

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В МАГНИЕТЕРМИИ

Магнетермия – подотрасль цветной металлургии, занимающаяся решением комплекса вопросов, связанных с получением различных металлов, сплавов, химических соединений путем восстановления магнием оксидов, хлоридов, фторидов и других более сложных веществ и изучением их свойств, кинетики и механизма реакций.

Магнетермический процесс схематично можно изобразить следующим образом:



либо



Магний – перспективный восстановитель не только по причине большого химического сродства к кислороду и другим неметаллам, но и по запасам. Содержание его в земной коре примерно равно 2,1%.

В связи с тем, что в последние десятилетия научились получать сравнительно дешевый и чистый магний, как в виде чушек, так и порошка возросло его применение как восстановителя (30/50% в экономически развитых странах).

Хотя термодинамически магний является хорошим восстановителем почти всех оксидов, так как образование MgO сопровождается наибольшей убылью свободной энергии, однако для успешного хода магнетермического процесса необходим определенный тепловой эффект реакции, который часто называют термичностью, достаточный для расплавления компонентов шихты и продуктов реакции.

Целесообразность применения магнетермии к той или другой группе исходных веществ находится, кроме того, в прямой зависимости с типом химического взаимодействия магния с восстанавливаемым элементом.

Нами было показано [1 – 7], что получать магнетермическим путем относительно чистый металл или металлид возможно в достаточно ограниченном количестве систем. Гораздо чаще при этом получается сплав восстанавливаемого элемента с избытком магния или смесь нескольких трудноразделимых фаз.

Уже к 70м годам прошлого века в промышленности были реализованы магнетермические способы получения бериллия, титана, циркония, гафния, бора, урана. Все эти элементы, за исключением бора, получают из соответствующих галогенидов.

Пожалуй, больше всего за последние годы было опубликовано работ по металлургии титана.

Способ Кролля, предложенный в 1940 году в США и существенно модернизированный в СССР, основанный на восстановлении магнием четырех – хлористого титана, позволил нашей стране выйти на одно из первых мест в мире по его производству.

Работы в области совершенствования магниетермии титана продолжают и сейчас как у нас, так и за рубежом и направлены на создание экономических непрерывных способов [8].

С точки зрения экономики, интерес представляет, в том числе и работы, ведущиеся с 1997 года в Кэмбриджском университете Соединенного Королевства, где разрабатывается процесс получения титановой губки (не из солей титана, а из его оксида TiO_2). Процесс назван «FFC - Cambridge», ведется в электролизной ячейке с графитовыми анодами в расплаве $CaCl_2$ при температуре около $900^{\circ}C$.

Оценочная стоимость титановой губки, полученной с использованием нового процесса примерно в 3,5 раза меньше, чем по процессу Кроля [9].

Метод магниетермии может быть использован и для получения металлидов и сплавов, в состав которых магний не входит, то есть используется в процессе только как восстановитель.

Нами уже описывались результаты работ по синтезу боридов, нитридов, силицидов, фосфидов, а также карбида бора, гидрида циркония и некоторых сплавов [1].

В последние годы проведен ряд интересных работ по синтезу карбида и карбонитрида титана [10, 11].

Карбид, нитрид и карбонитрид титана находят широкое применение в изделиях специального назначения, как в общем машиностроении, так и в ядерной, химической, аэро - и космической областях.

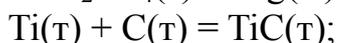
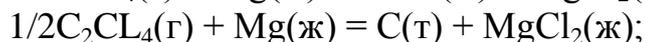
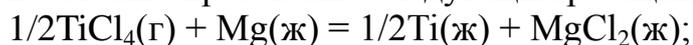
Карбонитрид титана по сравнению с карбидом титана является более перспективным материалом при использовании в инструментах и специальных изделиях из-за большой прочности, химической стабильности при высоких температурах и абразивной износостойкости.

Традиционные методы порошковой металлургии для получения этих веществ менее перспективны, чем предложенные в работах [10,11]. Несомненным достоинством этой технологии, основанной на восстановлении хлоридов титана и углерода магнием, является возможность применения промышленной технологии и аппаратуры для магниетермического производства губчатого титана.

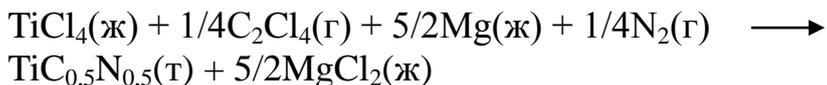
Исходная смесь $TiCl_4-C_2Cl_4$ подавалась в реактор с расплавленным магнием при температуре $850 - 950^{\circ}C$.

Процесс вели в среде аргона при синтезе карбида титана или азота – при получении карбонитрида титана.

Возможно протекание следующих реакций:



При синтезе карбонитрида титана возможно протекание основной реакции:



В этой же работе [10] было показано, что при магнетермическом получении керметов TiC/Me (Me – металл – связка) перспективно получение композиционного материала TiC/Ni, являющегося популярным керметом.

Синтез осуществляли восстановлением смеси TiCl₄ – C₂Cl₄ сплавом магний – никель. Окончательное формирование композита TiC/Ni происходило на завершающей стадии процесса вакуумной сепарации.

Применение в качестве восстановителя смеси хлоридов титана и углерода магниевых сплава МЛ5 и алюминиевого сплава АМгб1 позволило получить композиционный материал, представляющий собой металлическую матрицу с равномерно распределенными упрочняющими частицами карбида титана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнетермия.–М.: Металлургия. 1971– 174с.
2. Перминов В.П., Неронов В.А. Магнетермическое внепечное получение бора из борного ангидрида//Порошковая металлургия.–1969.–№1.С.1– 5.
3. Перминов В.П., Неронов В.А. Магнетермическое внепечное получение молибдена из молибденового ангидрида//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1969. вып. 5. №12. с.72 – 77.
4. Перминов В.П. Магнетермический способ получения и некоторые свойства сплавов Со – Mg и Ni – Mg. ЖПХ. 1970. Т. XLIII. с. 62 – 65.
5. Перминов В.П. Магнетермическое получение металлов и сплавов. В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Матер. конф. Новосибирск: Наука. 1971. с. 111 – 115.
6. Перминов В.П., Неронов В.А. К вопросу получения бора из буры. В кн. теория и технология металлургических процессов. Новосибирск. Наука. 1974. с. 209 – 213.
7. Перминов В.П., Неронов В.А. Магнетермическое внепечное получение вольфрама из вольфрамового ангидрида. В кн. Теория и технология металлургических процессов. Новосибирск. Наука. 1974. с. 207 – 209.
8. Тарасов А.В. Металлургия титана. – М.: Академкнига. 2003. с. 327.
9. Karpel S. Metals Bull Mon. 2003. №391. с. 18 -20.
10. Александровский С.В. Магнетермия тугоплавких соединений титана и композиционных материалов на их основе//Цвет. мет. 2003. №7. с. 116 – 121.
11. Александровский С.В., Сизяков В.М., Ли Д.В. Особенности магнетермического синтеза ультрадисперсных порошков карбонитридов титана//Цвет. мет. 2003. №10. с. 30 – 34.