенерацию, плазмообработку цирконий-углеродсодержащего сырья, образование ZrC, его принудительное охлаждение и выделение из потока отходящих от реактора технологических газов. В производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт проведено

опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения карбида циркония. Технологический процесс обеспечивает в условиях работы с коэффициентом использования оборудования 0,7 производительность 18,16 т/год на один реактор при отпускной цене 38 695 руб./кг.

8. Сформулированы на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии технические прогнозы и предложения по применению его в составе функциональных защитных покрытий. В условиях ООО «Полимет» установлена целесообразность применения карбида циркония в составе коррозионностойких защитных покрытий на основе никеля взамен используемых наноалмазов.

### **Список использованной литературы**

1. Косолапова Т.Я. Карбиды/ Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
2. Тугоплавкие металлы IV-VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения: учеб. пособие/ В.С. Панов. – М.: МИСиС, 2006. – 63 с.
3. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Веницкий. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
4. Serlire M. Cathodes in Aluminium Electrolysis/M. Serlire, H.A. Oye // Dusseldorf: Aluminium – Verlag, - 2010. 698 p.
5. Самсонов, Г.В Физико-химические свойства окислов: справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова. – М.: Металлургия, 1978. – 455 с.
6. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов/ Р.Ф. Войтович. – К.: Наукова думка, 1981. – 192 с.
7. Шпат А.А. Исследование и разработка технологии получения ультрадисперсных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов в высокотемпературном газовом потоке: автореф. канд. техн. наук/ /А.А. Шпат: РПИ - Рига, 1980. - 21 с.: граф.: 20. – Библиогр.: С. 8.

8. Блюменталь У. Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. — 342 с.
9. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / А.Ф. Лисовский. — Киев: Наука думка, 1984.—256 с.
10. Самсонов Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. — 2-е изд., пер. и доп. — М.: Металлургия, 1973. — 400 с.
11. Тугоплавкие металлы IV-VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения: учеб. пособие/ В.С. Панов. — М.: МИСиС, 2006.—63 с
12. Крутский Ю. Л. Исследование синтеза высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода / Ю. Л. Крутский, В. В. Кузнецова // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ – 2014): сб. науч. тр. 3 междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студ., 26–28 марта 2014 г. — Томск: Изд-во ТПУ, 2014. — 320 с.
13. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Веницкий. — 2-е изд. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
14. Самсонов Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. — 2-е изд., пер. и доп. — М.: Металлургия, 1973. — 400 с.
15. Kuvshinov G.G. Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials / G. G., M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov. — Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, - 2002, 432p.
16. Пат. 2333888 Россия, МКИ С01В31/30. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Ю.С. Ежов, Н.А, Игнатов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов; Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова; заявл. 06.04.2007, опубл. 20.09.2008.
17. Краснокутский Ю.И. Получение тугоплавких соединений в плазме / Ю.И.Краснокутский, В.Г. Верещак. — К.: Вища школа, 1987,—200 с.
18. Бородуля В.А. Разработка и апробация метода получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема в реакторе электротермического кипящего слоя / В.А. Бородуля и [др.].

// *Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XIX Междунар. науч.-практ. конф.* – в 2 ч. ч. 1. – Новокузнецк: изд. Центр СибГИУ, 2015 – с. 173- -182.

19. Бородуля В.А. Разработка и апробация метода получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема в реакторе электротермического кипящего слоя / В.А. Бородуля и [др.]. // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Мат. X Междунар. науч.-техн. конф.* – Минск: ИТМО, 2014 – С. 122-130.

20. Бородуля В.А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц / В.А. Бородуля и [др.] // *Горение и плазмохимия* – 2015 – Т. 13 - №2 – С. 92-102.

21. Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических метариалов для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий / Е.А. Левашов [и др.] // *Изв. вузов. Цвет. Metallurgy* – 2010 - №5 – С. 27 – 53.

22. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007 – 287 с.

23. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий* / [В.В.Болдырев и др.]; отв. ред. Е.Г.Аввакумов; Рос. акад. наук, Сиб. отд.-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии [и др.]. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. - 343 с. - (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19).

24. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264 с.

25. Аввакумов Е.Г. Механический синтез в неорганической химии / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264 с.

26. *Mechanical Alloying* // Proc. Intern. Symp. On Mechanical Alloying. Kyoto, Japan, May 7-10, 1991. Ed. Hk. Shingu Materiaes Science Forum. 1991. V. 89-90 – Switzerland: Trains Tech Populations, 1992. – 816 p.

27. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1984. – 272с.



28. Бутягин П.Ю. О динамике механохимического синтеза / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1991. – 300с.
29. Бутягин П.Ю. О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях/ П.Ю. Бутягин. – М.: Наука, 1993. – 331с.
30. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1994. – 1050с.
31. Бутягин П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии / П.Ю. Бутягин. – М.: Химия, 1999. – 600с.
32. Попович А.А., Василенко В.Н. Механический синтез тугоплавких соединений. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 200 с.
33. Попович А.А., Рева В.П., Кинетика механохимического синтеза и структурообразование тугоплавких соединений. – Новосибирск: Наука, 1992 г. – с. 187.
34. Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом. // Механохимический синтез в неорганической химии. / В.Ю. Давыдкин [и др.]; Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 236 с.
35. Миллер Т.Н. Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ / Т.Н. Миллер. – М.: Наука, 1984 – 620 с.
36. Шпат А.А. Исследование и разработка технологии получения ультрадисперсных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов в высокотемпературном газовом потоке: автореф. дисс. ... канд. техн. наук/ /А.А. Шпат; РПИ - Рига, 1980. - 21 с.: граф.-Библиогр. С. 20 (6 назв.).
37. NEOMAT NANO POWDERS [Электронный ресурс] / Produits. – Электронные данные. – Саласпилс: Neomat Co., [2016]. – Режим доступа: <http://www.neomat.lv>, свободный. – Загл. с экрана – яз. англ.
38. NanoAmor. Nanostructured&Amorphous Materials. Inc. [Электронный ресурс] / Products. - Электронные данные. - Хьюстон: Nanostructured&Amorphous Materials. Inc., [2016]. - Режим доступа: <http://www.Nanoamor.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.

39. Plasma Chem [Электронный ресурс] / Nano Powders; Webmaster PIXXL.WEBDESIGN. - Электронные данные. - Берлин: Plasma Chem GmbH, [2016]. - Режим доступа: <http://www.Plasmachem.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.
40. Nanoceramics Powders [Электронный ресурс] / Hefei Kaier Nanotechnology&Development htd. Co. - Электронные данные. - Hefei Kaier Nanotechnology&Development htd. Co., [2016]. - Режим доступа: <http://www.hfkiln.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.
41. Официальный сайт Flagma: [Электронный ресурс]. URL: <https://flagma.ua/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Дата обращения: 05.11.2016)
42. Официальный сайт Flagma: [Электронный ресурс]. URL: <https://flagma.ru/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Дата обращения: 05.11.2016)
43. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин – М., «МИСиС», 2001 – 428 с.
44. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения карбида хрома / И.В. Ноздрин // Заготовительное производство в машиностроении. – 2012 - №1 –С. 37-43.
45. 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. научн. тр. – Москва – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2011 – В. 28 – С. 79-91.
46. 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 – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2013 – 301 с.
47. Пат. 2261940 Россия, МПК С23С28/00. Способ получения интерметаллического антиэмиссионного покрытия / Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров; заявл. 30.04.2004, опубл. 10.10.2005.
48. Пат. 2005825 Ирландия, МПК С23С14/24. Способ получения сверхтвердого абразива с покрытием / Эган Дейвид Патрик, Энгельс Иоганнес Александер, Фиш Майкл Лестер; заявл. 20.02.2008, опубл. 10.01.2010.

49. Пат. 2342349 Россия, МПК С04В41/88. Способ осаждения металлических покрытий на керамические порошкообразные материалы / С.С. Гаврилин, В.П. Денискин; заявл. 10.08.2008, опубл. 27.12.2008.
50. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов/ К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. - М.: Metallurgia, 1965. – 126 с.
51. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances/J. Barin, O. Knasbe – N – Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.
52. JANAF Thermochemical tables. – Wash.Gov.print. off, 1966 – 1975.
53. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник: в 3 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971 – 1973 гг.
54. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Metallurgia, 1985. – 568 с.
55. 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.
56. Моссэ А.Л. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах/А.Л.Моссэ, И.С. Буров. – Минск: Наука и техника, 1980. – 208с.
57. Ноздрин И.В. Карбид хрома - нанотехнологии, свойства, применение: монография/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева. –Саарбрюккен (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 233 с.
58. Моделирование процессов плазменного синтеза сверхтвердых соединений : метод. указ. / Сиб. гос. индустр. ун-т ; сост. : Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2015. – 31 с., ил.
59. Кржижановский Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справочник/ Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Л.: Энергия, 1973. – 333с.
60. Свойства элементов: справочник в двух частях. Ч.1. Физические свойства/ Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1976. – 600 с.

61. Ефимова К.А. Реактор для обработки и производства тугоплавких материалов: теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева// Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-XV. –2016. - p. 72-76.

62. ЦКП НИТУ «МИСиС» «Материаловедение и металлургия» [Электронный ресурс] / офиц. сайт. Москва [2016]. - Режим доступа: <http://misis.ru/science/naucnyj-kompleks/naucnye-laboratorii-i-centry/centr-kollektivnogo-polzovanij>, (Дата обращения 22.06.2016).

63. Jingjing Xie, Zhengyi Fu, Yucheng Wang, Soo Wahn Lee, Koichi Niihara Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol–gel and pulse current heating// Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34(1). P. 13.e1-13.e7.

64. Liliang Chen, Chihiro Iwamoto, Emil Omurzak, Shintaro Takebe, Hiroki Okudera, Akira Yoshiasa, Saadat Sulaimankulovaf, Tsutomu Mashimo Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid//RSC Advances. 2011. Vol.1. P. 1083-1088.

65. DanZhao, Changrui Zhan, Haifeng Hu, Yudi Zhang Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process// Ceramics International. 2011. Vol. 37(7). P. 2089-2093.

66. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, A. Bellosi Comparison of ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-Pressing// Advanced Engineering Materials. 2005. Vol.7(3). P.159-163.

67. Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский. Технологические решения в производстве карбида циркония: анализ, оценка состояния и перспектив // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т.23. № 1. -С.-256–270. DOI: 10.18721/JEST.230126.

68. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии /А.И. Рудской – СПб.: Наука, 2007–186 с.

69. Li Q. Adhesion between Ramming Pastes and Cathode Blocks in Aluminium Electrolysis Cells / Q. Li, Y. Liu, J. Yang // Light Metals – 2004 – p 327- - 332.
70. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
71. Колмаков А.Г., Борисов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. – М.: Физматлит, 2012. – 208 с.
72. Ноздрин И.В., Терентьева М.А., Галевский Г.В., Руднева В.В. Теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики плазмометаллургического реактора для обработки и производства тугоплавких материалов // Вестник машиностроения. 2012. № 12. С. 78-83.
73. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Metallurgy, 1986 – 928 с.
74. Галевский Г.В. Получение тонкодисперсных порошков карбидов ванадия и хрома при восстановлении оксидов в высокотемпературном потоке азота: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Рига – РПИ, 1987 – 21 с.
75. Технология плазмометаллургического производства наноматериалов: учеб. пособие : В 2 т. / Г.В. Галевский, Т.И. Киселева, О. А. Полях, В.В. Руднева. – Т. 1. Основы проектирования плазмометаллургических реакторов и процессов. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 228 с.
76. Алексеева Т.И., Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида циркония // Вестник ИрГТУ. 2018. Т. 22. №7. С. 164-180.
77. Технология наноматериалов : практикум / Сиб. гос. индустр. ун-т, сост. ; Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2018. – 29 с., ил.
78. Керимов В.Э. Учет затрат, калькулирование и бюджетирование в отдельных отраслях производственной сферы / В.Э. Керимов. – 8-е изд., перераб. И доп. – М.: Издательство-торговая корпорация «Дашков и К», 2014. – 384 с.
79. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 2.: Композиционные инструментальные материалы / Под. ред. Н.В. Новикова, И.П. Захаренко – Киев: Наук. думка, 1986 – 298 с.

80. Резчикова Т.В. Плазмохимические процессы получения ультрадисперсных компонентов сверхтвердых материалов на основе алмаза / Т.В. Резчикова, Б.М. Соколовский // Плазмохимические процессы в технологии нитридов: сб. науч. тр. / ИНХП АН СССР – Черногловка, 1984 – С. 142 – 164.

81. Соколовский Б.М. Перспективы использования ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений при получении сверхтвердых композиционных материалов инструментального назначения / Б.М. Соколовский, В.Н. Троицкий // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. Т.2: сб. науч. тр. – Рига: Зинатне, 1985 – С. 90-96.

82. Сабуров В.П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров и [и др.] – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН – 1995 – 344 с.

83. Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц. / Р.С. Сайфуллин // Вестник Казанского технологического университета – 2009 - №6 – С. 80-90.

84. Галевский Г.В. Наномодифицирование металломатричных покрытий: научно-технологические и экономические аспекты / Г.В. Галевский и [др.]. // // Металлургия: технологии, инновации, качество: Труды XIX Междунар. науч. – практ. конф. Ч. 2 – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015 – С. 293- 300.

85. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области использования / В.Ю. Долматов // Нанотехнологии – производства – 2006: Труды Междунар. науч.-практ. конф. – М.: Янус – К, 2006 – С. 113-151.

86. Галевский Г.В. Сверхтвердые бориды и карбиды: развитие нанотехнологии, особенности свойств, экономические прогнозы. / Г.В. Галевский и [ и др.]. // Металлургия: технологии, инновации, качество: Труды XIX Междунар. науч.-практ. конф. Ч. 2- г. Новокузнецк: изд. центр СибГИУ, 2015 – С. 301-307.

87. Ширяева Л.С. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель-нанокарбонитрид хрома. / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В.

Галевский, В.В. Руднева // Гальванотехника и обработка поверхности – 2014 – Т. XXII - №2 – С. 51 -57.

88. Галевский Г.В. Металломатричные защитные покрытия с наноконпонентами: формирование, свойства, применение / Г.В. Галевский, В.В. Руднев, А.К. Гарбузова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. № 5. – С. 335-340.

89. Efimova K.A. Nickel – based Composition with Titanium Nanoboride / К.А. Efimova, G.V. Galevskii, V.V. Rudneva, N.A. Kozyrev // Applied Mechanics and Materials. – Vol. 778 (2015). – Pp. 75 – 81.

90. 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.

91. Галевский Г.В. Металлургия алюминия: Справочник по технологии и оборудованию. / Г.В. Галевский, М.Я. Минцик, Г.А. Сиразутдинов - Новокузнецк: СибГИУ, 2009 – 251 с.

92. Serlie M. Cathodes in Aluminium Electrolysis. / M. Serlie, H.A. Oye – Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 1989 – 294 p.

93. Grotheim K. Introduction to Aluminium Electrolysis / K. Grotheim, H. Kvande - Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 1993 – 260 p.

94. Дубчак Р.В. Совершенствование производства алюминия за рубежом / Р.В. Дубчак // Цв. металлургия – 1994 - №10 – С. 28-33.

95. Борисоглебский Ю.В. Металлургия алюминия / Ю.В. Борисоглебский [и др.] – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 2000 – 438 с.

96. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы. / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцик – М.: Флинта: Наука, 2004 – 280 с.

97. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация/ Г.В. Галевский [и др.] – М.: Флинта: Наука, 2008 – 528 с.

98. Serlie M. Cathodes in Aluminium Electrolysis. / M. Serlie, H.A. Oye – Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 2010 – 698 p.

99. Zang H. The materials used in the production of aluminium by Eru-Xoll/ H. Zang, V. de Nora, J.A. Sekhar – Production Warrendale: TMS, 1994 – 153 p.

100. Ban Y. Assessment of the impact of the titanium coating associated colloidal alumina to improve the behavior of carbon cathode baths Era-Hall / Y. Ban, Z. Shi, Z. Wang, H. Kan, S. Yang, X. CaO, Z. Qiu // Light Metals - 2007 – p 1051 – 1056.

101. Ren B. A method for productind titanium diboride powder wetttable cathode material for aluminium electrolysis - / B. Ren, J. Xu, Z. Shi, Y. Ban, S. Dai, Z. Wang, B. Gag // Light Metals - 2007 – p 1047 – 1052.

102. Патент 2498880 РФ, МПК С04В35/58. 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; ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет. 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опубл. 20.11.2013.



## Приложение А

### 1 Экономические показатели плазмометаллургического производства карбида циркония

Для оценки технологической эффективности выбранного технологического варианта, необходимо определить себестоимость карбида циркония и его отпускную цену. Для этого рассмотрим плазмометаллургическое отделение в составе трех реакторов, продолжительностью рабочего времени в рабочие дни 12 ч, график 2/2.

#### 1.1 Расчет инвестиций в основные фонды

Расчет капитальных вложений в основные фонды заключается в расчете затрат на закупку необходимого оборудования. Стоимость всех видов оборудования определялась по ценам действующих прейскурантов с переводными коэффициентами с учетом инфляции. Нормы амортизационных отчислений принимались в соответствии с техническими условиями.

Амортизационные отчисления на вводимое оборудование  $A_{\Gamma}^{BB}$ , руб. рассчитываются по формуле:

$$A_{\Gamma}^{BB} = \frac{C_{\Pi}^{BB} \cdot N_a}{100}, \quad (1.1)$$

где  $C_{\Pi}^{BB}$  – первоначальная стоимость вводимого  $i$ -го оборудования;

$N_a$  – нормы амортизации.

Капитальные вложения по каждому виду оборудования  $K_{н.об.i}$ , руб., будут рассчитываться по формуле:

$$K_{н.об.i} = \sum_{i=1}^N C_{\pi i}^{BB} \cdot A_{ВВi}, \quad (1.2)$$

где  $A_{ВВi}$  – количество единиц вводимого оборудования, шт;

$N$  – количество видов оборудования.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Результаты расчета стоимости вводимого оборудования и амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Кол-во, шт	Первоначальная стоимость оборудования,руб	Общая стоимость оборудования	Норма амортизации,%	Амортизационные отчисления
Плазменный реактор	3	3 088 500	9 265 500	6,7	620 789
Дозатор порошковый	3	851 387	2 554 162	10	25 542
Пульт водогазо-снабжения	3	1 956 292	5 868 876	6,7	393 215
Источник питания	3	7 287 019	21 861 058	10	218 611
Пульт электро-снабжения	3	1 202 987	3 608 961	6,7	241 800
Абсорбер	1	1 392 097	1 392 098	10	13 921
Рукавный фильтр	2	3 006 380	6 012 760	10	60 128
Автокар	1	884 000	884 000	10	8 840
Всего:			51 447 415		1 582 844
КИП и автоматика (10%)			5 144 741	6,7	344 698
Мелкое неучтенное оборудование (10%)			5 144 741	5	257 237
Трубопроводы и кабельные сети (11%)			5 659 216	5	282 961
Запасные части (2%)			1 028 948	5	51 447
Прочие затраты (1,25%)			643 093		643 093
Общая стоимость устанавливаемого оборудования			69 068 154		3 162 280

Капитальные вложения в основные фонды по проектному варианту  $K_{о.ф.}$ , руб., определяются по формуле:

$$K_{о.ф.} = \sum_{i=1}^n K_{нi} + K_c, \quad (1.3)$$

где  $K_{нi}$  - капитальные вложения по каждой группе основных фондов, в том числе по оборудованию  $K_{н.об.i}$ , руб.;

$K_c$  – сопряженные капитальные вложения, руб.;

$n$  – количество групп оснвных фондов.

Результаты расчета сводятся в таблицу 1.2.

Таблица 1.2 – Прямые капитальные вложения и амортизационные отчисления

Виды затрат	Стоимость основных фондов	Норма амортизации, %	Амортизационные отчисления, %
Основное и вспомогательное оборудование	69 068 154	-	3 162 280
Прочие непредусмотренные расходы (3% от суммы учтенных капиталовложений)	2 072 045	-	-
Итого:	71 140 199	-	3 162 280

## 1.2 Расчет инвестиций в оборотные фонды

Расчет величины нормируемых оборотных средств достаточно произвести по элементам:

- производственные запасы (транспортные, подготовительные, текущие и гарантийные);
- незавершенное производство.

Норматив оборотных средств  $H_{o.c.}$ , руб., рассчитываются по формуле:

$$H_{o.c.} = H_{п.з.} + H_{н.п.},$$

где  $H_{п.з.}$ ,  $H_{н.п.}$  – величина оборотных средств соответственно в производственных запасах, незавершенном производстве, руб.;

$$H_{п.з.} = D_{п.з.} \cdot A_{с.д.},$$

где  $D_{п.з.}$  – норма производственных запасов, дни;

$A_{с.д.}$  – среднесуточный расход производственных запасов, руб./сут;

$$A_{с.д.} = \sum_{i=1}^n P_{з.м.i} \cdot \frac{B}{360} \cdot Ц_{ми},$$

где  $P_{з.м.i}$  – расходный коэффициент  $i$ -го сырья, материалов и топлива, т/т, данные производятся в калькуляции себестоимости продукции;

$Ц_{ми}$  – цен за одну тонну  $i$ -го сырья, материалов и топлива, руб./т, данные производятся в калькуляции себестоимости продукции.

$$H_{нп} = V_{сут} \cdot Z_{нп} \cdot C \cdot K_{н.р.}, \quad (1.4)$$

где  $V_{сут}$  – среднесуточный выпуск продукции, т/сут.;

$Z_{н.п.}$  – длительность производственного цикла, сутки;

$C$  – цеховая себестоимость единицы продукции, руб./т, по данным калькуляции:

$$K_{н.р.} = \frac{Z_m + 0,5 \cdot (C_{п.} - Z_m)}{C_{п.}}, \quad (1.5)$$

где  $Z_m$  – затраты на сырье, по данным калькуляции, руб./т.;

$C_{п.}$  – полная себестоимость продукции, руб./т, по данным калькуляции.

Расход диоксида циркония – 0,99 т/т.

Расход азота – 9,10 т/т.

Расход метана (природного газа) – 0,15 т/т.

Расход воды технической – 0,25 т/т

Суточная производительность – 0,05

Аосн. = 240 139 руб./сут.

Авсп. = 36 руб./сут.

Атопл. = 186 руб./сут.

Нп.з. = 9 623 373 руб.

$K_{н.р.} = 1,4$

Ннп = 85 347 руб.

Но.с. = 9 708 721 руб.

### 1.3 Расчет общей величины инвестиций

Общая сумма инвестиций  $K$ , руб., на реализацию предлагаемых мероприятий рассчитывается по формуле:

$$K = K_{о.ф.} + N_{о.с.} \quad (1.6)$$

где Ко.ф.- инвестиции (капитальные вложения) в основные фонды;

Н о.с. – инвестиции в оборотные средства.

$$K = 71\,140\,199 + 9\,708\,721 = 80\,848\,919$$

#### 1.4 Расчет показателей эффективности использования основных фондов

Коэффициент использования календарного фонда времени, или коэффициент экстенсивной нагрузки оборудования  $K_{эн}$ , рассчитывается по формуле:

$$K_{эн} = \frac{T_{ф}}{T_{к}}, \quad (1.7)$$

где  $T_{ф}$  – фактическое время работы агрегата в течение года (календарное время работы за вычетом выходных и праздничных дней), сут.;

$T_{к}$  – календарное время работы агрегатов, 365 сут.

$$K_{эн} = 0,7.$$

Показатель фондоотдачи  $K_{ф}$ , рассчитывается по формуле:

$$K_{ф} = \frac{РП}{C_{о.ф.}}, \quad (1.8)$$

где РП – выручка от реализации продукции, руб./год;

$C_{о.ф.}$  – стоимость основных фондов, тыс.руб.

$$K_{ф} = 1,72.$$

#### 1.5 Расчет производственной программы

Рассчитаем производительность для полупромышленной установки производства карбида циркония.

При заданной мощности 450 кВт производительность 3х реакторов – 12,87 кг/ч.

Суточная производительность трех реакторов, кг/сут.:

$$P^{сут} = P \cdot 24 \cdot 0,7. \quad (1.9)$$

Годовая производительность трех реакторов, кг/год:

$$\Pi^{\text{год}} = \Pi^{\text{сут}} \cdot 252, \quad (1.10)$$

где 252 - количество рабочих дней в году.

$$\Pi^{\text{сут}} = 216,216 \text{ кг/сут.}$$

$$\Pi^{\text{год}} = 216,216 \cdot 252 = 54\,486 \text{ кг/год.}$$

## 1.6 Расчет по труду и заработной плате

### 1.6.1 Расчет основной и дополнительной заработной платы основных и производственных рабочих

Расчет годовой заработной платы оператора плазменного синтеза:

При повременной системе прямая заработная плата рабочего ЗПпр, руб., определяются в соответствии с суточной тарифной ставкой ТСср.сут., руб/ч и фактическим фондом рабочего времени 252 ч, по формуле:

$$\text{ЗПпр} = \text{ТСср.сут.} \cdot \text{Тф} \quad (1.11)$$

$$\text{ЗПпр} = 1200 \cdot 252 = 302\,400 \text{ руб.}$$

Доплата за работ в тяжелых, вредных, особо тяжелых и особо вредных условиях труда Ду.т.,руб., рассчитываются по формуле:

$$\text{Ду.т.} = \text{ЗПпр} \cdot 0,12. \quad (1.12)$$

$$\text{Ду.т.} = 36\,288 \text{ руб.}$$

Премия ЗПпрем,руб., рассчитывается следующим образом:

$$ЗП_{\text{прем}} = ЗП_{\text{пр}} \cdot p / 100, \quad (1.13)$$

где  $p$  – размер премии, в %. Премияльные 40% от  $ЗП_{\text{пр}}$ .

$$ЗП_{\text{прем}} = 120\,960 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата:

$$ЗП_{\text{осн}} = (ЗП_{\text{пр}} + ЗП_{\text{прем}} + \text{Ду.т.}) \cdot 1,3, \quad (1.14)$$

где 1,3 – районный коэффициент.

$$ЗП_{\text{осн}} = 597\,542 \text{ руб.}$$

Дополнительная заработная плата:

$$ЗП_{\text{доп}} = ЗП_{\text{осн}} \cdot 0,12. \quad (1.15)$$

$$ЗП_{\text{доп}} = 71\,705 \text{ руб.}$$

Общая величина заработной платы  $ЗП_{\text{общ}}$ , руб., рассчитываются по формуле:

$$ЗП_{\text{общ}} = ЗП_{\text{осн}} + ЗП_{\text{доп}}. \quad (1.16)$$

$$ЗП_{\text{общ}} = 669\,247 \text{ руб.}$$

Заработная плата остальных рабочих рассчитывает аналогично. Результаты приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Заработная плата рабочих

Профессия	Число ставок	Суточная тарифная ставка, руб./ч.	Заработная плата, руб.			Фонд оплаты труда, руб.			Зарплата в месяц
			По тарифу	Премия	За вредные условия	Основная зарплата	Дополнительная зарплата	Итого (ФОТ)	
Мастер	1	1700	428 400	171 360	51 408	846 518	101 582	948 100	79 008
Оператор плазменного синтеза	2	1200	302 400	120 960	36 288	597 542	71 705	669 247x2 = 1 338 494	55 770x2 = 111 541
Электрослесарь	0,25	800	201 600	80 640	24 192	396 361	47 803	444 164	37 013x0,25 = 9 253
Слесарь	0,25	800	201 600	80 640	24 192	396 361	47 803	444 164	37 013x0,25



сантехник									=9 253
Итого:	3,5								

### 1.6.2 Расчет фонда заработной платы

Годовой фонд заработной платы можно рассчитать по формуле:

$$\text{ФОТ} = 3\text{Побщ} \cdot \text{Чсп}, \quad (1.17)$$

где Чсп – списочная численность рабочих *i*-го разряда, чел.

Результаты расчета годового фонда оплаты труда представлены в таблице 1.3

### 1.6.3 Расчет производительности труда основных производственных рабочих

Производительность труда (выработка) на одного рабочего определяется по формуле:

$$\text{ПТ} = \text{ВП} / \text{Чсп} \quad (1.18)$$

где ВП – годовой выпуск продукции трех реакторов, т/год.

$$\text{ПТ.} = 54,48 / 3,5 = 15,56 \text{ т/чел.}$$

### 1.7 Расчет себестоимости одной тонны карбида циркония

Результаты расчета себестоимости сведены в таблице 1.4 – 1.5.

Таблица 1.4 – Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

Статьи расходов	Сумма, руб.
Амортизация оборудования и транспортных средств	3 162 280
Эксплуатация оборудования и транспортных средств (1,5% от стоимости оборудования)	1 036 022
Текущий ремонт оборудования и транспортных средств (5% от стоимости оборудования)	3 453 408
Износ (2% от стоимости оборудования)	1 381 363
Прочие расходы (10% от суммы учтенных расходов по содержанию оборудования)	90 331
Итого:	9 123 404

Удельные затраты на содержание оборудования составят:

$$9\,123\,404/54,4 = 167\,710 \text{ руб./т.}$$

Таблица 1.5 Калькуляция себестоимости одной тонны карбида циркония.

Виды затрат	ЕИ	Кол-во	Цена	Сумма
Сырьевые материалы				
Диоксид циркония	т	0,99	18300000	18 117 000
Метан	т	0,15	9421	1 413
Технический азот	м <sup>3</sup>	9,1	536	4 878
Итого: задано за (-) отходов				18 123 291
Расходы по переделу:				
Электроэнергия	ткВт·ч	42,81	9350	400 274,5
Вода техническая	1000м <sup>3</sup>	0,25	1944	35 627
Расходы на оплату труда				2 508 676
Отчисления на социальные нужды				106 881
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования				167 710
Общепроизводственные расходы				397014
Итого: расходы по переделу				3 616 181
Итого: цеховая стоимость				21 739 242
Общехозяйственные расходы ОХ				652 184
Итого: производственная себестоимость				22 391 656
Расходы на продажу товарной продукции				293 917
Итого: полная себестоимость				22 615 573

Отпускная цена карбида циркония формируется из таких элементов как себестоимость, прибыль, налог на добавленную стоимость:

$$\text{Ц}=\text{С}+\text{П}+\text{НДС} \quad (1.19)$$

Плановая себестоимость 1 т карбида циркония составляет 22 615 573 руб. Следующим этапом расчета отпускной цены является определение размера прибыли в цене товара. Для нормального функционирования предприятия плазмометаллургического производства карбида циркония приемлемая норма рентабельности (прибыльности) составляет 45%. Тогда сумма прибыли в цене товара будет рассчитываться по формуле:

$$\text{П}=\text{Нр}\cdot\text{С}:100, \quad (1.20)$$

где П – сумма прибыли в цене товара, руб.

На данный момент ставка налога на добавленную стоимость составляет 18%. Сумма налога на добавленную стоимость в цене товара:

$$\text{НДС}=(\text{С}+\text{П})\cdot 0,18. \quad (1.21)$$

$$\text{П} = 10\,177\,008 \text{ руб.}$$

$$\text{НДС} = 5\,902\,664 \text{ руб.}$$

$$\text{Ц} = 38\,695\,245 \text{ руб./т.}$$

### **1.8 Расчет показателей эффективности инвестиций**

В данном разделе рассчитываются следующие показатели:

- валовая прибыль от реализации продукции  $\text{П}_i$ , руб.:

$$\text{П}=\sum(\text{Ц}_i - \text{С}_i) \cdot \text{ТП}_i, \quad (1.22)$$

где  $C_i$ - цена  $i$ -го вида товарной продукции без учета НДС, руб./т;

$ТП_i$ - годовой выпуск  $i$ -го вида товарной продукции, т (условные тонны);

$C_i$ - полная себестоимость  $i$ -го вида единицы продукции, руб./т.

$$П= 595\ 513\ 258 \text{ руб.}$$

- чистая прибыль ПЧ, руб. (налог на прибыль составляет 20% т валовой прибыли):

$$ПЧ= 476\ 410\ 606 \text{ руб.}$$

- срок окупаемости капиталовложений:

При строительстве нового цеха рассчитываются по формуле:

$$T_{ок}^P = K/P, \quad (1.23)$$

где  $T_{ок}^P$  – расчетный срок окупаемости капиталовложений, лет;

$K$  – капитальные вложения на разработку и внедрение мероприятия, руб.

$$T_{ок}^P = 0,14 \text{ года.}$$

При сроке окупаемости 0,12 года проект плазмометаллургического производства карбида циркония является прибыльным и экономически целесообразным.

- коэффициент эффективности капитальных вложений  $E_p$ :

$$E_p = П/К = 7,37.$$

Рассчитанный коэффициент эффективности капитальных вложений также сравнивается с принятым, который составляет  $E_n = 0,33 \div 0,25$ . Если  $E_n < E_p$ , то проектный вариант является эффективным.



## Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

Общество с ограниченной ответственностью

«ПОЛИМЕТ»

652600, г. Белово, Кемеровская область, ул. Козлова, 5

ИНН 420202284, КПП 420201001, ОКПО 2662925,

т/ф (3843) 39-09-08, ф. (3843) 62-27-158, e-mail: [polimet@freemail.ru](mailto:polimet@freemail.ru)

р/с 40702810708120000278 в КФ ОАО «УРСАБАНК», г. Кемерово

«20» 04 20»20» г.

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель директора

И.А. Ахунова

о технологическом использовании результатов НИР

**Алексеевой Т.И. «Разработка научных и технологических основ  
плазмохимического производства карбида циркония»**

Настоящим подтверждается, что Сибирским государственным индустриальным университетом (СибГИУ) разработан и передан ООО «Полимет» для опытно-промышленного освоения и производства заказных партий технологический процесс получения нанокристаллического карбида циркония, включающий подготовку сырья, плазмогенерацию, плазмообработку сырья, образование ZrC, его принудительное охлаждение и выделение из потока отходящих от реактора технологических газов.

ООО «Полимет» проведено опробование порошка карбида циркония в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей и инструментальной оснастки, подвергающихся в процессе коррозии, взамен используемых наноалмазов детонационного синтеза (размер частиц 4-8 нм), поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь». Результаты приведены в таблице.

Таблица – Характеристики гальванических композиционных покрытий на основе никеля с наноалмазами (НА) и карбидом циркония (КЦ)

Условия электроосаждения и достигаемые результаты		Ni	Ni + НА	Ni + КЦ
Состав электролита, кг/м <sup>3</sup>	Никель сернокислый семиводный	245	245	245
	Борная кислота	30	30	30
	Натрий хлористый	20	20	20
	Натрий фтористый	6	6	6
	Наноалмазы, диборид титана	–	10	10

Продолжение таблицы – Характеристики гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанодиамазами (НА) и карбидом циркония (КЦ)

Условия электроосаждения и достигаемые результаты		Ni	Ni + НА	Ni + КЦ
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 <sup>2</sup>	–	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
	рН электролита	5,0...5,5	5,0...5,5	5,0...5,5
	Катодная плотность тока, кА/м <sup>2</sup>	0,5	0,5	1,0
	Объем ванны никелирования, м <sup>3</sup>	0,6	0,6	0,6
	Перемешивание электролита	нет	есть	есть
Результаты	Толщина покрытия, мкм	40	40	40
	Содержание нанопорошка в покрытии, %	–	0,74	0,77
	Микротвердость (P=0,49Н)±0,21, ГПа	2,0	5,2	6,0
	Повышение коррозионной стойкости, отн. ед.	1,0	13,0	12,6
	Стоимость 1 м <sup>3</sup> электролита – суспензии, отн. ед.	–	4,8	1,0

В обоих случаях покрытия получаются мелкозернистыми, плотными и малопористыми. При сопоставимых физико-механических свойствах композиционных покрытий при замене алмазов карбидом циркония достигаются технологические и экономические преимущества: значительно упрощаются и ускоряется технология приготовления электролита-суспензии; в 2 раза возрастает скорость осаждения покрытий; в 1,4 раза возрастает коррозионная стойкость покрытий; в 4,8 раза снижается стоимость 1 м<sup>3</sup> электролита-суспензии. При замене 1 кг нанодиамазов нанопорошком карбида циркония экономическая эффективность составляет 133330 руб. Экономическая эффективность определена для стоимости карбида циркония 33000, алмазов – 168000 руб./кг.

Составлен:

Ведущий специалист

ООО «Полимет»



О.В.Кохан

Зав.кафедрой металлургии цветных металлов

и химической технологии СибГИУ



Г.В. Галевский

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»

Кафедра Металлургии цветных металлов и химической технологии  
(наименование кафедры)

## ГРАФИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

выпускной квалификационной работы:

Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического  
производства карбида циркония  
(тема)

ОБУЧАЮЩИЙСЯ \_\_\_\_\_ Алексеева Татьяна Игоревна  
(подпись) (фамилия, имя, отчество)

допущен к защите в государственной экзаменационной комиссии «10» 07 2020 г.

Руководитель д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
(уч. степень, звание) (подпись) (фамилия, имя, отчество)

Заведующий кафедрой д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
(уч. степень, звание) (подпись) (фамилия, имя, отчество)

Директор института  
МиМ \_\_\_\_\_ д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
(наименование института) (уч. степень, звание) (подпись) (фамилия, имя, отчество)

Нормоконтроль \_\_\_\_\_ д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Галевский Г.В.  
(уч. степень, звание) (подпись) (фамилия, имя, отчество)

Новокузнецк  
2020 г.



Формат	№ листа/ слайда	Обозна- чение	Наименование	Кол.	Приме- чание
A4	1		Тема выпускной квалификационной работы	1	
A4	2		Цели и задачи ВКР	1	
A4	3		Свойства и современное производство карбида циркония	1	
A4	4		Структурно-логическая схема ВКР	1	
A4	5		Термодинамическое моделирование процессов карбидообразования	1	
A4	6		Характеристика сырьевых материалов	1	
A4	7		Прогнозируемые условия и показатели получения карбида циркония	1	
A4	8		Трехструйный прямоточный плазмометаллургический реактор	1	
A4	9		Основные характеристики плазмометаллургического реактора	1	
A4	10-11		Зависимость составов продуктов плазмообработки от технологических факторов	2	
A4	12		Механизм карбидообразования	1	
A4	13, 14, 15		Исследование физико-химических свойств карбида циркония	3	
A4	16		Условия получения и характеристика карбида циркония	1	
A4	17		Аппаратурно-технологическая схема получения карбида циркония	1	
A4	18		Прогноз основных технико-экономических показателей производства карбида циркония	1	
A4	19		Заклучение	1	

		<b>СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР</b>				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		
Разраб.		Алексеева Т.И.				
Руковод.		Галевский Г.В.				
Консульт.		Галевский Г.В.				
Н. контр.		Галевский Г.В.				
Зав. каф.		Галевский Г.В.				
<b>Спецификация графической части</b>				Лит.	Лист	Листов
				У	2	21
				Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		

# Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида циркония

**Выполнил обучающийся гр. МММ-18  
Алексеева Т.И.**

**Руководитель д.т.н., профессор  
Галевский Г.В.**

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Тема выпускной квалификационной работы					
Разраб.		Алексеева Т.И.						Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.						У	3	21
Консульт.		Галевский Г.В.						Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.								
Зав. каф.		Галевский Г.В.								

# ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

## ЦЕЛЬ

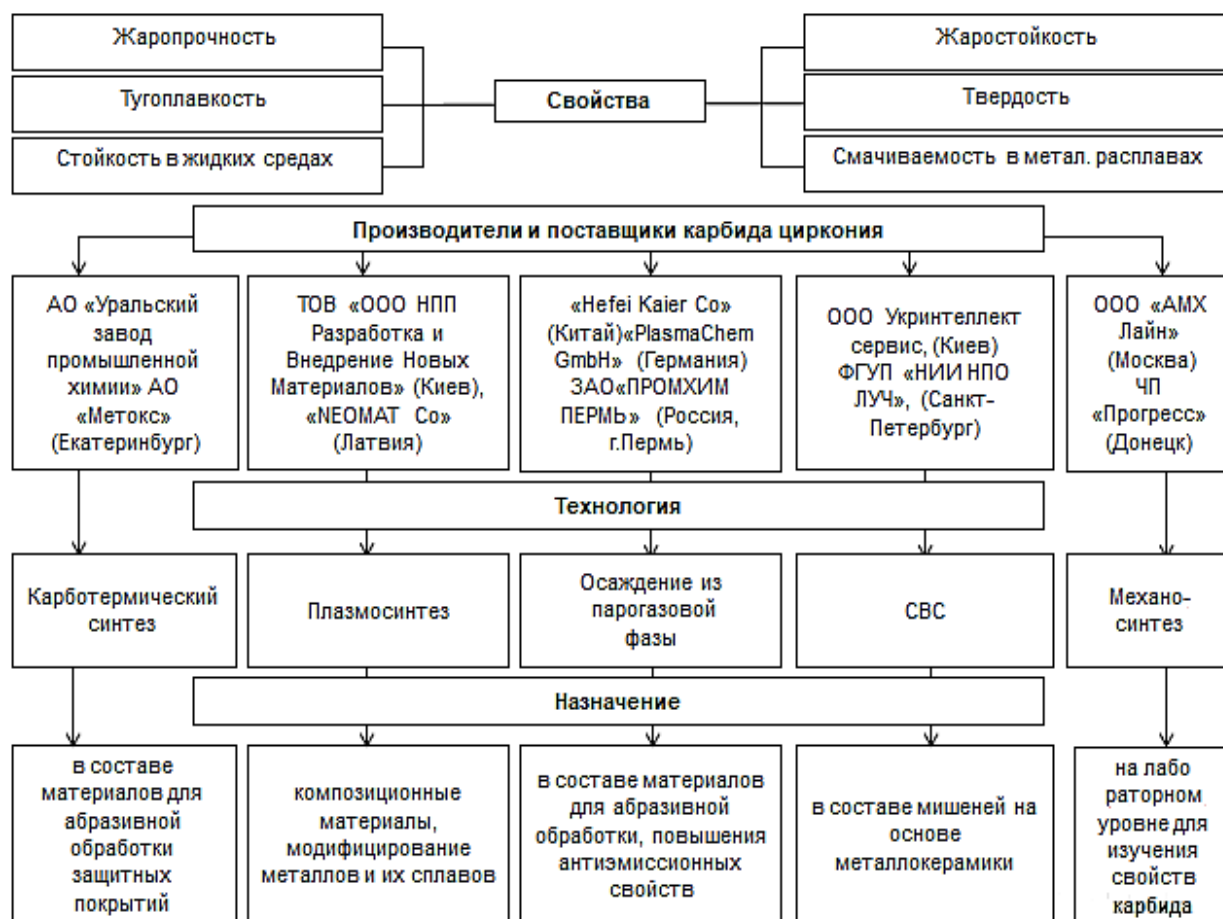
Разработка с использованием теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научных и технологических основ получения нанокристаллического карбида циркония.

## ЗАДАЧИ

1. Анализ современных технологических решений в производстве и применении карбида циркония, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования
2. Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов карбидообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, изучение особенностей карбидообразования в плазменном потоке
3. Аттестация физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии
4. Разработка технических прогнозов по эффективному применению нанокристаллического карбида циркония

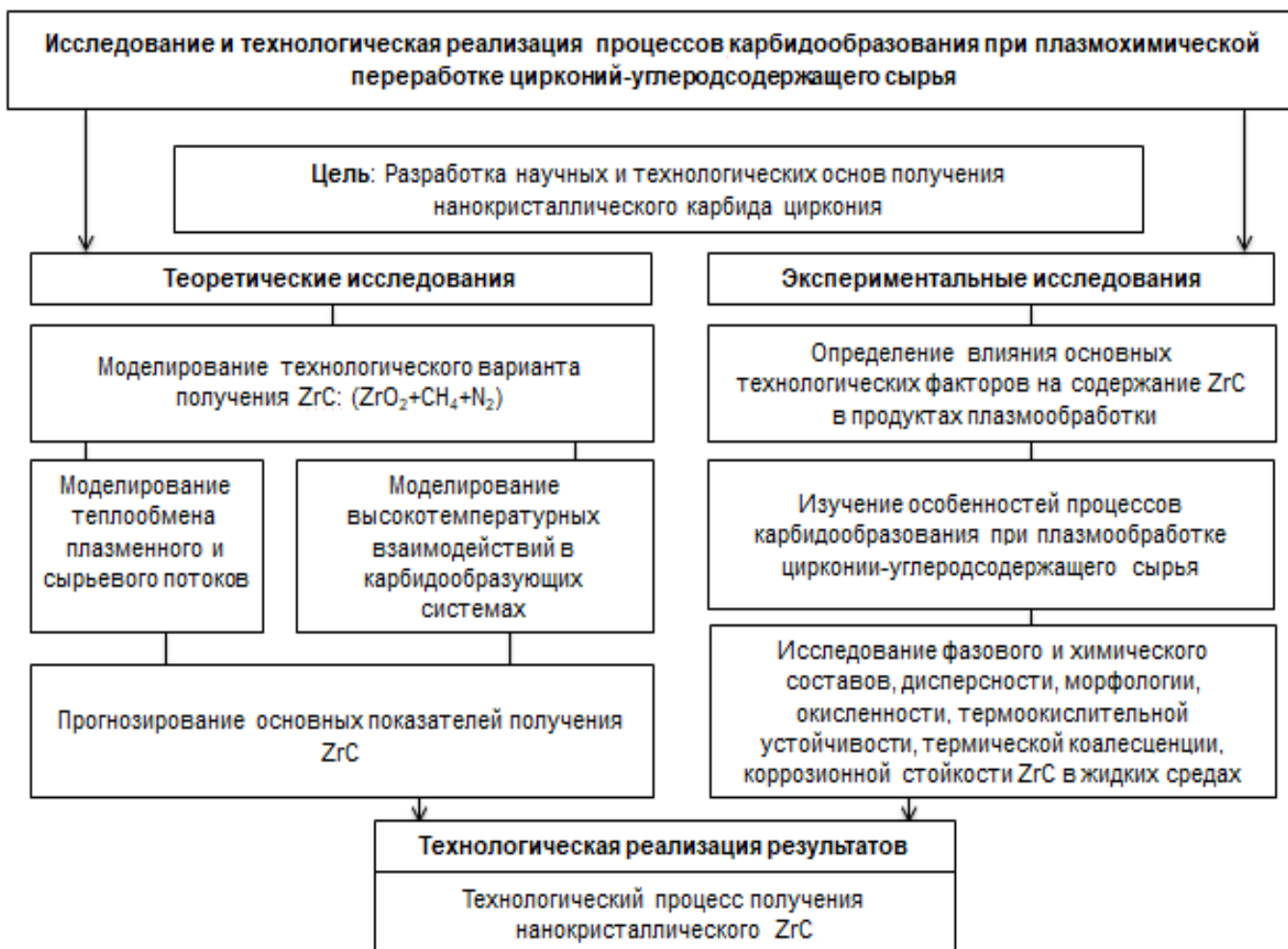
					СиБГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Цели и задачи ВКР					
Разраб.		Алексеева Т.И.						Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.						У	4	21
Консульт.		Галевский Г.В.						Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.								
Зав. каф.		Галевский Г.В.								

# СВОЙСТВА И СОВРЕМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАРБИДА ЦИРКОНИЯ



					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР								
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Свойства и современное производство карбида циркония								
Разраб.		Алексеева Т.И.									Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.									У	5	21
Консульт.		Галевский Г.В.									Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.											
Зав. каф.		Галевский Г.В.											

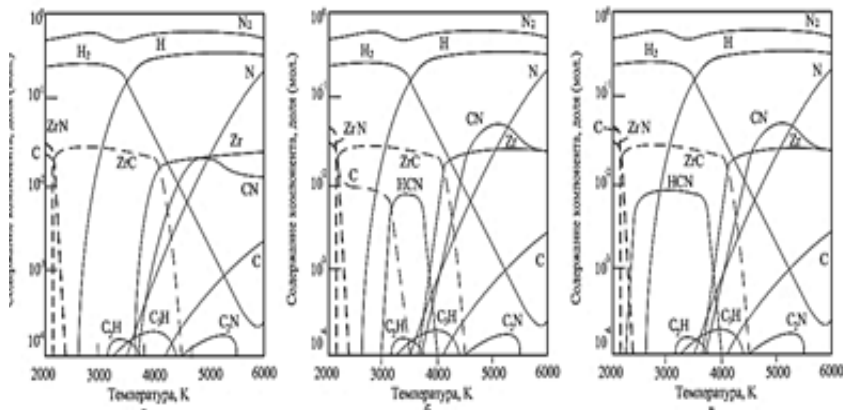
# СТРУКТУРНО-ЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ



					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Структурно-логическая схема ВКР					
Разраб.	Алексеева Т.И.							Лит.	Лист	Листов
Руковод.	Галевский Г.В.							У	6	21
Консульт.	Галевский Г.В.							Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.	Галевский Г.В.									
Зав. каф.	Галевский Г.В.									

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ

**Zr-C-H-N**

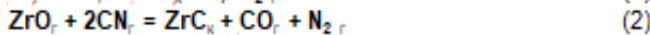


а) Zr:C:H:N=0,25:0,25:1:20 б) Zr:C:H:N=0,25:0,375:1,5:20 в) Zr:C:H:N=0,25:0,375:1:20

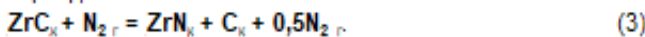
**Рисунок 1 – Равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры и соотношения компонентов в системе Zr-C-H-N**

В системах Zr – C – H – N образование ZrC возможно по реакции (1),

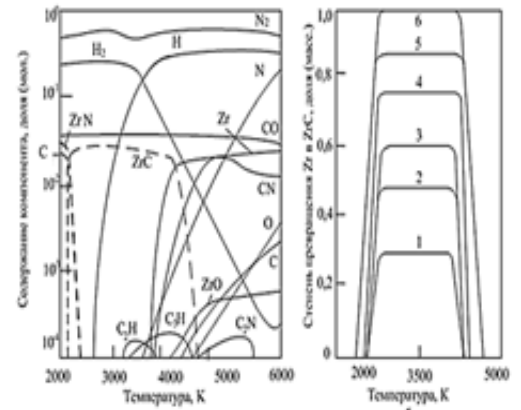
а в системе Zr – C – O – H – N по реакции (1) – до 98,5 %, и по реакции (2) – до 1,5 %



При температуре ниже 2300K термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом



**Zr-O-C-H-N**



а) Zr:C:O:H:N=0,25:0,75:0,50:3:20 б) Zr:C=0,25:0,20(1)

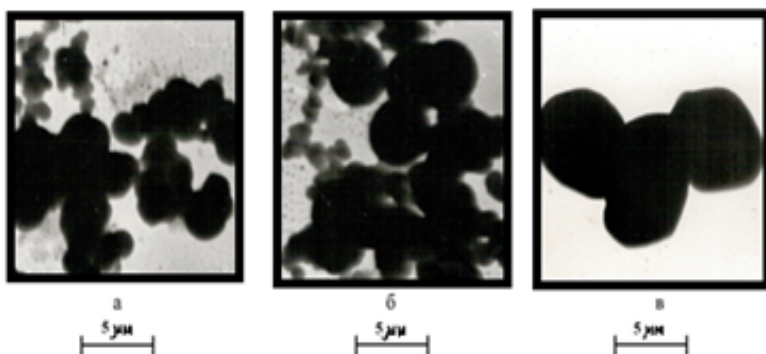
0,25:0,375(2)  
0,25:0,47(3)  
0,25:0,58(4)  
0,25:0,68(5)  
0,25:0,75(6)

**Рисунок 2 – Равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры и соотношения компонентов в системе Zr-O-C-H-N**

СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Алексеева Т.И.		
Руковод.		Галевский Г.В.		
Консульт.		Галевский Г.В.		
Н. контр.		Галевский Г.В.		
Зав. каф.		Галевский Г.В.		
Термодинамическое моделирование процессов карбидообразования			Лит.	Лист
			У	7
			Листов	
			21	
Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18				

# ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Порошкообразное сырье и технологические газы	Содержание основного вещества, % не менее
Диоксид циркония ЦрО ГОСТ 21907-76, изм.	99,0
Природный газ (метан)	93,6 (этан-3,0; пропан-2,18; бутан-1,18)
Технический водород ГОСТ 3022 – 80, изм	99,8
Технический азот ГОСТ 9293-84, изм.	99,5 (содержание кислорода не более 0,5)



а – агрегат; б – частицы и агрегаты; в – частицы  
Рисунок 3 – Микрофотография диоксида циркония

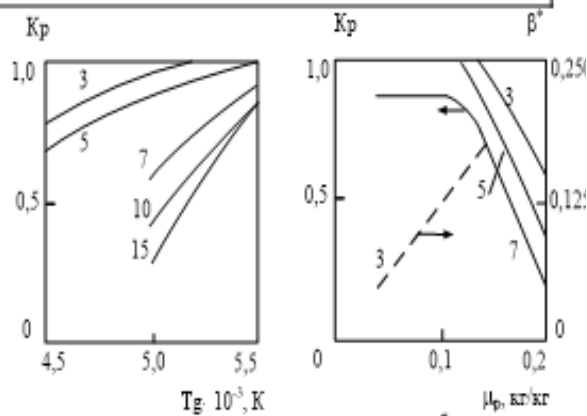


Рисунок 4 – Зависимость степени испарения частиц оксида циркония (IV) и доли энергии, переданной им при нагреве от начальной температуры плазменного потока и массовой расходной концентрации (при  $N=39,05$  кВт,  $\mu_p = 0,14$  кг/кг,  $G_p=4,64 \cdot 10^{-3}$  кг/с,  $d_p= 3, 5, 7, 10, 15$ )

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата				
Разраб.		Алексеева Т.И.			Характеристика сырьевых материалов	Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.				У	8	21
Консульт.		Галевский Г.В.				Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.						
Зав. каф.		Галевский Г.В.						

# ПРОГНОЗИРУЕМЫЕ УСЛОВИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Технологические параметры и показатели	Технологические варианты		
	Вариант 1 Zr+CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	Вариант 2 ZrO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	Вариант 3 ZrCl <sub>4</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>
Расход плазмообразующего газа (азота), кг/с	9·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-3</sup>
Начальная температура плазменного потока, К	5400	5400	5400
Температура закалки, К	2800	2800	2800
Массовая расходная концентрация, кг сырья /кг азота	0,14	0,14	0,16
Степень превращения сырья в карбид	0,96	0,96	0,96
Выход карбида, %	94,0	92,0	92,0
Производительность, кг карбида циркония /ч	4,54	2,89	2,13
Интенсивность процесса, кг/ч·м <sup>3</sup>	2364	1052	1135
Расход цирконийсодержащего сырья, кг/кг	2,73	1,78	2,29
Расход природного газа (метана), кг/кг	0,15	0,56	0,16
Расход газа-теплоносителя (азота), кг/кг	21,43	39,86	35,18

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР							
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Прогнозируемые условия и показатели получения карбида циркония			Лит.	Лист	Листов		
Разраб.	Алексеева Т.И.							У	9	21		
Руковод.	Галевский Г.В.							Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18				
Консульт.	Галевский Г.В.											
Н. контр.	Галевский Г.В.											
Зав. каф.	Галевский Г.В.											



# ТРЕХСТРУЙНЫЙ ПРЯМОТОЧНЫЙ ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ РЕАКТОР



Рисунок 5 – Плазмометаллургический реактор с камерой смешения

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Трехструйный плазмометаллургический реактор					
Разраб.		Алексеева Т.И.						Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.						У	10	21
Консульт.		Галевский Г.В.						Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.								
Зав. каф.		Галевский Г.В.								

# ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Характеристики	Значения
Мощность, кВт	150
Тип реактора	трехструйный прямоточный вертикальный
Тип плазмотрона, мощность, кВт	ЭДП-104А, 50
Плазмообразующий газ	азот
Масса нагреваемого газа, кг/ч	32,5
Внутренний диаметр, м	0,054
Объем реактора, м <sup>3</sup>	0,002
Футеровка канала реактора	диоксид циркония
Температура плазменного потока, К	5400 (L=0) – 2800 (L=20)
Температура футеровки, К	1650 (L=0) – 500 (L=20)
Удельная электрическая мощность, МВт/м <sup>3</sup>	2830
Ресурс работы анода / катода, ч	3000-3200 / 100-110
Загрязнение карбида циркония продуктами эрозии, %: анода/ катода	Сu – 0,0001/ W – 0,000002

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата				
Разраб.		Алексеева Т.И.			Основные характеристики плазмометаллургического реактора	Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.				У	11	21
Консульт.		Галевский Г.В.				Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.						
Зав. каф.		Галевский Г.В.						

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Факторы	Уровни факторов ZrO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>		
	Обозн	Верх. (+)	Нижн. (-)
Начальная температура плазменного потока T <sub>0</sub> , К	X <sub>1</sub>	5400	5000
Температура закалки продуктов T <sub>з</sub> , К	X <sub>2</sub>	2800	2300
Количество восстановителя (метана){CH <sub>4</sub> }, %	X <sub>3</sub>	130	100
Концентрация водорода {H <sub>2</sub> }, % об.	X <sub>4</sub>	5	2

$$[ZrC] = -109,72 + 0,0371 T_0 + 0,0034 T_з - 0,0687\{CH_4\} ,$$

$$[ZrO_2] = 174,44 - 0,02995 T_0 - 0,00236 T_з,$$

$$[C_{своб}] = -101,33 + 0,015 T_0 + 0,0079 T_з + 1,2487 \{CH_4\} - 0,00019 T_0\{CH_4\} - 0,00008 T_з\{CH_4\} ,$$

$$[N] = -7,092 + 0,0013 T_0 + 0,00064 T_з,$$

где T<sub>0</sub> – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К); {H<sub>2</sub>} – концентрация водорода в плазмообразующем газе (2 – 5 % об. от объема плазмообразующего газа); {CH<sub>4</sub>} – количество восстановителя (100 – 130 % от стехиометрически необходимого для получения ZrC)

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Зависимость составов продуктов плазмообработки от технологических факторов			Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Алексеева Т.И.							У	12	21
Руковод.	Галевский Г.В.							Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Консульт.	Галевский Г.В.									
Н. контр.	Галевский Г.В.									
Зав. каф.	Галевский Г.В.									

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

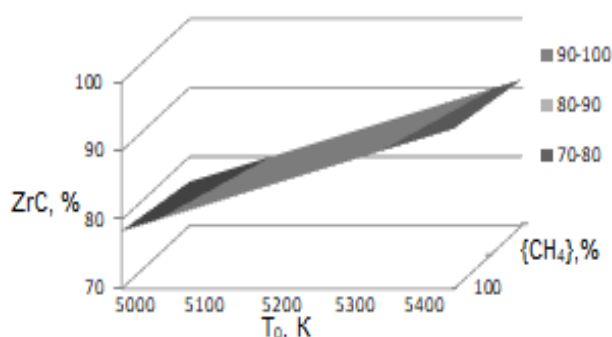


Рисунок 6 – Зависимость содержания ZrC в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и количества карбидизатора (метана) ( $T_3=2800$ )

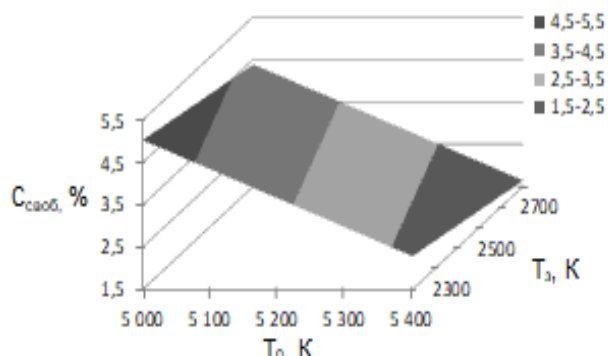


Рисунок 8 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ( $\{CH_4\}=115\%$ )

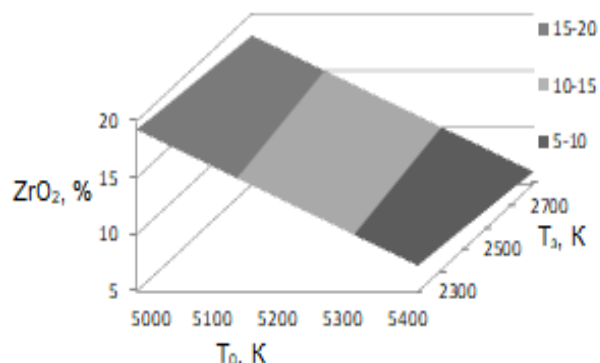


Рисунок 7 – Зависимость содержания  $ZrO_2$  в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ( $\{CH_4\}=115\%$ )

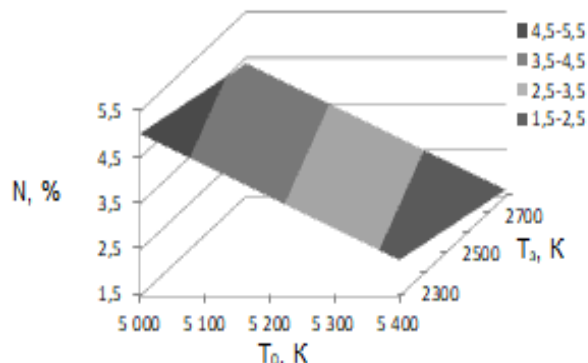
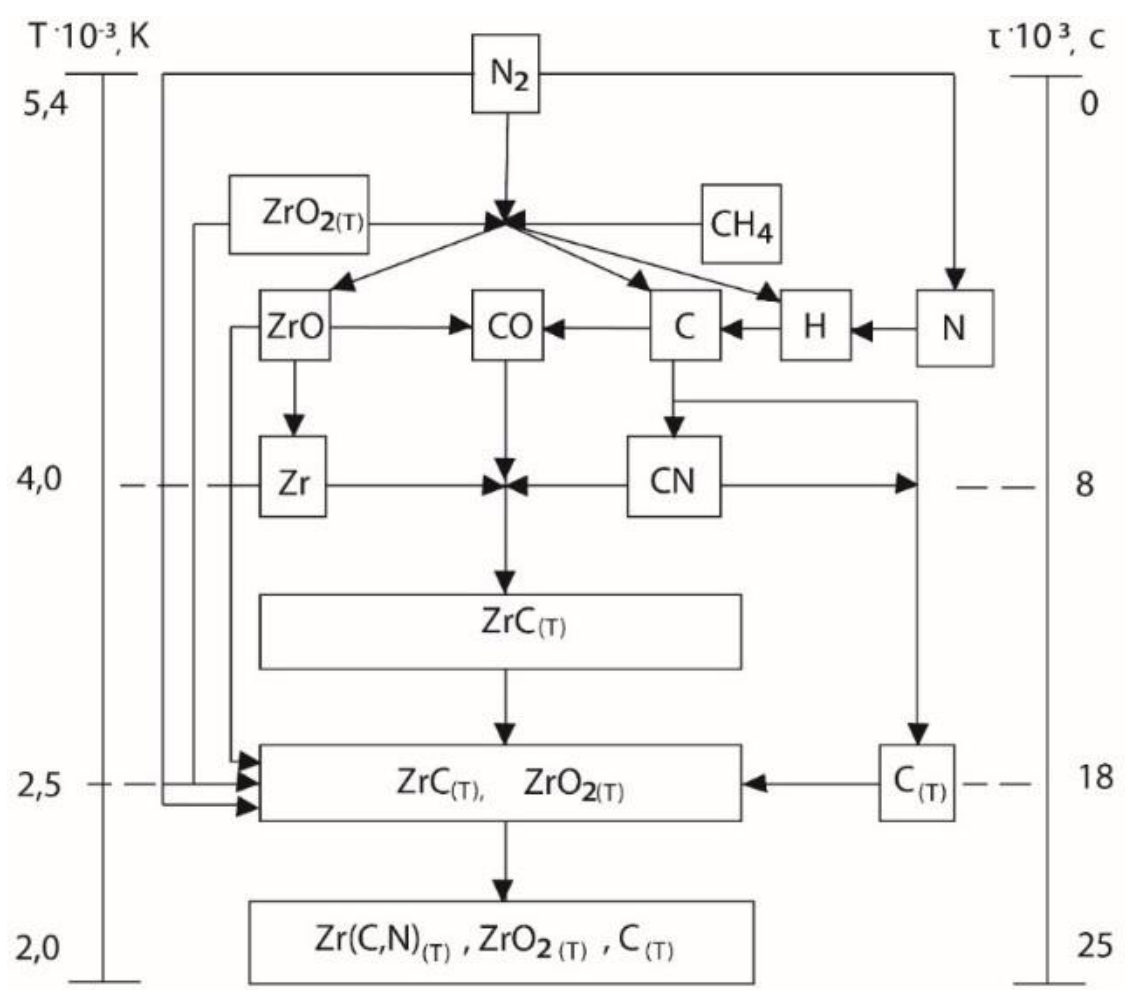


Рисунок 9 – Зависимость содержания азота в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки продуктов синтеза ( $\{CH_4\}=115\%$ )

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР					
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Зависимость составов продуктов плазмообработки от технологических факторов					
Разраб.		Алексеева Т.И.						Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.						У	13	21
Консульт.		Галевский Г.В.						Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.								
Зав. каф.		Галевский Г.В.								

# МЕХАНИЗМ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ



СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.	Алексеева Т.И.			
Руковод.	Галевский Г.В.			
Консульт.	Галевский Г.В.			
Н. контр.	Галевский Г.В.			
Зав. каф.	Галевский Г.В.			
Механизм карбидообразования			Лит.	Лист
			У	14
			Листов	
			21	
Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18				

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

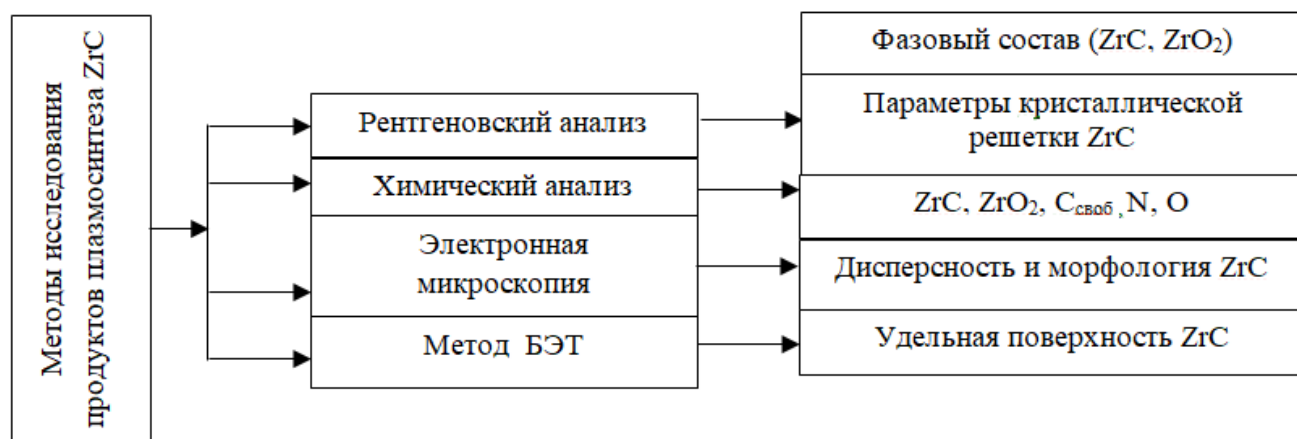


Рисунок 10 – Методы исследования продуктов плазмосинтеза карбида циркония

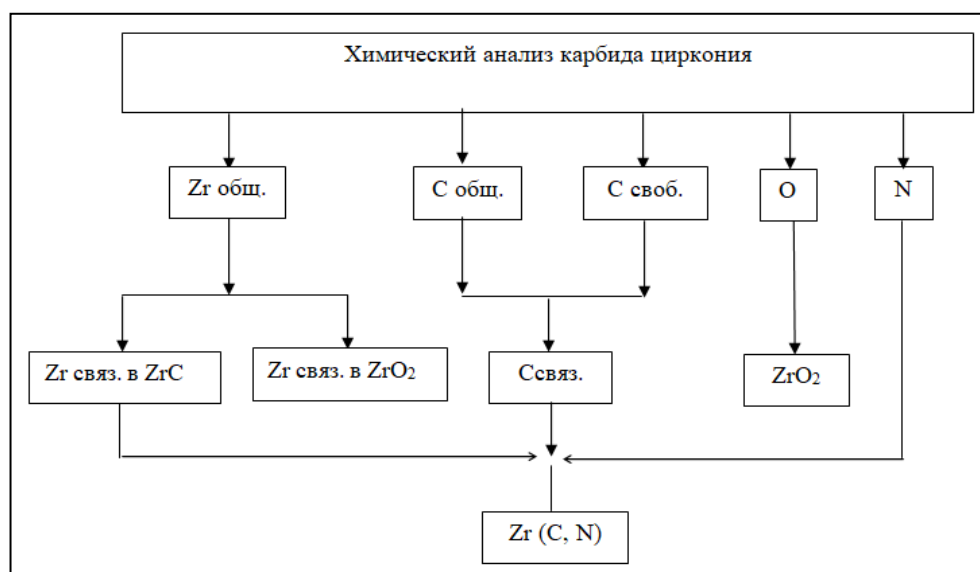


Рисунок 11 – Последовательность проведения анализов и расчетов при определении химического состава карбида циркония

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата			
Разраб.		Алексеева Т.И.			Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.			У	15	21
Консульт.		Галевский Г.В.			Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.					
Зав. каф.		Галевский Г.В.					
					Исследование физико-химических свойств карбида циркония		

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

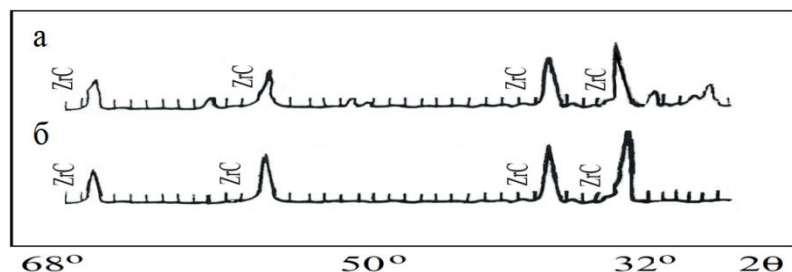


Рисунок 11 – Фрагмент рентгеновских дифрактограмм, продуктов плазмосинтеза (а), микропорошка циркония (б)

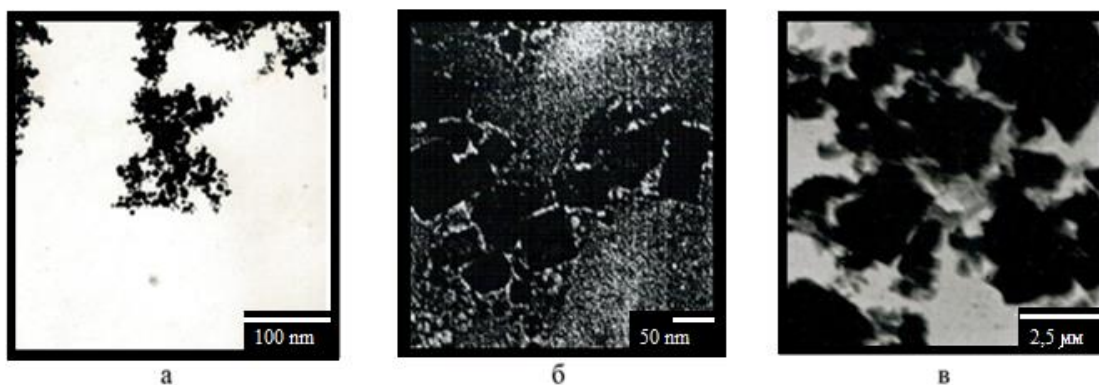


Рисунок 12 – Микрофотографии нано- (а, б) и микрокристаллического (в) карбида циркония (а – ПЭМ; б – РЭМ; в – ПЭМ)

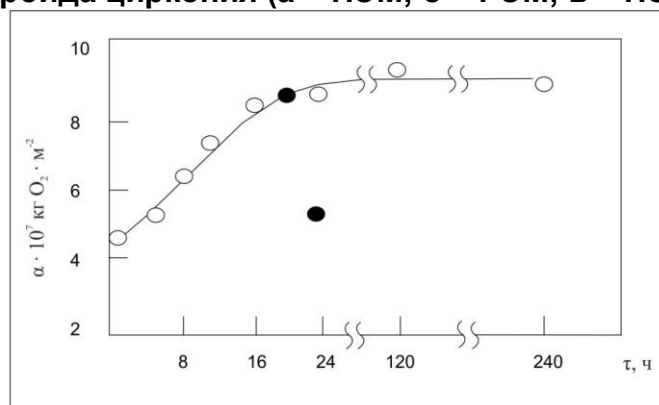


Рисунок 13 – Изменение окисленности  $\alpha$  образца карбида циркония при контактировании его с воздухом  $(4.42 \div 9.72) \pm (0.06 \div 0.18)$

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата			
Разраб.		Алексеева Т.И.			Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.			У	16	21
Консульт.		Галевский Г.В.			Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.					
Зав. каф.		Галевский Г.В.					
					Исследование физико-химических свойств карбида циркония		

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

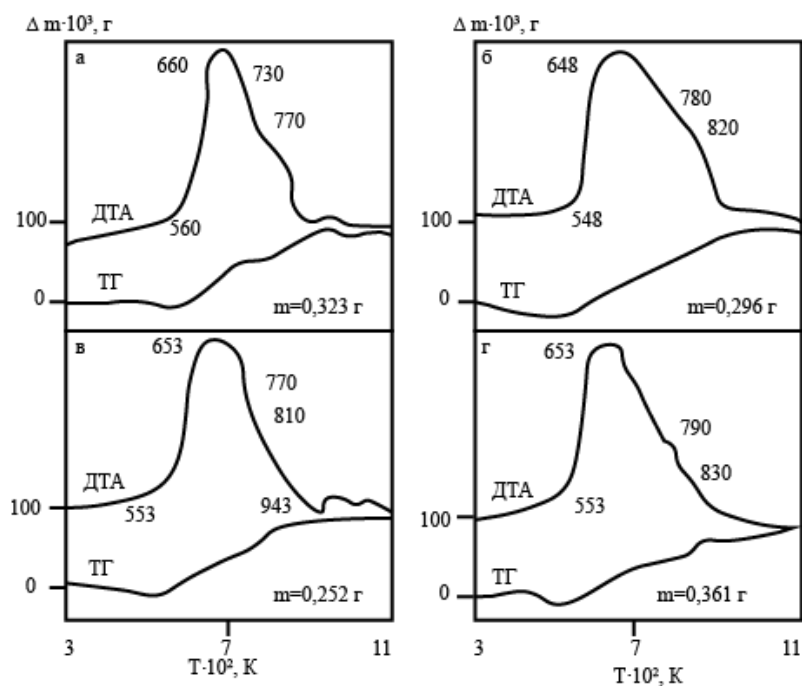


Рисунок 14 – Дериватограммы нанокристаллических карбидов циркония (а), титана (б), ванадия (в) и хрома (г)

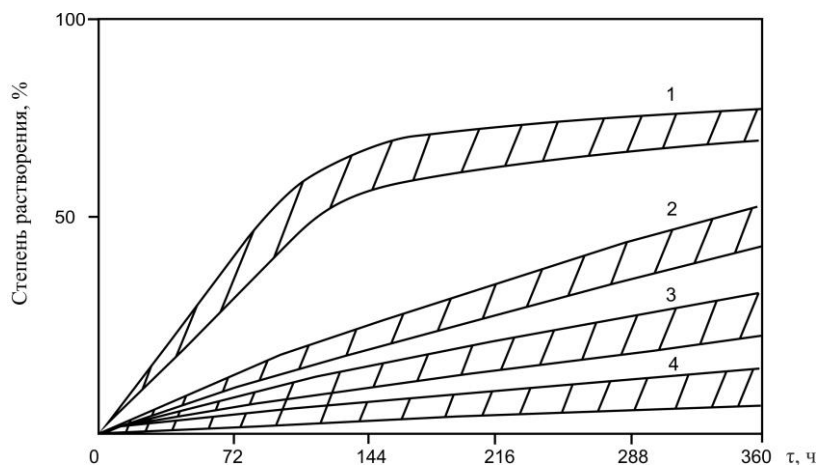


Рисунок 15 – Кинетические кривые растворения нанокристаллического карбида циркония в растворах электролитов при температуре 323 К и рН 2,5 (1), 3,0 (2), 3,5 (3), 5,0 (4).

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата			
Разраб.		Алексеева Т.И.			Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.			У	17	21
Консульт.		Галевский Г.В.			Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.					
Зав. каф.		Галевский Г.В.					
					Исследование физико-химических свойств карбида циркония		

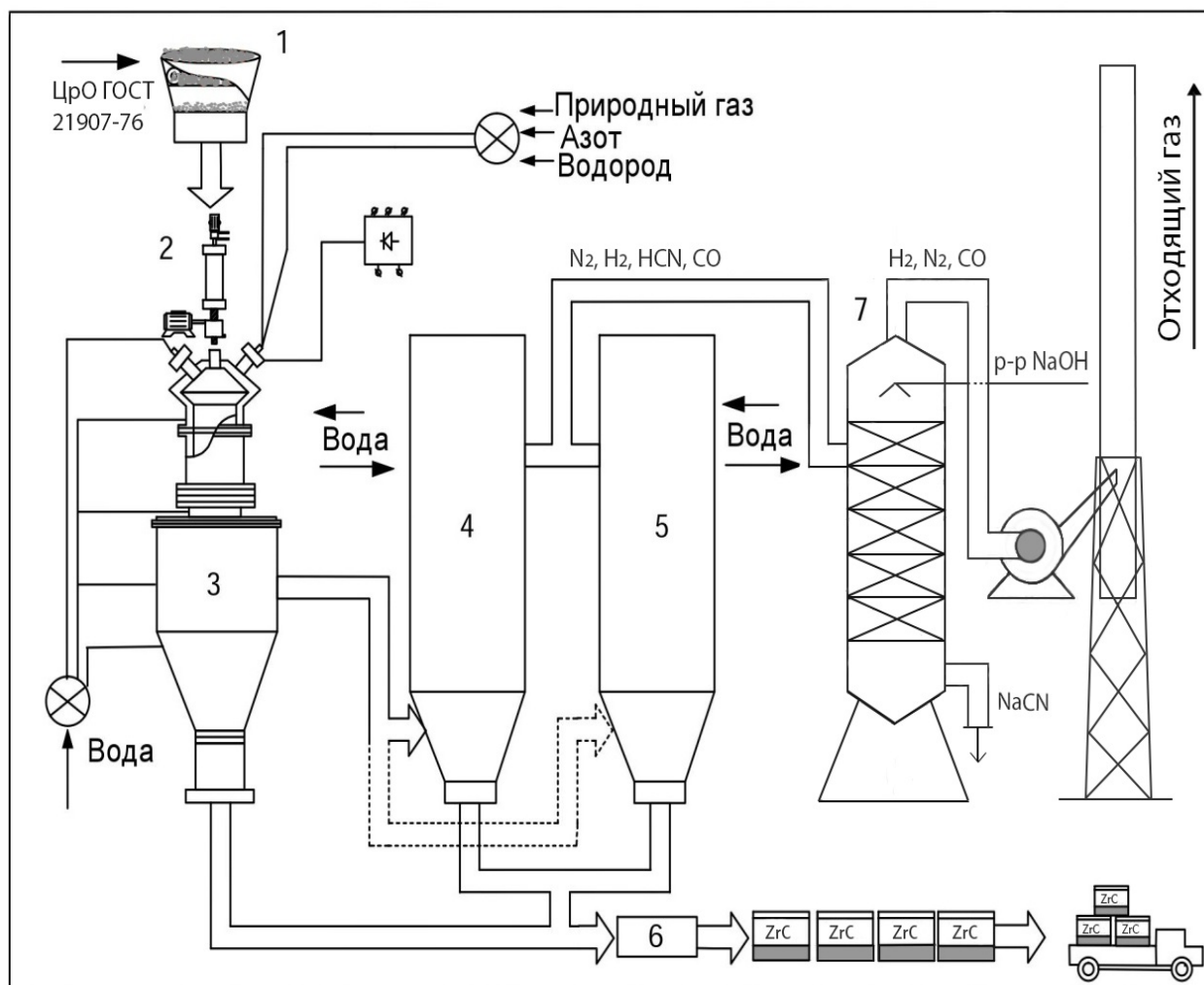


## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Условия получения и характеристики карбида циркония	$ZrO_2 + CH_4 + N_2$
Состав газа – теплоносителя, % об.	
Азот	74,0;
Водород	2-5;
Природный газ (метан)	1,0
Крупность цирконийсодержащего сырья, мкм	0,5...5,0
Количество восстановителя (метана), % от стехиометрического	110-130
Начальная температура плазменного потока и температура закалки, К	5400/2800
Массовая расходная концентрация, кг шихты/кг газа-теплоносителя	0,14
Химический состав, %:	
ZrC	94,12 – 93,61
ZrO <sub>2</sub>	4,56 – 5,27
C <sub>своб</sub>	1,12 – 1,32
N	1,87 – 2,12
Форма частиц	ограниченная
Производительность, кг/ч	2,89
Интенсивность, кг/ч·м <sup>3</sup>	1052

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата				
Разраб.		Алексеева Т.И.			Условия получения и характеристика карбида циркония	Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.				У	18	21
Консульт.		Галевский Г.В.				Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.						
Зав. каф.		Галевский Г.В.						

# АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ



1 – протирка порошкообразного сырья; 2 – загрузка порошка  $ZrO_2$  в дозатор; 3 – плазмообработка; 4-5– охлаждение отходящего пылегазового потока и отделение целевого продукта; 6 – сбор, контроль качества и упаковка; 7 – абсорбционный вариант обезвреживания отходящих газов

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата			
Разраб.		Алексеева Т.И.			Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.			У	19	21
Консульт.		Галевский Г.В.			Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18		
Н. контр.		Галевский Г.В.					
Зав. каф.		Галевский Г.В.					
					Аппаратурно-технологическая схема получения карбида циркония		

## ПРОГНОЗ ОСНОВНЫХ ТЕХНИКО- ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Показатели	Прогнозируемые значения
Производственная площадь, м <sup>2</sup>	300
Установленная мощность, кВт	450
Количество реакторов, шт	3
Коэффициент использования оборудования, доли ед.	0,7
График работы, количество смен	2 смены x 12 час.
Инвестиции в основные и оборотные фонды, млн. руб.	80,8
Удельный расход газа теплоносителя (азота), т/т	5,73
Удельный расход природного газа (метана), т/т	0,15
Удельный расход цирконийсодержащего сырья, т/т	0,99
Удельный расход электроэнергии, тыс. кВт·ч/т	42,81
Содержание основной фазы (ZrC), %	92
Годовая потребность в сырье, т/год	
- диоксид циркония ЦрО ГОСТ 21907-76	26,3
- природный газ (метан)	4,9
Годовая производительность, т/год	54,5
Плановая себестоимость, руб/кг	22 615
Цена (на 01.05.2018), руб/кг	38 695
Срок окупаемости капитальных вложений, лет	0,3

СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Алексеева Т.И.		
Руковод.		Галевский Г.В.		
Консульт.		Галевский Г.В.		
Н. контр.		Галевский Г.В.		
Зав. каф.		Галевский Г.В.		
Прогноз основных технико- экономических показателей производства карбида циркония				
		Лит.	Лист	Листов
		У	20	21
Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18				

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны с использованием результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического карбида циркония. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Проведен анализ современного состояния производства и применения карбида циркония. Стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками, что обуславливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония.
2. На основе моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, карбидообразования, протекающих в системах C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-C-O-H-N, для технологического варианта получения ZrC описаны закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов карбидообразования и прогнозированы условия образования ZrC в различных реакционных средах (соотношение компонентов, температура, состав газовой фазы, степень превращения цирконий-углеродсодержащего сырья в ZrC).
3. Научно обоснованы и экспериментально определены рациональные составы и дисперсность цирконий-углеродсодержащего сырья, составы и начальная температура газа-теплоносителя, температура закалки продуктов карбидообразования, обеспечивающие получение карбида циркония с содержанием ZrC 93,61–94,12 %.
4. Определены физико-химические характеристики карбида циркония в наноразмерном состоянии: кристаллическая структура, фазовые и химические составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость, термическая коалесценция, коррозионная стойкость в жидких средах.
5. Разработан непрерывный технологический процесс получения карбида циркония в плазмометаллургическом реакторе.
6. Разработана аппаратно-технологическая схема для плазмометаллургического производства карбида циркония.
7. Разработано техническое предложение по организации плазмометаллургического производства карбида циркония в условиях ООО «Полимет»: опробование карбида циркония в реализуемой технологии поверхностной защиты деталей, взамен используемых наноалмазов, поставляемых ООО «ЭКОС-Сибирь».

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР							
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата								
Разраб.		Алексеева Т.И.			Заключение			Лит.	Лист	Листов		
Руковод.		Галевский Г.В.						У	20	21		
Консульт.		Галевский Г.В.						Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18				
Н. контр.		Галевский Г.В.										
Зав. каф.		Галевский Г.В.										

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

					СибГИУ 2019.22.04.02.М-18203.ВКР			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата				
Разраб.		Алексеева Т.И.			Кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии гр. МММ-18	Лит.	Лист	Листов
Руковод.		Галевский Г.В.				У	21	21
Консульт.		Галевский Г.В.						
Н. контр.		Галевский Г.В.						
Зав. каф.		Галевский Г.В.						

