

А. К. Гарбузова, В. В. Руднева, Г. В. Галевский, Л. С. Ширяева
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный
университет»,
г. Новокузнецк
kafcmet@sibsiu.ru

ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБИДА ТИТАНА В НАНОСОСТОЯНИИ

Исследован процесс плазмометаллургического синтеза карбида титана в наносоостоянии. Определены технологические параметры и возможность получения порошка карбида титана со средним размером частиц 34–36 нм.

Ключевые слова: карбид титана, нанопорошки, плазмометаллургический синтез.

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

Keywords: titanium carbide, nanopowders, plasma metallurgical synthesis.

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

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

Для оптимизации параметров плазмометаллургического производства карбида титана выбран методологический подход, описанный в рабо

тах [5–10]. По результатам моделирования осуществлен выбор титаносодержащего сырья. Из оксидного сырья этим требованиям отвечает TiO_2 марки Р-1, поставляемый в виде порошка крупностью -1 мкм. Однако производимые в настоящее время в России порошки Ti марок ПТС, ПТМ, ПТОМ – грубозернистые и этим требованиям не удовлетворяют. Поэтому выбор сделан в пользу поставляемого зарубежными производителями микропорошка Ti марки ПТМК, крупностью менее 5 мкм, в целом доступного, но дорогостоящего.

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

вариант I:

$$y_1[TiC] = 17,3211 + 0,0105 \cdot T_0 - 0,0156 \cdot T_{зак} + 0,1859 \cdot C - 3,432 \cdot [H_2] - 0,4078 \cdot Q + 0,000004562 \cdot T_0 \cdot T_{зак} + 0,000782 \cdot T_0 \cdot [H_2] - 0,0000567 \cdot T_{зак} \cdot C - 0,000435 \cdot T_{зак} \cdot [H_2] + 0,0001353 \cdot T_{зак} \cdot Q;$$

$$y_2[C_{своб}] = -11,865 + 0,01667 \cdot T_0 + 0,08736 \cdot C + 1,4624[H_2] + 0,09257 \cdot Q - 0,00000576 \cdot T_0 \cdot T_{зак} - 0,001273 \cdot T_{зак} - 0,0000438 \cdot T_0 \cdot C - 0,000294 \cdot T_0 \cdot [H_2] + 0,0000364 \cdot T_{зак} \cdot C - 0,000053 \cdot T_{зак} \cdot Q + 0,020853 \cdot [H_2] \cdot Q.$$

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

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

где T_0 – начальная температура плазменного потока, К;

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

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

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

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

Содержание в продуктах синтеза карбида титана при использовании в качестве сырья: вариант I – порошка диоксида титана и природного газа; вариант II – порошка титана и природного газа является функцией пяти факторов (количества углеводорода, начальной температуры плазменного потока, температуры закалки продуктов синтеза, количества атомарного

азота и концентрации водорода в плазмообразующем газе). Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$C > T_0 > T_{\text{зак}} > Q > [\text{H}_2].$$

Продукты синтеза представляют собой порошки цвета от серого до черного с удельной поверхностью для варианта I – 29000 – 32000 м²/кг, для варианта II – 33000–35000 м²/кг. Оптимальное сочетание технологических факторов для получения материалов с максимальным содержанием карбида титана соответствует следующим условиям: начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическому соотношению реагентов, содержании 25 %об. водорода в плазмообразующем газе и температуре закалки продуктов синтеза 2800 К. Полученные порошки содержат: вариант I – TiC – 92,13 %, C_{своб} – 1,31 %, TiO₂ – 6,56 %, N_{связ} – 0,82 %; вариант II – TiC – 93,42 %, C_{своб} – 1,21 %, Ti_{своб} – 5,37 %, N_{связ} – 0,97 %. Содержание карбида титана, как в первом варианте, так и во втором, превышает 92 %, что при такой дисперсности порошков является практически максимальным и позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процессов.

Комплексная физико-химическая аттестация показала, что нанопорошок карбида титана представлен агрегатами шаровидной формы размером от 150 до 600 нм, образованных сообществом частиц кубической формы достаточно широкого размерного диапазона – от 10 до 60 нм. Ограниченная форма частиц карбида титана свидетельствует об образовании их по механизму «пар – кристалл», предположительно при взаимодействии паров титана и циановодорода.

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

Технология плазмометаллургического синтеза титана реализована в трехструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт в условиях НПФ «Полимет» с использованием в качестве сырья титана и природного газа, содержащего метана до 94 %об. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП–104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы

электро-, газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газа, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов.

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

Список литературы

1. *Кипарисов С. С.* Карбид титана: получение, свойства, применение / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
2. *Галевский Г. В.* Некоторые вопросы применения нанофазных порошков тугоплавких соединений в качестве модифицирующих комплексов различного назначения / Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Вестн. горно-металлург. секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. трудов // СибГИУ. Новокузнецк, 1999. Вып. 8. С. 46–53.
3. *Руднева В. В.* Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В. В. Руднева, Г. В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 20–24.
4. *Руднева В. В.* Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами / В. В. Руднева, Г. В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 3. С. 39–43.
5. *Ноздрин И. В.* Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов / И. В. Ноздрин, Л. С. Ширяева, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 27–32.
6. *Ноздрин И. В.* Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома / И. В. Ноздрин, Л. С. Ширяева // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 3–7.
7. *Ноздрин И. В.* Модельно-математическое исследование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе / И. В. Ноздрин, В. В. Руднева, Л. С. Ширяева, М. А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 13–18.
8. *Ноздрин И. В.* Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока / И. В. Ноздрин, Г. В. Галевский, Л. С. Ширяева, М. А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 12–17.
9. *Ноздрин И. В.* Плазменный синтез и физико-химическая аттестация нанокарбида хрома / И. В. Ноздрин, Л. С. Ширяева, В. В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 12. С. 3–8.
10. *Ширяева Л. С.* Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома / Л. С. Ширяева, И. В. Ноздрин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Вестн. горно-металлург. секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. трудов // СибГИУ. Новокузнецк, 2012. Вып. 29. С. 94–101.