

УДК 669.533

Неравновесное карботермическое восстановление магния при обработке агломерированных частиц «оксид магния–углерод» в плазменной струе*

О.П. Солоненко¹, А.В. Смирнов¹, А.Е. Чесноков¹, В.А. Полубояров²,
А.А. Жданок²

¹Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: solo@itam.nsc.ru

Выполнены теоретические оценки в обоснование возможности неравновесного карботермического восстановления магния при плазменной обработке агломерированных частиц-механокомпозигов декамикронного размера, состоящих из однородно перемешанных реагирующих нано- и субмикронных включений оксида магния и сажи с заданной стехиометрической композицией. Приводятся результаты экспериментальных исследований, подтверждающие возможность практической реализации процесса.

Ключевые слова: агломерированная частица, оксид магния, углерод, карботермическое восстановление, магний, плазменная обработка.

Введение

Магний широко применяется в виде сплавов с алюминием, цинком и марганцем для изготовления деталей авиационных и автомобильных двигателей. Магниево-алюминиевые сплавы обладают хорошими литейными свойствами, что дает возможность получать из них сложные отливки. Сплавы магния легко поддаются свариванию и обработке резанием. Отмечается также повышенный интерес к использованию магниевых сплавов вместо полимерных материалов, при производстве имплантантов, устойчивых к биоразложению [1].

При производстве магния наиболее распространен электролитический способ, при котором в процессе электролиза из вводимого в электролит хлорида $MgCl_2$ получается Mg. Применяют также термические способы производства магния с использованием в качестве восстановителя C, Si или CaC_2 , а в качестве сырья употребляется доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$.

В последние годы отмечается повышенное внимание к равновесному карботермическому восстановлению оксида магния для получения чистого магния согласно основной реакции $MgO(s) + C(s) = Mg(g) + CO(g)$ [2–5] и др. В то же время, научный и практический интерес представляет исследование возможности неравновесного карботермического

* Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 98 СО РАН на 2012–2014 гг.).

восстановления магния, основанного на реакции $\text{MgO}(l) + \text{C}(s) = \text{Mg}(g) + \text{CO}(g)$, что, при прочих равных условиях, может существенно повысить производительность процесса. Здесь s и l отвечают твердому и жидкому состояниям, g — газу.

В настоящей работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по неравновесному карботермическому восстановлению магния при плазменной обработке агломерированных частиц-механокомпозиатов «оксид магния–углерод», впервые частично опубликованных в работе [6].

Плазменный синтез и обработка порошковых материалов являются к настоящему времени достаточно представительной областью процессов и технологий, состояние которых отражено в ряде обзоров и монографий, например, [7–14]. Анализ известных публикаций показывает, что основное внимание исследователей сосредоточено на плазмохимическом синтезе в газовой фазе, в частности синтезе из хлоридов, с последующей конденсацией для получения различных ультрадисперсных, в том числе наноразмерных, порошков, а также на процессах в контролируемой по составу атмосфере, определяемых массообменом «частица–плазма» (восстановление порошков металлов из их оксидов в водород- и углеродсодержащей плазме, синтез порошков карбидов и нитридов соответственно в углеродсодержащей и азотной плазме и т.п.).

Следует отметить, что традиционная плазмохимия и плазменная металлургия, основанные на массообмене между частицами обрабатываемого порошка и несущим потоком плазмы, в значительной степени определяются переносом к поверхности частицы и диффузией в ее объеме соответствующего газа-реагента в количестве, диктуемом стехиометрией реакции. В этом случае можно обеспечить полное протекание требуемого процесса (восстановления, синтеза и т.п.) во всем объеме частицы в течение времени ее пребывания в плазменном потоке. Однако при размере частиц в десятки микрон времена массообмена «частица–плазма» могут быть одного порядка и превышать время их пребывания в плазменной струе, что существенно лимитирует полноту прохождения требуемой реакции, а следовательно, получение целевого порошкового продукта.

В то же время, широкие перспективы в исследовании и практической реализации новых плазменных микрометаллургических процессов в агломерированных частицах-композиатах для получения порошков различного функционального назначения открываются на стыке гетерогенной плазмохимии и механохимии [15, 16] путем реализации следующих двух этапов. Первый из них — предварительная механическая активация (МА) исходных порошковых компонентов в энергонапряженных планетарных мельницах для создания агломерированных порошков, частицы которых будут состоять из однородно перемешанных реагентов с заданной стехиометрической композицией и размером реагирующих включений нано- и субмикронного диапазона. Второй этап — последующая плазменная обработка агломерированных частиц, при которой, благодаря значительной площади контакта между взаимодействующими компонентами и большим значениям коэффициентов диффузии в жидкой фазе (примерно на четыре–пять порядков по сравнению с твердой), становится возможным за время пребывания частицы в потоке плазмы прямое карбо-, алюмо- или магниетермическое восстановление металлов из оксидов, синтез интерметаллидов, карбидов, боридов т.п.

Однако агломерированные частицы, полученные в результате МА, как правило, не обладают достаточной механической прочностью, термостабильностью и сыпучестью. Поэтому в настоящей работе, иллюстрирующей одну из возможностей «in-situ» плазменной микрометаллургии в реагирующих агломерированных частицах, однородно перемешанная композиция из механоактивированных ультрадисперсных порошков (УДП) оксида магния и ламповой сажи подвергалась прессованию для получения гетерогенного компакта. Полученный компакт затем механически измельчался, а порошковые агломерированные частицы MgO-C рассеивались на ситах для получения необходимых фракций по размерам. В качестве исходных порошков использовались оксид магния марки ТУ 60984176 и ламповая сажа марки П803, в стехиометрическом отношении — 77 % MgO и 23 % C (проценты массовые).

Анализ возможных сценариев карботермического восстановления оксида магния

Температуры плавления T_m и кипения T_b MgO и Mg лежат в существенно различных диапазонах: $T_{m,MgO} = 3098$ К, $T_{b,MgO} = 3873$ К, $T_{m,Mg} = 923$ К, $T_{b,Mg} = 1380$ К. Следовательно, возможны различные сценарии карботермического восстановления оксида магния (см. таблицу). При плазменной обработке агломерированных частиц интенсивность процесса восстановления магния зависит от скорости диффузии углерода в ультрадисперсные включения магния при заданной температуре агломерата. В этой связи, как отмечалось выше, представляет значительный интерес развитие научных основ карботермического восстановления оксида магния по сценарию 4 (см. таблицу).

Механическая обработка исходных порошковых компонентов, а также их совместная обработка проводилась в энергонапряженной планетарной мельнице «Активатор-2SL» [17]. Анализ полученных данных позволил определить оптимальный режим обработки порошковой смеси стехиометрического состава, удовлетворяющий следующим условиям: обработанные порошковые частицы должны иметь высокую удельную поверхность, узкие интервалы с минимальным значением размеров частиц; минимальное среднее значение размера частиц. Гистограммы счетного и объемного распределений частиц по размерам определялись с использованием лазерного анализатора частиц «LS13320» («Beckman Coulter», США). Удельную поверхность образцов обработанных порошков определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Установлено, что оптимальным режимом обработки порошковых частиц является совместная обработка в течение 45 секунд порошка оксида магния с добавлением порошка ламповой сажи в пропорции 77:23. При этом значение удельной поверхности достигает $21 \text{ м}^2/\text{г}$, гистограммы счетного и объемного распределений частиц по размерам представлены на рис. 1.

Обработанный в оптимальном режиме порошок MgO и ламповой сажи в массовом отношении 77:23 подвергался прессованию для получения гетерогенного компакта стехиометрического состава. Для этого использовалась пресс-форма диаметром 25 мм. Навеска порошковой смеси подбиралась таким образом, чтобы цилиндрический образец, полученный в результате компактирования, имел высоту не более 2 см. Прессование образцов проводилось при комнатной температуре с использованием метода одностороннего холодного сжатия. Давление прессования составляло 206 МПа.

Таблица

Возможные сценарии восстановления магния при обработке агломерированных частиц «оксид магния–углерод» в зависимости от их температуры T_p

№	Температура агломерата MgO–C	Реакция, ответственная за восстановление
1	$T_p < T_{m,Mg}$	$\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Mg}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$
2	$T_{m,Mg} \leq T_p < T_{b,Mg}$	$\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Mg}_{(l)} + \text{CO}_{(g)}$ Формирование пленки расплава магния на поверхности реагирующих ультрадисперсных включений MgO.
3	$T_{b,Mg} \leq T_p < T_{m,MgO}$	$\text{MgO}_{(s)} + \text{C}_{(s,g)} = \text{Mg}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ Формирование и отток паров Mg с поверхности реагирующих твердых ультрадисперсных включений MgO.
4	$T_{m,MgO} \leq T_p < T_{b,MgO}$	$\text{MgO}_{(l)} + \text{C}_{(s,g)} = \text{Mg}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ Интенсивное формирование и отток паров Mg с поверхности реагирующих жидких ультрадисперсных включений MgO.
5	$T_p = T_{b,MgO}$	$\text{MgO}_{(g)} + \text{C}_{(s,g)} = \text{Mg}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ Реакция протекает в пограничном слое испаряющихся ультрадисперсных включений MgO.

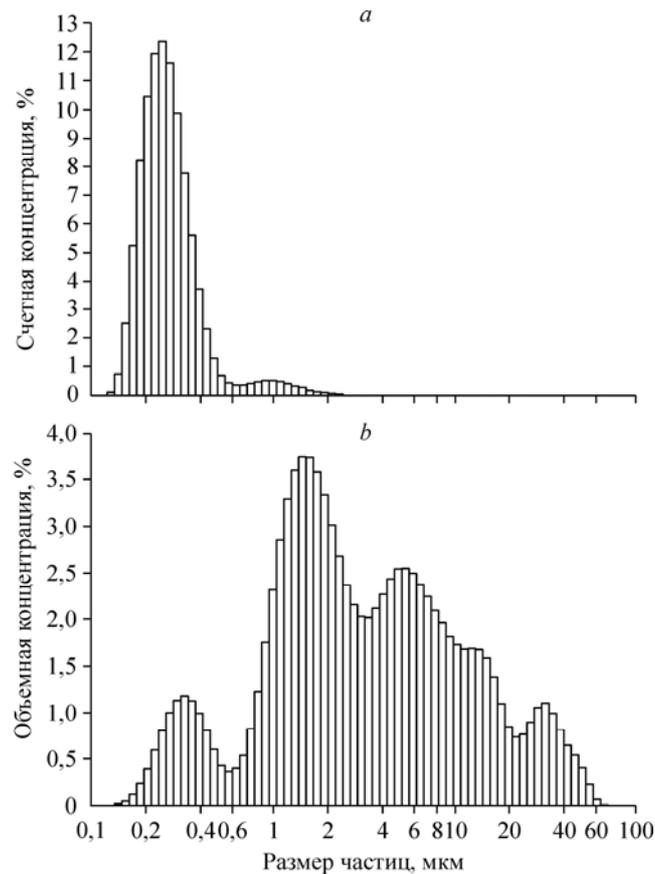


Рис. 1. Гистограммы счетного (а) и объемного (b) распределений частиц по размерам порошковой смеси 77 % MgO + 23 % С, обработанной в течение 45 сек. Средний размер частиц 0,309 (а) и 6,703 (b) мкм.

Изучение микрофотографий поперечного разреза полученного компакта, представленного на рис. 2а, позволило визуально с помощью программы ImageJ оценить его пористость, которая лежит в диапазоне 20–30 %.

Полученные гетерогенные компакты подвергались затем механическому ударно-сдвиговому разрушению, в результате чего при помощи аналитических сит с размерами ячеек 40, 63, 80 и 100 мкм были получены агломерированные частицы различного

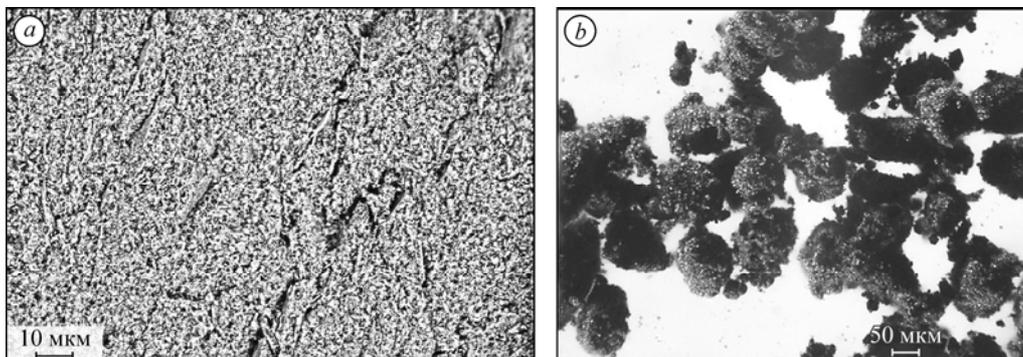


Рис. 2. Внутренняя структура прессованного компакта (а) и характерный вид агломерированных частиц фракции 63–80 мкм после его дезинтеграции и отсева на ситах (b).

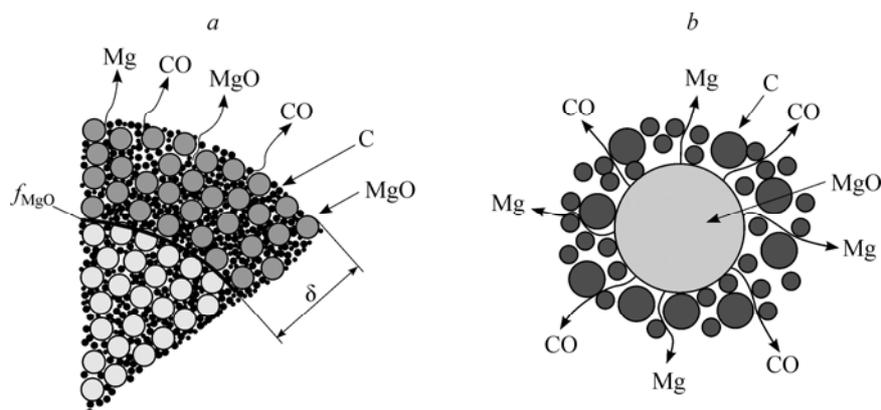


Рис. 3. Схематическое представление процесса карботермического восстановления магния при плазменной обработке агломерированных частиц MgO–C.

a — фрагмент поперечного сечения агломерата, *b* — реагирование одиночного включения MgO в приповерхностном слое агломерата.

фракционного состава. При этом крупные агломерированные частицы подвергались повторному механическому ударно-сдвиговому разрушению и заново просеивались на ситах. Необходимо отметить, что порошки выделенных фракций (40–63, 63–80 и 80–100 мкм) практически не содержат отдельных более мелких агломерированных частиц, что говорит о прочности полученных частиц, которые в процессе рассева не разрушаются (рис. 2*b*).

Поскольку при диффузии и растворении углерода в расплавленных ультрадисперсных включениях оксида магния восстановленный по сценарию 4 (см. таблицу) продукт находится в виде паров магния и монооксида углерода, плазменную обработку агломератов MgO–C необходимо проводить в существенно неравновесных условиях, при которых карботермическое восстановление Mg происходит в приповерхностном слое агломерированной частицы синхронно с направленным внутрь нее движением фронта плавления f_{MgO} включений MgO. Одновременно имеет место отток паров магния и монооксида углерода с поверхности агломерата (рис. 3). Плазменную обработку агломерированных частиц во избежание появления дополнительных продуктов побочных реакций необходимо осуществлять в нейтральной (аргоновой) среде.

С использованием подхода, развитого в работе [18], были получены приближенные теоретические решения, позволяющие в критериальном виде формулировать требования к плотности мощности теплового потока q от плазмы к агломерированной частице с учетом эффективных свойств ее материала, выполнение которых необходимо для обеспечения требуемого темпа ее градиентного нагрева:

$$q(\delta) = 3\lambda_p(T_{\text{m,MgO}} - T_{\text{p0}}) / [(1 + \delta / 2R_{\text{p0}})^2 - 1]R_{\text{p0}},$$

где λ_p — эффективная теплопроводность композиционного материала, $R_{\text{p0}} = D_{\text{p0}}/2$ — радиус частицы.

На рис. 4*a*, 4*b* приведены соответственно плотности мощности теплового потока q и времена t_p , необходимые для обеспечения указанных выше условий нагрева агломератов MgO–C стехиометрического состава для их размеров $D_{\text{p0}} = 40, 63, 80$ и 100 мкм, отвечающих граничным значениям размера частиц для трех указанных выше выделенных фракций порошка (пористость $P = 0,4$). Считаем, что в начальный момент времени поровый объем агломератов заполнен аргоном при температуре $T_{\text{p0}} = 300$ К. Как видно, требования к плотности мощности теплового потока q для обеспечения необходимого режима нестационарного нагрева, при прочих равных условиях, возрастают с уменьшением

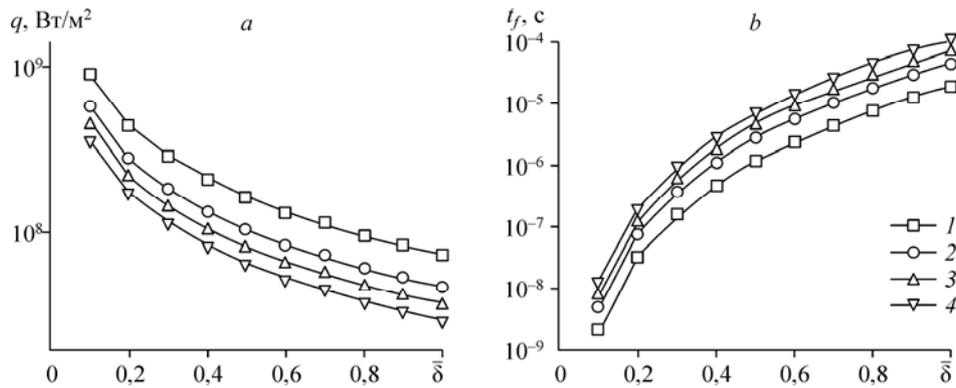


Рис. 4. Зависимость плотности мощности теплового потока (а) и времени (t_f) достижения поверхностью агломератов температуры плавления оксида магния (б) от относительной толщины теплового пограничного слоя при обработке агломератов «оксид магния–углерод» размером $D_{p0} = 40$ (1), 63 (2), 80 (3) и 100 (4) мкм (при пористости $P = 0,4$) в режиме нерегулярного нагрева.

начального размера D_{p0} агломерата. Это обусловлено тем, что при фиксированной плотности мощности теплового потока при уменьшении размера частицы ее объемный нагрев происходит более интенсивно. Следовательно, для обеспечения заданного значения относительной толщины $\bar{\delta} = \delta / R_{p0}$ теплового пограничного слоя в момент выхода температуры поверхности частицы на температуру плавления требуется большая плотность мощности теплового потока.

Полученные критериальные зависимости и выполненные численные оценки использовались в экспериментах при выборе режима работы плазмотрона, который определялся расходом рабочего и транспортирующего газа, тепловой мощностью струи и внутренним диаметром сопла-анода при обработке агломерированных порошков указанных фракций. С учетом изложенного, для карботермического восстановления Mg по предложенной схеме в настоящей работе использовался плазмотрон с межэлектродной вставкой [19], позволяющий осуществлять требуемую обработку агломерированных порошков MgO–C и обеспечивающий стабильное истечение плазменных струй в широком диапазоне чисел Рейнольдса.

На рис. 5 представлена схема экспериментальной установки, использованной для восстановления магния. Восстановление проводилось с помощью плазмотрона (2) с межэлектродной вставкой номинальной мощностью 50 кВт, установленном на реактор с водяным охлаждением (4), который позволял проводить обработку и синтез порошковых материалов в контролируемой по составу атмосфере. Перед выходным сечением сопла плазмотрона были размещены два инжектора: один — для ввода порошка с помощью транспортирующего

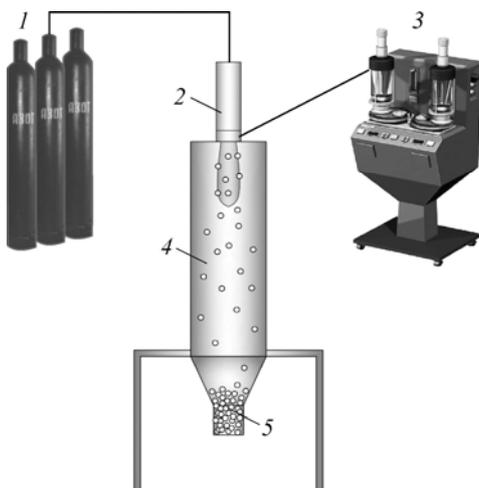


Рис. 5. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 — баллоны с плазмообразующим газом, 2 — плазмотрон с межэлектродной вставкой, 3 — дозатор порошка TWIN, 4 — водоохлаждаемый реактор с контролируемой атмосферой, 5 — приемник порошка.

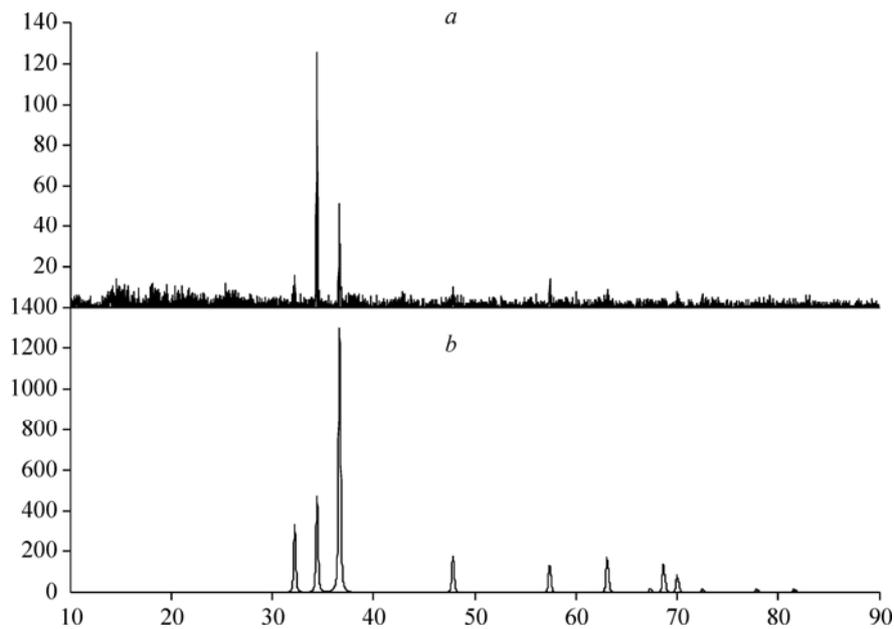


Рис. 6. Рентгенограммы образца порошка, полученного при обработке агломерированных частиц «оксид магния–углерод» фракции 63–80 мкм (а) и эталонного образца магния из базы данных (b).

газа (аргон), другой — для встречного вдува метана. Предварительно реактор продувался аргоном в течение пяти минут. Затем в один из инжекторов подавался метан, а навстречу ему через 15 секунд подавался обрабатываемый агломерированный порошок. Аргон использовался как в качестве основного плазмообразующего, так и в качестве транспортирующего газа для подачи порошка в плазменную струю с помощью дозатора (3). Обработка порошков осуществлялась при следующих значениях режимных параметров: расход основного рабочего газа (аргона), подаваемого в канал плазмотрона, $G_{Ar} = 0,7$ г/с, расход вспомогательного газа (аргона), подаваемого на защиту анода, $G_{Ar} = 0,1$ г/с, расход метана $G_{CH_4} = 0,05$ г/с; ток дуги $I = 275$ А, напряжение на дуге $U = 113$ В.

Для каждой из трех фракций обрабатываемого порошка изменялось значение расхода транспортирующего газа: для порошка дисперсностью 80–100 мкм $G_{Ar} = 0,05$ г/с, для порошка дисперсностью 63–80 мкм $G_{Ar} = 0,055$ г/с, для порошка дисперсностью 40–63 мкм $G_{Ar} = 0,06$ г/с. После окончания процесса обработки порошка и выключения плазмотрона производилась холодная продувка реактора аргоном в течение одной минуты.

Синтезированный продукт собирался с верхнего фланца реактора и из приемника порошка, расположенного в нижней части реактора. Отбор пробы с внутренней стенки реактора (трубы) был невозможен, поскольку легкое касание стенки трубы приводило к самовозгоранию полученного порошка магния.

Выполненный рентгенофазовый анализ образцов, полученных при плазменной обработке фракций 40–63 и 80–100 мкм исходного агломерированного порошка, показал наличие не только металлической фазы, но и присутствие фазы оксида магния как для пробы, взятой из приемника порошка, так и для пробы порошка, взятой с поверхности фланца. Но анализ рентгенограмм показывает, что уровень пиков магния выше уровня пиков оксида магния для порошковой пробы, взятой с поверхности фланца.

В то же время, при восстановлении магния при плазменной обработке агломерированных порошковых частиц фракции 63–80 мкм (рис. 6) наблюдается полное отсутствие пика, указывающего на наличие оксида металла.

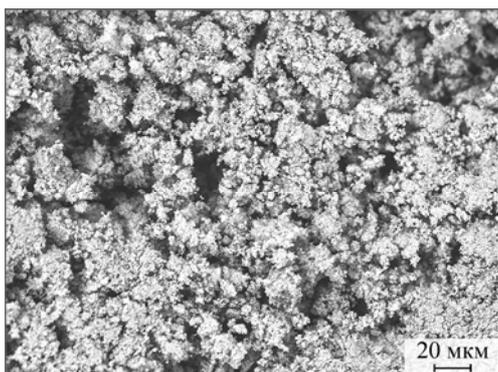


Рис. 7. Микрофотография частиц восстановленного магния, взятых из приемника порошка. Сканирующая электронная микроскопия.

На рис. 7 представлена микрофотография порошка восстановленного магния, взятого из приемника (5) (рис. 5). Как видно, полученный порошковый продукт представляет собой агломераты из ультрадисперсных частиц.

Таким образом, подтверждена возможность плазменного карботермического восстановления металлического магния

с помощью обработки агломерированных порошковых частиц-механокомпозитов в контролируемой нейтральной атмосфере.

Однако следует отметить, что в процессе изъятия восстановленного порошка магния из приемника порошка и стенок реактора авторы неоднократно замечали самовозгорание порошковых частиц за счет незначительного трения. Это явление говорит о том, что процесс восстановления магния происходит во всем объеме реактора, а самовозгорание происходит вследствие повышенной поверхностной активности порошкового продукта, находящегося в ультрадисперсном состоянии.

Выводы

1. Разработаны теоретические основы, позволяющие планировать физический эксперимент и проводить интерпретацию опытных данных при исследовании процессов плазменной обработки агломерированных порошков, в частности процесса карботермического восстановления магния при обработке агломерированных частиц-механокомпозитов «оксид магния–углерод» в аргоновой контролируемой среде.

2. Учет реальной пористости агломерированных частиц, от которой существенно зависят физические свойства гетерогенного материала, позволил корректно сформулировать требования к диапазону размеров агломерированных частиц «оксид магния–углерод» и режимам их плазменной обработки.

3. Выполненный цикл исследований по карботермическому восстановлению магния при плазменной обработке агломерированных частиц-механокомпозитов «оксид магния–углерод» подтвердил возможность практической реализации процесса.

Список литературы

1. Wolff M., Schaper J.G., Dahms M., Ebel T., Kainer K.U., Klassen T. Magnesium powder injection moulding for biomedical application // Powder Metallurgy. 2014. Vol. 57. P. 331–340.
2. Li Rongti, Pan Wei, Masamichi Sano. Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of magnesia // Metallurgical and Materials Transactions B. 2003. Vol. 34B. P. 433–437.
3. Cheng-bo Yang, Yang Tian, Tao Qu, Bin Yang, Bao-qiang Xu, Yong-nian Dai. Production of magnesium during carbothermic reduction of magnesium oxide by differential condensation of magnesium and alkali vapours // J. Magnesium and Alloys. 2013. Vol. 1. P. 323–329.
4. Li R.B., Zhang S.J., Guo L.J., Wei J.J. Numerical study of magnesium (Mg) production by the Pidgeon process: Impact of heat transfer on Mg production process // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 59. P. 328–337.
5. Cheng-bo Yang, Yang Tian, Tao Qu, Bin Yang, Bao-qiang Xu, Yong-nian Dai. Analysis of the behavior of magnesium and CO vapor in the carbothermic reduction of magnesia in a vacuum // J. of Magnesium and Alloys. 2013. Vol. 2. P. 50–58.
6. Солоненко О.П., Смирнов А.В., Чесноков А.Е. Карботермическое восстановление магния при плазменной обработке агломерированных частиц оксид магния–углерод // Тр. VI Всерос. конф. с приглашением иностранных участников «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине», 24–27 марта 2015 г., Новосибирск. С. 237–242.

7. **Young R.M., Pfender E.** Generation and behavior of fine particles in thermal plasmas — a review // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1985. Vol. 5. P. 1–37.
8. **Smith R.W., Wei D., Apelian D.** Thermal plasma materials processing — applications and opportunities // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1989. Vol. 9 (Supplement). P. 135S–165S.
9. **Mac Rae D.R.** Plasma arc process systems, reactors, and applications // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1989. Vol. 9. (Supplement). P. 85S–118S.
10. **Pfender E.** Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1999. Vol. 19. P. 1–31.
11. **Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И. и др.** Низкотемпературная плазма. Т. 4. Плазменно-химическая технология. Новосибирск: Наука, 1991. 392 с.
12. **Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А.** Низкотемпературная плазма. Т. 8. Плазменная металлургия. Новосибирск: Наука, 1992. 265 с.
13. **Tsvetkov Yu.V.** Plasma metallurgy: current state, problems and prospects // Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71, No. 10. P. 1853–1862.
14. **Proulx P., Morsli M.** Mathematical modelling of advanced thermal plasma reactors and application to nanoparticle production // Complex Systems: American Institute of Physics. N.Y.: Melville, 2008. Vol. 982. P. 569–576.
15. **Solonenko O.P., Poluboyarov V.A., Cherepanov A.N.** In-situ plasma micro-metallurgy in mechanically agglomerated reacting powder particles // Proc. of 5th Intern. Conf. on Flow Dynamics, 17–19 November 2008, Sendai, Japan. P. OS2–3.
16. **Солоненко О.П., Полубояров В.А., Черепанов А.Н.** Плазменная микрометаллургия в агломерированных реагирующих частицах-механокомпозитах для получения нового класса порошков с нано и субмикроструктурой // Тр. 9-й Междунар. конф. “Пленки и покрытия”, Санкт-Петербург, Россия. 2009. С. 201–203.
17. **Пат. на полезную модель № RU 33037 U1 от 11.03.2003.** Планетарная шаровая мельница / Леуткин А.А. Патентообладатель: Закрытое акционерное общество “Активатор”.
18. **Солоненко О.П.** Критериальные условия формирования полых микросфер при плазменной обработке агломерированных частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 6, С. 783–794.
19. **Solonenko O.P., Smirnov A.V.** Advanced oxide powders processing based on cascade plasma // J. of Physics: Conf. Series. 2014. Vol. 550. P. 012017-1–012017-11.

Статья поступила в редакцию 9 июля 2015 г.