

На правах рукописи



Балахонов Денис Игоревич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ КАРБИДОВ
ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
В ПОТОКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ФГБОУ ВО ДВГУПС), г. Хабаровск.

Научный руководитель: **Кузьмичёв Евгений Николаевич** кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Гордиенко Павел Сергеевич** Заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией защитных покрытий и морских коррозий, Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Института химии ДВО РАН

Коневцов Леонид Алексеевич кандидат технических наук, научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук ХИЦ ДВО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» ФГАОУ ВО ДВФУ

Защита состоится 1 февраля 2019 г. в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.092.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (КнАГУ) по адресу: 681013, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, просп. Ленина, 27 корпус 3, аудитория 201/3. Факс: (4217) 536150; e-mail: diss.material@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольского-на-Амуре государственного университета» и на официальном сайте организации по адресу www.knastu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Проценко Александр
Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В условиях повышенных статических и динамических нагрузок, агрессивных сред, температурных перепадов, современная промышленность требует повышения функциональных свойств деталей машин и устройств с целью увеличения срока службы и снижения эксплуатационных затрат, что является важнейшей задачей современного машиностроения. Для решения этой задачи современной наукой совершенствуются и разрабатываются новые материалы и способы их получения.

В последние годы появилась возможность эффективного использования новых источников нагрева – концентрированных источников (лазер, плазма, электронный луч) для получения новых материалов и покрытий на поверхности деталей. Это позволяет получить улучшенную структуру и свойства материалов, которые недостижимы при ранее изученных способах.

Практически во всех отраслях промышленности применяются как в чистом виде, так и в виде соединений тугоплавкие металлы и их сплавы. Это обусловлено, прежде всего исключительными физико-химическими свойствами тугоплавких металлов и их карбидов, которые в свою очередь обеспечивают повышенную износостойкость, жаростойкость, твердость, стойкость к агрессивным средам, температурным перепадам и т.д.

К наиболее распространенным и часто используемым относятся тугоплавкие металлы – вольфрама и титана, а также сплавы на их основе. Например, твердые металллокерамические сплавы на основе карбидов вольфрама и титана в связке с кобальтом, обеспечивающие необходимые физико-химические свойства сплава.

Главной задачей при производстве карбидов титана и вольфрама является получение чистых металлов в целях дальнейшего их применения. В качестве сырья при производстве W и Ti используются рудонасыщенные минеральные концентраты. Предпринимались неоднократно определённые попытки по выявлению новых и малоизученных аспектов в области получения функциональных материалов при комплексном использовании шлиховых концентратов россыпных месторождений.

Так установлено, что главным преимуществом такого подхода, может стать прямая переработка минеральных концентратов, позволяющая существенно снизить себестоимость процесса за счет исключения подготовительных и металлургических процессов, а в ряде случаев – и многостадийной обработки при обогащении руды. Кроме того, это позволит, например, рационально использовать все компоненты рудных концентратов при получении гетерогенных композиций.

Исследования в области получения композитных, порошковых и компактных материалов на основе тугоплавких соединений из вторичного вольфрам- и титансодержащего минерального сырья, проводимые следующими учеными и исследователями: С.В. Александровским, В.А. Достоваловым, П.С. Гордиенко, Ри Хосеном, А.Д. Верхотуровым, В.В. Гостищевым, В.Л. Бутухановым, Т.Б. Ершовой и другими, доказывают обоснованность именно комплексного использования минерального сырья в современных технологиях переработки.

Исходя из вышеизложенного, выдвигается гипотеза о том, что получение

функциональных материалов возможно производить при комплексном использовании минеральных концентратов с применением плазменной технологии. Основными факторами в пользу такого подхода являются: условия протекания процессов химических реакций в высокотемпературной среде плазменного потока и скорость образования новых связей в процессе охлаждения. Однако при этом проблема заключается в том, что природа плазмохимических процессов, протекающих в реакциях разделения и синтеза при использовании многокомпонентных минеральных концентратов, до конца не изучена, что не позволяет сегодня применять подобные технологии в современном производстве.

Степень разработанности темы исследования.

Настоящее исследование построено на идеях, предложенных и освещенных в работах отечественных учёных М.Ф. Жукова, Ю.В. Цветкова, Ю.Н. Туманова и других, заключающихся в применении плазменной техники в промышленности при получении различных соединений и сплавов на основе тугоплавких металлов. Более того, на основе комплексного использования минеральных концентратов с содержанием таких химических элементов, как: бор, хром, вольфрам, титан, циркон, ванадий, молибден и т. д.

Кроме того, исследование выполнено на основе результатов работ отечественных и зарубежных учёных: М.Ф. Жукова, Ю.В. Цветкова, Ю.Н. Туманова, А.С. Аньшакова, Г.А. Горлева, А.С. Коротева, С.В. Александровского, В.А. Достовалова, П.С. Гордиенко, В.С. Фадеева, Ри Хосена, А.Д. Верхотурова, В.В. Гостищева, Т.Б. Ершовой, Р.Н. Wilks, Р. Ravinder, R.K. Bayliss, J.W. Bryant, I.G. Sayce и многих других, которые занимались вопросами применения плазменных технологий с целью промышленного использования в химической и металлургической промышленности, а также при обработке материалов.

В настоящем исследовании предполагалось, что плазма может являться не только средой деструктуризации многосоставных соединений минерала и синтеза новых, но и способом их дальнейшего разделения благодаря физико-химическим свойствам образующихся новых химических связей.

Анализ существующих методов получения карбидов вольфрама и титана, в ходе которого выявлены их недостатки, позволил разработать новый метод получения функциональных материалов на основе вольфрам- и титансодержащих минеральных концентратов. Предлагаемый новый метод основан на использовании высококонцентрированных потоков энергии – плазмы в процессе синтеза карбидов вольфрама и титана.

Для доказательства выдвигаемых гипотез автором было представлено следующее: разработанная методика, математическая и физическая модель эксперимента, имитационная модель процесса синтеза, приведены результаты экспериментов с их обоснованием.

Применение плазмохимического синтеза позволит сократить многостадийность процессов переработки благодаря исключению такой позиции, как разложение сырья, что будет способствовать развитию экологически чистого производства. К тому же новые высокотехнологические методы переработки могут оказаться более экономически оправданными и безопасными, что должно учитываться, прежде всего, при их выборе.

Цель диссертационной работы

Исследование и разработка технологии получения тугоплавких металлов W, Ti, и их карбидов из многокомпонентных оксидосодержащих минеральных концентратов с использованием низкотемпературной плазмы.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной плазменной установки для синтеза тугоплавких металлов (W, Ti) и их карбидов. Усовершенствование конструкции для сепарирования полученных химических элементов в зависимости от их температуры плавления и кипения с целью повышения чистоты получаемых материалов.

2. Разработка имитационной комплексной (компьютерной) модели для исследования переходных процессов движения потоков ионизированного газа и парокапельной фазы для изучения природы движения частиц в плазменном потоке.

3. Разработка методики организации высокоэнергетического воздействия на экспериментальную шихту и корректировки показателей плазмы при температурах плазменного потока 2500...8500 К в зависимости от концентрации оксидов вольфрама и титана и восстановителя – графита.

4. Разработка технологии получения тугоплавких металлов (W, Ti) и их карбидов из минеральных концентратов (вольфрамата кальция, шеелитового рутилового и ильменитового) методом углетермии при плазмохимическом синтезе с использованием низкотемпературной плазмы.

5. Исследование влияния энергетических характеристик плазмы, содержания различных компонентов в шихте, степени механической активации на качественные и количественные показатели конечных продуктов.

6. Исследование состава и свойств синтезируемого металллокерамического сплава WC-W₆C-W в качестве альтернативы твердых сплавов ВК (для сравнения выбран сплав ВК6), Сравнительные исследования структурных свойств этих двух керамических твердых сплавов ($\sigma_{изг}$, плотность, пористость, HRC).

Научная новизна

1. Получена имитационная (компьютерная) модель процессов плазмохимического синтеза и математическая модель, позволяющие исследовать и прогнозировать влияние параметров плазмы, на процесс получения W, Ti и их карбидов.

2. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения состава, структуры, свойств и концентрации полученных тугоплавких металлов W, Ti и их карбидов в процессе плазменного синтеза при высокоэнергетическом воздействии на минеральные концентраты потока плазмы с показателем $g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см² и температурах 3380...7650 К.

3. Выявлены и научно обоснованы закономерности формирования структуры и свойств вольфрама и его карбидов, полученных при высокоэнергетическом воздействии на вольфрамсодержащие минеральные концентраты Дальневосточного (ДВ) региона – шеелитового (55,4 масс. % WO₃) и вольфрамата кальция (78,9 масс. % WO₃):

- восстановление вольфрама в виде карбидов WC и W₂C из минеральных вольфрамсодержащих концентратов при воздействии высокой энергией плазмы, зависит от температуры плазменного потока, степени механоактивации смеси, где полученные в ходе плазмохимического синтеза карбиды W (WC) с гексаго-

нальной кристаллической структурой имели чистоту 98...99 масс. %, содержание углерода в связанном состоянии 5...7 масс. %, с размером кристаллов 0,001...1 мкм;

- для шеелитового концентрата увеличение содержания графита в шихте до 30 масс. % приводит к повышению массы синтезированного карбида W до 76,48 масс. %; при этом оптимальный размер фракции шихты должен быть 50...100 мкм; для вольфрамата кальция максимальный показатель массы W_nC_m достигал 89,08 масс. %, при размерах шихты 30...50 масс. %.

- результаты исследований продуктов синтеза на просвечивающем электронном микроскопе позволили определить: кристаллографические модификации полученных карбидов W: α -WC с гексагональной решеткой, имеющей периоды $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм, пространственную группу $P6m2$; β -WC с кубической гранцентрированной решеткой (с периодом $a = 0,4220$ нм), пространственную группу $Fm\bar{3}m$, которая устойчива свыше 2525 °C, а также карбид дивольфрама W_2C , кристаллы которого образуют гексагональную сингонию с параметрами ячейки: $a = 0,29948$ нм, $c = 0,47262$ нм, $Z = 1$.

4. Выявлены и научно обоснованы следующие закономерности формирования структуры и свойств синтезированного металлокерамического сплава, полученного при воздействии энергиями высокой плотности $g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см² в среде инертного газа:

- карбид WC в металлокерамическом сплаве образует непрерывный скелет WC, вокруг которого кристаллизуется смесь фаз $W+W_6C$, при этом фазы $W+W_6C$ являются связкой для кристаллов карбида WC;

- микротвердость фазы WC варьируется от 13 до 20 ГПа (средняя 15,22 ГПа), а микротвердость фазы $W+W_6C$ – от 9 до 13,0 ГПа (средняя 11,23 ГПа); нанотвердость кристаллов WC колеблется от 40 до 60 ГПа (средняя 48,3 ГПа), а нанотвердость фазы $W+W_6C$ – от 24 до 35 ГПа (средняя 27,3 ГПа);

- формируется шлаковый расплав из карбидов попутных химических элементов (Ca_nC_m , Fe_nC_m , W_nC_m и т.д.), в силу более высокой плотности расплава, состоящего из W_nC_m , большая часть шлака выводится на поверхность расплава и возгоняется до парокпельной фазы с последующим переносом потоком газа;

- синтезированный металлокерамический сплав $WC+W_6C+W$ позволил получить наноразмерные кристаллы карбида WC (6,7 масс. % C), а после доводки и прессовки – качественный сплав с 1 %-ным содержанием пор, с пределом прочности при изгибе $155,3$ кгс/мм², плотностью $14,9 \dots 15,7$ г/см³, твердостью по шкале HRC – 91,8; пористость не превышает 0,4 %; существующий металлокерамический сплав типа ВК6 удовлетворяет показателям ГОСТ 3882-74;

5. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структуры и свойств титана и его карбида TiC при воздействии плазменным потоком на титаносодержащие минеральные концентраты ДВ региона (рутиловый – 75,5 масс. % TiO_2 и ильменитовый – 48,64 масс. % TiO_2). Температура плазменного потока составила $3380 \dots 7650$ К, масса добавленного графита варьировалась от 10 до 50 масс. % от массы шихты:

- установлены закономерности массы карбида титана TiC и металлического Ti в процессе плазмохимического синтеза из рутилового и ильменитового концентратов при различном содержании графита в шихте от 10 до 50 масс. %;

- наиболее оптимальный размер фракции шихты составил 50...200 мкм и ниже;

- температура плазменного потока, при котором происходит активно синтез карбида титана, составляет 7650...8500 К;

- наибольший выход восстановленного титана составил 8...9 масс. % при условии, если количество введенного в шихту графита составит 10...20 масс. %, а температура плазменного потока не превышает 6000 К; при увеличении размеров фракции шихты от 300 мкм и выше масса восстановленного титана уменьшается.

Практическая значимость работы

1. Впервые разработан способ получения тугоплавких металлов W, Ti и их карбидов из многокомпонентных минеральных концентратов с использованием плазменных технологий, отличие которого заключается в том, что процесс синтеза происходит в один технологический приём.

2. Разработана экспериментальная плазменная установка и способ получения мелкодисперсных карбидов W и Ti из многокомпонентных минеральных концентратов, позволяющий получать не только карбиды вольфрама разной кратности от 1 до 1000 нм, но и различные гетерогенные композиции, имеющие в своем составе карбиды.

3. Установлено, что мелкодисперсные порошки карбидов W и Ti, полученные в ходе экспериментов из вольфрам- и титансодержащих концентратов, при воздействии на них низкотемпературной плазмой $4 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ К отличаются при различных условиях плазменного синтеза физико-химическими свойствами: микротвердостью до 20 ГПа; жаростойкостью порядка 550 °С; размером частиц от 1 до 1000 нм.

Объектом исследования

Являются полученные в ходе плазменного синтеза из минеральных концентратов и восстановителя тугоплавкие металлы W и Ti, их карбиды, шлак и мелкодисперсная взвесь парокапельной фазы, кроме того, природа процессов взаимодействия расплавленных частиц в потоке плазмы при плазмохимическом синтезе карбидов тугоплавких металлов из минеральных концентратов.

Методология и методы исследования

Методологической основой является системный подход к изучению процессов, протекающих при синтезе W, Ti и их карбидов под воздействием плазменного потока высокой плотности и температуры с применением современных методов исследования структуры и свойств материалов, а также электронно-фазового, электронно-рентгеноспектрального анализов, сканирующей электронной микроскопии и др. Результаты исследований базируются на методах математического и химико-физического анализов при исследовании материалов, полученных в ходе экспериментов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований по синтезу W, Ti и их карбидов в процессе плазменного воздействия на минеральные концентраты (вольфрамат кальция, шеелитовый, рутиловый и ильменитовый).

2. Результаты применённой комплексной математической модели для исследования системы «состав-структура-технология-свойства» и имитационной (компь-

ютерной) модели природы процессов плазмохимического синтеза.

3. Технология синтеза металлокерамического сплава из WC+W₆C+W для повышения твердости, износостойкости и красностойкости деталей и инструментов.

Достоверность научных положений и результатов

Доказана применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, а также совпадением многочисленных экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены:

1. На Всероссийской научно-практической конференции творческой молодежи с международным участием (г. Хабаровск, ДВГУПС, апрель 2015 г.);

2. 11-й Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения чл.-корр. РАН В.С. Смирнова (1915-1973), ректора Ленинградского политехнического института на СММТ`15 (СПб, 24 – 27 июня 2015 г.);

3. Конкурсе проектов «Конвейер проектов», состоявшегося на форуме – «Территория смыслов на Клязьме» (г. Владимир, 19 июля 2015 г.);

4. Конкурсе УМНИК «Интеллектуальный потенциал молодежи – Дальневосточному региону» (г. Хабаровск, 31 октября 2015 г.);

5. XVIII Краевом конкурсе молодых ученых и аспирантов: секция «Технические и химические науки» (г. Хабаровск, 28 января 2016 г.);

6. Всероссийской научно-практической конференции творческой молодежи с международным участием «Научно-техническое и социально-экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке» (г. Хабаровск, 21 – 23 апреля 2016 г.);

7. XIX Краевом конкурсе молодых ученых и аспирантов: секция «Технические и химические науки» (г. Хабаровск, 13 января 2017 г.);

8. XII Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого на СММТ`17 (СПб, 3 – 7 июля 2017 г.).

Внедрение результатов работы

Результаты исследований применялись при проведении механической обработки деталей замка автосцепки СА-3(Дальневосточный филиал АО «Федеральная пассажирская компания»); верхних опорных катков звеносборочной линии по укладке рельсошпальной решётки (Проектно-конструкторское бюро по инфраструктуре филиала ОАО «РЖД»); при фрезерной обработке поверхности рамы тележки тепловоза серии ТЭМ2У после наплавки (ООО Промышленные технологии).

Личный вклад соискателя

Соискателю принадлежат следующие работы:

- по анализу обзора данных источников информации по теме исследования; проведению экспериментов и обсуждению полученных результатов. Часть экспериментальных исследований проведена автором в г. Хабаровск при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, Дальневосточного государственного института ДВО РАН, Института тектоники и геофизики, Дальневосточного государственного института путей сообщения»;

- выполнение математического, физического и компьютерного моделирова-

ния эксперимента плазменного синтеза тугоплавких металлов и их соединений из вольфрам- и титансодержащих минеральных концентратов;

- разработка оборудования для проведения плазменного синтеза и создания прототипа;

- получен патент на изобретение: «Способ получения нанокарбида вольфрама» (2018 г.).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 14 печатных работах, в том числе 3 статьи в журналах перечня ВАК РФ; 2 статьи в журналах, входящих в международную систему цитирования Scopus; получен 1 патент на изобретение в 2018 году.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка. Текст диссертации изложен на 197 страницах, содержит 5 глав, включает 84 рисунка, 34 таблицы, библиографический список, включающий 145 наименований и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено состояние проблемы переработки вольфрам- и титансодержащих минеральных концентратов, обоснована потребность в продуктах из титана и вольфрама, актуальность и значимость выбранной темы диссертации, сформулированы цели, определены практическая ценность и научная новизна работы.

В главе 1 представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, предпосылки и развития плазменных технологий в области переработки руд и рудных концентратов как в СССР, так и за рубежом. Рассмотрены существующие традиционные методы переработки руд и рудных концентратов, содержащих тугоплавкие металлы. Раскрыты недостатки гидрометаллургических способов получения тугоплавких металлов W и Ti из руд и концентратов. Изложены основные особенности плазменных технологий переработки минерального сырья. Проанализированы результаты ученых и специалистов в области плазменной и экстрактивной металлургии тугоплавких металлов, карбидов вольфрама и титана, отмечены их достоинства и недостатки, особенности плазменного способа переработки минерального сырья, его преимущества в сравнении с существующими методами переработки.

Высокотемпературная среда плазмы позволяет из сложно структурированных соединений минерала получать не только простые соединения или композиции, не прибегая к дополнительным способам химической и механической обработки, но и упрощать извлечение тугоплавких металлов из многокомпонентного минерального сырья, в качестве которых выступают концентраты.

Попытки получить чистые W, Ti, а также и другие виды металлов плазменным карботермическим восстановлением их оксидов предпринимались неоднократно. Однако, несмотря на это, параллельный синтез в ходе процесса, загрязняющих продукт карбидов и оксикарбидов этих металлов, до сих пор в большинстве случаев является проблемой не решенной, так как, с одной стороны, считается, что проще организовать выплавку простых или сложных карбидов и карбонитридов из

смесей соответствующих оксидов и углерода в атмосфере аргона или азота, а с другой – указанные соединения более широкое применение находят в виде высокодисперсных порошков, и их производство целесообразнее планировать с использованием плазменных струй или объемного разряда без ванны расплава, а в отдельных случаях – в плазменных аппаратах. Поэтому выдвигаемая нами идея заключается в использовании плазменного синтеза при переработке минеральных концентратов, содержащих тугоплавкие металлы, при условии их выделения в целях упрощения дальнейшего извлечения.

Проведенный анализ позволяет заключить, что плазменный синтез соединений из концентратов с низким содержанием основного оксида металла может стать наиболее эффективным путем, но и экологически безопасным при переработке руд и рудных концентратов.

Исходя из анализа традиционных методик и технологий получения тугоплавких металлов и их соединений и учитывая недостаточный уровень развития плазменной техники, нами предложен перспективный метод плазменного синтеза тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов.

В главе 2 представлена методика проведения экспериментов и разработанная нами установка плазмохимического синтеза и шихта на основе минеральных концентратов. В упрощенном виде схема методики эксперимента представляет аналитическую цепь – «состав-структура-технология-свойства». С целью определения параметров эксперимента и предполагаемых результатов разработана математическая модель оптимизации процесса плазменного синтеза тугоплавких металлов и их карбидов из вольфрам- и титансодержащих концентратов. При разработке модели применялся метод Бокса-Уилсона.

Объектами изучения являются: шеелитовый WO_3 до 55,4 масс. %; рутиловый TiO_2 до 75,4 масс. %; ильменитовый концентраты TiO_2 до 48,64 масс. %; вольфрамат кальция WO_3 до 77,98 масс. %.

Проведен анализ состава и концентрации основных металлов W и Ti в концентратах. Изложены основные критерии эксперимента, состав плазмообразующего газа, приведены размеры частиц и состав шихты. В качестве углерода и восстановителя был использован графит.

Приведена методика оптимизации процесса плазменного синтеза при различном содержании основных оксидов тугоплавких металлов в минеральных концентратах, при этом использованы методы приготовления шихты с применением мольного оборудования и подготовки образцов, полученных в ходе плазменного синтеза для целей дальнейшего их исследования.

При анализе образцов применялось следующее: растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенодифрактометрический метод исследования, стандартные методики определения механических характеристик твердых сплавов и тугоплавких металлов.

Теоретическим и экспериментальным путем определены электрические и термодинамические показатели плазмы. Разработана имитационная модель взаимодействия частиц шихты с плазмой.

Представлена модель, разработанная нами с использованием программного обеспечения в средах конечно-элементного анализа, которая включает в себя: специальную камеру-реактор с движущимся потоком плазмы в ней и распределение

тепловых полей по длине трубки реактора (рис.1, а и б); траекторию и линии движения частиц (рис. 1, в); движение частиц в процессе синтеза (рис. 1, г).

Математическим и имитационным моделированием доказано, насколько устойчив и контролируем процесс плазменного синтеза, более того, при каких условиях будет протекать восстановление тугоплавких металлов и их соединений из деструктурированных элементов, входящих в состав минеральных концентратов.

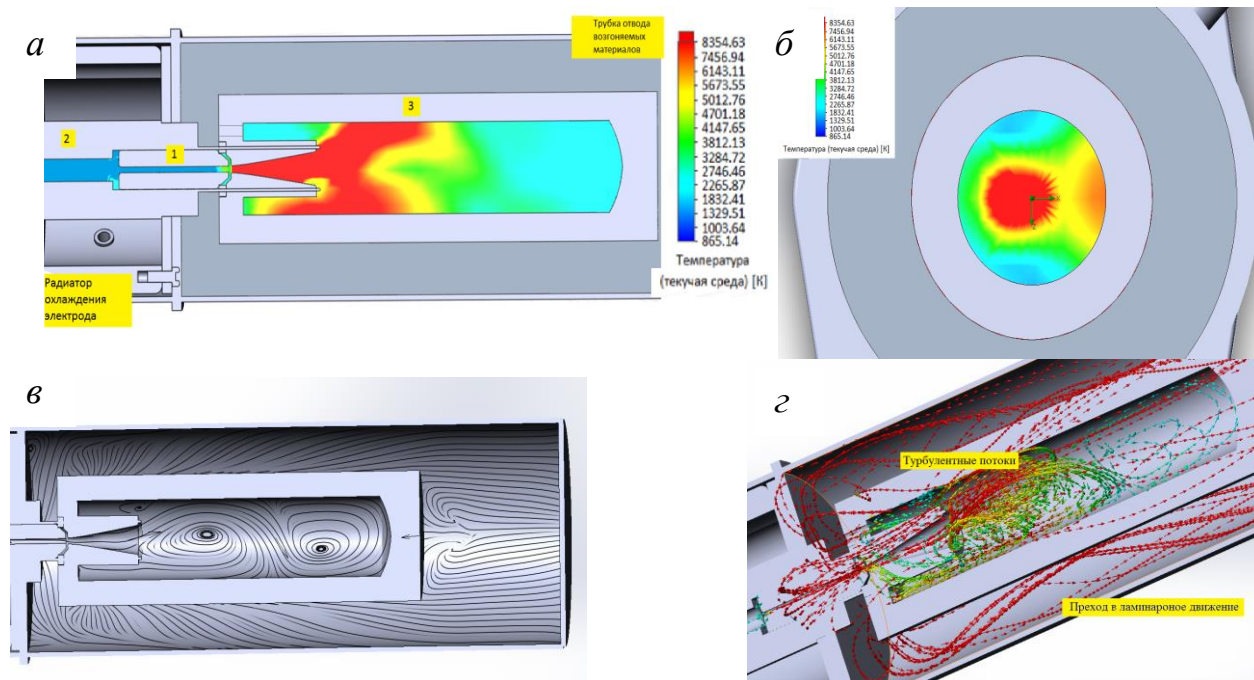


Рис. 1. Имитационная модель движения частиц в плазменном потоке:

- а, б – распределение температур в потоке плазмы по длине трубки реактора;
в – расположение вихревых очагов в реакторе синтеза; г – сечение реактора в процессе синтеза частиц

В главе 3 представлены результаты исследования структуры и свойств материалов, полученных при плазмохимическом синтезе карбидов вольфрама при использовании высококонцентрированных потоков энергии ($g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см²) из вольфрамсодержащих минеральных концентратов ДВ-региона с различной концентрацией оксида вольфрама – шеелитового (55,4 масс. % WO₃) и вольфрамата кальция (78,9 масс. % WO₃).

При изменении различных входных параметров в матрице планирования эксперимента (x_1 – л/мин; x_2 – графита, масс. %; x_3 – шихта, масс. %; x_4 – мощность плазмы, кВт; x_5 – $T_{пл}$, K; x_6 – $T_{вих}$, K) контролировались следующие показатели в продуктах синтеза: содержание вольфрама W в карбиде вольфрама W_nC_m, связанного углерода в карбидах и шлака в продуктах синтеза, масс. %.

В результате проведенных исследований по получению вольфрама W и его карбидов W_nC_m были получены следующие зависимости вышеуказанных показателей от содержания графита, размера фракции, и температуры плазменного потока.

Согласно полученным зависимостям (рис. 2, а) для шеелитового концентрата максимальный показатель массы карбида вольфрама W_nC_m достигал

76,48 масс. %, от массы порции (100 гр.), введенной в поток плазмы с 30 %-ным содержанием графита.

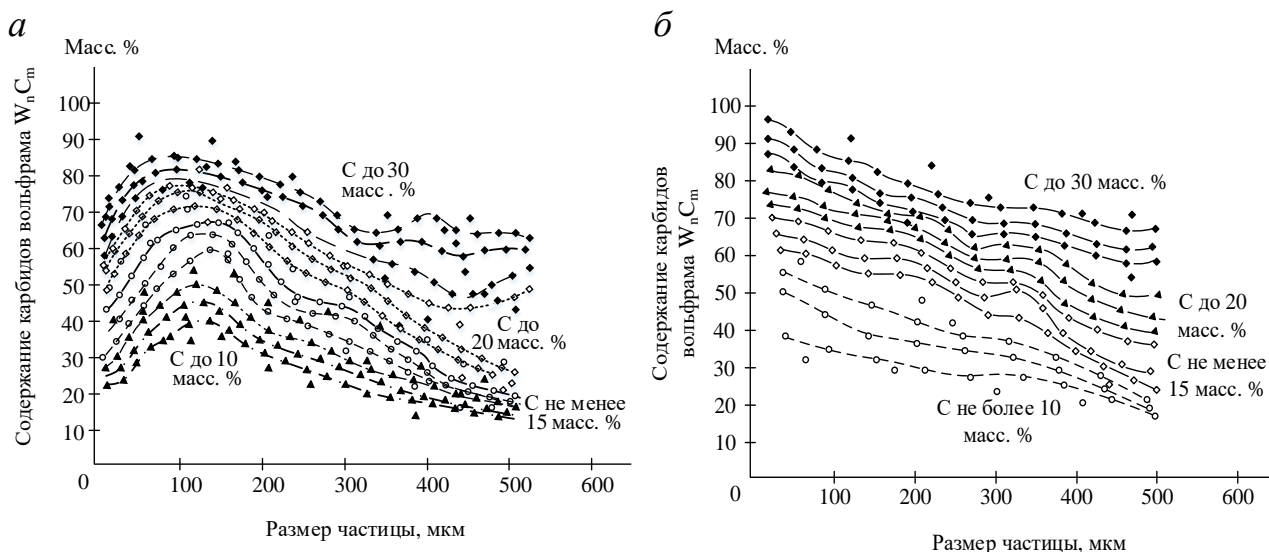


Рис. 2. Зависимость массы восстановленного карбида вольфрама WC_xW_y от объёма введённого углерода и размера фракции: а – шеелитовый концентрат; б – вольфрамат кальция

Такая масса карбида была получена благодаря проведенной механоактивации смеси концентрата и графита, с доведением размера фракции до 50...100 мкм. Необходимо также отметить, что зафиксировано примерное содержание атомарного углерода, сконденсированного в результате испарения на стенках реактора в количестве 0,4...0,8 масс. %.

При проведении аналогичных экспериментов с шихтой на основе вольфрамата кальция (рис. 2, б) максимальное значение содержания синтезированного карбида вольфрама W_nC_m достигало около 89,08 масс. % от массы порции (100 гр.), введенной в поток плазмы с 30 %-ным содержанием графита.

Размер фракции шихты после проведённой механоактивации смеси концентрата и графита составил 30...50 мкм. Установлено, что увеличение концентрации оксида WO_3 при одинаковых условиях плазменного воздействия, количества введённого в шихту графита и одинаковом времени синтеза (около 200 сек.) приводит к возрастанию не только массы карбида вольфрама, но и к возрастанию восстановленного вольфрама.

Синтезированные карбиды вольфрама, полученные при добавлении в шеелитовый концентрат графита в количестве 30 масс. % от массы порции, подвергли микрорентгеноспектральному анализу элементов; элементарный анализ показал среднее содержание химических элементов в масс. % /ат. %: 90,99/44,21 W; 5,74/47,58 C; 0,099/8,21 O₂.

Следовательно, несмотря на точность округления содержания углерода в карбидной фазе, полученный карбид вольфрама имеет стехиометрию WC ($W_{47,21}C_{47,5}=W_{0,93}C=WC$) с гексагональной структурой. Доля связанного углерода в карбиде WC составляет 5,73...6,2 масс. % (49,98 ат. %), а доля примесей полученных химических элементов – 0,02 масс. % (1 ат. %).

Содержание кислорода в карбиде WC колеблется от 0,03 до 0,17 масс. %, (от 0,3 до 1,2 ат. %). Следовательно, чистота синтезированного карбида WC соответствует порядка 99,8 масс. % (от 47,8 до 54,23 ат. %).

На следующем этапе исследовалось влияние температуры плазменного потока при различном содержании графита в шихте.

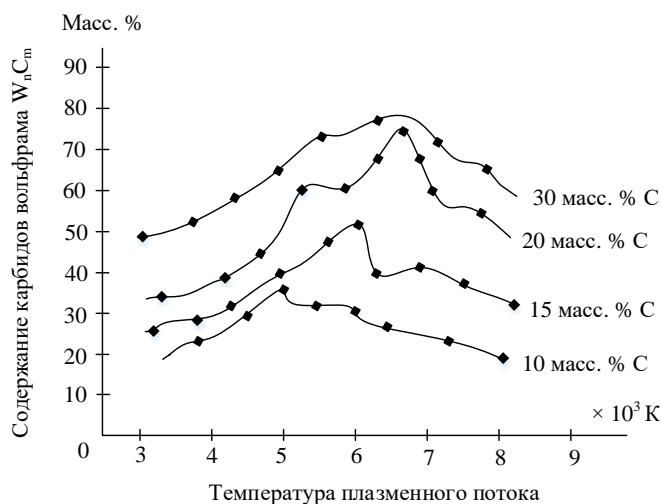


Рис. 3. Масса восстановленного карбида вольфрама W_nC_m в зависимости от температуры плазменного потока и объема углерода

- во-вторых, к смещению максимума содержания карбида вольфрама в сторону более высоких температур плазменного потока, с последующим его уменьшением, при дальнейшем понижении температуры плазменного потока.

Повышение содержания карбида вольфрама по мере уменьшения температур плазменного потока и количества графита в шихте обусловлено увеличением количества атомарного углерода. Уменьшение содержания карбида вольфрама при дальнейшем повышении температур плазмы вызвано, по-видимому, переходом атомов углерода из связанного состояния в газообразное.

Можно предположить, что при повышении температуры плазменного потока скорость охлаждения (заковки) возрастает вследствие большего переохлаждения из-за того, что скорость диффузии атомов углерода к атомам вольфрама резко уменьшается. Это приводит к уменьшению количества синтезируемого карбида вольфрама.

Не исключено, что повышение температуры плазменного потока резко увеличивает количество атомов углерода, адсорбированных на поверхности восстанавливаемых частиц. Коалесценция их в молекулы углерода резко снижает скорость образования карбида вольфрама.

Выявлены закономерности изменения содержания карбида вольфрама в продуктах синтеза, зависящего от размера частиц, температуры плазменного потока и температуры шихты (рис. 4, а).

Установлено, что при небольшом содержании углерода в шихте (до 10 масс. %), повышение температуры плазменного потока до ~ 5000 К соответствует увеличению массы образованного карбида вольфрама (до ~ 35 масс. %) с последующим ее снижением до 20 масс. %.

Увеличение содержания графита в шихте до 30 масс. % приводит:

- во-первых, к повышению массы полученного карбида вольфрама до ~ 75 масс. %, при температуре плазменного потока 6800 К;

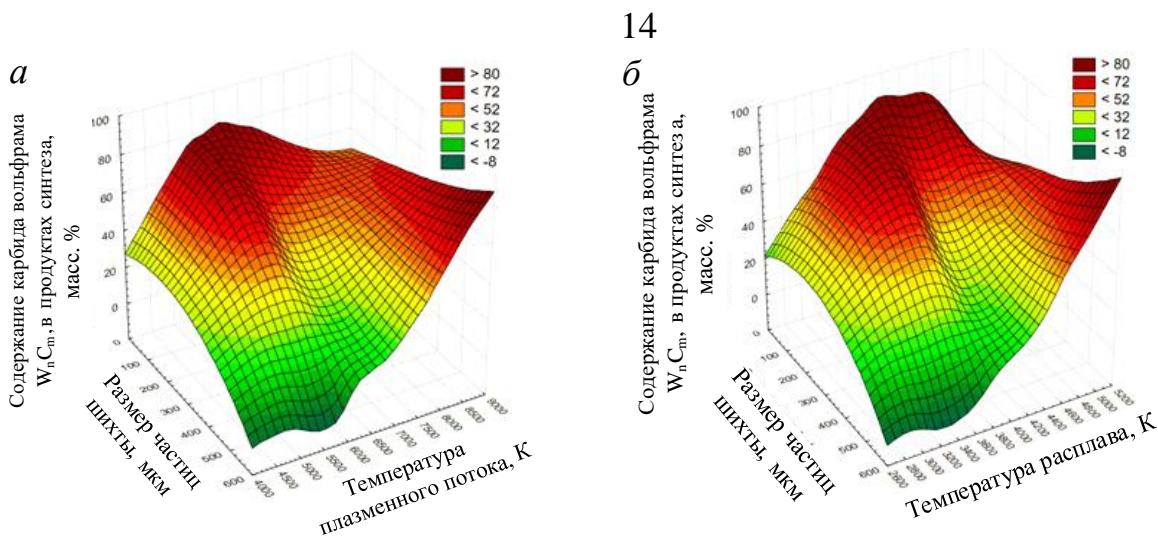


Рис. 4. Зависимость содержания массы карбида вольфрама W_nC_m в продуктах синтеза в зависимости от размера фракции и показателей температуры: *а* – $T_{\text{плаз}}$; *б* – $T_{\text{ш}}$

Зависимость массы карбида вольфрама от размера фракции шихты, подаваемой в камеру синтеза при различных температурах расплава шихты показана на (рис. 4, б).

Получены продукты синтеза на просвечивающем электронном микроскопе в целях определения кристаллической решётки полученного карбида вольфрама (рис. 5, а, б, в).

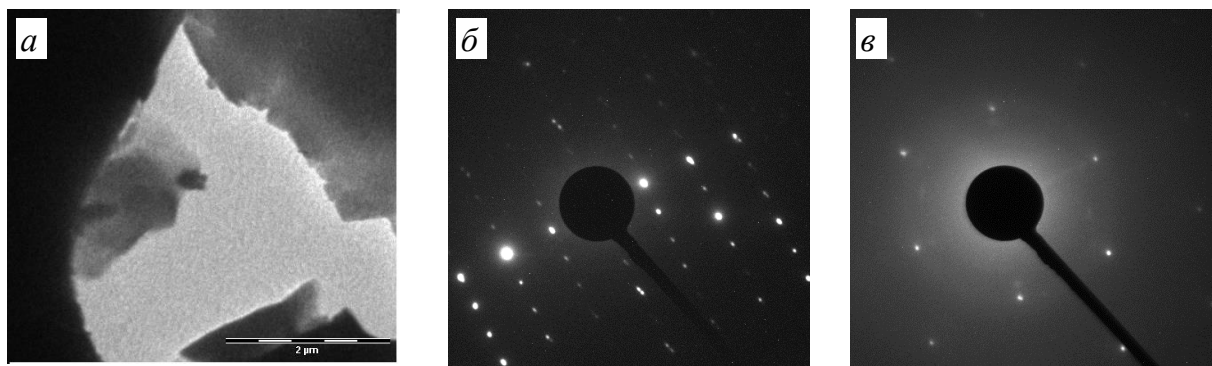


Рис. 5. СЭМ изображение карбида вольфрама $WC - W_2C$: *а* – масштаб частиц – 2 мкм; *б, в* – электронная дифрактограмма кристаллической решётки скола

По результатам исследований можно сделать вывод, что образцы полученного карбида вольфрама имеют две кристаллографические модификации:

1) α - WC с гексагональной решеткой, имеющей периоды $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм, пространственная группа $P6m2$;

2) β - WC с кубической гранцентрированной решеткой (с периодом $a = 0,4220$ нм), пространственная группа $Fm\bar{3}m$, которая устойчива свыше 2525 °С, а также карбид дивольфрама W_2C , кристаллы которого образуют гексагональную сингонию с параметрами ячейки: $a = 0,29948$ нм, $c = 0,47262$ нм, $Z = 1$.

Установлено, что образцы состоят из карбидов вольфрама с гексагональной структурой кристаллов, размеры которых колеблются от 0,01 до 5 мкм.

На рис. 6 представлена рентгенограмма образца из карбида вольфрама WC и W₂C.

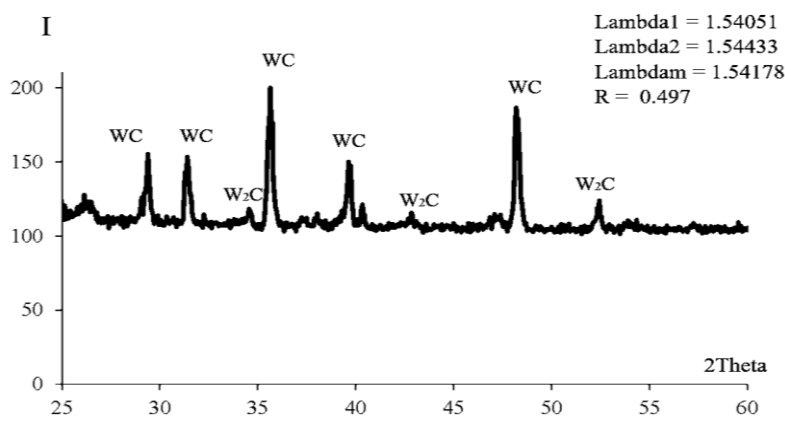


Рис. 6. Рентгенограмма карбидов вольфрама WC и W₂C

В процессе плазмохимического синтеза на основе вольфрамсодержащих минеральных концентратов, в зависимости от энергетических показателей плазмы и количества графита, наряду с карбидами вольфрама были получены образцы из восстановленного вольфрама W из его триоксида WO₃ или карбида WC. Так, например, при добавлении в шеелитовый концентрат графита в количестве 10 масс. % от общего объёма порции, при температуре плазменного потока порядка 7000 К, были получены в процессе синтеза кристаллы вольфрама, с содержанием до 1,0...3 масс. % углерода, имеющего размер от 50 до 250 мкм. Количество примесей попутных химических элементов незначительное – до 0,008 масс. %, т.е. в пределах измерительной погрешности.

Процесс восстановления вольфрама при плазмохимическом синтезе его карбидов описан в диссертационном исследовании. Следует отметить, что в поле плазмы происходит образование парокотельной фазы, в которой основной объём капле представлен восстановленным вольфрамом, исходное содержание которого больше, чем содержание попутных химических элементов и их соединений. Защитная среда инертного газа не дает вольфраму образовывать оксиды и другие химические соединения, а при недостатке углерода и высокой температуре плазменного потока образовывать карбидные фазы.

Проведено детальное исследование структуры шлака, полученного в процессе плазмохимического синтеза карбидов вольфрама из шеелитового концентрата с 30 масс. %, графитом.

Режим работы плазмотрона был настроен на генерацию плазменного потока при температурах плазмы с 6500...7000 К. При высокотемпературном воздействии плазменного потока на шихту образуется жидкая и парокотельная фазы. Частицы при выходе из потока конденсируются в процессе закалки на внутренней поверхности реактора или выводятся из него в потоке газа и пара в виде мелкодисперсной взвеси и парокотельной фазы. Шлак состоящий из карбидов на 30 масс. %, в виде соединений Ca_nC_m, соединений железа – до 11,34 масс.%, в виде Fe_nC_m и до 50 масс. % соединений попутных химических элементов.

В шлаке выявлены такие соединения, как карбиды железа Fe₂C, Fe₃C, Fe₃C₄,

FeC и FeC₂, карбиды кальция CaC₂; карбиды кремния SiC, а также карбиды различных соединений: Mg, Mn, Si и свободный C. Элементарный состав шлаковой фазы представлен в табл. 1.

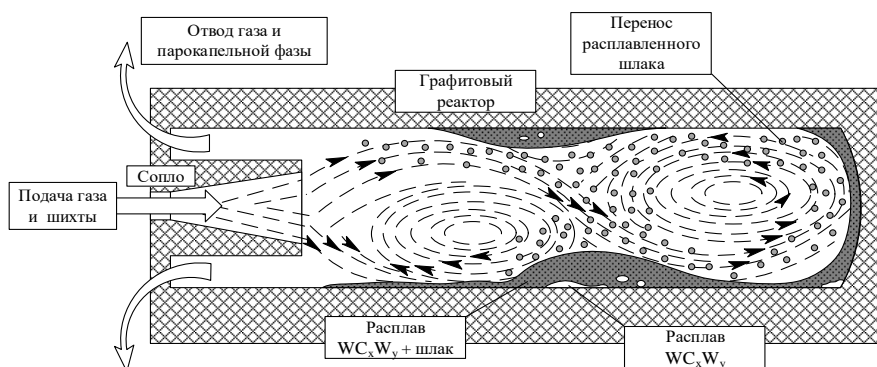
Таблица 1

Элементарный состав шлака фазы

Химический элемент (масс. %)	C	W	Si	Fe	Ca	Mg	P	Mn	O	Cu	Прочие
	11,23	8,32	9,76	11,34	29,62	4,5	4,24	0,2	17,89	0,9	2

В главе 4 приведены результаты исследований структуры и свойства синтезированных материалов – керамических сплавов, полученных при воздействии высококонцентрированных потоков энергии ($g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см²) в среде инертного газа из шихты на основе вольфрамсодержащих минеральных концентратов и восстановителя – графита.

Представлено подробное описание процесса получения нового керамического сплава на основе карбидов вольфрама WC_x и вольфрама W (WC_xW_y).

Рис. 7. Схема формирования фазы WC_xW_y в расплаве шлака

В процессе воздействия плазменного потока на шихту формируется в закрытой камере реактора расплав шлака, состоящий из карбидов в W_nC_m–Ca_nC_m–Fe_nC_m и др., в зонах завихрений газовых потоков и парокотельной фазы (рис. 7).

На рис. 7, представлена схема формирования структуры WC_xW_y в расплаве шлака.

Полученный расплав шлака (темная область на схеме) после остывания подвергался дроблению. Полученный материал состоял из шлака и твердых легко отделяемых частиц, имеющих мелкодисперсную металлическую структуру. На рис. 8, а, в схематичном виде представлена модель формирования сплава WC_xW_y, в виде слоев, расположенных на стенке реактора.

Вследствие более высокой плотности в расплаве соединений из вольфрама и углерода большая часть шлака выводится из расплава на поверхность.

Кроме того, при перегреве шлакового расплава выше температуры плавления в закрытой камере реактора происходит процесс возгонки до парокотельной фазы с последующим переносом материала потоком газа.

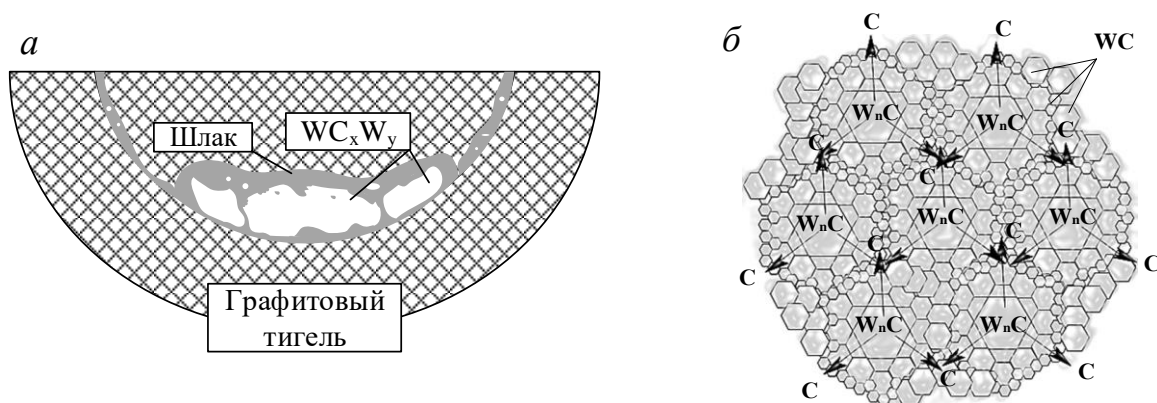


Рис. 8 . Схемы получения двухфазного сплава WC_xW_y при плазмохимическом синтезе в графитовой камере: а - схема образования и расположения двухфазного сплава; б - схема формирования структуры сплава

Расплав сплавлялся и остывал на стенке реактора, температура которых была значительно ниже температуры плавления (температуры расплава). При постепенном накоплении частиц, состоящих из WC_xW_y , в процессе их скопления углерод переносился в расплаве или выносился из него. Углерод переходит в состояние газа и отбирает не прореагировавший кислород, и далее выводится со шлаком, переходя из фазы W_2C в фазу WC . При отделении углерода из фазы WC образуется вольфрам.

При избытке углерода в структуре появляется графит, а при его дефиците образуется фаза W_6C – h-фаза. Максимальная прочность твердых сплавов достигается при отсутствии в структуре как графита, так и h-фазы, снижающей прочность в сплаве ниже ВК, так как уменьшается содержание кобальта в сплаве в связи с его переходом в состав карбида.

На рис. 8. б, представлена схема формирования двухфазного сплава WC_xW_y при плазмохимическом синтезе.

Как видно на рис. 9, карбиды WC в исследуемом сплаве представляют непрерывный скелет, вокруг которого кристаллизуется смесь фаз $W+W_6C$ в соответствии с принципом Шарпи.

При этом, предполагается, что W_6C является связующей связкой для карбида WC и вольфрама W . Карбиды вольфрама на рис. 9, представлены светлой областью в виде прожилок.

Фазовый анализ сплава WC_xW_y показал наличие в связующих структурах соединяющих фаз: WC , W_6C , W . Содержание углерода в фазе WC – около 6,5 масс. %, в фазах W_6C+W – около 30 масс. %, количество шлаковой фазы составило ~2 масс.%. В состав шлаковой фазы входят продукты синтеза попутных химических элементов концентрата с углеродом – W_nC_m , Ca_nC_m , Fe_nC_m и др.

Фазовый анализ сплава WC_xW_y подтверждает наличие других структурных составляющих – кристаллов WC (темные участки) и смеси фаз W_6C+W (светлые участки).

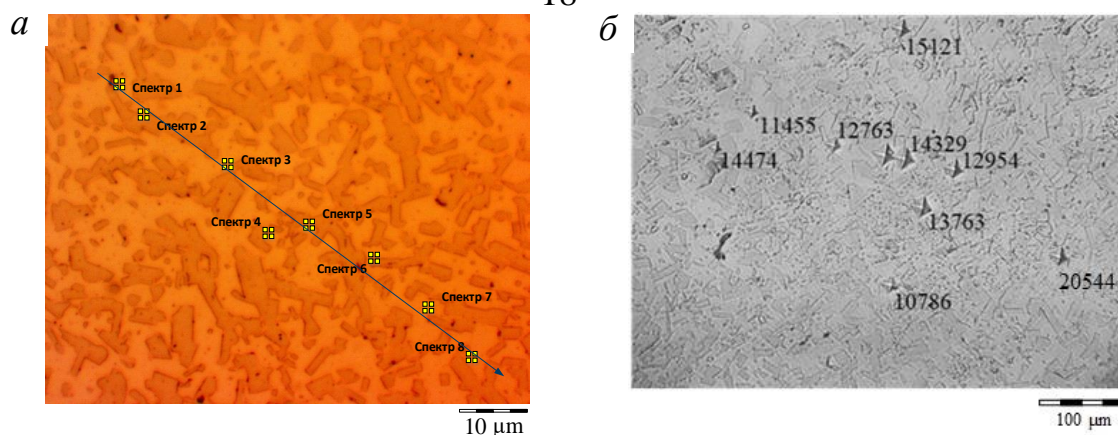


Рис. 9. Фото микроструктуры сплава на основе карбида вольфрама: а – спектр химического анализа, б – измерение микротвердости

Микротвердость фаз WC изменяется от 13 до 20 ГПа (среднее 11,95 ГПа), а микротвердость смеси W_6C+W – от 9 до 13 ГПа (среднее 12,63 ГПа). Нанотвердость кристаллов WC колеблется от 40 до 60 ГПа (средняя 48,29 ГПа), а нанотвердость смеси фаз W_6C+W – от 27 до 35 ГПа (среднее 27,29 ГПа).

Кроме того, представлены результаты исследований сплава ВК6, полученного на основе синтезированного материала $WC+W_6C+W$ с использованием вольфрам-содержащих минеральных концентратов ДВ региона, с применением энергий высокой плотности в среде инертного газа.

В процессе плазмохимического синтеза сплава WC_xW_y получены наноразмерные кристаллы карбида вольфрама WC (6,7 масс. % C), что в процессе доводки и прессовки позволило получить качественный твердый сплав с 1,0 %-ным содержанием пор с пределом прочности при изгибе 155,3 кгс/мм², плотностью 14,9...15,7 г/см³, твердостью по шкале HRC – 91,8.

Параллельно в соответствии с существующей технологией получения твердых сплавов (ВК) экспериментальный карбид вольфрама WC смешивали с пластификатором и цементирующим металлом – связкой, в качестве которого использовался кобальт (Co) в количестве 6 масс. % от взятой массы WC.

Полученную смесь прессовали и спекали в вакууме до получения сплава ВК6. Все параметры полученного сплава ВК6 соответствуют ГОСТ 3882-74.

Результаты измерений физико-механических свойств полученного сплава ВК6 в соответствии с эталоном представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-механические свойства экспериментального твердого сплава ВК6
в сравнении с эталоном**

Образцы измерений	Предел прочности при изгибе, Н/мм ² (кгс/мм ²), не менее	Плотность $\times 10^3$ кг/м ³ (г/см ³)	Твердость HRC, не менее
Эталон ВК 6	1519 (155)	15,0...15,3	89,5
Экспериментальный ВК6	1523 (155,3)	14,9...15,7	91,8

Таким образом, согласно данным, полученный из экспериментального порошка карбида вольфрама, твердый сплав ВК6 удовлетворяет показателям ГОСТ

3882-74, пористость не превышает 0,4%.

В главе 5 приведены результаты исследований по восстановлению титана и образованию его карбида TiC и описаны условия проведения плазмохимического синтеза карбида титана из титаносодержащих концентратов (рутилового – 75,5 масс. % TiO_2 и ильменитового – 48,64 масс. % TiO_2). Температура плазмы 3580...7650 К, концентрация графита варьировалась от 10 до 50 масс. % от массы шихты.

После проведения плазменного синтеза шихты на основе титаносодержащих концентратов остывания материала и дробления был получен и исследован образец.

Установлены зависимости массы карбида титана (рис. 10) металлического титана (рис. 11 а, б) в процессе плазмохимического синтеза из рутилового и ильменитового концентрата при различном содержании графита от – 10 до 50 масс. %.

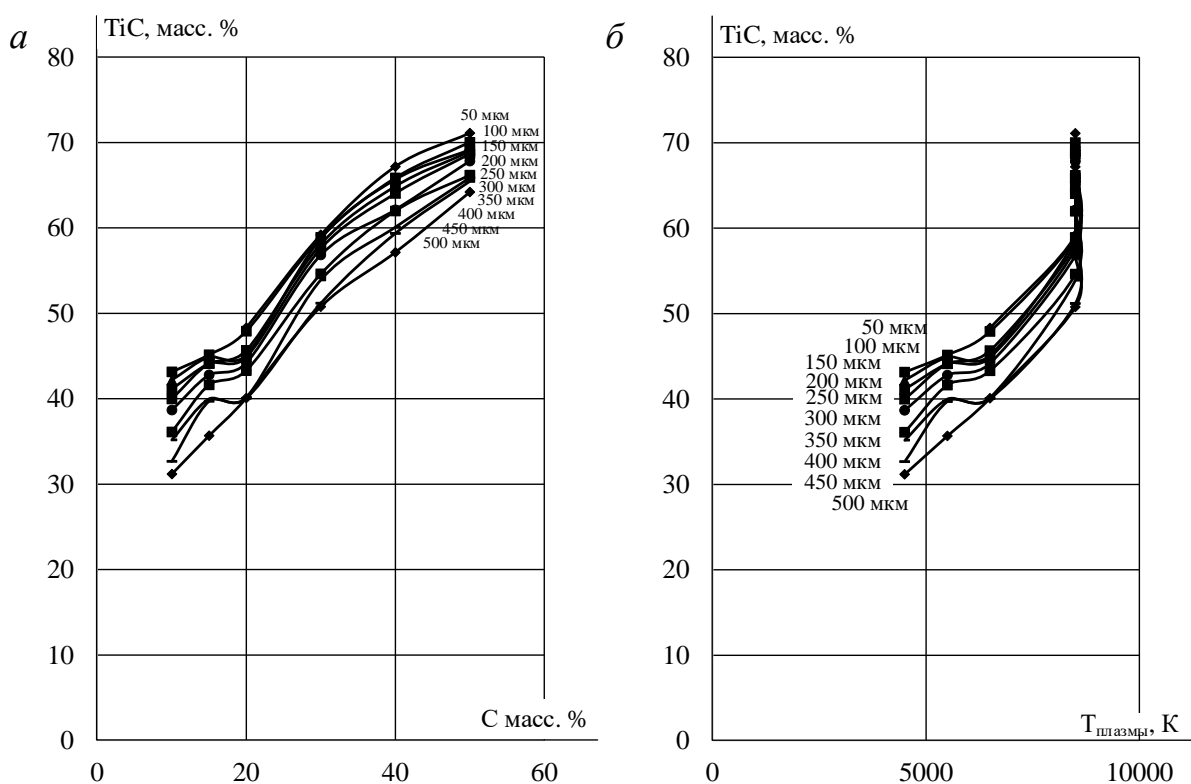


Рис. 10. Зависимость массы карбида титана TiC в продуктах синтеза: а – от массы введенного графита C масс. %; б – от температуры плазменного потока $T_{\text{плазмы}}$, К

По результатам химического и фазового анализов установлено наличие фазы TiC содержанием общего углерода около 20 масс. % независимо от состава концентрата.

Наибольшая масса карбида титана TiC получена при добавлении в состав шихты около 50 масс. % графита (рис. 10 а). Наиболее оптимальным является размер фракции шихты подаваемый в реактор от 50 до 200 мкм (но при размерах < 50 мкм, количество восстановленного карбида титана стремится к постоянному значению). При более высоких параметрах фракции процесс протекает не так активно с образованием большего количества шлака, в состав которого входят сложные соединения и частицы оксида титана Ti , свободный углерод в виде графита,

железоуглеродистые соединения и т.д.

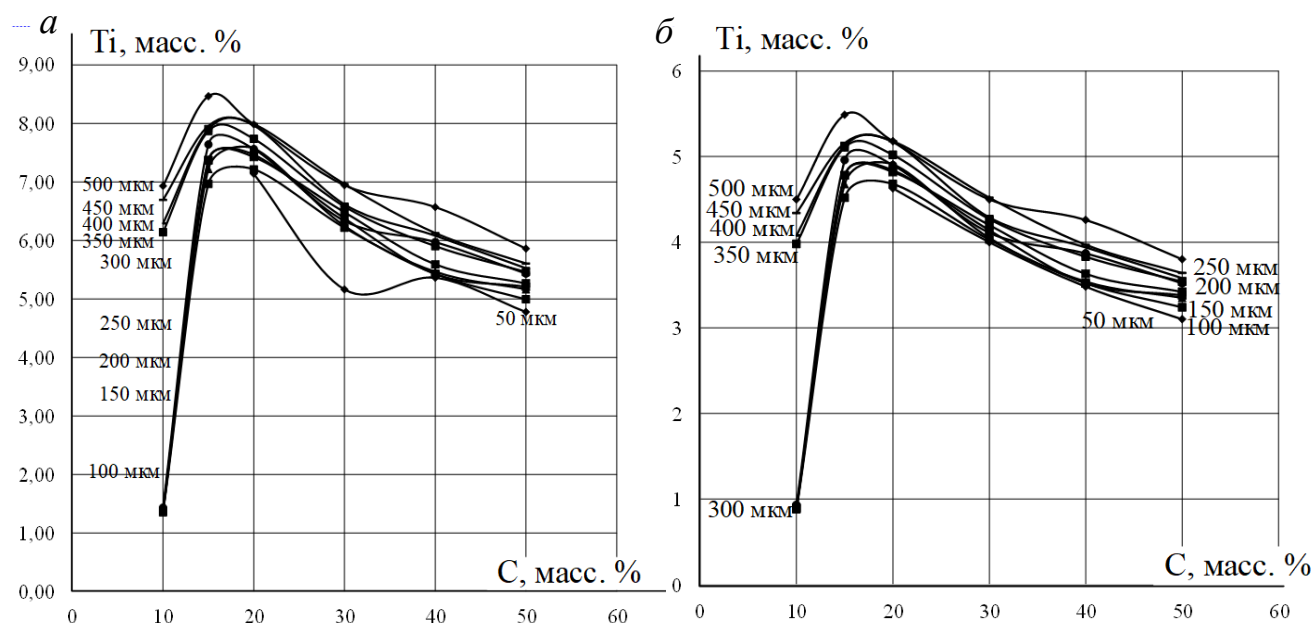


Рис. 11. Зависимости изменения массы восстановленного титана Ti в продуктах синтеза: а – рутиловый концентрат; б – ильменитовый концентрат

Температура плазмы, при которой протекает синтез карбидов титана составляет 7650...8500 К (рис.10, б). На рис. 12, а и б, представлено фото образцов в отражённых электронах преимущественно TiC из области ламинарного движения газа. Установлено, что небольшой выход восстановленного титана составил 8...9 масс. %, при этом установлено, если количество введенного в шихту графита составляет 10...20 масс.%, а температура плазменного потока не превышает 6000 К.

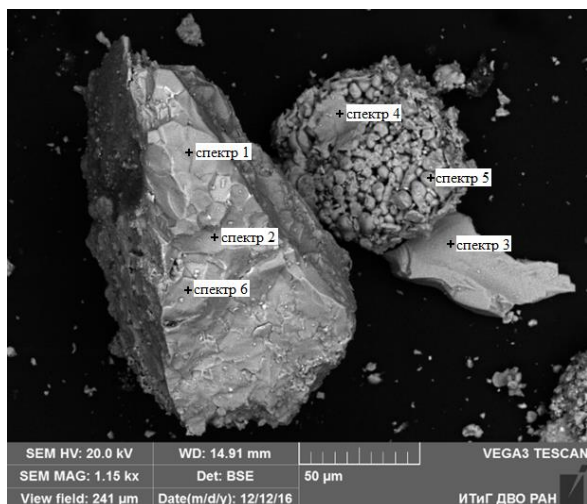


Рис. 10. Фото образца в отражённых электронах TiC из области ламинарного движения газа

Выявлено, что при увеличении размера фракции шихты от 300 мкм и выше масса восстановленного титана увеличивается (рис. 10, а). Однако, с увеличением температуры более 6000 К и количества графита более 20 масс. %, независимо от размера фракции, снижается масса восстановленного титана.

Масса остаточного шлака в продуктах синтеза зависит от количества введенного в состав шихты графита, размера фракции и температуры плазменного потока.

Масса шлака при увеличении массы графита в шихте, и степени механической активации снижается, также снижается при увеличении температуры плазменного потока до 8200 К.

Превращение Ti в карбид TiC протекает при добавлении в состав шихты до

20 масс. % и более графита, при этом температура плазменного синтеза должна достигать 5800 К и выше.

Размер фракции влияет на количество связанного углерода в составе TiC только при достижении температуры плазмы не более 5000 К и 20 масс. % графита, при более высоких показателях в процессе плазмохимического синтеза масса связанного углерода в карбиде TiC составляет 18...23 масс. %. Среднее содержание углерода в карбиде титана TiC составляет 17 масс. %, а Ti окала 85 масс. %. Размер частиц карбида титана варьируется от 1 нм до 100 мкм. Частицы легко поддаются измельчению, обладают высокой стойкостью к химическим реагентам, что позволяет проводить процедуру выщелачивания попутных химических элементов Fe, Mn, Al, и др.

Чистота конечного продукта без посторонних примесей достигает 98,5 масс. % TiC. Фазовый анализ показал, что масса карбида TiC составляет 74,73 масс. %, Ti – 25,47 масс. % и свободного углерода порядка 0,2 масс. %.

Природа процессов плазмохимического синтеза карбидов титана из ильменитового концентрата отличается от аналогичного при использовании рутилового концентрата, так как, кроме TiO₂ присутствует значительное количество оксидов железа в различных аллотропных состояниях: 35,6 масс. % FeO и до 8,5 масс. % Fe₂O₃. В связи с этим, первоначально будут протекать реакции синтеза соединений железа с углеродом, а только потом с титаном.

Фазовый анализ образцов полученных при плазмохимическом синтезе шихты на основе ильменитового концентрата и графита, показал наличие TiC с кубической решёткой. Общая масса TiC на участке образца площадью 32,5 мкм² составил порядка 81,5 масс. %, где связанный углерод в соединениях составил до 20 масс. %, Fe – 44,5 масс. %, Si – 2 масс. %, прочие элементы до 2 масс. %.

Шлак в своем составе имеет интерметаллидную Fe_xTi_yC_z структуру с небольшим содержанием TiC и Ti от 2 до 4 масс. %, при этом содержание углерода составляет от 7,62 до 8,2 масс. %; Si – порядка 4,5 масс. %; Fe – порядка 86,81 масс. %.

Кроме того, выявлено, что высокотемпературная среда плазмы позволяет разрушать кристаллическую решётку минерала и возгонять в виде парокапельной фазы все элементы шихты. Установлено, что менее тугоплавкие химические элементы возгоняются раньше титана, это позволяет получать частицы как более высокой чистоты, так и различного размера при кристаллизации зародышевой фазы.

Общие выводы

1. Разработана модель эксперимента, позволяющая на практике определять и корректировать входные показатели плазмы при проведении плазмохимического процесса, и методика организации высокоэнергетического воздействия на частицы шихты при температуре плазменного потока 3380...7650 К, которая позволяет получать не только тугоплавкие металлы и их карбиды, но и корректировать показатели плазмы в зависимости от концентрации оксидов основных металлов.

2. Разработана имитационная модель, на основе которой были рассчитаны, визуализированы и исследованы переходные процессы движения потоков ионизированного газа и парокапельной фазы, вихревые и ламинарные зоны, что позволило

описать природу движения частиц в плазменном потоке.

3. Установлено, что энергетические показатели плазмы, содержание различных компонентов в шихте, степень механической активации влияют на продукты синтеза и определяют качественные и количественные показатели продуктов синтеза.

4. Разработанные экспериментальные методики и критерии получения тугоплавких металлов и их соединений с углеродом из минеральных концентратов позволяют использовать рудные концентраты с содержанием металлов вольфрама или титана в виде оксидов в пределах 14...75 масс. % и выше.

5. Установлено, что в процессе плазменного синтеза карбидов вольфрама при $g > 10^4 - 10^5$ Вт/см² из шеелитового концентрата происходит восстановление вольфрама и его карбидов WC, W₂C+W_xC. Технология получения карбида вольфрама WC, с использованием плазмохимического синтеза, позволяет получать чистоту конечного продукта в пределах до 99,5 масс. %, при этом использование плазмы, позволяет получить моновольфрам и карбиды вольфрама WC как полуфабрикат высокой чистоты с размерами частиц около 1...5 нм, причем в один технологический приём.

6. Выявлен и научно обоснован факт выброса менее тугоплавких химических элементов Fe, Si, Ca, Mg, O и т. д. из плазменного потока в процессе плазменного синтеза в виде мелкодисперсных частиц, капель, парокапельной фазы и смеси газов.

Установлено, что выброс менее тугоплавких соединений, в отличие от W(W_xC_y), происходит намного раньше.

7. Установлено, что можно проводить восстановление титана и его карбидов из рутилового концентрата с содержанием TiO₂ от 30 до 75 % и более, применяя энергию высокой плотности: $g > 10^4 - 10^5$ Вт/см².

Технология получения TiC с использованием плазмохимического синтеза позволяет получать чистоту конечного продукта в пределах до 98,5 масс. % и содержанием углерода около 20 масс. %, с размером частиц от 1 до 150 нм, причем в один технологический приём.

8. Выявлено и научно доказано, что при плазменном синтезе ильменитового концентрата происходит образование соединений интерметаллидной группы Fe_xC_y, восстановление Ti и его карбидов TiC.

Установлено, что получение связей Fe_xC_y происходит раньше, чем TiC, при этом карбид титана не успевает в значительной мере раствориться в сплавах Fe_xC_y, а его содержание достигает от 2 до 5 масс. %, при условии, если количество восстановителя достаточно для полного восстановления железа из оксида. При этом содержание углерода и концентрата должно составлять 1:1 от общего объёма, что позволяет получать 3 фазы от общего объёма синтезированного материала.

Полученный материал состоял из соединения типа Fe_xC_y, TiC и шлака, а также попутных химических элементов, более того он легко поддавался дальнейшей обработке и сепарации.

9. Установлено, что полученный в ходе плазмохимического синтеза сплав из шихты на основе шеелитового концентрата имеет в основном двух- или трехфазный состав, включающий в себя карбидную фазу WC и фазу W. Выявлено, что фаза W₆C является переходной и связующей фазой для полученного сплава.

Кроме того, установлено, что содержание карбидной фазы в сплаве составляет

88 %, в результате чего сплав обладает высокими показателями микротвердости, что было выявлено в ходе его исследования, где измерения составили около 20 ГПа для карбидной фазы и 15 ГПа – для матрицы, т.е. фазы $W_6C + W$.

Важно отметить, что полученная композиция состоит из двух химических элементов вольфрама и углерода, а распределение фаз в сплаве отличается от сплавов похожего типа, полученных методом порошковой металлургии.

Кроме того, выявлено что структура сплава, в отличие от аналогов, является монолитной, с низким содержанием пор до 0,1 %.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные работы, опубликованные в журналах перечня ВАК РФ:

1. Кузьмичев Е.Н., Николенко С.В., Балахонов Д.И. Получение карбида вольфрама воздействием плазмы на шеелитовый концентрат // Химическая технология.– 2017.– № 3.– С. 113-118.

2. Кузьмичев Е.Н., Николенко С.В., Евстигнеев А.И., Балахонов Д.И. Получение карбида вольфрама из шеелитового концентрата концентрированными потоками энергии // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.– 2017.– Т.1. № 3.– (31). С. 97-105.

3. Кузьмичев Е.Н., Николенко С.В., Балахонов Д.И. Получение карбида титана воздействием плазмы на рутиловый концентрат // Химическая технология.– 2018.– №9.– С. 395-402.

Статьи, входящие в международную систему цитирования Scopus:

4. E.N. Kuzmichev, Hosen Ri, S.V. Nikolenko, D.I. Balakhonov. Production of functional materials on the basis of tungsten multicomponent mineral resources // MATEC Web of Conferences 166. – 2017. –URL: DOI:10.1051/mateconf/201710603030.

5. E.N. Kuzmichev, S.V. Nikolenko, D.I. Balakhonov. Preparation of Tungsten Carbide from Scheelite Concentrate using Concentrated Energy Fluxes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering.– 2018.–Vol. 52.– No.– 4, pp. 619–623.

Патенты:

6. Пат. № 2016149703 Российская Федерация, МПК⁵¹ C01B31/34, C01G41/00, C22B34/36, B22F 9/20, B82Y30/00: Способ получения нанокарбида вольфрама [Текст] / Е.А. Дроздов, Е.Н. Кузьмичев, Д.И. Балахонов; заявитель Дальневосточный гос-у путей сообщения.– №2016149703; заявл. 16.12.2016; опубл. 19.06.2018, Бюл. № 17.

Прочие публикации:

7. Балахонов Д.И., Кузьмичев Е.Н. Способ получения вольфрама из шеелитового концентрата при воздействии на него энергиями высокой плотности // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке.– 2015.– Т.1.– №1.– С. 15-21.

8. Кузьмичев Е.Н., Балахонов Д.И. Получение функциональных материалов на основе вольфрам содержащего многокомпонентного минерального сырья // Computational nanotechnology. М.: – 2015.– №3.– С.39-44.

9. Кузьмичев Е.Н., Балахонов Д.И., Коновалова Н.С., Крутикова В.О. Исследо-

вание карбида вольфрама, полученного путем высокотемпературного синтеза энергиями высокой плотности из шеелитового концентрата // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2016. – Т.1. – С.20-24.

10. Кузьмичев Е.Н., Балахонов Д.И., Крутикова В.О. Получение карбида вольфрама из шеелитового концентрата // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2018. – Т.1. – С.19-22.