

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Агафонова Сергея Николаевича** «Физико-химические закономерности формирования и разделения металлической и оксидной фаз в процессе металлургического восстановления циркония из оксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Рецензируемая работа состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 105 наименований. Общий объем работы составляет 124 страницы печатного текста, включая 34 рисунка и 18 таблиц.

1. Актуальность темы диссертации.

Широкое применение металлургического процесса в производстве сплавов и лигатур обуславливается рядом преимуществ перед другими процессами. Существующие в настоящее время технологии получения лигатур Zr-Al с высоким содержанием циркония (50-60 %) несовершенны и основаны преимущественно на сплавлении чистых компонентов или в расплаве алюминотермическом способе восстановления циркония из оксидов с использованием тепловых добавок.

Перспективным вариантом технологии получения лигатурных сплавов Zr-Al может быть процесс, где температурный режим металлургического восстановления обеспечивается как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода электроэнергии.

Для успешной реализации металлургического процесса в условиях электроплавки требуется хорошая информированность об особенностях осуществления реакций металлургического 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. Отмеченные обстоятельства и обуславливают актуальность выполнения данной работы.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами РАН и программой Отделения химии и наук о материалах РАН.

2. Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы.

В работе:

- проведен термодинамический анализ алюмино-кальцийтермического восстановления ZrO_2 до металла;
- получены новые экспериментальные и теоретические данные о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидно-фторидных шлаковых расплавов;

- получены новые данные по поверхностному натяжению и плотности цирконий-алюминиевых сплавов с 40-60 масс. % Zr и выявлено влияние на эти свойства добавок титана и молибдена;

- изучен механизм образования интерметаллидов при металлотермическом восстановлении циркония из оксидов и термических характеристик этого процесса;

- экспериментально исследовано распределение элементов по фазам в сплавах на основе алюминия, содержащих цирконий и молибден;

- осуществлена проверка результатов физико-химических исследований при плавках в электронсчах и разработка рекомендаций по их использованию.

Для термодинамического моделирования закономерностей металлотермического восстановления металлов из оксидов циркония и молибдена применялся программный комплекс HSC Chemistry 6.1, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. Это вариант так называемого полного термодинамического анализа.

Поверхностное натяжение шлаковых расплавов измеряли методом максимального давления в интервале температур 1200-1600 °С. Систематическая относительная погрешность измерений лабораторной установки составляла 3,72 %. Для измерения вязкости оксидно-фторидных расплавов использовали лабораторный вискозиметр на базе печи Таммана, работающий в режиме резонансных колебаний. Вискозиметр позволял измерять вязкость расплавов в пределах 0,1 – 10 Па·с. Основной подготовкой к измерению вязкости шлаков являлось приготовление градуировочных жидкостей и измерение их вязкости. Для измерения вязкости оксидно-фторидных расплавов использовали «тяжелые» градуировочные жидкости М-45 (ТУ ГКХ №150-59) с вязкостью в указанных выше пределах.

Электропроводность оксидных и оксидно-фторидных расплавов измеряли мостом переменного тока частотой 50 кГц. Максимальная относительная ошибка измерений при температурах до 1600 °С составляла 4,5 %.

Для измерения поверхностного натяжения и плотности металлических расплавов использовали метод лежащей капли. Измерив геометрические параметры меридионального сечения (H, L, R) капли и вводя их в разработанную компьютерную программу, получали массив точек, описывающих контур капли. Используя этот массив, программа с учетом массы капли позволяла вычислить плотность и поверхностное натяжение металлической жидкости.

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

Для проведения исследований процессов фазообразования и определения термических характеристик сплавов Zr-Al использовался синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH), позволяющий проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) измерения на одном образце в идентичных условиях. Эта методика позволяет определить температуры плавления и удельные теплоты плавления металлов и оксидов металлов. Относительная погрешность результата измерения температуры плавления в интервале от 100 до 1550 °С не превышает 0,15%, а удельной теплоты плавления в интервале от 3 до 30000 кДж/кг — 1,0 %.

Исследованные методом ДСК образцы шихт подвергались рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре «ДРОН-3». Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием литературных данных, а также карточек JCPDS (International Centre for Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

Эксперименты по металлотермическому восстановлению циркония проводили в лабораторной печи Таммана и индукционной печи GM16440 при температурах 1600-1650 °С. После охлаждения корундовый тигель разбивали, отделяли металл от шлака и полученные продукты плавки подвергали химическому, рентгенофазовому и элементному микрорентгеноспектральному анализу. Далее с помощью визуальнотермического метода определялась температура плавления продуктов в вакуумной печи в атмосфере гелия. Результаты измерения температур плавления образцов сплавов в совокупности с данными химического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа в целом подтверждают известные сведения по диаграмме состояния Zr-Al. Эти результаты согласуются с данными термодинамического моделирования и ДТА.

Достоверность полученных диссертантом результатов экспериментальных исследований и сделанных на их основе обобщений и выводов обусловлена перечисленными выше обстоятельствами и подтверждена воспроизводимостью результатов, статистической значимостью параметров и адекватностью математических моделей.

3. Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Выявлены термодинамические особенности металлотермического восстановления оксидов циркония и молибдена алюминием и кальцием.

Получены новые сведения о макромеханизме процессов образования интерметаллидов циркония и их термических характеристиках.

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

Получены новые данные по поверхностному натяжению и ширине расплавов цирконий-алюминий и цирконий-алюминий-молибден.

Теоретические и экспериментальные сведения о термодинамике и кинетике металлотермического восстановления циркония и молибдена из оксидов рекомендованы к использованию для разработки новой технологии получения сплавов Zr-Al с содержанием циркония более 50 мас. %.

Полученные новые экспериментальные данные о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидных, оксидно-фторидных и металлических расплавов могут быть рекомендованы как справочные данные.

4. Оценка содержания и оформления диссертации.

Диссертация Агафонова С. Н. является законченной работой, по своему оформлению и содержанию соответствует требованиям ВАК. По ней имеются следующие замечания:

1. Некорректно (не по ГОСТу) обозначены стандартные термодинамические функции (ΔH , ΔS , ΔG) реакций металлотермического восстановления оксидов циркония алюминием и кальцием.

2. При константах равновесия порядка $10^3 - 10^7$ (стр. 27) нельзя говорить о «... полном протекании реакции слева направо».

3. Реакция $3ZrO_2 + 10Al = 3ZrAl_2 + 2Al_2O_3$ (стр. 30) и $3ZrO_2 + 12Al = ZrAl_3 + 2ZrAl_2 + 2Al_2O_3$ (стр. 31) противоречат принципу последовательных превращений Байкова: $Al - Al_3Zr = Al_2Zr$.

4. Погрешности в оценке энергий активации вязкости и электропроводности составляют несколько кДж/моль, поэтому десятые доли кДж/моль в табл. 3.2 (стр. 51) лишние.

5. Считается, что ZrO_2 обладает практически чистой ионной проводимостью, а в табл. 3.3 (стр. 56) с ростом концентрации ZrO_2 в оксидно-фторидном расплаве наблюдается увеличение доли электронной составляющей проводимости.

6. Уравнение (3.16) (стр. 59) — формула изотермы адсорбции Гиббса на жидкой поверхности — в такой форме применимо только к идеальным растворам.

7. На линии 1а (рис. 3.17, стр. 71) логично провести 2 или даже 3 линейных участка, отвечающих разным режимам процесса, а не один, как в остальных случаях.

8. В литературе приводится два варианта диаграммы состояния системы CaO-Al₂O₃, причем образование фазы $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ отмечено лишь в окислительных условиях. Почему над сильно «раскисленным» металлом системы Zr-Al-Ca (табл. 5.4, стр. 97) в шлаке обнаружена эта фаза?

9. Список литературы оформлен частично по старому ГОСТ 7.1-84, частично по новому — ГОСТ 7.1-2003; часть ссылок на публикации в журналах без названия статей.

5. Подтверждение опубликования основных результатов в печати.

По теме диссертации 12 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Это журналы «Расплавы» (2 статьи),

«Неорганические материалы» (1 статья), «Цветные металлы» (1 статья),
Подана одна заявка на изобретение.

6. Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат соответствует основным положениям диссертационной работы, выдержан по форме и объему.

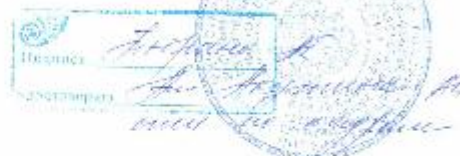
7. Заключение.

Отмеченные выше замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы. В целом диссертация Агафонова С.П. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей решение актуальной научной и практической задачи.

Можно заключить, что диссертация Агафонова Сергея Николаевича «Физико-химические закономерности формирования и разделения металлической и оксидной фаз в процессе металлотермического восстановления циркония из оксидов» **удовлетворяет** требованиям, предъявляемым кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
заведующий кафедрой аналитической
и физической химии ФГБОУ ВПО

«Челябинский государственный университет» *А.Г. Тюрин* А.Г. Тюрин



ФИО: Тюрин Александр Георгиевич
Почтовый адрес: 454136, г. Челябинск, ул. Русакова, д. 5, кв. 150
Телефон: (351) 799 – 70 – 69
E-mail: tag@csu.ru