

О Т З Ы В

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

Актуальность темы

Современной промышленностью востребованы разнообразные металлические материалы, в том числе, содержащие ценные редкоземельные составляющие. К технологиям получения подобных материалов предъявляются высокие экономические требования. Они должны быть экологически чистыми, эффективными и оптимальными.

Поэтому, безусловно, актуальна задача разработки основ для улучшения технологий получения богатых цирконием алюминиевых сплавов и лигатур за счет повышения степени извлечения циркония из шлакового расплава, устранения экологически вредных условий получения, повышения качества получаемых материалов, а также одновременного извлечения из шихты нескольких металлов.

Научная новизна

Получен комплексный набор новых экспериментальных данных по физико-химическим свойствам цирконий и молибден - содержащих оксидных расплавов, позволивший сделать обоснованные заключения о некоторых особенностях их структуры.

Получены новые данные по поверхностному натяжению и плотности для большого числа составов сплавов Zr-Al и выявлено влияние на эти свойства добавок молибдена и титана.

Определены факторы, влияющие на межфазное натяжение между исследованными расплавами шлаков и металлических расплавов.

Практическая значимость работы

Полученные в работе экспериментальные данные о свойствах шлаковых и металлических фаз, а также сведения о процессе металлотермического восстановления на их основе рекомендованы для разработки усовершенствованной технологии получения сплавов Zr-Al с содержанием циркония более 50масс.%.

Полученные в работе сплавы Zr-Al и Zr-Mo-Al по химическому составу соответствуют требованиям предприятий, занимающихся производством титановых сплавов.

Характеристика структуры и содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения и списка использованных источников.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы научная новизна и практическая значимость проведенной работы. Приведены сведения по апробации работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 6 Российских и международных конференциях по профилю соответствующих направленности диссертационной работы, - **работа апробирована в достаточной мере.**

По результатам, полученным в диссертации, опубликовано 12 научных работ, в том числе 4 работы в журналах, рекомендованных ВАК. Подана заявка на изобретение. **Основное содержание диссертации в этих работах опубликовано.**

В 1 разделе проведен литературный обзор и сформулированы задачи исследования.

Особенности металлотермического восстановления из голоидных и оксидных соединений проанализированы на основе проработки порядка 100 источников информации, сведения о которых приведены в списке литературы.

Автором диссертации в качестве литературных источников указаны отечественные и зарубежные монографии, периодические издания по профилю диссертации, как отечественные, так и зарубежные. **Преимущество отдано отечественным изданиям.** В качестве источников информации использованы также электронные ресурсы.

В сопоставлении рассмотрены электропечные и внепечные методы восстановления металлов. Указаны преимущества алюмотермического восстановления редких тугоплавких металлов, таких как Ti, V, Nb, Zr, W, Mo. **Отмечена перспективность комбинированных технологий, использующих как тепло экзотермической реакции, так и подвод тепла извне.**

Проанализированы механизмы низкотемпературного и высокотемпературного восстановления металлов из их оксидов алюминием. Приведены данные по восстановлению циркония из его соединений кальцием.

Во второй части обзора приведены данные по физико-химическим свойствам оксидных цирконий- и молибденсодержащих расплавов, а также системы CaO-Al₂O₃-CaF₂.

Сведений по физико-химическим свойствам металлических циркониевых расплавов автором не обнаружено.

На основе приведенного анализа определена цель настоящей 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 сплавов на основе системы Al --Zr

Приведен перечень задач, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

В разделе 2 проведен термодинамический анализ алюминио - термического восстановления циркония из его диоксида до металла с нулевой степенью окисления. Показано, что протекание реакции $ZrO_2 + 4/3Al = Zr + 2/3Al_2O_3$ слева направо возможно при температурах более 600°C только при условии образования интерметаллических соединений.

С использованием термодинамического моделирования выполнена оценка вероятности образования различных соединений в металлической и оксидной фазах при алюминотермическом восстановлении циркония из его диоксида в широком интервале температур. Показана принципиальная возможность получения сплава Zr-Al с содержанием циркония более 55 масс.% в технологически важном температурном диапазоне 1400-1800°C при условии образования в металлической фазе интерметаллидов Al_xZr_y .

Что же касается кальцийтермического восстановления, показано, что осуществление реакции $ZrO_2 + 2Ca = Zr + 2CaO$ возможно слева направо в температурном диапазоне от 0 до 2000°C. Это указывает на перспективность использования кальция в процессе металлотермического восстановления циркония и может позволить в определенной мере заменить восстановитель алюминий. Применение кальция должно способствовать улучшению кинетических условий процесса.

В разделе 3 приведены полученные автором данные по физико-химическим свойствам цирконий- и молибден содержащих оксидных и металлических расплавов.

В первой части раздела охарактеризованы использованные в работе экспериментальные установки и методы измерения поверхностного натяжения, вязкости, электропроводности и плотности. Для каждой из методик приведены оценки погрешностей измерений. Результат этих оценок представлен в виде относительных погрешностей, выраженных в процентах.

Комплекс данных по указанным свойствам получен для шести составов шлаковых расплавов $ZrO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2$. Температурные зависимости получены для интервала 1400 – 1600°C. При изучении концентрационных зависимостей содержание ZrO_2 изменялось в пределах от 0 до 25 масс. %.

Для металлических расплавов изучены поверхностное натяжение и плотность в том же температурном интервале. Расплавы Zr-Al содержали

от 19,2 до 26,5 ат. % Zr. Дано описание установок и методик измерений. Кроме того, в данном разделе рассчитано межфазное натяжение между металлом и шлаком по разнице экспериментальных значений поверхностного натяжения контактирующих фаз. Проведено сопоставление металлической и шлаковой фаз по их плотности.

Полученные по физико-химическим свойствам данные представлены в таблицах и на графиках. Характер поведения экспериментальных кривых и закономерные изменения в табличных данных автор комментирует, привлекая различные модели и теории.

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

Для проведения исследований ДТА использовался синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH). Нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°C проводился со скоростью 5 градусов в минуту. В экспериментах использовались навески шихт, массой 30-31 мг с массовым соотношением компонентов: 1) $ZrO_2 : Al$, $1.4ZrO_2 : Al$, $2.13ZrO_2 : Al$ и 2) $ZrO_2 : Al$ и $ZrO_2 : (Al+Ca)$ от 2.1:1.0 до 1.0: 1.0.

На представленных термограммах эндотермические эффекты исследуемых образцов шихт, зафиксированы практически при одинаковых температурах.

Температуры экзотермических эффектов, в свою очередь, несколько различаются. При увеличении концентрации ZrO_2 в шихте, экзотермический эффект сдвигается в область более высоких температур. Данные рентгенофазового 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.

Представлены дифрактограммы опытов, а также фотографии образцов. Рентгенофазовый анализ сплавов и шлаков показал, 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 .

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.

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 печах сопротивления и индукционного нагрева с использованием как алюмино-так и алюмино-кальцийтермического восстановления металлов. Выполнение опытных плавов в лабораторных электропечах указало на хорошую технологическую перспективу получения как богатого двухкомпонентного сплава Zr-Al с содержанием циркония более 50 масс.%, так и более сложных сплавов, например, с содержанием титана и молибдена. Извлечение Zr в сплав достигало больше 90%, а содержание кислорода и азота в металле характеризовалось низкими концентрациями в пределах допустимого. 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.

Общий анализ работы

Из выше сказанного следует, что в диссертационном исследовании, начиная от обоснованного выбора цели, через модельную проработку возможности реализации запланированного, последовательно осуществлены этапы: изучения оксидных расплавов; металлических расплавов; процессов, характеризующих их взаимодействия. В итоге разработаны основы и рекомендации для конкретной технологии металлотермического получения алюминий-циркониевых сплавов с высоким содержанием циркония.

В работе получен большой объем новых экспериментальных данных, надежность которых обеспечена качеством используемого оборудования и методик измерения. Для каждой из методик оценена погрешность определения данной физической величины. Важно отметить систематический и комплексный характер полученных данных. Обработка полученных данных проведена в соответствии с современными требованиями. Автором проведен анализ и установлены закономерности полученных температурных и концентрационных зависимостей. В большинстве случаев для обоснования реалистичности полученных зависимостей автор делает качественные и количественные оценки, использует наиболее принятые в данной области представления о строении расплавов и модели их строения. Сам по себе этот факт положителен, Однако, приведенные объяснения не всегда убедительны.

Например, при объяснении электропроводности расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$ без какого-либо объяснения взята формула (3.12)

для расчета ионной составляющей проводимости. Все отличия экспериментальных значений от расчетных автором отнесены к электронной проводимости. В итоге получилось, что все изменения в зависимости χ от содержания ZrO_2 при $1577^\circ C$ (рис.3.11) связаны именно с электронной составляющей. Автор же связывает эти изменения с проявлением амфотерных свойств алюминия? Какова же все-таки причина роста проводимости в данном концентрационном интервале?

Кроме того, частые отвлечения при изложении результатов уводит автора от основной цели и реализуемых задач.

Больше внимания следовало бы обратить на выявление оптимальных условий, составов материалов с оптимальным набором свойств, а также доказательству того, что в конечном итоге получен материал оптимальный по качеству и что условия его получения также оптимальны. Автором слово «оптимальный» нигде не употреблялось. Вопрос: получены ли указанные оптимумы?

К сожалению, есть замечания и по оформлению диссертации.

Рисунок 3.9 приведен дважды на страницах 53 и 57, а рисунок 3.10 отсутствует.

На странице 44 «Согласно расчетной формулы (14)...» - а такой формулы нет.

На странице 70 «Поверхностное натяжение затем можно вычислить по выражению $\sigma = a^2 \Delta \rho g$, а ниже «таким образом, измерив параметры капли H, L, R и введя их... в компьютерную программу... программа позволяет вычислить плотность и поверхностное натяжение жидкости». По каким формулам рассчитывались плотность и поверхностное натяжение?

На странице 74 в конце «В последующей серии экспериментов исследовали образцы 1 и 3». Данные по этим образцам уже приведены и обсуждены на пяти предыдущих страницах с номерами 70-74. О каких образцах все-таки идет речь?

В главе 4, наверное, не стоило приводить условия, необходимые для нормальной работы термоанализатора, - такие как: температура воздуха, напряжение и частота питающей сети и т.д., а также писать, что результаты нужно записывать в рабочий журнал.

Отмеченные недостатки не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные результаты диссертации, описанные выше. Полученные данные оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы.

Подводя общий итог, необходимо заключить, новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для российской науки и практики, а сама диссертация является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Агафонов Сергей Николаевич, вклад которого в диссертацию является определяющим, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04. - «Физическая химия».

Официальный оппонент

Курганский государственный университет

г. Курган, ул. Гоголя, 25

тел.8(3522)23-06-37

e-mail: fizika@kgsu.ru

Заведующий кафедрой

общей физики,

доктор технических наук,

профессор

« 5 » сентября 2014г.



Борис Сергеевич Воронцов

Подпись официального оппонента заверяю:



ий

