

DOI: 10.18721/JEST.230126

УДК 621.762

Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ: АНАЛИЗ, ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ

Проведены анализ и систематизация сведений о способах производства карбида циркония. Показано, что базовым способом является карботермический синтез, реализуемый в различных вариантах (печной синтез из традиционных и высокодисперсных шихт; плавление-кристаллизация; плазменный нагрев; в электротермическом кипящем слое). СВС-процесс не нашел широкого применения, но может быть востребован для получения многофункциональных наноструктурных пленок, которые содержат карбид циркония. Механосинтез позволяет получать нанокристаллический карбид циркония, но в препаративных количествах. Достигнутые показатели плазмосинтеза позволяют рассматривать его как наиболее перспективный из известных способов получения карбида циркония в наносостоянии. Способ осаждения из парогазовой фазы ориентирован на формирование карбидных пленочных покрытий и самостоятельного значения в производстве карбида циркония не имеет.

ПРОИЗВОДСТВО; КАРБИД ЦИРКОНИЯ; ПЛАЗМОСИНТЕЗ; НАНОПРОШКИ; МЕХАНОСИНТЕЗ; СВС; ОСАЖДЕНИЕ.

Ссылка при цитировании:

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

T.I. Alexeyeva, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, S.G. Galevsky

TECHNOLOGICAL SOLUTIONS IN PRODUCTION ZIRCONIUM CARBIDE: ANALYSIS, EVALUATION OF AND PROSPECTS

The paper presents the analysis and systematization of information about the production of zirconium carbide. It has been shown that the basic carbothermic synthesis method is implemented in various options (furnace synthesis from traditional and highly disperse batches, crystallization-melting, plasma heating, in electrothermal fluidized bed). SHS process is not widely used, but may be in demand for multifunctional nanostructured films containing zirconium carbide. Mechanosynthesis produces nanocrystalline zirconium carbide, but in preparative amounts. Results obtained by plasma synthesis allow to consider it as the most promising of the known methods for producing nanostructured zirconium carbide. The deposition method of vapor-gas phase is focused on the formation of carbide film coatings and has no independent value for the production of zirconium carbide.

PRODUCTION; ZIRCONIUM CARBIDE; PLASMASYNTHESIS; NANOPOWDERS; MECHANOSYNTHESIS; SHS; PRECIPITATION.

Citation:

T.I. Alexeyeva, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, S.G. Galevsky, Technological solutions in production zirconium carbide: analysis, evaluation of and prospects, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (1) (2017) 256–270, DOI: 10.18721/JEST.230126

Введение

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов для работы в экстремальных условиях — при высоких температурах и напряжениях, под воздействием агрессивных сред и т. п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию тугоплавких металлов и их соединений — боридов, карбидов, нитридов и силицидов, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают жаростойкостью и жаропрочностью, специфическими физическими и химическими свойствами. Эти соединения в значительной степени определяют свойства разнообразных сплавов, начиная от углеродистых и легированных сталей и кончая твердыми сплавами, применяющимися для металлообработки и бурения горных пород. Среди карбидов тугоплавких металлов высокими эксплуатационными свойствами обладает карбид циркония, что делает его потенциально пригодным для решения многих задач современного материаловедения: в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов, разнопрофильных композиционных материалов, для защитных покрытий, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов и материалов и т. д. В связи с этим с целью выявления доминирующих тенденций и перспектив изучена научно-техническая литература и осуществлен патентный поиск, охватывающие технологические варианты получения карбида циркония.

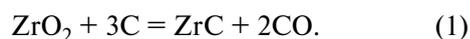
Анализ технологических вариантов производства карбида циркония

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

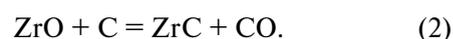
Печное карботермическое восстановление диоксида циркония с использованием компактированной шихты. Принято считать, что данный способ получения — наиболее эффективный и экономичный [1]. Восстановлением диоксида циркония углеродом (графитом) получают технически чистый карбид циркония в промышленных масштабах. Смеси диоксида циркония и углерода (графита) в количествах, соответствующих полному прохождению реакции синтеза,

перемешивают в смесителе, протирают через сито, прессуют под давлением 98,1–196,2 Па в таблетки, помещают в печь и нагревают до требуемой температуры. Реакционную смесь науглероживают в одну или несколько стадий в электропечах сопротивления или в газовых печах. После выгрузки из печи карбид измельчают и классифицируют по крупности.

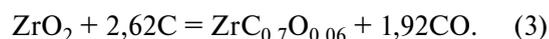
Восстановление диоксида циркония целесообразно проводить в вакууме, что исключает возможность азотирования, сдвигает равновесие реакции и позволяет проводить ее при более низких температурах. В вакууме также достигается большее содержание связанного углерода в карбиде. Равновесие в системе ZrO_2-C впервые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



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



По данным [2, 3] при температурах 1773–1973 К и давлении 26–133,3 кПа (150–1000 мм. рт. ст.) образуется оксикарбид состава $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ с периодом решетки 0,4665 нм. Уравнение реакции, которому соответствует равновесие при этих температурах, имеет вид



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

В промышленных условиях способ осуществляется в автоматизированных печах полупрерывного типа с виброперемешиванием слоев гранулированных шихт и готовых продуктов [4]. Синтез осуществляется при температуре 2173 К, время выдержки составляет 90 минут. Исходные шихты (например, оксид и сажа) гранулируют на таблет-машине ТП-40 с использованием раствора поливинилового спирта в качестве пластификатора. Гранулированную шихту загружают в реактор печи и при достижении в ней заданной температуры через определенные

промежутки времени включают вибратор, гранулы готового продукта поступают в зону охлаждения. При накоплении гранул ковш опрокидывают, вибратор выключают, и реактор наполняют новой порцией шихты из бункера; гранулы измельчают в вибромельнице и подвергают классификации на вибросите. Печь работает в условиях вакуума. Содержание циркония составляет 87,8–88,7 %, углерода — 10,6–11,3 %, что незначительно расходится с расчетными значениями (88,36 и 11,64 % соответственно).

Печное карботермическое восстановление диоксида циркония нановолокнистым углеродом из порошковой шихты. В работе [5] исследовался карботермический способ синтеза карбида циркония при использовании нановолокнистого углерода. Использование более дисперсного реагента (НВУ) позволило снизить параметры (температура и продолжительность) этого процесса [6, 7].

Шихта для синтеза ZrC готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для реакции (1). В качестве углеродсодержащего материала применялся НВУ, получаемый при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 823 К [8]. Температура начала восстановления составляла 1940 К (1670 °С). В экспериментах температура составила 2273, 2373, 2473 К, продолжительность выдержки при всех этих экспериментах составила 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33,9; 34,5 и 34,4 %) совпадала с расчетной (35,2 %), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы — карбида циркония. Анализ образцов на содержание циркония показал следующие результаты: для образца, синтезированного при 2373 К, содержание циркония равно 87,8 %, а углерода — 11,8 %, т. е. близко к расчетным (88,35 и 11,35 % соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах. Удельная поверхность и пористость образцов, определенная по методу БЭТ, составила соответственно 2,8; 1,5 и 1,3 м²/г. Полученный материал имеет не-

значительное содержание примесей и состоит из частиц размером 2–3 мкм.

Печное карботермическое восстановление диоксида циркония из высокодисперсной шихты. В работе [9] предложен способ, включающий: получение органических растворов координационных соединений циркония с органическими лигандами и последующее добавление в них полимеров или их растворов — источников углерода — в необходимом соотношении; контролируемый гидролиз по методикам золь-гель технологии, ступенчатую сушку геля при температурах 293–523 К; пиролиз в инертной атмосфере или при пониженном давлении в температурном интервале 623–873 К с последующим карботермическим синтезом в интервале температур 873–1473 К при давлении 10⁻¹–10⁴ Па.

Для получения карбида циркония готовили 10 мл 0,20 М раствора Zr(C₅H₇O₂)₂(OC₄H₉)₂ в толуоле, к раствору при интенсивном перемешивании добавляли 0,24 г раствора фенолформальдегидной смолы ЛБС-1 с содержанием углерода после пиролиза 30 %. Гидролиз проводят водно-спиртовой смесью. После ступенчатой сушки проводили предварительную карбонизацию системы в атмосфере аргона при температуре 673 К. Карботермическое восстановление оксида циркония осуществляли в трубчатой печи при температуре 137 К и давлении 510 Па. При восстановлении образовывалась кубическая фаза монокарбида циркония. Описанному способу получения карбида циркония соответствует схема, представленная на рис. 1.

Способ обладает следующими преимуществами:

позволяет получить карбид циркония в температурном интервале 873–1473 К, что существенно ниже температуры промышленного синтеза (1773–2173 К);

образующийся карбид циркония представляет собой сферические частицы высокой дисперсности (менее 100 нм), что позволяет исключить стадию измельчения, которая для твердых карбидов приводит к существенному загрязнению и другим технологическим трудностям;

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

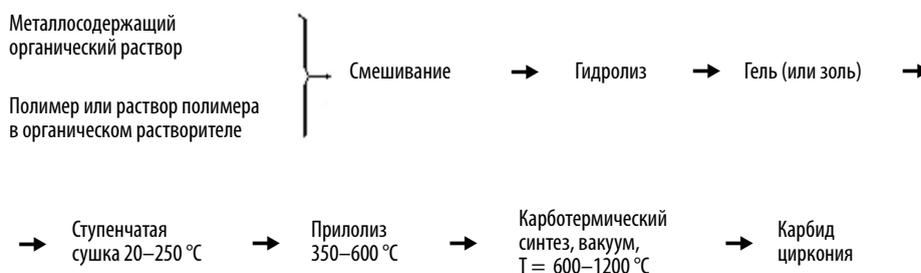


Рис. 1. Технологическая схема получения карбида циркония

Карботермическое восстановление диоксида циркония при расплавлении в дуговой электропечи. Технологическим вариантом является сплавление цирконового песка, содержащего 67 % ZrO_2 , с углеродистым материалом в дуговой электропечи [1]. В составе восстановителя обычно используются отходы графитовых изделий (тиглей, электродов и др.).

Карботермическое восстановление диоксида циркония при плазменном нагреве компактированной шихты. Карбид циркония, практически не содержащий примесей кислорода, был получен при восстановлении диоксида циркония углеродом в условиях нагрева шихты плазменной струей аргона [10]. Образцы, состоящие из смеси ZrO_2 и углерода, прессовали в виде кубиков и нагревали на водоохлаждаемой медной подложке плазменной струей аргона до 2770 К [10]. Состав полученного продукта соответствовал $ZrC_{1-x}C$, а средний размер частиц — 0,005–0,1 мкм.

Карботермическое восстановление диоксида циркония в электротермическом кипящем слое. В работах [11–13] исследовался способ получения карбида циркония восстановлением диоксида в реакторе электротермического кипящего слоя (ЭТКС). Процесс осуществляется в вертикальном графитовом реакторе с ЭТКС при температурах 1673–2073 К. Исходным сырьем для получения карбида циркония служат измельченные до размера 0,1–0,4 мм порошок ZrO_2 и углеродный восстановитель в виде нефтяного кокса или малозольного угольного карбонизата рексила.

Схема реактора с ЭТКС приведена на рис. 2.

Принцип работы реактора ЭТКС заключается в создании электротермического кипящего слоя из смеси частиц ZrO_2 и углеродного восстановителя заданного состава. В условиях ЭТКС происходит сложное взаимодействие

электрических, тепловых и химических процессов, которое приводит к определенным особенностям образования промежуточных соединений и конечных продуктов.

Способ получения карбида циркония восстановлением посредством использования технологии ЭТКС предполагает следующую последовательность стадий. Первоначально в реактор загружается исходное количество частиц углеродного восстановителя с заданным распределением частиц по размерам. Непрерывная загрузка исходных материалов производится в верхней части реактора, выгрузка продукта — через выводной канал в его нижней части. Исходные диоксид циркония и углеродный восстановитель могут подаваться в реактор как отдельно, так и в виде предварительно подготовленной смеси.

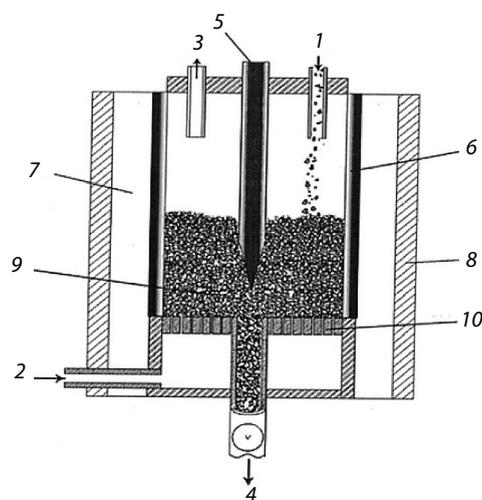


Рис. 2. Реактор с электротермическим кипящим слоем (ЭТКС):

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

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

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

ряды между псевдосжижаемыми частицами создают область микроплазмы и разрушают химические связи в молекулах реагирующих веществ. Происходит высокоэнергетическая активация реагентов, в реакторе достигаются высокие температуры (1473 К и выше). Получаемый в результате карботермического восстановления диоксида циркония карбид представлен частицами размером до 0,4 мм различной пористости, а непрореагировавшая шихта представляет мелкодисперсную смесь прокаленного углеродного восстановителя с полным удалением влаги и летучих, образовавшегося карбида циркония и, в некоторых случаях, диоксида циркония. Рентгенофазовый анализ полученных образцов представлен на рис. 3.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Способ основан на экзотермичности реакции взаимодействия циркония с углеродом, вследствие чего образовывался карбид за счет реакции химического горения [4]. Технологическая схема получения порошков СВС-продукта включает в себя следующие операции: смешение заранее приготовленных порошков, загрузку в реактор, подачу реакционного газа, синтез, измельчение и рассев продукта. Особенностью процесса синтеза является возможность протекания реакции в узкой зоне, перемещающейся по спрессованному образцу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции. По данным [4] процесс горения сопровождался ярким свечением, которое не прекращалось сразу после прохождения фронта горения. Скорость распространения фронта горения составляла 0,05–0,15 м/с. Горение осуществлялось в реакторе типа «бомба» постоянного давления, куда загружались спрессованные образцы определенного размера из смеси циркония и углерода в количествах, соответствующих получению карбида циркония. Средний размер частиц циркония 50 мкм, углерода — до 1 мкм. Зажигание осуществлялось с помощью нагретой электрической спирали, установленной внутри реактора. Среда, как правило, — аргон. Полученный карбид характеризовался содержанием циркония 87,7–88,4 %, углерода — 11,5–11,7 %. Плотность ZrC составляла 5,58 г/см³.

Механосинтез. Основной механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется

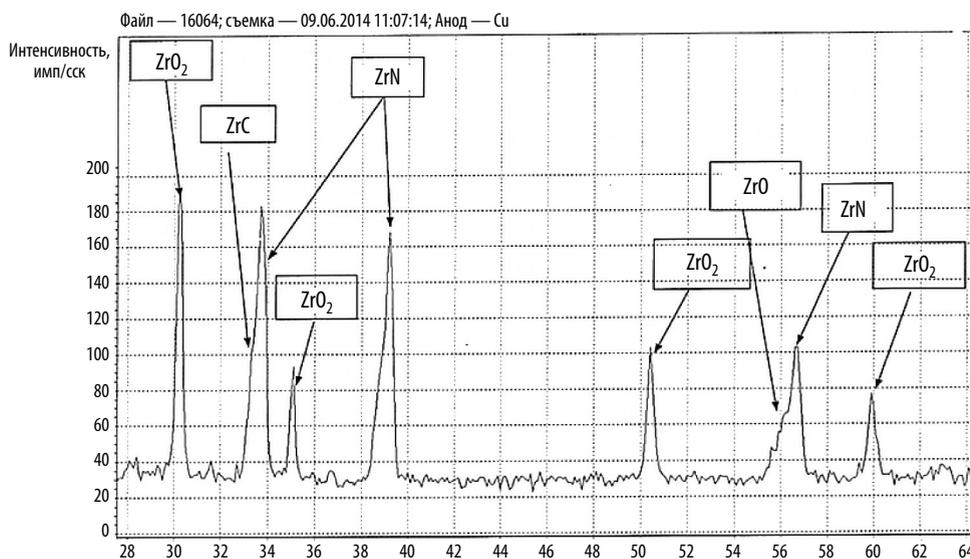


Рис. 3. РФА-спектры полученных мелкодисперсных образцов карбида циркония (нач. угол = 10; кон. угол = 100; шаг = 0,1; экспоз. = 6; скорость = 16; макс. число имп. = 1168)

массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [14–21].

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

Механохимический синтез порошка карбида циркония осуществлен «взрывным» способом в вибрмельницах [22, 23]. Инициирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошка исходных компонентов (цирконий и углерод) в течение нескольких минут. Средний размер частиц составил 6–20 нм [23].

В работе [24] смесь циркония и углерода подвергли размолу в шаровой мельнице. Образование карбида происходило после 4–12 часов размола. Размер порошков после 48 часов размола составлял порядка 7 ± 1 нм.

Плазмосинтез. Получение карбида циркония из диоксида. В работе [1] исследовалась возможность получения карбонитридов циркония из его оксида в азотной плазме. В составе экспериментальной установки использовался реактор на базе генератора DXB-63/5 [25]. Исходным материалом служил порошок диоксида цирко-

ния с содержанием основного вещества не менее 99,3 %. В качестве углеродсодержащего реагента использовали техническую пропан-бутановую смесь, в качестве плазмообразующего газа — азот особой частоты (N_2 —99,99 %). При восстановлении оксида углеводородом в высокотемпературном потоке азота в зависимости от соотношения «углерод: оксид» образуется кислородсодержащий продукт сложного химического и фазового состава (табл. 1).

При высокотемпературной обработке диоксида циркония в отсутствие углеводородов в среде азота степень его восстановления незначительна, несмотря на испарение оксида, о чем свидетельствует высокая удельная поверхность (14 – 28 м²/г) полученного порошкообразного продукта. Продукт содержал также некоторое количество кубической фазы, которая судя по содержанию азота и рентгенофазовому анализу являлась оксинитридом $Zr(O,N)$. Добавление углеводородов при соотношениях $C/ZrO_2 \leq 2$ вызывало резкое понижение содержание кислорода и соответствующее увеличение содержания углерода и азота в продукте. Одновременно увеличивалось содержание кубической фазы — оксикарбонитрида $Zr(O,C,N)$, содержание кислорода в которой снижалось с увеличением соотношения C/ZrO_2 . При $C/ZrO_2 = 3$ продукт, кроме оксикарбонитрида, содержит также исходный ZrO_2 .

Таблица 1

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

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

Получение карбида циркония из тетрахлорида.

В работе [26] исследовался способ получения нанодисперсного карбида циркония в плазменном потоке. В экспериментальных исследованиях для получения карбида циркония использовались: хлорид циркония в виде порошка, поступавшего в запаянных ампулах (тетрахлорид циркония «чда», ТУ 48–1301–72–76); техническая пропан-бутановая смесь; сжатые газы — аргон (марка «А», ГОСТ 54–57–70) и водород (ГОСТ 3022–70).

Экспериментальная установка состояла из источника питания (ИПН 160/600), пульта управления плазматроном (плазменная установка УПУ-3), технологического пульта управления, порошкового дозатора, водоохлаждаемого реактора проточного типа для плазменного процесса, водоохлаждаемых теплообменников и узла улавливания. Конструкция реактора, обесп-

печивающая реализацию плазменного процесса получения нанодисперсного карбида циркония, изображена на рис. 4 и 5.

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

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

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

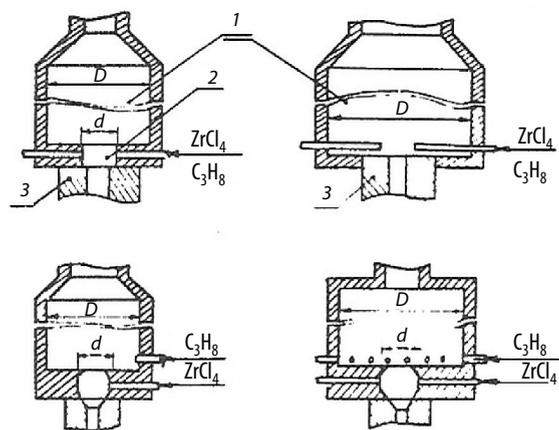


Рис. 4. Конструктивные варианты реактора:

1 — реакционная камера; 2 — камера смешения; 3 — анод плазматрона. Варианты реакторов: D — 30; 45; 60 мм; d — 10; 16; 22 мм

рукавного, и не имеет ограничений по допустимой температуре отходящих газов.

Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента с учетом влияния следующих факторов (табл. 2).

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

В области оптимума степень превращения тетрахлорида циркония достигала 80–95 %. Для некоторых продуктов, полученных с применением закалки, методом химического анализа найдено, что молярное соотношение углерода к цирконию в карбиде выше единицы. Объясняется это, по-видимому, специфическими условиями получения карбида циркония, главным образом, — закалкой продуктов реакции, в результате которой образуются твердые частицы, имеющие очень малые размеры и высокую дефектность кристаллической решетки в подрешетке циркония. Такой продукт в кислотах растворяется гораздо труднее, чем другие образцы; его дифракционные линии на рентгенограммах размыты и имеют небольшую интенсивность.

Полученный нанодисперсный карбид циркония черного цвета имел малый насыпной вес

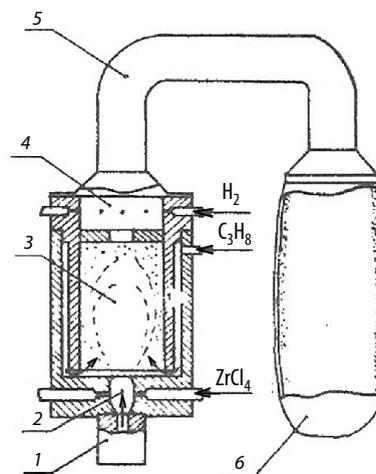


Рис. 5. Схема реактора для получения карбида циркония:
1 — плазмотрон; 2 — камера смешения; 3 — реакционная камера; 4 — закалывающая камера; 5 — теплообменник; 6 — фильтр

(100–200 кг/м³). После обработки порошка органическими жидкостями и последующей сушки насыпной вес увеличился до 300–600 кг/м³. Размеры отдельных частиц составляли 10–100 нм. Частицы имели преимущественно регулярную форму. Величина удельной поверхности, определенная по сорбции паров n-гексана, составляет 25–30 м²/г.

Общая средняя статистическая характеристика продуктов, получаемых в разработанном плазменном процессе на модельной установке СКТБ неорганических материалов АН Латвии, показана в табл. 3.

Таблица 2

Исследуемый интервал изменения факторов и области их определения

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

Таблица 3

Химический состав карбида

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

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

Осаждение карбида циркония из парогазовой фазы. Способ заключается во взаимодействии легколетучего соединения циркония с газообразным или летучим соединением углерода [4]. Исходные компоненты — ZrCl₄, CH₄ и H₂. Водород способствует развитию реакции и в некоторых случаях значительно снижает температуру синтеза. Наиболее эффективно использование галогенидов металлов в объеме реактора или на нагретой подложке, например вольфрамовой нити [7]. Науглероживание циркония из газовой фазы осуществляется углеводородом, подаваемым в печь или образующимся при взаимодействии водорода с углеродом. Осаждение карбида происходит в результате реакции взаимодействия паров галоидных соединений с углеводородами и водородом по реакции при температуре 1573 К:



Отечественный и мировой рынок карбида циркония и его сегментация

Научно-техническая информация, представленная ведущими зарубежными производителями нанопорошков металлов и их соединений, содержит следующие технологические сведения о плазменных процессах получения карбида циркония (см. рис. 4) [30–33]. Среди наиболее перспективных направлений ведущие места занимают способы получения нанопорошка карбида циркония в плазменном потоке аргона и водорода (плазмосинтез) и осаждение из парогазовой фазы. В настоящее время действующими лидерами среди производителей карбидов на мировом рынке являются научно-производ-

ственные фирмы — «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Co» (Латвия), «PlasmaChem GmbH» (Германия), которые производят 97 %-ый ZrC размерностью 10–60 нм партиями от 5–100 г до нескольких килограммов. На сегодняшний день данными производителями установлен диапазон цен от 400 до 2000 долл. США/кг.

Рынок ближнего зарубежья представлен несколькими предприятиями и лабораториями Украины: ООО «Гормашинструмент» (Киев), ТОВ «ООО НПП Разработка и Внедрение Новых Материалов» (Киев), ООО «Укринтеллектсервис» (Киев), ООО «Сплав» (Днепропетровск), ООО «Стар Лтд» (Донецк), ЧП «Прогресс» (Донецк), которые производят порошок ZrC, соответствующий ТУ 6–09–03–03–408–754 [34]. Настоящие ТУ распространяются на карбид циркония квалификации «чистый», применяемый в составе жаропрочных сплавов и в составе катодов с высокой работой выхода электронов.

Отечественный рынок в большинстве своем представлен небольшими предприятиями и лабораториями, получающими карбид циркония карботермическим способом, плазмосинтезом, механосинтезом, СВС, осаждением из парогазовой фазы [35].

Компания из Уфы ИПК ЮМЭКС продает высокоогнеупорный ZrC в виде порошка серого цвета с температурой плавления 3530 °С, гарантийный срок которого 36 месяцев, по цене 50 руб/кг.

АО «УЗПХ» производит и поставляет карбид циркония классификации «Ч». Уральский завод промышленной химии (АО «УЗПХ») — это современное химическое предприятие полного цикла, продукция которого востребована не только на рынках России и стран Таможенного союза, но и в высокотехнологичных странах

дальнего зарубежья: Япония, Австралия, Канада, США. Реализация продукции на внутреннем рынке осуществляется через официальный Торговый дом — ООО «РИВЬЕРА», г. Москва.

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

ООО «Редметурал» (г. Екатеринбург) занимается поставкой качественной продукции из редкоземельных металлов на всей территории Российской Федерации и стран СНГ. Основная продукция — металлы: (молибден (Mo), ниобий (Nb), тантал (Ta)), лигатуры на основе алюминия (AlB, AlZr₁₀, AlTi₅B₁, AlMg₅, AlBe₃), лигатуры на основе магния (MgZr, MgNd), карбиды (TaC, NbC, VC, TiC, ZrC, Cr₃C₂, Mo₂C) и др. Карбид циркония поставляется в виде фракционированных порошков 3–5, 40–60, 40–100 мкм и реализуется по договорной цене.

ООО ПКФ «Синтез-Продукт», один из крупнейших поставщиков химических реактивов, предлагающий поставку химической продукции во все регионы России и страны СНГ, реализует порошок карбида циркония по договорным ценам.

На рис. 6 представлена информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения.

Обсуждение результатов анализа научно-технической литературы

Проведенный анализ научно-технической литературы свидетельствует о том, что базовым способом получения карбида циркония является печной карботермический синтез, реализуемый в следующих технологических вариантах:

из диоксида и сажи при температуре 2173 К, в вакууме в течение 1,5 час. (промышленный уровень);

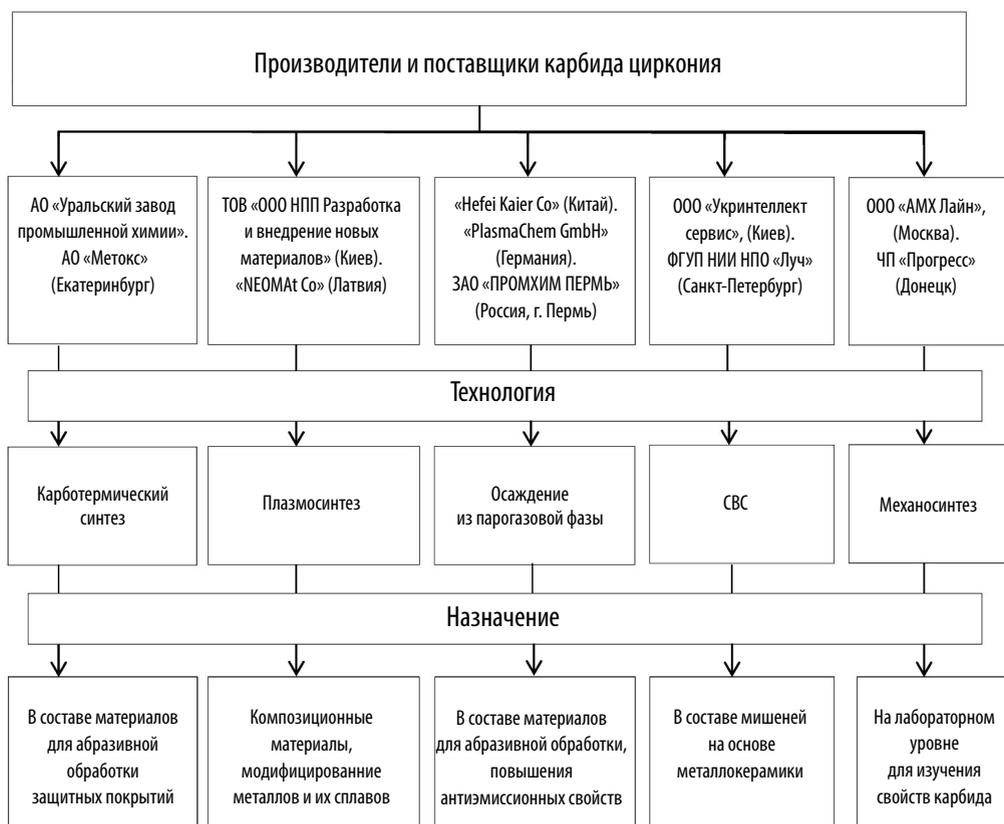


Рис. 6. Информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения

из высокодисперсной шихты ($ZrO_2 + C$), полученной способом «золь-гель» при температуре 1373 К в вакууме при давлении 0,5 кПа (лабораторный уровень);

из цирконового песка ($ZrO_2 + SiO_2$) и угля или углеродистых отходов при расплавлении в дуговой электропечи и последующей кристаллизации (промышленный уровень);

из диоксида циркония и углеродсодержащего вещества при нагревании компактированной шихты на водоохлаждаемой плазменной струей аргона до температуры 2770 К медной подложке;

из диоксида циркония и углеродсодержащего вещества (нефтяной кокс, малозольный угольный карбонизат рексила) в электротермическом кипящем слое при температуре 1673–2073 К.

В первом варианте карбидизированные шихтовые гранулы подвергаются размолу и классификации с получением карбидных порошков размерного диапазона 3–63 мкм. Второй вариант обеспечивает получение карбида циркония в виде микропорошка с размером частиц 2–3 мкм, третий — в виде нанопорошка крупностью менее 100 нм.

Применение плазменного нагрева для реализации этого способа промышленного распространения не получило. Плавнение в дуговой электропечи с последующей кристаллизацией расплава в настоящее время является единственным способом получения карбида циркония при использовании его в составе материалов для абразивной обработки, напыления и наплавки, защитных покрытий. Промышленные перспективы применения для получения карбида циркония реактора с электротермическим кипящим слоем, характеризующимся наличием высоко-реакционной среды — микроплазмы, образующейся при электрических разрядах между псевдосжижаемыми углеродсодержащими частицами, не ясны. Возможно, этот технологический вариант может быть реализован в соответствующем масштабном уровне для производства композиций $ZrC - ZrO_2$, $ZrC - ZrN - ZrO_2$ при условии появления на них реального спроса. Таким образом, первый вариант карботермического синтеза карбида циркония, насчитывающий фактически 60-летнюю технологическую историю, составляет основу современной промышленной технологии получения его микропорошков. В промышленных условиях осуществляется в ав-

томатизированных электропечах полунепрерывного типа с виброперемешиванием гранулированной шихты и продуктов ее карбидизации. При этом восстановительный синтез требует достаточно высоких температур и технологического вакуума, а также механического диспергирования продуктов карбидизации, приводящего для сверхтвердых карбидов к их существенному загрязнению за счет намола мелющих тел и поверхностного окисления. Указанные особенности способа создают значительные технологические трудности и, по-видимому, тормозят более широкое применение карбида циркония в современном материаловедении.

Способ получения карбида циркония самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС-процесс), включающий смешение порошка циркония крупностью до 50 мкм и углеродистого вещества крупностью до 1 мкм, загрузку подготовленной шихты в реактор, синтез в газовой атмосфере, охлаждение, механическое диспергирование и классификацию порошков карбида циркония, не нашел широкого применения и востребован весьма ограниченно для получения, главным образом, препаративных объемов в исследовательских целях. В то же время этот способ может оказаться весьма востребованным для СВС-компактирования конструктивных элементов специального назначения, содержащих в своем составе карбид циркония. Такими элементами могут быть, например, композиционные многокомпонентные катоды — мишени для создания многофункциональных пленок (МНП) с характерным размером кристаллов от 1 нм до нескольких десятков нанометров. МНП находят применение для защиты поверхности изделия и инструмента от коррозии и износа, создания нового поколения биосовместимых материалов. По данным [27, 28] СВС-технология позволяет производить широкий спектр мишеней на основе металлокерамики, боридной, карбидной и карбонитридной керамики.

Механосинтез карбида циркония, реализуемый обычно в высокоэнергетических мельницах с использованием шихты «цирконий–углерод», ориентирован преимущественно на получение препаративных количеств нанопорошка карбида размерного диапазона 5–200 нм для исследования особенностей его физико-химических свойств в наносостоянии и обоснованного поиска новых

областей применения. В течение последних 20 лет он не претерпел существенных технологических и аппаратурных изменений и модернизаций [29] и по своим показателям по-прежнему может быть отнесен к лабораторным.

Плазмосинтез — первая в технологической истории получения карбида циркония попытка создания непрерывного процесса. Технологические основы плазмосинтеза, заложенные на рубеже 70–80 годов прошлого столетия, предполагают совместную переработку $ZrCl_4$ и пропан-бутановой технической смеси в плазменном потоке аргона и водорода, закалку продуктов плазмообработкой и их улавливание, внереакторную термическую обработку в инертной среде. Плазменный реактор мощностью 16,5 кВт обеспечивает годовой объем производства до 1 т карбида циркония, содержащего, %, в виде нанопорошка с частицами размерного диапазона 10–100 нм: ZrC — 93,0–97,0; углерода свободного — 0,5–1,5; кислорода — 2,0–5,0. Сам способ, оборудование и аппаратурно-технологическая схема для его реализации были освоены сначала для производства заказных партий в условиях СКТБ неорганических материалов АН Латвии, а позднее и до сих пор — для малотоннажного производства в условиях фирмы «НЕОМАТ Со» (Латвия) [30]. Достигнутые показатели позволяют рассматривать плазмосинтез как наиболее перспективный

из известных способов получения карбида циркония в наносостоянии.

Способ получения карбида циркония осаждением из парогазовой фазы $ZrCl_4 + CH_4 + H_2$ при температуре порядка 1573 К ориентирован главным образом на формирование карбидных пленочных покрытий на изделиях-подложках и самостоятельного значения в валовом производстве карбида циркония не имеет.

Анализ отечественного и мирового рынка карбида циркония и его сегментов свидетельствует о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку карбида циркония для абразивов и огнеупоров, высокотехнологических объектов (пленочные покрытия, металлокерамические мишени), решения задач исследовательского характера. Предлагаемый к реализации карбид циркония значительно отличается по химическому составу, дисперсности, уровню цен, объемам поставок. При этом рынок нанокристаллического карбида циркония обеспечивается главным образом зарубежными производителями, что обуславливает необходимость отечественного освоения его производства как единственного направления эффективного импортозамещения.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Metallurgy, 1968. 300 с.
2. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 342 с.
3. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. Киев: Наука думка, 1984. 256 с.
4. Панов В.С. Тугоплавкие металлы IV–VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения: учеб. пособие. М.: Изд-во МИСиС, 2006. 63 с.
5. Крутский Ю.Л., Кузнецова В. В. Исследование синтеза высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ — 2014): сб. науч. тр. 3 междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студ., 26–28 марта 2014 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 261–263.
6. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. 2-е изд. М.: Metallurgy, 1976. 560 с.
7. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. 2-е изд., пер. и доп. М.: Metallurgy, 1973. 400 с.
8. Kuvshinov G.G., Ermakova M.A., Ermakov D.Yu. Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials / Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2002. 432 p.
9. Патент 2333888 Россия, МКИ C01B31/30. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Ю.С. Ежов, Н.А. Игнатов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов; Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова; заявл. 06.04.2007, опубл. 20.09.2008.
10. Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г. Получение тугоплавких соединений в плазме. К.: Вища школа, 1987. 200 с.
11. Бородуля В.А. [и др.]. Разработка и апробация метода получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема

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

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

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

14. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1991. 264 с.

15. **Аввакумов Е.Г.** Механический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. 264 с.

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

17. **Бутягин П.Ю.** Разупорядочение структуры и механохимические реакции. М.: Изд-во МГУ, 1984. 272 с.

18. **Бутягин П.Ю.** О динамике механохимического синтеза / П.Ю. Бутягин. М.: Изд-во МГУ, 1991. 300 с.

19. **Бутягин П.Ю.** О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях. М.: Наука, 1993. — 331с.

20. **Бутягин П.Ю.** Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин. М.: Изд-во МГУ, 1994. 1050с.

21. **Бутягин П.Ю.** Принудительные реакции в неорганической и органической химии. М.: Химия, 1999. 600с.

22. **Попович А.А., Василенко В.Н.** Механический синтез тугоплавких соединений. // *Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. 200 с.*

23. **Попович А.А., Рева В.П.** Кинетика механохимического синтеза и структурообразование тугоплавких соединений. Новосибирск: Наука, 1992. С. 187.

24. **Давыдкин В.Ю. [и др.]** Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом. // *Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. 236 с.*

25. **Миллер Т.Н.** Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ. М.: Наука, 1984. 620 с.

26. **Шпат А.А.** Исследование и разработка технологии получения ультрадисперсных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов в высокотемпературном газовом потоке: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук / А.А. Шпат; РПИ. Рига, 1980. 21 с.

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

28. **Мержанов А.Г., Мукасян А.С.** Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 287 с.

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

30. NEOMAT NANO POWDERS [Электронный ресурс] / *Products. — Электронные данные. — Саласпилс: Neomat Co., [2016]. — Режим доступа: <http://www.neomat.lv>, свободный. — Загл. с экрана — яз. англ.*

31. NanoAmor. Nanostructured&Amorphous Materials. Inc. [Электронный ресурс] / *Products. — Электронные данные. — Хьюстон: Nanostruc-tured&Amorphous Materials. Inc., [2016]. — Режим доступа: <http://www.Nanoamor.com>, свободный. — Загл. с экрана. — яз. англ.*

32. Plasma Chem [Электронный ресурс] / *Nano Powders; Webmaster PIXXL.WEBDESIGN. — Электронные данные. — Берлин: Plasma Chem GmbH, [2016]. — Режим доступа: <http://www.Plasmachem.com>, свободный. - Загл. с экрана. — яз. англ.*

33. Nanoceramics Powders [Электронный ресурс] / *Hefei Kaier Nanotechnology&Development htd. Co. — Электронные данные. — Hefei Kaier Nanotechnology&Development htd. Co., [2016]. — Режим доступа: <http://www.hfkiln.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.*

34. Официальный сайт Flagma: [Электронный ресурс]. URL: <https://flagma.ua/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Дата обращения: 05.11.2016)

35. Официальный сайт Flagma: [Электронный ресурс]. URL: <https://flagma.ru/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Дата обращения: 05.11.2016)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АЛЕКСЕЕВА Татьяна Игоревна — студент Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г.Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: tanyaalexeeva@mail.ru

ГАЛЕВСКИЙ Геннадий Владиславович — доктор технических наук профессор, заведующий кафедрой Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Руднева Виктория Владимировна — доктор технических наук профессор Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: kafcmet@mail.ru

Галевский Сергей Геннадьевич — кандидат экономических наук доцент Санкт-Петербургского горного университета. 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2. E-mail: nirs@spmi.ru

REFERENCES

1. **Kosolapova T.Ya.** Karbidy. M.: Metallurgiya, 1968. 300 с. (rus.)
2. **Blyumental U. B.** Khimiya tsirkoniya. M.: Izdatel'stvo inostrannoy literatury, 1963. 342 с. (rus.)
3. **Lisovskiy A.F.** Migratsiya rasplavov metallov v spechennykh kompozitsionnykh telakh. Kiyev: Nauka dumka, 1984. 256 с. (rus.)
4. **Panov V.S.** Tugoplavkiye metally IV–VI grupp i ikh soyedineniya. Struktura, svoystva, metody polucheniya: Ucheb. posobiye. M.: Izd-vo MISiS, 2006. 63 с. (rus.)
5. **Krutskiy Yu.L., Kuznetsova V.V.** Issledovaniye sinteza vysokodispersnogo poroshka karbida tsirkoniya s ispolzovaniyem nanovoloknistogo ugleroda. *Vysokiytekhnologii v sovremennoy nauke i tekhnike (VTSNT — 2014): sb. nauch. tr. 3 mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. molo-dykh uchennykh, aspirantov i stud., 26–28 marta 2014 g.* Tomsk: Izd-vo TPU, 2014. S. 261–263. (rus.)
6. **Samsonov G.V., Vinitskiy I.M.** Tugoplavkiye soyedineniya: spravochnik. 2-ye izd. M.: Metallurgiya, 1976. 560 с. (rus.)
7. **Samsonov G.V., Epik A.P.** Tugoplavkiye pokrytiya. 2-ye izd., per. i dop. M.: Metallurgiya, 1973. 400 с. (rus.)
8. **Kuvshinov G.G., Ermakova M.A., Ermakov D.Yu.** Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials [Morfologiya i Tekstura kremnievoy kisloty, poluchenny s pomoshchyu zol-gel sinteza na poverhnosti voloknistykh uglerodnykh materialov]. Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2002. 432p. (rus.)
9. **Patent 2333888 Rossiya, MKI S01V31/30.** Sposob polucheniya vysokodispersnykh tugoplavkikh karbidov dlya pokrytiy i kompozitov na ikh osnove / Yu.S. Yezhov, N.A. Ignatov, V.G. Sevastyanov, Ye.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov; Moskovskaya gosudarstvennaya akademiya tonkoy khimicheskoy tekhnologii im. M.V. Lomonosova; zayavl. 06.04.2007, opubl. 20.09.2008. (rus.)
10. **Krasnokutskiy Yu.I., Vereshchak V.G.** Polucheniye tugoplavkikh soyedineniy v plazme. K.: Vishcha shkola, 1987. 200 с.
11. **Borodulya V.A. [i dr.].** Razrabotka i aprobatsiya metoda polucheniya melkodispersnogo karbida kremniya karbotermicheskim vosstanovleniyem kremnezema v reaktore elektrotermicheskogo kipyashchego sloya. *Metallurgiya: tekhnologii, innovatsii, kachestvo: trudy KhIX Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. V 2 ch. Ch. 1.* Novokuznetsk: izd. Tsentri SibGIU, 2015. S. 173–182. (rus.)
12. **Borodulya V.A. [i dr.].** Razrabotka i aprobatsiya metoda polucheniya melkodispersnogo karbida kremniya karbotermicheskim vosstanovleniyem kremnezema v reaktore elektrotermicheskogo kipyashchego sloya. *Energo-i materialosberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii: Mat. Kh Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* Minsk: ITMO, 2014. S. 122–130. (rus.)
13. **Borodulya V.A. [i dr.].** Sintez karbida kremniya v elektrotermicheskom reaktore s kipyashchim sloyem uglerodnykh chastits. *Goreniye i plazmokhimiya — 2015.* T. 13, №2. S. 92–102. (rus.)
14. **Avvakumov Ye.G.** Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov / Ye.G. Avvakumov. Novosibirsk: Nauka, 1991. 264 с. (rus.)
15. **Avvakumov Ye.G.** Mekhanicheskiy sintez v neorganicheskoy khimii / Ye.G. Avvakumov. Novosibirsk: Nauka, 1991. 264 с. (rus.)
16. Mechanical Alloying [Mekhanicheskoye legirovaniye]. *Proc. Intern. Symp. On Mechanical Alloying. Kyoto, Japan, May 7–10, 1991* / Ed. Hk. Shingu Materiaes Science Forum. 1991. Vol. 89–90. Switzerland: Trains Tech Populations, 1992. 816 p.
17. **Butyagin P.Yu.** Razuporyadocheniye struktury i mekhanokhimicheskiye reaktzii. M.: Izd-vo MGU, 1984. 272 с. (rus.)
18. **Butyagin P.Yu.** O dinamike mekhanokhimicheskogo sinteza. M.: Izd-vo MGU, 1991. 300 с. (rus.)
19. **Butyagin P.Yu.** O kriticheskom sostoyanii veshchestva v mekhanokhimicheskikh prevrashcheniyakh. M.: Nauka, 1993. 331s. (rus.)
20. **Butyagin P.Yu.** Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimii. M.: Izd-vo MGU, 1994. 1050 с. (rus.)
21. **Butyagin P.Yu.** Prinuditelnyye reaktzii v neorganicheskoy i organicheskoy khimii. M.: Khimiya, 1999. 600s. (rus.)
22. **Popovich A.A., Vasilenko V.N.** Mekhanicheskiy sintez tugoplavkikh soyedineniy. // *Mekhanokhimicheskiy sintez v neorganicheskoy khimii* / Pod red. Ye.G. Avvakumova. Novosibirsk: Nauka, 1991. 200 с. (rus.)
23. **Popovich A.A., Reva V.P.** Kinetika mekhanokhimicheskogo sinteza i strukturoobrazovaniye tugoplavkikh soyedineniy. Novosibirsk: Nauka, 1992. S. 187.
24. **Davydkin V.Yu. [i dr.]** Struktura tugoplavkikh karbidov, sintezirovannykh mekhanokhimicheskim metodom. *Mekhanokhimicheskiy sintez v neorganicheskoy khimii* / Pod red. Ye.G. Avvakumova. Novosibirsk: Nauka, 1991. 236 с. (rus.)
25. **Miller T.N.** Primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy v tekhnologii neorganicheskikh veshchestv. M.: Nauka, 1984. 620 с. (rus.)

26. **Shpat A.A.** Issledovaniye i razrabotka tekhnologii polucheniya ultradispersnykh karbidov tsirkoniya, niobiya, tantala i ikh tverdykh rastvorov v vysokotemperaturnom gazovom potoke: avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk/ /A.A. Shpat; RPI. Riga, 1980. 21 s. (rus.)

27. **Levashov Ye.A. [i dr.]** Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez perspektivnykh keramicheskikh metarialov dlya tekhnologii osazhdeniya funktsionalnykh nanostrukturnykh pokrytiy. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2010. №5. S. 27–53. (rus.)

28. **Merzhanov A.G., Mukasyan A.S.** Tverdoplamennoye goreniiye. M.: TORUS PRESS, 2007. 287 s. (rus.)

29. **Boldyrev V.V. [i dr.]** Fundamentalnyye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologiy / Otv. red. Ye.G.Avvakumov; Ros. akad. nauk, Sib. otd.-niye, In-t khimii tverdogo tela i mekhanokhimii [i dr.]. *Integratsionnyye proyekty SO RAN*. Vyp. 19. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 2009. 343 s.

30. NEOMAT NANO POWDERS [Elektronnyy resurs] / Products. — Elektronnyye dannyye. — Salaspils: Neomat Co., [2016]. — Rezhim dostupa: <http://www.neomat.lv>, svobodnyy. — Zagl. s ekrana — yaz. angl.

31. NanoAmor. Nanostructured&Amorphous Materials. Inc. [Elektronnyy resurs] / Products. — Elektronnyye dannyye. — Khyuston: Nanostruc-tured&Amorphous Materials. Inc., [2016]. — Rezhim dostupa: <http://www.Nanoamor.com>, svobodnyy. — Zagl. s ekrana. — yaz. angl.

32. Plasma Chem. [Elektronnyy resurs] / Nano Powders; Webmaster PIXXL.WEBDESIGN. — Elektronnyye dannyye. — Berlin: Plasma Chem Gmbh, [2016]. — Rezhim dostupa: <http://www.Plasmachem.com>, svobodnyy. — Zagl. s ekrana. — yaz. angl.

33. Nanoceramics Powders. [Elektronnyy resurs] / Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co. — Elektronnyye dannyye. — Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co., [2016]. — Rezhim dostupa: <http://www.hfkiln.com>, svobodnyy. — Zagl. s ekrana. — yaz. angl.

34. Ofitsialnyy sayt Flagma. [Elektronnyy resurs]. URL: <https://flagma.ua/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Data obrashcheniya: 05.11.2016)

35. Ofitsialnyy sayt Flagma. [Elektronnyy resurs]. URL: <https://flagma.ru/karbid-cirkoniya-so233713-1.html> (Data obrashcheniya: 05.11.2016)

AUTHORS

ALEXEYEVA Tatiana I. — *Siberian State Industrial University*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007. E-mail: tanyaalexeeva@mail.ru

GALEVSKY Gennadii V. — *Siberian State Industrial University*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

RUDNEVA Viktoriia V. — *Siberian State Industrial University*. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007. E-mail: kafcmet@mail.ru

GALEVSKY Sergei G. — *Saint-Petersburg Mining University*. 2, line 21 V.O., St. Petersburg, Russia, 199106. E-mail: nirs@spmi.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 13.12.2016.