

атомарный кислород обладает высокой химической активностью и как следствие более высокой скоростью реакции с углеродом, нежели углерода с O_2 и CO_2 .

При температурах $927 - 1723$ °С взаимодействие графита с атомарным кислородом происходит в $5 - 80$ раз быстрее, чем с молекулярным. Вероятность окисления, выраженная отношением числа удалившихся с поверхности графита молекул CO к числу соударений атомов кислорода с его поверхностью, оказалась близкой к единице. Поскольку диффузия окислителя к поверхности углерода, при повышении температуры, не лимитирует процесс, у поверхности оксида создается практически безкислородная зона.

Наличие контактной поверхности между оксидом и углеродом облегчает переход тепла, выделяющегося в результате экзотермического окисления, от поверхности к поверхности оксида, что будет способствовать эндотермической диссоциации оксида.

Измельчение оксидов хрома и железа увеличивает скорость восстановления больше, чем при измельчении восстановителя. Восстановления хрома в смеси $Cr_2O_3 - C - Fe$ наблюдается уже при 1100 °С, тогда как без железа хром при указанной температуре не восстанавливается. Было замечено, что при бесконтактном расположении Cr_2O_3 и C , восстановление хрома при 1550 °С в атмосфере CO протекало с заметной, но весьма низкой скоростью, существенно зависящей от расстояния между реагентами.

В восстановительной среде, при достаточно высокой температуре, вблизи поверхности углеродистого восстановителя, наряду с оксидом углерода, может находиться ряд неустойчивых субоксидов C_2O , C_3O_2 и др. Эти короткоживущие соединения в присутствии твердых оксидов или металлов, играющих роль катализаторов, разлагаются на их поверхности с выделением атомарного углерода. Косвенным доказательством существования неустойчивых газообразных соединений можно считать результаты восстановления хрома углеродом в атмосфере аргона. Об этом свидетельствуют и масс-спектрометрические исследования.

Атомарный углерод, обладающий более высокой реакционной способностью в сравнении с применяемыми на практике углеродистыми восстановителями, является эффективным восстановителем хрома. Восстановление хрома, возможно, также и газообразным субоксидом углерода, который в сравнении с оксидом углерода обладает более высоким восстановительным потенциалом, что подтверждается изменением энергии Гиббса газофазного восстановления хрома углеродом.

УДК 621.74

Исходные компоненты для изготовления катодов-мишеней из сплавов металл-кремний металлотермическим восстановлением

Магистрант Ковалевич Э.В., студент гр. 10401115 Иванов А.И.

Научный руководитель – Слуцкий А.Г.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Изготовление катодов из сплавов металл-неметалл с заданным содержанием неметалла, может осуществляться различными способами, одним из которых является металлотермическое восстановление из компонентов [1]. Перспективным представляется метод металлотермического восстановления компонентов, который может обеспечить в получаемом катоде высокую плотность, химическую и структурную однородность, низкое содержание примесей благодаря явлению самоочистки в волне горения, достижение требуемых механических, тепло- и электрофизических свойств, необходимых для обеспечения качества наносимых покрытий. При этом существенно снижаются материальные и энергетические затраты.

При использовании такого метода плавки в исходных смесях тепла химической реакции может быть не достаточно для протекания восстановительного процесса в режиме стационарного горения. С этой целью проведены термодинамические расчеты процесса метал-

лотермического восстановления некоторых металлов и кремния, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические расчеты реакций металлотермического восстановления

Реакция восстановления	ΔH , Дж/моль	ΔG , Дж/моль	Термичность q , Дж/г
$TiO_2 + 4/3 Al = Ti + 2/3 Al_2O_3$	- 172830	- 107142	1494
$TiO_2 + 2 Mg = Ti + 2 MgO$	- 257980	- 175433	2481
$CuO + Mg = Cu + MgO$	- 439130	- 710599	4232
$CuO + 2/3Al = 1/3 Al_2O_3 + Cu$	- 396823	- 374023	4069
$SiO_2 + 2 Mg = Si + 2 MgO$	- 256000	- 561645	2640
$SiO_2 + 4/3 Al = Si + 2/3 Al_2O_3$	- 206267	- 142267	2148

Анализ полученных результатов показал, что процесс восстановления рассмотренных металлов возможен за счет алюминия и магния, что подтверждают отрицательные значения энергии Гиббса. Важным показателем, обеспечивающим успешное протекание восстановительного процесса является термичность смеси. По правилу, сформулированным Жемчужным, для успешного протекания процесса приход тепла на единицу смеси должен быть не ниже значения равным 2300 Дж/г. Расчеты показали, что для восстановления меди магнием и алюминием, а также кремния с магнием значение термичности более высокие, а для восстановления титана магнием и алюминием и кремния алюминием термичность ниже значений 2300 Дж/г. Что требует предварительно подогрева смеси.

Поэтому при получении силицидов данных металлов потребуются разработка дополнительных мероприятий, позволяющих инициировать восстановительную плавку, обеспечивающую стабильность процесса и получение качественной отливки катодов.

В лабораторных условиях по разработанной методике [3], проведены предварительные эксперименты высокотемпературного синтеза некоторых силицидов. Были выполнены расчеты термичности смесей результаты, которых представлены на рисунке 1.

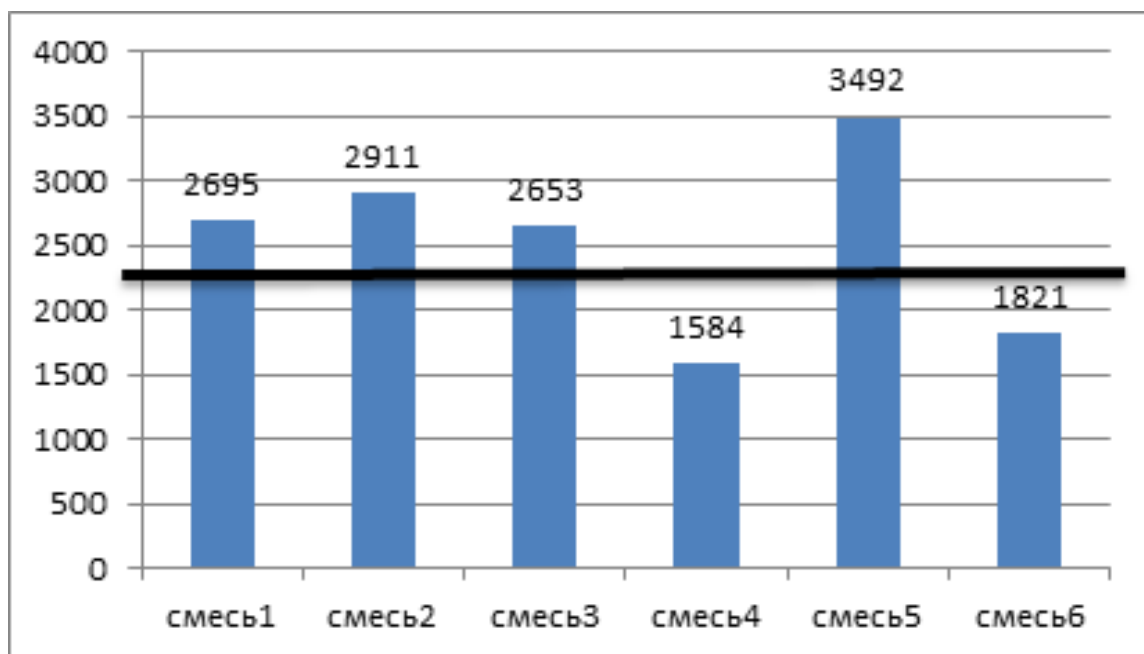


Рисунок 1 – Термичность восстановительных смесей

Установлено, что для смесей на основе оксидов кремния и титана и восстановителя алюминия требуется подогрев. Обобщенные результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов

№ смеси	Состав восстановительной смеси				Температура подогрева, °С	Характер Реакции	Результаты
	CuO, %	SiO ₂ , %	TiO ₂ , %	Al, г			
1	43	14	43	12,5	без подогрева	Активный	получен слиток
2	50	20	30	12,5	без подогрева	очень активный	получен слиток
3	40	20	40	13,4	без подогрева	Активный	получен некомпактный слиток
4	–	14	86	16,5	500	Активный	слиток не получен
5	70	30	–	19,9	без подогрева	Активный	получен слиток
6	1–	50	50	20,5	500	Неактивный	не вся смесь прореагировала

В качестве примера на рисунке 2 представлены фотографии полученных силицидов.



а)б)в)

Рисунок 2 – Результаты восстановительной плавки силицидов:
а – на основе титана и меди; б – на основе титана; в – на основе меди

Таким образом, на основе термодинамических расчетов и предварительных экспериментов подтверждена реальная возможность получения силицидов различных металлов с использованием металлотермической восстановительной плавки. В качестве исходных компонентов выбирали титан, медь, кремний, алюминий.

Список использованных источников

1. Дубровин, А.С. Металлотермия специальных сплавов / А.С. Дубровин. – Челябинск: Изд-во ЮУр ГУ, 2002. – 254 с.
2. Герасимов, Я.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, С.И. Горбов. – М.: Металлургия, 1973. – 443 с.
3. Слуцкий, А.Г. Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии / А.Г. Слуцкий, А.С. Калинин, Шейнерт В.А. // Наука и техника. – 2012. – № 4. – С. 13 – 17.