

02.10.2014 № 13-05/201
На № _____ от _____



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

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

Кружаев В.В.

2014 г.

О Т З Ы В

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

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Она изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 18 таблиц, список литературы из 105 наименований.

В настоящее время лигатуры Al-(50-60%)Zr очень востребованы при производстве титановых сплавов, используемых в авиа- и ракетной технике. Однако анализ известных разработок по металлотермическому получению востребованных в производстве алюминиевых сплавов с содержанием циркония более 55% показывает, что им присущи существенные недостатки, устранение которых в рамках существующих технологий практически невозможно. Поэтому предложенный в диссертации новый подход к технологии таких сплавов, где температурный режим металлотермического восстановления циркония обеспечивается как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода относительно недорогой

электрической энергии, является перспективным. Для успешной реализации такого процесса, например, в условиях электроплавки, требуются системные исследования, включающие термодинамическую оценку реакций металлотермического восстановления циркония из оксидов, изучение стадий фазообразования и физико-химических свойств продуктов, а также экспериментальная проверка научных результатов. Соответственно, актуальность их проведения не вызывает сомнения.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами Российской академии наук и программой Отделения химии и наук о материалах РАН. Следует также отметить, исследования по теме диссертации поддержаны двумя грантами молодежных проектов УрО РАН.

Целью работы являлось 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 в работе 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 $ZrO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2$, $MoO_3 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2$ и сплавов Zr-Al и Al-Zr-Mo;
- изучение кинетики и макромеханизма 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.

В настоящей работе на начальной стадии проведен анализ имеющихся литературных данных по видам металлотермического восстановления и сведениям о физико-химических свойствах цирконийсодержащих оксидно-фторидных и металлических расплавов, которые оказались ограничены. По

результатам анализа обоснованы и сформулированы основные направления, цель и задачи работы. Проведен термодинамический анализ с помощью программного пакета HSCChemistry 6.1, который показал, что протекание алюминотермической реакции восстановления циркония из оксидов до металла с нулевой степенью окисления при температурах более 600°C возможно только с образованием интерметаллидов Al_xZr_y и может осложняться при образовании промежуточного соединения ZrO . Взаимодействие ZrO_2 с Al с образованием интерметаллидов Al_xZr_y может позволить осуществить металлотермические реакции при температурах более 1900°C . Анализ протекания реакций кальцийтермического восстановления циркония из оксидов показал возможность их осуществления слева направо в диапазоне температур от 0 до 2000°C . Это указывает на перспективность использования кальция в процессе металлотермического восстановления, так как может позволить полностью или частично заменить восстановитель - алюминий.

Проведена большая экспериментальная работа по изучению физико-химических свойств цирконий и молибденсодержащих шлаков и сплавов. С применением надежных высокотемпературных методик исследования получены новые экспериментальные данные, которые могут быть использованы как справочные. Особое внимание заслуживает комплексность исследования свойств расплавов, которые обсуждены с помощью современных теоретических воззрений.

Выполнение дифференциально-термических исследований с использованием синхронного термоанализатора STA 449F3 Jupiter (NETZSCH) позволило получить новые данные о термических характеристиках процесса и последовательности образования интерметаллидов при алюмино- и алюмино-кальцийтермическом восстановлении циркония. Результаты согласовались с термодинамическими расчетами.

Обширная информация по закономерностям фазообразования и формирования и разделения металлической и шлаковой фаз была получена при моделировании алюмино-кальцийтермического восстановления циркония и других металлов в лабораторных электропечах. Проведение экспериментов в печах сопротивления и индукционного нагрева позволило получить сплавы Zr-Al , Zr-Al-Mo-Ti высоким извлечением металлов.

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.

К научной новизне диссертационной работы следует отнести следующее:

- выявлены термодинамические особенности алюминио-кальцийтермического восстановления циркония из оксидов;
- получены новые сведения о макромеханизме 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 и металлических расплавов и проведена оценка размеров структурных единиц в этих расплавах.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- 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.

В целом следует отметить высокий уровень и разнообразие экспериментальных и расчетных методов исследования, представленных и использованных автором, квалифицированное обсуждение результатов. Наряду с несомненными достоинствами, при прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 2.3 при термодинамическом моделировании алюминиотермического восстановления циркония из оксидов с образованием интерметаллидов для расчетов равновесий в табл. 2.1 (стр. 28) использованы только литературные данные по теплотам образования. Следовало бы более подробно объяснить как учитывалось в расчетах изменение энтропийного фактора.
2. В гл. 3 при изучении физико-химических свойств оксидно-фторидных расплавов упоминается о возможности присутствия в таких расплавах сложных аломофторкислородных и цирконийфторкислородных анионных комплексов (стр. 50, 61). В связи с этим непонятно, почему расчеты поверхностного натяжения с помощью полумерной теории выполнены только для простой бинарной системы $CaO - ZrO_2$, что могло отразиться на их корректности по оценке, например размеров и строения анионных комплексов.
3. В представленных в разделе 5.4 данных по алюминио-кальцийтермическому получению сплавов нет достаточно четкого экспериментального обоснования об оптимальном содержании в шихтах восстановителя-кальция.
4. Из представленных в табл. 5.6 данных требует пояснения результат - более низкое извлечение в металл молибдена по сравнению с титаном и цирконием.
5. При оформлении иллюстрационного материала в виде графиков есть определенные недочеты. Например, на рис. 3.17 диссертации (стр. 71) и на рис. 1 (стр. 9) автореферата не приведены все необходимые обозначения представленных зависимостей, что затрудняет их идентификацию.

Сделанные замечания не подвергают сомнению принципиальные выводы работы и не могут повлиять на ее общую положительную оценку.


Результаты работы достаточно полно обсуждены на региональных, всероссийских и международных конференциях и семинарах. Основные результаты отражены в 12 публикациях, в т.ч. 4, в рекомендуемых журналах ВАК. Научные публикации отражают содержание и основные выводы диссертации.

Автореферат соответствует основным положениям и выводам диссертации, достаточно полно отражает ее содержание.

Представленная диссертационная работа «Физико-химические закономерности формирования и разделения металлической и оксидной фаз в процессе металлотермического восстановления циркония из оксидов» по своей проблематике, уровню и объему новых результатов, их практической


значимости является законченной квалификационной работой и соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым кандидатским диссертациям, а автор диссертации Агафонов Сергей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Председатель научного семинара,
заведующий кафедры литейного производства
и упрочняющих технологий
Уральского федерального университета
имени Первого Президента России
Б.Н. Ельцина,
доктор технических наук



Е. Д. Фурман

Секретарь научного семинара,
доцент кафедры литейного производства
и упрочняющих технологий
Уральского федерального университета
имени Первого Президента России
Б.Н. Ельцина,
кандидат технических наук



В. И. Неустроев