

На правах рукописи



Блохина Ирина Анатольевна

КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ TiB_2

Специальность

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Иванов Виктор Владимирович

Официальные оппоненты:

Жигалов Виктор Степанович
доктор физико-математических наук,
профессор, Институт физики имени Л.В.
Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук, ведущий
научный сотрудник

Храменко Сергей Андреевич
кандидат технических наук, ООО
«Инженерно-технический центр» компании
РУСАЛ, руководитель проекта ДпТиТРАП

Ведущая организация: Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится «8» октября 2015 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 при Сибирском федеральном университете по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Ак. Киренского, 26, СФУ, ИКИТ, ауд. УЛК – 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета по адресу <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «__» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Товарный алюминий производится по технологии Эру-Холла электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенное сырье – глинозем Al_2O_3 , при температуре $940\div 970^\circ C$. Технология экологически опасна, а энергетически неэффективна и поэтому продолжают работы по ее совершенствованию. В современных промышленных алюминиевых электролизерах жидкий алюминий лежит толстым слоем на углеродном катоде-подине, не смачивая его. Это существенно снижает экономические показатели технологии и сильно сокращает срок службы дорогостоящего агрегата. Смачиваемый катод в виде функционального слоя или объемных изделий востребован в действующей технологии электролиза и необходим для перспективных экологически безопасных конструкций электролизеров – ванн с инертными электродами.

Диборид титана – признанный и пока единственный функциональный компонент смачиваемого катодного материала – тугоплавкое соединение, которое смачивается алюминием, но почти не растворяется в нем и во фторидном электролите. Технологии его получения энерго- и трудозатратны, что определяет высокую стоимость (более \$100/кг). Именно это, в первую очередь, сдерживает решение научно-технической задачи внедрения смачиваемого катода в промышленный электролиз.

Не прекращаются попытки исследователей удешевить технологию синтеза, сделать диборид экономически приемлемым для использования в многотоннажных технических применениях. Одним из возможных решений задачи может быть снижение температуры карботермического синтеза TiB_2 с $2100\div 2300K$ до $1500\div 1600K$. Ввиду этого, требуется фундаментальное физико-химическое обоснование гетерофазных процессов синтеза **микроразмерных порошков**, включая исследования кинетики, механизма и влияния технологических параметров на выход продукта.

Другой проблемой практического применения порошков TiB_2 для катодов является возможность их окисления при температуре эксплуатации в контакте с окислительной средой. Высокой окислительной стойкостью обладает плотная керамика TiB_2 . Порошки или пористые порошковые композиты на основе TiB_2 не имеют высокой стойкости в кислород-содержащей атмосфере, что может приводить к окислительной деградации смачиваемых слоев или катодных изделий с потерей их функциональных свойств или разрушением. Хотя гетерофазные процессы окисления порошков TiB_2 в определенной мере изучены, их кинетические закономерности имеют существенные особенности и представляют интерес в области рабочих температур катода. Кроме того, понимание кинетики и механизма окислительных взаимодействий необходимо для анализа рассматриваемых процессов синтеза TiB_2 .

Исследование гетерофазных процессов окисления и карботермического синтеза TiB_2 при пониженных температурах проведено на основе методов

термического анализа, дополненных рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Цель работы. Физико-химическое и экспериментальное обоснование энергосберегающего карботермического синтеза микроразмерных порошков TiV_2 при пониженных температурах на основе изучения кинетических закономерностей гетерофазных процессов их синтеза и окисления.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи:

- изучение термических процессов карботермического синтеза TiV_2 при температурах до 1670К;
- сравнительное изучение термических процессов окисления порошков TiV_2 различной предыстории при температурах до 1470К;
- кинетический анализ процессов синтеза и окисления TiV_2 , формулировка механизмов этих процессов;
- экспериментальная лабораторная апробация условий синтеза микроразмерных порошков TiV_2 .

Научная новизна. Физико-химически обоснован и экспериментально реализован способ карботермического синтеза микроразмерных порошков TiV_2 при пониженных температурах. Получены и систематизированы новые экспериментальные данные по синтезу и окислению указанных порошков. Проведен кинетический анализ, получены кинетические характеристики и выявлены особенности механизмов процессов синтеза и окисления, что расширяет имеющиеся представления, позволяет контролировать и сознательно управлять процессами синтеза порошковых форм TiV_2 .

Практическая значимость работы. Разработан энергосберегающий способ карботермического синтеза микроразмерных порошков TiV_2 и диборидсодержащей шихты TiV_2-C для смачиваемых композитов, реализация которого повысит экономическую эффективность применения смачиваемого катода в электролитическом производстве алюминия. Получен патент РФ на способ получения порошка диборида титана для смачиваемого катода алюминиевого электролизера.

Физико-химические подходы и полученные экспериментальные результаты полезны для анализа соответствующих процессов на других материалах данного класса.

На защиту выносятся:

- методология и результаты карботермического синтеза микроразмерных порошков TiV_2 при пониженных температурах, а также порошковой диборидсодержащей шихты для материала смачиваемого катода;
- результаты кинетического анализа, макромеханизм процессов синтеза и окисления порошков диборида титана;
- параметры лабораторного процесса карботермического синтеза порошкового продукта с выходом TiV_2 до 95%.

Личный вклад автора. Большинство экспериментальных исследований проведено лично автором или при его непосредственном участии на кафедре

физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ. Автор участвовал в постановке задач и планировании экспериментов, а также обработке и обсуждении результатов, написании научных публикаций и докладов конференций.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлены на Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Ломоносов» (Москва, 2013), V Международном конгрессе «Цветные металлы» и XXXI Международной конференции «ИКСОБА» (Красноярск, 2013); на XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2013); Китайско-Российском симпозиуме «Современные материалы и технологии (КНР, Чиндао, 2014); 16 ежегодной конференции YUCOMAT 2014 (Черногория, Герцег-Нови, 2014).

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в российских реферируемых журналах из списка ВАК и международных изданиях, 6 тезисах трудов научных конференций, а также в 2 патентах РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах печатного текста, содержит 38 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

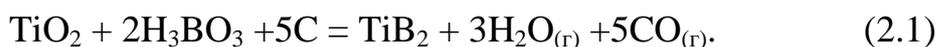
1. ВВЕДЕНИЕ И ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы. В первой части литературного обзора рассмотрено общее состояние вопроса применения диборида титана в качестве основного функционального компонента материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера. На основании обзора методов получения TiB_2 с анализом их достоинств и недостатков, подробно рассмотрен наиболее перспективный карботермический синтез, а также его механизм и кинетические характеристики. Во второй части рассмотрены вопросы устойчивости TiB_2 к окислению, как одной из значимых эксплуатационных характеристик. В связи с этим, представлены имеющиеся экспериментальные и физико-химические данные о поведении порошковых форм TiB_2 различной природы в кислородсодержащих средах, в том числе – о механизме и кинетических аспектах процесса окисления.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В этом разделе описаны методические вопросы экспериментов по синтезу порошков TiB_2 при пониженных температурах и окислению готовых порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и карботермическим синтезом (КТС), а также обработки результатов дифференциального термического анализа.

Карботермический синтез TiB_2 проводили в соответствии с реакцией



Реагенты смешивали в шаровой мельнице согласно стехиометрии реакции (2.1). Навеску смеси массой около 50 мг формовали в виде образца – таблетки Ø4,6 мм в стальной пресс-форме при давлении 100 МПа. Образец помещали в алундовый тигель (Ø5 мм, с крышкой) синхронного термоанализатора и нагревали в потоке (15-25 мл/мин) аргона (ГОСТ 10157-79, объемная доля Ar не менее 99,987%, объемная доля O₂ не более 0,002%) со скоростями $q=5, 10, 20$ и 40 К/мин до температуры 1673К, после чего охлаждали. Кроме экспериментов в динамическом режиме, проведены изотермические опыты в интервале температур (Т) 1473÷1573К длительностью выдержки от 2-8 ч.

Эксперименты по окислению проводили на двух видах порошков TiB₂, различного происхождения:

- **СВС-порошок** – произведен ФГУП «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург (ТУ 113-07-11.040-89). Использована фракция -40 мкм, насыпная плотность 2,5 г/см³. Частицы порошка имеют вид сростков и осколков в широком диапазоне размеров от единиц до 50-70 мкм. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) порошок состоит из фазы TiB₂ без заметного количества примесей (табл. 2.1).

- **КТС-порошок (КТС-1)** – продукт промышленного карботермического синтеза (производство КНР). Насыпная плотность 1 г/см³. Это более однородный порошок с размером частиц в диапазоне 2-4 мкм, имеющих характерную огранку. РФА не выявляет заметного количества примесей (табл. 2.1).

Табл. 2.1 Рентгеноспектральный анализ используемых порошков TiB₂ (мас.%)

	TiB ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₂	NiO	Al ₂ O ₃	W	P
СВС	99,20	0,02	0,40	0,13	0,02	0,04	0,03	0,02	0,12	0,02
КТС-1	98,80	0,41	0,14	0,34	0,19	0,01	0,02	-	-	0,03

- **КТС-порошок (КТС-2)** – продукт низкотемпературного карботермического синтеза, полученный нами в лаборатории. Его размеры и морфология представлены при обсуждении результатов синтеза в главе 3.

Изучение процессов окисления включало серию термических экспериментов в условиях динамического и изотермического режимов. Навеску порошка TiB₂ (до 30-50 мг) разравнивали по дну алундового тигля. Эксперименты проводили в потоке воздуха при температуре до 1673К со скоростями нагрева 5, 10 и 20 К/мин. В изотермических опытах (Т=773÷1473К с интервалом 100К) нагрев до заданной температуры осуществляли со скоростью 10 К/мин в потоке Ar (15-25 мл/мин).

Для изучения и характеристики исследуемых образцов использованы следующие физико-химические методы:

- **Термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)** – реализованы на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449С (Netzsch). Приборная погрешность контроля массы

и температуры образца составляла 10^{-5} г и менее 1° , соответственно.

- *Рентгенофазовый анализ* проводили на приборе X'Pert-Pro (PANalytical). Использована рентгеновская трубка с медным анодом (Cu K α , $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$), снабженным графитовым монохроматором. Спектр регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° с шагом $0,026^\circ$.

- *Рентгеноспектральный анализ* выполняли на спектрометре Axios Advanced (Panalytical). Образцы готовили прессованием таблеток из тонко растертого порошка. Оценку концентраций проводили по методу фундаментальных параметров.

- *Анализ микроструктуры и морфологии* порошковых образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7001F (ускоряющее напряжение $10\text{-}20 \text{ кВ}$, атмосфера – вакуум).

Обработку ДСК и ТГ-данных для формально-кинетического анализа процессов синтеза и окисления проводили с помощью метода Озавы-Флинна-Уолла (О-Ф-У) и **эксперта моделей**, реализованных в программном пакете Netzsch Thermokinetics, а также методом Коатса-Редферна (К-Р).

Оба метода (О-Ф-У и К-Р) относятся к группе безаприорных методов, в основе математических моделей которых, не заложена конкретная схема процесса, т.е. результат расчета не зависит от вида концентрационной функции в кинетическом уравнении. Так, в основе метода К-Р лежит общее формально-кинетическое уравнение, исходящее из закона действующих масс с учетом экспоненциальной Аррениусовской температурной зависимости константы скорости

$$i = \frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)(1-\alpha)^n, \quad (2.2)$$

где i – скорость превращения, α – степень превращения вещества, E_A – энергия активации, R – газовая постоянная, n – порядок реакции. При нагреве образца с постоянной скоростью интегрирование (2.2) приводит к выражению

$$\ln \frac{f(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{qE} - \frac{E}{RT}, \quad \text{где } f(\alpha) = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad (2.3)$$

Для $n=1$ $f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$. Анализ проводят по ТГ-данным динамических экспериментов, которые представляют в характеристических координатах

метода $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$ и далее вычисляют кинетические характеристики E_A и k_0 .

Анализ изучаемых процессов с помощью **эксперта моделей** ПО Netzsch Thermokinetics, дает информацию о макро механизме процесса, формальном порядке n , эффективной энергии активации $E_{A(\text{эф.})}$, частотном факторе k_0 и кинетической модели процесса.

Ошибку аппроксимаций отдельных температурных интервалов реализуемых при корреляционном анализе экспериментальных данных в расчетах кинетических констант оценивали в ПО OriginLab Pro 8. Тангенс угла наклона линейного приближения и ошибка его оценки, рассчитанные методом наименьших квадратов, использованы для определения E_A и погрешности ее нахождения, которая составляет $\approx 20\%$.

3,4,5 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Термические процессы синтеза

Карботермический синтез (КТС) TiB_2 из порошковой смеси $TiO_2-H_3BO_3-C$ при пониженных температурах (1470÷1670K) представляется наиболее перспективным с точки зрения промышленных многотоннажных производств. Исследование термических процессов карботермического синтеза TiB_2 позволит раскрыть возможности для сознательного управления синтезом: яснее сформулировать требования к сырьевым компонентам, методике его реализации, оптимальным технологическим параметрам, выявить условия максимального выхода продукта приемлемого химического и фазового состава.

Проведенная серия динамических и изотермических экспериментов по карботермическому синтезу TiB_2 , выявила ряд особенностей процесса.

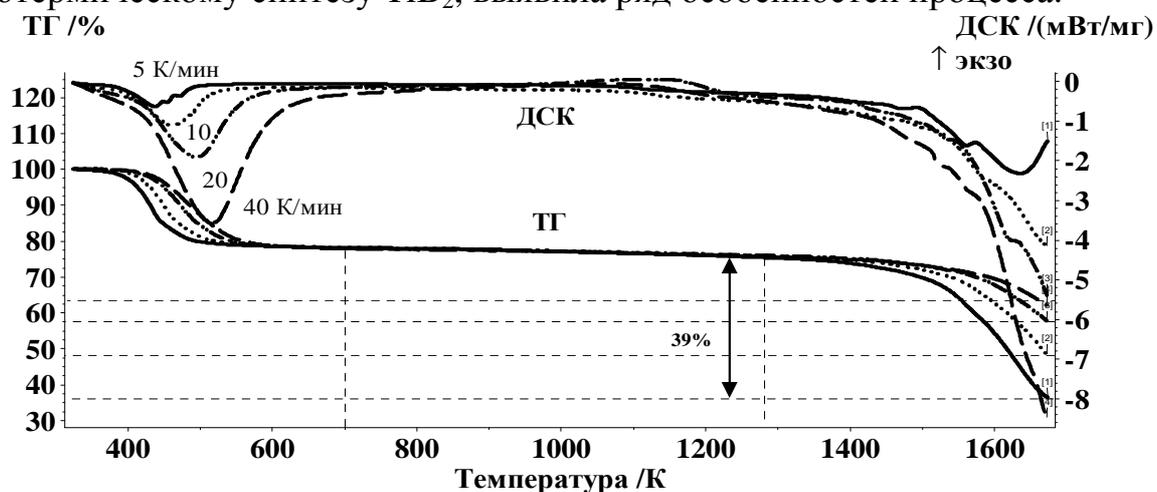


Рис. 3.1 Термограммы порошковой смеси $TiO_2-H_3BO_3-C$ при различных скоростях нагревания

Все первичные данные, представленные в виде ТГ- и ДСК-термограмм на рис. 3.1, имеют общий характер. Первая ступень снижения массы ($\Delta m=22\%$) и первый эндо-эффект на ДСК-кривых (около 350K (рис. 3.1)) соответствуют дегидратации борной кислоты – одного из исходных компонентов реакционной смеси, по реакции (3.1)



Слабые эндо-эффекты рис. 3.1 в области 1050÷1250K, судя по литературным данным, можно отнести к синтезу одного из промежуточных продуктов – бората титана $TiBO_3$, обнаруженного нами также в образцах окислительных экспериментов. Ввиду отсутствия термодинамических данных об этом соединении, его роль в исследуемых в работе процессах требует дальнейшего изучения.

Взаимодействие в реакционной смеси в интервале 1270÷1673K, где непосредственно протекает синтез TiB_2 , сопровождается ускорением гетерогенных процессов с прогрессирующим снижением массы образцов (рис. 3.1). Для оценки глубины протекания реакции, полученные величины Δm представлены в табл. 3.1 величиной степени превращения α .

Табл. 3.1 Степень завершенности реакции и фазовый состав продуктов динамических синтезов

q , К/мин	Δm , %	$\Delta m_{(1270)}$, %	α , %	Фазовый состав, %
5	39	51	76	86TiB ₂ -14TiC
10	28	36	50	57TiB ₂ -34TiC-9H ₃ BO ₃
20	18	24	35	20TiB ₂ -59TiC-21H ₃ BO ₃
40	14	18	26	6TiB ₂ -77TiC-17TiO ₂
Температура изотермы, К				
1473			64	72TiB ₂ -25TiC-3TiO ₂
1573			83	95TiB ₂ -5TiC

В приведенных в табл. 3.1 фазовых составах всех образцов зафиксированы: целевой продукт – TiB₂, карбид титана и некоторые формы исходных оксидов. Присутствие борной кислоты – результат частичной гидратации непрореагировавшего борного ангидрида при хранении синтезированного продукта на воздухе. Стеклообразный B₂O₃, а также оставшаяся часть сажи рентгенографически не фиксируются. Все фазовые составы образцов в табл. 3.1 количественно оценены методом РФА без учета аморфного B₂O₃ и непрореагировавшей сажи.

Из данных табл. 3.1 следует, что температурный и временной фактор оказывают значительное влияние на выход конечного продукта, в частности, с ростом скорости нагревания образца (т.е. сокращения времени синтеза) выход целевого борида закономерно падает. Уменьшение количества фазы диборида сопровождается ростом содержания карбида титана. Продукт, представленный в табл. 3.1 как TiC, может быть также представлен как монооксид TiO. Известно, что эти соединения титана рентгенографически трудноразличимы, так как имеют очень близкие параметры решетки и, кроме того, образуют твердые растворы переменного состава Ti_{n+m}C_mO_{2n-1} – оксикарбиды титана.

Повышение скорости линейного нагрева реакционной смеси, т.е. уменьшение времени синтеза, оказывает значительное влияние на образование TiB₂. На рис. 3.2 представлены микроснимки продуктов динамических синтетических экспериментов при разных скоростях нагрева до 1673К, которые состоят из микроразмерных пластинчатых кристаллов, имеющих правильную гексагональную форму, характерную для кристаллов TiB₂ и пористо-трещиноватой, неструктурированной исходной реакционной массы. Размер кристаллов: 2-5 мкм в поперечнике и 1-2 мкм толщины. При увеличении скорости нагрева заметно также некоторое закономерное уменьшение размеров частиц TiB₂ (рис. 3.2).

С ростом содержания диборида (табл. 3.1) снижается доля пористо-трещиноватой массы и возрастает видимое содержание кристаллов TiB₂. В образцах (Б) визуальнo частицы TiB₂ не обнаруживаются, практически весь продукт состоит из указанной неструктурированной массы. Это связано с малым выходом целевого продукта TiB₂ – около 6%.

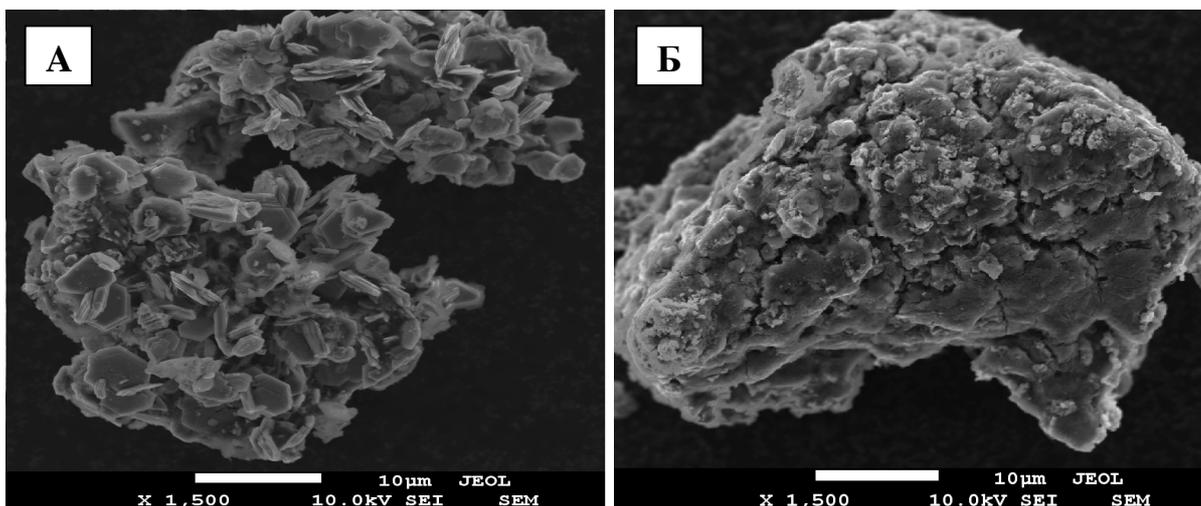


Рис. 3.2 СЭМ-снимки продуктов после термического анализа с различными скоростями линейного нагрева: (А) – 5, (Б) – 40 К/мин

Как и в случае динамических экспериментов, продукты изотермического экспонирования представляют собой рыхлые агломераты из пластинчатых кристаллов TiB_2 приблизительно того же размера (рис. 3.3). Однако, соблюдение изотермических условий синтеза сказывается на морфологии. Так, на снимках рис. 3.3 кристаллы TiB_2 имеют большую толщину и даже принимают столбчатую форму.

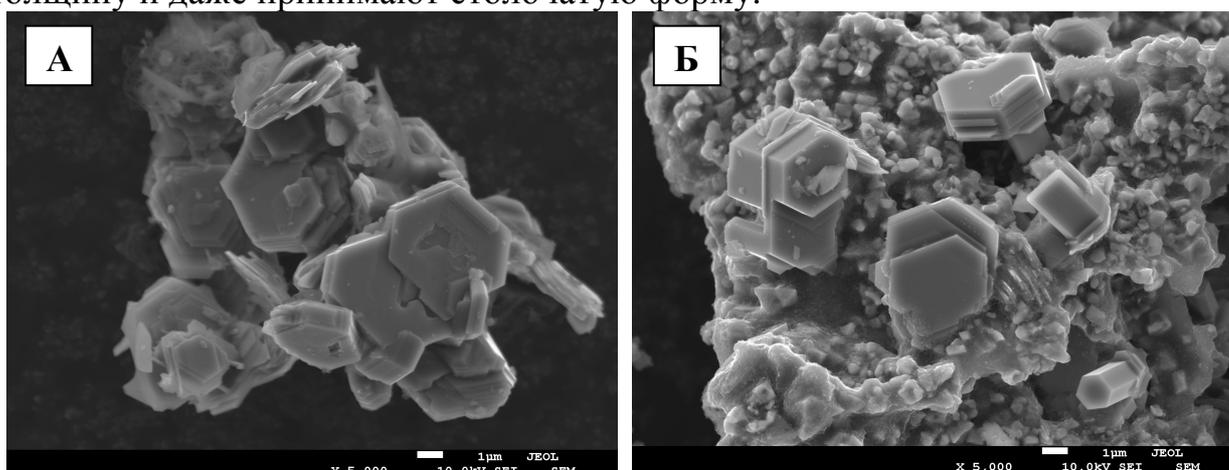


Рис. 3.3 СЭМ-снимки (x1500 и x5000) продуктов изотермической выдержки: (А) – 2 ч, $T=1575K$, (Б) – 8 ч, $T=1473K$

Здесь, по-видимому, были созданы такие условия, которые способствовали преимущественному росту кристалла в перпендикулярной гексагональной плоскости направлении после первичного формирования пластинчатых подложек. На рис. 3.3 видно слоистое строение гексагональных частиц TiB_2 с террасами роста, что свидетельствует об эпитаксиальном механизме их роста и будет подробнее обсуждено ниже.

3.2 Анализ процесса синтеза TiB_2

3.2.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics

Исследование кинетики многостадийных гетерогенных реакций представляет собой сложную, комплексную задачу. ПО Netzsch

Thermokinetics позволяет проводить кинетический анализ таких процессов по ТГ- и ДСК-зависимостям. На рис. 3.4(А), представлены результаты в виде линий изоконверсии, рассчитанных по данным ДСК методом О-Ф-У. Линии образуют одну группу с плавно меняющимся наклоном. В соответствии с теорией метода это свидетельствует об изменении энергии активации в ходе процесса. Резко отличающийся наклон линии, соответствующий значению $\alpha=0,02$ при $T=1300\div 1320\text{K}$, говорит о более высоких значениях энергии активации в момент начала реакции синтеза при очень малых α . В целом, взаимное положение изоконверсионных линий характеризует процесс как последовательность превращений, каждое из которых характеризуется определенной лимитирующей стадией о чем также свидетельствует график зависимости изменения энергии E_A от парциальной площади пиков ДСК.

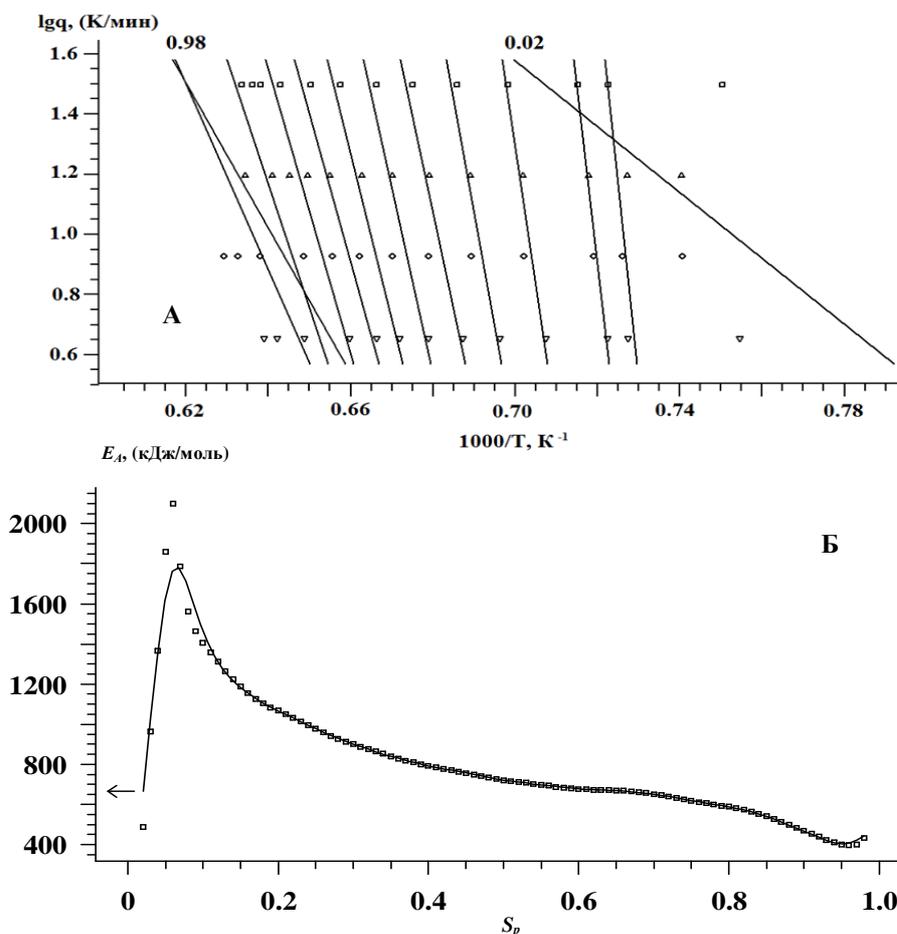


Рис. 3.4 Этапы кинетического анализа Озавы-Флинна-Уолла по данным ДСК: А – Изоконверсионные линии; Б – Зависимость E_A как функции парциальной площади пика

Как видно из рис. 3.4 (Б), величина E_A , рассчитанная по рис. 3.4(А), принимает очень высокие значения на начальных этапах процесса (порядка 1500-1800 кДж/моль при $\alpha < 0,1$) и имеет тенденцию к снижению при повышении температуры. Это свидетельствует о том, что процесс состоит из последовательности этапов, имеющих разный активационный барьер, а также может включать параллельные стадии, кинетический вклад которых меняется с температурой.

Расчеты с помощью эксперта моделей ПО Netzsch Thermokinetics по экспериментальным данным ТГ и ДСК позволили оценить, что реакция синтеза в интервале 1300÷1673К имеет формальный дробный порядок, близкий к первому ($n=1$). В табл. 3.2 приведены рассчитанные экспертом моделей Netzsch Thermokinetics значения $E_{A(\text{эф.})}$ для каждой скорости нагрева и статистические критерии Фишера (F).

Табл. 3.2 Результаты расчетов в эксперте моделей (Netzsch Thermokinetics)

Скорость нагрева, К/мин	ТГА					ДСК				
	$E_{A(\text{эф.})}$, кДж/моль	F	F_{crit}	* σ	**R	$E_{A(\text{эф.})}$, кДж/моль	F	F_{crit}	* σ	**R
5	330	1	1,07	0,99	0,99	222	1	1,51	4,45	0,97
10	316	1	1,09	0,81	0,99	199	1	1,47	6,34	0,98
20	300	1	1,09	0,67	0,99	208	1	1,47	0,12	0,97
40	265	1	1,12	0,53	0,99	203	1	1,47	0,24	0,96

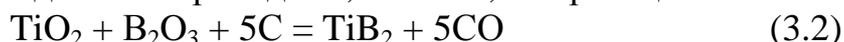
* σ – среднеквадратичное отклонение

**R – коэффициент корреляции

Во всех случаях $F < F_{\text{crit}}$, т.е. выбранная модель реакции первого порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные, о чем также говорят значения коэффициента корреляции. Значения $E_{A(\text{эф.})}$ закономерно снижаются с ростом скорости нагрева образца и различаются на 60-100 кДж/моль в зависимости от типа исходных данных. В то же время эти данные существенно меньше величин E_A , полученных по методу О-Ф-У (рис. 3.4), где при средних величинах степеней превращения $E_A \cong 600-800$ кДж/моль. При сравнении с приводимыми ниже расчетами по методу К-Р предпочтение следует отдать результатам, полученным в эксперте моделей.

3.2.2 Метод Коатса-Редферна

Основываясь на результатах анализа данных ДСК в ПО Netzsch Thermokinetics, анализ методом К-Р проводили, полагая, что реакция синтеза



имеет первый формальный порядок. Исходя из этого, ТГ-данные (рис. 3.1)

представлены на рис. 3.5 в характеристических координатах по К-Р $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$, где $f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ для $n=1$.

Вид полученных графических зависимостей является характерным для кинетического анализа данным методом. Весь диапазон значений на графиках рис. 3.5 можно разбить на два участка: до 1320К и 1320÷1673К. На втором участке можно выделить три диапазона данных (разделены сплошными косыми линиями), приблизительно соответствующих температурным интервалам: 1320÷1450К, 1450÷1560К и 1560÷1673К. Линейная аппроксимация выделенных диапазонов данных позволяет вычислить соответствующие величины $E_{A(\text{эф.})}$ для всех четырех скоростей нагрева каждого из трех участков, а также среднюю ее величину для температурного интервала 1320÷1673К (табл. 3.3).

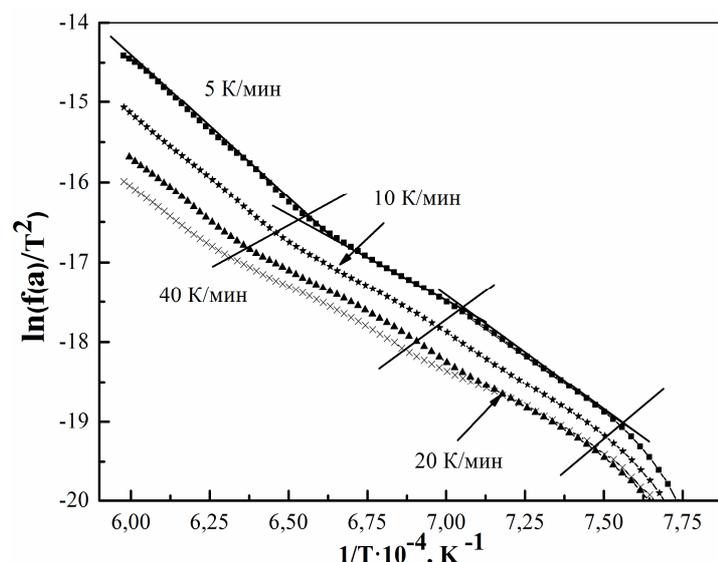


Рис.3.5 ТГ-кривые в характеристических координатах по Коатсу-Редферну

Из приведенных в табл. 3.3 результатов расчетов, видно, что значение E_A падает с 220 кДж/моль в интервале 1320÷1450К до 180 кДж/моль в области $T=1450\div1560\text{К}$, а затем возрастает до 260 кДж/моль. При этом наблюдается некоторое снижение величины E_A при увеличении скорости q . $E_{A(\text{эф.})}$ для всего температурного интервала 1320÷1673К составила 224 кДж/моль, что близко к значениям, полученным по данным ДСК методом О-Ф-У (табл. 3.2).

Табл. 3.3 Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя синтеза TiB_2 по Коатсу-Редферну

Скорость нагрева	5 К/мин		10 К/мин		20 К/мин		40 К/мин		$*E_A$ (ср.)
	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	
Интервал Т,К	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	$*E_A$	k_o, c^{-1}	---
1320÷1450	235	$14,2 \cdot 10^2$	211	$2,9 \cdot 10^2$	194	$3,1 \cdot 10^3$	161	$8,5 \cdot 10^4$	224
1450÷1560	194	$3,6 \cdot 10^2$	186	$2 \cdot 10^3$	176	$1,1 \cdot 10^4$	172	$3,7 \cdot 10^4$	182
1560÷1670	296	$1,7 \cdot 10^5$	268	$2,2 \cdot 10^4$	257	$1,1 \cdot 10^4$	231	$1,8 \cdot 10^3$	263
1320÷1670 ($*E_{A(\text{эф.})}$)	241	---	221	---	209	---	188	---	223

$*E_A$, кДж/моль

Таким образом, величины энергии активации, полученные обработкой экспериментальных данных по К-Р, находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными в эксперте моделей. Их изменение с температурой и скоростью нагрева характеризует синтез диборида титана как сложный процесс, включающий ряд гетерогенных химических превращений, осложненных транспортными явлениями в газовой и конденсированных фазах.

3.3 О макромеханизме синтеза TiB_2

Очевидно, что суммарная схема процесса синтеза включает, по крайней мере, три последовательных сложных этапа: (1) восстановление первичных

оксидов с образованием соединения-предшественника TiB_2 , (2) образование первичных кристаллов TiB_2 , (3) рост первичных кристаллов.

Поведение исходных оксидов TiO_2 и B_2O_3 в карботермическом процессе изучено достаточно подробно в связи с промышленным значением соответствующих карбидов TiC и B_4C . В системе TiO_2-C и B_2O_3-C уже при $1170 \div 1270K$ активно протекают процессы восстановления. Так для TiO_2 установлена последовательность $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_{n+m}C_mO_{2n-1}$. При $T=1523K$ и выше в реакционной смеси остается только $Ti_{n+m}C_mO_{2n-1}$. Борный ангидрид при повышенных температурах в системе B_2O_3-C продуцирует газообразные борированные агенты B_2O_2 , BO и стабильный при высоких температурах HBO_2 (в присутствии влаги).

Полученные нами значения E_A в изученном интервале температур составляют 180-224 кДж/моль (табл. 3.4), что близко к соответствующим литературным данным для процесса восстановления диоксида титана.

Наши эксперименты, а также ряд литературных данных, позволяют обоснованно предположить, что первичные кристаллы диборида титана образуются за счет реакции оксикарбидов и газообразных B_2O_2 , BO , HBO_2 . При $n+m=1$ реакцию, например, с B_2O_2 можно записать



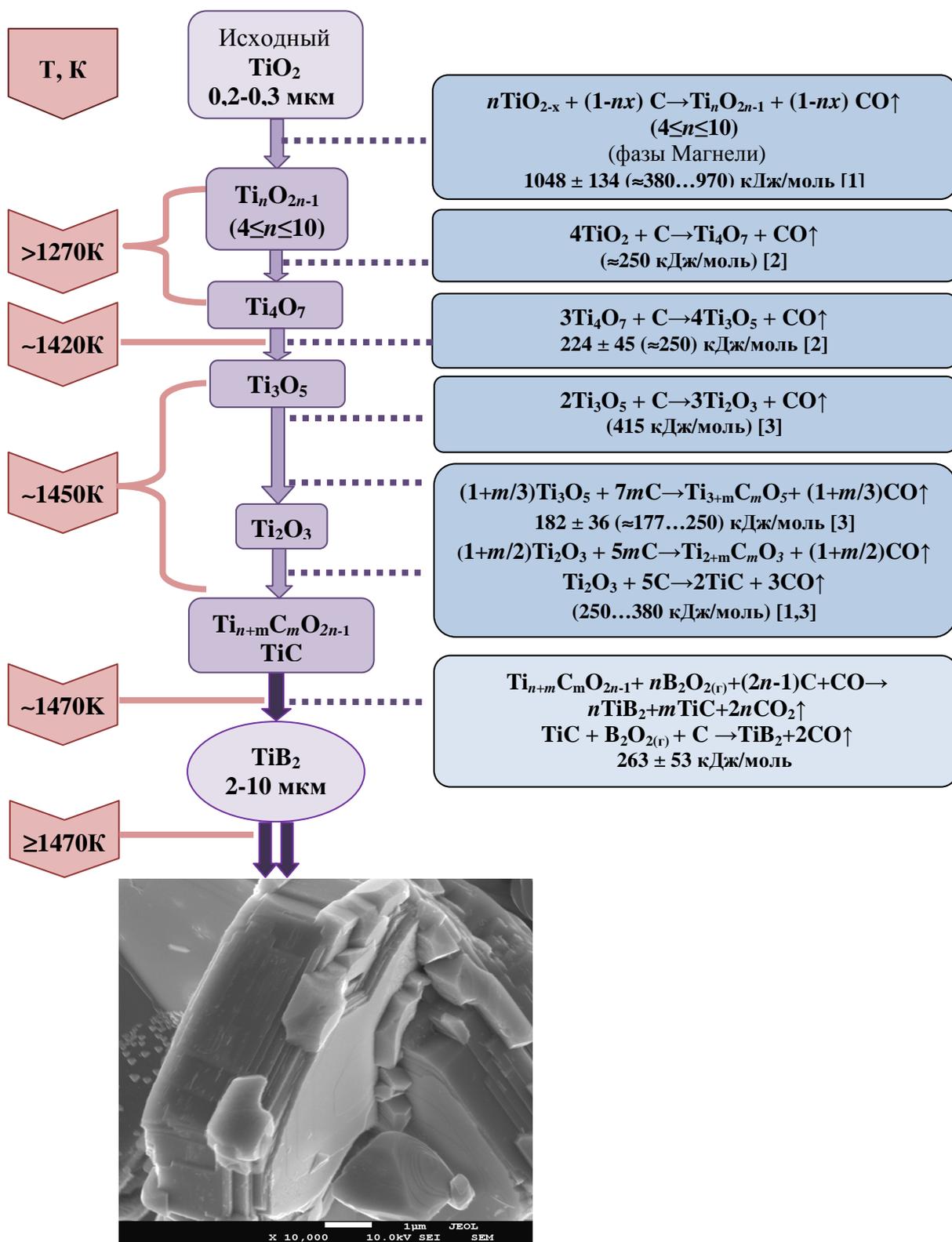
Последовательность превращений соединений титана при пониженных температурах и соответствующие энергии активации E_A , кДж/моль в сравнении с литературными данными представлены в виде схемы на рис. 3.6.

При исследовании микроструктуры продуктов синтеза (п. 3.2) замечено, что с увеличением времени синтеза растет размер частиц продукта, многократно превышающий размеры исходного порошка диоксида титана. По-видимому, формирование крупных ограненных кристаллов TiB_2 происходит через этап образования кластеров за счет объединения мелких первичных частиц, но преимущественно – за счет роста первичных кристаллов диборида и их кластеров по эпитаксиальному механизму посредством транспорта компонентов, содержащих бор и титан, через газовую фазу.

Переносчиками бора к растущим далее первичным кристаллам TiB_2 при их эпитаксиальном наращивании служат указанные летучие соединения бора. Относительно вещества-переносчика титана в этом процессе, вопрос пока остается неясным (присутствующие оксиды титана имеют весьма малое давление пара, а летучие соединения в системе $Ti-B-C-O$ в литературе не описаны). Таким веществом может выступать борат титана – $TiBO_3$, фиксируемый в реагирующей системе $Ti-B-C-O$ и образующийся по реакции



Это соединение практически не изучено, но, судя по литературным данным, оно обладает относительно высокой летучестью в интересующей области температур.



1) Weimer A.W., Moore W.G., Roach R.P., Hitt J.E., Dixit R.S. Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Boron Carbide // J. Am. Ceram. Soc, 1992, v. 75, No 9, pp. 2509-2514; 2) Welham N.J. Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB_2 // Metallurgical and materials transactions A, 2000, v. 31, №1, pp. 283-289; 3) Кос R. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from ultrafine titania/carbon mixture // J. material science, 1998, V. 33. – pp. 1049-1055.

Рис. 3.6. Последовательность превращений соединений титана в процессе КТС TiB_2 при пониженных температурах и соответствующие энергии активации E_A в сравнении с литературными данными

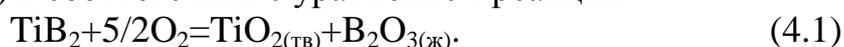
4.1 Процессы окисления порошков TiB_2

Взаимодействие TiB_2 в составе катодного композита с воздухом – один из основных деградационных процессов, которым подвергается катодный материал. Ввиду этого, в работе проведены серии окислительных экспериментов на порошках диборида титана с различной предысторией.

4.1.1 Термические процессы окисления порошков TiB_2

Проведение окислительных экспериментов на СВС и КТС порошках TiB_2 в области $T=773\div 1473K$, выявило ряд особенностей процесса. Несмотря на то, что кривые имеют схожий характер, их последовательность, представленная в виде зависимости степени превращения от времени экспонирования на воздухе, не совпадает с последовательностью повышения температуры изотермической выдержки (рис. 4.1).

Степень превращения вычисляли, исходя из предположения полного окисления диборида ($\alpha=1$) в соответствии с уравнением реакции



На СВС-порошке первоначальный интенсивный рост массы с момента взаимодействия образца с воздухом до 0,5-1 ч сменяется медленным монотонным нарастанием в течение последующих измерений, кроме опытов при $T=1473K$. В целом, прирост величины Δm у КТС-порошка приблизительно в два раза больше, чем у СВС и, кроме того, при некоторых средних температурах изучаемого интервала (1073K, 1173K) дальнейшего увеличения массы не происходит.

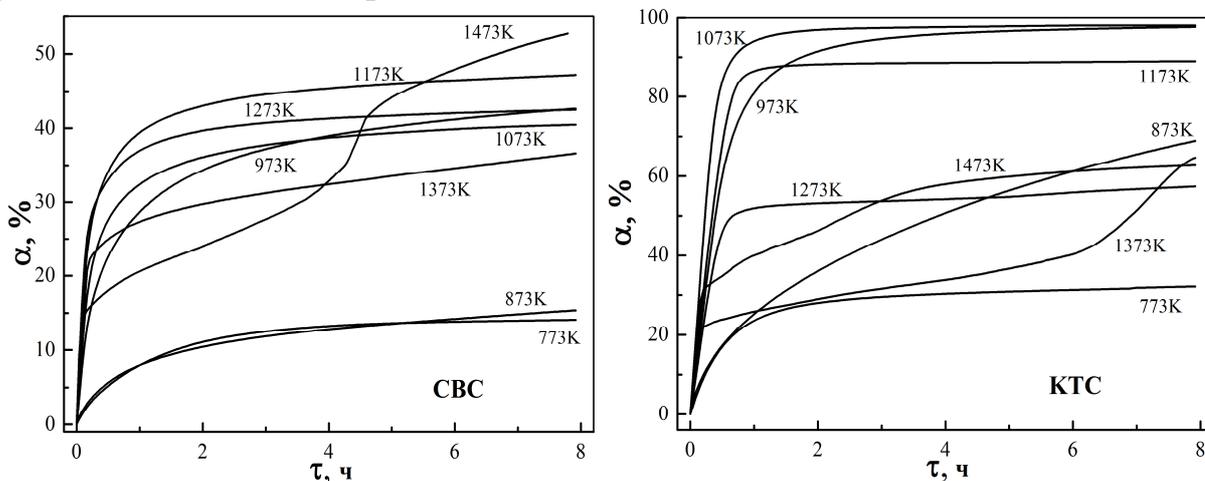


Рис. 4.1 Изотермические кинетические кривые окисления СВС и КТС порошков TiB_2

Количественная оценка фазового состава подтвердила, что при $T=1073K$ окисление обоих порошков происходит более глубоко, чем при $T=1273K$. Наряду с оксидными продуктами, определяется присутствие фазы $TiBO_3$, существующей в диапазоне $T=973\div 1173K$, где наблюдается наиболее эффективное окисление обоих порошков (через 1 ч полному окислению подвергается 25-35% СВС-порошка и порядка 80-90% КТС-порошка). Принимая во внимание, что борат титана является также промежуточным продуктом карботермического синтеза TiB_2 , очевидна его важная роль в

механизмах этих процессов.

Кинетические кривые окисления при $T=1373\text{K}$, $T=1473\text{K}$ (КТС) и $T=1473\text{K}$ (СВС) имеют сложный вид с двумя ступенями на ТГ-кривых (рис. 4.1). Каждой ступени интенсивного прироста массы образца соответствует экзотермический эффект, что позволяет однозначно связать их с процессами окисления.

В работе ряд экспериментов по окислению КТС- и СВС-порошков TiB_2 проводили в динамических условиях при различных скоростях нагрева. Как и в случае изотермических экспериментов, характер экспериментальных термограмм динамического нагрева для обоих порошков схож (рис. 4.2). Температура начала окисления составляет около 700K . По достижении максимальной температуры опыта 1673K прирост массы закономерно различается и составляет около 45% для СВС-порошка и почти 100% для КТС. Сложный механизм окисления и его изменение с температурой отражают ДСК-кривые, которые имеют одинаковый характер с несколькими экзотермическими эффектами около 800 и 1000K ; ступенями и ускорениями изменения массы на ТГ-кривой. Фиксируется также ряд более слабых и размытых эффектов около 1070K , 1300K , 1500K .

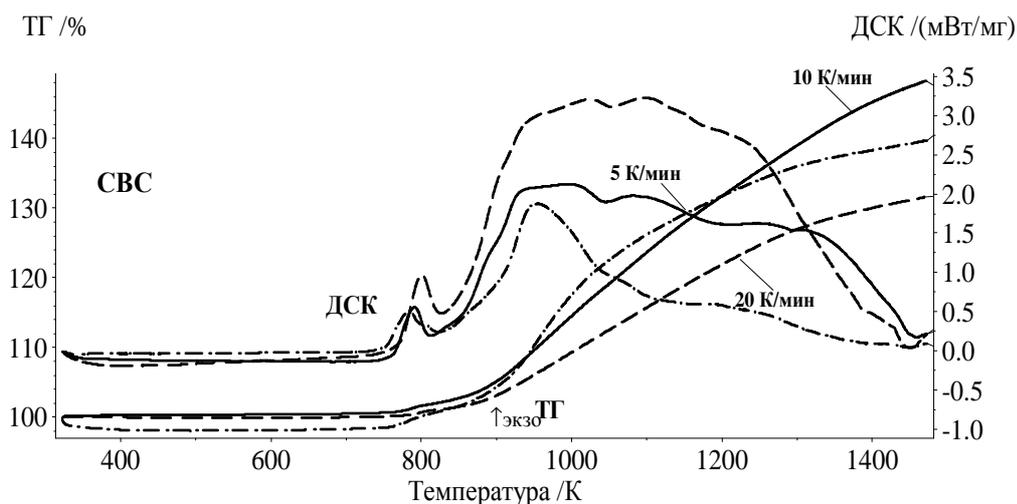


Рис. 4.2 Термограммы окисления порошков TiB_2 СВС на воздухе

Из изложенного следует, что порошки диборида титана окисляются интенсивно уже при относительно невысоких температурах $800\div 1000\text{K}$: мелкие порошки с размером частиц до 5 мкм полностью превращаются в оксиды за несколько часов, более крупные – $40\text{-}100\text{ мкм}$ – от десятков часов до десятков суток. Анализ изотерм, полученных при 773K на обоих порошках, показал, что после 3-4 ч окисления экспериментальные точки удовлетворительно описываются параболической зависимостью, что дает возможность приближенно оценить время полного окисления: порядка 450 суток (СВС) и около 45 суток (КТС). Таким образом, даже при такой низкой температуре длительность полной окислительной деградации порошков TiB_2 в контакте с воздухом несравнимо меньше срока службы электролизера.

Таким образом, в случае использования катодных изделий из безуглеродных смачиваемых композитов, например $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, отдельные

части которых находятся при повышенной температуре в контакте с воздушной средой, их окислительная деградация – вопрос не слишком длительного времени, которое определяется кинетикой транспорта кислорода по пористой структуре к внутренним областям изделия.

4.1.2 Окисление TiB_2 в слабоокислительной атмосфере

Для оценки взаимодействия порошка TiB_2 с газовой фазой, содержащей малое количество кислорода, проведен термический анализ образцов, находящихся в закрытом крышкой и открытом тигле (рис. 4.3) при продувке товарным аргоном (ГОСТ 10157-79, первый сорт, объемная доля Ar не менее 99,987%, объемная доля O_2 не более 0,002%).

Оба порошка показали аналогичные результаты. В закрытом объеме во всем диапазоне температуры наблюдается слабый прирост массы. Образцы в открытом тигле не только существенно прибавляют в весе (до 4-5% за ~1 ч нагрева от 800 до 1473K), но и имеют характерные ДСК-сигналы около 790, 880 и 1000 K, относящиеся к процессу окисления.

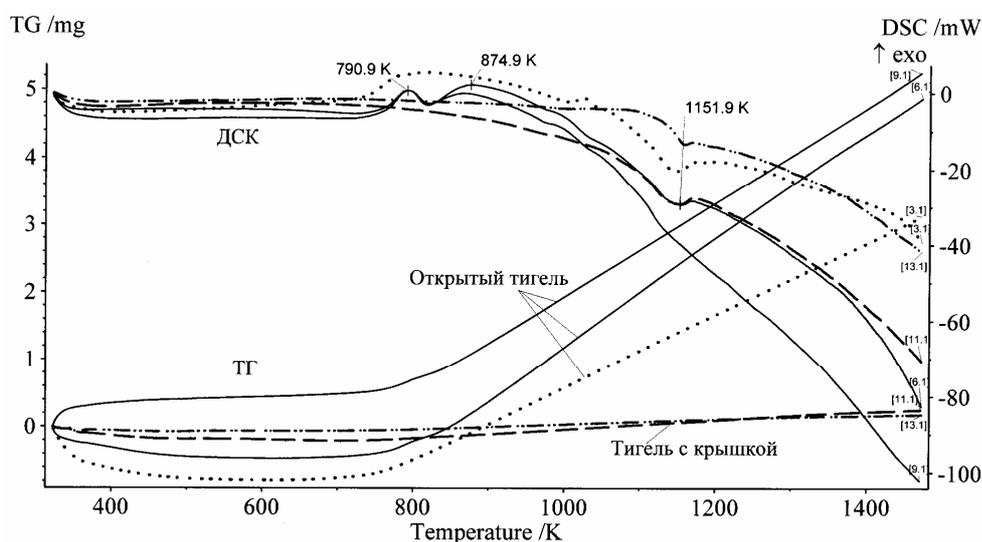


Рис.4.3 Термограммы СВС- и КТС-порошков TiB_2 в аргоне в открытом и закрытом крышкой тигле (термограммы КТС – точечный пунктир и штрих-пунктир с двумя точками)

То есть, в слабоокислительной атмосфере порошки диборида титана окисляются достаточно интенсивно. Присутствие O_2 во внешней рабочей атмосфере катода даже при таком малом содержании, как $10^{-3}\%$, может быть причиной заметной окислительной деградации, некатастрофичной лишь в течение ограниченного времени эксплуатации. Поэтому, для стабильной работы порошкового смачиваемого катода, сравнимой по продолжительности со сроком службы электролизера (несколько лет), необходимо кардинальное ограничение доступа кислорода в рабочее пространство и внутреннюю поровую структуру композита.

4.2 Кинетический анализ результатов окислительных экспериментов

4.2.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics

Как и при анализе кинетики процесса карботермического синтеза TiB_2 , анализ процесса окисления проводили в ПО Netzsch Thermokinetics по экспериментальным ТГ-данным рис. 4.2. На рис. 4.4(А) представлены рассчитанные по методу О-Ф-У графические зависимости E_A, α_r для обоих типов образцов в интервале 750÷1473К. Как видно, они имеют сложный характер. Энергия активации процесса при низких степенях α_r в начале реакции резко снижается, достигая минимума около $\alpha_r=0,06-0,07$, а затем существенно возрастает, проходит максимум при $\alpha_r=0,1-0,2$ и далее снижается по мере расходования диборида и накопления продуктов. E_A изменяется в широком диапазоне величин от 300 кДж/моль (СВС) и 390 кДж/моль (КТС), характерных для химических превращений, до ~50 и 20 кДж/моль, что более характерно для процессов, лимитируемых диффузией.

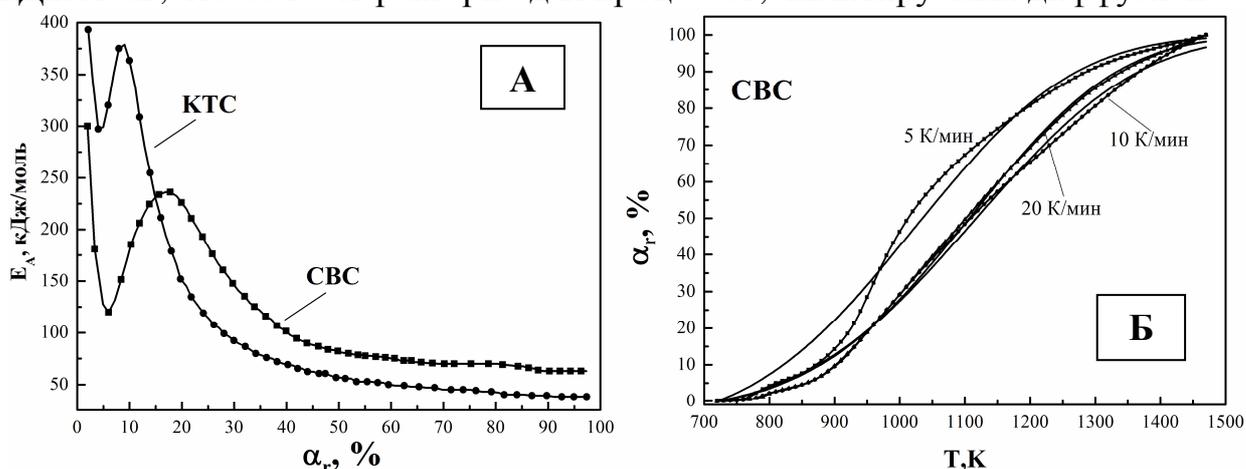


Рис. 4.4 Изменение энергии активации в функции относительной степени превращения – А; экспериментальные зависимости α_r, T (точки) и расчет по модели реакции первого порядка (сплошные линии) – Б

С помощью эксперта моделей ПО Netzsch Thermokinetics оценен формальный порядок n процесса окисления TiB_2 . На рис. 4.4(Б) в координатах α_r, T изображены базовые модельные линии, рассчитанные из предположения $n=1$, и экспериментальные данные (точки). Как видно, опытные данные хорошо укладываются на расчетные зависимости. Для всех кривых значения $F_{crit}=1,31-1,32$, в то время как величины критерия F находятся около 1. Их соотношение подтверждает, что выбранная модель реакции первого порядка вполне удовлетворительно описывает эксперимент в широкой области степеней α_r .

4.2.2 Метод Коатса-Редферна

Анализ кинетики окисления по тем же экспериментальным данным рис. 4.2 проведен также методом К-Р. ТГ-данные рис. 4.2 представлены на рис. 4.5 в указанных выше характеристических координатах этого метода.

Основываясь на приведенных результатах расчетов в ПО Netzsch Thermokinetics полагали, что кинетика роста оксидного слоя на поверхности

частиц TiB_2 происходит в соответствии с суммарной реакцией (4.1), лимитируется массопереносом кислорода в слое и поэтому имеет формальный первый порядок по кислороду.

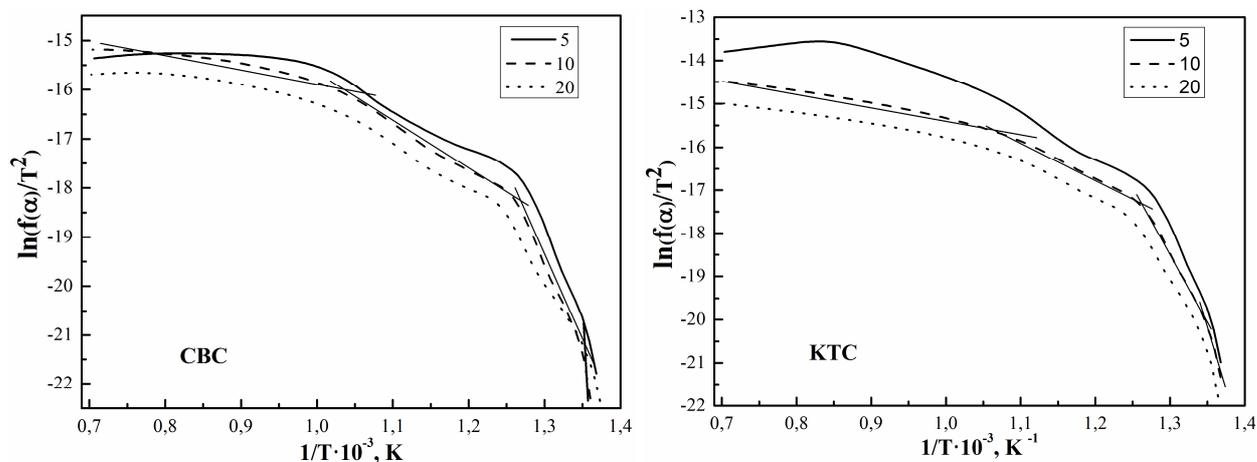


Рис. 4.5 ТГ-кривые окисления в координатах Коатса-Редферна

Характер графиков в характеристических координатах по К-Р полностью подобен для обоих порошков (рис. 4.5). Можно выделить четыре участка (обозначены для наглядности сплошными прямыми линиями). Линейная аппроксимация усредненных данных этих участков дает кинетические параметры E_A и k_o . Полученные значения представлены в табл. 4.2. В переходных температурных областях происходит смена кинетического режима процесса окисления с энергией активации от $E_A \approx 300-400$ кДж/моль при низких T и α до значений, характерных для диффузионного контроля кинетики процесса $E_A \approx 16-26$ кДж/моль при высоких T и α .

Табл. 4.2 Значения кинетических параметров окисления по Коатсу-Редферну

Интервал температур	TiB_2 (CVC)				TiB_2 (KTC)			
	700-750К	750-820К	820-950К	950-1400К	700-750К	750-820К	820-900К	900-1400К
E_A , кДж/моль	297±35	190±29	79±11	16±3	399±74	190±36	75±28	26±5
k_o , c^{-1}	$1 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^8$	5,2	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^8$	8,8	$5,8 \cdot 10^{-3}$

Полученные данные кинетических характеристик использованы при анализе механизма рассматриваемого процесса окисления.

4.3 О макромеханизме процесса окисления порошков TiB_2

Объяснение кинетических особенностей процесса окисления порошков диборида титана в воздухе, включая уменьшение величин E_A с ростом T и α , можно построить, основываясь на литературных данных и наших результатах, привлекая структуру защитного оксидного слоя на бориде, а также изменение скорости окисления $i = \Delta\alpha/\Delta\tau$ с температурой (рис. 4.6).

На первом этапе при низкой температуре (750÷780К) и частично свободной от защитного оксидного слоя поверхности порошка, скорость окисления относительно велика, а ее зависимость от температуры определяется энергией активации химического акта взаимодействия, (300-

400 кДж/моль). Эта область соответствует первому экзо-эффекту на ДСК-кривой (рис. 4.2) и первому максимуму на кривых скорости (рис. 4.6).

При температуре, превышающей температуру размягчения борного ангидрида ($\approx 770\text{K}$), образующийся B_2O_3 не только заполняет сквозные поры в слое TiO_2 , но и покрывает его сплошной пленкой. Скорость окисления при этом падает. С ростом степени α до $\sim 20\%$ начинается трещинообразование и далее происходит капсулирование частиц порошка жидким B_2O_3 . Трещинообразование приводит к ускорению окисления, а дальнейшее капсулирование тормозит его. Этим последовательным процессам отвечает второй ДСК-эффект (рис. 4.2) и максимумы скорости на рис. 4.6.

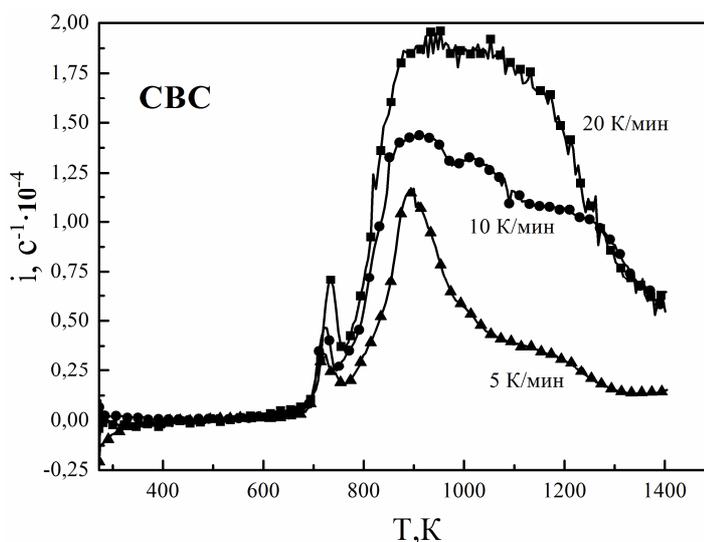


Рис. 4.6 Температурная зависимость скорости окисления порошков TiB_2

При дальнейшем увеличении T летучесть B_2O_3 растет, он освобождает поверхность и удаляется из пор при температуре выше $1270 \div 1370\text{K}$. Это способствует спеканию толстого слоя окалина, состоящей преимущественно из TiO_2 , и сопровождается растрескиванием самих частиц, а кислород получает дополнительный доступ к диборидной основе. Скорость окисления возрастает, но трещины и сколы залечиваются вновь образующимися продуктами, и окисление замедляется.

Таким образом, с ростом T и α одновременно имеют место несколько явлений противоположной направленности, изменяющих состав и микроструктуру защитного слоя: химическое взаимодействие (4.1) на поверхности диборида с образованием защитного слоя; испарение B_2O_3 с его поверхности и из пор; спекание; растрескивание; залечивание трещин, сколов и пор образующимися продуктами. Совокупность этих процессов формирует сложный макромеханизм окисления порошков, определяющий характер термограмм и изменений энергии активации. Но, в целом, процесс окисления TiB_2 в воздухе характеризуется как взаимодействие формально первого порядка, лимитирующей стадией которого является диффузионная доставка кислорода к реакционной поверхности диборидной фазы.

При относительной ясности основных этапов макромеханизма обоснованные теоретические оценки кинетических констант вряд ли

возможны из-за отсутствия как детальных сведений о микроструктуре окалины (плотность, пористость, размер и структура пор, трещин и т.п.), так и требуемых данных. В этих условиях экспериментальные измерения кинетических параметров разными методами на материалах с разной предысторией и их сравнительный анализ остаются актуальными.

Оценки, проведенные на основе представленных результатов, показывают, что мелкие порошки, находящиеся в воздухе при температуре около 1000К, с размером частиц до 5 мкм полностью превращаются в оксиды за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – за несколько суток.

Таким образом, в случае использования пористых катодных изделий из смачиваемых композитов, отдельные части которых находятся при повышенной температуре в контакте с воздушной средой, их окислительная деградация – вопрос не слишком длительного времени, определяемого транспортом кислорода по пористой структуре изделия.

5 Экспериментальная апробация условий синтеза TiV_2

Ряд укрупненных синтетических экспериментов проведен в изотермических условиях при температуре 1473К в течение 3 ч на смеси $TiO_2-N_3VO_3-C$ указанного выше состава. Эту смесь набивали с уплотнением в алуновдвый тигель (0,5 дм³), который затем помещали в печь сопротивления с графитовым нагревателем, нагревали и выдерживали в инертной атмосфере (аргон). Оцененный по результатам РФА качественный и количественный состав продукта изотермического синтеза – $93TiV_2-7TiC$.

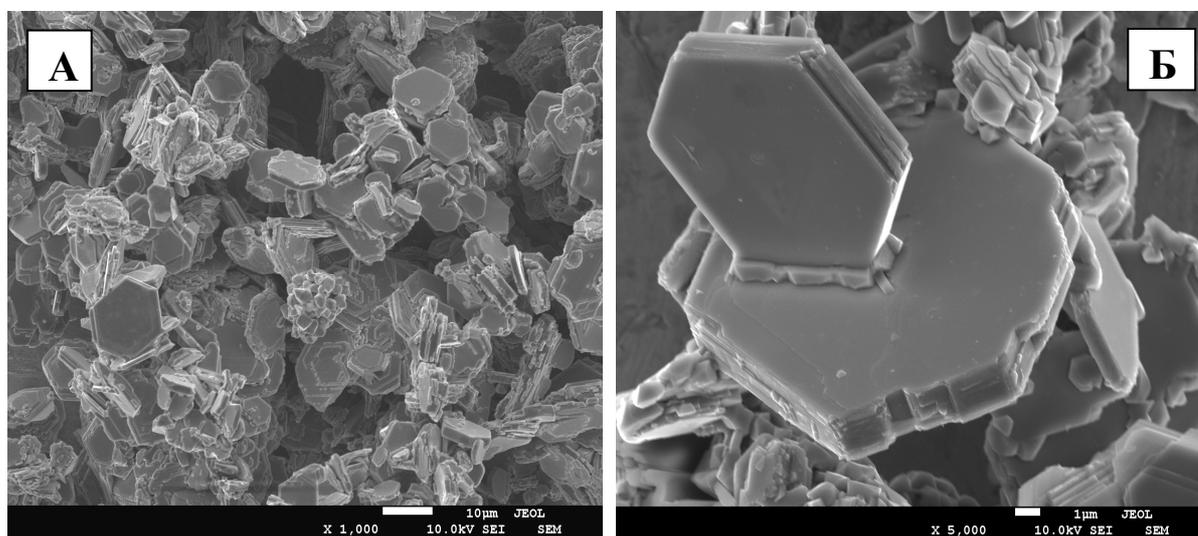


Рис. 5.1 СЭМ-микроснимки порошков TiV_2 укрупненного синтеза

Порошковый продукт состоит, в основном, из неагломерированных пластинчатых кристаллов гексагональной формы, характерных для TiV_2 (рис. 5.1). Небольшая часть порошка – несвязанные агломераты и отдельные частицы-кристаллы размером около 2-4 мкм преимущественно октаэдрического строения, с малым разбросом по дисперсности. Это упомянутые кристаллы оксикарида. Микрорентгеноспектральный анализ

таких агломератов показывает присутствие титана, а также углерода и кислорода в сравнимых количествах.

Сравнивая размеры и морфологию синтезированных в различных наших экспериментах диборидных кристаллов, можно утверждать, что дисперсность частиц во всех опытах находится в микроразмерной области. Хотя температура синтеза относительно слабо влияет на размер кристаллов, но увеличение длительности выдержки приводит к очевидному увеличению размеров, достигающих 10 мкм при толщине до 4 мкм.

Таким образом, в предлагаемых условиях (характеристики исходных реагентов, методика подготовки шихты, атмосфера), карботермический синтез при пониженной температуре (1470÷1570К) надежно обеспечивает получение микроразмерного порошка с высоким содержанием TiB_2 (до 93-95%) за приемлемое время процесса (3 ч). Материал содержит малое количество примесных фаз, не требует дополнительного размола и очистки, что обеспечивает технологическую и экономическую эффективность способа, на который получен патент РФ 2498880.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы карботермического синтеза порошка диборида титана из стехиометрической смеси $TiO_2-N_2O_3-C$ при пониженных температурах (до 1673К), а также окисления порошков TiB_2 методами термического, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Результаты подвергнуты кинетическому анализу (пакет Netzsch Thermokinetics и метод Коатса-Редферна) для определения кинетических параметров процессов и установления их механизма.

2. Физико-химически обоснована возможность реализации энергосберегающего карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах. Выявлено, что процессы восстановления-синтеза начинаются около 1300К и при 1470÷1570К протекают с высокой скоростью и высоким выходом целевого продукта TiB_2 (до 95%) в виде микроразмерных (до 10 мкм) гексагональных кристаллов. С увеличением времени синтеза растет средний размер кристаллов TiB_2 , многократно превышающий размер частиц исходного порошка TiO_2 .

3. Установлено, что в интервале температур 1300÷1670К образование TiB_2 в восстановительном синтезе лимитируется массопереносом в твердой фазе при эффективной энергии активации $E_{A(эф.)}=200-300$ кДж/моль. Слоистое строение кристаллов TiB_2 с террасами роста свидетельствует о механизме их роста химическим осаждением компонентов из парогазовой фазы, которыми являются: пара CO/CO_2 , B_2O_2 , NBO_2 , и, возможно, $TiVO_3$.

4. Показано, что окислительная деградация порошков TiB_2 различной дисперсности и морфологии в воздухе однотипна: термограммы имеют несколько ступеней роста массы (ТГ) и несколько экзо-эффектов (ДСК, около 760÷780, 960÷980 и 1630÷1650К), отражающих сложный механизм окисления с преобразованиями в слое окалина. С ростом дисперсности порошка скорость окисления закономерно возрастает и изменяется в

пределах 10^{-6} - 10^{-4} с⁻¹. Гетерогенный процесс имеет формальный первый порядок, а энергия активации изменяется от величины 300-390 кДж/моль, характерной для химического взаимодействия, на начальных низкотемпературных стадиях при $\alpha \leq 5-7\%$, до ~ 20 кДж/моль – на завершающих стадиях при высоких T и α .

5. Констатировано, что при прямом доступе воздуха микропорошки TiB_2 окисляются быстро уже при температурах 800÷1000К: порошки с частицами до 5 мкм – за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – за 1-10 суток. Для длительной работы порошкового смачиваемого катода необходимо кардинальное ограничение доступа кислорода в рабочее пространство.

6. Укрупненными экспериментами при 1473К показано, что в предлагаемых условиях (характеристики исходных реагентов, методика подготовки шихты, атмосфера, длительность), надежно обеспечивается получение неагломерированного микроразмерного продукта с высоким содержанием TiB_2 (до 93-95%). Низкое содержание посторонних фаз исключает дополнительные стадии очистки порошка перед его использованием для смачиваемого катодного композита, что, наряду с низкотемпературным процессом синтеза, создает потенциал дополнительного удешевления производства, его технологической и экономической эффективности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

- 1) Иванов В.В., А.А.Черноусов А.А., **Блохина И.А.** Обжиг порошковых компактов TiB_2 под углеродной засыпкой. Часть II. Влияние на свойства // Огнеупоры и техническая керамика, 2012, №6, с. 3-7.
- 2) Иванов В.В., **Блохина И.А.**, Кирик С.Д. Изотермическое окисление порошков TiB_2 в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика, 2013, № 4-5, с. 10-15.
- 3) Ivanov, V.V., Kirik, S.D., Shubin, A.A., **Blokhina, I.A.**, Denisov, V.M., Irtugo, L.A. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products // *Ceramics International*, 2013, v. 39, № 4, pp. 3843-3848.
- 4) V. V. Ivanov, **I. A. Blokhina**, S. D. Kirik High-Temperature Oxidation Kinetics of TiB_2 Powders in Air // *Oxidation of metals*, 2014, v. 81 (3/4).
- 5) Иванов В.В., **Блохина И.А.**, Кирик С.Д. Синтез TiB_2 карботермическим восстановлением оксидов при пониженных температурах // *Ж. Прикладной химии*, 2013, № 11(86), с. 1698-1703.
- 6) **Blokhina I.A.**, Ivanov V.V. Kinetic analysis of TiB_2 powders oxidation in the air // *J. of Thermal analysis and Calorimetry*, 2015, v. 119, № 1, pp. 123-130.

Другие публикации и тезисы докладов конференций:

- 1) Патент РФ №2498880, опубл. 20.11.2013. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / Иванов В.В., Васильев С.Ю., Лауринавичюте В.К., Черноусов А.А., **Блохина И.А.**
- 2) Патент РФ № 2518032, опубл. 10.06.2014. Композиция для материала смачиваемого покрытия катода алюминиевого электролизера / Иванов В.В., Черноусов А.А., **Блохина И.А.**, 10.01.2013. (51) МПК C25C 3/06 (2006.01).
- 3) **Блохина И.А.** Кинетика изотермического окисления порошков TiB_2 в воздухе // Международная конференция молодых ученых и аспирантов «Ломоносов» – Сборник материалов. – М: МГУ – 2013.
- 4) **Блохина И.А.**, Иванов В.В. Термический анализ в кинетике окисления порошков TiB_2 // XIV международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России. – Санкт-Петербург: СПбГПУ.– 2013.
- 5) Ivanov V.V., **Blokhina I.A.**, Chernousov A.A. Is there a possibility to obtain stable wettable cathode on the base of TiB_2 ? // V International congress & exhibition «Non-ferrous metals» XXXI International conference «ICSOBA» – Сборник материалов. – Красноярск. – 2013.
- 6) Ivanov V.V., **Blokhina I.A.**, Shao W. Low-temperature TiB_2 synthesis // V International congress & exhibition «Non-ferrous metals» XXXI International conference «ICSOBA» – Сборник материалов. – Красноярск. – 2013.
- 7) **Blokhina I.A.**, Ivanov. V.V. The morphology of TiB_2 powders produced by the carbothermal synthesis at temperatures of 1473-1673 // Sino-Russian Symposium on Advanced Materials and Processing Technology 2014. – Qingdao, China. – 2014.
- 8) **Blokhina I.A.**, Ivanov. V.V., Nikolaeva N.S. Kinetic analysis of the TiB_2 carbothermal synthesis // 16th annual YUCOMAT conference. - Herceg-Novi, Montenegro. – 2014.