

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 661.655'685

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-65-72>

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МОЛИБДЕНА В ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО УРОВНЯ МОЩНОСТИ

Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

Аннотация

Постановка задачи (актуальность работы): молибден – тугоплавкий и коррозионностойкий металл, который находит широкое применение в производстве легированных сталей, а также кислотостойких и жаростойких сплавов. При использовании в наносостоянии открываются новые перспективы его применения: получение жаро- и кислотостойких сплавов с повышенными коррозионными и физическими свойствами; производство смазочных составов; в качестве катализатора; производство покрытий и полимеров [1–3]. **Цель работы:** исследование особенностей производства нанодispersного порошка молибдена в плазмометаллургическом реакторе промышленного уровня мощности. **Используемые методы:** работа выполнена с привлечением современных методов исследования: математического моделирования и термодинамических расчётов, гидродинамического и теплового подобия, зондовой калориметрии и диагностики, химического и физико-химического анализов (рентгенография, спектроскопия в инфракрасной области, хроматография, высокотемпературная импульсная экстракция, термогравиметрия, термодесорбционная масс-спектрометрия, низкотемпературная адсорбция, просвечивающая и растровая электронная микроскопия). **Новизна:** Исследованы теплотехнические, технологические и ресурсные характеристики промышленного плазмометаллургического трёхструйного прямооточного реактора мощностью 150 кВт. **Результаты:** сочетание теплового КПД, требуемой удельной энтальпии плазмообразующего газа и его массового расхода, близкое к оптимальному, достигается при мощности реактора 150 кВт. Среднемассовая температура плазменного потока на длине реактора 12 калибров при теплоизоляции его цилиндром из диоксида циркония толщиной 0,005 м изменяется в пределах 5500–2450 К. Удельная электрическая мощность достигает 1214 МВт/м³. Расчетный ресурс работы электродов составляет для медного анода 4700, вольфрамового катода 111 ч. Прогнозируемое загрязнение карбидов и боридов продуктами эрозии электродов не превышает 0,0001% меди и 0,00002% вольфрама. Установлена возможность получения нанодispersного порошка молибдена в условиях плазменного потока азота при температуре 5273–2800 К.

Ключевые слова: плазмометаллургический реактор, плазма, нанопорошок, молибден.

Введение

Разработка новых металлических материалов с высокими физическими свойствами, по существу, исчерпала все возможности существовавших до сих пор классических металлургических процессов. Настоящие и будущие требования относительно повышения прочности, коррозионной стойкости, магнитных и электрических свойств и других физических параметров могут быть выполнены путем применения новых нетрадиционных способов производства чистых металлов и сплавов [2]. К таким способам относится плазмометаллургическое получение нанодispersных порошков (НДП) молибдена. Молибден – тугоплавкий и коррозионностойкий металл, который находит широкое применение в производстве легированных сталей, а также кис-

лотостойких и жаростойких сплавов. При использовании в наносостоянии открываются новые перспективы его применения: получение жаро- и кислотостойких сплавов с повышенными коррозионными и физическими свойствами; производство смазочных составов; в качестве катализатора (в том числе в производстве углеродных нанотрубок); производство покрытий и полимеров [1–3].

В настоящее время в Сибирском государственном индустриальном университете накоплен значительный опыт исследования и эксплуатации трехструйного прямооточного плазменного реактора с работающими на азоте электродугowymi плазмотронами и применения его для синтеза тугоплавких карбидов, боридов, их композиций, обобщенный в работах [4–7]. Так, показано, что оптимальной следует считать конструкцию реактора с равномерным расположением плазмотронов по окружности, с углом наклона плазменных струй

к оси реактора 30–45° и тепловой защитой интенсивно охлаждаемых стенок, обеспечивающую максимальный ресурс работы камеры смешения, высокую равномерность радиального распределения температуры и скорости при минимальных потерях тепловой энергии. Действительно, исследование методом секционного калориметрирования энергетических балансов реакторов с внутренним диаметром 0,046 м и камерами смешения с разным углом наклона плазменных струй показывает [4], что с уменьшением угла наклона плазменных струй к оси реактора с 90 до 30° плотность теплового потока в камере смешения снижается почти в три раза, что в целом положительно сказывается на ресурсе ее работы. Однако наряду с этим в обоих случаях на начальном участке длиной 4–5 калибров тепловой поток к стенкам характеризуется высокой плотностью, что в значительной мере снижает возможности реактора по нагреву и испарению дисперсного сырья.

Снижение тепловых потерь в реакторе достигается при футеровке его канала теплоизоляционным материалом. Применение гарниссажной футеровки из диоксида кремния обеспечивает повышение температуры стенки, величина которой зависит от мощности дугового разряда [4]. Так, при мощности дугового разряда 50 кВт температура стенки на длине 8 калибров изменяется от 1600 до 900 К, при отсутствии тепловой изоляции – от 970 до 400 К. Создание «горячей» стенки способствует снижению в наиболее теплонапряженной зоне реактора плотности теплового потока в среднем на 15–20%, температурного фактора на 100% и повышению среднемассовой температуры газа-теплоносителя на 13%.

Также исследован теплообмен в канале плазменного реактора при значениях чисел Рейнольдса 700–1500 [4–5], учитывающий эффект вынужденной турбулизации плазменного потока, отток тепла от плазмы к дисперсному сырью, гарниссажеобразование на стенках канала реактора или применение футеровки. Для канала реактора установлена высокая интенсивность теплообмена на начальном участке длиной до 4-х калибров, характерная для турбулентного режима течения, получены критериальные зависимости для расчета коэффициента теплоотдачи для условий ввода сырья в поток.

Однако обобщенные в [4–5] результаты получены для лабораторного плазменного реактора мощностью 30–50 кВт, не содержат проектно-технологических предложений и рекомендаций по выходу на промышленный уровень и полной информации по его теплотехническим и технологическим характеристикам. В связи с этим в настоящей работе решались следующие вопросы:

1) определение для трехструйного реактора

промышленного уровня мощности, конструктивных и теплотехнических условий его достижения;

2) определение среднемассовой температуры плазменного потока;

3) определение удельной электрической мощности в камере смешения;

4) определение ресурса работы плазмотронов;

5) оценка загрязнения тугоплавких соединений продуктами эрозии электродов плазмотронов.

Определение промышленного уровня мощности трехструйного реактора

При решении этого вопроса учитывались следующие ограничения:

– для эффективной переработки дисперсного сырья удельная энтальпия плазменного потока на входе в реактор должна составлять 7,5–8,5 МДж/кг [4];

– начальная скорость плазменного потока не должна превышать 60–65 м/с [4];

– для генерации плазмы должны использоваться плазмотроны с газовихревой стабилизацией электрической дуги, т.к. установка соленоидов конструктивно и технологически затруднена;

– плазмотроны должны работать на азоте и смеси его с водородом.

Основные рабочие характеристики плазмотронов, потенциально пригодных для трехструйного реактора, приведены в **таблице**. Сравнение характеристик показывает, что наиболее целесообразно использование плазмотронов типа ЭДП-104А и ЭДП-114.

В этих плазмотронах прирост мощности достигается, как правило, за счет увеличения тока дуги и напряжения на ней в условиях одновременного повышения расхода плазмообразующего газа. При этом отмечается вполне понятное технологическое стремление обеспечить работу реактора при минимально допустимом расходе плазмообразующего газа, обычно не превышающем 50–65% от максимально возможного. Это обстоятельство в сочетании с повышенными значениями тока предопределяет снижение теплового коэффициента полезного действия плазмотронов с ростом мощности. На **рис. 1** представлены экспериментально определенные методом секционного калориметрирования значения теплового КПД плазмотронов для реакторов мощностью 30, 50, 80, 120 и 150 кВт с плазмотронами ЭДП-104А и прогнозируемые, рассчитанные в соответствии с рекомендациями [5], значения теплового КПД плазмотронов для реакторов мощностью 200 и 250 кВт с плазмотронами ЭДП-114. Можно видеть, что в области промышленного уровня мощности 150–250 кВт тепловой КПД плазмотронов близок к 0,50. Тре-

буемые для процессов плазмометаллургического производства тугоплавких соединений значения удельной энтальпии достигаются при мощности плазмотронов 80–150 кВт. При этом повышение мощности от 80 до 150 кВт обеспечивает увеличение массы генерируемого газа с требуемым уровнем энтальпии в 2 раза.

Основные рабочие характеристики плазмотронов, потенциально пригодных для трехструйного реактора [6–7]

Характеристика	Тип плазмотронов		
	ЭДП-104А	ЭДП-119	ЭДП-114
Рабочий газ	Азот, смесь азота и водорода	Водород, азот, смесь азота и водорода	Азот, водород, смесь азота и водорода
Расход газа, кг/с	$(1-5)10^{-3}$	$(6-8)10^{-3}$	$(6-8)10^{-3}$
Тепловой КПД	0,5–0,8	0,5–0,7	0,5–0,7
Максимальный ток, А	250	400	400
Максимальное напряжение дуги, В	50	200	200
Максимальная температура нагрева газов, К (азот)	5500	5000	5000
Стабилизация электрической дуги	Газовихревая магнитная	Магнитная	Газовихревая магнитная
Ресурс вольфрамового катода, ч	100	100	100
Ресурс медного анода, ч	500	500	500
Габаритная длина, м	0,21	0,25	0,30
Масса, кг	1,45	4,80	5,50

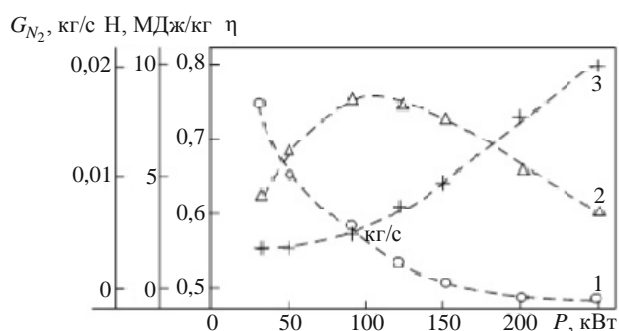


Рис. 1. Зависимость теплового КПД (η), удельной энтальпии плазменного потока на входе в реактор (H , 2), массового расхода плазмообразующего газа (G_{N_2} , 3) от мощности реактора

Таким образом, сочетание теплового КПД, требуемого уровня удельной энтальпии плазмообразующего газа и его массового расхода,

близкое к оптимальному, достигается при мощности реактора 150 кВт. Дальнейшее повышение уровня мощности представляется нецелесообразным, поскольку при возможном конструктивном выборе плазмотронов не обеспечивает требуемой удельной энтальпии плазменного потока.

Определение среднemasсовой температуры плазменного потока

Для тепловой защиты стенки канала реактора и снижения размеров пристеночной низкотемпературной зоны канал реактора футеровался цилиндрическими вставками из диоксида циркония с толщиной стенок 0,005 м и наружным диаметром 0,064 м, уменьшающим его диаметр до 0,054 м. Выбор диоксида циркония в качестве теплоизолирующего материала определяется такими его свойствами, как тугоплавкость (температура плавления 2963 К), низкая теплопроводность (коэффициент теплопроводности при температуре 2173 К составляет 0,42–2,63 Вт/(м·К), высокая химическая устойчивость в условиях, реализуемых в плазменном реакторе. С целью экспериментальной оценки эффективности тепловой защиты футеровки из диоксида циркония для футерованного и нефутерованного реактора мощностью 150 кВт при массовом расходе азота 0,009 кг/с методом секционного калориметрирования исследовано продольное распределение теплового потока, среднemasсовой температуры и температуры внутренней поверхности футерованной и нефутерованной стенки реактора. Диаметр нефутерованного канала реактора составлял 0,054 м. Тепловой поток в каждой секции определялся по тепловому балансу путем измерения нагрева охлаждающей воды. Погрешность значений, рассчитанных по данным калориметрирования, составляет $\pm 10\%$ и обусловлена погрешностью градуировки расходомеров ($\pm 3\%$), определения теплового потока ($\pm 4\%$) и расчета ($\pm 3\%$). Распределение среднemasсовой температуры плазменного потока по длине реактора рассчитывалось по величине среднemasсовой энтальпии. При этом энтальпия потока газа на выходе из секции принималась меньшей, чем на входе, на количество энергии, переданной газом к стенкам этой секции. Среднemasсовая энтальпия находилась как среднearифметическое от входного и выходного значения энтальпии. Температура внутренней поверхности футеровки и нефутерованной стенки реактора рассчитывалась по экспериментально определенным значениям теплового потока.

Основные результаты исследований пред-

ставлены на **рис. 2** и **3**. Можно видеть, что применение футеровки из диоксида циркония обеспечивает повышение среднemasсовой температуры потока и температуры стенки: на длине реактора 12 калибров среднemasсовая температура изменяется с 5500 до 3200 К в случае (1), 2650 К в случае (2), а температура стенки изменяется соответственно в пределах 1900–850 и 800–350 К.

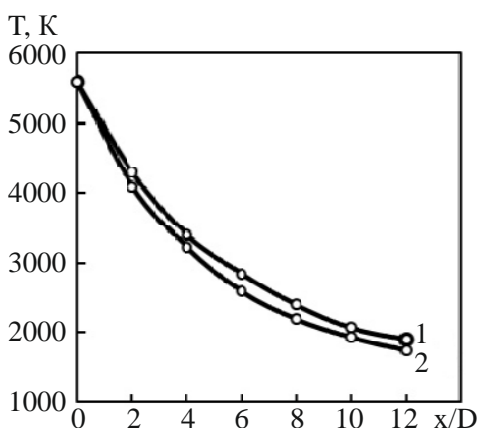


Рис. 2. Продольное распределение среднemasсовой температуры для реактора с футеровкой из диоксида циркония (1) и нефутерованного реактора (2)

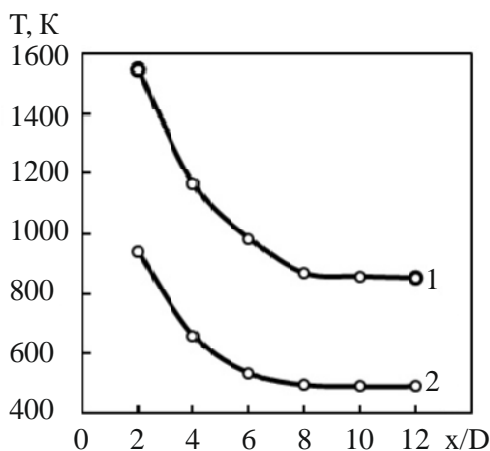


Рис. 3. Продольное распределение температуры внутренней поверхности футеровки из диоксида циркония (1) и нефутерованной стенки реактора (2)

Определение удельной электрической мощности

Удельная электрическая мощность, определяемая как отношение подведенной к реакционной зоне мощности к ее объему, является важнейшей характеристикой современного электротермического оборудования и изменяется в пределах от величины 0,2 МВт/м³, характерной для большинства электропечей, до очень большой

величины – 3750 МВт/м³, свойственной только реакционной камере высокого давления для синтеза алмазов [8–9].

Удельная электрическая мощность определяется по формуле

$$W_{уд} = \frac{P}{V_{р.к}} = \frac{P_o \cdot \eta}{0,785 \cdot D_p^2 \cdot L_{р.з}}, \quad (1)$$

где $W_{уд}$ – удельная электрическая мощность, МВт/м³; P_o – суммарная мощность, кВт; D_p – внутренний диаметр канала реактора, м; $L_{р.з}$ – длина реакционной зоны, м; P – мощность, подведенная к камере смешения, кВт; $V_{р.з}$ – объем реакционной зоны, м³; η – тепловой КПД плазмотронов.

Определение ресурса работы плазмотронов

Ресурс работы плазмотрона, определяемый эрозией материалов электродов, является его важнейшей характеристикой. Катодные и анодные пятна электрических дуг на холодных электродах характеризуются чрезвычайно высоким уровнем плотности теплового потока, достигающего 10⁴–10⁵ МВт/м³. Такие тепловые нагрузки в стационарном режиме не в состоянии выдержать ни один из известных материалов. Для обеспечения приемлемого уровня эрозии электрода приэлектродные участки дуги перемещают по поверхности электрода воздействием на них аэродинамических или электродинамических сил. При перемещении опорного пятна дуги поверхность электродов подвергается циклическим тепловым ударам, в результате чего возникают трещины материала электродов, что приводит к его механическому разрушению, снижению тепло- и электропроводности. Поэтому скорость эрозии электродов связана с физическими процессами в приэлектродных областях дугового разряда, на поверхности электрода и внутри кристаллической решетки металла, из которого он изготовлен. Она определяется такими нестационарными процессами, как крупно- и мелкомасштабное шунтирование дуги, воздействие на дуговой столб внешнего магнитного поля, аэродинамика потока газа в плазмотроне. Для катода эрозия также зависит от его диаметра и конструктивного исполнения, состава плазмообразующего газа, силы тока, цикличности работы (числа включений плазмотронов), качества теплового контакта поверхностей вольфрамового стержня и медного катододержателя [7]. Эрозия медного анода определяется такими факторами, как условия охлаждения дуги, сила тока, величина магнит-

ной индукции, защита поверхности анода инертным или природным газом [7]. Интегральной характеристикой процессов эрозии электродов, естественно, не раскрывающей в отдельности влияние протекающих микропроцессов, наличия оксидных пленок на поверхности электродов, термонапряжений в металле, особенностей движения опорных пятен дуги, является удельная эрозия, измеряемая в кг/Кл. Величина удельной эрозии вольфрамового катода в азоте при атмосферном давлении, концентрации кислорода до 0,5% и силе тока 250–300 А лежит в пределах $(2-5) \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, а при увеличении концентрации кислорода до 1,5% достигает $(2-4) \cdot 10^{-8}$ кг/Кл. Величина удельной эрозии медного цилиндрического анода также в значительной степени определяется присутствием в рабочем газе кислорода. Так, при силе тока 180 А в высокочистом азоте, содержащем около 0,001% кислорода, удельная эрозия оценивается на уровне $10^{-12}-10^{-11}$ кг/Кл, а в азоте технической чистоты (кислорода до 0,5%) она возрастает более чем на порядок.

Обычно ресурс работы плазмотрона принимается равным меньшему значению ресурса работы одного из электродов. Экспериментальное определение ресурса работы электродов весьма трудоемко и затратно. В связи с этим ресурс работы анода и катода оценивался расчетным путем. Для этого сложный профиль изношенной части анода в месте привязки электрической дуги за уступом принимается подобным треугольнику (рис. 4, а), а диаметр образующегося в катоде под воздействием дуги кратера – равным диаметру привязки дуги (рис. 4, б).

Объем (m^3) материала анода, удаленного в результате эрозии, определяется по формуле

$$V_a = 0,5\pi l(d+h). \quad (2)$$

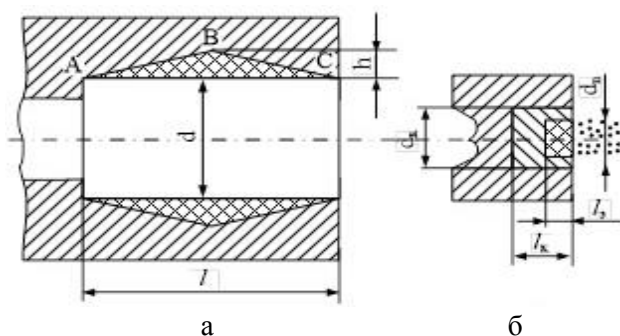


Рис. 4. Геометрические модели для расчёта ресурса анода (а) и катода (б)

Принято, что $l = 5,0 \cdot 10^{-2}$ м; $h = 0,2 \cdot 10^{-2}$ м; $d = 1 \cdot 10^{-2}$ м, тогда

$$V_a = 0,5 \cdot 0,2 \cdot 10^{-2} \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 10^{-2} (1 \cdot 10^{-2} + 0,2 \cdot 10^{-2}) = 1,88 \cdot 10^{-6} m^3.$$

Продолжительность непрерывной работы анода из меди

$$t_a = \frac{\rho_a V_a}{G_a I}, \quad (3)$$

где ρ_a – плотность материала анода, $\rho_a = 8,9 \cdot 10^{-3}$ кг/м³; G_a – удельная эрозия анода, $G_a = 5 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл; I – сила тока дуги, А. $I = 200$ А.

$$t = \frac{8,9 \cdot 10^{-3} \cdot 1,88 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-12} \cdot 200} = 4700 \text{ ч.} \quad (4)$$

Для катода приняты диаметр катодной вольфрамовой вставки равным $d_k = 0,3 \cdot 10^{-2}$ м, длина вставки $l_k \leq d_k$ равной $0,3 \cdot 10^{-2}$ м, допустимая глубина эрозии катода $l_s = 0,3 l_k$. Тогда $l_s = 0,3 \cdot 0,3 \cdot 10^{-2} = 0,1 \cdot 10^{-2}$ м.

Принято, что диаметр образующегося в катоде под воздействием дуги кратера равен диаметру привязки дуги

$$d_n = B \cdot I^{0,5}, \quad (5)$$

где B – коэффициент, равный для азота $1,6 \cdot 10^{-4}$ [7].

$$\text{Тогда } d_n = 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 200^{0,5} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Объем материала, удаленного в результате эрозии, составит

$$V_s = \frac{\pi d_n^2 \cdot l_s}{4}, \quad (6)$$

$$V_s = 0,42 \cdot 10^{-8} m^3.$$

Учитывая, что для вольфрама $\rho_k = 19,34 \cdot 10^3$ кг/м³, и принимая $G_k = 1 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, получим

$$t_k = 4,01 \cdot 10^5 \text{ с} = 111. \quad (7)$$

Таким образом, ресурс непрерывной работы плазмотрона определяется ресурсом работы катода и превышает 100 ч, что соответствует паспортным данным. Однако следует отметить, что принятие значения удельной эрозии для анода и катода соответствует условиям, когда в плазмообразующий газ (азот технической чистоты) добавляется природный газ для связывания кислорода и защиты электродов, что свидетельствует о целесообразности технологической реализации этого способа повышения ресурса работы электродов.

Оценка загрязнения нанодисперсного порошка молибдена продуктами эрозии электродов плазмотрона

В настоящее время в соответствующей технической литературе достаточно распространено мнение о том, что применение электродуговых плазмотронов в плазменных реакторах ограничено из-за сильного загрязнения получаемых материалов продуктами эрозии электродов плазмотронов, т.е. вольфрамом катода и медью анода [10]. В связи с этим проведена оценка возможного загрязнения тугоплавких соединений продуктами эрозии электродов для следующих условий: производительность реактора по молибдену 3,0 кг/ч, удельная эрозия медного анода $5 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, вольфрамового катода $1 \cdot 10^{-12}$ кг/Кл, ресурс работы 4700 и 111 ч для анода и катода соответственно. Тогда масса продуктов эрозии, образовавшихся за 1 ч, составит: для медного анода

$$m_{\text{Cu}} = \frac{8,9 \cdot 10^3 \cdot 1,88 \cdot 10^{-6}}{4700} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг};$$

для вольфрамового катода

$$m_{\text{W}} = \frac{19,34 \cdot 10^3 \cdot 0,42 \cdot 10^{-8}}{111} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ кг},$$

что соответствует содержанию в карбиде

$$\text{меди } \frac{0,0036}{3000 + 0,0036} \cdot 100\% = 0,0001\%,$$

$$\text{вольфрама } \frac{0,00072}{3000 + 0,00072} \cdot 100\% = 0,00002\%.$$

Полученные значения свидетельствуют об отсутствии фактической угрозы для загрязнения нанодисперсного порошка молибдена примесями меди и вольфрама и снижения в связи с этим их потребительских свойств.

Механизм образования НДП молибдена в условиях низкотемпературной плазмы

Технологическая сущность плазмометаллургического производства нанодисперсного порошка заключается в следующем: триоксид молибдена и углеводород вводят в предварительно нагретый до 4273–5273 К инертный газ (азот), процесс восстановления ведут при 2073–2773 К с последующим охлаждением продукта со скоростью 10^4 – 10^5 К/с. Для генерации плазменного потока используют три электродуговых плазмотрона ЭДП-104А, в качестве плазмообразующего газа – азот. Данный способ даёт возможность получать порошок молибдена с размером частиц 30–50 нм.

Для формирования наиболее полного представления о процессах производства нанодисперсного молибдена необходимо определить механизм его образования посредством комплексного исследования, включающего термодинамику плазменного восстановления триоксида молибдена, сам синтез и идентификацию получаемых продуктов. Аналогичный подход при исследовании плазменного синтеза тугоплавких нанодисперсных порошков представлен в работах [5, 7–9]. При термодинамическом анализе восстановления триоксида молибдена пропаном установлено, что образование молибдена возможно в интервале температур 4800–2300 К, причём степень восстановления составляет 100%. Во всём исследуемом интервале температур присутствует СО. Это свидетельствует о том, что восстановление оксида молибдена осуществляется углеродсодержащими продуктами пиролиза пропана. При экспериментальных исследованиях установлено, что продуктом восстановления триоксида молибдена в области температур 5273–2800 К является нанодисперсный порошок молибдена.

Анализируя полученные результаты и морфологические особенности наноразмерных порошков молибдена, осаждаемых в виде частиц шаровидной формы, представляется целесообразным выделить в плазменном потоке пространственно разделённых зон. В первой температурной зоне (5600–5000 К) протекают следующие обеспечивающие формирование реакционной смеси необходимого состава процессы: восстановление триоксида молибдена, пиролиз пропана. Во второй (3000–2800 К) можно предполагать протекание процессов образования нанодисперсного порошка молибдена. Наряду с этим в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся наночастиц молибдена активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза.

Заключение

Исследованы теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики трехструйного плазменного реактора с каналом диаметром 0,054 м. Установлено, что сочетание теплового КПД, требуемой удельной энтальпии плазмообразующего газа и его массового расхода, близкое к оптимальному, достигается при мощности реактора 150 кВт. Среднемассовая температура плазменного потока на длине реактора 12 калиб-

ров при теплоизоляции его цилиндром из диоксида циркония толщиной 0,005 м изменяется в пределах 5500–2450 К, а температура стенки – 1900–850 К. Удельная электрическая мощность достигает 1214 МВт/м³. Расчетный ресурс работы электродов составляет для медного анода 4700, вольфрамового катода 111 часов. Прогнозируемое загрязнение нанодисперсного порошка молибдена продуктами эрозии электродов не превышает 0,0001% меди и 0,00002% вольфрама.

Определены особенности получения нанодисперсного порошка молибдена в условиях плазменного потока азота при температуре 5273–2800 К. Данный способ даёт возможность получать НДП молибдена с размером частиц 30–50 нм.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 432 с.
2. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. *Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена*. М.: *Металлургия*, 1988. 360 с.
3. *Маркетинговое исследование рынка нанопорошков [Электронный ресурс] / Департамент маркетинговых исследований*. Москва, 2009. Режим доступа: <http://research-chart.ru/report/nanopowder-market.htm>. Загл. с экрана.
4. Руднева В.В. Исследование и эксплуатация плазменного реактора для нанотехнологий. Сообщение 2. Совершенствование трехструйного плазменного реактора // *Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр.* Москва, 2006. Вып. 17. С. 22–24.
5. Галевский Г.В., Руднева В.В., Полях О.А. *Технология плазмометаллургического производства наноматериалов: учеб. пособие: в 2 т. Т. 1. Основы проектирования плазмометаллургических реакторов и процессов*. М.: *Флинта: Наука*, 2008. 228 с.
6. *Плазмотроны. Исследование. Проблемы / М.Ф. Жуков [и др.]*. Новосибирск: *Изд-во СО РАН*, 1995. 202 с.
7. Shiryayeva L.S. A study on the production of titanium carbide nano-powder in the nanostate and its properties / Shiryayeva L.S., Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 150 (2016) 012034 doi:10.1088/1757-899X/150/1/012034.
8. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С. Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока // *Изв. вузов. Чёрная металлургия*. 2011. №10. С. 12–17.
9. Ноздрин И.В., Ширяева Л.С. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома // *Изв. вузов. Чёрная металлургия*. 2011. №10. С. 3–7.
10. Feng, P.F. and Cao, W.C. (2016) Properties, Application and Synthesis Methods of Nano-Molybdenum Powder // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 36–44.

Поступила 09.10.17.

Принята в печать 10.11.17.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-65-72>

PRODUCTION OF NANODISPERSED MOLYBDENUM POWDER IN AN INDUSTRIAL PLASMA REACTOR

Lyudmila S. Shiryayeva – Ph.D. (Eng.), Associate Professor
Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Viktoria V. Rudneva – D.Sc. (Eng.), Professor
Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Gennady V. Galevsky - D.Sc. (Eng.), Professor
Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Abstract

Problem Statement (Relevance): Molybdenum is a refractory and corrosion-resistant metal that is widely used in the production of alloyed steels, as well as acid-resistant and heat-resistant alloys. Nano-molybdenum offers an even wider range of applications, which include heat- and acid-resistant alloys with enhanced corrosion and physical properties; lubricants; as a catalyst; coatings and polymers [1-3]. **Objectives:** The authors of this research aim to look at how nanodispersed molybdenum powder can be produced in an industrial plasma reactor. **Methods Applied:** The following state-of-the-art techniques were used for the purposes of this research: mathematical modeling and thermodynamic calculations, hydrodynamic and thermal similarity, calorimetry probe and diagnostics, chemical and physical analyses, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, chromatography, high-temperature pulse extraction, thermogravimetry, thermal desorption mass spectrometry, low-temperature adsorption, transmission and scanning electron microscopy.

Originality: The authors studied the thermal, process and performance characteristics of a 150kW industrial three-jet direct-flow plasma reactor. **Findings:** A close-to-optimum combination of the thermal efficiency, the specific enthalpy of the orifice gas and its mass flow rate can be achieved if the reactor power is 150 kW. The bulk temperature of the plasma flow in a plasma reactor of length 12 insulated with a 0.005 m zirconia cylinder var-

ies between 5,500 K and 2,450 K. The specific output reaches 1,214 MW/m³. The design life of the electrodes is 4,700 hours for a copper anode and 111 hours for a tungsten cathode. The expected contamination of carbides and borides with the products of electrode erosion does not exceed 0.0001% of copper and 0.00002% of tungsten. The authors established the possibility of obtaining nanodispersed molybdenum powder in a plasma nitrogen flow in the temperature range of 5,273 K to 2,800 K.

Keywords: Plasma reactor, plasma, nanopowder, molybdenum.

References

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metalov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 432 p.
2. Kalamazov R.U., Tsvetkov Yu.V., Kalkov A.A. *Vysokodispersnyye poroshki volframa i molibdena* [High-dispersive powders of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 360 p
3. *Marketingovoe issledovanie rynka nanoporoshkov* [Nanopowder market research]. *Departament marketingovykh issledovaniy* [Marketing research department]. Moscow, 2009. Available at: <http://research-techart.ru/report/nanopowder-market.htm>.
4. Rudneva V.V. The study and operation of a plasma reactor for nanotechnology. Message 2. Optimisation of a three-jet plasma reactor. *Vestnik gornometallurgicheskoy seksii RAEN. Otdelenie metallurgii: sb. nauch. tr.* [Bulletin of the mining and metallurgical section of the Russian Academy of Natural Sciences. Metallurgy Department: Research papers. Novokuznetsk: Moscow, SibSIU, 2006, issue 17, pp. 22-24.
5. Galevsky G.V., Rudneva V.V., Polyakh O.A. *Tekhnologiya plazmometallurgicheskogo proizvodstva nanomaterialov: Ucheb. posobie: v 2 t. T. 1. Osnovy proektirovaniya plazmometallurgicheskikh reaktorov i protsessov* [Production of nanomaterials with the help of the plasma metallurgical process: Learner guide: In 2 volumes. Vol. 1. Plasma reactors and processes: Basics of design. Moscow: Flinta : Nauka, 2008, 228 p.
6. Zhukov M.F. et al. *Plazmotrony. Issledovanie. Problemy* [Plasma torches. Studies. Problems]. Novosibirsk: Publishing House of the Siberian Branch of RAS, 1995, 202 p.
7. Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S., Rudnev V.V. Plasma synthesis and physical and chemical certification of chromium nanocarbide. *Izv. Vuzov. Chernaya metallurgiya* [Proceedings of Russian universities. Ferrous metallurgy], 2012, no. 12, pp. 3 – 8.
8. Nozdrin I.V., Galevsky G.V., Shiryayeva L.S. Synthesis and evolution of the dispersion of vanadium and chromium borides and carbides in a plasma flow. *Izv. Vuzov. Chernaya metallurgiya* [Proceedings of Russian universities. Ferrous metallurgy], 2011, no. 10, pp. 12 - 17.
9. Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S. Thermodynamic analysis of chromium carbide plasma synthesis processes. *Izv. Vuzov. Chernaya metallurgiya* [Proceedings of Russian universities. Ferrous metallurgy], 2011, no.10, pp. 3-7.
10. Feng, P.F. and Cao, W.C. (2016) Properties, Application and Synthesis Methods of Nano-Molybdenum Powder. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 36–44.

Received 09/10/17

Accepted 10/11/17

Образец для цитирования

Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В. Особенности производства нанодispersного порошка молибдена в плазмометаллургическом реакторе промышленного уровня мощности // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №4. С. 65–72. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-65-72>

For citation

Shiryayeva L.S., Rudneva V.V., Galevsky G.V. Production of nanodispersed molybdenum powder in an industrial plasma reactor. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 4, pp. 65–72. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-4-65-72>