

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037505**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.06

(21) Номер заявки
201890481

(22) Дата подачи заявки
2016.08.12

(51) Int. Cl. **C22B 5/04** (2006.01)
C22B 5/14 (2006.01)
C22B 34/12 (2006.01)
C22B 21/00 (2006.01)
C22B 34/22 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗБЫТКА ОКИСЛИТЕЛЯ**

(31) **2015903277**

(32) **2015.08.14**

(33) **AU**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/AU2016/050746**

(87) **WO 2017/027915 2017.02.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КУГИ ТИТАНИУМ ПТИ ЛТД (AU)

(72) Изобретатель:
**Джуэлл Дэниел, Даксон Питер,
Доблин Кристиан (AU)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев
А.В. (RU)**

(56) EP-A1-1683877
WO-A1-2006042360
WO-A1-2006010223

(57) В изобретении предложен способ получения твердого композитного материала, включающий подачу соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и восстановителя (R), способного восстанавливать соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), в реактор, где упомянутое соединение (M_pC) упомянутого металл-продукта (M_p) представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов, или комбинации любых двух или большего количества металлов из этого перечня, и где упомянутый восстановитель (R) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любой их комбинации; формирование твердого композитного материала, включающего матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в указанной матрице из окисленной формы (R_o) восстановителя, и по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений (M_pC_R) металла в одной или более степеней окисления, полученных из соединения (M_pC) металла, и (ii) восстановителя (R); и извлечение твердого композитного материала из реактора, при этом соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R). Также предложен способ получения металл-продукта (M_p).

B1**037505****037505****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения твердого композитного материала посредством окислительно-восстановительной реакции с избытком окислителя. В частности, данное изобретение относится к способу получения твердого композитного материала, в котором по меньшей мере одно соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), являющееся окислителем, подают в реактор в избытке и проводят реакцию по меньшей мере с одним восстановителем (R), чтобы получить требуемый композитный материал из указанного по меньшей мере одного соединения металла. Данное изобретение также обеспечивает способ получения металл-продукта (M_p).

Сведения о предшествующем уровне техники

Международная публикация WO 2006/042360 обеспечивает способ получения титана посредством реакции тетрахлорида титана с магнием в реакторе, который может содержать псевдоожиженный слой. Температура в реакторе выше температуры плавления магния, но ниже температуры плавления хлорида магния. В данном способе получают частицы, содержащие титан, которые удаляют из реактора и перерабатывают с целью получения титановых частиц, которые обычно имеют размер более 500 мкм. В соответствии с обычными представлениями способ по WO 2006/042360 осуществляют при избытке магния, при этом непрореагировавший магний можно собрать и снова направить в реактор. Предполагают, что при этом достигают полного превращения $TiCl_4$ в металлический титан, в то же время избегая образования хлоридов низших валентностей, $TiCl_2$ и $TiCl_3$.

Настоящее изобретение обеспечивает способы получения твердого композитного материала по меньшей мере из одного соединения металла, в которых в ходе обработки в реактор подают избыток окислителя. Данный композитный материал обычно получают в форме мелкодисперсных частиц, и данный способ обычно не придает особого значения устранению побочных продуктов из композитного материала. Металл, полученный из композитного материала, также может находиться в форме мелкодисперсных частиц.

Заявленный в данном описании объект не ограничен воплощениями, которые позволяют устранить какие-либо недостатки, или которые работают только в описанных выше условиях. Наоборот, данные сведения о предшествующем уровне техники приведены только для того, чтобы проиллюстрировать одну, приведенную для примера, область технологии, в которой можно осуществить некоторые воплощения, описанные в данном тексте.

Сущность изобретения

Как упомянуто выше, настоящее изобретение относится к способу получения композитного материала при избыточной подаче в реактор окислителя в ходе обработки. Более конкретно, обеспечен способ, в котором по меньшей мере одно соединение металла, являющееся окислителем, подают в реактор таким образом, чтобы оно находилось в избытке, и проводят реакцию по меньшей мере с одним восстановителем, чтобы получить требуемый композитный материал из указанного по меньшей мере одного соединения металла.

В целях удобства термин "композитный материал" будет использован для описания композитного материала, который представляет собой композит типа металл-соль, композит типа сплав-соль или композит типа интерметаллическое соединение-соль. То есть предполагают, что содержание термина "композитный материал", как его используют в данном описании, включает композит, содержащий соль и (i) один металлический элемент, (ii) два или более металлических элементов или (iii) один или более металлических элементов вместе с одним или более неметаллических элементов.

Как используют в тексте данного описания, содержание ссылки на "окислитель" включает соединения (M_pC) металла, которые могут быть восстановлены восстановителем (R). Содержание ссылки на "восстановитель" включает восстановитель (R), способный восстановить соединение (M_pC) металла. Содержание ссылки на "в избытке по отношению к восстановителю (R)" включает избыток соединения (M_pC) металла по отношению к восстановителю, который, как предполагают, является доступным для проведения восстановления в преобладающих условиях. Например, крупные частицы восстановителя могут быть не полностью доступны для проведения восстановления в преобладающих условиях.

В соответствии с одним аспектом данного изобретения обеспечен способ получения твердого композитного материала, включающий подачу соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и восстановителя (R), способного восстанавливать соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), в реактор, где упомянутое соединение (M_pC) упомянутого металл-продукта (M_p) представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов, или комбинации любых двух или большего количества металлов из этого перечня, и где упомянутый восстановитель (R) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любой их комбинации; формирование твердого композитного материала, включающего матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в указанной матрице из окисленной формы (R_o) восстановителя, и по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений (M_pC_R) металла в одной или более степеней окисления, полученных из соединения (M_pC) металла, и (ii) восстановителя (R); и извлечение твердого компо-

зитного материала из реактора, при этом соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R).

В предпочтительных воплощениях температура внутри реактора является такой, чтобы поддерживать композитный материал в форме мелкодисперсных частиц.

Предполагают, что термин "температура в реакторе", используемый в тексте данного описания, означает среднюю или среднюю объемную температуру в реакторе. Внутри реактора могут существовать "горячие точки" (участки локального перегрева) из-за локализации экзотермических реакций внутри реактора. Однако температуры, наблюдаемые в таких "горячих точках", не следует воспринимать как типичные для температуры в реакторе.

Чтобы избежать разночтений, предполагают, что выражение "подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R)", используемое в тексте данного описания, включает ситуации, когда количество соединения (M_pC) металл-продукта (M_p), подаваемого в реактор, находится в избытке относительно стехиометрического соотношения, относящегося к количеству восстановителя (R), способного участвовать в реакции, протекающей в реакторе. Если в реактор подают более одного соединения (M_pC) металл-продукта (M_p), то предполагают, что указанное выше выражение включает ситуации, в которых общее количество соединений (M_pC) металл-продукта (M_p) находится в избытке относительно стехиометрического соотношения, относящегося к количеству восстановителя (R), способного участвовать в реакции, протекающей в реакторе. Если в реактор подают более одного восстановителя (R), то предполагают, что указанное выше выражение включает ситуации, в которых количество соединения (M_pC) металл-продукта (M_p), подаваемого в реактор, находится в избытке относительно стехиометрического соотношения, относящегося к количеству наиболее электроположительного из восстановителей (R), способных участвовать в реакции, протекающей в реакторе. Если в реактор подают более одного соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и в реактор подают более одного восстановителя (R), то предполагают, что указанное выше выражение включает ситуации, в которых общее количество соединений (M_pC) металл-продукта (M_p) находится в избытке относительно стехиометрического соотношения, относящегося к количеству наиболее электроположительного из восстановителей (R), способных участвовать в реакции, протекающей в реакторе.

Если контекст не требует иного, то во всем описании следует считать, что слово "содержит" или такие его варианты как "содержат" или "содержащий" подразумевает включение указанной стадии или элемента или целого числа или группы стадий или элементов или целых чисел, но не исключение любой другой стадии или элемента или целого числа или группы стадий или элементов или целых чисел. Таким образом, в контексте данного описания, термин "содержащий" используют во включающем смысле, и, таким образом, его следует понимать как означающий "включающий преимущественно, но не обязательно только".

Соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) (то есть окислитель) подают в реактор таким образом, чтобы оно находилось в избытке по отношению к восстановителю (R). Это противоречит существовавшему ранее в данной области представлениям, которые обычно требуют добавления избыточного количества восстановителя. Как обсуждалось выше, избыток восстановителя обычно считали предпочтительным для того, чтобы обеспечить полное восстановление соединения (M_pC) металл-продукта (M_p), а также для того, чтобы устранить включение в продукт соединений (M_pC_R) металла, восстановленных из соединения (M_pC) металла. В соответствии с настоящим изобретением, однако, было обнаружено, что можно получить преимущества при обеспечении подачи в реактор избытка соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) (то есть окислителя). Эти преимущества будут более подробно разъяснены ниже.

Соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) можно подавать в реактор в любом количестве, которое превышает стехиометрический эквивалент по отношению к восстановителю (R), способному участвовать в реакции, протекающей в реакторе.

В предлагаемом способе металл-продукт (M_p) может представлять собой сплав, включающий два или более металлических элементов, и данный способ включает подачу соединений (M_pC) каждого из двух или более металлических элементов и восстановителя (R) в реактор и восстановление соединений (M_pC) каждого из двух или более металлических элементов, а также извлечение композитного материала, содержащего сплав двух или более металлических элементов.

Способ по изобретению возможно включает подачу (i) по меньшей мере одного соединения (M_pC) по меньшей мере одного металлического элемента и (ii) по меньшей мере одного дополнительного компонента и восстановителя (R) в реактор, восстановление по меньшей мере одного соединения (M_pC) по меньшей мере одного металлического элемента и извлечение композитного материала, содержащего по меньшей мере один металлический элемент из восстановленного по меньшей мере одного соединения (M_pC) металла и по меньшей мере один указанный дополнительный компонент, причем этот компонент включает любой один или более элементов из группы, состоящей из бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, алюминия, кремния, фосфора, серы, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия, германия, мышьяка, селена, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, рутения, родия, палладия, серебра, кадмия, индия, олова, сурьмы, теллура, гафния, тантала, вольфрама, рения, осмия, иридия, платины, золота, свинца, висмута, редкоземельных элементов и их соединений.

В предлагаемом способе температура внутри реактора может быть такой, чтобы поддерживать композитный материал в форме мелкодисперсных частиц.

Реактор может представлять собой устройство любой подходящей конфигурации, в котором можно осуществить данный способ.

Дополнительные компоненты, как предполагают, не участвуют в реакциях, протекающих в реакторе. Дополнительные компоненты в электрохимическом отношении более отрицательные, чем любой из металлов-продуктов (M_p).

Известно, что титан марки 7 содержит от 0,12 до 0,25% палладия. Небольшое количество палладия обеспечивает стойкость к щелевой коррозии при низких температурах и высоком pH. Палладий можно добавить в композитный материал, например, путем введения палладия в реактор непосредственно или в качестве компонента восстановителя (R). В этом случае палладий фактически не образует сплава с металлом-продуктом (M_p), а представляет собой включение и проходит насквозь, если его добавляют в виде металла.

Благодаря использованию в реакторе избытка окислителя, который эффективно реагирует с большей частью восстановителя (R), находящегося в реакторе, если не со всем восстановителем, восстановитель (R) как таковой может не присутствовать в металлическом композите-продукте, полученном в реакторе. Это также обеспечивает дополнительные преимущества по сравнению с обычными способами, в которых в реакторе наблюдают избыточное количество восстановителя. То есть избыточный восстановитель не накапливается внутри реактора, например, в виде луж или капель металла, или на внутренних стенках реактора. Было обнаружено, что и в случаях, когда восстановитель появился в композитном материале, избыточный восстановитель не накапливается внутри реактора.

В соответствии с другим аспектом данного изобретения, обеспечен способ получения металл-продукта (M_p), включающий: подачу соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и восстановителя (R), способного восстанавливать соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), в реактор, при этом соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R), где упомянутое соединение (M_pC) упомянутого металл-продукта (M_p) представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов, или комбинации любых двух или большего количества металлов из этого перечня, и где упомянутый восстановитель (R) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любой их комбинации; формирование композитного материала, включающего матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в указанной матрице из окисленной формы (R_o) восстановителя, и по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений (M_pC_R) металла в одной или более степеней окисления, полученных из соединения (M_pC) металла, и (ii) восстановителя (R); извлечение композитного материала из реактора; и удаление окисленной формы (R_o) восстановителя (R) и соединения (M_pC_R) металла, восстановленного из соединения (M_pC) металла, и восстановителя (R), если они присутствуют, из композитного материала с получением металл-продукта (M_p).

Настоящее изобретение включает в себя отличительные признаки и комбинации деталей, подробно описанные далее и проиллюстрированные на прилагаемых чертежах; следует понимать, что можно осуществить различные изменения в деталях, не выходя за пределы объема данного изобретения или не жертвуя какими-либо преимуществами настоящего изобретения.

Краткое описание прилагаемых чертежей

Для того чтобы дополнительно прояснить различные аспекты некоторых воплощений настоящего изобретения, будет представлено более конкретное описание данного изобретения со ссылками на его конкретные воплощения, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Следует понимать, что эти чертежи описывают только типичные воплощения данного изобретения, и поэтому их не следует рассматривать как ограничивающие его объем. Данное изобретение будет описано и разъяснено с дополнительными характеристиками и подробностями посредством прилагаемых чертежей, на которых:

фиг. 1 иллюстрирует технологическую схему способа получения композитного материала, включающую дополнительные иллюстрации возможных вариантов обработки извлеченного композитного материала;

фиг. 2 изображает термограмму образца из примера 1 в диапазоне температур, соответствующем переходу магния из твердого состояния в жидкое;

фиг. 3 изображает термограмму образца из примера 2 в диапазоне температур, соответствующем переходу магния из твердого состояния в жидкое;

фиг. 4 изображает поперечное сечение металлических частиц после удаления летучих галогенидов согласно примеру 7;

фиг. 5 изображает термограмму ДТА композитной частицы из примера 8 в окрестностях температуры 650°C, демонстрирующую отсутствие эндотермического эффекта, что указывает на присутствие металлического магния;

фиг. 6 изображает термограмму композитного продукта из примера 10 в окрестностях температуры

плавления алюминия (660°C);

фиг. 7 изображает поперечное сечение металлических частиц из примера 10 после удаления летучих галогенидов.

Подробное описание предпочтительных воплощений

Далее настоящее изобретение будет описано в соответствии с предпочтительными воплощениями. Следует понимать, что ограничение описания предпочтительными воплощениями изобретения сделано только для облегчения обсуждения настоящего изобретения, и предполагают, что оно не выходит за пределы объема прилагаемой формулы изобретения.

На фиг. 1 проиллюстрирована технологическая схема способа 100 получения композитного материала. Данная технологическая схема включает также возможные варианты 200 обработки извлеченного композитного материала.

Согласно способу 100 получения композитного материала в реактор 130 подают соединение (M_pC) 110 металл-продукта (M_p) и восстановитель (R) 120, способный восстанавливать соединение (M_pC) 110 металл-продукта (M_p). Количество соединения (M_pC) 110 металла, подаваемого в реактор 130, включая любое количество рециркулируемого соединения (M_pC) 140 металла, находится в избытке по отношению к количеству восстановителя 120, способного участвовать в реакции, протекающей в реакторе 130. Композитный материал 150 извлекают из реактора 130. Композитный материал включает матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в матрице, и по меньшей мере одно вещество из (i) соединения (M_pC_R) металла, восстановленного из соединения (M_pC) металла, и (ii) восстановителя (R).

Реактор 130, в качестве которого со ссылкой на фиг. 1 будет обсуждаться реактор с псевдооживленным слоем, работает при температуре, которая дает возможность поддерживать композитный материал в мелкодисперсной форме. Эта температура ниже температуры плавления окисленной формы (R_o) восстановителя (R) 120, которая формирует часть композитного материала 150. Обычно данная температура также может быть близка к температуре плавления восстановителя (R) 120 или выше нее. Если температура в реакторе 130 находится между температурой плавления восстановителя (R) 120 и температурой плавления окисленной формы (R_o) восстановителя, например его окисленной соли, то реакция восстановителя (R) 120 с окислителем приводит к образованию композитного материала 150, который находится, в основном или полностью, в твердом состоянии. Такая реакция с "замораживанием" положительно влияет на создание мелкодисперсных и в высокой степени чистых продуктов реакции. Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что частицы композитного материала 150 имеют такой размер, что входящие в его состав мелкодисперсные элементы являются достаточно маленькими, так что они взаимодействуют с видимым светом не так, как их объемные аналоги. Например, они могут выглядеть черными или темными. Мелкодисперсная структура продукта - композитного материала 150 обладает преимуществами по сравнению с композитами аналогичных номинальных составов, которые не имеют такую же мелкодисперсную структуру. Эти преимущества будут более подробно освещены ниже.

Если восстановитель (R) 120 подают в реактор 130 в виде твердого вещества или твердых частиц, то условия, преобладающие в реакторе 130, обеспечивают, при протекании достаточного времени, расплавление восстановителя 120. Время, необходимое для расплавления твердого восстановителя 120, зависит от многочисленных факторов, включая механизм подачи, подают ли восстановитель 120 вместе с другими материалами, температуру в реакторе 130, интенсивность реакции в реакторе 130 на единицу объема, плотность частиц подаваемого восстановителя 120 в любом конкретном местоположении и, если внутри реактора находится другой восстановитель или реагент или инертные потоки (или если их вводят в реактор), близость к этим компонентам и их соответствующие температуры при столкновении с частицами восстановителя 120.

Взаимодействие восстановителя (R) 120 при контакте с другими поверхностями в реакторе 130 будет зависеть от его фазового состояния в данный момент времени. Если частица восстановителя 120 является твердой, то возможно, что частица восстановителя 120 будет сталкиваться и отскакивать. Затем она будет продолжать взаимодействовать с другими поверхностями и средами в реакторе 130.

Если частица восстановителя 120 имеет расплавленную внешнюю поверхность и твердую внутреннюю поверхность, то возможно, что эта частица будет прилипать к любой поверхности, с которой она сталкивается, создавая композит из этих двух объектов. Затем частица будет продолжать взаимодействовать с другими поверхностями и средами, находящимися в реакторе 130.

Если при взаимодействии с другими поверхностями частица восстановителя 120 является расплавленной, то она может смачивать поверхность. В зависимости от природы взаимодействия твердое вещество - жидкость, толщина сформированного слоя будет изменяться. Считают, что на это можно влиять, изменяя интенсивность взаимодействий, плотность подачи восстановителя 120, температуру и время и т.д.

Независимо от того, находится ли расплавленный восстановитель в его конечном местоположении в реакторе 130 в виде обособленной массы, или на поверхности, смачивая ее, или он объединен с другими поверхностями, в некоторой точке он обычно будет взаимодействовать с окислителем и вступать в реакцию. Считают, что в этой точке толщина смачивающего слоя или размер расплавленной массы или

частицы имеет некоторое значение при определении степени протекания реакции восстановителя (R) 120 и морфологии конечного композитного материала 150.

Если частица или смачивающий слой являются достаточно большими, или не полностью расплавлены в данный момент времени, то замораживающая природа реакции, как описано ранее, может привести к тому, что композитный материал 150 инкапсулирует часть восстановителя (R). Если поверхность, контактирующая с окислителем, реагирует с образованием твердого вещества, то это может сформировать барьер (то есть оболочку), которая может ограничить или прекратить участие оставшегося восстановителя в дальнейшей реакции. Если частица является достаточно маленькой или смачивающий слой является достаточно тонким, например, если толщина реакционного слоя эквивалентна радиусу частицы или толщине смачивающего слоя, то процесс может израсходовать большую часть восстановителя (R), если не весь восстановитель.

Количество окислителя в реакторе по отношению к восстановителю (R) будет важным фактором при определении возможности вышеупомянутых взаимодействий. На преобладание одной формы взаимодействия над другими можно влиять путем изменения рабочих условий, форм подачи и т.д. Природа доступных для взаимодействия поверхностей в реакторе, возможность последующего упорядочивания и формы, в которых восстановитель и окислитель приводят в контакт, могут привести к образованию композитов, имеющих разнообразные характеристики. Они могут включать, без ограничения, избыточный или полностью израсходованный восстановитель, слои композита, а также слои композита, перемежающиеся со слоями магния. Полагают, что при последовательном чередовании различных слоев заданного состава можно сформировать материалы с новой структурой.

После того как композитный материал 150 извлечен, его можно хранить в подходящих условиях для последующего использования, или его можно обработать 200 различными путями. Обработка может включать, без ограничений, извлечение металл-продукта (M_p) 210, объединение данного композитного материала с композитным материалом на основе другого металл-продукта (M_p) 220 и/или с другим композитным материалом (См) 230. Таким образом, предполагают, что можно получить различные продукты, включающие, без ограничений, металл-продукт (M_p), сплав или смесь металлов-продуктов (M_p/M_p') 240 и смесь или композитный продукт ($M_p/См$) 250. В любом из этих способов получения может также быть желательным извлечь восстановитель (R) и, возможно, вернуть его в поток подачи восстановителя 120.

Извлечение продукта из композитных материалов по настоящему изобретению подробно описано в находящейся одновременно на рассмотрении Международной патентной заявке, озаглавленной "Способ извлечения содержащего металл материала из композитного материала", зарегистрированной одновременно с настоящей заявкой. Содержание этой находящейся одновременно на рассмотрении заявки во всей полноте включено в текст данного описания.

Металлический компонент (M_p) в композитном материале обычно имеет размер частиц до примерно 1 мкм. Отношение площади поверхности к объему для металлического компонента (M_p) в защитной матрице предпочтительно составляет более $6 \text{ м}^2/\text{мл}$.

В этом отношении, приводя в качестве примера случай, когда композитный материал формируют путем приведения Mg в контакт с избытком $TiCl_4$ в реакторе с псевдооживленным слоем для получения металлического Ti, диспергированного в матрице $MgCl_2$, полагают, что при наименьшем пределе размера частиц, одна молекула $TiCl_4$, может реагировать с одним атомом Mg с образованием $MgCl_2$ и $TiCl_2$. После этого еще один атом Mg реагирует с $TiCl_2$ и образует вторую молекулу $MgCl_2$ и один атом Ti. Следовательно, полагают, что в предельном случае мелкодисперсный металлический компонент (M_p) может присутствовать в защитной матрице $MgCl_2$ на атомном уровне. Такие примеры могут представлять собой истинные "первичные частицы" металлического компонента (M_p). На практике металлическому компоненту (M_p) присуще стремление к зародышеобразованию или агломерации (и, возможно, спеканию), особенно в местах возникновения и при наличии некоторого локального нагрева, смешивания, возможно, переноса электронов через частично расплавленную соль и т.д. Таким образом, считают, что многочисленные атомы могут объединяться друг с другом с образованием более реалистичных жизнеспособных "первичных частиц", которые можно наблюдать при анализе. Эти частицы могут быть чрезвычайно маленькими, например нанометровых размеров. Однако в некоторый момент дальнейшее объединение становится невозможным, по меньшей мере, согласно данному воплощению из-за "замерзания" $MgCl_2$ с инкапсулированием Ti в его текущем состоянии агломерации, что приводит к получению застывшего пространства $MgCl_2$ с однородно распределенными в нем частицами титана. Соответственно в данном конкретном воплощении, металл с ультравысокой площадью поверхности и без оксидного барьерного слоя полностью защищен от образования более крупных частиц или протекания других возможных реакций, если только $MgCl_2$ не будет удален. Однако если защитную матрицу, в данном случае $MgCl_2$, удаляют (например, путем плавления), то частицы титана получают возможность перемещаться и дополнительно объединяться с образованием более крупных структур, например оболочек из Ti. Их можно рассматривать как "вторичные частицы". Следует иметь в виду, что эти комментарии в равной степени относятся к крайнему верхнему пределу отношения площади поверхности к объему для металлического компонента (M_p) в защитной матрице.

Другой полезной характеристикой металлического компонента (M_p) в данном изобретении является отсутствие защитного оксидного слоя. Частицы металлического компонента (M_p) здесь не имеют активационного барьера, что коррелирует с более низкой энергией активации (увеличением реакционной способности) металлического компонента (M_p). В дополнение к указанному выше преимуществу, маленькие частицы обычно являются в высокой степени пирофорными. По сравнению с ними композитный материал предпочтительных воплощений данного изобретения не является пирофорными. Для обычных металлических порошков с размером примерно < 10 мкм пирофорность становится существенной проблемой, но в некоторых условиях она может быть серьезной даже при значительно больших размерах частиц (> 100 мкм). Защитная матрица композитного материала по данному изобретению позволяет успешно преодолеть эту проблему.

Примеры

Последующие примеры приведены только для иллюстрации, и их не следует рассматривать как ограничивающим каким-либо образом данное изобретение.

Пример 1. Получение композита из металлического титана в присутствии избыточного окислителя с непрореагировавшим восстановителем, присутствующим в композите.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C . В систему загрузили 20 кг частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C . В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 8 кг/ч. В этом примере фазой восстановителя являлся металлический магний, который подавали со скоростью 2 кг/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При таких соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке примерно 2,5 мас.% по отношению к магнию в качестве наиболее электроположительного компонента, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор в соответствии с экзотермической природой реакций увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C , на продолжительный период времени.

Выходящий из реактора поток продукта включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид титана.

Исходный химический состав слоя показан в первой строке табл. 1, приведенной ниже. Образцы из потока продукта отбирали каждый 1 ч; их состав показан в последующих строках табл. 1.

Показано, что продукт имеет подходящий состав и содержит относительно постоянную композицию из титана и магния, как было определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на протяжении некоторого периода времени. Состав этих частиц указывает на то, что они содержат дополнительный магний и меньшее количество титана, чем можно было бы ожидать для стехиометрической реакции тетрахлорида титана и магния (20,4% Mg и 20,1% Ti), несмотря на присутствие избытка окислителя. Это указывает на то, что частицы композита содержат, по меньшей мере, некоторое количество металлического магния, который не был окислен.

На фиг. 2 изображена термограмма образца в диапазоне температур, соответствующем переходу магния из твердого состояния в жидкое. Эндотермический эффект с центром при 650°C подтверждает присутствие некоторого количества непрореагировавшего металлического магния.

После нагревания частиц композита, полученных в данном примере, в условиях, предпочтительных для удаления избытка магния и соли - хлорида магния, остались частицы металлического титана.

Таблица 1

Титан с постоянным избытком Mg в композите

Ti (общий), % масс.	Mg, % масс.	Избыток Mg, %
19,44	20,7	4,9
19,52	20,8	4,9
19,6	21,1	6,0
19,59	21,3	7,1
19,51	21,1	6,5
19,58	21	5,6
19,46	20,8	5,3
19,76	21	4,7
19,55	21	5,8
19,49	20,8	5,1
19,56	20,8	4,7
19,55	20,6	3,8
19,62	20,8	4,4
19,58	21,1	6,1
19,57	21,3	7,2
19,6	21,4	7,5
19,36	20,9	6,3
19,55	20,8	4,8

Примечание: Mg в избытке = $(\text{мас.}\% \text{ Mg} / \text{мас.}\% \text{ Ti}) / (2 \cdot \text{ММ}(\text{Mg}) / \text{ММ}(\text{Ti})) \cdot 100 - 100$, где мас.% Ti и Mg во всех формах, металлической или окисленной, определен с использованием такого метода, как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Пример 2. Получение титанового композита в присутствии избытка окислителя, демонстрирующее сведение к минимуму непрореагировавшего восстановителя, присутствующего в композите.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 20 кг частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 6,3 кг/ч. В этом примере фазой восстановителя являлся металлический магний, который подавали со скоростью 1,5 кг/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При таких соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке 7,5 мас.% по отношению к магнию, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор в соответствии с экзотермической природой реакций увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта, выходящий из реактора, включает свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид титана.

Исходный химический состав слоя показан в первой строке табл. 2. Образцы из потока продукта отбирали каждый час; их состав показан в последующих строках табл. 2.

Влияние более существенного, чем в примере 1, избытка тетрахлорида титана, подаваемого в реактор, наблюдали в виде снижения со временем количества непрореагировавшего магния, присутствующего в образцах частиц композита. Конечный состав этих частиц указывает на то, что они содержат очень небольшое количество (или совсем не содержат) дополнительного магния, чем можно было бы предположить для стехиометрической реакции тетрахлорида титана с магнием, несмотря на присутствие избытка окислителя.

Фиг. 3 изображает термограмму образца в диапазоне температур, соответствующем переходу магния из твердого состояния в жидкое. Отсутствие эндотермического эффекта с центром в окрестностях 650°C подтверждает, что в образце отсутствует существенное количество непрореагировавшего металлического магния.

После нагревания частиц композита, полученных в данном примере, в условиях, способствующих удалению хлорида магния и получению небольшого избытка магния (если он вообще присутствует), остались частицы металлического титана.

Таблица 2

Титан при снижении избытка Mg в композите до низкого уровня

Ti (общий), % масс.	Mg, % масс.	Mg в избытке, % масс.
19,80	20,63	2,6
19,75	20,57	2,6
19,73	20,42	2,0
19,72	20,29	1,3
19,86	20,26	0,4
19,92	20,31	0,4
19,86	20,27	0,5
19,71	20,19	0,9
19,84	20,24	0,4

Пример 3. Получение титанового композита в присутствии избытка окислителя, демонстрирующее образование больших количеств галогенидов низших валентностей.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 20 кг частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 7,3 кг/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, который подавали со скоростью 1,5 кг/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При таких соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке примерно 25 мас.% по отношению к магнию, подаваемому в реактор.

Добавление реагентов в реактор, в соответствии с экзотермической природой реакций, увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта, выходящий из реактора, включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид титана.

Исходный химический состав слоя показан в первой строке табл. 3. Образцы из потока продукта отбирали каждый час; их составы приведены в последующих строках табл. 3.

Влияние более значительного, чем в примере 2, избытка тетрахлорида титана, подаваемого в реактор, наблюдали в виде уменьшения с течением времени количества магния, присутствующего в образцах частиц композита. Конечный состав этих частиц указывает на то, что они содержат меньше магния и больше титана, чем можно было бы предположить для стехиометрической реакции тетрахлорида титана и магния. Общее количество магния и титана также больше, чем можно было бы предположить для стехиометрической реакции тетрахлорида титана и магния, что приводит к уменьшению общего содержания хлора в композите. Все эти факторы указывают на композит, содержащий повышенные уровни частично восстановленных хлоридов титана с небольшим количеством металлического магния (вплоть до его отсутствия).

После нагревания частиц композита, полученных в данном примере, в условиях, способствующих удалению избытка хлорида магния и частично восстановленных хлоридов титана, остались частицы металлического титана.

Таблица 3

Титан с пониженным избытком Mg в композите (до уровня, при котором образуются галогениды низших валентностей)

Ti (общий), % масс.	Mg, % масс.	Mg в избытке, % масс.
20,21	21,0015	2,3
20,04	22,159	8,9
20,2	21,2115	3,4
20,455	21,0395	1,3
20,375	20,6395	-0,3
20,425	20,479	-1,3
20,41	20,341	-1,9
21,335	21,066	-2,8
20,695	20,367	-3,1
20,24	20,1885	-1,8
20,615	20,258	-3,2
20,46	20,1065	-3,2
20,605	20,058	-4,1

Пример 4. Композит титан-алюминий-ванадий.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 200 г частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот

момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 424 г/ч, тетрахлорид ванадия подавали со скоростью 18 г/ч, а хлорид алюминия подавали со скоростью 36 г/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 113 г/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При этих соотношениях $TiCl_4$, VCl_4 и $AlCl_3$ находятся в суммарном избытке 47% по отношению к количеству магния, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор в соответствии с экзотермической природой протекающих реакций увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта, выходящий из реактора, включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали галогениды металлов.

Из потока продукта отобрали образец и подвергли его нагреванию в условиях, способствующих удалению галогенидов металлов и любого избыточного магния, после чего остались частицы, содержащие титан-алюминий-ванадий. Это показано в табл. 4.

Таблица 4

Состав металлического компонента, оставшегося после удаления летучих веществ из композита титан-алюминий-ванадий

Сумма (%)	Ti	Mg	Al	V	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn
	%	%	%	%	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч
		<0,002	<0,002	<0,002	<20	<20	<20	<20	<20	<20
99,0	91,1	0,11	2,24	4,93	<20	<20	55	790	3826	368
99,0	91,2	0,10	2,22	4,87	<20	<20	28	759	3744	376
	Mo	Na	Nb	Ni	Pb	Si	Y	Zr	W	Sn
	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч
	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<20
	119	113	<20	779	<20	<20	<20	31	<20	н/опр.
	117	81	<20	738	<20	54	<20	23	<20	н/опр.

Отношения соединений металлов, подаваемых в реактор, составляли примерно 90% Ti, 6% Al и 4% V, в расчете на массу металлов. Несмотря на это, конечный состав по металлам 91% Ti, 2,24% Al и 4,93% V указывает, что каждый отдельный галогенид обладает различной степенью превращения в реакторе. Таким образом, для того чтобы получить конкретный требуемый состав, важно подавать по меньшей мере один окислитель в избытке, чтобы окислительно-восстановительные реакции проходили до требуемых степеней.

Пример 5. Получение ванадиевого композита.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 200 г частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид ванадия подавали со скоростью 454 г/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 95 г/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При таких соотношениях тетрахлорид ванадия находится в избытке по отношению к восстановителю-магнию, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор, в соответствии с экзотермической природой реакций, увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта, выходящий из реактора, включает свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм).

Из потока продукта отобрали образец и подвергли его нагреванию в условиях, способствующих удалению галогенидов металлов и любого избытка магния, после чего остались преимущественно содержащие ванадий частицы. Специалисты в данной области должны понимать, что при более продолжительной операции содержание титана в частицах композита и выделенных частицах металла снижается до уровня ниже предела определения.

Пример 6. Цирконий.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 200 г частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид циркония подавали со скоростью 211 г/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 40 г/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор.

При этих соотношениях тетрахлорид циркония находится в избытке по отношению к восстановителю-магнию, подаваемому в реактор.

Добавление реагентов в реактор, в соответствии с экзотермической природой реакций, увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта из реактора включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид циркония.

Из потока продукта отбирали образец и подвергали его нагреванию в условиях, способствующих удалению галогенидов металлов и любого избыточного количества магния, после чего остались преимущественно содержащие цирконий частицы. Специалисты в данной области должны понимать, что при более продолжительной операции содержание титана в частицах композита и выделенных частицах металла снижается до уровня ниже предела определения.

Пример 7. Композит Ti-Al с Mg в качестве восстановителя.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В систему загрузили 200 г частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 655°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 424 г/ч, а хлорид алюминия подавали со скоростью 148 г/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 102 г/ч в виде мелкодисперсного порошка, транспортируемого в небольшом объеме потока газаносителя - аргона, поступающем в реактор. При этих соотношениях галогениды-окислители находятся в избытке по отношению к восстановителю-магнию, подаваемому в реактор.

Добавление реагентов в реактор, в соответствии с экзотермической природой реакций, увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 680°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта из реактора включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали галогениды-окислители.

Из потока продукта отобрали образец и подвергли его нагреванию в условиях, способствующих удалению галогенидов металлов и любого избытка магния, после чего остались частицы, содержащие титан-алюминий. Состав образца приведен в табл. 5.

Таблица 5

Алюминид титана										
Сумма (%)	Ti	Mg	Al	V	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn
	%	%	%	%	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч
		<0,002	<0,002	<0,002	<20	<20	<20	<20	<20	<20
95,4	82,4	0,17	12,6	0,01	58	<20	122	192	1578	629
Mo	Na	Nb	Ni	Pb	Si	Y	Zr	W	Sn	
млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч	млн.ч
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<50	<20	<20
<20	<20	<20	87	<20	215	<20	53	<20	н/опр.	

Пример 8. Получение композита металлического титана в присутствии избыточного количества окислителя с непрореагировавшим восстановителем, присутствующим в композите, ниже температуры плавления восстановителя.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 525°C. В систему загрузили 2 кг частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры 520°C. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 1,2 кг/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 300 г/ч в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц от 50 до 63 мкм, транспортируемого в небольшом объеме потока газаносителя - аргона, поступающем в реактор. При этих соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке, составляющем примерно 3,5 мас.%, по отношению к магнию, как наиболее электроположительному компоненту, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор в соответствии с экзотермической природой реакций увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной 550°C, на продолжительный период времени.

Поток продукта из реактора включал свободнотекущие черные сферы (диаметр < 3 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид титана.

В этих условиях восстановитель является твердым, а окислитель представляет собой пар. Это ограничивает реакционную способность восстановителя, поскольку в реакции участвует внешняя оболочка частиц восстановителя (~10-20 мкм), исходя из времени пребывания каждой частицы в реакторе. Таким

образом, внутренняя область частиц восстановителя, размеры которой превышают размеры реакционно-способной оболочки, остается в форме металла.

После нагревания частиц композита из этого эксперимента в условиях, способствующих удалению избытка магния и хлоридной соли магния, остались частицы металлического титана. В ходе этого процесса массовая доля металлического продукта по отношению к композиту составляет 16%.

Фиг. 4 изображает поперечное сечение металлических частиц после удаления летучих галогенидов. Можно видеть, что частицы имеют толщину стенки 10-20 мкм и полую сердцевину размером 20-40 мкм. Считают, что до удаления летучих веществ эта полая сердцевина содержала металлический магний. Состав светлой фазы представляет собой по существу 100% титан.

Этот пример показывает, что магний прореагировал только по ограниченной толщине оболочки, а также приводит пример определения восстановителя, включающего только материал, который способен быть восстановленным в преобладающих условиях.

Пример 9. Очень большой избыток $TiCl_4$.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до $525^{\circ}C$. В систему загрузили 2 кг частиц титанового композита в качестве затравочного материала, как следует из условий, преобладающих в примере 8. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры $520^{\circ}C$. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 1,2 кг/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический магний, подаваемый со скоростью 10 г/ч в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц от 50 до 63 мкм, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При этих соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке примерно 3000 мас.% по отношению к магнию в качестве наиболее электроположительного компонента, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор, в соответствии с умеренно экзотермической реакцией, увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной $530^{\circ}C$. Со временем температура слоя понизилась в направлении исходной температуры до введения реагентов.

Поток продукта, выходящий из реактора, включал свободнотекущие черные/зеленые сферы (диаметр < 3 мм). В потоке выходящего из реактора газа наблюдали значительное количество тетрахлорида титана. Масса материала, выгружаемого из реактора для поддержания постоянной массы реактора, была больше, чем та, которую можно было бы ожидать для степени превращения магния, подаваемого в реактор, в случае его превращения в композитный материал. Это подразумевает, что тетрахлорид титана был включен в частицы композита при проведении реакций с другими соединениями, отличными от подаваемого магния.

В этих условиях восстановитель является твердым, а окислитель представляет собой пар. Скорость подачи восстановителя в реактор по отношению к размеру слоя существенно увеличивает время пребывания, обеспечивая большее количество времени для проведения реакций и увеличение степени протекания реакций, включая превращение магния в слое затравочного материала.

Фиг. 5 изображает термограмму ДТА частицы композита в окрестностях температуры $650^{\circ}C$, которая показывает отсутствие эндотермического эффекта, указывающего на присутствие металлического магния.

После нагревания частиц композита из этого эксперимента в условиях, способствующих удалению избытка магния и хлоридной соли магния, остались частицы металлического титана. Массовая доля металлического продукта по отношению к композиту в ходе этого процесса составляет 12%.

Сочетание отсутствия металлического магния в композите и пониженной массы металла, оставшегося после удаления летучих веществ, указывает на повышенный уровень реагирования твердой фазы магния за пределами поверхностной области 10-20 мкм при более длительном времени пребывания в условиях значительного избытка окислителя. Кроме того, можно подтвердить образование значительной доли галогенидов низших валентностей, также присутствующих в частице композита.

Пример 10. Алюминий в качестве восстановителя.

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до $200^{\circ}C$. В систему загрузили в качестве затравочного материала 2 кг частиц титанового композита, образованных в условиях, аналогичных описанным ранее. Системе предоставили возможность достичь внутренней температуры $190^{\circ}C$. В этот момент ввели реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью 1,2 кг/ч. В этом примере фаза восстановителя представляла собой металлический алюминий, подаваемый со скоростью 150 г/ч в виде мелкодисперсного порошка с размером d_{50} частиц примерно 25 мкм, транспортируемого в небольшом объеме потока газа-носителя - аргона, поступающем в реактор. При этих соотношениях тетрахлорид титана находится в избытке примерно 50% по отношению к алюминию, как наиболее электроположительному компоненту, который может быть окислен в реакторе.

Добавление реагентов в реактор в соответствии с незначительной экзотермической природой реакций увеличило температуру в реакторе, которая достигла стационарной температуры слоя, равной $215^{\circ}C$,

на продолжительный период времени.

Поток продукта из реактора включал черные/зеленые частицы (диаметр < 1 мм). В потоке отходящего из реактора газа наблюдали тетрахлорид титана.

При этих условиях восстановитель является твердым, а окислитель представляет собой пар. Кроме того, окисленная форма (AlCl_3) восстановителя при этой температуре теоретически также является паром и не способна сформировать часть защитной матрицы для восстановленного металла. В данном примере галогениды титана низших валентностей формируют часть защитной матрицы частицы композита.

Фиг. 6 изображает термограмму композитного продукта в окрестностях температуры плавления алюминия (660°C). Наблюдается явный эндотермический эффект, что указывает на присутствие металлического алюминия; это согласуется с аналогичным результатом в примере 9. Экзотермические эффекты наблюдаются выше и ниже температуры плавления алюминия, что соответствует образованию алюминидов титана.

Фиг. 7 изображает поперечное сечение металлических частиц после удаления летучих галогенидов. Состав светлой фазы включает 63% алюминия и 27% титана, что соответствует TiAl_3 .

В то время как в приведенных выше примерах в качестве восстановителя используют металлический магний, специалисты в данной области должны понимать, что для достижения сходных результатов можно использовать другие металлы, обладающие сходными свойствами, включая (но не ограничиваясь перечисленным) натрий, калий, литий и барий.

Если контекст не требует иного, или если конкретно не указано противоположное, то целые числа, стадии или элементы данного изобретения, упомянутые в настоящем описании в виде формы единственного числа для целых чисел, стадий или элементов, несомненно охватывают как формы единственного числа, так и формы множественного числа для приведенных целых чисел, стадий или элементов.

Следует иметь в виду, что предшествующее описание было приведено в качестве иллюстративного примера данного изобретения и что все его модификации и варианты, которые могут представить себе специалисты в данной области, находятся в пределах широкого объема и сферы данного изобретения, как оно здесь изложено.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения твердого композитного материала, включающий подачу соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и восстановителя (R), способного восстанавливать соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), в реактор, где упомянутое соединение (M_pC) упомянутого металл-продукта (M_p) представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов, или комбинации любых двух или большего количества металлов из этого перечня, и где упомянутый восстановитель (R) выбирают из группы, состоящей из Mg , Na , K , Li , Ba , Ca , Be , Al и любой их комбинации;

формирование твердого композитного материала, включающего матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в указанной матрице из окисленной формы (R_o) восстановителя, и по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений (M_pC_R) металла в одной или более степеней окисления, полученных из соединения (M_pC) металла и (ii) восстановителя (R); и

извлечение твердого композитного материала из реактора,

при этом соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R).

2. Способ по п.1, в котором металл-продукт (M_p) представляет собой сплав, включающий два или более металлических элементов, и данный способ включает подачу соединений (M_pC) каждого из двух или более металлических элементов и восстановителя (R) в реактор и восстановление соединений (M_pC) каждого из двух или более металлических элементов, а также извлечение композитного материала, содержащего сплав двух или более металлических элементов.

3. Способ по п.1, где указанный способ включает подачу (i) по меньшей мере одного соединения (M_pC) по меньшей мере одного металлического элемента и (ii) по меньшей мере одного дополнительного компонента и восстановителя (R) в реактор, восстановление по меньшей мере одного соединения (M_pC) по меньшей мере одного металлического элемента и извлечение композитного материала, содержащего по меньшей мере один металлический элемент из восстановленного по меньшей мере одного соединения (M_pC) металла и по меньшей мере один указанный дополнительный компонент, причем этот компонент включает любой один или более элементов из группы, состоящей из бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, алюминия, кремния, фосфора, серы, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия, германия, мышьяка, селена, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, рутения, родия, палладия, серебра, кадмия, индия, олова, сурьмы, теллура, гафния, тантала, вольфрама, рения, осмия, иридия, платины, золота, свинца, висмута, редкоземельных элементов и их соединений.

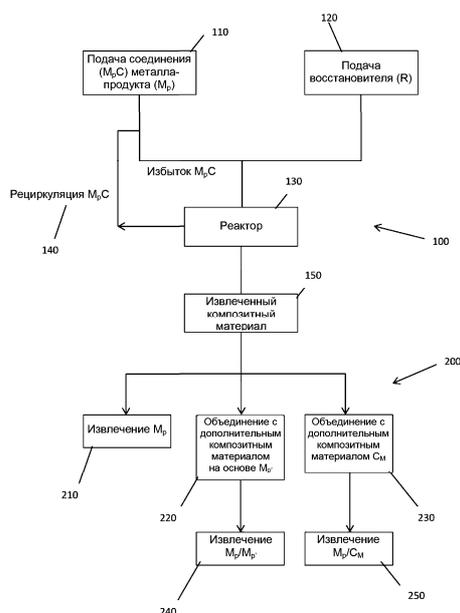
4. Способ по п.1, где температура внутри реактора является такой, чтобы поддерживать композитный материал в форме мелкодисперсных частиц.

5. Способ получения металл-продукта (M_p), включающий

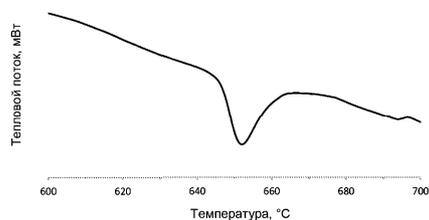
подачу соединения (M_pC) металл-продукта (M_p) и восстановителя (R), способного восстанавливать соединение (M_pC) металл-продукта (M_p), в реактор, при этом соединение (M_pC) металл-продукта (M_p) подают в реактор таким образом, что оно находится в избытке по отношению к восстановителю (R), где упомянутое соединение (M_pC) упомянутого металл-продукта (M_p) представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов, или комбинации любых двух или большего количества металлов из этого перечня, и где упомянутый восстановитель (R) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любой их комбинации;

формирование композитного материала, включающего матрицу из окисленной формы (R_o) восстановителя (R), металл-продукт (M_p), диспергированный в указанной матрице из окисленной формы (R_o) восстановителя, и по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений (M_pC_R) металла в одной или более степеней окисления, полученных из соединения (M_pC) металла, и (ii) восстановителя (R);

извлечение композитного материала из реактора и удаление окисленной формы (R_o) восстановителя (R) и соединения (M_pC_R) металла, восстановленного из соединения (M_pC) металла, и восстановителя (R), если они присутствуют, из композитного материала с получением металл-продукта (M_p).

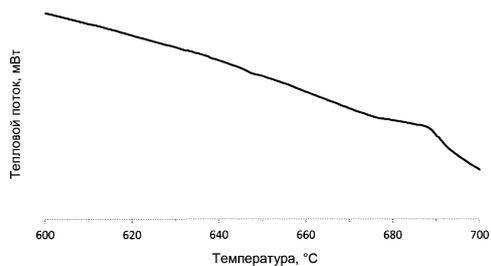


Фиг. 1

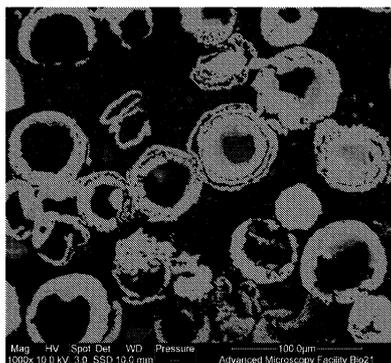


Фиг. 2

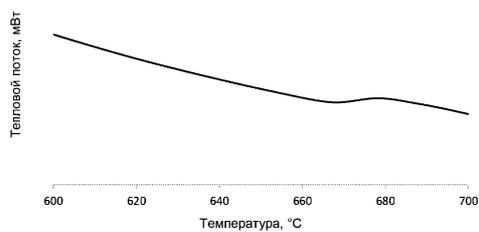
037505



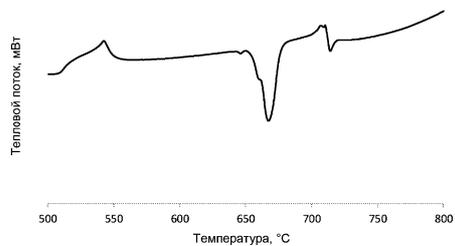
Фиг. 3



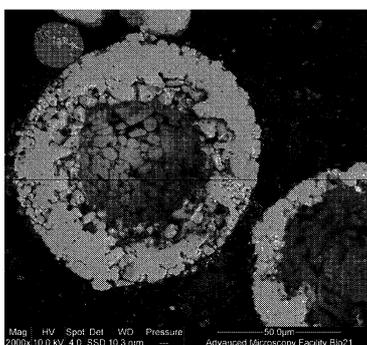
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7