

На правах рукописи



Агафонов Сергей Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ОКСИДНОЙ ФАЗ В
ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЦИРКОНИЯ ИЗ ОКСИДОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Челябинск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Красиков Сергей Анатольевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией электротермии восстановительных процессов ФГБУН ИМЕТ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Тюрин Александр Георгиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет».

Воронцов Борис Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет».

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Защита состоится 24 декабря 2014 года, в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76, ауд.1001, lilia.if@mail.ru

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), а так же по адресу: http://susu.ac.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_agafonov.pdf

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.т.н., профессор



Роцин В. Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сплавы на основе системы Al-Zr очень востребованы при синтезе сложных лигатур, используемых при получении титановых сплавов для авиа- и ракетной техники. Новым и перспективным направлением для российских производителей является получение алюминий-циркониевых сплавов для изготовления термостойких проводов, использование которых позволит повысить надежность и экономическую эффективность работы электрических сетей. Одним из основных требований, предъявляемых к лигатурам, содержащим ценные редкие металлы, является высокое содержание целевого компонента, что отражается на эффективности реализации процесса легирования.

В настоящее время известные технологические разработки по металлотермическому получению сплавов и лигатур на основе системы Al-Zr с содержанием циркония 40-60%¹ основаны на внепечном способе восстановления циркония из оксидов и имеют ряд существенных недостатков. Реализация такого процесса требует создания высоких температур, соответственно, введения в шихты значительного количества экологически вредных и дорогих термических добавок. Указанный способ характеризуется высоким остаточным содержанием кислорода, азота в металле, плохим разделением металлической и оксидной фаз, низкой (ниже 50 %) степенью извлечения циркония, остаточным содержанием ZrO₂ в шлаке 20-30 %. В рамках этой технологии озвученные проблемы трудно устранимы. Таким образом, вопрос о разработке технологии, предусматривающей при получении богатых цирконием (более 55 масс. % Zr) алюминиевых сплавов или лигатур сочетание качества и высоких технико-экономических показателей, достаточно актуален. Решением вопроса может быть вариант технологии, где температурный режим процесса металлотермического восстановления обеспечивается как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода электрической энергии. Для успешной реализации металлотермического процесса в условиях электроплавки требуется хорошая информированность об особенностях

¹ Здесь и далее в масс.%

осуществления реакций металлотермического восстановления циркония из оксидов с использованием в качестве восстановителя алюминия и кальция. При получении более сложных лигатур, например, Al-Zr-Mo эти закономерности необходимо изучать для совместного восстановления циркония и молибдена.

Физико-химические свойства металлической и оксидной (шлаковой) фазы играют важную роль при разделении продуктов восстановительной плавки и доставке реагентов к месту протекания реакции. Кроме этого, они также являются структурно-чувствительными характеристиками и представляют самостоятельный научный интерес по строению этих расплавов.

Отмеченные обстоятельства обуславливают актуальность выполнения данной работы, направленной на создание физико-химических основ получения сплавов на основе Zr-Al в контролируемых температурных условиях, что необходимо для практической реализации данного способа.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами Российской академии наук и программой Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов». Фундаментальные исследования по теме диссертации поддержаны двумя грантами Молодежных проектов УрО РАН.

Цель работы: исследование физико-химических закономерностей, определяющих формирование и разделение металлической и оксидной фаз при металлотермическом восстановлении циркония и молибдена из оксидов в контролируемых температурных условиях, а также использование установленных закономерностей для разработки новой ресурсосберегающей технологии получения сплавов на основе системы Zr-Al.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- проведение термодинамической оценки алюмино-кальцийтермического восстановления диоксида циркония до металла с нулевой степенью окисления;
- экспериментальное и теоретическое изучение физико-химических свойств шлаковых расплавов $ZrO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF$, $MoO_3 - CaO - Al_2O_3 - CaF$ и сплавов Zr-Al и Al-Zr-Mo;

- изучение кинетики и макро механизма металлотермического восстановления циркония из оксидов и термических характеристик этого процесса;
- исследование распределения элементов по фазам в сплавах на основе алюминия, содержащих цирконий и молибден;
- осуществление проверки результатов физико-химических исследований при плавках в электропечах и разработка рекомендаций по их использованию.

Научная новизна

Выявлены термодинамические особенности алюмино-кальцийтермического восстановления циркония из оксидов.

Получены новые сведения о кинетике и макро механизме металлотермического восстановления циркония из оксидов и термических характеристик этого процесса.

Получены новые данные о закономерностях образования интерметаллидов и разделения оксидной и металлической фаз при металлотермическом восстановлении циркония и молибдена из оксидов.

Получены новые данные о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидных расплавов и проведена оценка размеров структурных единиц в этих расплавах.

Получены новые сведения по поверхностному натяжению и плотности сплавов цирконий-алюминий и цирконий-алюминий-молибден.

Получены новые данные по межфазному натяжению между цирконий-молибденсодержащими металлической и оксидными фазами.

Достоверность и обоснованность основных выводов подтверждается тем, что научные результаты, полученные в работе, лежат в рамках фундаментальных физико-химических представлений о процессах в исследуемых системах; согласованием экспериментальных и теоретических результатов, сопоставленных с результатами других авторов. В лабораторных экспериментах использованы современные хорошо апробированные методы физико-химических исследований, обеспечивающие получение достоверных результатов. Апробация технологии получения сплавов на основе Zr-Al проведена при горячем моделировании на

лабораторных электропечных установках. При обработке экспериментальных данных использованы современные компьютерные методики.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретические и экспериментальные сведения о термодинамике и кинетике металлотермического восстановления циркония из оксидов рекомендованы к использованию для разработки новой технологии получения сплава Zr-Al с содержанием циркония более 55 масс.%.

Экспериментальные сведения о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидных и металлических расплавов могут быть использованы как справочные данные.

Проведена апробация получения сплавов на основе Zr-Al в лабораторных печах сопротивления и индукционного нагрева с получением металла, соответствующего по химическому составу требованиям предприятий занимающихся производством титановых сплавов.

Методология и методы исследования

Термодинамические расчеты металлотермического восстановления циркония из оксидов проведены с использованием базы данных пакета HSC 6.1. Плотность и поверхностное натяжение оксидных расплавов исследованы методом максимального давления в газовом пузыре, вязкость - при помощи вибрационного вискозиметра работающего в режиме резонансных колебаний, электропроводность - методом моста Уитстона. Плотность и поверхностное натяжение металла исследовали методом лежащей капли. Кинетику и начальные стадии фазообразования исследовали методами дифференциально-термического и рентгено-фазового анализа. Горячее моделирование по металлотермическому получению сплавов выполнено в лабораторных печах сопротивления и индукционного нагрева. Для улучшения качества лигатуры апробирован электро-дуговой переплав первичных сплавов в вакуумной печи 5SA.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамической оценки взаимодействия оксидов циркония с алюминием и кальцием;

- результаты изучения физико-химических свойств цирконий и молибденсодержащих оксидных и металлических расплавов;
- результаты исследования кинетики, макромеханизма и термических характеристик металлотермического восстановления циркония;
- результаты изучения закономерностей формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе алюминотермического восстановления ZrO_2 ;
- результаты апробации металлотермического получения сплавов на основе алюминий-цирконий в контролируемых температурных условиях.

Апробация результатов работы

Материалы доложены на 8 российских и международных конференциях: Компьютерное моделирование физико-химических свойств, стекол и расплавов: X Российский семинар, Курган 2010; XIII Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, УрО РАН, 2011; Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья-основа инновационного развития экономики России» Москва. ВИАМ, 2012; Компьютерное моделирование физико-химических свойств, стекол и расплавов: XI Российский семинар, Курган 2012; 10-я Международная научно-техническая конференции – «Современные металлические материалы и технологии. Санкт-Петербург 2013; конференция с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург, 2013; Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: XII Российский семинар, Курган: КГУ, 2014; 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October 2014, Bor Lake, Serbia.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 105 наименований и содержит 124 страницы текста, включая 34 рисунка и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризована востребованность сплавов Al – Zr, изложены проблемы их получения с использованием известных способов и обоснована актуальность темы диссертации.

В первой главе проведен анализ имеющихся литературных данных, характеризующий виды металлотермического восстановления и возможности протекания данных процессов. По результатам анализа литературных данных сформулирована цель работы и задачи работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

Во второй главе проведен термодинамический анализ восстановления циркония до металла с нулевой степенью окисления по реакции $ZrO_2 + 4/3Al = Zr + 2/3Al_2O_3$, который показал, что протекание реакции в прямом направлении возможно при температурах менее $600^{\circ}C$. Причем, протекание этой реакции может быть еще термодинамически затруднительным, если она идет с образованием промежуточных соединений, например, ZrO. Взаимодействие ZrO_2 с Al с образованием интерметаллидов Al_xZr_y может позволить осуществить металлотермические реакции и при температурах более $1900^{\circ}C$. Анализ протекания реакции кальцийтермического восстановления $ZrO_2 + 2Ca = Zr + 2CaO$ показал возможность ее осуществления слева направо в диапазоне температур от 0 до $2000^{\circ}C$.

В третьей главе изучены физико-химические свойства цирконий и молибденсодержащих шлаков и расплавов.

Влияние оксидов циркония на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) расплава, содержащего, масс. %: 58 Al_2O_3 , 35 CaO, 7 CaF_2 . При постоянном отношении других компонентов концентрацию ZrO_2 в оксидно-фторидной системе изменяли от 5 до 25 % (3 - 18 мол %).

На рисунке 1 можно увидеть, что с увеличением температуры наблюдалось снижение поверхностного натяжения, что связано с ослаблением межчастичных взаимодействий в расплаве.

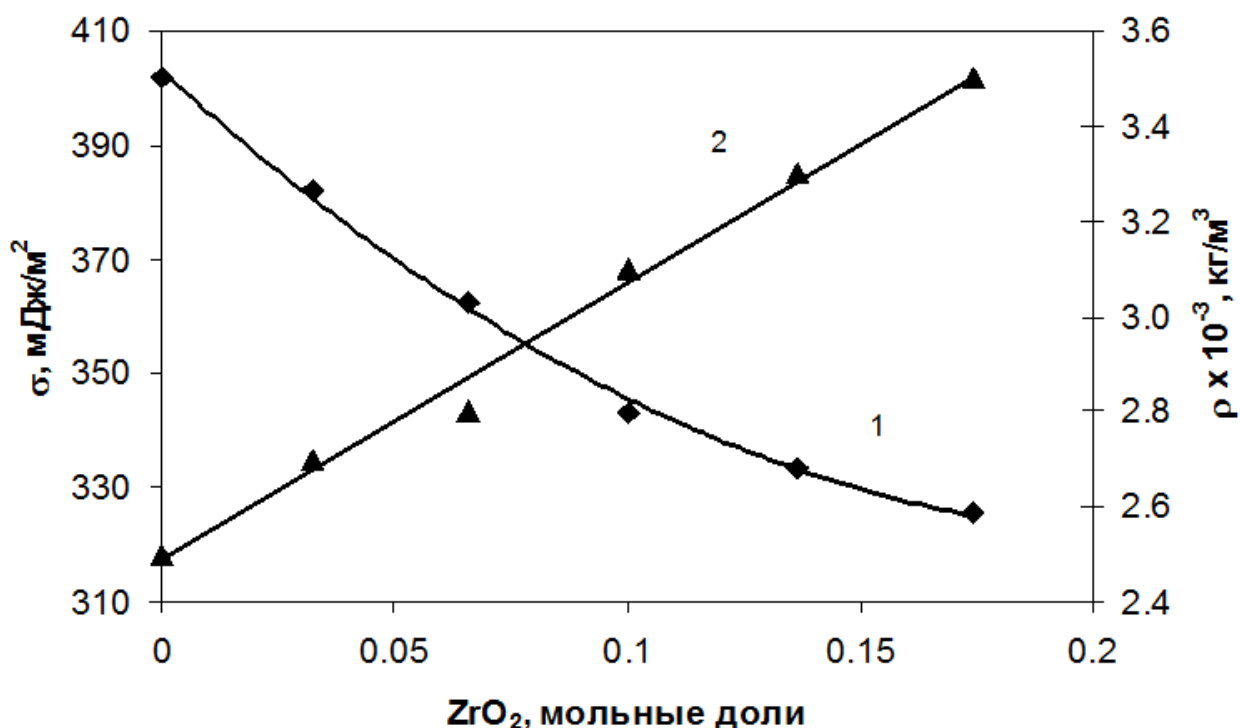


Рисунок 1 – Влияние ZrO_2 на поверхностное натяжение (1) и плотность (2) оксидно-фторидного расплава при 1600 °С

Добавки ZrO_2 снижали поверхностное натяжение оксидно-фторидного расплава. Экспериментальные результаты хорошо согласовались с расчетными, если для описания σ использовали уравнение приближенной изотермы:

$$\sigma = -\frac{R \cdot T}{\omega} \cdot \ln \sum N_i \cdot \exp \left\{ \frac{-\sigma_i \cdot \omega}{R \cdot T} \right\}, \quad (1)$$

где ω – грамм-атомная поверхность кислорода, м²; N_i – мольная доля компонента; σ_i – поверхностное натяжение чистого компонента, мДж/м².

Плотность расплава линейно увеличивалась с ростом концентрации ZrO_2 , а зависимость ρ от введенного количества диоксида циркония была близка к аддитивной. Согласно существующим модельным представлениям, это свидетельствует о небольших величинах энергии взаимодействия ZrO_2 с другими компонентами шлага.

Максимальное значение адсорбции Γ_{\max} при 1600 °С (рисунок 2) для мольной доли ZrO_2 в расплаве 0.11 составило около $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что оказалось достаточно близким к величинам адсорбции SiO_2 в оксидных расплавах.

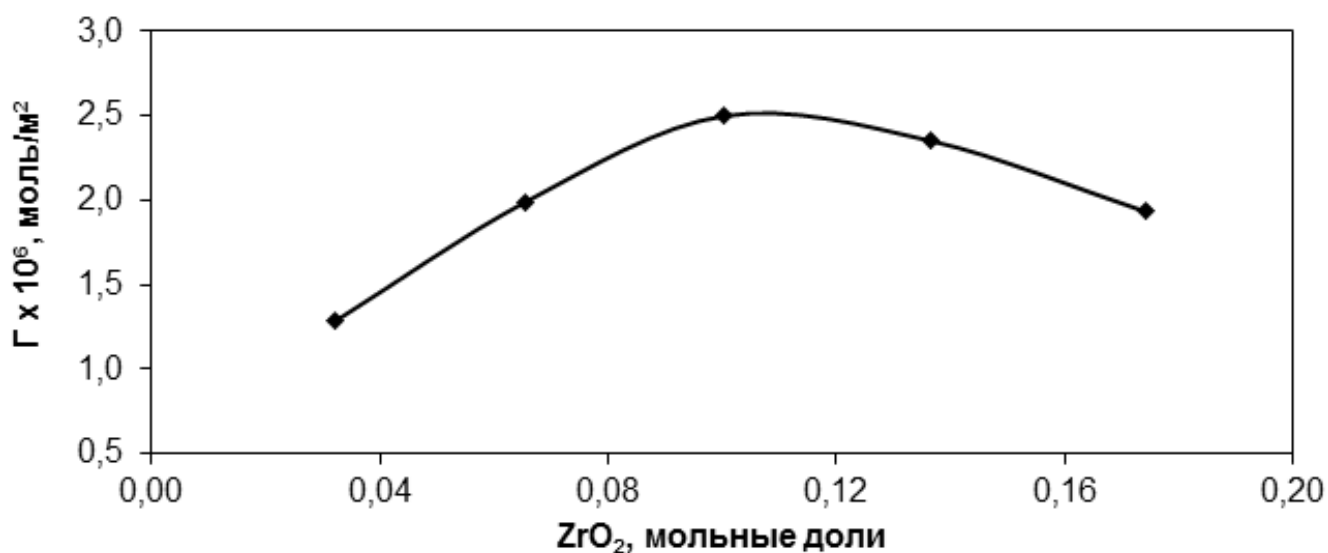


Рисунок 2 – Влияние концентрации ZrO_2 на его адсорбцию оксидно-фторидном расплаве при 1600 °С

Адсорбцию ZrO_2 рассчитывали по формуле Гиббса:

$$\Gamma = - (x_i / RT) (d\sigma / dx_i) \quad (2)$$

При добавлении 5% MoO_3 в расплав наблюдалось значительное увеличение вязкости. Значения поверхностного натяжения и плотности расплава, содержащего 5% MoO_3 , оказались близки к результатам опытов, проведенных с 5% ZrO_2 . $\sigma = 325$ мДж/м², $\rho = 2.75 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Добавки ZrO_2 к $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ приводили к увеличению интервала кристаллизации шлака (рисунок 3), сдвигая его в область более низких температур. Причем, наибольший эффект достигался при введении 5 (масс. %) ZrO_2 , когда температура кристаллизации $T_{кр}$, соответствующая излому на политерме, снижалась от 1567 до 1447 °С. При росте концентрации оксидов циркония в расплаве от 10 до 25 % наблюдалось повышение $T_{кр}$.

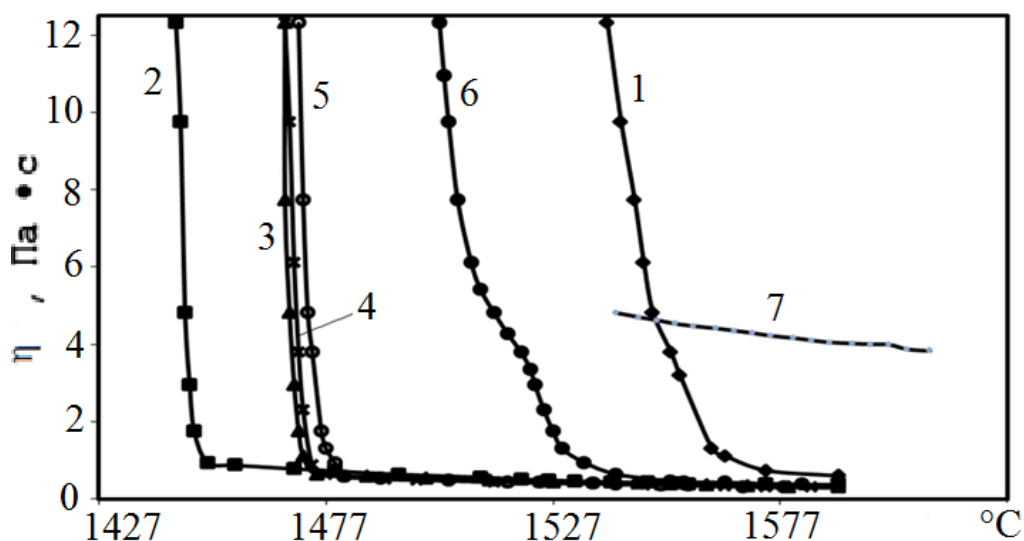


Рисунок 3 – Зависимость вязкости от температуры, где 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 20, 6 - 25 % ZrO_2 , 7 – 5% MoO_3

При добавлении в расплав 5 (масс. %) MoO_3 наблюдалось значительное увеличение η (рисунок 3, кривая 7). Это связано с тем, что оксид молибдена, видимо, способствует как образованию сложных комплексных соединений, так и существенному повышению температуры плавления шлакового расплава. Так, например, при добавлении к базовому расплаву 10 (масс.%) MoO_3 температура плавления шлака превышала 1650 °C и провести эксперименты по измерению вязкости не представилось возможным.

Значения вязкости для температур выше $T_{кр}$ (рисунок 4) с повышением концентрации ZrO_2 до 15 (мас. %) снижались от 0.60 до 0.29 Па·с (1590 °C), а затем при росте содержания ZrO_2 до 25 (мас. %) наблюдалось некоторое увеличение η до 0.37 Па·с. Согласно представлениям полимерной теории, такая тенденция в изменении вязкости, свидетельствует о разукрупнении присутствовавших в базовом расплаве сложных алюмофторкислородных анионных комплексов при первых добавках ZrO_2 и образовании группировок типа $ZrO_xF_y^{z-}$, сопоставимых по размерам с алюминатными ассоциациями, при последующем увеличении концентрации оксидов циркония.

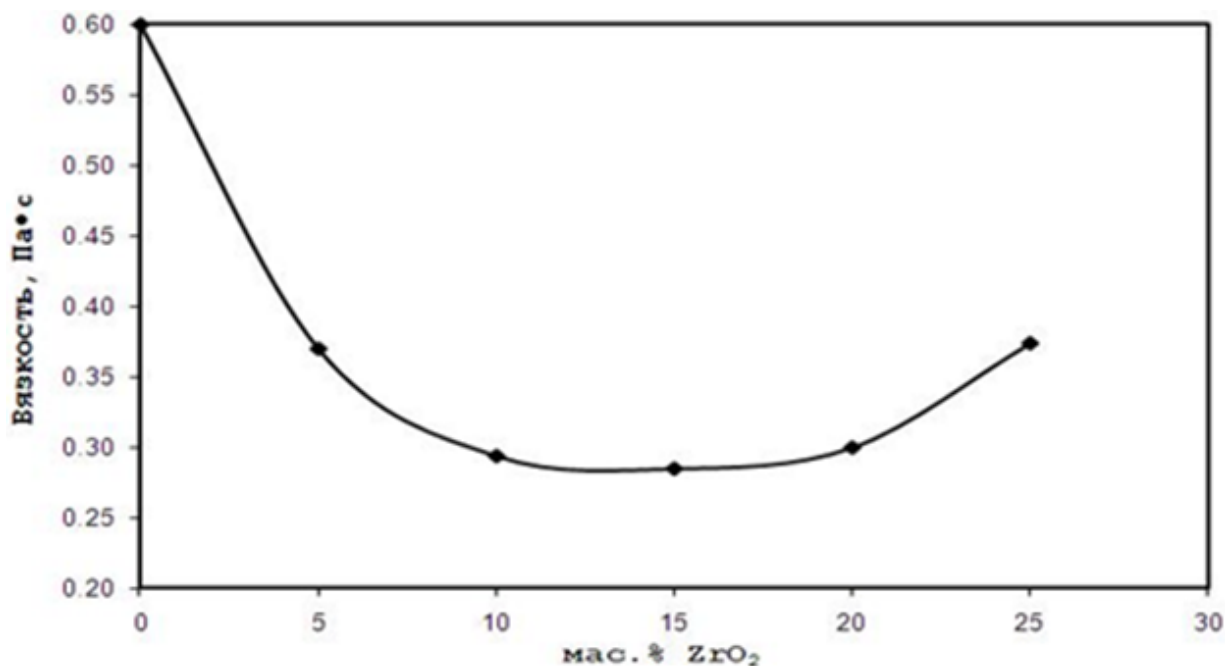


Рисунок 4 – Влияние добавок ZrO₂ на вязкость шлаков при температуре 1590 °С

Расчетное значение энергии активации E_{η} для расплава с 5 (масс.%) MoO₃ составило 215.3 кДж/моль, что было близким к величине E_{η} для шлака с 5 (масс.%) ZrO₂. Это является дополнительным подтверждением того, что молибден, как и цирконий, проявляет в алюмокальциевом оксидно-фторидном расплаве комплексообразующие свойства. При этом, вероятно, размеры анионных комплексных соединений молибдена, например, с кислородом были сопоставимы с размерами аналогичных цирконийкислородных образований, так как ковалентные и ионные радиусы Zr и Mo характеризуются близкими значениями.

При изучении влияния добавок диоксида циркония на электропроводность алюмокальциевого расплава (рисунок 5) установили, что значения χ слабо зависели от температуры (1427-1627 °С) и хорошо описывались линейными зависимостями $\chi = a + bT$.

С расчетом концентрации ZrO₂ от 5 до 25 (масс. %) значения температурного коэффициента $d\chi/dT$ изменялись от 0.0093 до 0.0448 См м⁻¹ Т⁻¹. Причем существенный рост $d\chi/dT$ наблюдался после увеличения содержания ZrO₂ более 20 (масс. %).

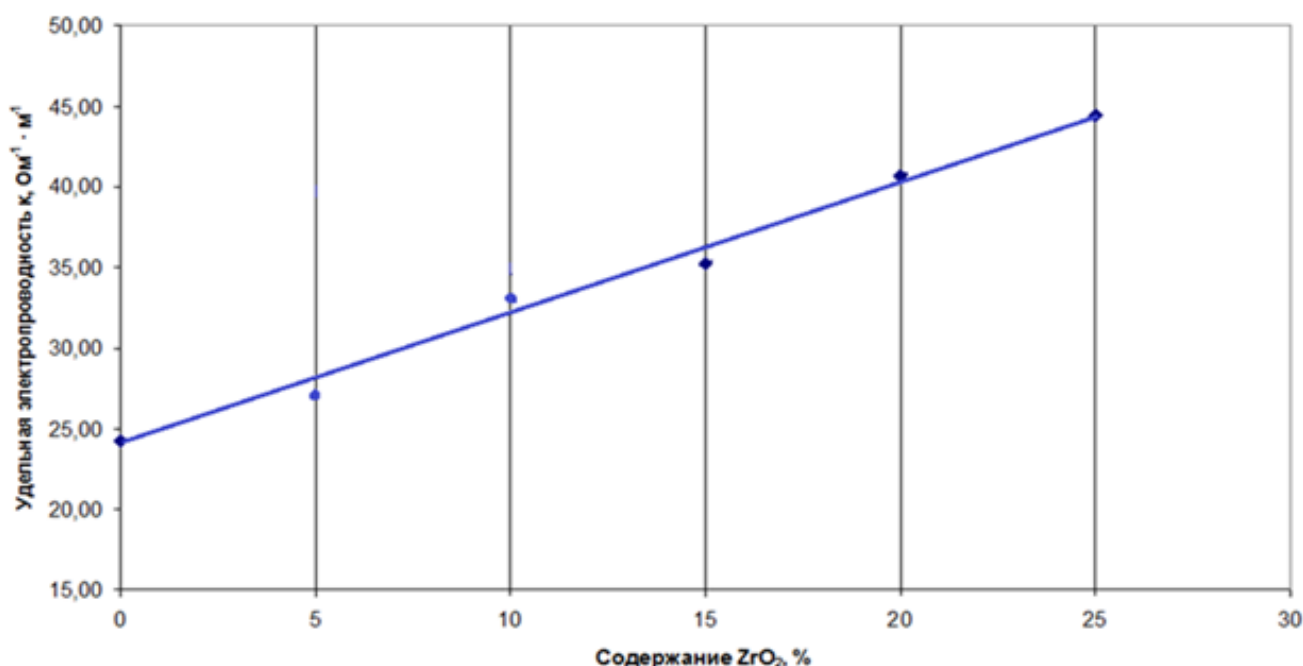


Рисунок 5 – Зависимость удельной электропроводности от содержания ZrO₂ при 1557 °С.

Добавление в расплав 5 (масс.%) MoO₃ снижало электропроводность расплава. При повышении температуры наблюдалось небольшое увеличение электропроводности. Очевидно, на это повлияло существенное повышение T_{пл} шлакового расплава с введением оксида молибдена и соответственно увеличение его вязкости. Значение энергии активации E_χ в высокотемпературной области, характеризующейся гомогенным состоянием шлака, для расплава с 5 (масс.%) MoO₃ составило 166 кДж/моль.

В экспериментах были использованы образцы сплавов Zr – Al, полученные путем алюминотермического восстановления циркония из его диоксида в печи сопротивления и содержащие от 19.2 до 26.5 ат.% Zr. Для удобства в дальнейшем будем считать: образец 1 – 26.5 ат.% или 54.5 масс.%, образец 2 – 21.9 ат.% или 48.6 масс.%, образец 3 – 19.2 ат.% или 44.3 масс. %.

Расчет поверхностного натяжения сплавов Zr – Al с использованием формулы:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i, \quad (3)$$

показал (рисунок 6), что с ростом температуры (температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ равнялись $-0.33 - 0.40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) и увеличением количества алюминия поверхностное натяжение снижается. Линейная зависимость изменения σ с увеличением (снижением) содержания в сплаве алюминия или циркония предполагала, что поведение компонентов подчиняется законам идеальных растворов и, соответственно, в расплаве отсутствует упорядочение и взаимодействие между частицами. Представленные здесь же экспериментальные данные также свидетельствуют о снижении σ с увеличением температуры, но существенно отличаются по влиянию состава сплавов на это свойство.

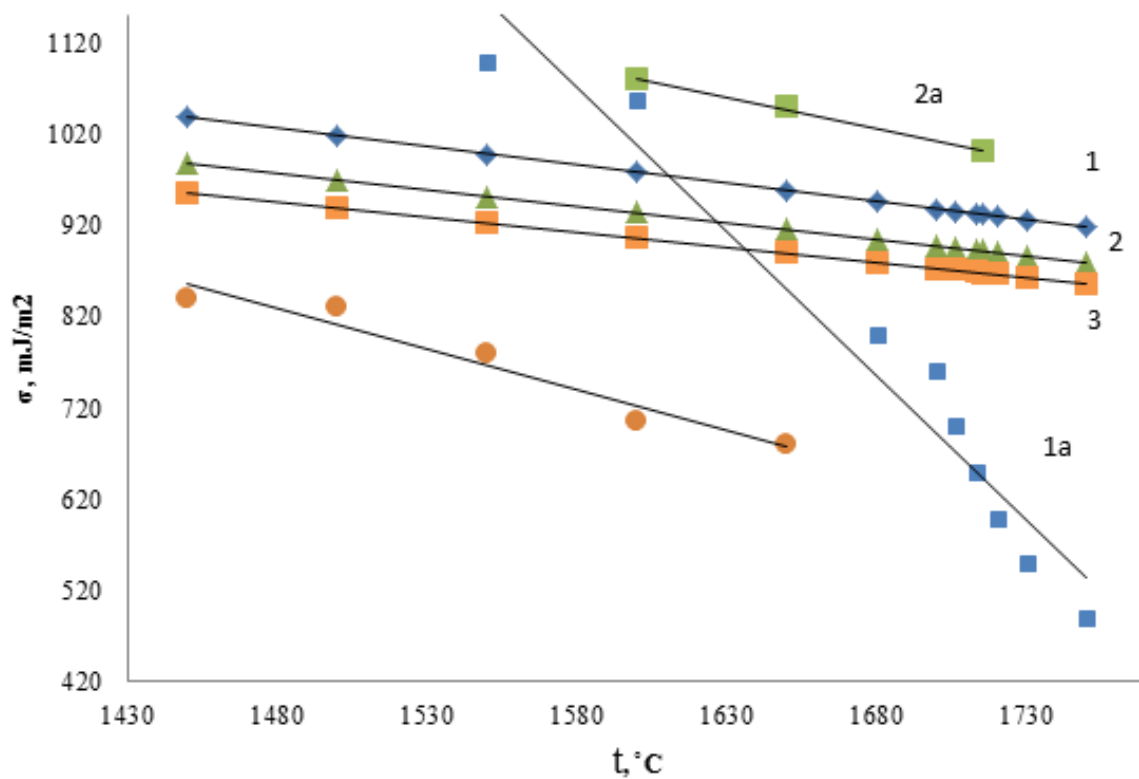


Рисунок 6 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры расчетные данные (1, 2, 3) и – экспериментальные (1а, 2а, 3а): 1, 1а - 26.5 ат. % Zr; 2, 2а - 21.9 ат. % Zr; 3, 3а - 19.2 ат. % Zr

Выявленные различия в тенденциях изменения расчетных и экспериментальных данных поверхностного натяжения, очевидно, объясняются возможностью образования для исследуемого интервала состава сплавов интерметаллических соединений и эвтектики.

Состав сплава 1 (26.5 ат. % Zr) соответствует эвтектическому и характеризуется наличием интерметаллических соединений Al_3Zr и Al_2Zr в твердом состоянии. В жидком состоянии после расплавления эта структура до температур 1600-1630⁰С, видимо, сохраняется в виде микроассоциаций, а при больших температурах происходит существенное разупорядочение и это отражается на резком уменьшении поверхностного натяжения ($d\sigma/dT$ равно -3.16 мДж·м⁻²·К⁻¹).

Состав сплава 2 (21.9 ат. % Zr) близок к Al_3Zr и характеризуется присутствием значительной доли этого соединения. Его температура плавления несколько выше, чем у сплава 1 и, соответственно, значения поверхностного натяжения до температур 1630⁰С близкие к σ сплава 1. При более высоких температурах микроструктура жидкого сплава 2, видимо, сильно не меняется и это выражается в линейной температурной зависимости с $d\sigma/dT$ равным -0.681 мДж·м⁻²·К⁻¹.

У сплава 3 (19.2 ат. % Zr) большее содержание Al должно быть связано с увеличением доли свободного алюминия в поверхностном слое расплава, что и выразилось в более низких значениях σ для этого сплава. Значение $d\sigma/dT$ здесь составило -0.894 мДж·м⁻²·К⁻¹.

Межфазное натяжение между металлом и шлаком рассчитывали по правилу Антонова по разнице между экспериментальными значениями поверхностного натяжения этих контактирующих фаз.

Как видно из таблицы 1, при температуре 1600⁰С с уменьшением содержания Zr в сплаве от 26.5 до 19.2 ат. % наблюдается существенное снижение межфазного натяжения. Выявленная тенденция изменения межфазного натяжения показывает, что она существенно зависит от образования в металле интерметаллических соединений Al_xZr_y . Соответственно, изменение межфазного натяжения будет влиять и на разделение металла и шлака при протекании металлотермического процесса.

Измерение плотности, также влияющей на разделение фаз, показало, что ее значения для сплавов 1 и 2 для температуры 1600⁰С составили 4600 и 5200 кг·м⁻³, соответственно. Плотность контактирующего с металлом шлака при металлотермическом процессе для этой температуры составляет около 2500 кг·м⁻³ и,

следовательно, разница между плотностями равняется $2100 - 2600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Это должно способствовать хорошему разделению металла и шлака.

Таблица 1 – Расчет величины межфазного натяжения между шлаком

Шлак	мДж/м ²	Сплав	мДж/м ²	Межфазное натяжение, мДж/м ²
5% ZrO ₂	330	1	1100	770
		2	1075	745
		3	700	370
15% ZrO ₂	345	1	1100	755
		2	1075	730
		3	700	355
25%ZrO ₂	400	1	1100	700
		2	1075	675
		3	700	300

У сплава 3 значение ρ для температуры 1600°C составляет около $3000 \text{ kg}/\text{m}^3$ и разница между плотностями металла и шлака равняется около $500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, что будет влиять на ухудшение разделения металла и шлака. Коэффициент плотности от температуры $d\rho/dT$ для сплавов 1-3 были относительно невысокие и равнялись $-(0.2 - 0.4) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$.

В четвертой главе исследовали кинетику восстановления и термические характеристики дифференциально-термическим методом.

Для проведения исследований ДТА использовался синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH).

Измерения были выполнены в тиглях из Al_2O_3 с крышками в токе аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Температурная программа обеспечивала нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°C , со скоростью $5^{\circ}/\text{мин}$. В экспериментах использовались навески шихт, массой 30-31 мг с массовым соотношением компонентов: 1) $\text{ZrO}_2 : \text{Al}$, $1.4\text{ZrO}_2 : \text{Al}$, $2.13\text{ZrO}_2 : \text{Al}$ и 2) $\text{ZrO}_2 : \text{Al}$ и $\text{ZrO}_2 : (\text{Al}+\text{Ca})$ от 2.1:1.0 до 1.0: 1.0.

Как видно из рисунка 7, эндотермические эффекты исследуемых образцов шихт, зафиксированы практически при одинаковых температурах.

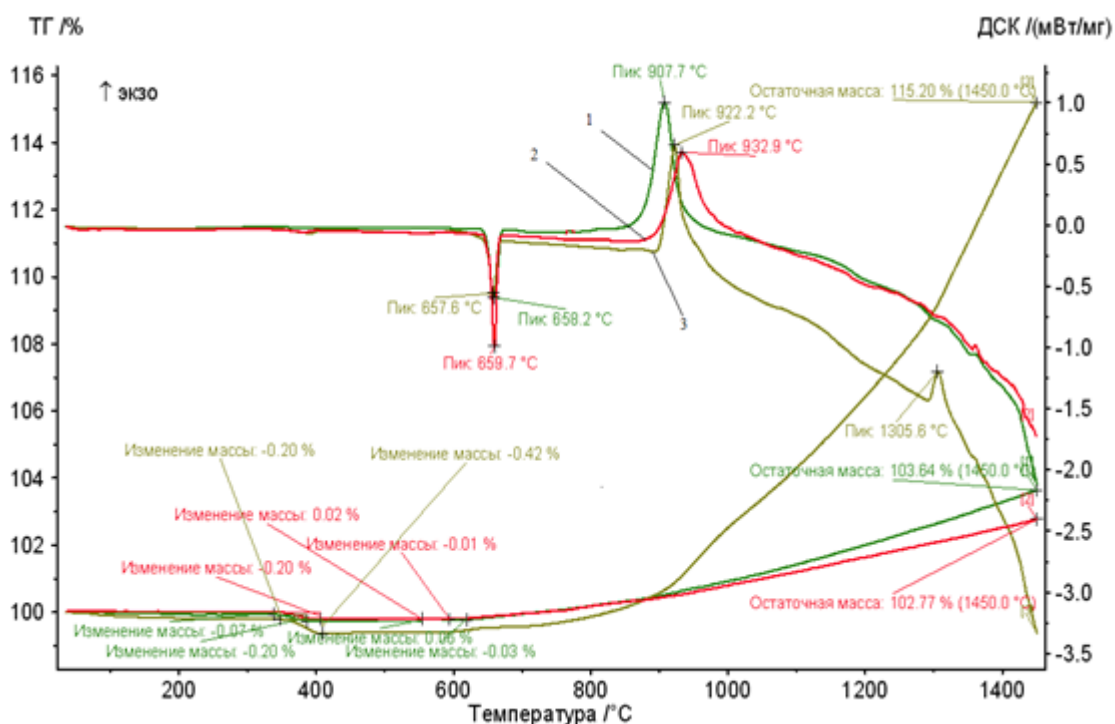


Рисунок 7 - Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов 1) $ZrO_2 : Al$ 2) $1.4ZrO_2 : Al$ 3) $2.13ZrO_2 : Al$ со скоростью $5^\circ/мин$ в среде аргона.

Температуры экзотермических эффектов, в свою очередь, несколько различаются. При увеличении концентрации ZrO_2 в шихте, экзотермический эффект сдвигается в область более высоких температур. Данные рентгено-фазового анализа указывают на то, что экзотермические реакции вызваны образованием на начальной стадии процесса интерметаллида Al_3Zr . Аналогичные результаты также получены при взаимодействии диоксида циркония с комплексным восстановителем $Al+Ca$.

В пятой главе экспериментально изучены закономерности формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе алюминотермического восстановления диоксида циркония. Продукты плавки подвергали химическому и рентгенофазовому анализу.

Рентгенофазовый анализ сплавов и шлаков показал (таблицы 2), что с увеличением в шихтах соотношения $ZrO_2 : Al$ от 1:0.4 до 1: 1.4 отношение $Al : Zr$ в обнаруженных в сплавах интерметаллидах также возрастало. Причем, преимущественно, были обнаружены интерметаллиды Al_2Zr и Al_3Zr .

Таблица 2 – Химический и фазовый состав и температуры плавления сплавов с соотношением в шихте $ZrO_2 : Al$ от 1:0.4 до 1: 1.4

№ опытов	Zr	Al	O	Фазы	$T_{пл.}, ^\circ C$
1	52.8	41.4			
2				$Al_3Zr_5, Al_3Zr, Zr_3Al, Al$	
3	61.2	38.5		Al_2Zr, Al_3Zr_2	1580
4				Al_2Zr, Al_3Zr – очень слабые рефлекссы	1510
5	52.3	42.5			1650
6				Al_2Zr, Al_3Zr – очень слабые рефлекссы	1560
7	59.3	34.3	0.24	Al_2Zr, Al_3Zr	1690
8	39.5	50.9		Al_2Zr, Al_3Zr	1620
9	54.5	44.7	0.06	Al_3Zr, Al_2Zr	1550
10	48.6	51.1		Al_3Zr, Al	1600
11	44.3	55.2		Al_3Zr, Al	1520

Так же анализ шлаков показал присутствие в них различных модификаций алюминатов и цирконатов кальция. Обнаружение ZrO указывает на последовательность превращения диоксида циркония при алюминотермическом восстановлении через стадию образования промежуточного соединения – монооксида циркония. Результаты измерения температур плавления образцов сплавов, в совокупности с данными химического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа и, в целом, подтверждают известные сведения по диаграмме состояния $Zr-Al$. Тем не менее, несмотря на относительно низкое содержание кислорода в сплавах (таблица 3), фиксация достаточно высоких температур плавления на отдельных образцах, видимо, свидетельствует о присутствии в них тугоплавких оксидных включений.

Таблица 3 – Химический анализ продуктов второй серии экспериментов

№ опыта	Расплав	Zr, %	Al, %	Ca, %	Mo, %	Ti, %	N, %	O, %
1	Ме	52.4	46.55	1.12			0.003	0.14
	Шл	2.45	35.19	22.27				
3	Ме	44.85	42.62	1.48	3.9	4.26	0.01	0.17
	Шл	2.05	35	23.11	0.075	0.12		
4	Ме	49.07	46.58	0.73	2	2.14	0.003	0.07
	Шл	2.1	36.41	21.69		0.09		
5	Ме	48.46	46.44	0.58	4.9		0,004	0.05
	Шл	4.35	31.46	26.02	0.4			
6	Ме	47.52	48.01	0.91		3.96	0.005	0.07
	Шл	7.25	33.52	21.2		0.81		
7	Ме	58.59	41.62				0.007	0.17
	Шл	4.14	35.42	19.65				
8	Ме	44.36	48.06	0.66	3.9	4.12	0.009	0.09
	Шл	1.97	34.66	22.82	0.015	0.08		
10	Ме	56.9	42.8	0.6			0.12	0.98
	Шл	4.64	34	18.7				

Оценка степени извлечения циркония в сплав характеризовалась достаточно высокими значениями (до 90 %) этого показателя при относительно невысоком остаточном содержании Zr (менее 2.5 %) в шлаке.

В следующей серии экспериментов, проводили опыты по получению сплавов Al – Zr, Al – Zr – Mo – Ti, Al – Zr – Mo, Al – Zr – Ti в печи сопротивления и Zr – Al, Zr – Al – Mo – Ti в индукционной печи.

В таблице 3 приведены данные химического анализа серии экспериментов по получению сплавов Zr – Al, Zr – Al – Mo – Ti, в которых извлечение Zr в сплав достигло больше 90% и содержание газов и неметаллических включений находились в пределах допустимого.

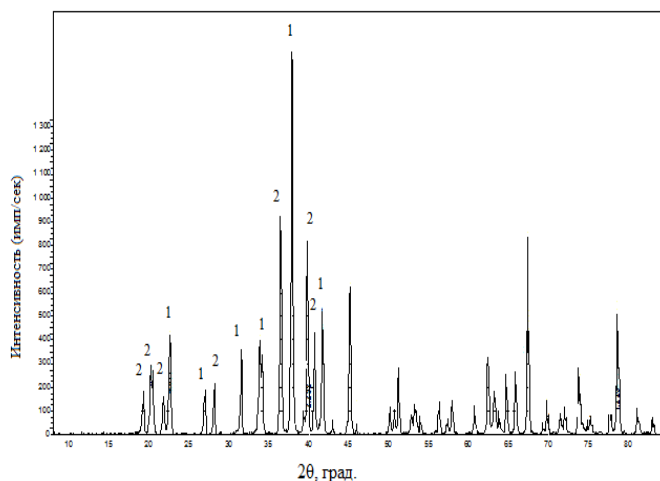


Рисунок 9 – Данные рентгенофазового анализа, где 1- Al_3Zr (66%), 2 - Al_2Zr (34%) и фото образца №7, полученного в индукционной печи

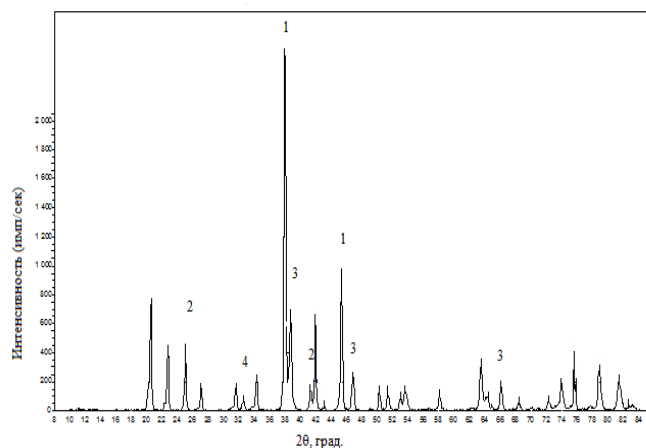


Рисунок 10 – Данные рентгенофазового анализа, где 1 - Al_3Zr , 2 - Al_5Mo , 3 - $\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}$, и фото образца №8, полученного в индукционной печи

Данные рентгенофазового анализа образцов 7, 8 показали присутствие в них конгруэнтных интерметаллидов Al_3Zr и Al_2Zr . А в опыте 8, где была предпринята попытка получения сложной лигатуры с добавлением в шихты TiO_2 и MoO_3 , присутствие таких соединений как Al_5Mo , $\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}$.

Выполнение опытных плавки в лабораторных электропечах указывает на хорошую технологическую перспективу получения как богатого и чистого сплава Zr-Al с содержанием циркония более 50 масс. %, так и более сложных сплавов, например, с содержанием титана и молибдена. Моделирование металлотермической плавки в условиях регулируемого температурного режима позволило использовать легкоплавкие конечные шлаки $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ и характеризовалось хорошим

разделением металлической и шлаковой фаз, извлечением циркония в металл более 90 %. Образование алюминий-циркониевых сплавов с низкими концентрациями кислорода и азота на стадии первичной плавки показало перспективность такого подхода в технологии их металлотермического получения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что, согласно термодинамическим расчетам, при алюминотермическом восстановлении циркония из его диоксида существует принципиальная возможность получения алюминиевого сплава с содержанием Zr более 55 масс. % в технологически важном температурном диапазоне 1400-1800 °С при условии образования в металлической фазе интерметаллидов Al_xZr_y .

2. Получены новые экспериментальные данные о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидно-фторидных шлаковых расплавов. Установлено, что введение в расплав $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ до 25 масс. % ZrO_2 приводит к увеличению интервала кристаллизации шлака, сдвигая его в область более низких температур. С повышением концентрации ZrO_2 до 15 масс. % значения вязкости снижались, а затем при росте содержания ZrO_2 до 25 масс. % наблюдалось их некоторое увеличение. Величины электропроводности при концентрациях ZrO_2 менее 15 масс. % ассиметрично изменялись с изменением вязкости. Введение в алюмо-кальциевый шлак добавок оксида молибдена способствовало повышению температуры плавления расплава, росту вязкости и снижению электропроводности. Экспериментальные результаты по поверхностному натяжению и плотности согласовались с данными по вязкости и указывают на комплексобразующий характер поведения Zr и Mo и в оксидно-фторидном расплаве.

3. Получены новые данные по поверхностному натяжению и плотности цирконий-алюминиевых сплавов, содержащих, 40-60 масс. % Zr и выявлено влияние на эти свойства добавок титана и молибдена. Результаты оценочных расчетов межфазного натяжения между сплавами Zr – Al и цирконийсодержащим шлаком показывают, что значения межфазного существенно зависят от образования интерметаллических соединений Al_xZr_y в металле и концентрации диоксида циркония в шлаке.

4. Установлено, что при содержании в шлаках от 5 до 25 масс. % оксидов циркония значения плотности, поверхностного натяжения, вязкости и электропроводности для всех составов находились в рамках технологически допустимых пределов. Это позволяет рекомендовать полученные результаты о физико-химических свойствах цирконийсодержащих шлаковых расплавов для использования при разработке технологий получения цирконий-алюминиевых сплавов в условиях электропечи.

5. Выявлено, что активная фаза взаимодействия диоксида циркония с восстановителями Al и Ca происходит после появления жидкого алюминия и характеризуется образованием конгруэнтно устойчивого интерметаллида Al_3Zr . Металлотермическое восстановление циркония из его диоксида осуществляется через стадию образования промежуточного соединения – монооксида циркония.

6. Установлено, что при алюмино- и алюмино-кальцийтермическом получении сплавов Al - (40 – 60 %) Zr в печах сопротивления и индукционного нагрева в металлической фазе, преимущественно, образуются конгруэнтные соединения Al_2Zr и Al_3Zr . Выполнение плавов в условиях регулируемого температурного режима позволяет вести процесс с ориентацией на конечные легкоплавкие шлаки $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$ и достигать хорошего разделения металлической и шлаковой фаз с извлечением Zr в металл более 90 %. Совместное восстановление Zr с Ti и Mo также характеризуется высоким извлечением этих элементов в металлическую фазу.

7. Получение алюминий-циркониевых сплавов с низкими концентрациями кислорода, азота и углерода в технологически допустимых пределах на стадии первичной плавки показало перспективность такого подхода в технологии их промышленного металлотермического получения. Применение вторичного дугового переплава сплавов в печи 5SA характеризуется снижением в первичном слитке содержания кислорода и образованием более однородной структуры металла со снижением количества пор.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих
работах:**

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Агафонов С. Н. Влияние оксидов циркония и молибдена на поверхностные и объемные свойства алюмокальциевого оксидно фторидного расплава/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков// Расплавы. -2012. -№6, -С. 37-42.

2. Агафонов С. Н. Влияние оксидов циркония и молибдена на вязкость и электропроводность оксидно фторидных шлаков/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков, С. А. Истомин, В. В. Рябов// Расплавы. -2012. -№1, -С. 29-34.

3. Агафонов С. Н. Фазообразование при алюмотермическом восстановлении ZrO_2 / С. Н. Агафонов, С. А. Красиков, А. А. Пономаренко, Л. А. Овчинникова// Неорганические материалы. -2012. -Т. 48, №8, -С. 927.

4. Агафонов С. Н. Металлотермическое восстановление циркония из оксидов/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков, Л. Б. Ведмидь, С. В. Жидовинова, А. А. Пономаренко// Цветные металлы. -2013. -№ 12 (852). -С. 66-70.

Другие статьи материалы конференций:

5. Агафонов С. Н. Фазообразование при получении сплава алюминий-цирконий металлотермическим способом/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков// Труды 10-й Международной научно-технической конференции – «Современные металлические материалы и технологии. -2013. -С. 535-536.

6. Агафонов С. Н. Получение сплавов алюминий-цирконий металлотермическим способом/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков, А. А. Пономаренко// Тезисы международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья-основа инновационного развития экономики России» Москва. ВИАМ. -2012. –С. 59.

7. Красиков С. А. Особенности металлотермического взаимодействия диоксида циркония с алюминием/ С. А. Красиков, С. Н. Агафонов, Л. А. Овчинникова// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. Курган. -2012. -С.76-78

8. Красиков С. А. Влияние диоксида циркония на поверхностное натяжение и плотность алюмокальциевого оксидно-фторидного шлака/ С. А. Красиков, С. Н. Агафонов, Е. А. Кузас, Н. В. Матушкина// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды X Российского семинара. Курган. -2010. -С.108-109.

9. Красиков С. А. Применение полимерной модели для расчета поверхностного натяжения цирконийсодержащих оксидных расплавов/ С. А. Красиков, Н. В. Матушкина, С. Н. Агафонов, Е. А. Кузас// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды X Российского семинара. Курган. -2010. -С.85-86.

10. Агафонов С. Н. Влияние оксидов циркония и молибдена на вязкость оксидно-фторидных шлаков/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков, В. В. Рябов// Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.3. экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 27-29.

11. Агафонов С. Н. Влияние оксидов циркония и молибдена на электропроводность оксидно-фторидных шлаков/ С. Н. Агафонов, С. А. Красиков// Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.3. экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 29-31.

12. Agafonov Sergey. Interphase interactions at aluminothermic reduction of zirconium from oxides/ Sergey Agafonov, Sergey Krasikov, Victor Chentsov, Ekaterina Zhilina// The 46 International October Conference on Mining and Metallurgy. Bor (Serbia), 01 – 04 October 2014. – p. -120 – 123.