



DOI 10.5862/JEST.254.23

УДК 661.657.2

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОСИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА

К.А. Efimova, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva

THERMODYNAMIC MODELING OF PLASMA SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE

Проведен термодинамический анализ равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов пиролиза углеводородов, газификации бора, синтеза диборида титана TiB_2 . Объектами термодинамического моделирования являлись системы C-H-N, B-H-N, Ti-O-C-B-H-N, Ti-B-H-N, Ti-B-Cl-H-N. Образование TiB_2 происходит за счет борирования бороводородами титана в диапазоне температур 2300–3500 К. В системах Ti-B-H-N и Ti-B-O-C-H-N 100%-й выход диборида титана возможен при стехиометрических соотношениях Ti:B = 1:2, O:C=2:2 и 6-кратном избытке водорода (B:H = 2:12). В системе Ti-B-Cl-H-N 100%-й выход диборида титана достигается при стехиометрическом соотношении Ti-B и избытке водорода (Cl:H=1:9).

ПЛАЗМОСИНТЕЗ; ТЕРМОДИНАМИКА; МОДЕЛИРОВАНИЕ; БОРИДООБРАЗОВАНИЕ; НАНОПОРОШКИ; ДИБОРИД ТИТАНА.

The paper presents thermodynamic analysis of equilibrium and quasi-equilibrium of multicomponent systems for different technological types of pyrolysis of hydrocarbons, boron gasification, synthesis of titanium diboride TiB_2 . The objects of thermodynamic modeling were the C-H-N, B-H-N, Ti-O-C-B-H-N, Ti-B-H-N, Ti-B-Cl-H-N systems. TiB_2 forms through boriding titanium by borohydrides in the temperature range of 2300–3500 K. A 100% yield of titanium diboride in the Ti-B-H-N and Ti-B-O-C-H-N systems is possible at stoichiometric ratios Ti: B = 1: 2, O: C = 2: 2 and a 6-fold excess of hydrogen (B: H = 2:12). A 100% yield of titanium diboride in the Ti-B-Cl-H-N system is achieved at a stoichiometric ratio Ti-B and an excess of hydrogen (Cl: H = 1: 9).

PLASMA SYNTHESIS; THERMODYNAMICS; MODELING; BORIDE FORMATION; NANOPOWDERS; TITANIUM DIBORIDE.

Введение

Диборид титана TiB_2 входит в группу материалов, уникально сочетающих такие свойства, как сверхтвердость, тугоплавкость, жаропрочность, износостойкость. Синтезированный, исследованный и введенный в обращение научной школой Г.В. Самсонова – Т.Я. Косолаповой более 50 лет назад диборид титана до сих пор востребован в производстве керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Прикладной интерес к дибориду титана сохра-

няется. При этом прослеживается устойчивая тенденция к поиску новых сфер его применения, что зачастую предполагает переход от крупнозернистых и компактированных материалов на основе TiB_2 к микро- и нанопорошкам. Это предопределяет необходимость теоретического и практического обоснования новых способов получения TiB_2 , среди которых технологически привлекательным является плазмосинтез.

Цель и методология

Цель настоящей работы – термодинамически смоделировать процессы синтеза для прогнозирования оптимальных параметров (соотношение компонентов и температуры) получения диборида титана, определения равновесных показателей процесса (степень превращения сырья в борид; состав газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы боридообразования, который вносят газофазные реакции, обеспечивающие в условиях плазмотермодинамических технологий эффективную переработку дисперсного сырья. В связи с тем, что в процессах синтеза в качестве титан-, бор- и углеродсодержащего сырья используются титан, его тетрахлорид и диоксид, бор, метан и плазмообразующие газы – азот и водород, объектами исследования являлись системы С-Н-Н, В-Н-Н, Ti-B-Cl-H-N, Ti-B-O-C-H-N, Ti-B-H-N.

Повышение температуры – основное направление интенсификации реализуемых и разрабатываемых впервые химико-металлургических процессов. При этом максимальный уровень рабочих температур соответствует плазменному и при использовании в качестве теплоносителя двухатомных газов устойчиво достигает 5500 К [1, 2]. При производстве тугоплавких материалов сформировались два основных варианта технологического применения такого высокотемпературного нагрева: длительная термическая обработка компактированной твердой шихты с заданным химическим и гранулометрическим составами направленной плазменной струей и быстротечный синтез в условиях турбулентного химически активного плазменного потока (так называемый плазмосинтез)[3–5]. Второй вариант, наряду с интенсификацией и возможностью реализации процесса в непрерывном режиме, обеспечивает получение целевых продуктов в нанодисперсном состоянии. Быстротечность и высокие температуры, свойственные плазмосинтезу, предопределяют повышенные сложность, затратность и продолжительность его экспериментального исследования и делают более значимыми результаты его термодинамического моделирования.

Термодинамический анализ – наиболее общая основа металлургических процессов.

Расчет равновесия термодинамических систем позволяет выяснить принципиальную возможность получения тех или иных количеств веществ, выделение которых является одной из главных целей металлургического процесса, а также определить содержание сопутствующих продуктов и примесей. Варьируя условия исходного состояния термодинамической системы, то есть содержание компонентов и значение двух заданных термодинамических характеристик, можно прогнозировать условия оптимизации исследуемого технологического процесса по различным параметрам: выходу целевых продуктов, минимальному содержанию примесей, удельным затратам сырья и энергии, составу и состоянию отходов.

Плазмосинтез высокотемпературных соединений имеет следующую специфику, требующую обязательного методологического учета при проведении его термодинамического моделирования:

крайне ограниченное время пребывания дисперсного сырья в зоне испарения и реакционной смеси в зоне образования целевого продукта в потоке газа-теплоносителя с температурой 5500–2000 К; оно составляет соответственно несколько микро- или миллисекунд, что позволяет предположить главенствующую роль температурного фактора над временным и, следовательно, возможность достижения равновесия;

высокую реальность образования в анализируемых условиях целевых продуктов при взаимодействиях в газовой фазе или с её участием;

необходимость реализации плазмосинтеза в системах, состоящих из нескольких химических элементов, вводимых с перерабатываемым сырьем и плазмообразующим газом, которые формируют многофазные и многокомпонентные системы, требует применения компьютерных технологий при проведении термодинамического моделирования;

особо важны результаты термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза при отсутствии реальной возможности описания с достаточной достоверностью их кинетических закономерностей и механизма;

результаты термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза имеют прогнозный характер, что позволяет рассматривать

их как технологические ориентиры, требующие экспериментального подтверждения.

Следует отметить, что в процессах плазмосинтеза можно ожидать изменения условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, т.е. с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью. Однако в настоящее время отсутствуют единое мнение о размерном пороге (~1 или 2–10 нм [6]) и соответствующие справочные данные.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом, подробно описанным в работе [7] и основанным на совместном решении следующих уравнений:

$$n_i = \left(\frac{P}{N} \right)^{\sum_{i=1}^q a_{ij}-1} \prod_{j=1}^q n_j^{a_{ij}/K_i}; \quad 1 \leq i \leq m - q; \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} n_i + \sum_{i=1}^f n_{is} = C_j, \quad 1 \leq j \leq q; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m n_i = N; \quad (3)$$

$$K_i^S = \frac{P}{N} n_i, \quad 1 \leq i \leq f; \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^m P_j = P, \quad (5)$$

где n_i – число молей соответствующего компонента в газовой фазе; n_{is} – число молей соответствующего компонента в конденсированной фазе; N – общее число молей всех компонентов в газовой фазе; m – число компонентов в газовой фазе; K_i – константы равновесия реакций диссоциации сложных газообразных компонентов на атомы; a_{ij} – матрица стехиометрических коэффициентов реакций диссоциации сложных веществ; j – число компонентов, которые присутствуют в конденсированной фазе; C_j – число атомов элемента j в системе, делённое на число Авогадро; K_i^S – парциальные давления насыщения над соответствующей конденсированной фазой. Ранее «константный» метод неоднократно

успешно применялся для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих системах Si-O-C-H-N, Si-C-H-N, Cr-O-C-H-N, Cr-Cl-H-C-N, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N и др. [8–12], в связи с чем он выбран в настоящей работе в качестве основного.

Ранее термодинамика высокотемпературных взаимодействий в титанборсодержащих системах исследовалась автором работы [7] для условий переработки тетрахлорида. В системе Ti-Cl-B-N TiB₂ присутствует в интервале температур 600–3600 К. При стехиометрическом соотношении водорода и хлорида в исходных реагентах степень превращения элементов в целевой продукт невысока и составляет 42 %. Увеличение количества водорода по сравнению со стехиометрией приводит к восстановлению низших хлоридов, присутствующих при высоких температурах, и к соответствующему повышению выхода TiB₂. При 10-кратном избытке водорода степень превращения титана в диборид близка к 100 %. В системе Ti-B-N отмечается возможность образования смеси TiB₂-TiN [13]. Система C-H-N анализировалась авторами работ [14] для равновесных условий применения в качестве углеводородного сырья технической смеси C₃H₈+C₄H₁₀ без учета возможности образования газообразных соединений и радикалов C₂N₂, C₂N, C₂H, C₃H. Система B-H-N анализировалась авторами работ [15] для равновесных условий без учета возможности образования в газовой фазе V₃H₉, V₄H₁₀, V₃H₆N₃. Однако в действительности в работах [14, 16, 17] констатируется экспериментально подтвержденная устойчивость азот-углеродных и бор-водородных соединений в плазменном потоке азота в интервале температур 2000–3500 К, в связи с чем представляется целесообразным проведение термодинамического анализа для квазиравновесных условий пиролиза метана и «газификации» бора.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» (ИХТТМ СО РАН – СибГИУ), дополненной для ее развития встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-бор-азот-углеродсодержащих

соединений тугоплавких металлов. Рассматривалась область температур 1000–6000 К при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1 МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [18–23], в частности для TiB – из [20], TiB₂ – из [19], TiC, TiN – из [21].

Компоненты газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в табл. 1, а их соотношения – в табл. 2. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица 1

Составы газовой и конденсированной фаз

Система	Состав фаз	
	Газовой	Конденсированной
Ti – B – Cl – H – N	Ti, B, H, N, Cl, N ₂ , H ₂ , Cl ₂ , HCl, NH, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₃ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN, TiCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl, BCl ₃ , BCl ₂ , BCl, BCl ₂ H	Ti, B, BN, TiB, TiB ₂ , TiN, TiCl ₃ , TiCl ₄
Ti – B – O – C – H – N	Ti, B, H, N, O, C, N ₂ , H ₂ , C ₂ , O ₂ , B ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₄ H ₂ , CO, CO ₂ , CN, CN ⁻¹ , HCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN, NO, NO ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , BO, BO ₂ , B ₂ O, B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₃ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN, BC, BC ₂ , TiO, TiO ₂ , TiOH, H ₂ O, HBO ₂ , HBO ₃	Ti, B, C, TiB, TiB ₂ , TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , B ₂ O ₃ , B ₄ C, TiN, TiC, BN
C–H–N	H, H ⁺ , H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN	C
B – H – N	H, N, H ₂ , N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , B, BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₃ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃	B, BN
Ti – B – H – N	Ti, B, H, N, N ₂ , H ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₃ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN	Ti, B, BN, TiB, TiB ₂ , TiN

Таблица 2

Заданные соотношения компонентов

Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции CH ₄ =C+2H ₂ (6)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (6)
B:H:N = 1:2:20	По стехиометрии для реакции B + H ₂ = BH ₂ (7)
B:H:N = 1:4:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (7)
B:H:N = 1:6:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (7)
Ti:B:H:N = 1:2:12:20	По стехиометрии для реакции Ti + 2BH ₂ = TiB ₂ + 2H ₂ (8)
Ti:B:H:N = 1:1,5:12:20	25,0 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Ti:B:H:N = 1:1,75:12:20	12,5 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:4:20	По стехиометрии для реакции TiCl ₄ + 2B + 2H ₂ = TiB ₂ + 4HCl (9)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:24:20	6-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (9)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20	9-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (9)

Соотношение компонентов, моль	Примечание
Ti:V:O:C:H:N = 1:2:2:2:12:20	По стехиометрии для реакции $TiO_2 + 2V + 2CH_4 = TiB_2 + 2CO + 4H_2$ (10)
Ti:V:O:C:H:N = 1:0,5:2:2:12:20	75 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:V:O:C:H:N = 1:1:2:2:12:20	50 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:V:O:C:H:N = 1:1,5:2:2:12:20	25 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:V:O:C:H:N = 1:1,75:2:2:12:20	12,5 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)

Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературного пиролиза метана

Термодинамический анализ системы С-Н-Н выполнен для получения прогнозной информации о возможном составе газовой фазы. Результаты расчетов равновесных и квазиравновесных составов приведены на рис. 1.

Результаты расчетов свидетельствуют о присутствии в составе газовой фазы HCN, CN, C₃H, C₂H при температуре 2800–4200 К, причем основная часть (около 98 %) углерода связана в циановодород. При соотношении С:Н = 0,75:6 в системе повышается концентрация углеводородных радикалов, что приводит к перераспределению углерода между компонентами газовой фазы. Конденсация углерода происходит вследствие разложения циановодорода при температуре ниже 2800 К. Квазиравновесные составы (рис. 1, в, г) отличаются значительным расширением температурной области стабильности циановодорода, составляющей 2000–3800 К.

Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературной «газификации» бора

Результаты расчета равновесных составов системы В-Н-Н представлены на рис. 2, а, б.

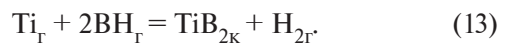
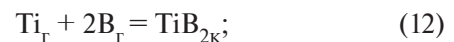
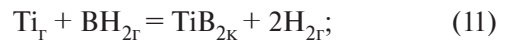
В исследуемой системе имеет место «газификация» бора, обусловленная высокой термодинамической стабильностью в области температур 2650–3250 К бороводорода состава ВН₂. Газификация усиливается с разбавлением системы водородом. При соотношении В:Н = 1:6 степень превращения бора в ВН₂ достигает 1. Конденсация бора из газовой фазы термодинамически возможна при температуре ниже

2650 К. Таким образом, следует признать целесообразным разбавление системы водородом и прогнозировать влияние концентрации его в газовой фазе на полноту протекания процессов боридообразования в условиях плазменного потока. Квазиравновесные составы системы В-Н-Н (рисунок 2, в, г) характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода ВН₂, соответствующей 2150–3250 К.

Термодинамическое моделирование процессов боридообразования

Исследовались боридообразующие системы Ti-V-N, Ti-V-Cl-N, Ti-V-O-C-N, в которых диборид титана образуется в интервале температур 2300–3500 К.

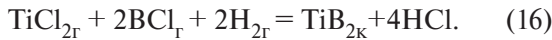
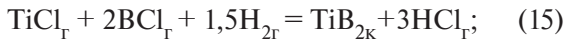
Результаты термодинамических расчетов системы Ti-V-N приведены на рис. 3. Термодинамически возможно протекание следующих газофазных реакций боридообразования:



Степень превращения титана в диборид по реакции (11) может составлять 0,80, реакции (12) – 0,07, реакции (13) – 0,03. 100 %-ное превращение диборида титана TiB₂ возможно при стехиометрическом соотношении Ti:V=1:2. При темпераи 9-кратном избытке водорода (Cl:H=4:36). При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования



Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-Cl-H-N приведены на рис. 4. В этой системе образование TiB_2 возможно по реакциям (11) – до 20 %, (15) – до 75 % и (16) – до 5 %:



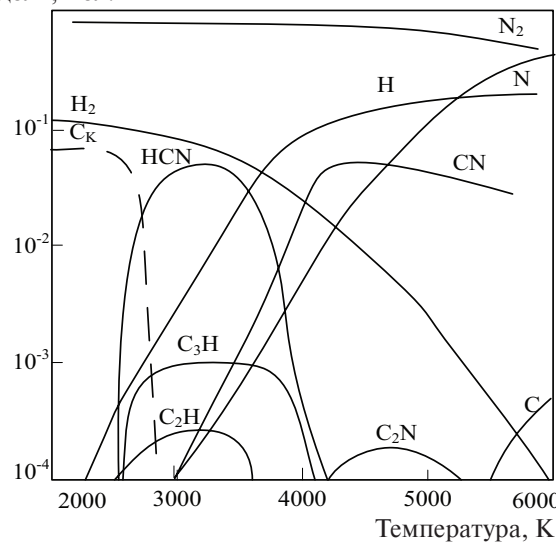
100 %-й выход диборида титана достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Ti:B и 9-кратном избытке водорода (Cl:H

= 4:36). При температуре ниже 2300 К термодинамически возможным становится взаимодействие диборида с азотом и хлористым водородом:

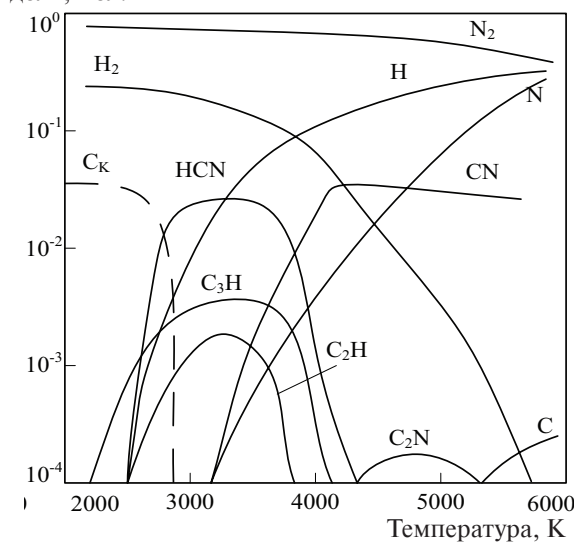


Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-O-C-H-N приведены на рис. 5. В этой системе термодинамически возможно протекание газофазных химических реакций боридообразования (11), (12), (13), а также следующих реакций:

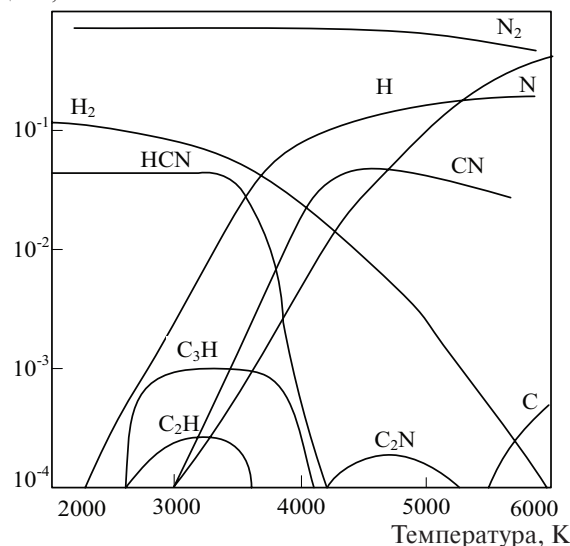
а) Содержание компонента, доля, мол.



б) Содержание компонента, доля, мол.



в) Содержание компонента, доля, мол.



з) Содержание компонента, доля, мол.

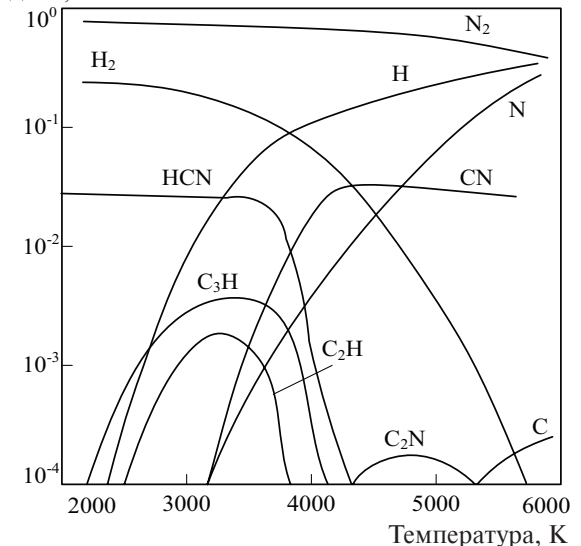
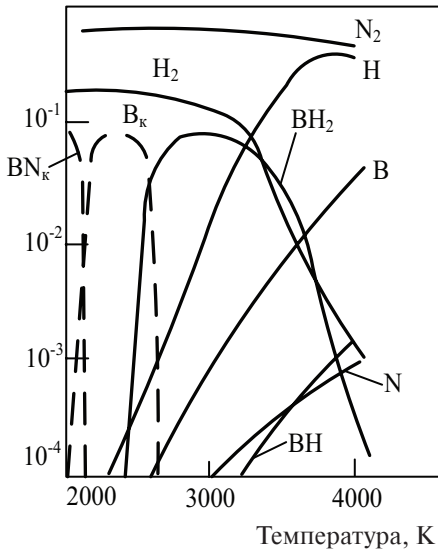
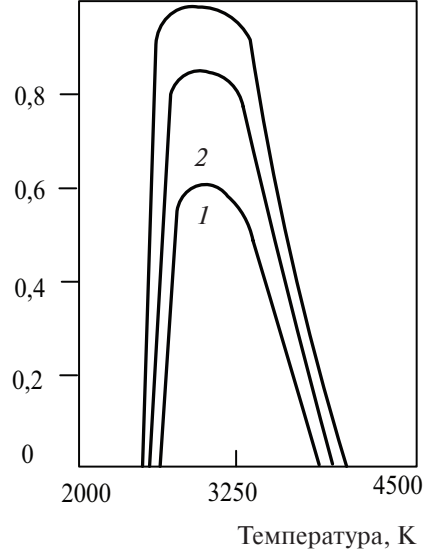


Рис. 1. Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, з) состав системы C-H-N в зависимости от соотношения компонентов и температуры: а – C:H:N = 0,75:3:20; б – C:H:N = 0,75:6:20; в – C:H:N = 0,75:3:20; з – C:H:N = 0,75:6:20

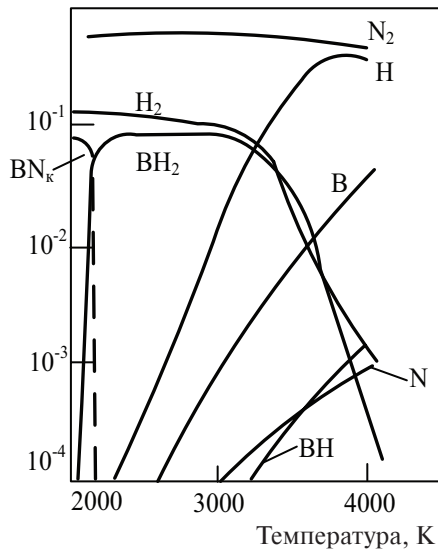
а) Содержание компонента, доля, мол.



б) $\gamma_{\text{B}}^{\text{BH}_2}$



в) Содержание компонента, доля, мол.



з) $\gamma_{\text{B}}^{\text{BH}_2}$

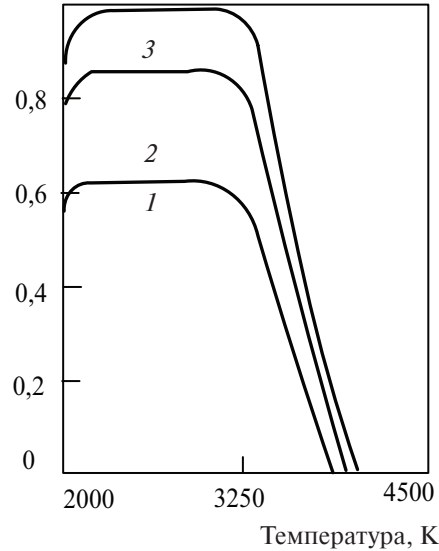


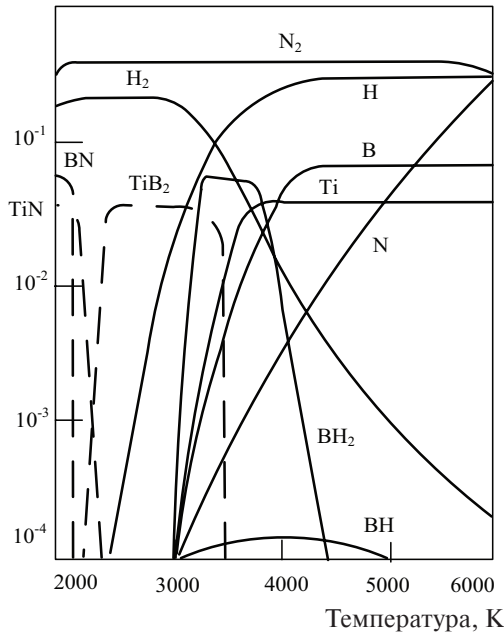
Рис. 2. Результаты термодинамических расчетов системы В-Н-Н: а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении В:Н:Н = 1:6:20; б) равновесная зависимость степени превращения В в ВН₂ от соотношения В:Н = 1:2 (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры; в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении В:Н:Н = 1:6:20; з) квазиравновесная зависимость степени превращения В в ВН₂ от соотношения В:Н = 1:2 (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры



Степень превращения 0,90 достигнута по реакции (11). 100 %-ное превращение титана

в диборид становится возможным при стехиометрическом соотношении $\text{Ti}:\text{B}=1:2$, $\text{O}:\text{C}=2:2$ и 6-кратном избытке водорода $\text{B}:\text{H}=2:12$. При избытке в системе бора и углерода в конденсированной фазе, наряду с диборидом, при

а) Содержание компонента, доля, мол.



б) Степень превращения Ti в TiB₂, доля/масс.

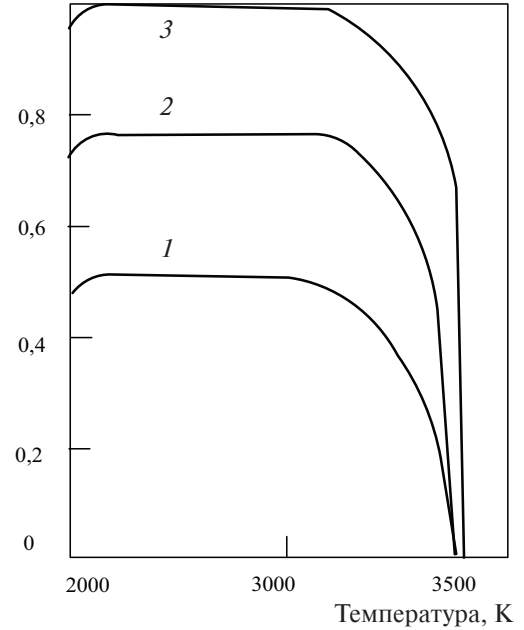
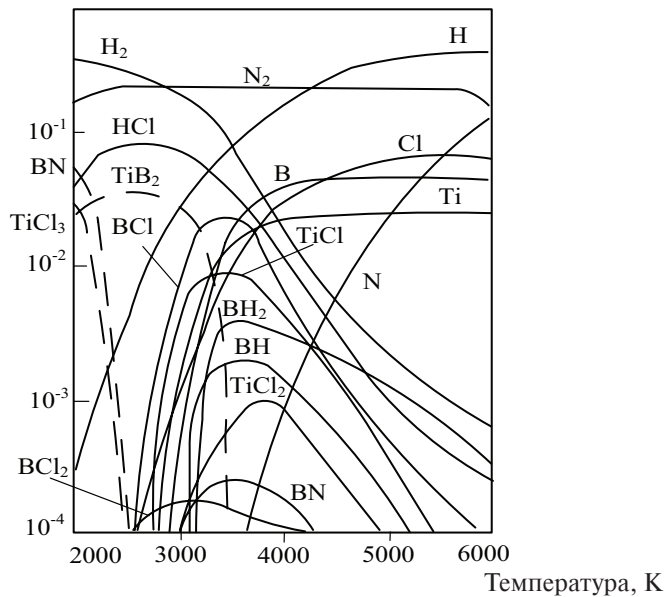


Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-H-N: а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Ti:B:H:N = 1:2:12:20; б) зависимость степени превращения Ti в TiB₂ от соотношения Ti:B = 1:1,5 (1); 1:1,75 (2); 1:2 (3) и температуры

а) Содержание компонента, доля, мол.



б) Степень превращения Ti в TiB₂, доля/масс.

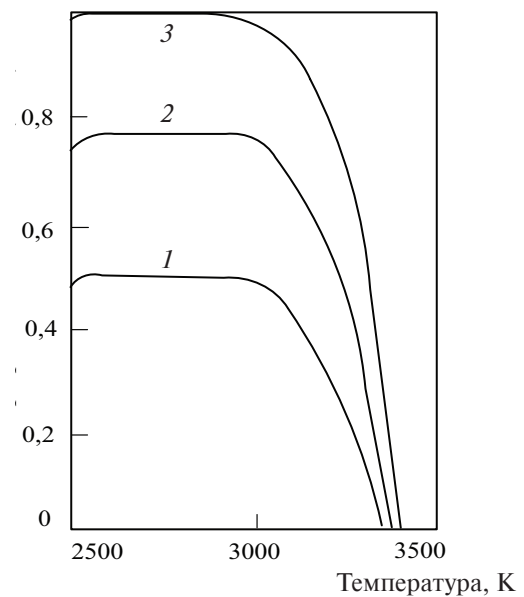
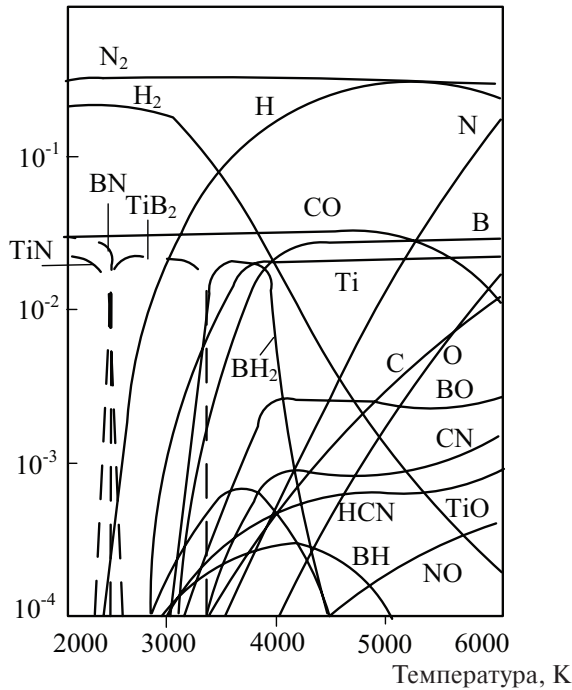


Рис. 4. Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-Cl-H-N: а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20; б) зависимость степени превращения Ti в TiB₂ от соотношения Cl:H = 1:1 (1); 1:6 (2); 1:9 (3)

а) Содержание компонента, доля, мол.



б) Степень превращения Ti в TiB₂, доля/масс.

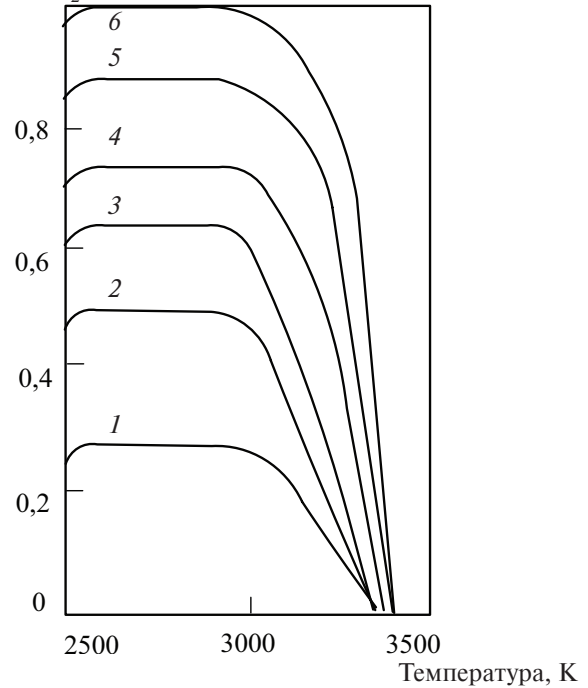


Рис. 5. Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-O-C-H-N:

а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Ti:B:O:C:H:N = 1:2:2:2:12:20$; б) зависимость степени превращения Ti в TiB_2 от соотношения $Ti:B = 1:0,5$ (1); 1:1 (2); 1:1,25 (3); 1:1,5 (4); 1:1,75 (5); 1:2 (6)

температуре ниже 2800 К, могут присутствовать нитрид бора и свободный углерод, равновесная концентрация которых зависит от соотношений $B:Ti$ и $C:O$. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования, описываемые реакцией (4). Образование нитрида титана возможно наряду с диборидом в области более высоких температур при недостатке бора.

Заключение

Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов систем C-H-N, B-H-N, Ti-B-H-N и Ti-B-O-C-H-N, Ti-B-Cl-H-N. В системе C-H-N в равновесных условиях 100%-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800–3800 К за счет образования циановодорода и углеводородных радикалов. До 98 % углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN. Квазиравновесные условия, исключающие образование конденсированного углерода, позво-

ляют существенно расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодорода до 2000К. В системе B-H-N в равновесных условиях 100 %-ная газификация бора достигается в интервале температур 2650–3250 К за счет образования бороводорода состава BH_2 . В условиях квазиравновесия, исключающих конденсацию бора, температурная область стабильности BH_2 расширяется до 2150 К. В системах Ti-B-H-N и Ti-B-O-C-H-N 100 %-ный выход диборида титана возможен при стехиометрических соотношениях $Ti:B = 1:2$, $O:C=2:2$ и 6-кратном избытке водорода ($B:H = 2:12$) в интервале температур 2300–3500 К. В системе Ti-B-Cl-H-N 100%-ный выход диборида титана достигается в интервале температур 2300–2500 К при стехиометрическом соотношении $Ti:B$ и избытке водорода ($Cl:H=1:9$).

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Галевский Г.В., Киселева Т.В., Полях О.А., Руднева В.В.** Технология плазмометаллургического производства наноматериалов: в 2 т. Т1. Основы проектирования плазмометаллургических реакторов и процессов. М.: Флинта: Наука, 2008. 228 с.
2. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
3. **Андриевский Р.А., Рагуля А.В.** Наноструктурные материалы. М.: Издат. центр «Академия», 2005. 192 с.
4. **Хартманн У.** Очарование нанотехнологии / Перевод с нем. Т.Н. Захаровой; под ред. Л.Н. Патрикеева. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 173 с.
5. **Рудской А.И.** Нанотехнологии в металлургии. СПб.: Наука, 2007. 186 с.
6. **Морохов И.Д.** Современное состояние проблемы «Ультрадисперсные системы» // Физикохимия ультрадисперсных систем: сб. науч. тр. / ИМ АН СССР. М.: Наука, 1987. С. 5–10.
7. **Суриц А.Л.** Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 568 с.
8. **Руднева В.В.** Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии. М.: Флинта: Наука, 2008. 387 с.
9. **Руднева В.В., Юркова Е.К.** Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2011. 241 с.
10. **Галевский Г.В., Руднева В.В., Ефимова К.А.** Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2015. № 2(219). С. 141–150.
11. **Ширяева Л.С., Гарбузова А.К., Галевский Г.В.** Производство и применение карбида титана (оценка, тенденции, прогнозы) // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2014. № 2(195). С. 100–108.
12. **Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В.** Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук: сб. науч. тр. № 29. С. 94–101. / Новокузнецк: СибГИУ. 2012.
13. **Крастиньш Я.А., Медведева Г.Н., Лестева И.П.** Термодинамика образования соединений в системах Ti-B-N и Zr-B-N // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. Т. 2: сб. науч. тр. Рига: Зинатне, 1985. С. 50–54.
14. **Руднева В.В.** Макрокинетика процессов пиролиза углеводов в плазмометаллургическом реакторе / СибГИУ. Новокузнецк, 2007. – 10 с. Ил. – Библиогр.: 6 назв.– Деп. в ВИНСИТИ 20.11.2007, №1072 - В 2007.
15. **Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г.** Получение тугоплавких соединений в плазме. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. 200 с.
16. **Ноздрин И.В., Руднева В.В., Галевский Г.В.** Исследование плазменного синтеза и физико-химических характеристик наноразмерного бориды хрома CrB₂ // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. Вып. 31. С. 84–94. СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013.
17. **Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В.** Исследование процессов образования бор-углеродсодержащих соединений хрома при синтезе в плазменном потоке // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. Вып. 31. С. 77–84. СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013.
18. **Уикс К.Е., Блок Ф.Е.** Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 126 с.
19. **Schick H.L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds: V. 11. N-Y.: Academicpress, 1966. 775 p.
20. **Barin J., Knacke O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. N-Y.: Academicpress, 1973. 647 p.
21. JANAF Thermochemical tables. Wash. Gov. print. off, 1966–1975.
22. **Bikhan G. Spangenberg H.J.** Zur gleichzeitigen Bildung von Blausaure und Aetylen im Stickstoffplasmastral // Chem. Technik. 1975. №12. S. 736–738.
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982 гг.

REFERENCES

1. **Galevskiy G.V., Kiseleva T.V., Polyakh O.A., Rudneva V.V.** Tekhnologiya plazmometallurgicheskogo proizvodstva nanomaterialov : v 2 t. – T1. Osnovy proyektirovaniya plazmometallurgicheskikh reaktorov i protsessov. M.: Flinta: Nauka, 2008. 228 s. (rus.)
2. **Gusev A.I.** Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii. M.: Fizmatlit, 2005. 416 s. (rus.)
3. **Andriyevskiy R.A., Ragulya A.V.** Nanostrukturnyye materialy. M.: Izdat. Tsentr “Akademiya”, 2005. 192 s. (rus.)
4. **Khartmann U.** Ocharovaniye nanotekhnologii / Perevod s nem. T.N. Zakharovoy pod red. L.N. Patrikeyeva. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008. 173 s. (rus.)
5. **Rudskoy A.I.** Nanotekhnologii v metallurgii. SPb.: Nauka, 2007. 186 s. (rus.)
6. **Morokhov I.D.** Sovremennoye sostoyaniye problemy “Ultradis-persnyye sistemy”/I.D. Morokhov // Fizikokhimiya ultradispersnykh sistem: sb.nauch.tr./ IM AN SSSR- M.: Nauka. 1987. S. 5–10. (rus.)
7. **Suris A.L.** Termodinamika vysokotemperaturnykh protsessov: spravochnik/A.L. Suris. – M.: Metallurgiya, 1985. 568 s. (rus.)
8. **Rudneva V.V.** Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya: Monografiya v 3 t./Nauch. red. G.V. Galevskiy; dopolnitelnyy tom. Plazmometallurgicheskoye proizvodstvo karbida kremniya: razvitiye teorii i sovershenstvovaniye tekhnologii. M.: Flinta: Nauka, 2008. 387 s. (rus.)
9. **Rudneva V.V. Yurkova Ye.K.** Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya: monografiya: v 3 t. / Nauch. red. G.V. Galevskiy; dopolnitelnyy tom. Plazmennyy sintez i kompaktirovaniye nanokarbida kremniya. Novokuznetsk: Izd. tsentr SibGIU, 2011. 241 s. (rus.)
10. **Galevskiy G.V., Rudneva V.V., Yefimova K.A.** Razrabotka nauchnykh i tekhnologicheskikh osnov plazmennogo sinteza nanoborida titana. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti Cankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. 2015. №2(219). S. 141–150. (rus.)
11. **Shiryayeva L.S., Garbuzova A.K., Galevskiy G.V.** Proizvodstvo i primeneniye karbida titana (otsenka, tendentsii, prognozy). *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti Cankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. 2014. №2(195). S. 100–108. (rus.)
12. **Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Issledovaniye plazmennogo sinteza nanokarbida khroma. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sekcii Rossiyskoy akademii yestestvennykh nauk: sb.nauch.tr.* Novokuznetsk: SibGIU. 2012. №29. S. 94–101. (rus.)
13. **Krastinsh Ya.A., Medvedeva G.N., Lesteva I.P.** Termodinamika obrazovaniya soyedineniy v si-stemakh Ti-B-N i Zr-B-N. *Primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy v tekhnologii neorganicheskikh ve-shchestv i poroshkovoy metallurgii*. T. 2: sb. nauch. tr. Riga: Zinatne, 1985. S. 50–54. (rus.)
14. **Rudneva V.V.** Makrokinetika protsessov piroлиза uglevodorodov v plazmometallurgicheskom reaktore / SibGIU–Novokuznetsk, 2007 – 10s. II. – Bibliogr.: 6 nazv.- Rus. – Dep. v VINSITI 20.11.2007, №1072. V 2007. (rus.)
15. **Krasnokutskiy Yu.I., Vereshchak V.G.** Polucheniye tugoplavkikh soyedineniy v plazme. K.: Vishcha shk. Golovnoye izd-vo, 1987. 200 s. (rus.)
16. **Nozdrin I.V., Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Issledovaniye plazmennogo sinteza i fiziko-khimicheskikh kharakteristik nanorazmernogo borida khroma CrB2. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sekcii RAEN. Otdeleniye metallurgii: sb. nauch. tr. / SibGIU – Moskva: Novokuznetsk, 2013. Vyp. 31. S. 84–94. (rus.)*
17. **Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S., Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Issledovaniye protsessov obrazovaniya boruglerodsoderzhashchikh soyedineniy khroma pri sinteze v plazmennom potoke. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sekcii RAEN. Otdeleniye metallurgii: sb. nauch. tr. / SibGIU – Moskva: Novokuznetsk, 2013. Vyp. 31. S. 77–84. (rus.)*
18. **Uiks K.Ye., Blok F.Ye.** Termodinamicheskiye svoystva 65 elementov i ikh okis-lov, galogenidov, karbidov i nitridov. M.: Metallurgiya, 1965. 126 s. (rus.)
19. **Schick H.L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds: V. 11. N-Y.: Academicpress, 1966. 775 p.
20. **Barin J., Knacbe O.** Thermochemical properties of Inorganic Substances. N-Y.: Academicpress, 1973. 647 p.
21. JANAF Thermochemical tables. Wash.Gov.print. off, 1966–1975.
22. **Bikhan G., Spangenberg H.J.** Zur gleichzeitigen Bildung von Blausaure und Aetylen im Stickstoffplasmastrahl. *Chem. Technik*. 1975. №12. S. 736–738. (rus.)
23. Termodinamicheskiye svoystva individualnykh veshchestv: Spravochnik v 4 t. / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1978–1982 gg. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

ЕФИМОВА Ксения Александровна – аспирант Сибирского государственного индустриального университета.

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.

E-mail: efimovaksenia@mail.ru

EFIMOVA Kseniia A. – Siberian State Industrial University.

42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.

E-mail: efimovaksenia@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

GALEVSKY Gennadii V. – Siberian State Industrial University.

42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.

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

RUDNEVA Viktoriia V. – Siberian State Industrial University.

42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007.

E-mail: kafcmet@mail.ru