

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Сибирский государственный индустриальный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОРИДА ХРОМА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ, ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ

Аннотация. Проведено исследование изменения химического состава нанопорошка борида хрома CrB_2 при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе. Определены условия эффективного рафинирования борида хрома от свободных бора, углерода и хрома, включающие последовательно проводимые щелочную (NaOH) и кислотную (HCl) обработки. Изучено взаимодействие борида хрома с атмосферными газами (кислородом и влагой), протекающее по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождающееся значительным повышением окисленности в первые 24 ч. Установлено, что при увеличении размера частиц от 26 до 75 нм величина окисленности изменяется ($17,01 - 10,82 \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ поверхности порошка). Для окисленности получена аналитическая размерная зависимость. Температура начала окисления на воздухе зависит от уровня дисперсности и составляет для нанопорошка 763 К, а микропорошка – 793 К.

Ключевые слова: диборид хрома, нанопорошок, рафинирование, хранение, нагревание, окисление.

INVESTIGATION OF THE CHANGE OF CHEMICAL COMPOSITION OF CHROMIUM BORIDE BY THE REFINING, STORAGE AND HEATING IN THE AIR

Abstract. The investigation of the change of chemical composition of the nanopowder of chromium boride CrB_2 by the refining, storage and heating in the air is investigated. The conditions of effective refining of chromium boride from free boron, carbon and chromium, including consistently held alkaline (NaOH) and acid (HCl) treatment are identified. The interaction of chromium boride with atmospheric gases (oxygen and moisture), taking place on the adsorption-diffusion mechanism and accompanied by a significant increase in oxidation in the first 24 hours is studied. It is established that with increasing of the particle size from 26 to 75 nm, the value of oxidation is changed from $17,01 \cdot 10^{-7}$ to $10,82 \cdot 10^{-7}$ kg of oxygen $\cdot \text{m}^{-2}$ of surface of the powder. The analytical dimensional dependence is received for oxidation. The temperature of the beginning of oxidation in the air depends on the level of dispersion and it is 763 K for the nanopowder and 793 K for micropowder.

Keywords: chromium boride, nanopowder, refining, storage, heating, oxidation.

Борид хрома состава CrB_2 , синтезированный в наносостоянии, является востребованным материалом в технологии композиционных гальванических покрытий [1, 2]. Однако наносостояние обуславливает значительное отличие его физико-химических свойств по сравнению с боридом хрома стандартной гранулометрии и определяет необходимость их дополнительного исследования. В связи с этим целью настоящей работы является исследование изменения химического состава нанопорошка борида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе.

Изменение химического состава борида хрома при рафинировании

В настоящее время, несмотря на разнообразие составов и вариантов получения нанопорошков синтетических высокотемпературных сверхтвердых соединений, жесткие требования со стороны потребителей обуславливают, по крайней мере, двустадийность всех известных технологий их производства, включающего получение и рафинирование, причем последнее зачастую предполагает сочетание гидро- и пирометаллургических операций. Гальванические композиционные

покрытия как сфера применения борида хрома не являются исключением и также ориентированы на использование высококачественного борида хрома. Однако исследование фазового и химического составов этого вещества, полученного из различного хромсодержащего сырья, показывает, что он содержит примеси бора, углерода и хрома.

Сопутствующий бориду хрома углерод является продуктом пиролиза метана. Содержание пиролитического углерода в бориде хрома составляет 1,74 – 2,46 % (по массе), что значительно превосходит допустимое значение для гальванических покрытий, составляющее обычно 0,4 – 0,6 % (по массе). Рентгеновским анализом не установлено образование углеродсодержащих фаз (карбидов бора и хрома) и кристаллических модификаций углерода. Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы углерода имеют удельную поверхность 80 000 – 100 000 $\text{м}^2/\text{кг}$. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показывают (рис. 1, а – в), что пиролитический углерод образует в нанопорошке «микроагрегаты» частиц размером до 100 – 150 нм, включающие 6 – 10 частиц размером 20 – 40 нм. Малый размер углеродных частиц обуславливает его относительно низкую тер-

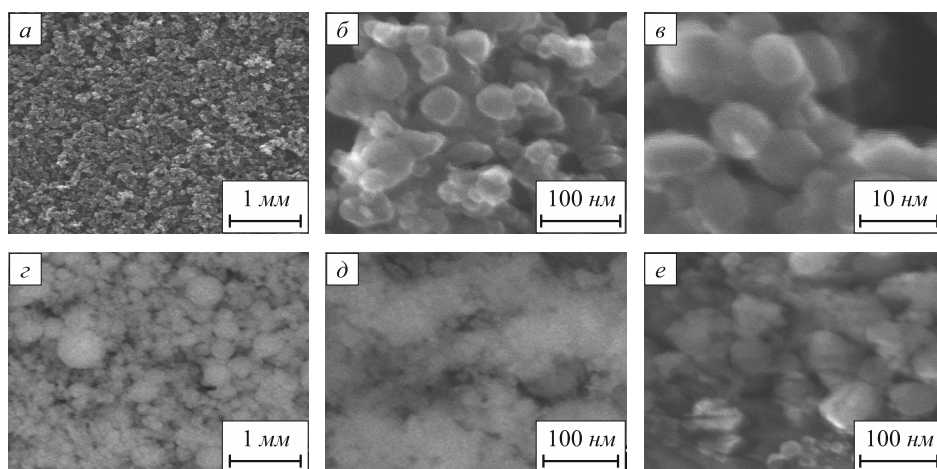


Рис. 1. Микрофотографии (РЭМ) нанопорошков пиролитических углерода (а, б, в) и бора (з, д, е): а, з – «микроагрегаты»; б, д – ансамбль частиц и «микроагрегатов»; в, е – отдельные частицы

моокислительную устойчивость на воздухе: окисление происходит в интервале температур 673 – 850 К (рис. 2, а).

Сопутствующий бориду хрома бор является продуктом пиролиза борородородов. Содержание пиролитического бора в бориде хрома составляет 1,09 – 1,26 % (по массе), что превышает рекомендуемое в технологии гальванических покрытий содержание 0,3 – 0,5 % (по массе). Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы бора имеют удельную поверхность 90 000 – 110 000 м²/кг. Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка бора приведены на рис. 1, в – д. Можно видеть, что бор в наносостоянии образует, как и пиролитический углерод, «микроагрегаты» размером 200 – 400 нм, состоящие из частиц широкого (от 10 до 40 нм) размерного диапазона. При нагревании на воздухе нанодispersный порошок бора окисляется в интервале температур 553 – 975 К (рис. 2, б).

Таким образом, пиролитические бор и углерод вероятнее всего присутствуют в нанопорошке бориде хрома в виде равномерно распределенных примесей, образующихся на стадии синтеза и не связанных в соединения, твердые растворы и не включаемых в шлаковые, футеровочные и другие материалы. При этом одинаково высокий и сопоставимый уровень дисперсности бориде хрома, примесей бора и углерода затрудняют или делают практически невозможным использование

приведенных в работе [3] рекомендаций по обогащению бориде хрома стандартной гранулометрии традиционными химическими и физическими методами. Можно ожидать достижения положительного эффекта при низкотемпературном электроразрядном обогащении, предлагаемом в работе [4] для тонкодисперсных неорганических материалов. Однако применение этого способа представляется целесообразным в первую очередь для аналитических целей и получения материалов в препаративных количествах. В работе [5] отмечается частичная флотация нанодispersного углерода в растворах электролитов – суспензий при значениях $pH = 2,0 - 2,2$. Однако эффективность ее невысока из-за низких скоростей осаждения частиц основного компонента. В связи с этим исследована возможность флотации нанодispersных углерода и бора в более широком (от 2 до 12) интервале значений pH . В качестве исходного образца использовался порошок бориде хрома с удельной поверхностью 31 000 м²/кг, содержащий 2,2 % С и 1,1 % В. Для получения растворов с различной кислотностью использовали азотную кислоту (ГОСТ 4461 – 77*, изм. 03.84, 10.90) и гидроксид натрия (ГОСТ 4228 – 77*, изм. 12.79, 02.88) и их смеси с водой. Концентрация порошка в суспензиях изменялась в пределах от 30 до 100 кг/м³. Приготовленные суспензии в течение часа перемешивали сжатым воздухом, после чего отстаивали до получения чистого слива в

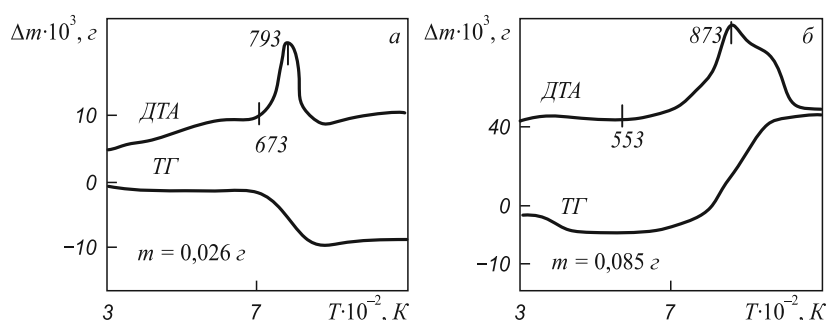


Рис. 2. Дериватограммы пиролитических углерода (а) и бора (б)

течение 1,5 – 2,0 и 18 – 24 ч при значениях $pH = 8 - 12$ и $pH = 2 - 4$. Растворы с бор- или углеродсодержащей «пенной» декантировали, а в высушенном порошке определяли содержание общего углерода или свободного бора.

Результаты исследования представлены на рис. 3 в виде зависимости остаточных содержаний углерода и бора от условий флотации: pH раствора и концентрации порошка в нем. Можно видеть, что достаточно высокий эффект, обеспечивающий фактически трехкратное снижение содержания примесей, достигается при флотации в щелочных средах и концентрации порошка в растворе 30 – 60 кг/м³.

Сопутствующий бориду в нанопорошке свободный хром является, по-видимому, продуктом испарения исходного порошка хрома и конденсации его паров, т.е. по уровню дисперсности близок к основному компоненту. Содержание свободного хрома в нанопорошке бориде составляет 1,65 – 2,00 % (по массе), что предопределяет поиск эффективных условий его удаления. Обычно для удаления из тугоплавких соединений примесей металлов и их оксидов применяют обработку соляной кислотой, смесью кислот соляной и азотной, фтористоводородной и азотной [6]. При этом наиболее эффективным является способ очистки обработкой смесью кислот азотной концентрацией 7,5 – 12,5 М и фтористоводородной концентрацией 2,0 – 3,0 М, взятых в объемном отношении 1:(3:5), при кипячении в течение 2,5 – 3,0 ч. В присутствии азотной кислоты металлические примеси и их оксиды образуют растворимые нитритные комплексы, в то время как при обработке одной фтористоводородной кислотой могут образовываться нерастворимые фториды. Обработка тугоплавких соединений смесью азотной и фтористоводородной кислот обеспечивает удаление примесей железа, марганца, никеля, хрома, меди, натрия, калия, кремния и их оксидов и рекомендуется для порошков крупностью от 5 до 200 мкм. Однако достаточно высокая растворимость нанопорошка бориде хрома в смеси азотной и

фтористоводородной кислот делает нецелесообразным реализацию такого варианта рафинирования. Поэтому в основу рафинирования бориде от свободного хрома положена обработка осадка, образующегося после удаления примесей бора и углерода и слива раствора, соляной кислотой концентрацией не ниже 35 % при кипячении в течение 0,5 ч. Рафинирование нанопорошка бориде хрома в этих условиях позволяет достичь остаточного содержания свободного хрома порядка 0,5 – 0,7 % (по массе).

Результаты исследований позволяют предложить технологическую схему рафинирования бориде хрома, включающую последовательно реализуемые щелочную (NaOH) обработку для очистки от свободного бора и углерода и кислотную (HCl) обработку для очистки от свободного хрома. Результаты опробования технологической схемы рафинирования для бориде хрома двух вариантов синтеза приведены в табл. 1. Можно видеть, что в процессе рафинирования фазовый состав бориде не меняется. Удаление примесей происходит достаточно полно, что обеспечивает достижение содержания бориде порядка 96 % (по массе). В процессе рафинирования происходит снижение удельной поверхности, что свидетельствует о потере в гидрометаллургических операциях наиболее мелких фракций. Таким образом, предлагаемая технология рафинирования обеспечивает получение бориде хрома требуемого химического состава и дисперсности. Реализация технологии рафинирования возможна как на стадии производства, так и применения бориде хрома.

Изменение химического состава бориде хрома при хранении на воздухе

На стадии синтеза и хранения на воздухе нанопорошки бориде хрома активно поглощают влагу и кислород, содержащиеся в плазмообразующем и атмосферном газах, т.е. ведут себя подобно исследованным ранее нанодисперсным системам [6].

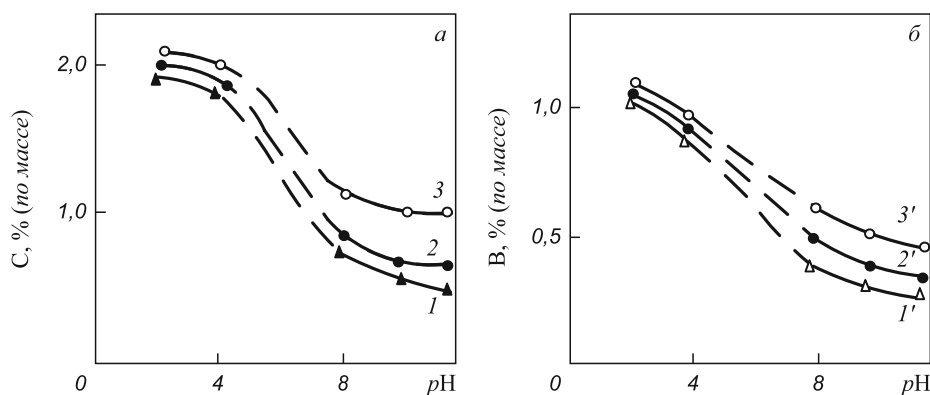


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания углерода (а) и бора (б) в бориде хрома от условий флотации:
1 и 1', 2 и 2', 3 и 3' – концентрация нанопорошка CrB_2 в растворе 30, 60 и 100 кг/м³; 1 – $(2,20 \pm 0,50) \pm (0,05 \pm 0,02)$;
2 – $(2,20 \pm 0,65) \pm (0,05 \pm 0,02)$; 3 – $(2,20 \pm 1,00) \pm (0,05 \pm 0,03)$; 1' – $(1,10 \pm 0,25) \pm (0,03 \pm 0,01)$; 2' – $(1,10 \pm 0,35) \pm (0,03 \pm 0,01)$;
3' – $(1,10 \pm 0,50) \pm (0,03 \pm 0,02)$

Таблица 1

Изменение характеристик борида хрома при рафинировании

Условия рафинирования	Содержание CrB_2 и примесей, % (по массе)				$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$
	CrB_2	$\text{Cr}_{\text{своб}}$	$\text{B}_{\text{своб}}$	$\text{C}_{\text{своб}}$	
Исходный состав CrB_2/CrB	<u>93,20</u> 93,61	<u>1,85</u> —	<u>2,10</u> 1,89	<u>—</u> 2,21	<u>34 000</u> 33 000
1.1 Обработка раствором NaOH (ГОСТ 4328 – 77*, изм. 01.12.79, 02.02.88)), $\rho = 1220 \text{ кг/м}^3$, $\text{C} = 20 \%$, $\text{T:Ж} = 1:2$, $T = 373 \text{ K}$, $\text{pH} = 12$	<u>94,72</u> 96,41	<u>1,88</u> —	<u>0,52</u> 0,46	<u>—</u> 0,54	<u>32 000</u> 32 000
1.2 Отмывка дистиллированной водой (ГОСТ 6709 – 72*, изм. 01.10.85, 02.09.90), $\text{T:Ж} = 1:20$, 3 – 5 раз, отстаивание, декантация					
2.1 Обработка осадка раствором HCl (ГОСТ 3118 – 77*, изм. 01.02.85), $\rho = 1174 \text{ кг/м}^3$, $\text{C} = 35 \%$, до $\text{pH} = 1$, $T = 373 \text{ K}$, $\tau = 1 \text{ ч}$					
2.2 Отмывка дистиллированной водой (ГОСТ 6709 – 72*, изм. 01.10.85, 02.09.90), $\text{T:Ж} = 1:20$, 3 – 5 раз, отстаивание, декантация	<u>95,97</u> —	<u>0,59</u> —	<u>0,53</u> —	<u>—</u> —	<u>31 000</u> —
2.3 Сушка осадка при $T = 423 \text{ K}$					
Примечание. Числитель и знаменатель – варианты синтеза ($\text{Cr} + \text{B}$) порошок + ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) плазма и ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}$) порошок + CH_4 газ + N_2 плазма.					

Взаимодействие нанопорошков борида хрома с кислородом технологических газов подтверждается расчетом материального баланса по кислороду и результатами исследования состава отходящих от реактора синтеза газов, показывающих, что практически одновременно с введением в плазменный поток сырья концентрация кислорода в них снижается с $0,6 - 1,4$ до $(3 - 7) \cdot 10^{-6} \%$ (объемн.) и свидетельствующих о полном связывании кислорода плазмообразующего газа нанодисперсными продуктами синтеза. При этом содержание кислорода в нанопорошках борида, синтезированного из смесей бора с хромом (БХ-1), оксидом хрома (III) (БХ-2) и хлоридом хрома (III) (БХ-3) составляло 3,24, 1,87 и 2,98 % (по массе) соответственно. Однако на рентгенограммах образцов, даже подвергнутых вакуумному отжигу при остаточном давлении $0,3 - 0,7 \text{ Па}$ при температуре 1173 K в течение 24 ч, кислородные соединения хрома и бора обнаружены не были. Синтез нанопорошков борида в специально подготовленных технологических газах, осушенных от влаги и очищенных от кислорода до остаточного содержания $(2 - 7) \cdot 10^{-3} \%$ (объемн.) на хромо-никелевом катализаторе при температуре $773 - 873 \text{ K}$ или содержащих углеводороды, способствуют снижению содержания кислорода в нанопорошках всех вариантов синтеза до $0,52 - 0,82 \%$ (по массе).

При исследовании взаимодействия борида хрома с атмосферными газами при хранении изучали газонасыщенность и окисленность его в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов, удельной поверхности, продолжительности контактирования с воздухом, а также определяли количественные характе-

ристики процессов сорбции – десорбции кислорода и кислородсодержащих газов.

Исследование газонасыщенности нанопорошка борида хрома в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов и продолжительности контактирования с воздухом проводили весовым методом на образцах двух типов: не контактировавших с воздухом; не контактировавших с воздухом и подвергнутых вакуумтермической обработке при температуре 973 K в течение 0,5 ч для удаления монооксида углерода. Взвешивание образцов проводили через каждые 2 ч в течение первых суток и далее через сутки. Содержание кислорода в бориде определяли методом высокотемпературной экстракции. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки БХ-1 – 3, синтезированные с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов и характеризующиеся отсутствием на рентгенограммах кислородсодержащих соединений. Образцы БХ-3 предварительно отжигали в аргоне в течение 0,5 ч при температуре $473 \pm 5 \text{ K}$ для удаления хлористого водорода до остаточного количества не более 0,1 % (по массе), что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Для определения состава и оценки количества адсорбированных при синтезе и хранении газов образцы исследовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразные продукты десорбции – хроматографически. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термической десорбции и оценить их количество. Основные

Основные характеристики образцов борида хрома на различных стадиях исследования

Характеристики образцов	Значение характеристик для образцов		
	БХ-1	БХ-2	БХ-3
Удельная поверхность, м ² /кг	34 000	33 000	31 000
Общее содержание кислорода, % (по массе)	0,64/4,03	2,26/3,18	0,69/8,27
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 12, 13 – 28/2, 12, 13, 16, 28	2, 13 – 16, 26 – 28/2, 13 – 16, 18, 26 – 28	2, 12, 13, 28, 36 – 38/2, 12, 13, 16, 18, 36 – 38
Состав продуктов десорбции	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO/O ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ , N ₂	H ₂ , N ₂ /H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O
Количество адсорбированных газов, % (по массе)	1,74/6,62	1,69/3,39	0,13/9,51

Пр и м е ч а н и е. Числитель и знаменатель – характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.

характеристики образцов приведены в табл. 2. Можно видеть, что количество адсорбированных при синтезе газов колеблется в пределах 1,7 – 2,1 % (по массе), а основными адсорбированными газами являются в зависимости от технологического варианта синтеза азот, водород, монооксид углерода. Газообразные соединения со значениями масс 12 – 18, 26 – 28, 36 – 38 хроматографически не обнаруживаются, что свидетельствует о нестабильности или содержании их в исследуемых образцах на уровне, не превышающем 0,2 % (по массе).

При хранении на воздухе порошки борида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 18 – 24 ч, после чего в течение 10 суток масса образцов остается практически неизменной (рис. 4). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом и бором на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличается образец БХ-2, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода, высокая пассивирующая способность которого достаточно давно используется в

технологии металлических наносистем. Удаление монооксида углерода с поверхности частиц БХ-2 значительно повышает их сорбционную способность (рис. 4, кривая 2').

Исследование окисленности борида хрома в зависимости от величины его удельной поверхности и продолжительности контактирования с воздухом проводили на пяти образцах, характеристики которых приведены в табл. 3. Все образцы БХ-2 синтезированы по варианту борирования хрома в потоке азотно-водородной плазмы. Результаты исследований представлены в табл. 3. Можно констатировать значительное повышение окисленности борида в первые 24 ч для всех исследуемых образцов. При этом зависимость величины окисленности от размера частиц борида описывается уравнением (при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,124/3,6$) вида

$$a = [\lg_{0,81}(d_q - 9) + 30,5] \cdot 10^{-7}, \quad (1)$$

где a – окисленность, кг O₂·м⁻²; d_q – размер частиц борида хрома, нм.

При увеличении размера частиц от 26 до 75 нм величина окисленности изменяется от $(17,01 - 10,82) \cdot 10^{-7}$ кг O₂·м⁻² поверхности.

Для определения состава и количества газов, сорбированных нанопорошком борида, с помощью хроматографического анализа исследовали газообразные продукты термической десорбции, получаемые при нагревании образцов БХ-1 в трубчатом реакторе в токе гелия при температур 323 – 1023 К, а также изучали дериватограммы образцов. Термическая десорбция газов с поверхности исследуемого нанопорошка начинается при температуре 333 К и завершается при прекращении убыли массы при температуре 973 К. В продуктах термической десорбции хроматографически обнаруживаются вещества O₂ и H₂O. Присутствие азота и водорода, обнаруживаемых масс-спектрометрически, не отмечается, что может быть связано с низким их содержанием. До 90 % влаги удаляется в интервале температур

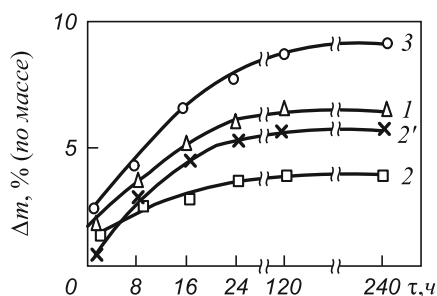


Рис. 4. Увеличение массы образцов при контакте их с воздухом (1 – БХ-1, 2 – БХ-2, 3 – БХ-3, 2' – БХ-2 вакуумтермически обработанный):

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

Таблица 3

Характеристики образцов борида хрома различной дисперсности

Характеристики образцов	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Содержание CrB_2 в бориде, % (по массе)	96,08	96,73	96,01	96,88	96,25
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	52 000	41 000	30 000	24 000	18 000
Размер* частиц, нм	26	33	45	56	75
Содержание кислорода после синтеза, % (по массе)	1,30	0,91	0,63	0,49	0,35
Окисленность борида после синтеза, $(\text{кг O}_2 \cdot \text{м}^{-2}) \cdot 10^7$	2,51	2,23	2,10	1,91	1,90
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 ч, % (по массе)	8,85	6,22	4,03	2,88	1,94
Окисленность борида после контакта с воздухом в течение 24 ч, $(\text{кг O}_2 \cdot \text{м}^{-2}) \cdot 10^7$	17,01	15,16	13,43	12,02	10,82

Пр и м е ч а н и е. * рассчитывается по величине удельной поверхности.

333 – 443 К. Максимум испарения наблюдается при 413 К, о чем свидетельствует эндотермический эффект на дериватограммах. Десорбция влаги при температурах, значительно превышающих температуру испарения, позволяет предположить наличие на поверхности наночастиц адсорбционных центров, образующих химическую связь с молекулами воды. Десорбция кислорода происходит в интервале температур 533 – 723 К. Однако при этом удаляется не более 50 – 60 % кислорода. Остальное количество кислорода, по-видимому, диффундирует вглубь боридных наночастиц. Следовательно, процессы взаимодействия борида хрома с атмосферными газами можно охарактеризовать как адсорбционно-диффузионные, т.е. сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем наночастиц с образованием оксидных аморфных фаз.

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

Изменение химического состава борида хрома при нагревании на воздухе

Термоокислительную устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков борида хрома исследовали в интервале температур 298 – 1373 К методами высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии. В качестве объектов исследования использовали образцы борида хрома, синтезированные по трем технологическим вариантам (БХ-1 – 3). Исследуемые образцы подвергали рафинированию, что позволило снизить в них содержание свободных бора, углерода и хрома до 0,4 – 0,6 % (по массе). Для предотвращения тления нанопорошков борида хрома толщина насыпного слоя при съемке дериватограмм не превышала 1 мм. Для сравне-

ния изучено также окисление на воздухе порошка борида хрома крупностью 3 – 10 мкм, полученного из хлорида хрома (III) магнитермическим способом.

Данные о термоокислительной устойчивости, полученные высокотемпературной рентгенографией, приведены на рис. 5 в виде зависимости интенсивности характеристического пика CrB_2 (101) от температуры. При нагревании образцов до температуры 633 ± 20 К существенного изменения интенсивности пиков не отмечено. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению их интенсивности, что вызвано, по-видимому, протеканием рекристаллизационных процессов. Интенсивность основного пика борида хрома, полученного магнитермическим восстановлением, повышается незначительно по сравнению с остальными образцами, что свидетельствует о большей упорядоченности его кристаллической решетки. При температуре выше 753 ± 20 К интенсивность пиков резко убывает и приближается к линии фона. Начало спада на кривой рентгеновской термической характеристики можно отнести к началу окисления борида хрома. При температуре 923 К на рентгенограммах нанопорошков присутствуют только слабые, сильно размытые рефлексы, соответствующие соединению CrB_2 . В отличие от них, на рентгенограмме борида, полученного магние-

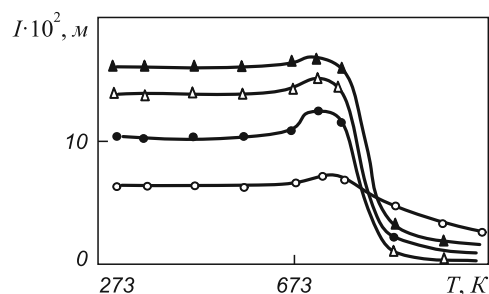


Рис. 5. Рентгеновская термическая характеристика борида хрома:
▲, △, ● – образцы БХ-1, БХ-2, БХ-3;
○ – борид хрома магнитермического синтеза

термическим синтезом, даже при температуре 1073 К основной характеристический пик, несмотря на малую интенсивность, четко выражен. Можно предположить, что окисление этого образца по сравнению с нанодисперсными порошками в рассматриваемом интервале температур протекает менее интенсивно. Окисленные образцы покрыты пленкой зеленого цвета, характерной для оксида хрома (III). Поскольку на рентгенограммах отсутствуют пики, соответствующие соединению Cr_2O_3 , можно предположить образование его в аморфном состоянии.

Для уточнения температуры начала окисления борида хрома и определения некоторых кинетических характеристик процесса окисления проведено термографирование образцов. Полученные дериватограммы приведены на рис. 6. Для всех нанодисперсных порошков борида хрома в интервале температур 293 – 603 К характерна убыль массы образцов, достигающая 3,5 % для борида, полученного синтезом из элементов, 2,8 % – из оксида хрома (III) и 5,1 % – из хлорида хрома (III) (рис. 6, а – в), что связано с удалением сорбированных газов, причем максимальная десорбция наблюдается при температуре 350 – 440 К. Форма и величина пика (423 ± 8 К) на линии ДТА свидетельствует об удалении в рассматриваемом температурном интервале влаги. При дальнейшем нагреве образцов в интервале температур 603 – 623 К наблюдается увеличение массы образцов, а при температурах 743 ± 8 К, 873 ± 8 К (рис. 6, б) и 793 ± 8 К (рис. 6, а) – экзотермические эффекты. Термографирование образцов высокодисперсных углерода и бора, выделенных из нанопорошков борида хрома флотацией, показало (рис. 2), что увеличение массы борида хрома обусловлено началом окисления свободного бора (553 ± 8 К), а экзотермические эффекты (793 ± 8 К, 873 ± 8 К) соответствуют максимумам окисления примесей углерода и бора. Эффект (743 ± 8 К) соответствует максимуму окисления свободного хрома, что подтверждается термохимическими расчетами. Температуру начала окисления борида хрома на исходных образцах установить не представляется возможным, поскольку этому препятствует наложение экзотермических эффектов окисления примесей высокодисперсных углерода, бора и хрома. Для удаления примесей образцы были отожжены на воздухе при температуре 753 ± 5 К в течение 1 ч и термографированы. На дериватограмме (рис. 6, д) отсутствуют эффекты, соответствующие окислению примесей. Установленная по ней температура начала окисления нанодисперсного порошка CrB_2 составляет 763 ± 8 К. Окисление борида хрома является сложным многоступенчатым процессом, о чем свидетельствует наличие на термограммах неидентифицированных ввиду аморфного состояния продуктов экзотермических эффектов при температуре 913 ± 8, 963 ± 8 и 1023 ± 8 К.

Термографирование борида хрома магнитермического синтеза крупностью 3 – 10 мкм, предварительно

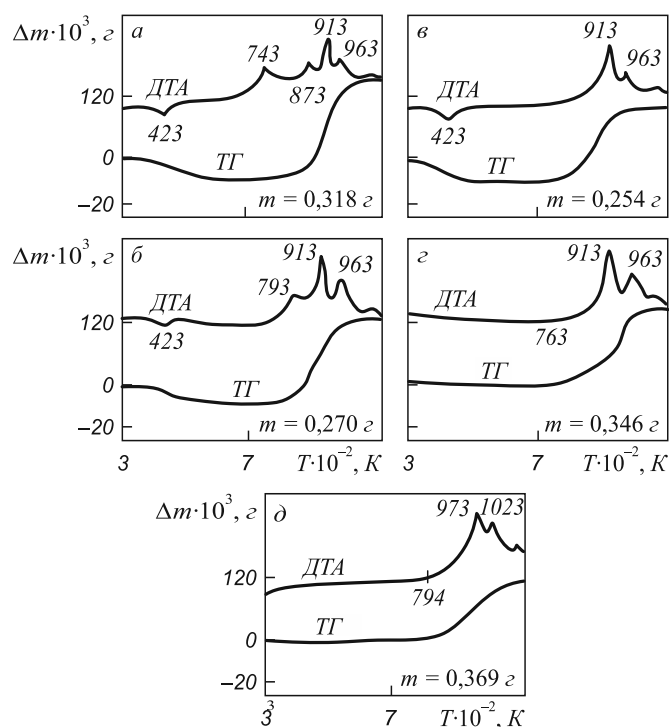


Рис. 6. Дериватограммы порошков борида хрома: а, б, в – образцы БХ-1, БХ-2, БХ-3; г – образец БХ-1, отожженный на воздухе при температуре 753 К в течение 1 ч; д – борид хрома магнитермического синтеза

отожженного при 753 ± 5 К в течение 1 ч, показало, что окисление его начинается при температуре 793 ± 8 К, что на 30 К выше, чем у нанодисперсных порошков. Эффекты, соответствующие максимумам окисления CrB_2 , также лежат в более высокотемпературной области (рис. 6, д).

Таким образом, исследована термоокислительная устойчивость на воздухе нанопорошков борида хрома и сопутствующих им примесей углерода, бора и хрома. Температура начала окисления нанодисперсных порошков CrB_2 составляет 763 ± 8 К.

Выводы. Проведено исследование изменения химического состава нанопорошка борида хрома CrB_2 при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе. Определены условия эффективного рафинирования борида хрома от свободных бора, углерода и хрома, включающие последовательно проводимые щелочную (NaOH) и кислотную (HCl) обработки. Изучено взаимодействие борида хрома с атмосферными газами (кислородом и влагой), протекающее по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождающееся значительным повышением окисленности в первые 24 ч. Установлено, что при увеличении размера частиц от 26 до 75 нм величина окисленности изменяется $(17,01 - 10,82) \cdot 10^{-7}$ кг $\text{O}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ поверхности порошка. Для окисленности получена аналитическая размерная зависимость. Температура начала окисления на воздухе зависит от уровня дисперсности и составляет для нанопорошка 763 К, а микропорошка – 793 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 12 – 17.
2. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 9. С. 46 – 48.
3. Анализ тугоплавких соединений / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.
4. Крапивина С.А., Гусева Е.С. – В кн.: Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. – Рига: Зинатне, 1985. С. 28 – 35.

5. Руднева В.В. // Вестник РАЕН: Проблемы развития металлургии в России (тематический номер). 2006. Т. 6. № 3. С. 63 – 68.
6. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.

© 2013 г. И.В. Ноздрин, В.В. Руднева,
Г.В. Галевский

Поступила 1 февраля 2013 г.

УДК 621.771.014.2

О.Б. Калугина, Д.И. Кинзин, А.Б. Моллер

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СОРТОВОЙ ПРОКАТКИ ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМЫ КАЛИБРОВ

Аннотация. Приведены результаты уточнения методики расчета формоизменения при прокатке в калибрах. Решена задача оптимизации формы калибра по критерию эффективности калибровки, где уточненная методика была использована в качестве ограничения. Обоснован выбор целевой функции – максимальной эффективности калибровки для минимизации энергозатрат.

Ключевые слова: сортовая прокатка, моделирование, показатель формы очага деформации, расчет уширения, оптимизация, энергопотребление.

INCREASING ENERGY EFFICIENCY OF THE PROCESS OF FLAT-AND-EDGE ROLLING BY MEANS OF OPTIMIZATION OF THE SHAPE OF ROLL-PASS

Abstract. In this article the authors give the results of the improvement of the computing method of forming at rolling in roll-pass. The task of optimization of the shape of roll-pass based on the efficiency of calibration, where the refined methodology was used in the capacity of restriction, was solved. The choice of target function was validated. It is the maximum efficiency of calibration for power inputs minimization.

Keywords: flat-and-edge rolling, modeling, deformation hearth shape characteristics, calculation of widening, optimization, energy consumption.

В связи с постоянно растущими требованиями к повышению эффективности работы сортопрокатных станов выбор оптимальной калибровки валков является важной проблемой для производства. В настоящей работе был выбран один из важнейших критериев оптимизации, относящихся к минимизации издержек, – минимальный расход энергии на деформацию.

Для решения задачи оптимизации калибровки валков необходима универсальная математическая модель формоизменения при прокатке, не зависящая от системы калибров, т.к. форма калибра является искомой.

Всем этим требованиям удовлетворяет метод расчета формоизменения, разработанный на кафедре обработки металлов давлением (ОМД) Магнитогорского государственного технического университета [1]:

$$\ln \mu = - \frac{1 - K_2 - \sqrt{\frac{(1 - K_2)^2 + (K_2 - K_3)^2 + (1 - K_3)^2}{2}}}{1 - K_3 - \sqrt{\frac{(1 - K_2)^2 + (K_2 - K_3)^2 + (1 - K_3)^2}{2}}} \times \ln \frac{S_1}{S_+}; \quad (1)$$

$$K_2 = 2f \sin \left(\arctg \frac{B_{cp}}{L_{cp}} \right); \quad (2)$$

$$K_3 = 2f \cos \left(\arctg \frac{B_{cp}}{L_{cp}} \right), \quad (3)$$

где S_1 и S_+ – площади выходящего сечения и области пересечения входящего и выходящего сечений при их наложении; f – коэффициент трения; B_{cp} – средняя ширина контактной поверхности; L_{cp} – средняя длина контактной поверхности.

Для проверки точности и адекватности методики были проведены эксперименты на лабораторном оборудовании кафедры ОМД на стане 200. Были использованы данные, фактически полученные при прокатке на гладких валках и в калибрах сортовых станов 250, 370 и 450 Магнитогорского металлургического комбината (ММК).

По результатам экспериментального исследования базовой методики расчета формоизменения были разработаны коррективы, которые позволили расширить область применения методики и повысить точность вы-