

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

Красиков С.А.

Челябинск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	9
1.1 Анализ особенностей металлотермического восстановления металлов.....	9
1.1.1 Восстановление алюминием.....	11
1.1.2 Восстановление кальцием и магнием.....	15
1.2 Физико – химические свойства цирконий и молибден содержащих оксидных и металлических расплавов.....	16
1.3 Направление и задачи исследования.....	20
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И МОЛИБДЕНА.....	22
2.1 Метод термодинамического моделирования.....	22
2.2 Термодинамика металлотермического взаимодействия оксидов циркония с алюминием и кальцием.....	23
2.2.1 Восстановление алюминием.....	23
2.2.2 Восстановление кальцием.....	25
2.3 Термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления циркония из оксидов с образованием интерметаллидов.....	27
2.4 Выводы.....	34
3 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЙ И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ.....	35

3.1 Физико – химические свойства шлаковых расплавов.....	35
3.1.1 Методы исследований.....	35
3.1.2 Вязкость и электропроводность.....	47
3.1.3 Поверхностное натяжение и плотность.....	58
3.1.4 Применение полимерной модели для расчета поверхностного натяжения цирконийсодержащих оксидных расплавов	61
3.1.5 Рекомендации по оптимальным составам шлаков, используемых в технологии цирконий – алюминиевых сплавов.....	64
3.2 Поверхностные и объемные свойства металлических расплавов.....	65
3.2.1 Методика исследований.....	65
3.2.2 Экспериментальные результаты.....	69
3.3 Выводы.....	75
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ Zr – Al ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО – ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	77
4.1 Методика исследований.....	77
4.2 Экспериментальные результаты восстановления циркония из оксидов алюминием и кальцием.....	83
4.3 Выводы.....	89
5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Zr – Al.....	91
5.1 Исходные материалы.....	91

5.2 Описание экспериментов и используемое оборудование.....	91
5.3 Влияние количества восстановителя в шихте и температуры на характеристики продуктов алюминотермического восстановления циркония из оксидов	93
5.4 Металлотермическое получение сплава алюминий – цирконий с использованием восстановителя-кальция и добавками других легирующих элементов.....	101
5.5 Выводы.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Al – Zr очень востребованы при синтезе сложных лигатур, используемых при получении титановых сплавов для авиа- и ракетной техники. Новым и очень перспективным направлением для российских производителей является производство алюминий-циркониевых сплавов для изготовления термостойких проводов, использование которых позволит повысить надежность и экономическую эффективность работы электрических сетей и с минимальными затратами решит проблему увеличения пропускной способности линий электропередач российской энергосистемы. 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 % основаны на выпечном способе восстановления циркония из оксидов и имеют ряд существенных недостатков. Реализация такого процесса требует создания температур более 2000 °С и, соответственно, введения в шихты значительного количества экологически вредных и дорогих термических добавок, например, в виде бертолетовой соли. Кроме того, указанный способ характеризуется высоким остаточным содержанием кислорода в металле, плохим разделением металлической и оксидной (шлаковой) фаз, низкой (обычно не более 50 %) степенью извлечения циркония в металл и, соответственно, остаточным содержанием ZrO_2 в шлаке 20 – 30 %. Практически эти проблемы очень трудно устранимы. Таким образом, вопрос о разработке технологии, предусматривающей при получении богатых цирконием (более 50 масс. %) 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 относительно недорогой электрической энергии. Для успешной реализации металлотермического процесса в условиях электроплавки требуется хорошая информированность о термодинамических и кинетических особенностях реакций металлотермического восстановления циркония с использованием в качестве восстановителя алюминия и кальция. При получении более сложных лигатур, например, Al – Zr – Mo эти закономерности необходимо также изучать для совместного восстановления циркония с другими металлами.

Физико-химические свойства металлической и 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 информации о строении этих расплавов.

Отмеченные обстоятельства обуславливают актуальность выполнения данной работы, направленной на создание физико-химических основ металлотермического получения сплавов на основе системы 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».

Исследования по теме диссертации поддержаны двумя грантами молодежных проектов УрО РАН: инновационный проект «Получение сплава Zr – Al с высоким содержанием циркония» и научный проект «Транспортные свойства цирконий-молибденсодержащих оксидных расплавов».

Научная новизна.

Выявлены термодинамические особенности алюмино-кальцийтермического восстановления циркония и молибдена из оксидов.

Получены новые сведения о макромеханизме образования интерметаллидов при металлотермическом восстановлении циркония из оксидов и термических характеристик этих процессов.

Получены новые данные о физико-химических свойствах цирконий- и молибденсодержащих оксидных расплавов и проведена оценка 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 и закономерностям разделения этих фаз.

Практическая значимость работы.

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

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

Предложены составы шихт и проведена апробация получения сплавов Zr – Al и Zr – Al – Mo в лабораторных печах сопротивления и индукционного нагрева с получением сплавов, соответствующих по химическому составу требованиям предприятий занимающихся производством титановых сплавов.

Методология и методы исследования. Расчеты термодинамики процесса выполнены с использованием базы данных программного пакета HSC 6.1. Плотность и поверхностное натяжение оксидных систем исследованы методом максимального давления в газовом пузыре, вязкость - при помощи вибрационного вискозиметра работающего в режиме резонансных колебаний,

электропроводность - методом моста Уитстона. Для определения плотности и поверхностного натяжения металла использовали метод лежащей капли. Фазообразование интерметаллидов исследовали методами дифференциально-термического и рентгено-фазового анализа. Лабораторные эксперименты по получению сплавов выполнены в печах сопротивления и индукционного нагрева. Для улучшения качества лигатуры проведен электро-дуговой переплав сплавов в вакуумной печи 5SA.

Апробация результатов работы.

Материалы доложены на **6** российских и международных конференциях: Компьютерное моделирование физико-химических свойств, стекол и расплавов, 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, Курган 2012; Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2013; 10-я Международная научно-техническая конференции – «Современные металлические материалы и технологии. Санкт-Петербург, 2013; The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy (Serbia, Bor, 2014).

Публикации.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе **4** в журналах, рекомендованных ВАК, **8** статей в сборниках материалов российских и международных конференций. Подана **1** заявка на изобретение.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Анализ особенностей металлотермического восстановления металлов

Металлотермия как направление неорганической химии возникла более ста пятидесяти лет назад и в настоящее время активно развивается. Металлотермические процессы находят все более широкое применение в металлургии, отраслях химии и технике. Наряду с традиционным получением ферросплавов, они оказались достаточно перспективными для производства многих других металлов и сплавов. Существует множество примеров получения металлотермическим восстановлением галоидных и кислородных соединений более 30 металлов, например, таких как бериллий, титан, цирконий, уран, торий, а так же множества двойных и тройных сплавов и интерметаллидов - алюминидов, силицидов, боридов. Использование теплоты реакции металлотермического процесса, дает возможность отказаться от печных установок и упростить технологию, а так же удешевить стоимость процесса и продукции.

В современной металлургии металлотермия используется для раскисления металлов и сплавов, то есть для удаления кислорода, содержащегося в металлических расплавах, и образования жидкоподвижных шлаков, что во многих случаях повышает качество выплавляемых сталей и сплавов [1].

Метод металлотермического восстановления применяют для получения многих соединений различных металлов. Он используется для синтеза алюминидов [2], магнидов [3], боридов [4] и других соединений. При этом предусматривается как прямое взаимодействие восстанавливаемого металла с металлом – восстановителем, так и взаимодействие по более сложной схеме.

Существует несколько разновидностей металлотермических процессов. Внепечным процессом пользуются, если теплоты, выделяющейся во время реакции, достаточно для получения продуктов в жидком состоянии и удовлетворительного их разделения (для этого, как правило, нужны температуры 1750 – 2300°C). При внепечных алюминотермических процессах развивается

температура до 3000° С. При очень большом тепловом эффекте, реакция иногда протекает настолько бурно, что интенсивное выделение газов может выбросить часть шихты из реактора или даже разрушить его. В таких случаях в шихту вводят специальные добавки или применяют комплексные восстановители, обладающие меньшей активностью (например, сплавы Al-Si вместо чистого Al). Если же тепловой эффект реакции недостаточен, в шихту вводят подогревающие добавки, например CaSO₄, KClO₃ и другие реагенты с высоким содержанием кислорода или оксиды с меньшей теплотой образования, чем оксид восстанавливаемого металла.

В случаях, когда тепловой эффект металлотермической реакции не обеспечивает достижения достаточной температуры, процесс проводят в электропечи. Такой процесс называется печным или электропечным.

Третья разновидность металлотермии – вакуумная – используется для выделения легкоиспаряющихся (летучих) металлов под вакуумом при температуре 800 – 1400 °С. Например, так получают магний и некоторые его сплавы. При этом используется оксид магния MgO, а в качестве восстановителя Al, Si, сплавы Al – Si, CaC₂. Проведение металлотермического восстановления в вакууме позволяет получать металлы без газообразных включений [5].

При получении сплавов Zr – Al известен способ сплавления чистых компонентов в печи. В настоящее время этот способ реализован на предприятии GfE (Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH), основанном в 1911 году и являющимся сегодня одним из ведущих в мире производителей и поставщиков высокопрочных металлов и материалов. Но алюминотермией цирконий здесь не восстанавливают [6].

Фирма TIMET (Titanium Metals Corporation) производит титановые губки, которые являются полупродуктом для производства металлического титана и сплавов в виде слитков, электродов. Эти изделия получают в результате плавления губки и титанового лома. Также производят титановый прокат в виде бар, листов, плит и труб [7]. Мировыми лидерами в области проектирования, разработки и производства лигатур и других специализированных материалов

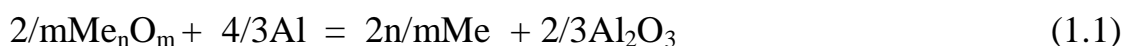
являются также Reading Alloys (Advanced engineered materials) [8] и Kennametal [9].

В настоящее время в промышленности используется множество металлов – восстановителей. Мы в настоящем обзоре рассмотрим алюминотермию, кальцийтермию и магнийтермию.

1.1.1 Восстановление алюминием

Возможность восстановления оксидов порошками алюминия была впервые обоснована Девиллем С. в 1856 г. Применимость этого способа для восстановления оксида хрома продемонстрирована в 1859 г. одновременно Ф. Велером и Н.Н. Бекетовым. Также Н. Н. Бекетов провел эксперименты [10] по получению чистых бария, калия и рубидия при восстановлении их кислородных соединений алюминием и по восстановлению алюминия из криолита магнием. Однако промышленное освоение алюминотермического процесса задерживалось до появления сравнительно дешевого алюминия.

Восстановление металлов из оксидов алюминием протекает по реакции:



Особенно широкое применение такой алюминотермический процесс находит в металлургии при производстве высококачественных ферросплавов и лигатур. Наибольшее распространение получило восстановление редких тугоплавких металлов (Ti, V, Nb, B, Zr, W, Mo, Ta), а так же хрома, марганца, бария, кальция, железа и никеля. Широкое применение алюминотермического процесса в производстве ферросплавов и лигатур обуславливается рядом преимуществ перед другими процессами:

1) высокая восстановительная способность алюминия позволяет получать сплавы большинства легирующих элементов;

2) возможность получения более чистых сплавов, по сравнению с использованием в качестве восстановителя кремния или углерода;

3) простота производства и применения алюминиевого порошка, по сравнению с порошками таких металлов как магний и кальций;

4) высокая величина теплового эффекта, обеспечивающая протекание реакции без подвода тепла извне;

5) достаточно невысокие затраты на осуществление промышленного процесса;

6) высокая температура кипения алюминия, что позволяет получать большинство алюминотермических сплавов без заметных потерь восстановителя на испарение.

Если при реакции алюминотермического восстановления количество выделяемого тепла достаточно для самопроизвольного протекания процесса и плавка ведется без подвода тепла извне, то самопроизвольное протекание внепечного восстановления оксидов металлов алюминием определяется, кроме величины изменения изобарно – изотермического потенциала по реакции (1.1), такими факторами как, тепловой эффект реакции, теплоемкость и теплопроводность шихтовых материалов и продуктов плавки, теплообмен с окружающей средой и т.д., [11]. Важной особенностью внепечных процессов является применение порошкообразных шихтовых материалов, что позволяет обеспечить большую поверхность контакта реагентов и, соответственно, высокую скорость протекания реакций восстановления.

Внепечная алюминотермическая плавка возможна так же в том случае, когда для протекания процесса и разделения металлической и оксидной фаз требуется больше тепла, чем выделяется во время экзотермических реакций. Для успешного осуществления таких процессов в шихту добавляют специальные термические добавки, например бертолетовую соль ($KClO_3$).

Комбинированная плавка в электропечном агрегате позволяет сочетать подвод тепла извне, например, в виде электрической энергии с преимуществами внепечного процесса. Использование комбинированной плавки позволяет

улучшить качество получаемого продукта [12]. В настоящее время разработаны и применяются в промышленном масштабе технологические варианты, как в виде внепечного процесса, так и с использованием электропечей.

Низкотемпературное восстановление металлов из оксидов алюминием

Возможность протекания реакций алюминотермического взаимодействия с заметной скоростью при температурах меньших, чем температура плавления восстанавливаемых оксидов, установлена в работах Тумарева [13], Беляева и Комковой [14], Дубровина [15] и др.

Особенности низкотемпературного алюминотермического восстановления изучали на примере взаимодействия алюминия с оксидом хрома, имеющим весьма высокую точку плавления [16]. С целью уменьшения скорости восстановительных процессов значительно сокращали (по сравнению с промышленной шихтой) площадь непосредственного контакта реагентов. Брикет оксида хрома с находящимся внутри нее шариком алюминия массой 0.03 – 0.06 грамм в алундовой трубке нагревали в молибденовом нагревателе печи; после определенной выдержки при заданной температуре трубку извлекали и брикет исследовали.

Было выяснено, что реакция восстановления оксида хрома развивается при низких температурах, главным образом в результате переноса восстановителя из гранулы, а не диффузии кислорода оксидов к первоначальной границе раздела реагентов. Отсутствие заметной диффузии кислорода окиси хрома к алюминиевой грануле подтверждается, например, близостью размеров и формы образующейся полости и исходной гранулы, в противном случае полость бы была меньше, чем первоначальный объем восстановителя.

Изучение процесса низкотемпературного алюминотермического восстановления показывает, что даже в самых благоприятных условиях он может быть преобладающим в промышленных условиях, температура которых превышает температуру плавления, как металлической, так и шлаковой фаз.

Высокотемпературное восстановление металлов из оксидов алюминием

При исследовании кинетических особенностей высокотемпературного алюминотермического восстановления оксидов ванадия, железа, ниобия [17, 18] на основании зависимости между температурой продуктов изучаемой реакции и их теплосодержанием и известного теплового эффекта алюминотермического восстановления оценивалась скорость процесса как количество алюминия, прореагировавшего за определенный промежуток времени. Результаты проведенных опытов носят весьма приближенный характер, однако они дают основание для предположения, что высокотемпературные реакции алюминотермического восстановления оксидов металлов, протекают в диффузионной области и что наиболее медленной стадией, лимитирующей скорость восстановительных реакций, оказываются процессы диффузии в шлаковой фазе.

В случае невысоких скоростей отвода образующейся оксида алюминия лимитирующей стадией является подвод ионов восстанавливаемого металла через высокоглиноземистую область оксидного расплава, при этом при температурах меньших, чем точка плавления чистого оксида алюминия, возможно образование твердой пленки на границе раздела фаз. При высоких скоростях растворения глинозема в оксидном расплаве, обеспечивающих однородность состава и свойств шлаковой фазы, образующийся оксид алюминия оказывает значительно меньше влияния на протекание восстановительных реакций, скорость которых в этих условиях лимитируется скоростью диффузии ионов восстанавливаемого металла в расплаве [19].

Для увеличения теплоты реакции добавляют хлорат натрия или перекись бария. Предварительное сплавление указанных соединений с фтористым натрием дает хорошие результаты. В работе [20] сплавы циркония с алюминием получали введением циркония в сплав в виде богатых лигатур, предварительно полученных алюминотермическим методом, с содержанием циркония 50 – 70%.

Многие исследователи предлагают технологию выделения циркония из солей в алюминий, аналогично известному способу введения его в магний. Так, в работе [21] показано, что введение циркония в алюминиевые расплавы путем восстановления из фторцирконата калия, как и в случае введения в магниевые сплавы, требует высокой температуры, что вызывает большой угар циркония и алюминия. Предлагается цирконий вводить из сплава солей 66% K_2ZrF_6 + 26% $LiCl_2$ + 8% CaF_2 при 750 – 760 °С, при этом в сплав переходит 85 - 95 % циркония от вводимого по шихте.

В работе [22] описан способ получения алюминий-циркониевой лигатуры алюминотермическим восстановлением циркония из его галогенидов, находящихся в смеси с хлоридами щелочных металлов. Обычно смесь содержит 35 – 50 % $ZrCl_4$ и 65 – 50 % KCl и $NaCl$.

1.1.2 Восстановление кальцием и магнием

Интерес к магниитермии возрос в связи с освоением производства сравнительно дешевого и чистого чушкового и порошкового магния и с успехами, достигнутыми в магниитермическом получении В, Ti, Zr, Hf, U, Be. Известно [23], что в США в 1956 г. 29% всего потребляемого магния расходовалось на цели восстановления, а в Японии в 1963 г. магний как восстановитель использовался на 56.4% [24].

Термодинамически Mg является хорошим восстановителем почти всех оксидов, так как образование MgO сопровождается наибольшей убылью свободной энергии. Однако для успешного течения магниетермического процесса необходим тепловой эффект реакции, достаточный для расплавления компонентов шихты и продуктов реакции.

Металлохимический анализ показывает, что получить магниетермическим путем относительно чистый металл или интерметаллид возможно в достаточно ограниченном количестве систем. Гораздо чаще при этом получается сплав

восстанавливаемого элемента с избытком магния или смесь нескольких трудноразделимых фаз [25].

Несмотря на то, что внепечная магнийтермия обладает рядом недостатков, например, повышенный расход магния на побочные реакции с кислородом и азотом, необходимость применения в ряде случаев иницирующих смесей, приводящих к уносу некоторой части шихты и т.д., она находит применение в металлургии благодаря простоте и высокой эффективности. Использование герметичных реакторов и бомб дает возможность свести указанные недостатки к минимуму.

Промышленное производство магнийтермического циркония было начато в 1945 г. по схеме, аналогичной производству титана:



Избыток магния (около 25%) и MgCl_2 отгоняются в вакууме, а восстановленный цирконий дробится и идет на переплав.

По кальцийтермическому восстановлению известна работа Размадзе и соавторов [26], в которой восстанавливали бихромат цезия силикокальцийтермическим методом вне печи. Силикокальцийтермическое восстановление бихромата и хромата цезия можно представить как процесс замещения ионов цезия ионами кальция.

1.2 Физико-химические свойства цирконий и молибденсодержащих оксидных и металлических расплавов

Физико-химические свойства расплавов в значительной степени определяют протекание стадий фазообразования при металлотермическом восстановлении сплавов и, соответственно, технико-экономические показатели процесса и поэтому изучение их крайне важно.

Вязкость основного компонента алюминотермических шлаков – оксида алюминия – относительно невысока: вблизи точки плавления 0.06 Па·с, а при 2373 К – 0.05 Па·с [27]. Так как известь является одним из самых распространенных флюсов, которые используются при восстановлении оксидов металлов алюминием, влияние оксида кальция на вязкость глиноземистых расплавов представляет интерес для алюминотермического производства. Вязкость известково-глиноземистых расплавов при температуре выше 1720 °С не превышает 0.14 Па·с; по мере увеличения содержания извести в шлаке вязкость его снижается (для 1750 °С с 0.014 Па·с при 30% СаО до 0.07 Па·с при 60% СаО) [28 – 30].

По свойствам циркониевых шлаков известно, что температурная зависимость вязкости шлака выплавки ферросиликоциркония (рисунок 1.1) как для алюминотермического так и для силикотермического способов производства свидетельствует об их «коротком» виде и технологически приемлемых значениях вязкости при температурах более 1427 °С. Несмотря на разный химический состав шлаков и разных условиях образования, их вязкости при высоких температурах близки. Температурная кривая изменения вязкости шлака алюминотермического ферросиликоциркония характеризуется снижением вязкости в более широком диапазоне температур. Шлак силикотермической плавки имеет более резкую восходящую ветвь температурной кривой вязкости, это свидетельствует о гетерогенности шлака при температурах меньших температуры кристаллизации. Наличие в шлаке алюминотермической плавки ферросиликоциркония диоксида циркония (5.6%) не вызывает существенного снижения вязкости по сравнению с известково-глиноземистыми расплавами [31].

Якобашвили С. Б. [25] исследовал вязкость расплавов $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$ и $\text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$, определил, что с добавками SiO_2 и ZrO_2 вязкость увеличивается. С понижением температуры вязкость почти не изменяется, это говорит о существенной полимеризации оксидно-фторидного расплава. Более низкие значения вязкости расплавов $\text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2$ представлены в работе [32], где так же установлено повышение вязкости с добавками ZrO_2 .

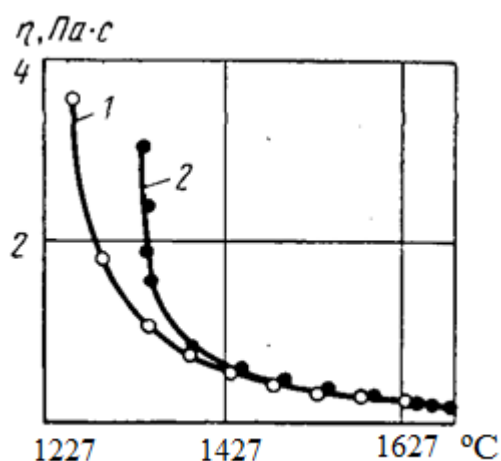


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость вязкости промышленных шлаков ферросиликоциркония: 1 – алюминотермическая плавка, 2 – силикотермическая плавка

В работе [33] изучена вязкость расплавов на основе CaF_2 с добавками до 25 мас.% CoMoO_4 , $\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$. Молибденсодержащие соединения по-разному влияют на вязкость CaF_2 . Наибольшее увеличение вызывает добавка CoMoO_4 , а наименьшее $\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$. Повышение вязкости CaF_2 с добавками молибденсодержащих соединений связано с образованием анионных группировок.

В работе [33] изучена электропроводность расплавов на основе CaF_2 с добавками 5 – 25 мас.% CoMoO_4 , $\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$. Добавки молибденсодержащих соединений к фториду кальция снижают электропроводность расплавов, причем более ощутимо в области низких температур. При добавке 25 мас.% молибденсодержащих соединений к фториду кальция, расплавы имеют почти одинаковую электропроводность при температуре 1600 °C. Вводимые молибденсодержащие добавки увеличивают энергию активации.

В работе [34] методом максимального давления в газовом пузыре изучили поверхностное натяжение и плотность расплавов на основе CaF_2 с добавками CoMoO_4 , $\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$. Вводимые добавки снижали поверхностное натяжение фторида кальция, наибольший эффект достигался при добавке 25

мас.% CoMoO_4 . Снижение поверхностного натяжения происходит за счет образования комплексных анионных группировок. При увеличении концентрации молибденсодержащих соединений, плотность расплава повышается.

Магидсоном И. А. с соавторами изучены поверхностное натяжение и плотность расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ [35 – 40]. При изучении изотерм плотности и поверхностного натяжения авторы показали, что частичная замена CaO на CaF_2 приводит к уменьшению плотности и поверхностного натяжения и тем больше, чем меньше содержание Al_2O_3 . Замена CaF_2 на Al_2O_3 увеличивает поверхностное натяжение и плотность.

В работе [41] изучены поверхностное натяжение и плотность расплавов при 1600°C . Добавки алюминатов кальция приводят к увеличению плотности и поверхностного натяжения до 2800 кг/м^3 и 480 мДж/м^2 соответственно.

Евсеев П. П. [42] при изучении плотности и поверхностного натяжения выяснил, что присадка Al_2O_3 к CaF_2 незначительно снижает поверхностное натяжение и увеличивает плотность расплава.

Авторы [43] выявили влияние добавки фторида кальция к системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ на поверхностное натяжение и плотность. Введение фторида кальция к системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при соотношении $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ значительно снижает поверхностное натяжение и плотность расплавов. Аналогичное влияние добавки фторида кальция на плотность и поверхностное натяжение показано в работе [44].

Поволоцкий Д. Я. с соавторами [45] во время изучения поверхностного натяжения расплавов систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ показали, что наименьшее значение при 1700°C имеют высокофтористые расплавы, а наиболее высокое – шлаки типа $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Жмойдин Г. И. с соавторами [46] достаточно тщательно изучили плотность расплавов в широком интервале температур $1400 - 1800^\circ\text{C}$ от бинарной стороны $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ до CaF_2 . При добавке оксида кальция и оксида алюминия к фториду кальция прослеживается рост плотности от величины добавки.

Авторы работы [47] определили поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при 1600 °С. Добавки фторида кальция при постоянном содержании Al_2O_3 снижают поверхностное натяжение расплава системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. Повышение содержания CaO увеличивает поверхностное натяжение расплава.

Лопаев Б. Е. с соавторами [48] показали, что при совместном введении добавки оксида кальция и алюминия к фториду кальция на удельную электропроводность влияет возрастание содержания Al_2O_3 .

Жмойдин Г. И. и Молдавский О. Д. [49] во время исследования вязкости расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ показали, что вязкость убывает с увеличением содержания CaF_2 .

Степанов В. В. с соавторами [50] установили, что рост концентрации Al_2O_3 в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ приводит к увеличению вязкости расплава, которое они объяснили увеличением концентрации алюмоокислородных комплексов.

По физико-химическим свойствам металлических циркониевых расплавов литературных сведений не обнаружено.

1.3 Направления и задачи исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Широкое применение металлотермического процесса в производстве сплавов и лигатур обуславливается рядом преимуществ перед другими процессами и позволяет получать сплавы большинства легирующих элементов;

2. Существующие в настоящее время технологии получения лигатурных сплавов на основе системы $\text{Zr} - \text{Al}$ с высоким содержанием циркония (50 – 60 %) несовершенны и основаны, преимущественно, на сплавлении чистых компонентов или внепечном алюмотермическом способе восстановления циркония из оксидов с использованием тепловых добавок.

3. Перспективным вариантом технологии алюминиевых сплавов с трудно восстанавливаемым цирконием может быть процесс, где температурный режим

металлотермического восстановления обеспечивается как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода относительно недорогой электрической энергии.

4. Имеющиеся в литературе данные об особенностях и последовательности образования фаз при металлотермическом восстановлении циркония и других сопутствующих элементов, например, молибдена из оксидов, а также физико-химических свойств продуктов этого процесса очень ограничены и требуют системного изучения.

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 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 $ZrO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2$, $MoO_3 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2$, характерных для алюмино-кальцийтермического восстановления циркония и молибдена из оксидов с образованием сплавов Zr – Al и Al – Zr – Mo;
- изучение макромеханизма образования интерметаллидов при металлотермическом восстановлении 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.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И МОЛИБДЕНА

2.1 Метод термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования, имеющее свои особенности. Компонентами модели являются:

- совокупность допущений о физико-химическом характере системы (степень достижения равновесия, перечень молекулярных форм, присутствующих в равновесной системе, возможность образования растворов и т.д.);
- условия равновесия (сведения об элементном составе и термодинамических параметрах, которые характеризуют равновесное состояние);
- информация о термодинамических свойствах веществ, которые образуют равновесную систему;
- физико-химические модели фаз системы (уравнения состояния фаз или функциональные зависимости характеристических функций фаз от состава и термодинамических параметров системы) [51].

В настоящем исследовании применялся программный комплекс HSC Chemistry 6.1, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы [52 – 55].

Программное обеспечение комплекса HSC 6.1[54] позволяет решать следующие задачи:

- проводить термодинамический анализ химической реакции;
- рассчитывать равновесный состав термодинамической системы при заданных значениях температуры и давления;
- строить диаграммы фазовой стабильности;
- моделировать процессы.

2.2 Термодинамика металлотермического взаимодействия оксидов циркония с алюминием и кальцием

2.2.1 Восстановление алюминием

Термодинамическая оценка алюминотермического восстановления циркония из его диоксида до металла с нулевой степенью окисления по реакции $ZrO_2 + 4/3Al = Zr + 2/3Al_2O_3$, показывает согласно данным [54]:

T	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
С	кДж	Дж/К	кДж		
0	-16.561	-14.007	-12.735	2.725E+002	2.435
200	-18.288	-18.907	-9.343	1.075E+001	1.031
400	-18.793	-19.834	-5.442	2.644E+000	0.422
600	-19.457	-20.679	-1.401	1.213E+000	0.084
800	-34.378	-36.657	4.960	5.736E-001	-0.241
1000	-31.299	-33.912	11.877	3.256E-001	-0.487
1200	-40.879	-40.592	18.918	2.134E-001	-0.671
1400	-41.163	-40.776	27.062	1.429E-001	-0.845
1600	-40.845	-40.600	35.205	1.043E-001	-0.982
1800	-39.885	-40.116	43.281	8.117E-002	-1.091
2000	-16.507	-29.158	49.773	7.181E-002	-1.144
2200	65.624	6.046	50.671	8.506E-002	-1.070

что полное протекание этой реакции слева направо возможно при температурах менее 600⁰С. Очевидно, протекание приведенной реакции может быть еще более термодинамически затруднительным, если она идет с образованием промежуточных соединений, например, ZrO.

Между тем, взаимодействие ZrO_2 с Al с образованием интерметаллидов Al_xZr_y может позволить осуществить металлотермические реакции и при достаточно высоких температурах. В этом случае при образовании цирконий-

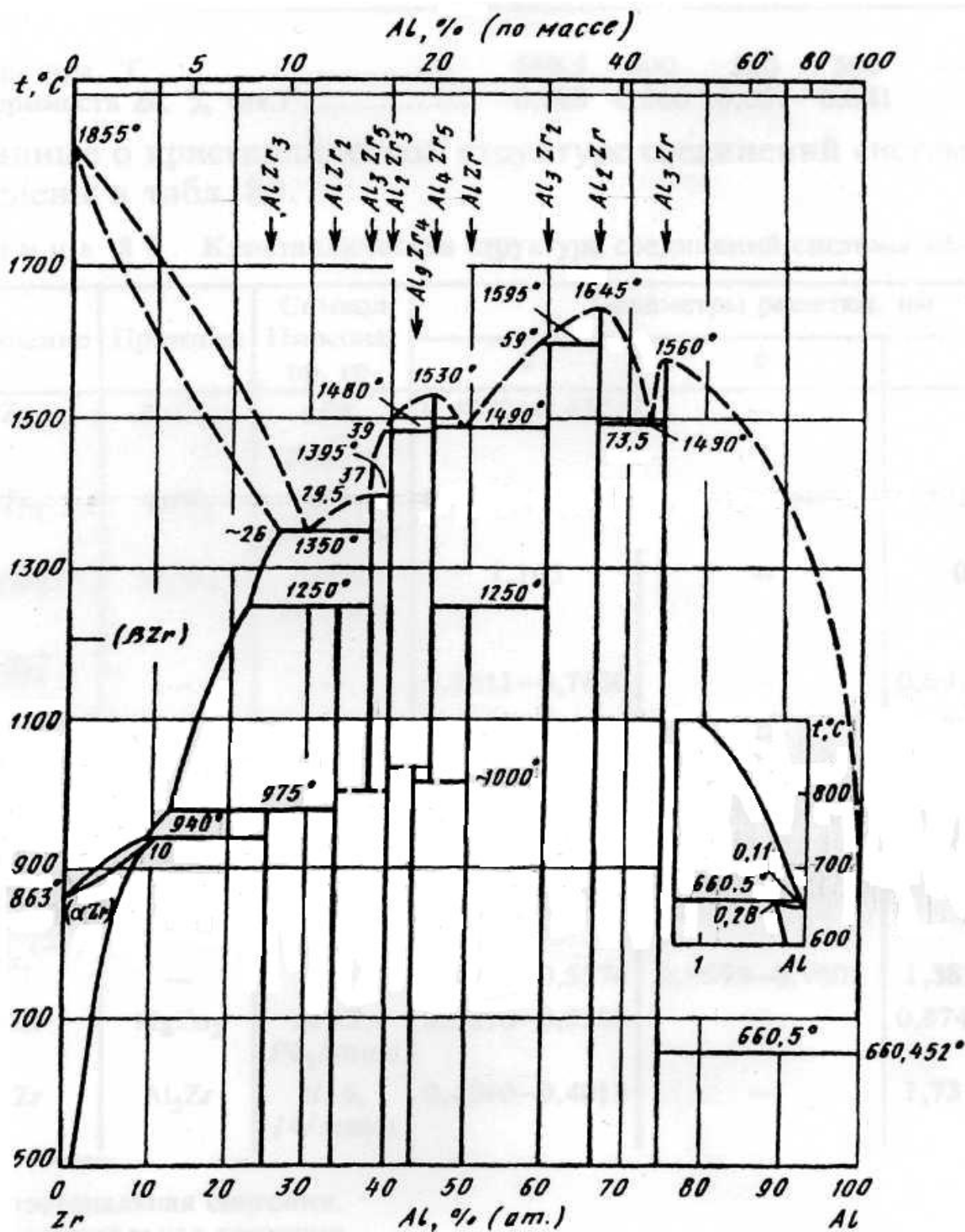


Рисунок 2.1 – Диаграмма состояния Zr-Al [2]

алюминиевых сплавов с высоким содержанием Zr обеспечивается существенное снижение термодинамической активности циркония и, соответственно, сдвиг металлотермической реакции в сторону образования интерметаллического соединения Zr_xAl_y . Согласно сведениям [56], система алюминий - цирконий (рис. 2.1) характеризуется образованием десяти соединений: $AlZr_3$, $AlZr_2$, Al_3Zr_5 , Al_2Zr_3 , Al_9Zr_4 , Al_4Zr_5 , $AlZr$, Al_3Zr_2 , Al_2Zr , Al_3Zr . Соединения Al_4Zr_5 , Al_2Zr и Al_3Zr плавятся конгруэнтно, остальные соединения образуются по перитектическим (Al_3Zr_5 , Al_2Zr_3 , Al_3Zr_2) и перитектоидным ($AlZr_3$, $AlZr_2$, $AlZr$, Al_9Zr_4) реакциям. Соединение Al_4Zr_5 претерпевает эвтектоидный распад при температуре 1000 °С. Температура эвтектоидного распада соединения Al_3Zr_5 не установлена.

Таким образом, при взаимодействии диоксида циркония с алюминием термодинамически возможно осуществление металлотермических реакций восстановления при температурах более 1000°С, и их реализация будет зависеть от кинетических условий.

2.2.2 Восстановление кальцием

Термодинамическая оценка алюминотермического восстановления диоксида циркония до металла с нулевой степенью окисления по реакции:

$ZrO_2 + 2Ca = Zr + 2CaO$, показывает согласно данным [57]:

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
С	kJ	J/K	kJ		
0.000	-169.596	-18.382	-164.575	2.982E+031	31.474
100.000	-169.269	-17.38 1	-162.783	6.148E+022	22.789
200.000	-168.896	-16.490	-161.094	6.108E+017	17.786
300.000	-168.777	-16.252	-159.463	3.420E+014	14.534
400.000	-169.028	-16.647	-157.822	1.769E+012	12.248

500.000	-171.431	-19.993	-155.973	3.456E+010	10.539
600.000	-172.424	-21.194	-153.918	1.617E+009	9.209
700.000	-174.003	-22.901	-151.717	1.394E+008	8.144
800.000	-176.172	-25.018	-149.324	1.857E+007	7.269
900.000	-191.058	-38.446	-145.956	3.157E+006	6.499
1000.000	-192.740	-39.822	-142.041	6.732E+005	5.828
1100.000	-194.394	-41.073	-137.995	1.777E+005	5.250
1200.000	-204.322	-47.961	-133.668	5.495E+004	4.740
1300.000	-205.524	-48.751	-128.831	1.897E+004	4.278
1400.000	-206.542	-49.379	-123.923	7.398E+003	3.869
1500.000	-207.357	-49.853	-118.960	3.197E+003	3.505
1600.000	-207.951	-50.179	-113.958	1.507E+003	3.178
1700.000	-208.312	-50.367	-108.929	7.654E+002	2.884
1800.000	-208.430	-50.426	-103.888	4.147E+002	2.618
1900.000	-187.039	-40.375	-99.298	2.438E+002	2.387
2000.000	-186.176	-39.987	-95.279	1.547E+002	2.190

полное протекание этой реакции слева направо возможно во всем диапазоне температур. Следовательно, использование кальция в процессе металлотермического восстановления циркония может позволить полностью или частично заменить восстановитель алюминий. Образование при кальцийтермическом восстановлении оксида кальция в комбинации с оксидом алюминия будет способствовать образованию относительно легкоплавкого шлака [58] и, соответственно, улучшению кинетических условий процесса.

2.3 Термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления циркония из оксидов с образованием интерметаллидов

Полученные нами данные [59] подтверждают, что алюминотермическое восстановление циркония из его диоксида возможно только с образованием интерметаллидов. В работе Ларионова А.В. и соавторов [60] приведены сведения об интерметаллидах циркония с алюминием. В таблице 2.1 приведены стандартные теплоты образования алюминидов циркония по данным разных источников. В связи с расхождением данных, авторы [60], для расчета использовали среднеарифметические величины [61, 65, 66].

Таблица 2.1 – Стандартные теплоты образования алюминидов циркония [60]

Литературный источник	Теплота образования (ΔH_f), ккал/моль		
	ZrAl ₂	ZrAl ₃	Zr ₂ Al
Верятин [61]	-37.30	-43.54	-25.79
Kaufmann [62]	-34.62	-39.96	-
Miedema [63]	-53.49	-57.12	-
Kematick [64]	-32.85	-38.96	-
de Boer [65]	-51.67	-54.55	-46.65
Saunders [66]	-32.87	-38.76	-23.97
Murray [67]	-38.76	-46.89	-
Meschel [68]	-37.39	-46.32	-
Wang [69]	-37.75	-46.41	-34.74

В таблице 2.2 приведены результаты расчета термодинамических характеристик интерметаллидов Zr и Mo и литературные данные по теплотам их образования [70 – 72].

Таблица 2.2 – Значения термодинамических величин интерметаллидов молибдена и циркония, использованные при моделировании [60]

Фаза	T _{пл} , °C	-ΔH _f , ккал/моль	C _p = A + B · 10 ⁻³ · T + C · 10 ⁵ · T ⁻²		
			A	B	C
ZrAl ₃	1587	43.54	29.42	-12.73	-3.14
ZrAl ₂	1647	37.30	21.54	-7.79	-2.15
Zr ₂ Al	1250	25.79	19.44	-0.76	-1.33

Полученные в работе [60] результаты позволили провести термодинамическую оценку восстановления циркония из его диоксида алюминием с образованием интерметаллидов.

Термодинамическая оценка алюминотермического восстановления циркония до образования интерметаллида ZrAl₃ по реакции $3\text{ZrO}_2 + 13\text{Al} = 3\text{ZrAl}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$, показывает согласно данным [64]:

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-595.758	-40.472	-584.703	6.645E+111	111.823
100.000	-601.092	-57.042	-579.807	1.479E+081	81.170
200.000	-607.039	-71.134	-573.382	2.020E+063	63.305
300.000	-613.930	-84.303	-565.611	3.564E+051	51.552
400.000	-622.735	-98.411	-556.490	1.534E+043	43.186
500.000	-634.655	-114.861	-545.850	7.607E+036	36.881
600.000	-650.417	-133.988	-533.426	8.202E+031	31.914
700.000	-808.238	-303.334	-513.049	3.473E+027	27.541
800.000	-827.152	-321.823	-481.788	2.835E+023	23.453
900.000	-847.582	-340.014	-448.694	9.546E+019	19.980

1000.000	-869.570	-357.992	-413.792	9.516E+016	16.978
1100.000	-893.150	-375.814	-377.101	2.219E+014	14.346
1200.000	-943.308	-410.795	-338.145	9.792E+011	11.991
1300.000	-969.103	-427.732	-296.217	6.861E+009	9.836
1400.000	-996.266	-444.467	-252.606	7.706E+007	7.887
1500.000	-1024.816	-461.037	-207.329	1.283E+006	6.108
1600.000	-1054.773	-477.468	-160.403	2.974E+004	4.473
1700.000	-1086.151	-493.785	-111.839	9.140E+002	2.961
1800.000	-1118.968	-510.006	-61.649	3.576E+001	1.553
1900.000	-1153.236	-526.146	-9.841	1.724E+000	0.237
2000.000	-1188.968	-542.220	43.578	9.966E-002	-1.001,

что полное протекание реакции возможно во всем диапазоне температур от 0 до 2000⁰C.

Так же были оценены восстановление циркония до интерметаллида ZrAl₂ по реакции $3\text{ZrO}_2 + 10\text{Al} = 3\text{ZrAl}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$:

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-517.579	-41.007	-506.378	6.969E+096	96.843
100.000	-522.162	-55.269	-501.539	1.632E+070	70.213
200.000	-526.827	-66.345	-495.436	5.006E+054	54.700
300.000	-531.760	-75.785	-488.324	3.219E+044	44.508
400.000	-537.793	-85.452	-480.270	1.866E+037	37.271
500.000	-545.981	-96.750	-471.179	6.853E+031	31.836
600.000	-556.909	-110.012	-460.852	3.732E+027	27.572
700.000	-676.834	-238.681	-444.562	7.316E+023	23.864
800.000	-689.652	-251.211	-420.065	2.806E+020	20.448

900.000	-703.385	-263.440	-394.330	3.623E+017	17.559
1000.000	-718.072	-275.449	-367.384	1.186E+015	15.074
1100.000	-733.743	-287.294	-339.246	8.054E+012	12.906
1200.000	-775.382	-316.289	-309.441	9.398E+010	10.973
1300.000	-792.046	-327.230	-277.264	1.611E+009	9.207
1400.000	-809.463	-337.962	-244.002	4.152E+007	7.618
1500.000	-827.653	-348.519	-209.677	1.504E+006	6.177
1600.000	-846.634	-358.930	-174.303	7.262E+004	4.861
1700.000	-866.421	-369.220	-137.895	4.475E+003	3.651
1800.000	-887.028	-379.406	-100.463	3.400E+002	2.531
1900.000	-908.470	-389.505	-62.017	3.096E+001	1.491
2000.000	-930.759	-399.531	-22.564	3.300E+000	0.519,

и с совместным образованием интерметаллидов $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$ по реакции $3ZrO_2 + 12Al = ZrAl_2 + 2ZrAl_3 + 2Al_2O_3$:

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-569.698	-40.650	-558.595	6.751E+106	106.829
100.000	-574.782	-56.451	-553.718	3.293E+077	77.518
200.000	-580.302	-69.538	-547.400	2.734E+060	60.437
300.000	-586.540	-81.464	-539.849	1.599E+049	49.204
400.000	-594.421	-94.092	-531.083	1.637E+041	41.214
500.000	-605.097	-108.824	-520.960	1.583E+035	35.199
600.000	-619.248	-125.996	-509.235	2.928E+030	30.467
700.000	-764.437	-281.783	-490.220	2.066E+026	26.315
800.000	-781.319	-298.286	-461.214	2.825E+022	22.451
900.000	-799.516	-314.490	-430.573	1.489E+019	19.173

1000.000	-819.071	-330.478	-398.323	2.207E+016	16.344
1100.000	-840.014	-346.307	-364.482	7.347E+013	13.866
1200.000	-887.333	-379.293	-328.577	4.483E+011	11.652
1300.000	-910.084	-394.231	-289.899	4.232E+009	9.627
1400.000	-933.998	-408.965	-249.738	6.271E+007	7.797
1500.000	-959.095	-423.531	-208.112	1.353E+006	6.131
1600.000	-985.393	-437.956	-165.036	4.005E+004	4.603
1700.000	-1012.908	-452.263	-120.525	1.552E+003	3.191
1800.000	-1041.655	-466.473	-74.587	7.576E+001	1.879
1900.000	-1071.647	-480.599	-27.233	4.515E+000	0.655
2000.000	-1102.899	-494.657	21.531	3.200E-001	-0.495

После введения в базу данных HSC Chemistry необходимых сведений для интерметаллидов циркония [60], провели термодинамическую оценку изменения равновесного состава фаз металла и шлака от температуры при образовании сплава Zr – Al, а так же рассчитали материальный баланс при алюминотермическом восстановлении циркония из его диоксида.

На рисунке 2.2 и 2.3 представлены изменения процентного и массового состава металлической фазы для сплава Zr – Al в зависимости от температуры на примере состава шихты образца 7, соотношение $ZrO_2/Al = 1.2/1$ (табл. 5.5). Как и предполагалось, в основном образуются конгруэнтные интерметаллиды $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$, причем $ZrAl_2$ образуется порядка 70%. При температуре более 2000 °C, происходит восстановление Zr, Al и соединения Zr_2Al .

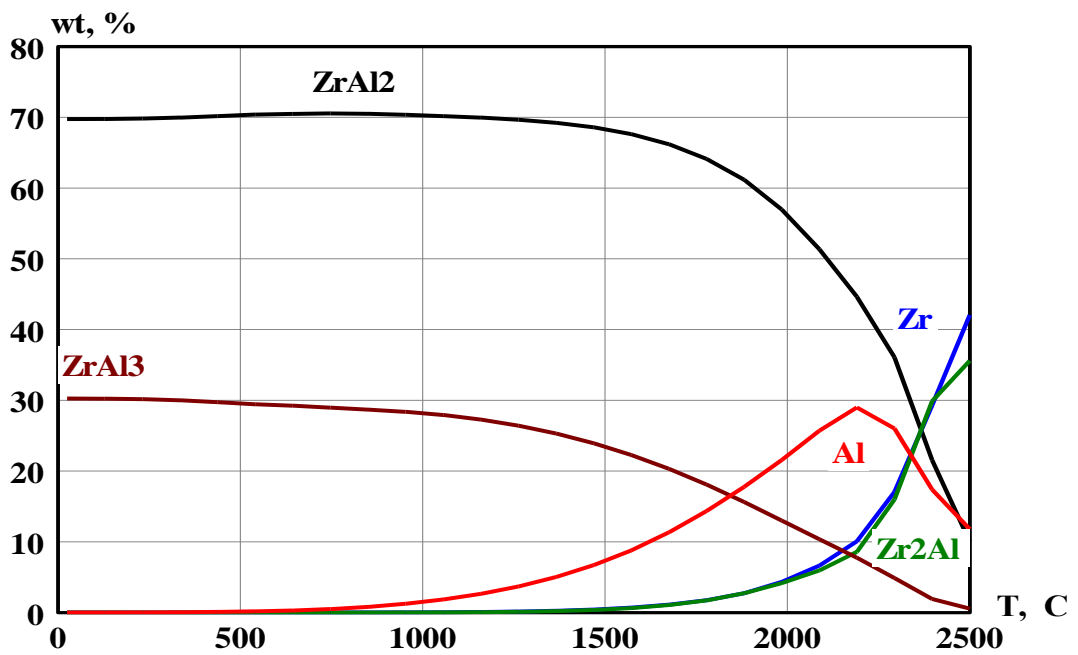


Рисунок 2.2 – Изменение процентного состава сплава Zr – Al в зависимости от температуры

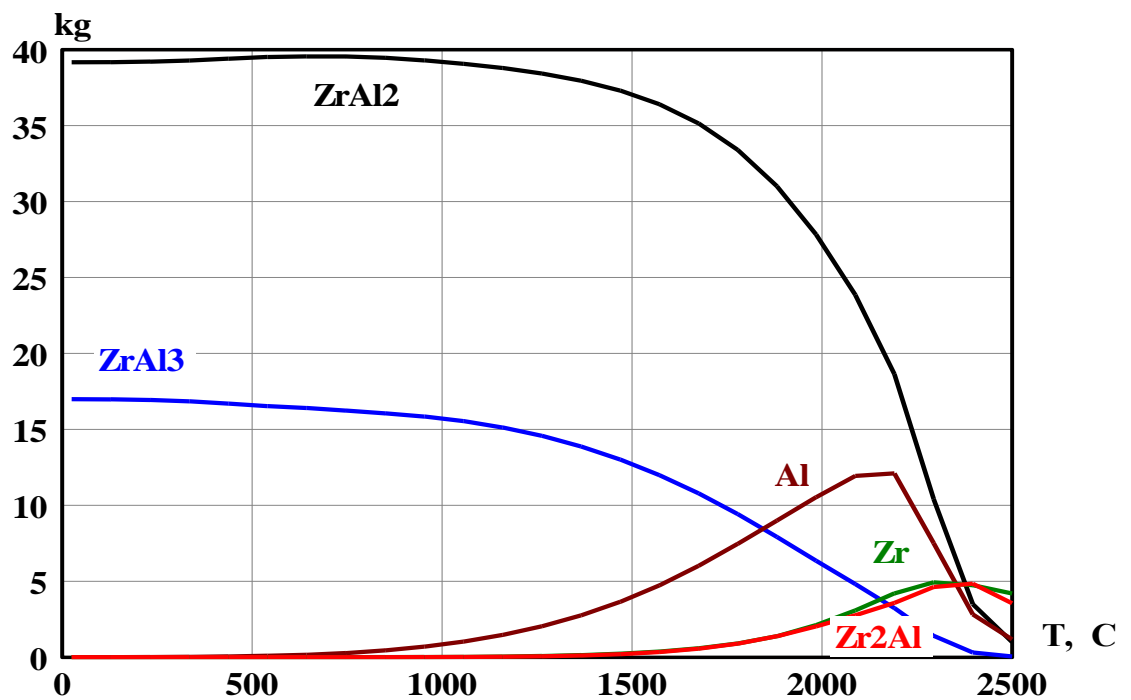


Рисунок 2.3 – Изменение массового состава сплава Zr – Al в зависимости от температуры

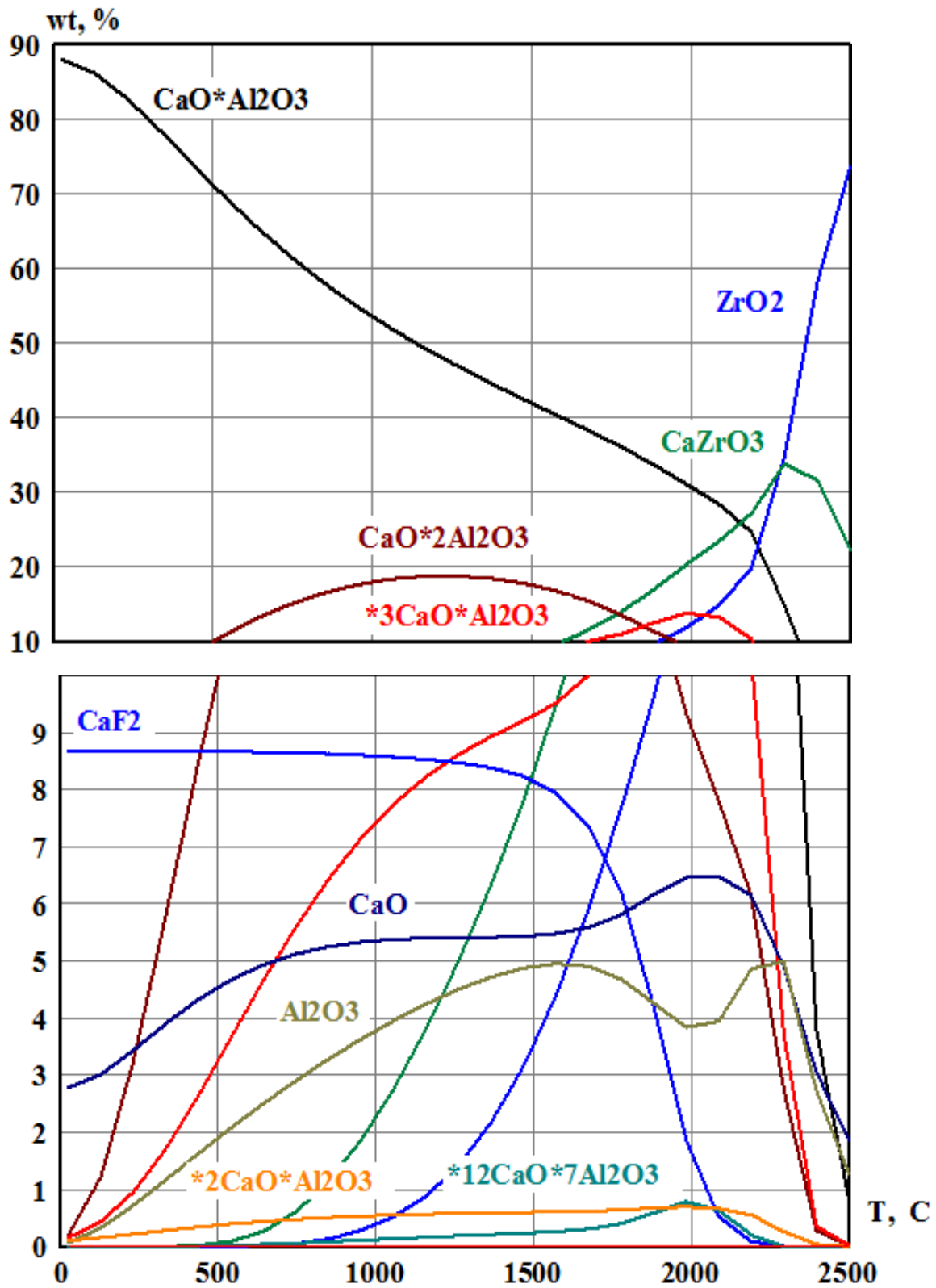


Рисунок 2.4 – Изменение процентного состава шлаковой фазы при алюминотермическом взаимодействии в смеси $\text{ZrO}_2 + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{Al}$ в зависимости от температуры

На рисунке 2.4 представлены изменения процентного состава оксидной фазы в зависимости от температуры. Основные соединения здесь: ZrO_2 , $CaO \cdot Al_2O_3$, CaO , CaF_2 , Al_2O_3 .

Полученные нами данные подтверждают возможность получения Zr-Al сплава с содержанием циркония более 55 масс.% в технологически важном температурном диапазоне 1400 – 1800 °С.

2.4 Выводы

1. Термодинамический анализ алюминотермического восстановления циркония из его диоксида до металла с нулевой степенью окисления по реакции $ZrO_2 + 4/3Al = Zr + 2/3Al_2O_3$ показал, что протекание этой реакции слева направо возможно при температурах более 600°С только при условии образования интерметаллических соединений.

2. Анализ реакции кальцийтермического восстановления $ZrO_2 + 2Ca = Zr + 2CaO$ показал возможность ее осуществления слева направо в температурном диапазоне от 0 до 2000°С, что указывает на перспективность использования кальция в процессе металлотермического восстановления циркония и может позволить полностью или частично заменить восстановитель алюминий. Применение кальция должно способствовать улучшению кинетических условий процесса.

3. С использованием термодинамического моделирования выполнена оценка вероятности образования различных соединений в металле и оксидной фазе с изменением температуры при алюминотермическом восстановлении циркония из его диоксида. Показана принципиальная возможность получения сплава Zr-Al с содержанием циркония более 55 масс.% в технологически важном температурном диапазоне 1400-1800 °С.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В технологии получения циркониевых сплавов металлотермическим способом важную роль играют физико-химические свойства образующихся при плавке оксидной (шлаковой) и металлической фаз. Однако физико-химические свойства таких расплавов изучены недостаточно [74,75].

3.1 Физико – химические свойства шлаковых расплавов

Физико-химические свойства шлаковой фазы играют важную роль при разделении продуктов восстановительной плавки и доставке реагентов к месту протекания реакции. Они также представляют интерес как структурно-чувствительные характеристики расплавов и необходимы для выбора оптимальных составов флюсов и шлаков для процессов металлотермического получения сплавов Zr-Al. В качестве объекта исследования выбраны такие физико-химические свойства оксидно-фторидных расплавов как вязкость и электропроводность, поверхностное натяжение и плотность.

3.1.1 Методы исследований

Поверхностное натяжение и плотность

Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке [76]. Схема установки представлена на рис. 3.1. Надежность и простота метода обусловили применение его в данной работе. Применяемая методика удобна тем, что позволяет одновременно измерять плотность расплава. Расплавление исследуемого шлака, производили в корундовом тигле (8) в печи (5). В качестве рабочего газа использовали аргон или азот. Измерительные трубки

из Al_2O_3 (7) имели внутренний диаметр 4 мм. Стенки наконечника стачивали на нож до толщины 0,1 мм. Отсчет давления в трубке производили по наклонному манометру (4), угол наклона которого устанавливали таким образом, чтобы 10 мм водяного столба U-образного манометра соответствовали 100 мм на наклонном манометре.

Поверхностное натяжение (σ) рассчитывали по формуле [77]:

$$\sigma = \frac{r \cdot g}{2} (H\rho_m - h\rho), \quad (3.1)$$

где H – высота столба жидкости в манометре, ρ_m – плотность жидкости в манометре, h – глубина погружения капилляра, r – радиус трубки, ρ – плотность расплава.

После касания поверхности расплава трубкой, которое фиксировали наклонным манометром, трубку поднимали с помощью микровинта с ценой деления 0,01 мм на 1 мм вверх со смачивающим ее расплавом и в верхнем положении замеряли поверхностное натяжение. Затем эту же трубку погружали до глубины 10 мм, фиксируя через каждые 2 мм давление в пузырьке. Плотность определяли по формуле:

$$\rho = \frac{\Delta P_{\max}}{\Delta h}. \quad (3.2)$$

Глубину погружения капилляра в расплав рассчитывали с учетом вытеснения расплава по формуле:

$$h = h' \left(1 + \frac{r_n^2}{R^2 + r_n^2} \right), \quad (3.3)$$

где h' – глубина погружения капилляра по микровинту, r_n – наружный радиус капилляра, R – внутренний радиус тигля.

Измерения σ и ρ проводили в интервале температур 1200 – 1600 °С. Температуру измеряли W-Re (5 – 20%) термопарой.

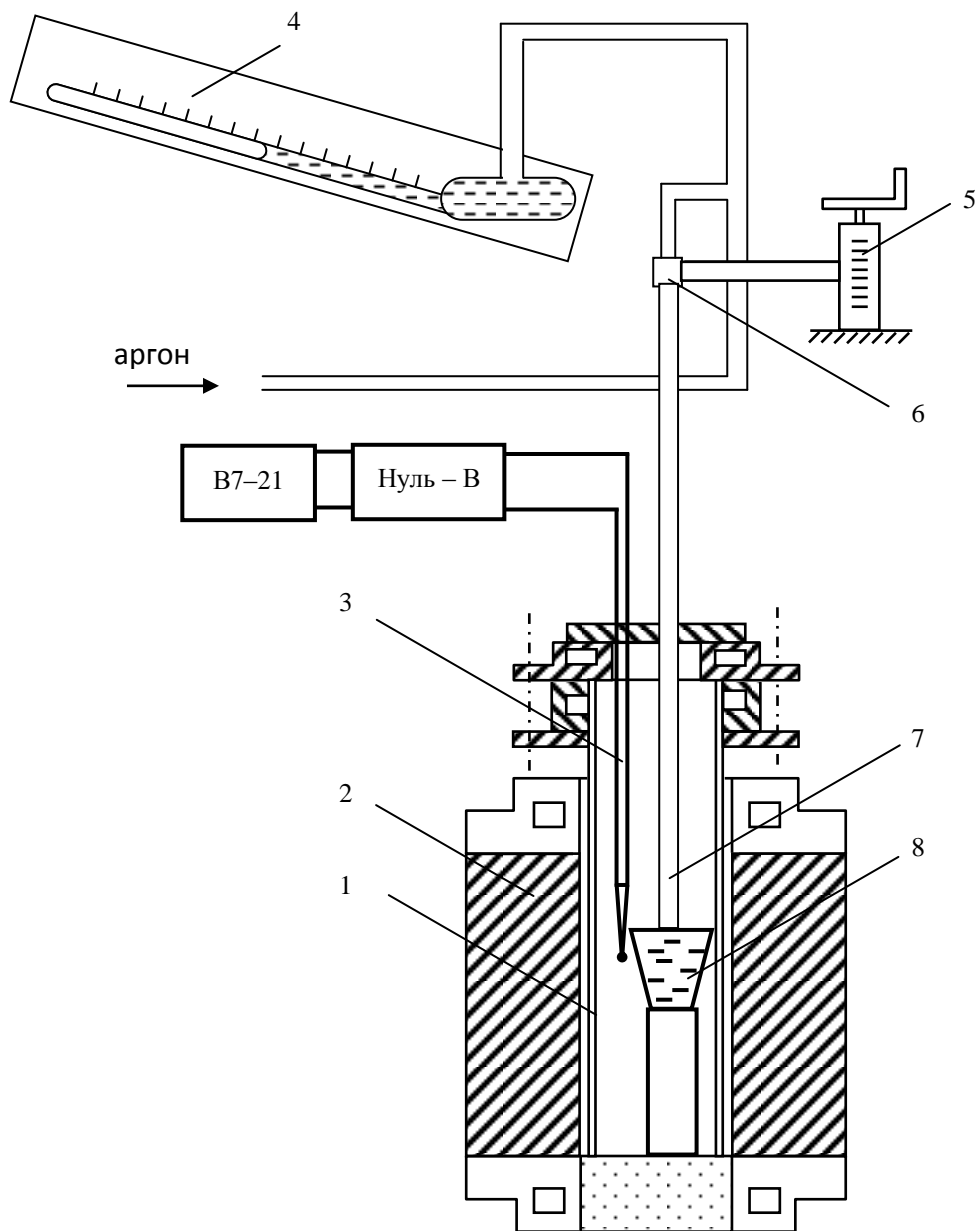


Рисунок 3.1 – Схема установки для измерения поверхностного натяжения и плотности расплавов, где:

1 – чехол из Al_2O_3 ; 2 – печь угольного сопротивления; 3 – термопара; 4 – наклонный манометр; 5 – микровинтовой подъёмник; 6 – держатель; 7 – измерительная трубка; 8 – тигель

Оценка погрешности эксперимента

Согласно уравнению (3.1) относительная ошибка при измерении поверхностного натяжения может быть найдена из выражения:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta T}{T}. \quad (3.4)$$

Диаметр капилляра определяли при помощи отсчетного микроскопа Мир-2 с ценой деления 0.018 мм.

Относительная ошибка в измерении радиуса капилляра составила:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{0.018}{2} = 0.009 = 0.9\% .$$

Давление в пузырьке фиксировали наклонным манометром с ценой деления 1 мм. Относительная ошибка составила:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{200} = 0.005 = 0.5\% .$$

Глубину погружения фиксировали с помощью микровинта с ценой деления 0,01 мм. Следовательно,

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{0.01}{1} = 0.01 = 1\% .$$

Плотность изучаемых расплавов при максимальной температуре измерений равна $2.7 \cdot 10^3$ кг/м³. Ошибка, вносимая температурным изменением плотности, может быть вычислена из выражения:

$$\Delta\rho = \rho \cdot \alpha \cdot \Delta T. \quad (3.5)$$

Тогда:

$$\Delta\rho = 2.7 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 300 = 108 \text{ кг/м}^3.$$

И наибольшая погрешность, вносимая за счет изменения плотности, составит:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{0.108 \cdot 10^3}{2.7 \cdot 10^3} = 0.04 = 4\% .$$

Точность измерения температуры равна $\pm 5^\circ$. Отсюда:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{5}{1200} = 0.0042 = 0.42\% .$$

Общая относительная ошибка в измерении поверхностного натяжения составит:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 0.9 + 0.5 + 1.0 + 4.0 + 0.42 = 6.82\% .$$

Согласно уравнению (3.2) относительная ошибка при измерении плотности может быть найдена из выражения:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta h}{h} + 2\frac{\Delta r}{r} + 2\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta T}{T} , \quad (3.6)$$

и составит:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.5 + 1.0 + 2 \cdot 0.9 + 0.42 = 3.72\% .$$

Вязкость

Для измерения вязкости оксидно-фторидных расплавов использовали вискозиметр, работающий в режиме резонансных колебаний [76]. Вискозиметр позволяет измерять вязкость расплавов в пределах 0,1–10 Па·с. На рис. 3.2 показана схема установки для измерения вязкости расплавов с помощью вискозиметра. Относительная погрешность измерения $\pm 5\%$ [78 – 81]. Питание вискозиметра от сети переменного тока напряжением 220 В с частотой 50 Гц. Напряжение источника постоянного тока, подаваемого на автогенератор 15 В.

Высокая чувствительность вибрационного вискозиметра обусловлена тем, что вискозиметр работает на резонансных колебаниях и вязкость флюса нарушает условия резонанса. Для получения резонанса необходимо, чтобы частота тока, питающего катушку вибратора (12) была равна собственной частоте механических колебаний подвижной системы вискозиметра, в которую входят детали (3,6,9,13). При наступлении резонанса амплитуда колебаний подвижной системы становится максимальной и в обмотке измерительной катушки (9) индуцируется максимальная ЭДС.

Принцип работы вискозиметра состоит в том, что при опускании шпинделя в расплав флюса резонанс нарушается. Чем больше вязкость расплава (флюса), тем меньше становится амплитуда колебаний подвижной системы и тем меньше ЭДС в измерительной катушке. Настройка вискозиметра на резонанс производится с помощью автогенератора (11). Сущность работы автогенератора заключается в следующем. При включении автогенератора импульс тока, поступившего на катушку вибратора (12), вызывает колебания стержня (3), связанного с измерительной катушкой (9).

Частота вызванных колебаний равна частоте механических колебаний подвижной системы вискозиметра. Так как измерительная катушка находится в магнитном поле кольцевого магнита (8), то в ней появляется ток, частота которого будет так же равна частоте колебаний подвижной системы вискозиметра, т.е. в ней появится ток резонансной частоты.

С помощью усилительной схемы, питающейся от источника постоянного тока, усиливается мощность колебаний этого тока. Усиленные колебания снова поступают в катушку вибратора и таким образом автоматически поддерживаются резонансные колебания вискозиметра. Этот же процесс пойдёт и в том случае, если первоначальный импульс колебаний в измерительной катушке вызвать механически, качнув подвижную систему вискозиметра. Цифровой вольтметр (10), включенный параллельно измерительной катушке, служит прибором для измерения вязкости. Его показания пропорциональны амплитуде и частоте колебаний измерительной катушки.

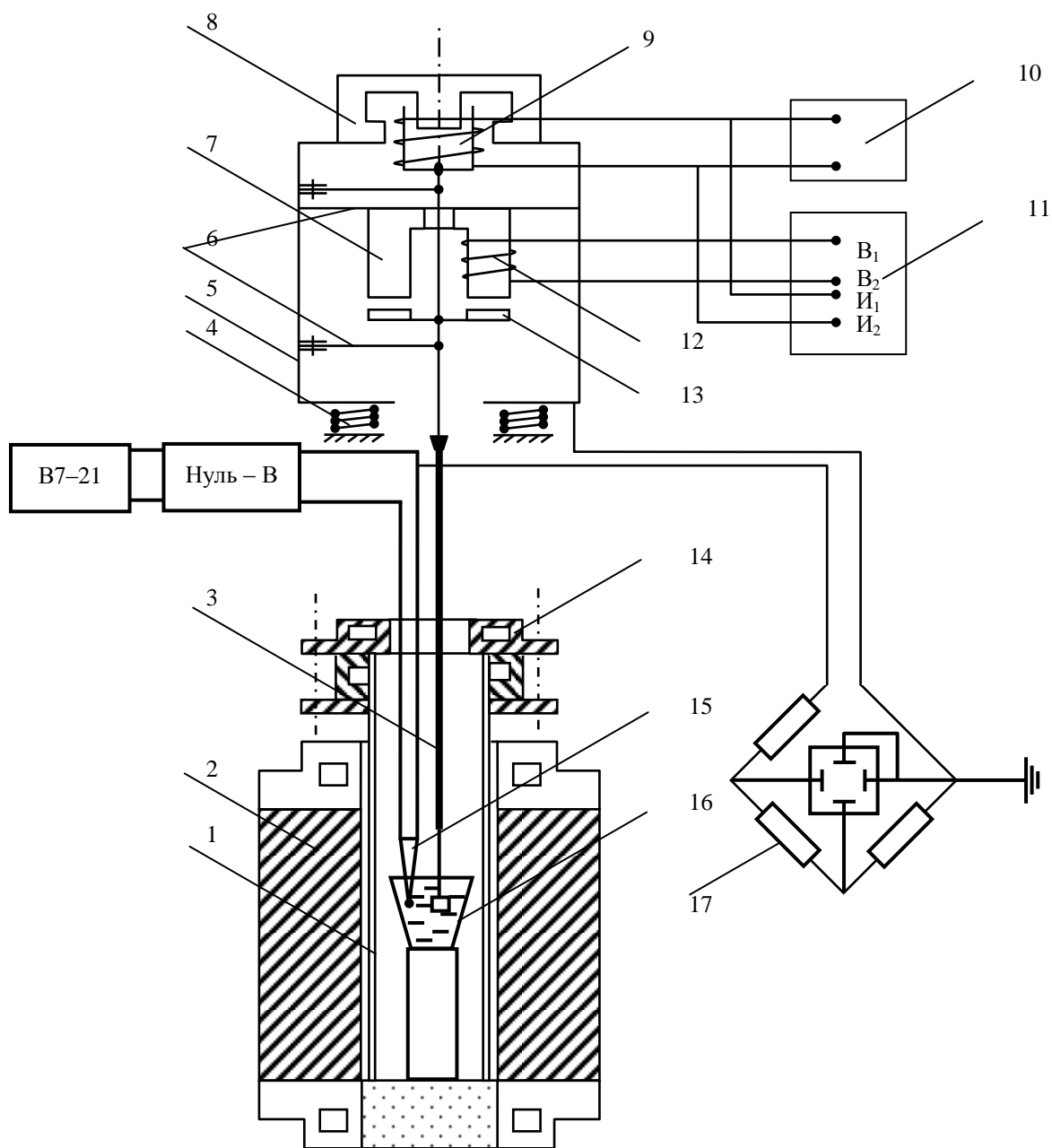


Рисунок 3.2 – Схема установки для измерения вязкости.

1 – чехол из Al_2O_3 , 2 – печь Таммана, 3 – вибрирующая стержень, нижняя часть которого является шпинделем, 4 – амортизирующие пружины, 5 – корпус вискозиметра, 6 – плоские пружины, 7 – сердечник вибратора, 8 – кольцевой магнит, 9 – измерительная катушка, 10 – цифровой вольтметр, 11 – автогенератор, 12 – обмотка якоря, 13 – якорь вибратора, 14 – водоохлаждаемая крышка, 15 – Pt-PtPh термопара, 16 – тигель, 17 – мост Уитсона.

Шпиндель (3) изготавливается из молибденовой, вольфрамовой, платиновой проволоки диаметром 1 – 2 мм, длиной 250 – 300 мм. Глубина погружения шпинделя (3) в расплав шлака 10 мм. Возможно изготовление шпинделя в виде лопатки, цилиндра и т.д.

Между корпусом вискозиметра и опорой расположенные амортизирующие пружины (4), которые устраняют передачу энергии колебаний от вискозиметра к опоре. Устройство состоит из 4 пар спиральных пружин.

Основной подготовкой к измерению вязкости шлаков является приготовление градуировочных жидкостей и измерение их вязкости. Для измерения вязкости оксидных расплавов использовали «тяжелые» градуировочные жидкости с плотностью около $3 \cdot 10^3$ кг/м³ с вязкостью от 0,01 до 10 Па·с [3]. В качестве градуировочных жидкостей применены растворы безводной глюкозы в тяжелой жидкости М-45 (ТУГКХ№150-59), применяемой для выделения мономинеральных фракций.

Электропроводность

Электропроводность оксидных и оксидно-фторидных расплавов измеряли мостом переменного тока частотой 5 кГц [76, 82]. Схема установки приведена на рис. 3.6. В печи (1) на подставке из Al₂O₃ устанавливали тигель (3) с исследуемым расплавом. Платиновые электроды (4) и Pt – PtRh термопару (5) жестко укрепляли в держателе микровинтового подъемника (7). Для исключения сопротивления подводных проводов и электродов измерения проводили двумя одинаковыми по длине электродами, погруженными в расплав на глубину 10 мм. Постоянную ячейки определяли по 0,1 N раствору KCl. Электропроводность рассчитывали по формуле (3.7):

$$\chi = \frac{K}{R} = \frac{a \cdot r}{R}, \quad (3.7)$$

где K – постоянная ячейки на глубине погружения электродов 10 мм, a – удельная электропроводность 0,1 N раствора KCl, R – сопротивление расплава на глубине погружения электродов, r – сопротивление электролита при этом же погружении.

Мост составляли из безреактивных магазинов сопротивления Р-58 (8), осциллографа ЭО – 7 (9) (чувствительность 2,5 мВ/мм) и генератора звуковой частоты ГЗ-33. Балансировку моста производили магазином сопротивлений МСР-60, позволяющим осуществлять компенсацию с точностью до 0,01 Ом. При измерениях использовали также обычные меры предосторожности для уничтожения паразитных емкостей (заземление, экранизация проводов и т.д.). Контрольные измерения зависимости сопротивления расплава от частоты тока (в пределах 0,5-10 кГц) дали совпадающие результаты, что свидетельствует о малой величине фарадеевского импеданса. Отсутствие подобной зависимости отмечалось и в других исследованиях [15, 16].

Одновременно с электродами в расплав погружали спай Pt-PtRh термопары (5) на глубину 5 мм.

Для повышения пути прохождения тока и, следовательно, константы ячейки, в некоторых случаях, платиновые электроды помещали в трубки из Al_2O_3 и погружали в ячейку.

Оценка погрешности эксперимента

Согласно расчетной формуле (14) для вычисления электропроводности относительную ошибку можно представить уравнением:

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta R}{R}. \quad (3.8)$$

Полная формула для определения погрешности должна включать еще ошибки, связанные с измерением температуры и изменением в составе шлака. В связи с этим относительная погрешность будет находиться по формуле:

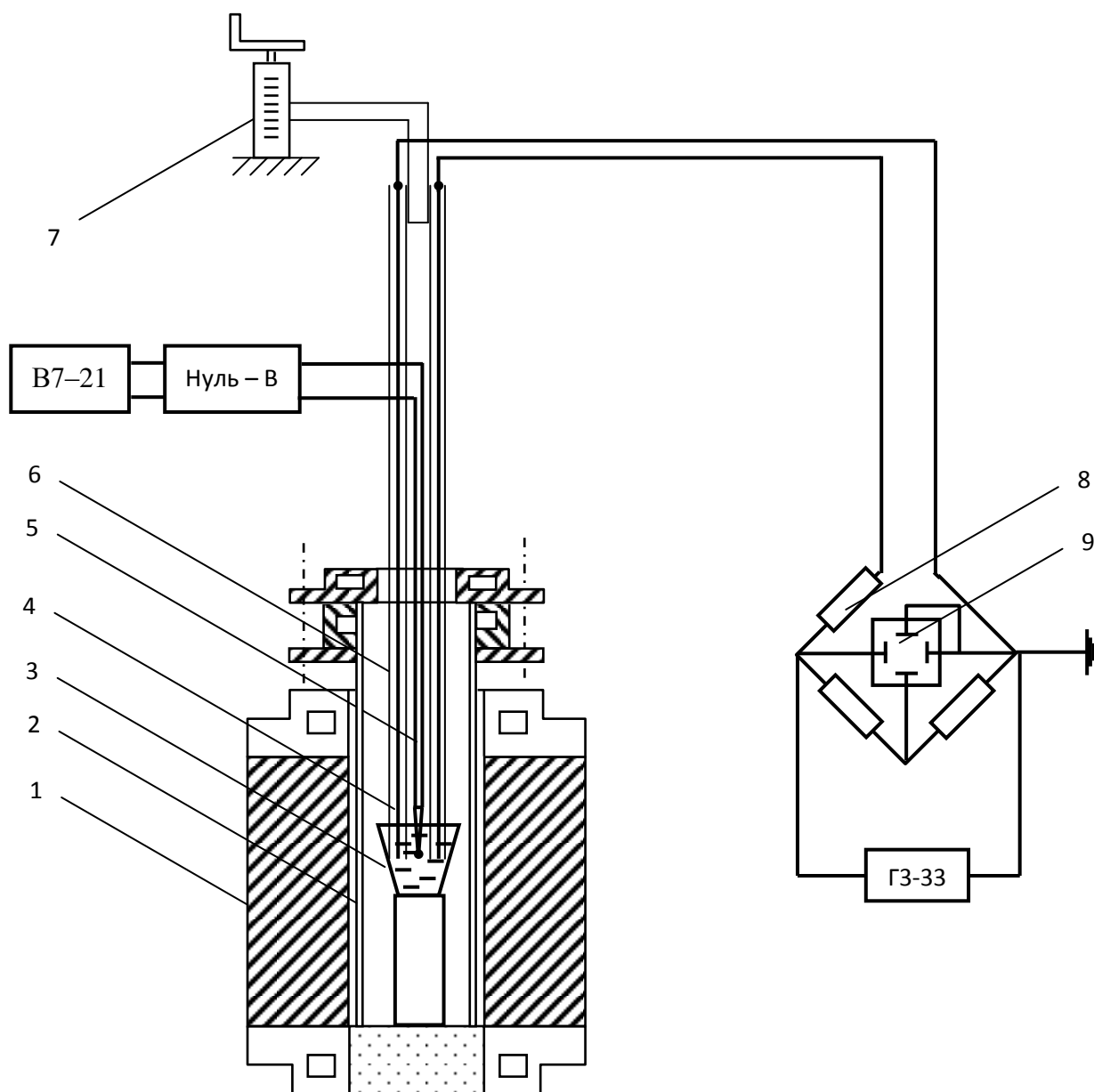


Рисунок 3.6 – Схема установки электропроводности измерения электропроводности, где: 1 – печь угольного сопротивления; 2 – чехол из Al_2O_3 ; 3 – тигель; 4 – платиновые электроды; 5 – термопара Pt-PtPh; 6 – трубки для электродов; 7 – микровинтовой подъёмник; 8 – магазин сопротивления Р-58; 9 – осциллограф;

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta\chi/\Delta t}{\chi} + \frac{\Delta\chi/\Delta C}{\chi}. \quad (3.9)$$

Удельная электропроводность 0,1 N раствора KCl определена различными авторами с точностью до шестого знака. Поэтому ошибка, связанная с её определением, в расчет не принимается. Два первых члена правой части уравнения (3) определяются точностью, с которой измеряется сопротивление электролита, и точностью глубины погружения электродов. Таким образом, для первого члена:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta r' + \Delta r''}{r}. \quad (3.10)$$

В наших исследованиях мост позволял измерять сопротивление расплавов при высоких температурах с ошибкой до 0,01 Ом, т.е.

$$\Delta r' = 0.01.$$

Ошибка определения глубины погружения электродов в электролит составляла 0.1 мм, что вносит в определяемое сопротивление ошибку около 30 Ом, при глубине погружения $h=10$ мм (рис.3.7). Отсюда:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{0.01 + 0.03 \cdot 10^3}{3.15 \cdot 10^3} = 0.0095 = 0.95\%.$$

Изменение постоянной ячейки при нагреве от 20 до 1600 °C рассчитывали по формуле Антипина. Максимальная относительная ошибка за счет этого изменения составила 1,6%. Спай термопары опускался непосредственно в расплав на глубину 5 мм. При погрешности измерения температуры $\pm 5^\circ$ ошибка в измерении электропроводности расплава не превышала $0,048 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Ее оценивали из зависимости электропроводности от температуры для шлака, который имел наибольшее изменение проводимости с температурой. Следовательно:

$$\frac{\Delta\chi/\Delta t}{\chi} = \frac{0.048 \cdot 10^{-2}}{6.0 \cdot 10^{-2}} = 0.008 = 0.8\% .$$

В процессе измерений состав шлака несколько менялся за счёт образования летучих соединений. Величину $\frac{\Delta\chi}{\Delta C}$ оценивали для шлаков с большим её изменением, и приняли равной 0.053. Тогда:

$$\frac{\Delta\chi/\Delta C}{\chi} = \frac{0.053}{5} = 0.0106 = 1.06\% .$$

Тогда образом, максимальная ошибка измерений составит:

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = 0.0095 + 0.00102 + 0.016 + 0.008 + 0.0106 \approx 0.045 = 4.5\% .$$

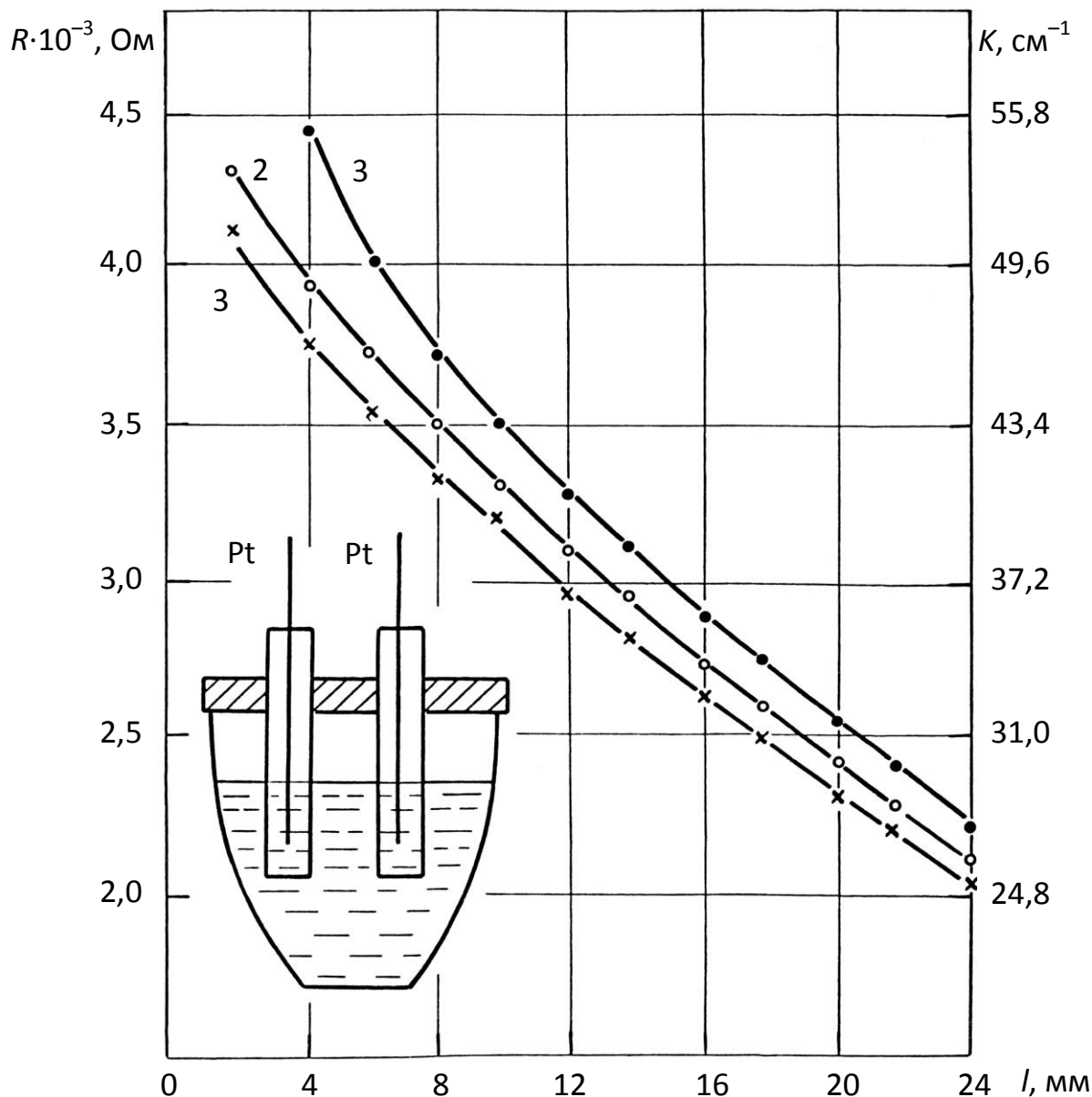


Рисунок 3.7 – Зависимость сопротивления расплава (R) и константы ячейки (K) от степени заполнения тигля расплавом

1–3 - соответственно для защитных трубок диаметром 3, 4 и 5 мм

3.1.2 Вязкость и электропроводность

Для исследования вязкости были использованы составы шлаков, приведенные в таблице 3.1. Смесь из порошкообразных компонентов тщательно перемешивали и с целью гомогенизации расплавляли и выдерживали в жидком

состоянии при температурах 1500 – 1550 °С в течении 10 – 15 минут. Затем подготовленные таким путем расплавы подвергали химическому анализу.

Таблица 3.1 - Составы исследуемых шлаковых расплавов *

№ п/п	<i>CaO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaF₂</i>	<i>ZrO₂</i>
1	<u>35.0</u> 48.7	<u>58.0</u> 44.3	<u>7.0</u> 7.0	-
2	<u>33.3</u> 47.2	<u>55.1</u> 42.9	<u>6.6</u> 6.7	<u>5.0</u> 3.2
3	<u>31.5</u> 45.5	<u>52.2</u> 41.4	<u>6.3</u> 6.5	<u>10.0</u> 6.6
4	<u>29.8</u> 43.8	<u>49.3</u> 39.9	<u>5.9</u> 6.2	<u>15.0</u> 10.1
5	<u>28.0</u> 42.0	<u>46.4</u> 38.3	<u>5.6</u> 6.0	<u>20.0</u> 13.7
6	<u>26.3</u> 40.3	<u>43.5</u> 36.6	<u>5.2</u> 5.7	<u>25.0</u> 17.4

*Числитель – масс. %, знаменатель – мол. %.

На рис. 3.8 представлены температурные зависимости вязкости η расплавов, содержащих различные добавки ZrO_2 . Как видно, при повышении температуры от 1447 до 1607 °С вязкость шлаков снижается от 12.3 до 0.3 Па·с. Такой вид температурной зависимости η характерен для алюмокальциевых шлаков [83, 84].

Добавки ZrO_2 к $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$ приводили к увеличению интервала кристаллизации шлака, сдвигая его в область более низких температур. Причем, наибольший эффект достигался при введении 5 (мас. %) 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 $T_{кр}$.

Значения вязкости для температур выше $T_{кр}$ (рис. 3.9) с повышением концентрации ZrO_2 до 15 (мас. %) снижались от 0.60 до 0.29 Па·с (1590 °С), а затем при росте содержания ZrO_2 до 25 (мас. %) наблюдалось некоторое увеличение η до 0.37 Па·с. Согласно представлениям полимерной теории [85 – 87,

105], такая тенденция в изменении вязкости, видимо, 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.

При добавлении в расплав 5 (мас. %) MoO_3 наблюдалось значительное увеличение η (рис. 3.8, 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 (мас.%) MoO_3 температура плавления шлака превышала $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и провести эксперименты по измерению вязкости не представилось возможным. Обнаруженная тенденция качественно согласуется с данными [57 – 58], где изучали влияние молибденсодержащих добавок на вязкость расплавов CaF_2 и $CaF_2 - 30$ (мас.%) Al_2O_3 [90, 91].

В табл. 3.2 представлены значения энергии активизации вязкого течения E_η для шлаков с разными добавками ZrO_2 . Величину E_η определяли по наклону линеализированных политерм в координатах $\ln\eta - 1/T$ из экспериментальных данных при использовании известного уравнения Аррениуса

$$\eta = A \exp(E_\eta / RT) . \quad (3.11)$$

Существенное снижение энергии активации вязкого течения при небольших добавках ZrO_2 подтверждает сказанное выше предположение о разрушении крупных алюминийкислородных или алюминий-фтор-кислородных [86, 87]

Таблица 3.2 – Энергии активации вязкости и электропроводности цирконийсодержащих расплавов и их соотношение

ZrO_2 , мас. %	0	5	10	15	20	25
E_η , кДж/моль	257.3	205.1	179.9	160.4	169.9	173.7
E_χ , кДж/моль	234.8	174.0	121.0	112.8	100.1	66.7
$n = E_\eta / E_\chi$	1.1	1.2	1.5	1.4.	1.7	2.6

комплексов на более мелкие. При содержании в шлаке ZrO_2 более 15 (мас. %) значения E_η несколько увеличиваются и слабо зависят от концентрации диоксида циркония, что, по-видимому, связано с постоянством природы структурных единиц вязкого течения. Последующий рост вязкости может быть обусловлен большей концентрацией и размерами образующихся цирконий-кислородных или цирконийфторкислородных ассоциаций.

Расчетное значение энергии активации E_η для расплава с 5 (мас.%) MoO_3 составило 215.3 кДж/моль, что было близким к величине E_η для шлака с 5 (мас.%) ZrO_2 . 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 [92].

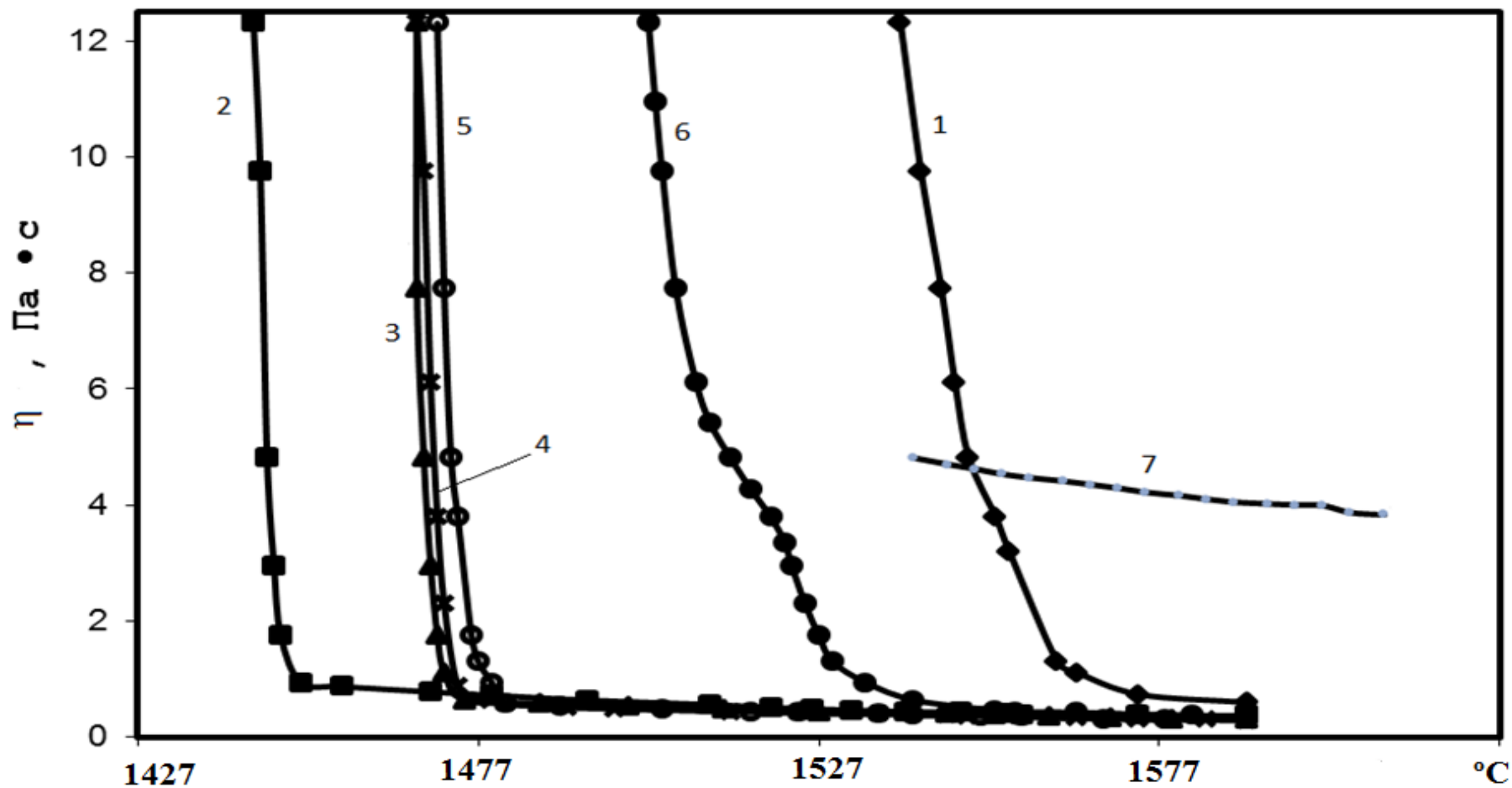


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости вязкости расплавов, содержащих:

1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 20, 6 - 25 % ZrO_2 , 7 – 5% MoO_3

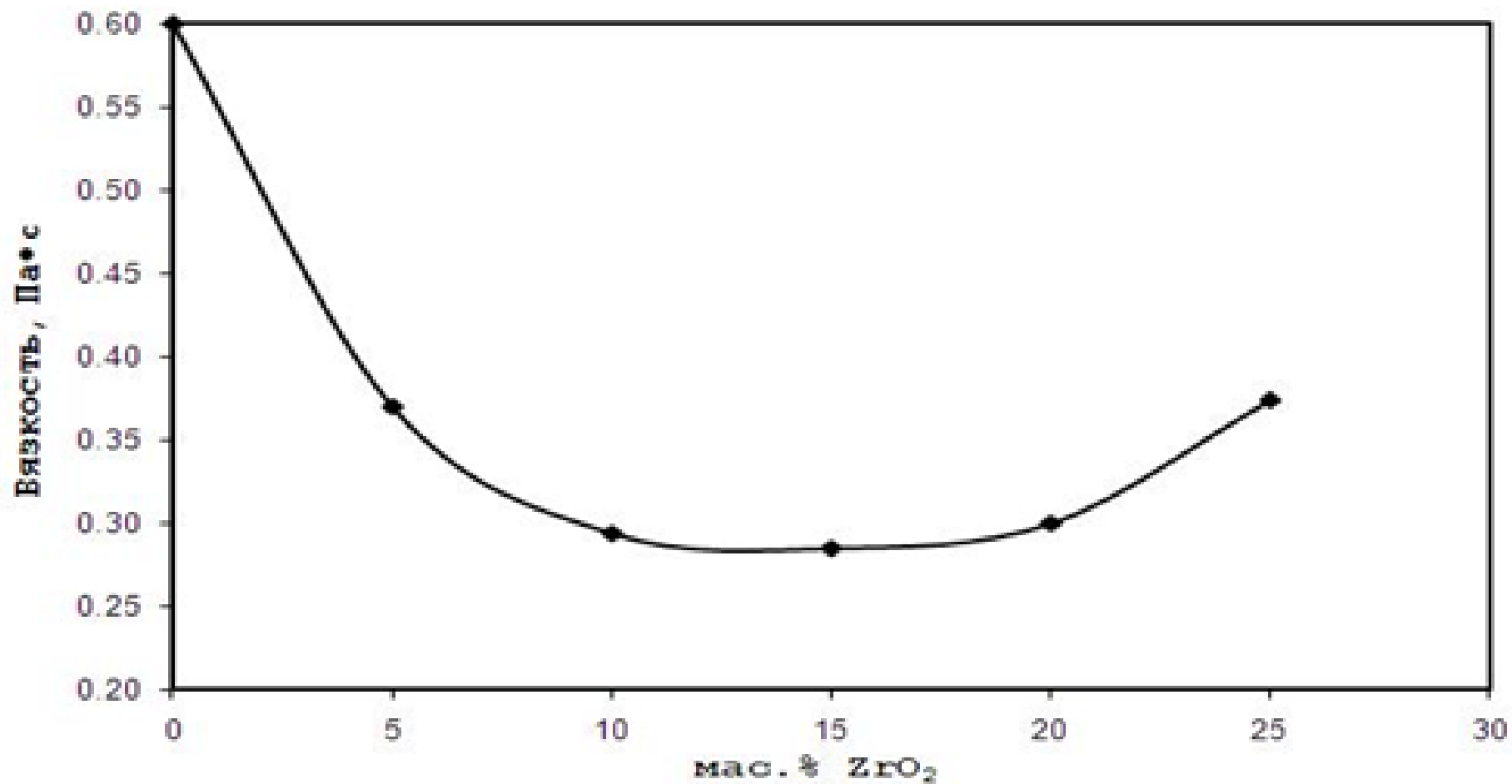


Рисунок 3.9 – Зависимость вязкости шлаков от содержания ZrO₂ при 1590 °С

Для исследования электропроводности были использованы те же составы шлаков, что и при изучении вязкости (табл. 3.1).

Полученные данные по электропроводности (рис. 3.10 и 3.11) выявили, что при концентрациях ZrO_2 менее 15 (мас. %) значения χ ассиметрично изменялись с изменением вязкости, что, очевидно, связано с уменьшением размеров сложных анионных комплексов и соответственно увеличением подвижности ионов, ответственных за ионную проводимость. Согласно известным литературным данным и нашим оценочным расчетам, выполненным с использованием представлений дырочной модели строения жидкости, основными носителями тока для исследованного диапазона составов цирконийсодержащих расплавов являются катионы Ca^{2+} и анионы F^- [74, 89, 93, 105]. При последующем увеличении содержания в расплаве оксидов циркония, несмотря на некоторое повышение при этом вязкости, наблюдался также рост электропроводности. Возможно, это связано с переносом электричества электронами вследствие проявления амфотерных свойств алюминия.

При изучении влияния добавок диоксида циркония на электропроводность алюмокальциевого расплава установили [90, 91], что значения χ слабо зависели от температуры (1427 – 11627 °С) и хорошо описывались линейными зависимостями $\chi = a + bT$. С расчетом концентрации ZrO_2 от 5 до 25 мас. % значения температурного коэффициента $d\chi/dT$ изменялись от 0.0093 до 0.0448 $См \cdot м^{-1} \cdot Т^{-1}$. Причем существенный рост $d\chi/dT$ наблюдался после увеличения содержания ZrO_2 более 20 мас. %.

Расчетные значения кажущейся энергии активации электропроводности оксидно-фторидного расплава E_χ с ростом концентрации ZrO_2 от 0 до 25 мас. % снижались (табл. 3.2). Энергия активации электропроводности для гомогенного жидкого состояния в высокотемпературной области составляла 66 – 235 кДж/моль.

Для оценки доли электронной составляющей проводимости χ_e были выполнены расчеты с использованием подхода, предложенного в работе [94]. Ионную проводимость рассчитывали по уравнению:

$$\chi_i = 2en_{Ca^{2+}}U_{Ca^{2+}}, \quad (3.12)$$

где e – заряд электрона, а $n_{Ca^{2+}}$ и $U_{Ca^{2+}}$ – соответственно концентрация и подвижность ионов Ca^{2+} . Предполагали, что в переносе зарядов участвуют только катионы Ca^{2+} , расположенные в октаэдрических позициях.

Для удобства расчетов уравнение (2) было приведено к виду

$$\chi_i = 2e U_{Ca^{2+}} N_A N_{Ca^{2+}} / V, \quad (3.13)$$

где N_A – число Авогадро; V – молярный объем расплава; $N_{Ca^{2+}}$ – мольная доля ионов Ca^{2+} . Было также принято, что базовый расплав, не содержащий ZrO_2 , характеризуется только ионной проводимостью. Для этого шлака из экспериментальных данных рассчитали подвижность ионов кальция $U_{Ca^{2+}}$, которую в дальнейших расчетах принимали за постоянную величину. Долю электронной проводимости для 1850 К находили из соотношения

$$\chi_e = (\chi_{\text{эксп}} - \chi_i) / \chi_{\text{эксп}} \quad (3.14)$$

Как видно из табл. 3.3, полученные данные показали, что с ростом концентрации ZrO_2 более 15 % вклад χ_e в смешанной ионно-электронной проводимости исследованных расплавов увеличивается. Такой результат, по видимому, можно принимать во внимание только с качественных позиций. Для исследованного концентрационного интервала, очевидно, превалирующую роль играет все таки ионная проводимость катионного типа. Дополнительным

подтверждением этого является, в частности, значения $n > 1$ в табл. 3.2 и не очень существенное отличие величин E_{η} и E_{χ} [95].

Таблица 3.3 - Доля электронной составляющей проводимости оксидно-фторидного расплава при различных концентрациях ZrO_2 для 1577 °С

ZrO_2 , мас. %	5	10	15	20	25
χ_e , %	18.0	23.4	23.1	33.0	35.8

Добавление в расплав 5 мас.% MoO_3 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 мас.% MoO_3 составило 166 кДж/моль.

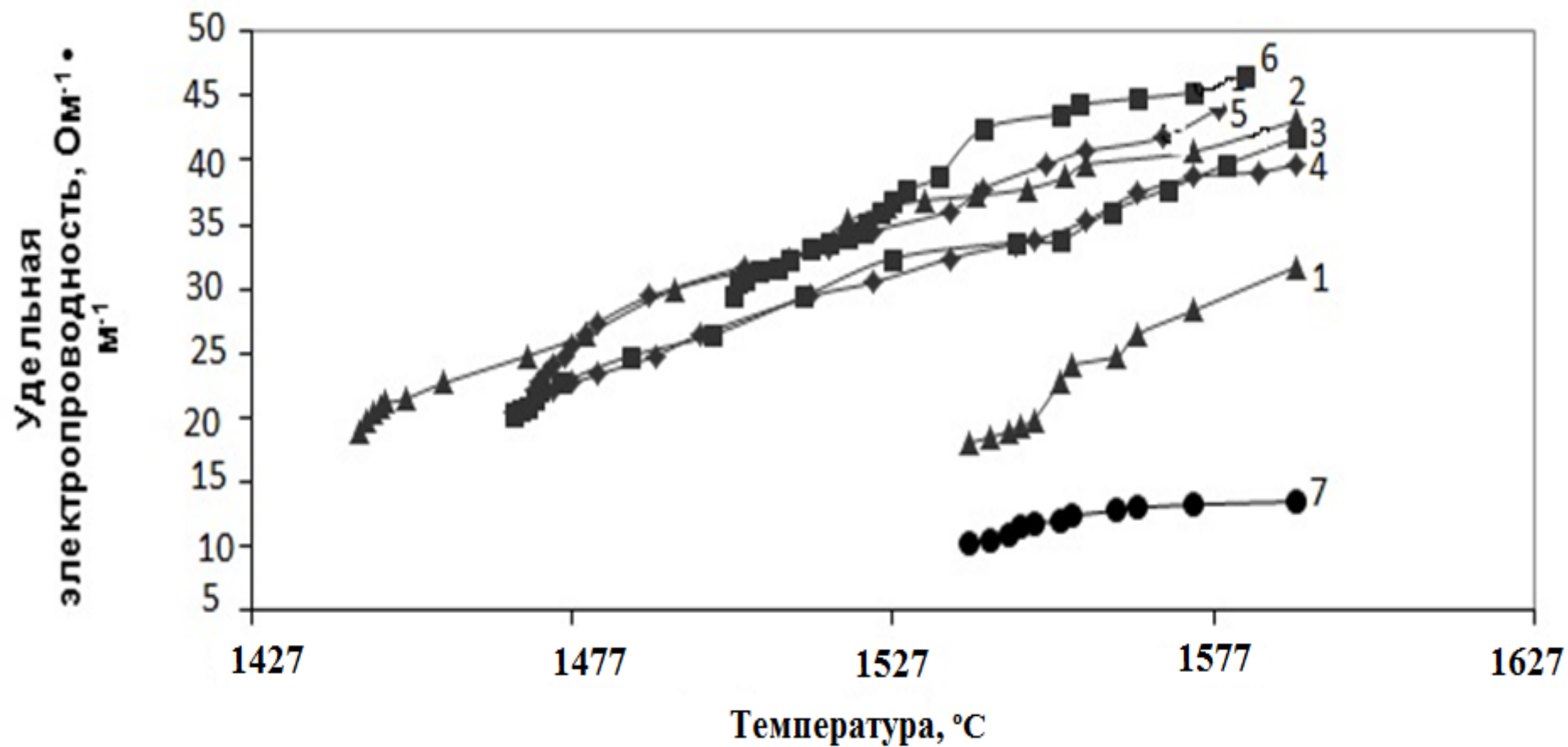


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости электропроводности расплавов, содержащих: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 20, 6 - 25 % ZrO₂, 7 – 5% MoO₃

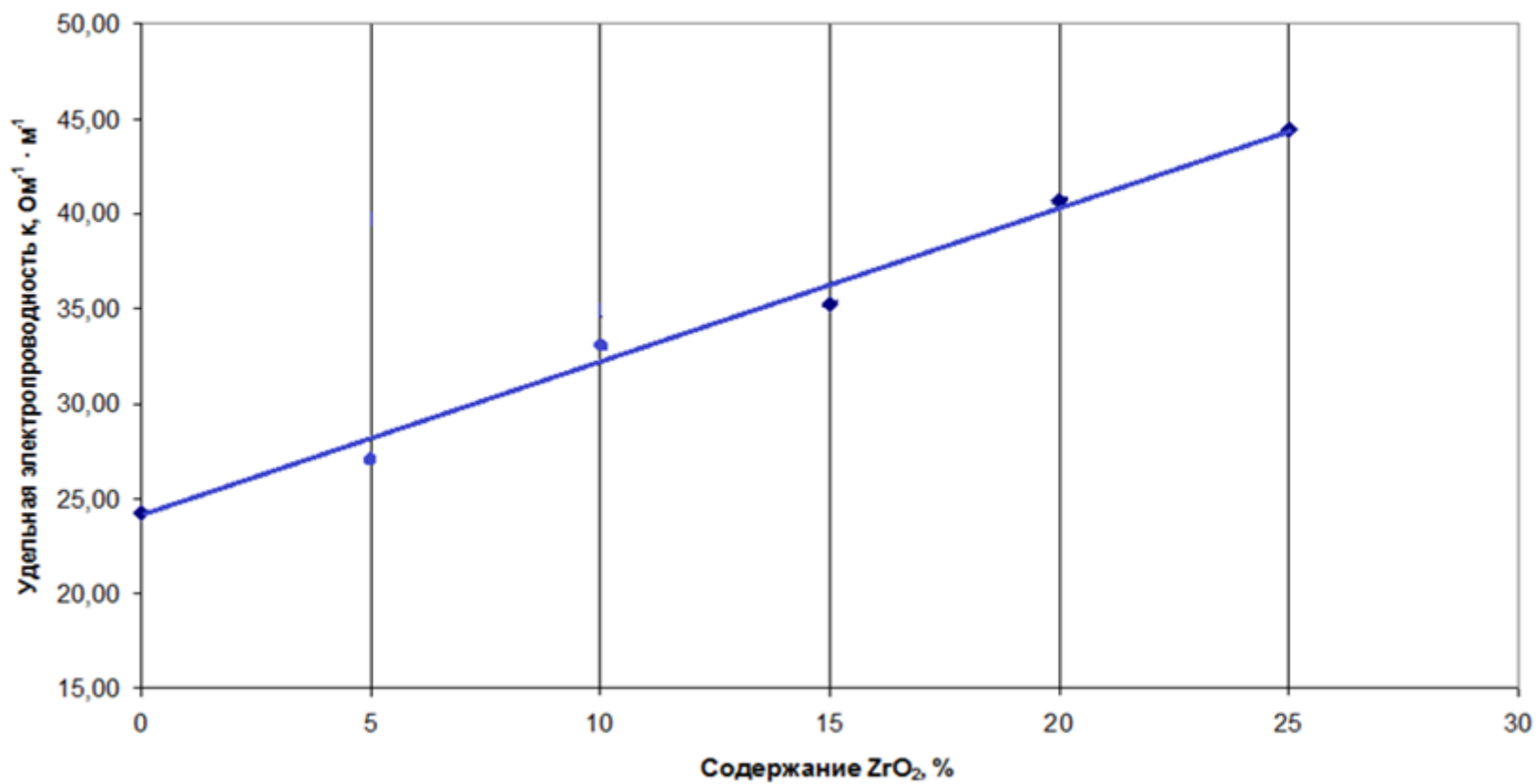


Рисунок 3.11 – Зависимость удельной электропроводности шлака от содержания ZrO_2 при 1577 °С

3.1.3 Поверхностное натяжение и плотность

При изучении влияние оксидов циркония на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) концентрацию ZrO_2 в оксидно-фторидной системе (табл. 3.1) изменяли от 5 до 25 % (3 – 18 мол %). Эксперименты проводили в атмосфере воздуха при общем давлении 1 атм. Соблюдение таких условий предполагало высшую степень окисления циркония при проведении экспериментов. Измерения выполнялись в температурном интервале 1500 – 1650 °С.

С увеличением температуры наблюдалось снижение поверхностного натяжения, что связано с ослаблением межчастичных взаимодействий в расплаве и характерно для известково-глиноземистых шлаков [96]. Увеличение концентрации ZrO_2 в оксидном расплаве незначительно влияло на изменение температурного коэффициента $d\sigma/dT$, значения которого составляли около -0.1 мДж·м⁻²·К⁻¹. При этом, величины σ были в пределах 320-430 мДж/м².

Как видно из рисунка (3.12), добавки ZrO_2 снижали поверхностное натяжение оксидно-фторидного расплава. Экспериментальные результаты хорошо согласовались с расчетными, если для описания σ использовали уравнение приближенной изотермы [77, 104]:

$$\sigma = -\frac{R \cdot T}{\omega} \cdot \ln \sum N_i \cdot \exp \left\{ \frac{-\sigma_i \cdot \omega}{R \cdot T} \right\}, \quad (3.15)$$

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

При проведении расчетов поверхностного натяжения и далее адсорбции Γ предполагалось, что их снижение обусловлено только капиллярной активностью диоксида циркония. Адсорбцию ZrO_2 рассчитывали по формуле Гиббса [97, 104]:

$$\Gamma = - \left(x_i / RT \right) \cdot (d\sigma/dx_i) \quad (3.16)$$

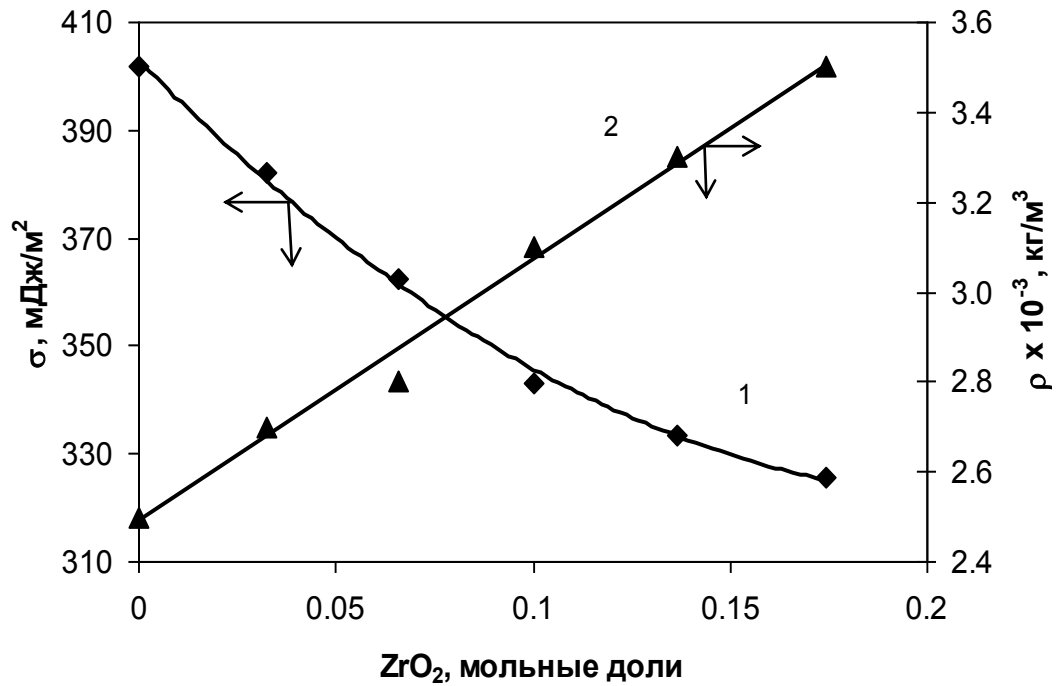


Рисунок 3.12 – Влияние ZrO_2 на поверхностное натяжение (1) и плотность (2) оксидно-фторидного расплава при 1600 °С

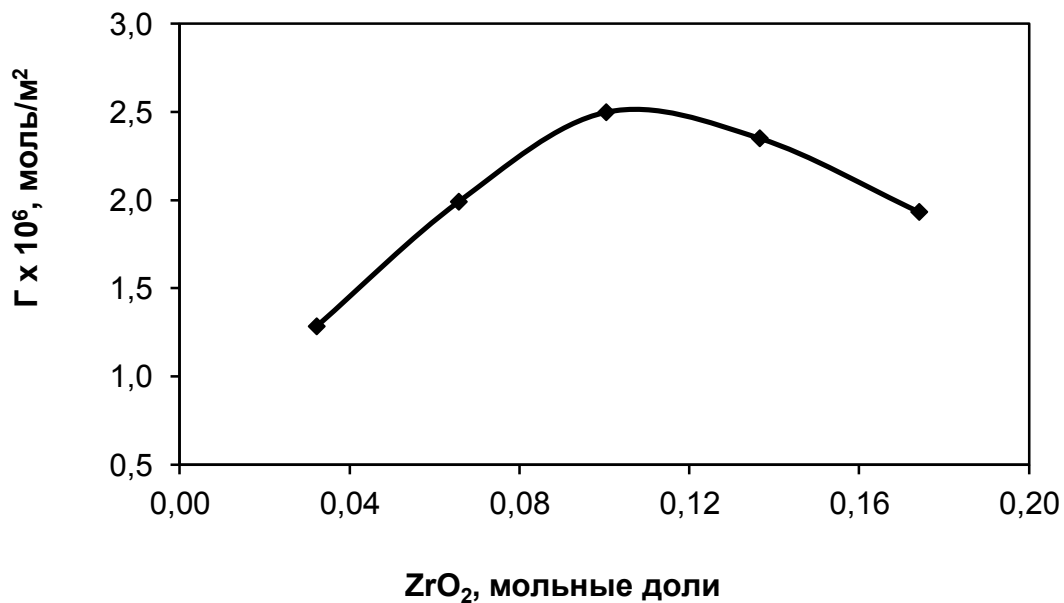


Рисунок 3.13 – Влияние концентрации ZrO_2 на его адсорбцию оксидно-фторидном расплаве при 1600 °С

Максимальное значение адсорбции Γ_{\max} при 1600 °С для мольной доли ZrO_2 в расплаве 0.11 составило около $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (рис. 3.13), что оказалось достаточно близким к величинам адсорбции SiO_2 в оксидных расплавах [93]. Выявленное поведение ZrO_2 в расплавленном оксидно-фторидном шлаке, видимо, объясняется достаточно большими значениями атомного (0.216 нм) и ковалентного (0.145 нм) радиусов [98] циркония. Полученная изотерма σ и рассчитанные по ней значения Γ позволяют допустить, что при введении в жидкий шлак ZrO_2 наряду с ослаблением связи CaO с Al_2O_3 , имеет место появление в расплаве комплексных анионов ZrO_x^{z-} или $ZrFO_x^{z-}$, которые вытесняются в поверхностный слой. Учитывая, что число адсорбированных молекул в мономолекулярном слое единичной площади равно ΓN_A (N_A – число Авогадро), площадь, приходящаяся на одну молекулу в поверхностном слое может быть рассчитана по уравнению

$$S = 1/(\Gamma_{\max} N_A). \quad (3.17)$$

Полагая, что площадь равна площади круга $S = \pi r^2$, рассчитали радиус r анионного комплекса в поверхностном слое, который оказался равным 0.46 нм. Такой размер соответствует аниону, включающему два комплексообразующих атома.

Плотность расплава линейно увеличивалась с ростом концентрации ZrO_2 (рисунок 3.12), а зависимость ρ от введенного количества диоксида циркония была близка к аддитивной. Согласно существующим модельным представлениям [93], это свидетельствует о небольших величинах энергии взаимодействия ZrO_2 с другими компонентами шлака. Температурные коэффициенты $d\rho/dT$ равнялись $\sim -0.5-1.0$ кг·м⁻³·К⁻¹.

При добавлении 5% MoO_3 в расплав наблюдалось значительное увеличение вязкости, это связано с тем, что оксид молибдена обладает более высокой температурой плавления чем базовый расплав, поэтому опыты с большим содержанием оксида молибдена провести не удалось. Так же были рассчитаны

поверхностное натяжение и плотность расплава, содержащего 5% MoO_3 . Значения оказались близки к результатам опытов, проведенных с 5% ZrO_2 . $\sigma=325$ мДж/м², $\rho = 2.75 * 10^{-3}$ кг/м³.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по поверхностным и объемным свойствам также указывают на комплексобразующий характер поведения циркония в расплаве оксидно-фторидного шлака, что позволяет расширить имеющиеся представления о природе взаимодействий в таких системах.

Известные данные экспериментальных исследований физико-химических свойств системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-ZrO}_2$ и нахождение Zr в периодической системе элементов в одной группе с Si и Ti дают основание полагать о склонности циркония в оксидных расплавах к образованию с кислородом комплексных анионных группировок со значительной долей ковалентных связей. Для описания экспериментальных результатов и прогнозирования свойств таких систем, видимо, может быть использована полимерная модель строения жидких оксидных композиций, используемая, как правило, применительно к стеклообразным силикатным расплавам[104].

3.1.4 Применение полимерной модели для расчета поверхностного натяжения цирконийсодержащих оксидных расплавов

В настоящей работе на примере системы $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ предпринята попытка описания экспериментальных данных по поверхностному натяжению с помощью варианта полимерной теории, предложенного О. А. Есиным [98].

Было принято, что цирконий, также как и кремний, находится в оксидном расплаве в тетраэдрической координации. В таком случае поверхностное натяжение бинарного расплава может быть вычислено по приближенному уравнению [98] изотермы:

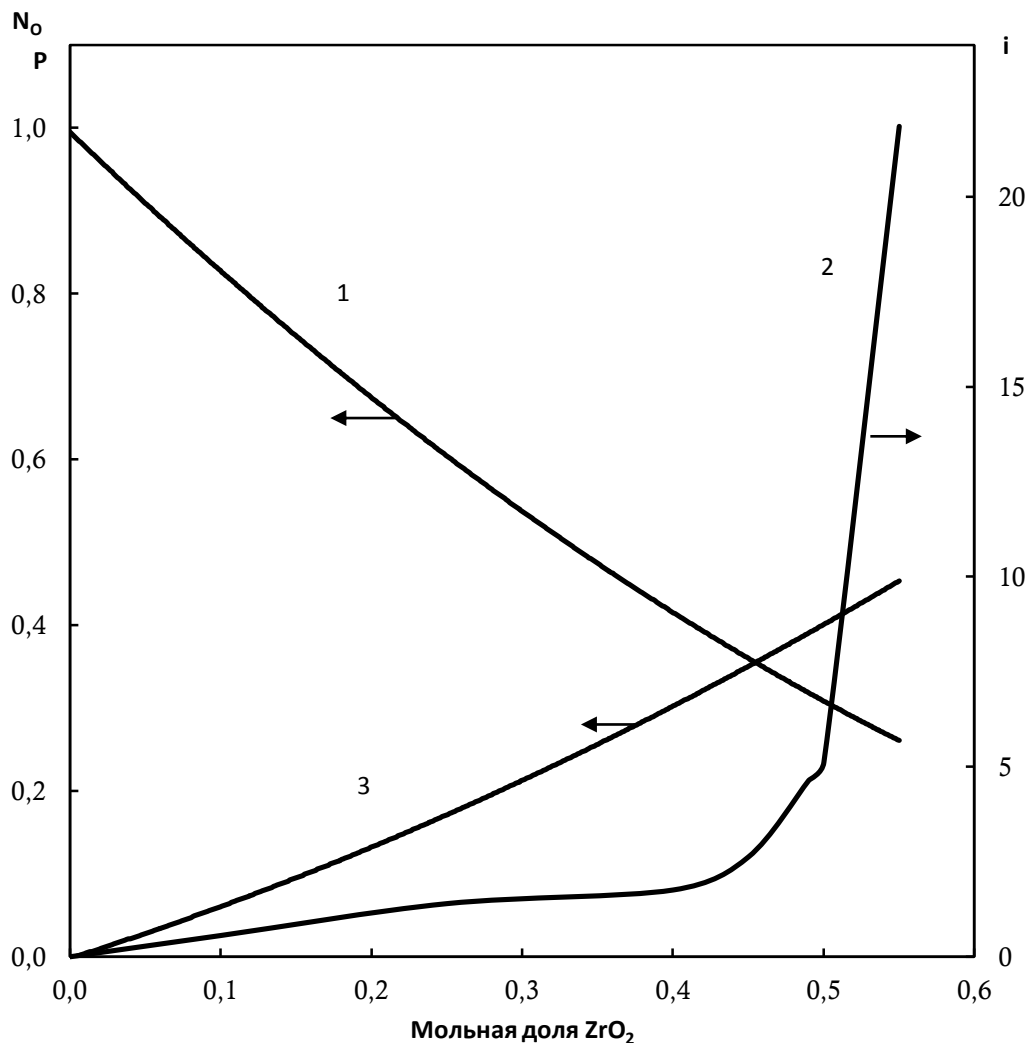


Рисунок 3.14 – Влияние ZrO_2 на концентрацию свободных ионов кислорода (1), среднее число сеткообразующих атомов в комплексном анионе (2) и степень полимеризации (3) в расплаве $CaO-ZrO_2$ при 1923 К

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[\frac{b_1 + 2(1 - N_2 - b_1)F_{2,1} + (3N_2 - 1 + b_1)F_{3,1}}{1 + N_2} \right]. \quad (3.18)$$

Здесь $F_{2,1} = F_2 / F_1$, $F_{3,1} = F_3 / F_1$, $F_i = \exp(-\sigma_i \omega_i / RT)$. Индекс 1 относится к MeO, индекс 2 – к недиссоциированному цирконату кальция CaZrO_3 , 3 – к ZrO_2 . Принимается также, что грамм-атомные поверхности ω_i трех форм кислорода одинаковы.

Для расчета F_1 брали $\sigma_{\text{CaO}} = 610$ мН/м [3]. Для нахождения F_3 принимали $\sigma_{\text{ZrO}_2} = 340$ мН/м, учитывая данные для σ_{SiO_2} и σ_{TiO_2} [96] и величины ковалентных радиусов кремния, титана и циркония [98]. Значение грамм-атомной поверхности кислорода приняли равным $\omega_O = 6.04 \cdot 10^4$ м²/г-ат [77] в CaO. Коэффициент b_1 находили по формуле

$$b_1 = N_2 N_O / \bar{i} (1 - N_O), \quad (3.19)$$

Ионную доля O^{2-} (N_O), среднее число атомов циркония в комплексном анионе (\bar{i}) и степень полимеризации (p), равную отношению числа мостиковых атомов кислорода ко всему количеству последнего в комплексных анионах, вычисляли по зависимостям [99], полученным для комплексообразующих элементов с четной валентностью. При константе димеризации $K_{\Pi} = 0.9$ и функциональности [99] $f = 4$:

$$\frac{1}{N_O} = 2 + \frac{1}{1 - N_O} - \frac{3}{1 + N_O \left(\frac{3}{K_{\Pi} - 1} \right)}, \quad (3.20)$$

$$\bar{i} = \frac{p + N_O}{(1 - N_O) \left[P \left(0.5f - 1 + \frac{1}{N_2} \right) - 1 + \frac{1}{N_2} - 0.5f \right]}, \quad (3.21)$$

$$p = \frac{K_{\Pi} (1 - N_O)}{K_{\Pi} (1 - N_O) + 3N_O}. \quad (3.22)$$

После определения подбором параметра F_2 и затем $F_{2,1}$ и $F_{3,1}$ расчетное выражение для σ в системе CaO - ZrO₂ имело вид:

$$\sigma = 610 - 264.6 \ln \left[\frac{b_1 + 2(1 - N_2 - 2b_1)2.7 + (4N_2 - 1 + 2b_1)3}{1 + N_2} \right]. \quad (3.23)$$

Рассчитанные по уравнению (3.21) значения N_O и далее \bar{i} и b_1 , по-видимому, справедливы для $N_2 < 0.5$ [99], что предполагает присутствие в расплаве линейных комплексных анионов. Поэтому хорошего совпадения расчетных и экспериментальных значений поверхностного натяжения можно ожидать с достаточной достоверностью в диапазоне концентраций ZrO₂ от 0 до 50 мол. %. При N_2 более 0.5 $b_1 \rightarrow 0$ и расчетные значения σ будут отклоняться от экспериментальных на заметно большие величины. Очевидно, в данном случае необходимо учитывать вклады в σ неразветвленных цепей и кольцевых структур. Характер полученных зависимостей N_O , \bar{i} и p от мольной доли ZrO₂ (рисунок 3.14) указывает, по-видимому, на корректность применения уравнений (3.19 - 3.21) до $N_2 < (0.4 - 0.45)$.

3.1.5 Рекомендации по оптимальным составам шлаков, используемых в технологии цирконий – алюминиевых сплавов

При введении в алюмокальциевые шлаки от 5 до 25 масс. % оксидов циркония значения ρ , σ , η и χ для всех исследованных составов находились в рамках технологически допустимых пределов – 2400÷3500 кг/м³, 310÷410 мН/м и 0.1 – 2.0 Па·с, 30 – 50 См/м, соответственно, для температур 1500 – 1700 °С. Такие величины должны обеспечивать большие скорости металлургических реакций и хорошее разделение образующихся продуктов – металла и шлака, а также необходимый тепловой режим электроплавильного процесса. Следовательно,

составы исследованных шлаковых расплавов могут быть рекомендованы к применению при подготовке исходных данных для ТЭО и проектирования технологии выплавки сплавов на основе системы цирконий-алюминий в условиях электропечи.

3.2 Поверхностные и объемные свойства металлических расплавов

3.2.1 Методика исследований

Для измерения поверхностного натяжения и плотности цирконий содержащего металлического расплава использовали метод лежащей капли.

Принципиальная схема опытной установки, созданной на основе метода лежащей капли, представлена на рис. 3.15. Вакуумная печь изготовлена из нержавеющей стали и имеет водоохлаждаемые стенки. Внутри печи размещены молибденовые тепловые экраны и нагреватель. Нагреватель выполнен в виде “беличьего колеса”, прутья которого изготовлены из вольфрамовой проволоки диаметром 3 мм и вставлены в массивные молибденовые кольца. Электроэнергия к нагревателю подаётся от понижающего трансформатора мощностью 40 кВт. Регулирование температуры осуществляется с помощью блока тиристоров.

Такая система позволяет устанавливать требуемые температурные режимы в интервале от комнатной температуры до 2000°C. Контроль температуры осуществляется с помощью вольфрам-рениевой или хромель-алюмелевой термопар. Показания термопар (в °C) отображаются на дисплее измерителя-регулятора ТРМ-1 фирмы “ОВЕН”. Используемый в работе метод “лежащей капли” предусматривает использование керамических подложек из оксида алюминия или оксида бериллия [14]. Кольцевое ребро в центральной части подложки формирует каплю строго симметричной формы, а сферическое углубление, ограниченное этим ребром, увеличивает объём исследуемого образца и таким образом точность измерения плотности

расплава растёт. При этом учитывают коэффициент термического расширения соответствующей керамики. Объём сферического углубления определяют с помощью ртути. Подложку взвешивают, а затем в неё заливают ртуть, излишки которой выдавливают с помощью стекла и вновь проводят взвешивание. По массе ртути и её плотности определяют объём подложки. Подложки и тигли для выплавки образцов перед опытом промывали спиртом и прокаливали в вакууме [76].

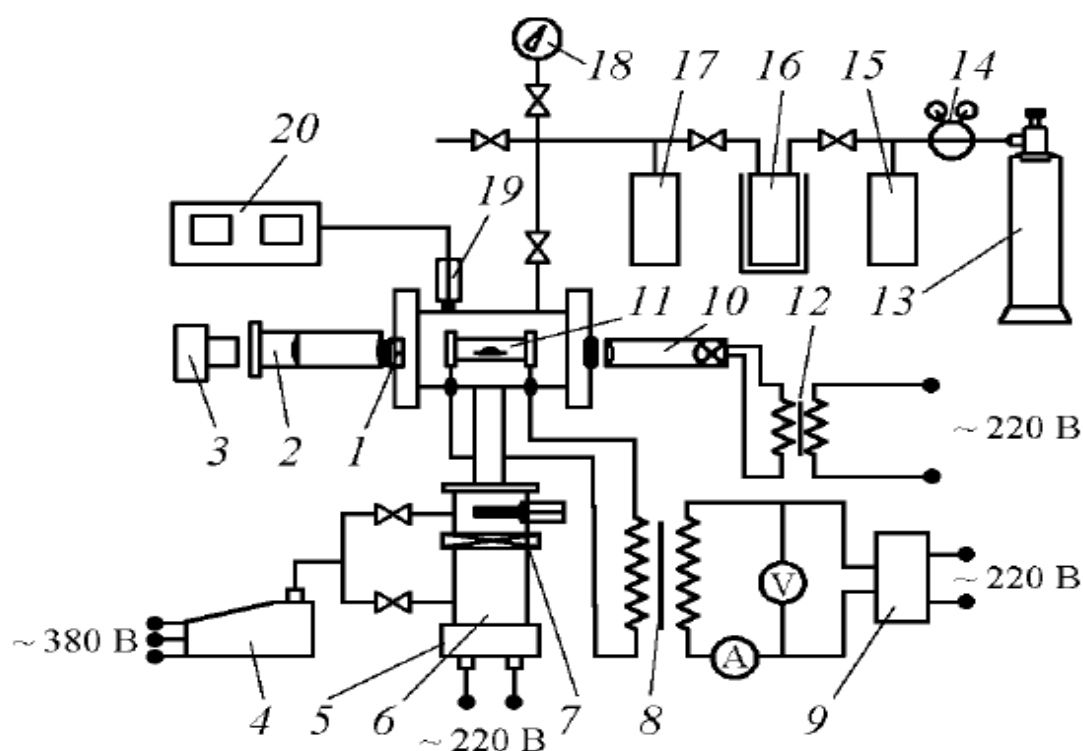


Рисунок 3.15 – Общая схема установки для исследования плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов: 1 — вакуумная печь; 2 — оптическая система; 3 — цифровая фотокамера; 4 — форвакуумный насос; 5 — диффузионный насос; 6 — вакуумный затвор; 7 — азотная ловушка; 8 — силовой трансформатор; 9 — тиристорный блок; 10 — осветитель; 11 — нагреватель печи; 12 — трансформатор питания осветителя; 13 — гелиевый баллон; 14 — редуктор; 15 — моностат; 16 — поглотительная колонка; 17 — накопительная емкость очищенного гелия; 18 — манометр; 19 — манометрические лампы; 20 — вакуумметр

Поверхность образцов перед опытом механически зачищали и промывали спиртом. После взвешивания образец на подложке помещали на столик экспериментальной установки так, чтобы центр исследуемого образца совпадал с горизонтальной осью высокотемпературной камеры, и столик нивелировали в горизонтальной плоскости. Эксперименты проводили в диапазоне от температуры плавления исследованных металлов до 1750°C. Перед проведением серии опытов экспериментальную установку вакуумировали до 10⁻⁵ – 10⁻⁶ мм рт. ст. и прогревали до 1500°C в течение часа. После загрузки образца печь откачивали до высокого вакуума при прогреве до 200 – 400°C. Затем температуру повышали до 1750°C и проводили съёмку образца с шагом по температуре 50°C и выдержкой в течение 10 мин при каждой температуре в режиме охлаждения. Съёмку образцов проводили с помощью цифровой камеры марки Sony с 10-мегапиксельной CCD матрицей и длиннофокусным объективом марки Tamron Af 28–300 mm. По окончании опыта снимки передавали в компьютер.

Истинные размеры образца определяли с помощью графического пакета ScnImage. Калибровку снимков осуществляли с помощью кварцевой пластинки известных размеров, помещенной в установку рядом с исследуемым объектом. Выбор кварца в качестве калибра объясняется практически нулевым коэффициентом термического расширения данного материала.

В этом методе жидкая капля рассматривается как симметричное тело вращения с вертикальной осью Z, совпадающей с направлением силы тяжести (рис. 3.16). Вся совокупность точек поверхности капли описывается уравнением Лапласа:

$$z = a^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3.18)$$

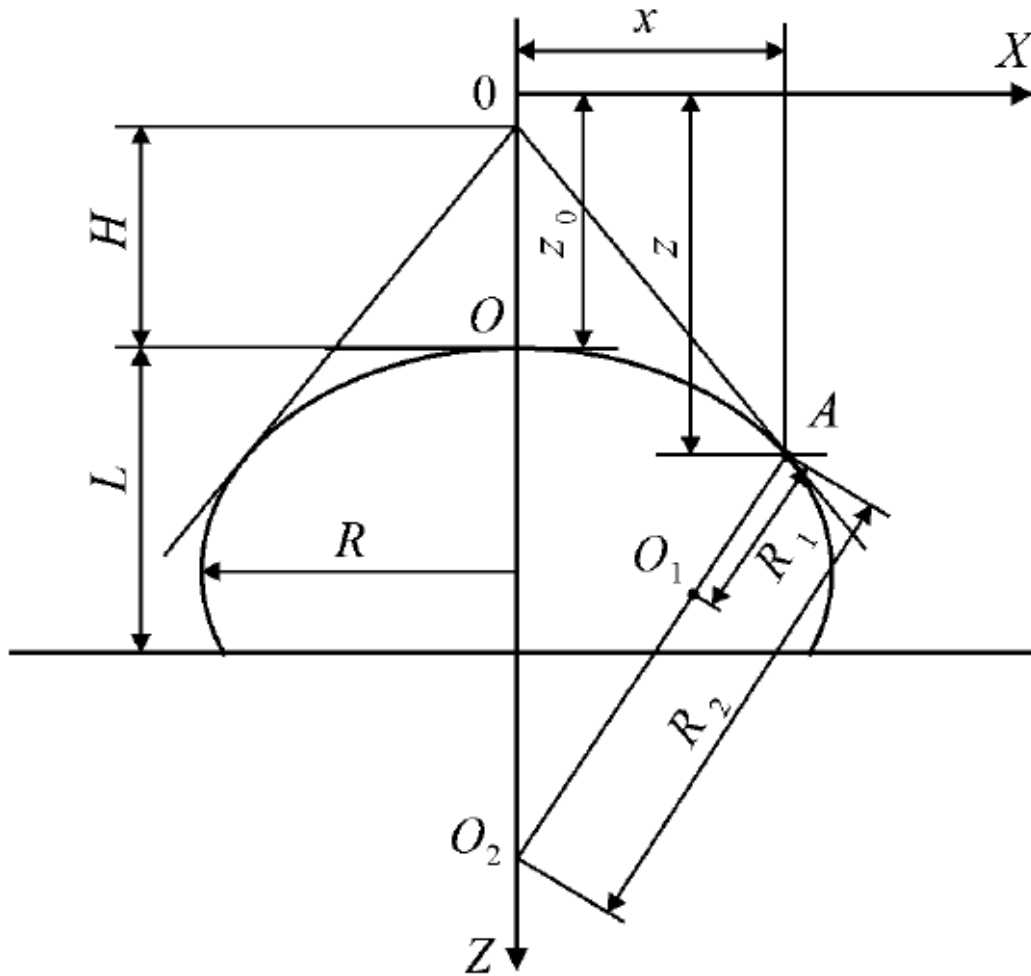


Рисунок 3.16 – Геометрические параметры меридионального сечения капли: O, Z, X — начало координат, оси абсцисс и ординат, соответственно; A — произвольная точка поверхности капли; x, z — абсцисса и ордината точки A , соответственно; R_1 — главный радиус кривизны профиля капли в точке A в плоскости рисунка; R_2 — главный радиус кривизны профиля капли в точке A перпендикулярно плоскости рисунка; O_1, O_2 — центры кривизны радиусом R_1 и R_2 , соответственно; L — высота капли; O — полюс профиля капли; H — расстояние от полюса профиля капли O до точки пересечения касательной к профилю капли в точке A с осью ординат Z ; R — радиус экваториального сечения капли; Z_0 — координата полюса капли

где a — капиллярная постоянная, характерная для каждой жидкости. Точного решения уравнения (1) не существует, однако оно может быть получено численными методами с необходимой степенью точности. Поверхностное натяжение затем можно вычислить по выражению $\sigma = a^2 \Delta \rho g$, где $\Delta \rho$ — разность плотностей жидкости и термодинамически равновесной с ней газовой фазы; g — ускорение силы тяжести. Располагая координатами точек поверхности капли, можно вычислить ее объём, а затем по массе капли определить её плотность.

На рис. 3.16 показаны легко измеряемые параметры капли R и H — радиус экваториальной области капли и расстояние от полюса до вершины прямого угла, образованного касательными к контуру капли, проходящими под углом 45° к вертикальной оси, соответственно.

Таким образом, измерив параметры капли H , L и R (рис. 3.16) и введя их в качестве начальных условий в компьютерную программу, можно получить массив точек, описывающих контур капли. Используя этот массив, программа с учетом массы капли позволяет вычислить плотность и поверхностное натяжение жидкости [76].

3.2.2 Экспериментальные результаты

В экспериментах были использованы образцы сплавов $Zr - Al$, полученные путем алюминиотермического восстановления циркония [59] из его диоксида в печи сопротивления и содержащие от 19.2 до 26.5 ат.% Zr (табл. 5.2). Для удобства в дальнейшем будем считать: образец 1 — 26.5 ат.% или 54.5 масс.% (опыт 9), образец 2 — 21.9 ат.% или 48.6 масс.% (опыт 10), образец 3 — 19.2 ат.% или 44.3 масс. % (опыт 11).

Расчет поверхностного натяжения сплавов $Zr - Al$ с использованием данных [100] и формулы [77] :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i, \quad (3.24)$$

где σ – поверхностное натяжение i - го компонента, N_i – молярная доля компонентов, n – общее число компонентов, показал (рис. 3.17), 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.

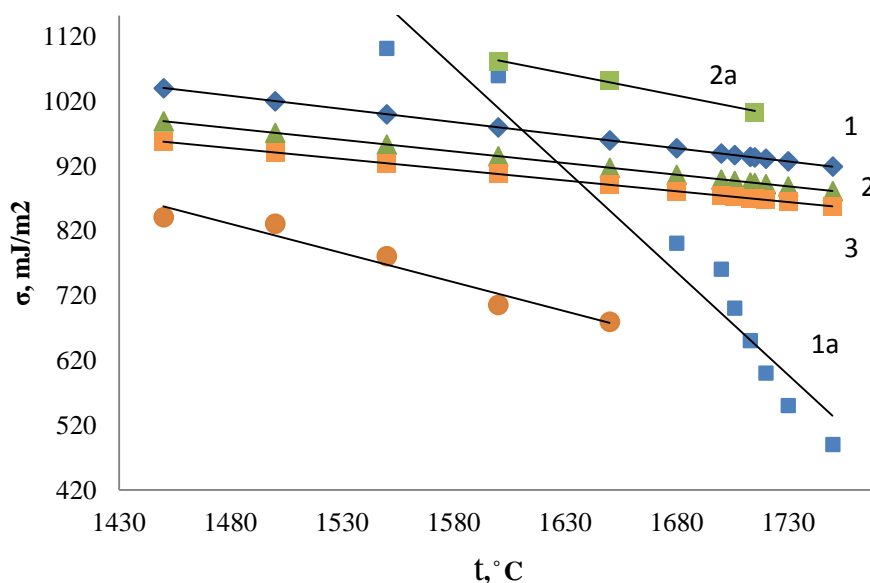


Рисунок 3.17 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры расчетные данные (1, 2, 3) и – экспериментальные (1а, 2а, 3а): 1, 1а - 26.5 ат. % Zr; 2, 2а - 21.9 ат. % Zr; 3, 3а - 19.2 ат. % Zr

Выявленные различия в тенденциях изменения расчетных и экспериментальных данных поверхностное натяжения, очевидно, объясняются возможностью образования для исследуемого интервала состава сплавов

интерметаллических соединений и эвтектики [56, 59]. Анализ диаграммы состояния системы алюминий-цирконий [56] показывает, что при увеличении содержания *Zr* от 15 до 35 ат. % она характеризуется образованием конгруэнтных интерметаллических соединений Al_3Zr (1560⁰С, 25.5 ат. % *Zr*) и Al_2Zr (1645⁰С, 34 ат. % *Zr*) и наличием эвтектики (1490⁰С, 26.5 ат. % *Zr*) между этими соединениями.

Состав сплава 1 (26.5 ат. % *Zr*) соответствует эвтектическому и характеризуется наличием интерметаллических соединений Al_3Zr и Al_2Zr [59] 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 [59]. 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 [59, 77, 100], 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 [77] по разнице между экспериментальными значениями поверхностного натяжения этих контактирующих фаз. Согласно данным в разделе 3.1.2 и [101], значение поверхностного натяжения для шлаков, содержащих менее 1.5 мол. % ZrO_2 изменялось незначительно и для расчетов межфазного натяжения было принято равным 400 мДж/м².

Как видно из табл. 3.4, при температуре 1600⁰С с уменьшением содержания *Zr* в сплаве от 26.5 до 19.2 ат. % наблюдается существенное снижение

межфазного натяжения. При увеличении температуры более 1630⁰С эта тенденция, вследствие более существенного уменьшения σ для сплава 1 будет другой и значения межфазного натяжения сплава 1 будут близкими к значениям межфазного натяжения для сплава 3. 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

Таблица 3.4 – 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

протекании металлотермического процесса. Следует также отметить, что с ростом концентрации диоксида циркония в шлаке до 18 мол. % поверхностное натяжение этого шлака будет уменьшаться [101], что будет влиять на увеличение межфазного натяжения и способствовать улучшению разделения металла и шлака.

Измерение плотности, также влияющей на разделение фаз, показало, что ее значения для сплавов 1 и 2 для температуры 1600⁰С составили 4600 и 5200 kg·m⁻³,

соответственно. Плотность контактирующего с металлом шлака при металлотермическом процессе для этой температуры [101] составляет около $2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ и, следовательно, разница между плотностями равняется $2100 - 2600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Это должно способствовать хорошему разделению металла и шлака.

У сплава 3 значение ρ для температуры 1600°C составляет около $3000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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 $-(0.2 - 0.4) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$.

Таблица 3.5 – Результаты измерений поверхностного натяжения и плотности образцов 1 и 3 (табл. 5.6)

Образец 1			Образец 3		
t°, C	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	t°, C	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
1500	4090.9	537	1500	3555.7	601
1550	4083.7	532	1550	3537.7	595
1600	4074.2	528	1600	3530.3	584
1650	4061.9	520	1650	3516.3	581
1700	4053.5	518	1700	3510.8	573
1750	4041.3	513	1750	3500.1	569
1800	4036.7	510	1800	3486.8	564
$\rho_1 = 4.3882 - 1.9722 \cdot 10^{-4} \cdot t$ $\sigma_1 = 651 - 0.078 \cdot t$			$\rho_3 = 3.8855 - 2.2185 \cdot 10^{-4} \cdot t$ $\sigma_3 = 768 - 0.114 \cdot t$		

В следующей серии экспериментов исследовали образцы 1 и 3 (номера соответствуют номерам опытов в табл. 5.6), полученные при алюмино-кальцийтермическом восстановлении циркония в печи сопротивления и затем подвергнутые электродуговому переплаву в печи 5SA.

Химический состав образца 1, масс. %: Zr = 52.4, Al = 46.55, Ca = 1.12, N = 0.0029, O = 0.14.

Химический состав образца 3, масс. %: Zr = 44.85, Al = 42.62, Ca = 1.48, Mo = 3.92, Ti = 4.26, N = 0.033, O = 0.17.

Данные по измерению плотности и поверхностного натяжения образцов 1 и 3 показали, что с увеличением температуры ρ и σ линейно снижаются. Присутствие молибдена и титана в образце 3 способствует увеличению поверхностного натяжения и снижению плотности.

Образцы 7 и 8 (табл. 5.6), полученные после металлотермической плавки в индукционной печи, так же перед измерением поверхностного натяжения и плотности подверглись электродуговому переплаву.

Химический состав образца 7, масс. %: Zr = 58.6, Al = 41.62, N = 0.0093, O = 0.168.

Химический состав образца 8, масс. %: Zr = 44.36, Al = 48.06, Ca = 0.66, Mo = 3.86, Ti = 4.12, N = 0.0093, O = 0.09.

Таблица 3.6 – Результаты измерений поверхностного натяжения и плотности образцов 7 и 8 (табл. 5.6)

Образец 7			Образец 8		
t°С	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	t°С	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²
1500	4257.7	802	1500	3971.5	929
1550	4249.3	799	1550	3959.6	924
1600	4240.9	785	1600	3950.9	918
1650	4224.4	759	1650	3936.2	911
1700	4214.1	744	1700	3922.0	907
1750	4196.4	731	1750	3913.9	898
1800	4190.4	709	1800	3899.3	890
$\rho_7 = 4.6261 - 2.43255 \cdot 10^{-4} \cdot t$ $\sigma_7 = 1302 - 0.328 \cdot t$			$\rho_8 = 4.2908 - 2.1445 \cdot 10^{-4} \cdot t$ $\sigma_8 = 1106 - 0.118 \cdot t$		

Как видно из табл. 3.6 и рис. 3.20 и 3.21, для образцов 7 и 8 наблюдается такая же тенденция в изменении свойств как и для образцов 1 и 3 - наличие молибдена и титана способствует снижению плотности и увеличению поверхностного натяжения.

3.3 Выводы

1. Описаны использованные методики для измерения поверхностного натяжения, плотности, вязкости и электропроводности оксидно-фторидных и металлических расплавов. Относительная ошибка при исследовании оксидно-фторидных расплавов составила для поверхностного натяжения 6.82%, плотности – 3.72 %, вязкости – 5.66% и электропроводности - 4,5%.

2. Установлены температурные и концентрационные зависимости вязкости и электропроводности цирконий и молибденсодержащих оксидно-фторидных шлаковых расплавов. Полученные результаты свидетельствуют, что цирконий и молибден в оксиднофторидном расплаве проявляют комплексообразующие свойства, а основными носителями электричества являются ионы кальция и фтора. Проведена оценка соотношения ионной и электронной проводимости в цирконийсодержащих алюминийкальциевых шлаках.

2. Выявлены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности цирконий- и молибденсодержащих оксидно-фторидных шлаковых расплавов. Экспериментальные результаты по поверхностным и объемным свойствам согласовались с данными расчетов по полимерной модели оксидных расплавов и в совокупности с данными по вязкости дополнительно указывают на комплексообразующий характер поведения циркония и молибдена в расплаве оксидно-фторидного шлака.

4. Экспериментально определены температурные зависимости поверхностного натяжения и плотности цирконий-алюминиевых сплавов, содержащих, 40-60 масс. % Zr и выявлено влияние на эти свойства добавок титана и молибдена.

5. Полученные данные по поверхностным свойствам использованы для оценочных расчетов межфазного натяжения между шлаком, содержащим 5 - 25 % ZrO_2 , и сплавами Zr-Al с концентрацией циркония 40 - 60 %. Установлено, что значения межфазного натяжения между сплавами $Zr - Al$ и шлаком существенно

зависят от образования интерметаллических соединений Al_xZr_y в металле и концентрации диоксида циркония в шлаке.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ Zr – Al ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО – ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

4.1 Методика исследований

Для проведения исследований ДТА использовался синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH), позволяющий проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Настоящая методика позволяет определить температуры плавления и удельные теплоты плавления металлов и оксидов металлов.

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, которая с доверительной вероятностью $P = 0.95$ не превышает значений, указанных в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Погрешность результатов анализа

Величина	Диапазон измерений	Границы относительной погрешности результата измерения не превышает, % ($P=0.95$)	Характеристики прецизионности		Предел	
			$\sigma_{\text{ГОТН}}, \%$	$\sigma_{\text{РОТН}}, \%$	$C_{\text{РОТН}}, \%$	$R_{\text{РОТН}}, \%$
Температура плавления °С	от 100 до 1550	0.15	0.06	0.06	0.2	0.2
Удельная теплота плавления, кДж/кг	от 3 до 30000	1.0	0.3	0.3	1.0	0.8

Метод основан на измерении абсолютной температуры образца и разницы температур, возникающая между исследуемым образцом и эталоном, пропорциональной разности теплового потока между ними. Регистрация

температуры производится при помощи электрической схемы, включающей в себя термопары.

Для измерений использовали следующее оборудование:

- Синхронный термоанализатор Netzsch STA 409 PC.
- Персональный компьютер (ПК) на базе процессора Intel или AMD.
- Программный комплекс Proteus.
- Аргон газообразный, ГОСТ 10157.
- Весы аналитические.
- Тигли, алундовые или платиновые.

Допускается использование других типов средств измерения, вспомогательных устройств, материалов и реактивов, обеспечивающих точность анализа, предусмотренную настоящей методикой.

Для достоверной точности проводимых исследований необходимо соблюдать условия измерений:

Температура воздуха, °С	20±5
Относительная влажность воздуха при 25°С, %	30-80
Напряжение питающей сети, двухфазное, В	220
Частота переменного тока, Гц	50±5
Атмосферное давление, кПа	84-107

Отсутствие в окружающей среде взрывоопасных или агрессивных газов и паров, магнитных и электрических полей, механических колебаний и вибрации.

Заземление приборов.

Подготовка образцов к анализу.

Взвешивают тигли, используемые для измерения. Навеску стандартного образца и исследуемого материала массой 30-50 мг взвешивают на аналитических весах, помещая ее непосредственно во взвешенный тигель. Если стандартный образец и исследуемый материал представляет собой порошок, его утрамбовывают в тигле при помощи чистого инструмента для удаления воздуха из объёма пробы.

Выполнение измерений.

Построение градуировочной зависимости.

Построение градуировочной зависимости выполняется с использованием стандартных образцов с аттестованными значениями в области интересуемых величин исследуемых параметров.

Измерение контрольной пробы.

С целью проверки корректности градуировочной зависимости производят контрольное измерение аттестованных значений стандартного образца одного из металлов. В случае получения значений, удовлетворяющих требованиям, приступают к измерению исследуемых образцов.

Измерение пробы

Измерение температуры плавления, удельной теплоты плавления проводят с использованием градуировочной зависимости.

При выполнении всех измерений на дифференциальном сканирующем калориметре следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

Проводят по три измерения в условиях повторяемости температуры и удельной теплоты плавления образца и по два измерения в условиях промежуточной прецизионности.

Значения результатов измерений выводятся на дисплее ПК, подсоединенного к анализатору.

Контроль прецизионности результатов измерения.

Контроль прецизионности результатов измерений предусматривает следующие формы:

- контроль повторяемости;
- контроль воспроизводимости;
- контроль точности.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводится согласно руководству по эксплуатации калориметра.

Контроль повторяемости.

Контроль повторяемости результатов измерений проводят при получении каждого результата измерений.

Контроль повторяемости проводят методом сравнения разности трех результатов параллельных измерений r' , полученных в условиях повторяемости, при анализе пробы с пределом повторяемости Cr , значения которого приведены в таблице 1.

Результаты контроля приводят в рабочем журнале.

Повторяемость результатов параллельных измерений признают удовлетворительной, если

$$r' = |X_{\max} - X_{\min}| \leq Cr, \quad (4.1)$$

где X_{\max} и X_{\min} – максимальное и минимальное значение результатов параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости.

В этом случае вычисляют результат измерения по формуле

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{i=1}^3 X_i}{3}. \quad (4.2)$$

При превышении предела повторяемости измерение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Контроль промежуточной прецизионности.

Контроль промежуточной прецизионности результатов измерений проводят с использованием рабочих проб. Оперативный контроль промежуточной прецизионности проводят методом сравнения расхождения двух результатов измерений R' (\bar{X}_1 и \bar{X}_2), полученных в условиях промежуточной прецизионности (разные исполнители, разное время измерений, разные реактивы) при анализе одной и той же пробы – с пределом промежуточной прецизионности R значения которого приведены в таблице 4.1.

Промежуточная прецизионность результатов измерений удовлетворительна, если выполняется условие:

$$R' = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R. \quad (4.3)$$

В этом случае вычисляют результат измерения по формуле:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{n}. \quad (4.4)$$

При превышении предела промежуточной прецизионности измерение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результаты контроля записывают в журнал “Контроль промежуточной прецизионности”.

Контроль точности.

Контроль погрешности результатов измерений производят с использованием стандартных образцов предприятия тепловых свойств материалов. Разность между результатом измерения, полученного по стандартному образцу $\bar{X}_{\text{н}}$ и аттестованным значением стандартного образца A не должна превосходить критической разности CD , значения которой приведены в таблице 4.2. Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$CD' = \frac{|\bar{X}_{\text{co}} - A| \cdot 100}{\bar{X}_{\text{co}}}$$

Результаты контроля записывают в журнал “Контроль точности результатов измерения”.

Таблица 4.2 – Значение критической разности (CD), используемые при контроле точности результатов измерений

Величина	Диапазон измерений	CD, %
Температура плавления, °С	от 100 до 1550	0.14
Удельная теплота плавления, кДж/кг	от 0 до 30000	1.0

Исследованные методом дифференциально-сканирующей калориметрии образцы шихт затем подвергались рентгенофазовому анализу (РФА). Метод РФА основан на том, что каждое кристаллическое вещество дает специфическую дифракционную картину с определенным количеством, расположением и интенсивностью линий. Дифракционная картина фиксируется с помощью дифрактометров ДРОН [103].

При выполнении рентгенофазового анализа съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-3.0" с автоматическим программным управлением. Съемку осуществляли в отфильтрованном монохроматизированном CuK_{α} – излучении.

Применение дифрактометров повышает точность, чувствительность и экспрессность исследований. Фотометод дает дополнительные по сравнению с дифрактометрическим, сведения для разделения линий, принадлежащих фазам с разной дисперсностью и предысторией, что облегчает проведение фазового анализа порошков с гетерогенной структурой и порошковых смесей.

Если качественно фазовый состав смеси известен, то по относительной интенсивности линий разных фаз можно оценить их количественное соотношение, так как интенсивность линий каждой из фаз пропорциональна количеству ее в смеси. В другом варианте для проведения количественного

фазового анализа измеряют интенсивности линии исследуемого образца и эталона.

Расшифровка дифрактограмм производилась с использованием литературных данных, а также карточек JCPDS (International Centre For Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

4.2 Экспериментальные результаты восстановления циркония из оксидов алюминием и кальцием

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 $1450^{\circ}C$, со скоростью $5^{\circ}/мин$. В экспериментах использовались навески шихт с изменением массового соотношения компонентов:

- 1) $ZrO_2 : Al$, $1.4ZrO_2 : Al$, $2.13ZrO_2 : Al$
- 2) $ZrO_2 : Al$ и $ZrO_2 : (Al+Ca)$ от 2.1:1.0 до 1.0: 1.0.

Масса навесок составляла 30 – 31 мг. Перед проведением опыта навеску тщательно перемешивали и затем помещали в тигель.

На рисунке 4.1 представлены кривые ТГ и ДСК для образца с содержанием $ZrO_2 : Al$ равном 1:1. При температуре $658.2^{\circ}C$ был обнаружен эффект эндотермии, вызванный плавлением алюминия. Экзотермический эффект с максимумом при $907.7^{\circ}C$ свидетельствует о частичном окислении алюминия (увеличение массы образца на кривой ТГ при температурах более $800^{\circ}C$) и наиболее активной фазе процесса алюминотермического восстановления

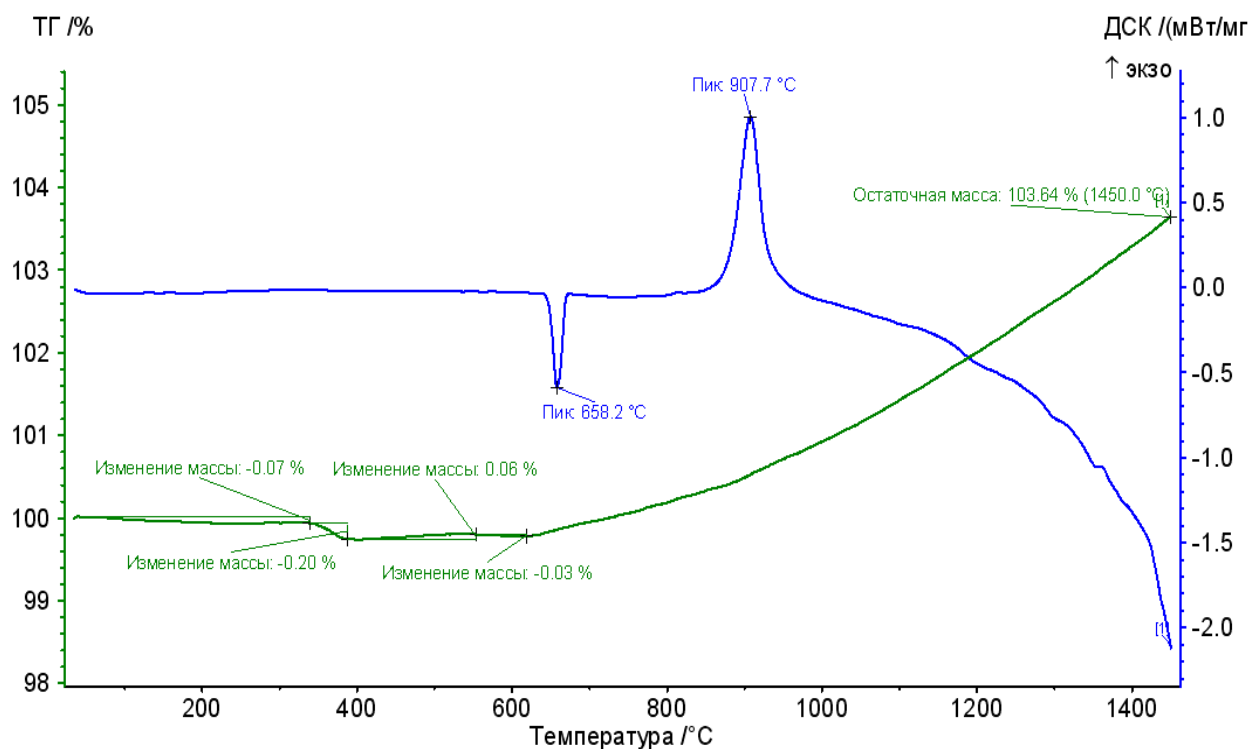


Рисунок 4.1 – Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов $ZrO_2 : Al$ со скоростью $5^\circ/мин$ в среде аргона

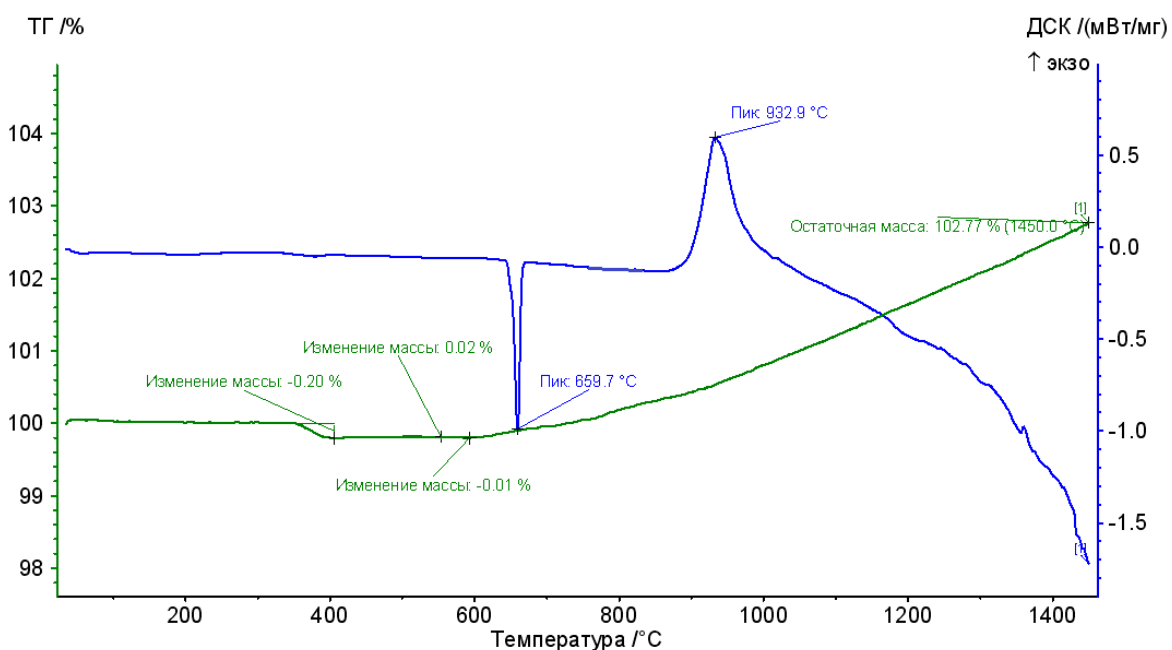


Рисунок 4.2 – Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов $1.4ZrO_2 : Al$ со скоростью $5^\circ/мин$ в среде аргона

диоксида циркония. Результаты фазового анализа показали, что такой экзотермический эффект вызван образованием конгруэнтно устойчивого интерметаллида Al_3Zr .

На рисунке 4.2 представлены кривые ТГ и ДСК для образца с содержанием $ZrO_2 : Al$ равном 1.4:1. При температуре $659.7\text{ }^\circ\text{C}$ был обнаружен эффект эндотермии, вызванный плавлением алюминия. Экзотермический эффект с максимумом при $932.9\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о частичном окислении алюминия (увеличение массы образца на кривой ТГ при температурах более 800°C) и наиболее активной фазе процесса алюминотермического восстановления диоксида циркония. Результаты фазового анализа показали (рисунок 4.2), что такой экзотермический эффект вызван образованием конгруэнтно устойчивого интерметаллида Al_3Zr при несколько большей температуре по сравнению с рисунком 4.1.

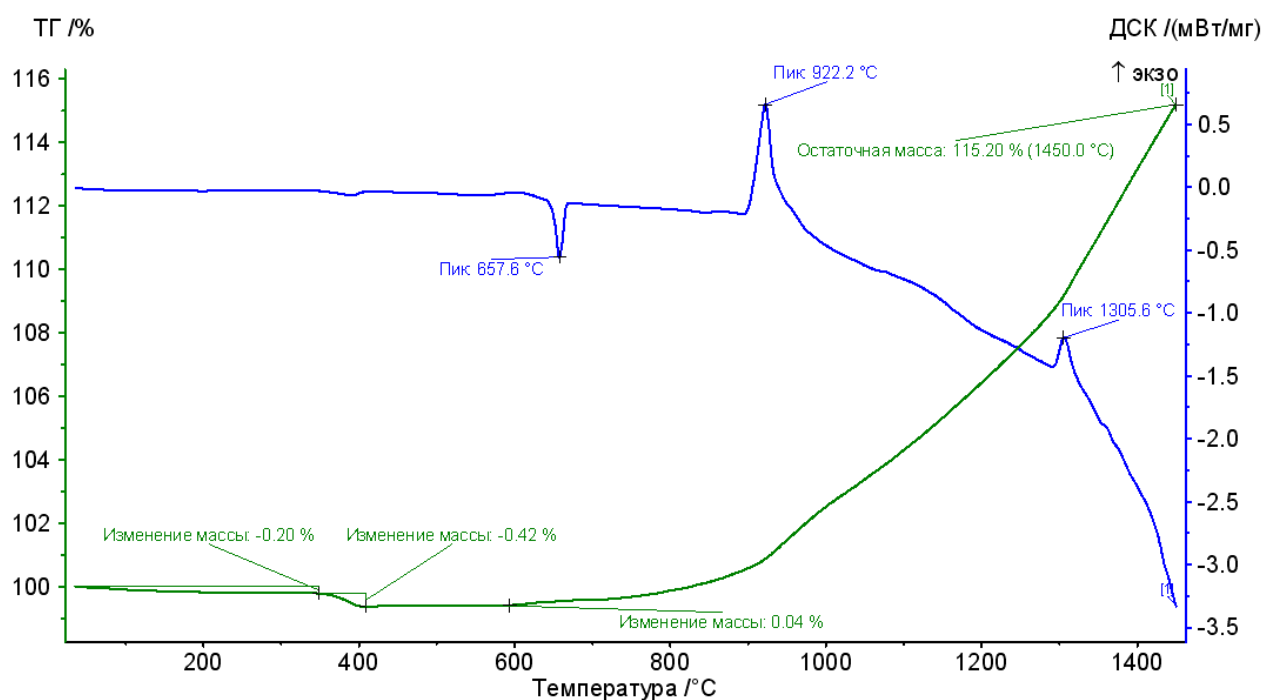


Рисунок 4.3 – Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов $2.13\text{ }ZrO_2 : Al$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в среде аргона

На рисунке 4.3 представлены кривые ТГ и ДСК для образца с содержанием $ZrO_2 : Al$ равном 2.13:1. При температуре $657.6\text{ }^\circ\text{C}$ был обнаружен эффект

эндотермии, вызванный плавлением алюминия. Экзотермический эффект с максимумом при 922.2 °С свидетельствует о частичном окислении алюминия (увеличение массы образца на кривой ТГ при температурах более 800°С) и наиболее активной фазе процесса алюминотермического восстановления диоксида циркония. Результаты фазового анализа показали, что такой экзотермический эффект вызван образованием конгруэнтно устойчивого интерметаллида Al_3Zr .

Сравнение исследуемых образцов представлено на рисунке 4.4.

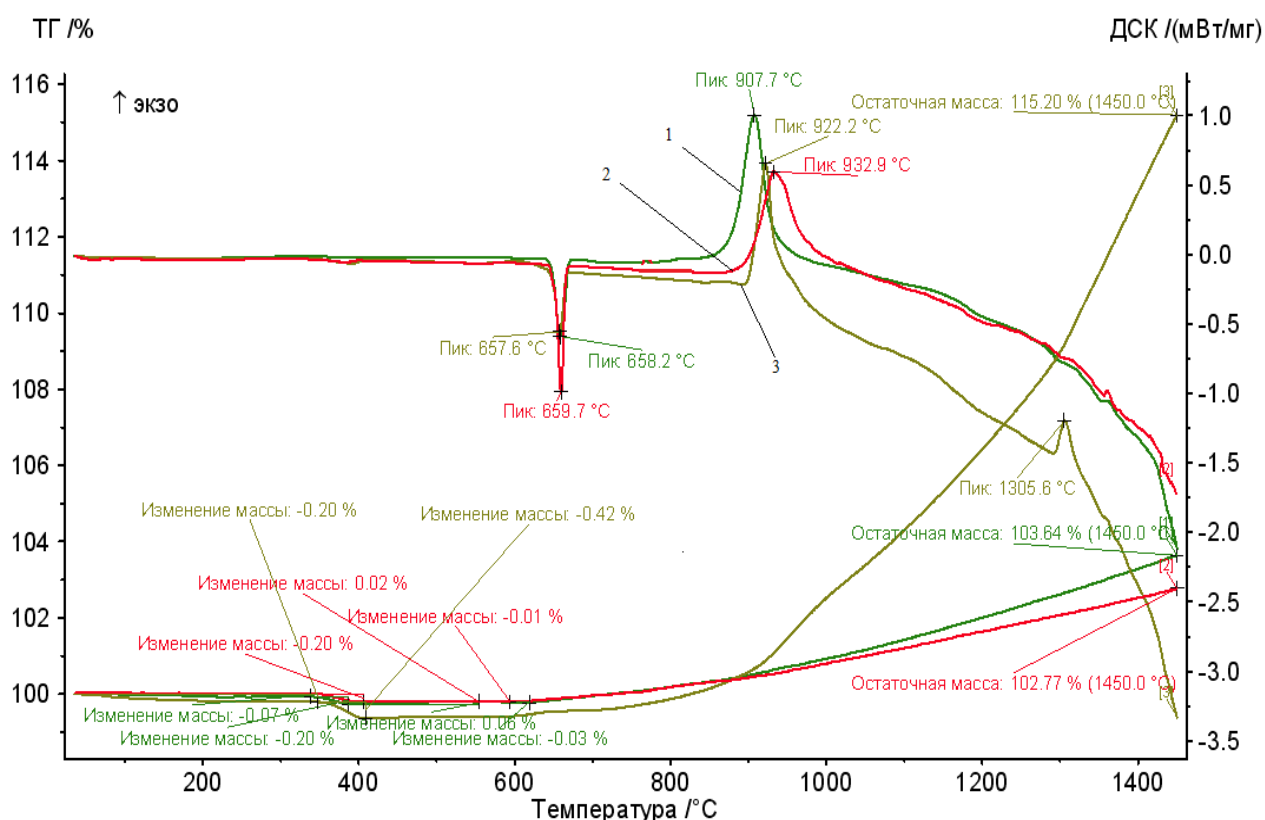


Рисунок 4.4 – Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов 1) $ZrO_2 : Al$ 2) $1.4ZrO_2 : Al$ 3) $2.13ZrO_2 : Al$ со скоростью 5°/ мин в среде аргона

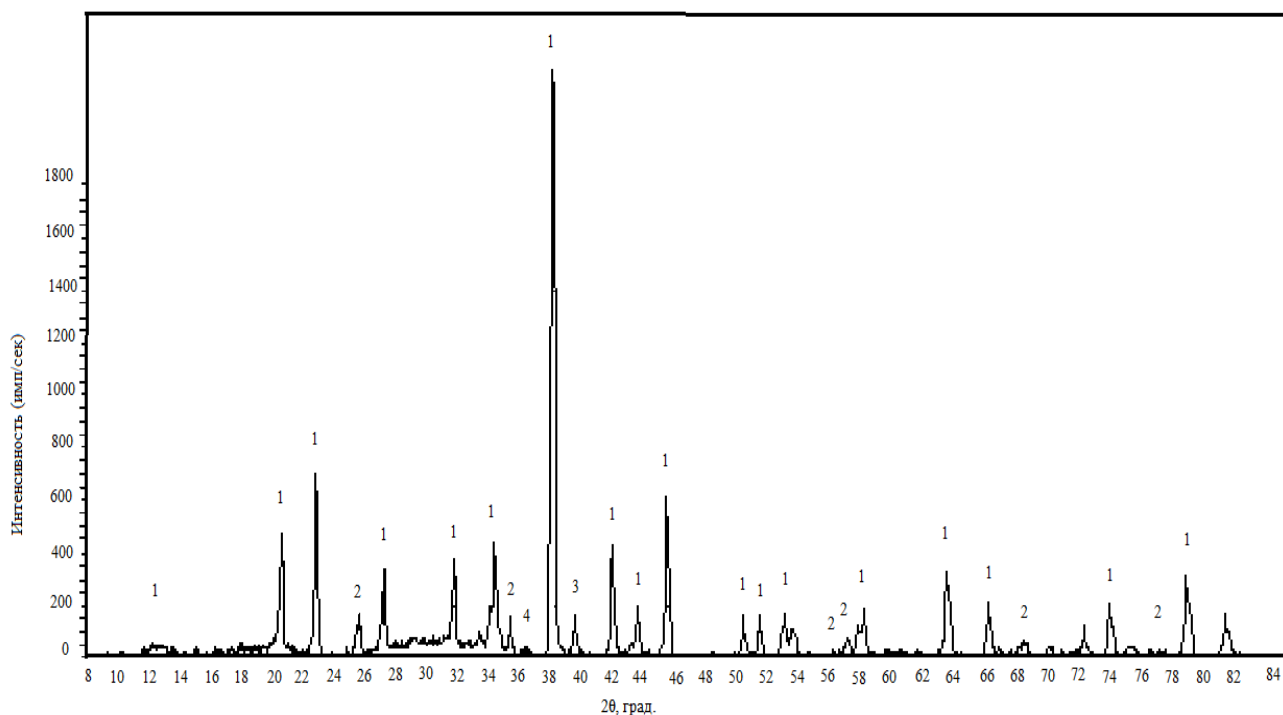


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма продуктов после нагрева шихты с соотношением компонентов $ZrO_2 : Al$ равном 1:1 со скоростью $5^\circ/мин$ в среде аргона до $1450^\circ C$: 1 – Al_3Zr ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – ZrO ; 4 – $AlZr$ (следы)

Как видно из рисунка 4.4, эндотермические эффекты исследуемых образцов, находятся практически в одном интервале температур. Экзотермические эффекты, в свою очередь, различаются на достаточно большие величины. При увеличении концентрации ZrO_2 в шихте, экзотермический эффект сдвигается в область более высоких температур. Так как данные рентгено-фазового анализа указывают на то что экзотермические реакции образцов вызваны образованием интерметаллида Al_3Zr , то образование интерметаллидов с содержанием циркония больше чем 1:1, будет протекать, видимо, при большей температуре.

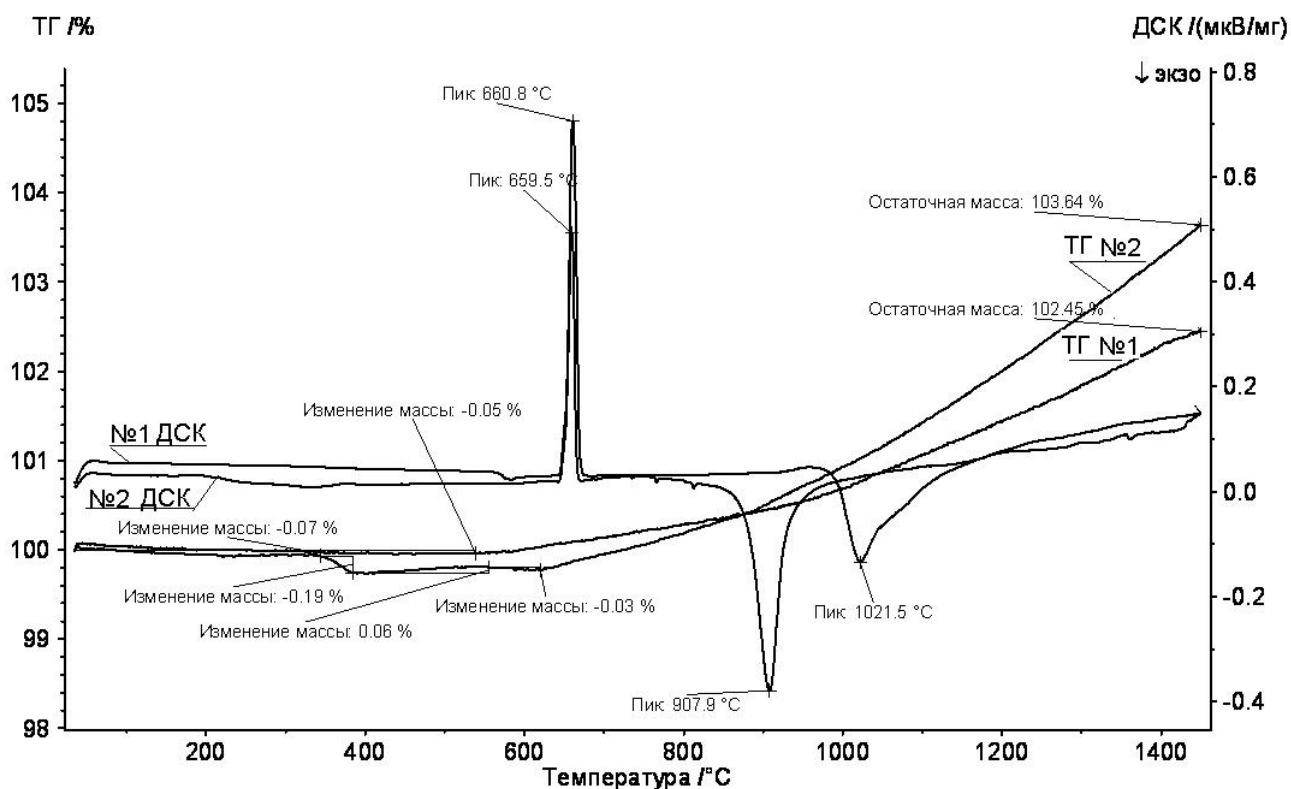


Рис. 4.6 – Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца при нагреве шихт с соотношением компонентов $ZrO_2 : Al$ (1) и $ZrO_2 : (Al+Ca)$ – (2) равном 1:1 со скоростью 5°/мин в среде аргона

На рис. 4.6 представлены результаты взаимодействия диоксида циркония с алюминием и комплексным восстановителем Al+Ca. При соотношении компонентов $ZrO_2 : Al$ и $ZrO_2 : (Al+Ca)$ равном 1:1, на кривых ДТА выявлены эндотермические эффекты при температурах 659.5 – 660.8 °С, вызванные плавлением алюминия. Экзотермические эффекты с максимумами при 907.9 и 1021.5 °С, видимо, свидетельствуют о частичном окислении алюминия (увеличение массы образца на кривой TG при температурах более 800°С) и наиболее активной фазе процесса алюмино- и алюмино-кальцийтермического восстановления диоксида циркония.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов ДТА, выполненный на дифрактометре "ДРОН – 3.0", показал, что как при алюмино- (рис. 4.5), так и алюмино-кальцийтермическом взаимодействии обнаруженные

экзотермические максимумы соответствуют образованию устойчивого конгруэнтного соединения Al_3Zr . Частичная замена (15 %) в шихтах алюминия на кальций способствовала росту величины экзотермического теплового эффекта и смещению экзотермического максимума в область более низких температур (907.9), а также выявлению на дифрактограмме РФА рефлексов относительно легкоплавкого (1395 °С) соединения Al_3Zr_5 . Обнаружение в продуктах ДТА-экспериментов ZrO (рис.) указывает на последовательность превращения диоксида циркония при металлотермическом восстановлении через стадию образования промежуточного соединения – монооксида циркония. Аналогичные результаты были получены и при других соотношениях ZrO_2 и компонентов-восстановителей в шихтах.

4.3 Выводы

1. Описана методология проведения эксперимента методом сканирующей калориметрии.
2. Изучены термические особенности взаимодействия в шихтах следующих составов:
 - 1) $\text{ZrO}_2 : \text{Al}$, $1.4\text{ZrO}_2 : \text{Al}$, $2.13\text{ZrO}_2 : \text{Al}$
 - 2) $\text{ZrO}_2 : \text{Al}$ и $\text{ZrO}_2 : (\text{Al}+\text{Ca})$ от 2.1:1.0 до 1.0: 1.0.

Выявлено, что эндо-термические эффекты вызваны плавлением алюминия. Экзотермический эффект свидетельствует о частичном окислении алюминия и наиболее активной фазе процесса алюминотермического восстановления циркония.

3. Установлено, что на начальной стадии взаимодействия жидкого алюминия с диоксидом циркония образуется конгруэнтно устойчивый интерметаллид Al_3Zr . Частичная замена (15 %) в шихтах алюминия на кальций способствует росту величины экзотермического теплового эффекта, смещению экзотермического

максимума в область более низких температур и образованию как основной фазы в виде Al_3Zr , так и соединения Al_3Zr_5 .

4. Найдено, что при металлотермическом восстановлении циркония из его диоксида циркония процесс идет через последовательное превращение через стадию образования промежуточного соединения – монооксида циркония.

5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Zr-Al

5.1 Исходные материалы

В качестве исходного материала для приготовления шихты использовали оксиды циркония, титана, молибдена, кальция, а также чистый алюминий и фторид кальция.

В таблице 5.1 представлены материалы, используемые для получения сплавов.

Таблица 5.1 – Квалификация исходных реактивов

Элемент	Квалификация
TiO ₂	ЧДА
MoO ₃	ЧДА
CaF ₂	Ч
CaO	Ч
ZrO ₂	Ч, ЦРО – 1
Al (порошок 0.1-3.0 мм)	Ч, ПА – 1

5.2 Описание экспериментов и используемое оборудование

В качестве исходных материалов для приготовления шихты и последующего металлотермического восстановления, в первой серии экспериментов, использовали компоненты: ZrO₂, Al, CaO, CaF₂. Оксид и фторид кальция добавляли в шихты с целью образования легкоплавкой подвижной

шлаковой системы для обеспечения разделения образующихся при металлотермических плавках сплава Zr – Al и алюминатного шлака.

Во второй серии экспериментов в шихту в качестве восстановителя добавляли также гранулированный Ca. Так же были предприняты попытки использования в шихтах оксидов TiO₂ и MoO₃.

При проведении экспериментов по металлотермическому восстановлению циркония сначала компоненты шихты тщательно перемешивали в стеклянных банках. В лабораторной печи сопротивления Таммана в графитовую трубу, одновременно являющуюся нагревателем, устанавливали на подставке корундовый тигель. Печь разогревали до температур 1400 – 1600 °С и проводили загрузку шихт массой 100 – 150 г. Постоянный контроль температуры обеспечивался термопарой ВР5/20, подключенной к милливольтметру АРРА 207 и помещенной в алундовый чехол, рядом с тиглем. После проплавления шихты расплав выдерживали 15 – 20 минут при температурах 1600 – 1650 °С и затем вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе. По аналогичной методике проводили эксперименты и в индукционной печи GM 16 440 мощностью 15 кВт.

После охлаждения тигель разбивали, отделяли металл от шлака и полученные продукты плавки подвергали химическому, рентгенофазовому и элементному микрорентгеноспектральному анализу. Далее с помощью визуально-политермического метода определялась температура плавления продуктов в вакуумной печи в атмосфере гелия.

При выполнении рентгенофазового анализа съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре "ДРОН – 3.0" с автоматическим программным управлением. Съемку осуществляли в отфильтрованном монохроматизированном CuK_α – излучении. Расшифровка дифрактограмм производилась с использованием литературных данных, а также карточек JCPDS (International Centre For Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

Микрорентгеноспектральное определение элементного состава образцов выполняли на микроанализаторе JSM-5900LV.

5.3 Влияние количества восстановителя в шихте и температуры на характеристики продуктов алюминотермического восстановления циркония из оксидов

Соотношение ZrO_2 и Al в шихтах, результаты химического и фазового анализа, температуры плавления продуктов и характеристики их разделения, а также показатели степени извлечения циркония в сплав для алюминотермических плавов в печи сопротивления приведены в табл. 5.2 – 5.4.

На рис. 5.1 – 5.3 представлены примеры дифрактограмм образцов сплавов и шлаков. Как видно, 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 конгруэнтные соединения Al_2Zr и Al_3Zr . Конгруэнтно плавящегося соединения Al_4Zr_5 обнаружить не удалось, что, вероятно, свидетельствует о превращении этого интерметаллида по перетектическим реакциям до Al_3Zr_5 и Al_3Zr_2 при кристаллизации сплава.

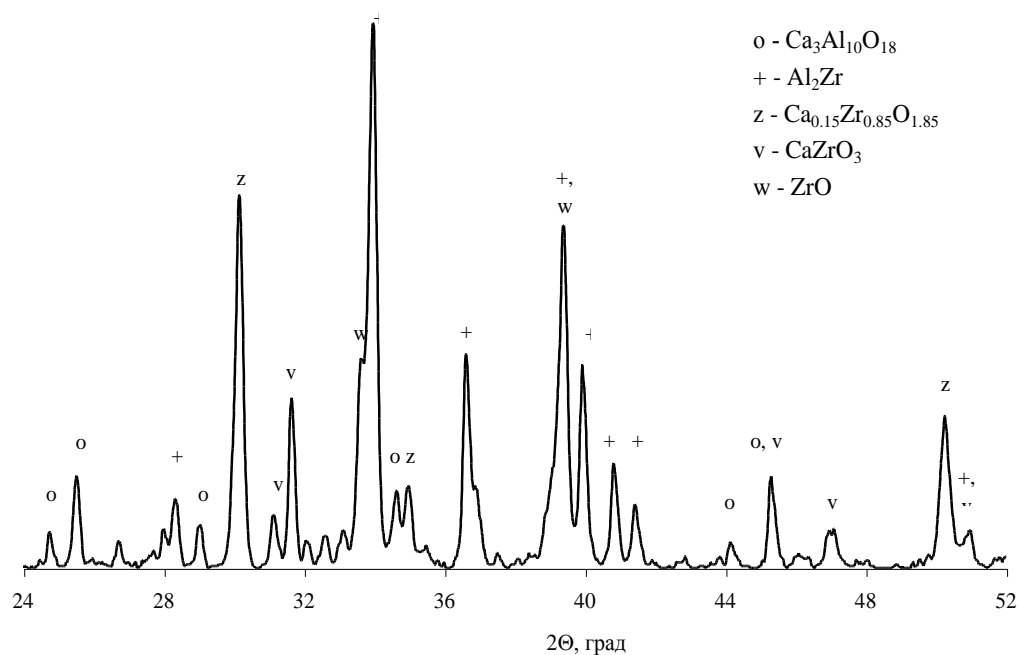


Рисунок 5.1 – Фрагмент дифрактограммы шлака $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2$ опыта №1

Таблица 5.2 – Соотношение компонентов в шихтах и показатели процесса

№ опытов	ZrO ₂ : Al	Разделение металла и шлака	Извлечение* Zr в сплав, %
1	1:0.4	Плохое	93.6
2	1:0.4	Не очень хорошее	
3	1:0.4	Плохое	98.4
4	1:0.4	Плохое	
5	1:0.5	Не очень хорошее	96.5
6	1:0.5	Не очень хорошее	
7	1:0.7	Удовлетворительное	97.7
8	1:0.6	Хорошее	
9	1:0.8	Хорошее	97.4
10	1:1.0	Хорошее	99.0
11	1:1.4	Хорошее	99.0

Таблица 5.3 – Химический и фазовый состав и температуры плавления сплавов

№ ОПЫТОВ	Zr	Al	O	Фазы	T _{пл.} , °C
1	52.8	41.4			
2				Al ₃ Zr ₅ , Al ₃ Zr, Zr ₃ Al, Al	
3	61.2	38.5		Al ₂ Zr, Al ₃ Zr ₂	1580
3*	55.3	43.8			
4				Al ₂ Zr, Al ₃ Zr – очень слабые рефлекссы	1510
5	52.3	42.5			1650
6				Al ₂ Zr, Al ₃ Zr – очень слабые рефлекссы	1560
7	59.3	34.3	0.24	Al ₂ Zr, Al ₃ Zr	1690
8	39.5	50.9		Al ₂ Zr, Al ₃ Zr	1620
9	54.5	44.7	0.06	Al ₃ Zr, Al ₂ Zr	1550
10	48.6	51.1		Al ₃ Zr, Al	1600
11	44.3	55.2		Al ₃ Zr, Al	1520

* металлические включения в шлаке

Таблица 5.4 – Химический и фазовый состав и температуры плавления шлаков

№ опытов	Zr	Al	Ca	Фазы	T _{пл.} , °C
1	2.4	28.4		Al ₂ Zr, ZrO, Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈ , CaZrO ₃ , Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85}	
2				Сложные оксиды (Al+Zr)	
3	2.1	5.3	38.4	Al ₂ Zr, ZrO, Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} , Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈ , CaZrO ₃	1550
4				Al ₂ Zr, Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} , ZrO, 12CaO*7Al ₂ O ₃ , CaZrO ₃ , Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈	1550
5	1.4	40.5	14.5		
6				Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} , ZrO, Al ₂ Zr, CaO*Al ₂ O ₃ , 12CaO*7Al ₂ O ₃	1400
7	1.3	42.3	11.3		
8	7.5	40.7		Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} , ZrO, 12CaO*7Al ₂ O ₃ , CaO*Al ₂ O ₃ ,	1450
9	2	15.5	37.3	Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈ , 12CaO*7Al ₂ O ₃	1460
10	0.1	22.4	27.8	3CaO*5Al ₂ O ₃ , 12CaO*7Al ₂ O ₃	1500
11	<0.1	45.5	8.7	Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈ , Al ₂ O ₃ , очень слабые рефлексы 12CaO*7Al ₂ O ₃	1420

* Рассчитывали по количеству циркония в шлаке

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 (табл. 5.3),

фиксация достаточно высоких температур плавления на отдельных образцах, видимо, свидетельствует о присутствии в них тугоплавких оксидных включений.

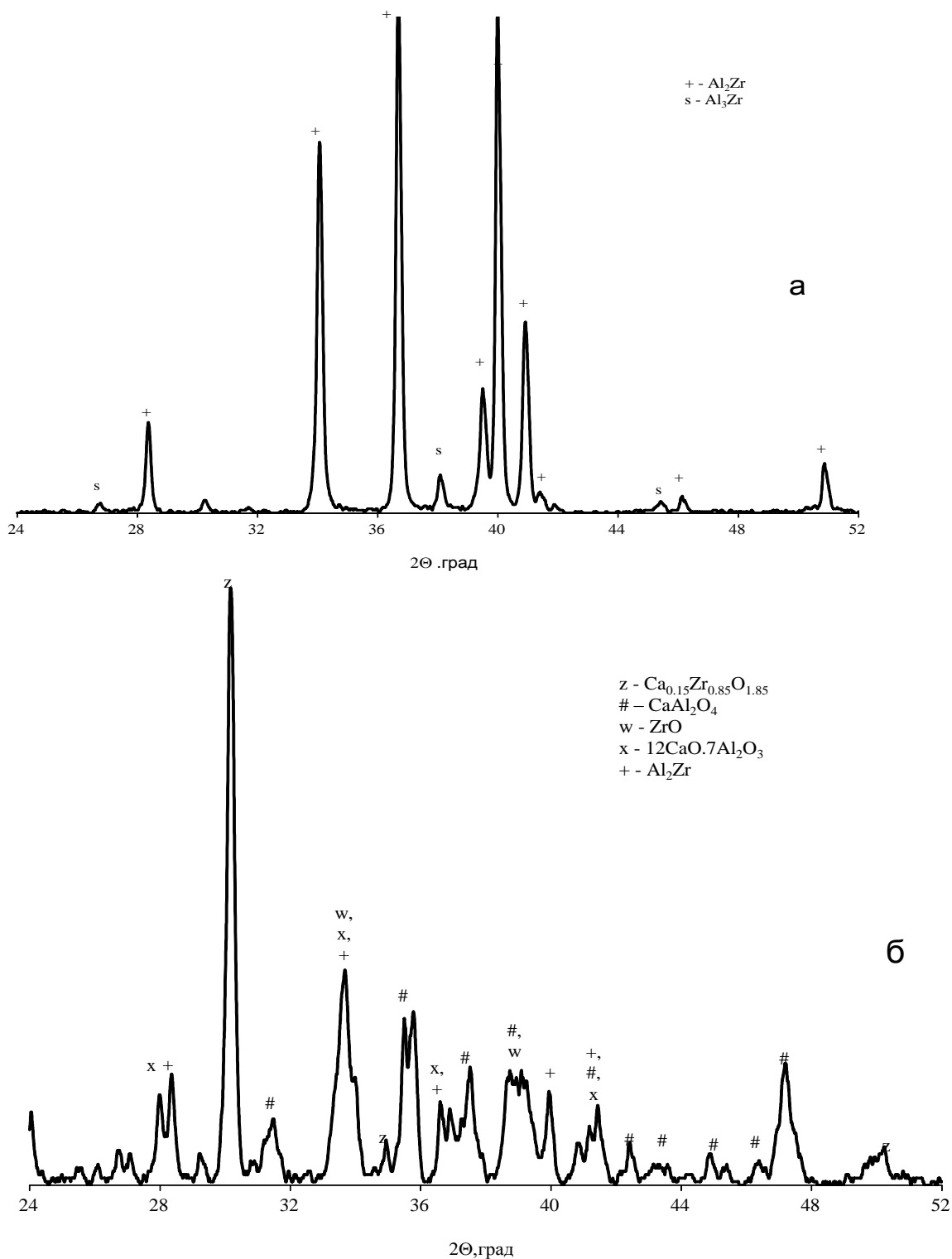


Рисунок 5.2 – Фрагменты дифрактограмм сплава $\text{Zr} - \text{Al}$ (а) и шлака $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (б) опыта № 6

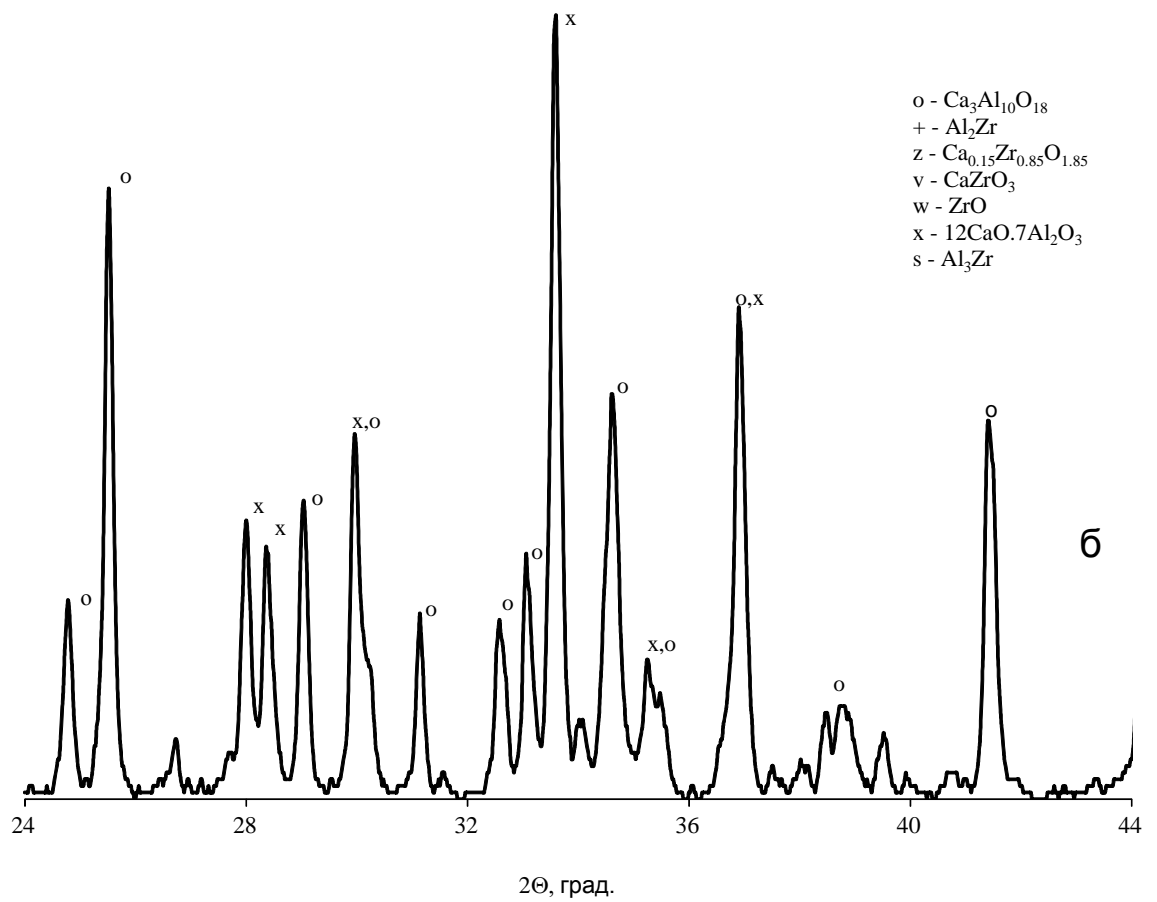
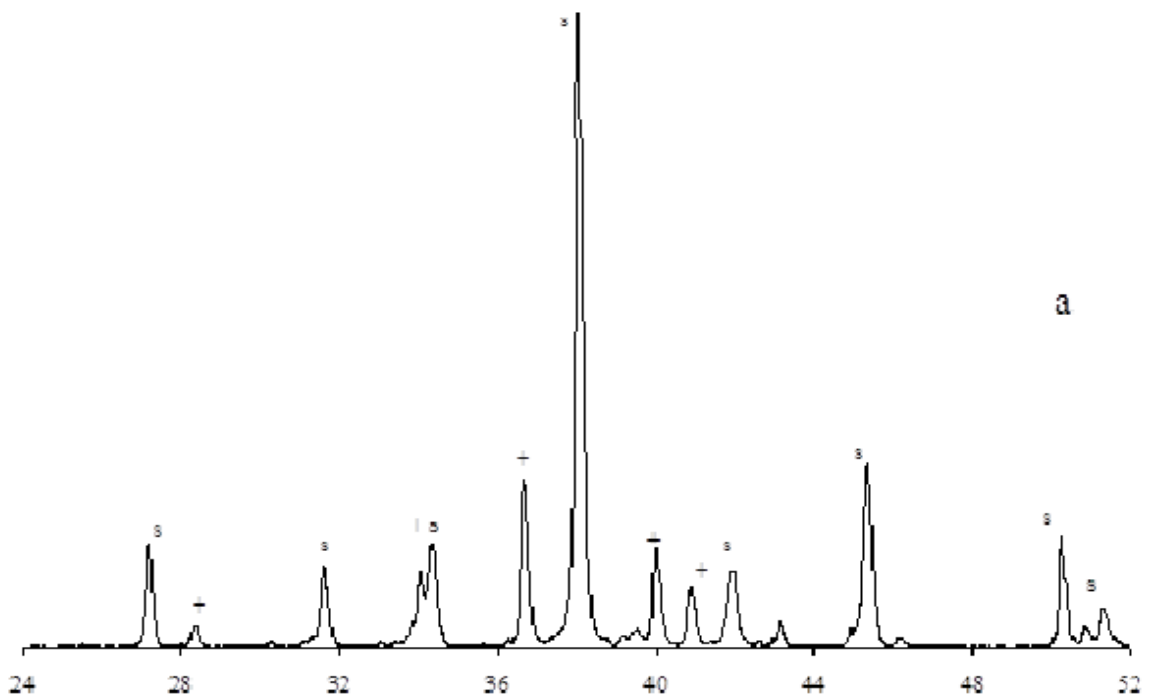


Рисунок 5.3 – Фрагменты дифрактограмм сплава Zr – Al (а) и шлака CaO – Al_2O_3 – ZrO_2 (б) опыта № 9

Фазовый 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. Очевидно, трудноразличимые рефлексy ZrO на дифрактограммах свидетельствуют о том, что эта стадия не является лимитирующей и монооксид циркония термодинамически неустойчив. Полученные результаты согласуются с представленными выше данными дифференциально-термических исследований (см. раздел 4.2). С ростом в шихте количества алюминия превалирующая роль рефлексов, отвечающих на дифрактограммах шлака соединениям циркония, уменьшалась а при соотношении $Al : Zr$ более 0.7 они уже не обнаруживались.

Температуры плавления шлаков, в целом, были ниже примерно на 100 градусов температур плавления соответствующих образцов сплавов. Это должно свидетельствовать о большей подвижности шлаковой фазы.

Однако плохое разделение металла и шлака при отношении $Al : Zr$ менее 0.6 и обнаружение при этом в оксидной системе включений Al_2Zr указывают на повышение вязкости шлака с присутствием ZrO . Возможно, это связано с образованием ассоциаций $Ca_xZr_yO_z$ и, соответственно, уменьшением роли оксида кальция в разрушении сложных алюминатных комплексов в жидком расплаве. Оценка степени извлечения циркония в сплав характеризовалась достаточно высокими значениями (более 93 %) этого показателя при относительно невысоком остаточном содержании Zr (менее 2.5 %) в шлаке.

В таблице 5.4 приведены типы сингоний соединений, обнаруженных в сплавах и шлаках. Многообразие этих типов показывает, что процессы образования новых фаз при восстановлении, очевидно, достаточно сложны и многостадийны. Поэтому для достижения высокой степени разделения металлической и шлаковой фаз необходимо более детальное изучение особенностей межфазного взаимодействия между ними, а также физико-химических свойств используемых шлаковых систем.

Таблица 5.4 – Структурные характеристики соединений

Соединение	Сингония
Al_2Zr	Гексагональная
Al_3Zr	Тетрагональная
ZrO	Кубическая
$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_3$	Орторомбическая
$\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$	Кубическая
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Орторомбическая или моноклинная
$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Тетрагональная
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что процесс алюминотермического восстановления оксидов циркония характеризуется образованием конгруэнтных соединений Al_2Zr и Al_3Zr при содержании в сплавах более 40 % Zr. Характер фазообразования в шлаке указывает на последовательность превращений оксидов циркония [59, 73]. Данные термодинамического анализа очень хорошо согласовались с экспериментальными результатами [73].

5.4 Металлотермическое получение сплава алюминий-цирконий с использованием восстановителя-кальция и добавками других легирующих элементов

В следующей серии экспериментов для получения сплавов Al – Zr , Al – Zr – Mo – Ti, Al – Zr – Mo, Al – Zr – Ti в печи сопротивления (табл. 5.5, составы 1-6)

были использованы шихты, содержащие восстановитель – кальций. При получении сплавов Zr – Al, Zr – Al – Mo – Ti была выполнена апробация металлотермических плавок в индукционной печи (составы 7-9).

Таблица 5.5 – Соотношение компонентов шихт

№ Шихты	Отношение $ZrO_2:Al$	Отношение $ZrO_2:(Al + Ca)$
1		1:(0.87 + 0.13)
3		1:(1.09 + 0.16)
4		1:(0.97 + 0.14)
5		1:(0.97 + 0.14)
6		1:(0.97 + 0.14)
7	1:0.78	
8		1:(1.1 + 0.16)
10		1:(0.75 + 0.13)

В таблице 5.6 представлены результаты экспериментов по получению сплавов Al – Zr, Al – Zr – Mo – Ti, Al – Zr – Mo, Al – Zr – Ti в печи сопротивления и Al – Zr, Al – Zr – Mo – Ti - в индукционной печи. Как видно достигнуто высокое извлечение Zr, Ti и Mo в металл и низкое содержание этих элементов в шлаке. Сплавы характеризовались низким содержанием кислорода ($\leq 0.17\%$) и азота ($\leq 0.01\%$).

Из приведенных рисунков 5.4 – 5.9 видно, выполненные металлотермические плавки отличались хорошим отделением металла от шлака и огнеупора. Согласно данным РФА в сплавах в наибольшем количестве обнаружены интерметаллиды Al_3Zr и Al_2Zr , а также присутствие соединений $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, $Al(Ti)$ и Al_5Mo . Такие результаты согласуются вышеприведенными данными термодинамического моделирования (гл. 2) и ДТА (гл. 4).

Таблица 5.6 – Химический анализ продуктов и их извлечение (масс. %)

№ опыта	Расплав	Zr, %	Al, %	Ca, %	Mo, %	Ti, %	N, %	O, %	Извлечение Zr, %	Извлечение Ti, %	Извлечение Mo, %
1	Me	52.4	46.55	1.12			0.003	0.14	90		
	Шл	2.45	35.19	22.27							
3	Me	44.85	42.62	1.48	3.9	4.26	0.01	0.17	80	87.2	72.2
	Шл	2.05	35	23.11	0.075	0.12					
4	Me	49.07	46.58	0.73	2	2.14	0.003	0.07	> 90	> 90	78.94
	Шл	2.1	36.41	21.69		0.09					
5	Me	48.46	46.44	0.58	4.9		0.004	0.05	78.7		79
	Шл	4.35	31.46	26.02	0.4						
6	Me	47.52	48.01	0.91		3.96	0.005	0.07	> 75 – 90	53.5	
	Шл	7.25	33.52	21.2		0.81					
7	Me	58.59	41.62				0.007	0.17	> 80 – 90		
	Шл	4.14	35.42	19.65							
8	Me	44.36	48.06	0.66	3.9	4.12	0.009	0.09	> 80	87.2	73.5
	Шл	1.97	34.66	22.82	0.015	0.08					
10	Me	56.9	42.8	0.6			0.12	0.98	> 80		
	Шл	4.64	34	18.7							

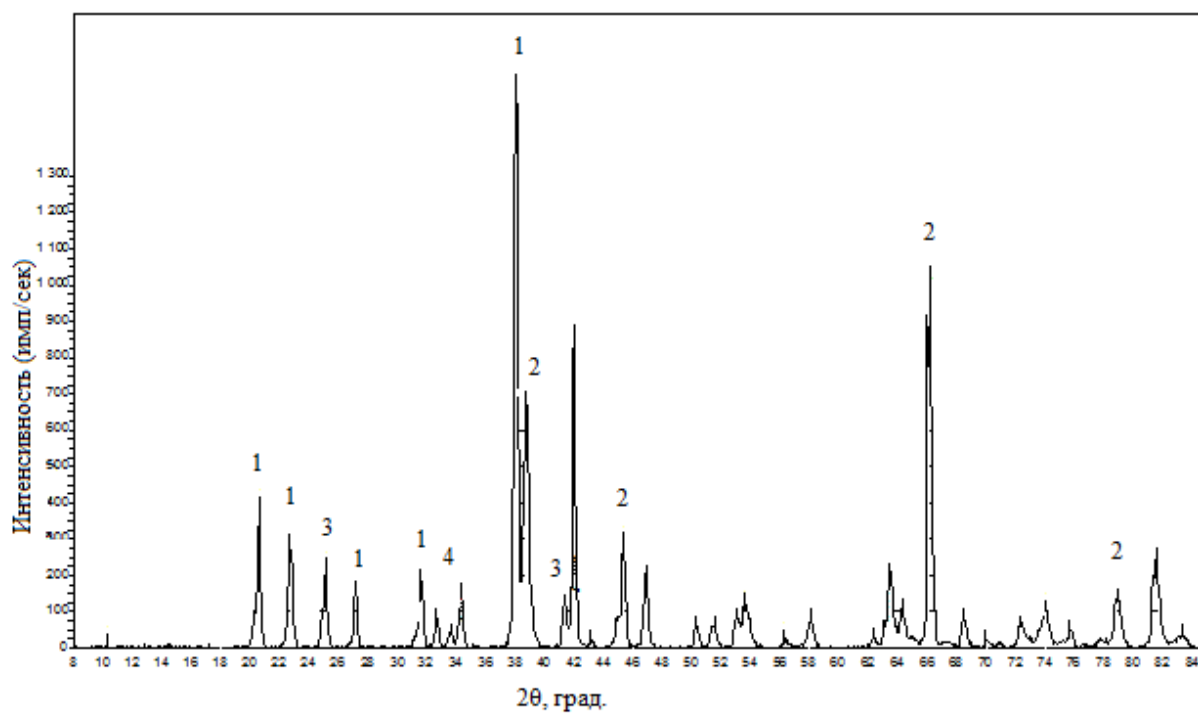


Рисунок 5.4 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 4:

1 – Al_3Zr , 2 – $\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}$, 3 – Al_5Mo

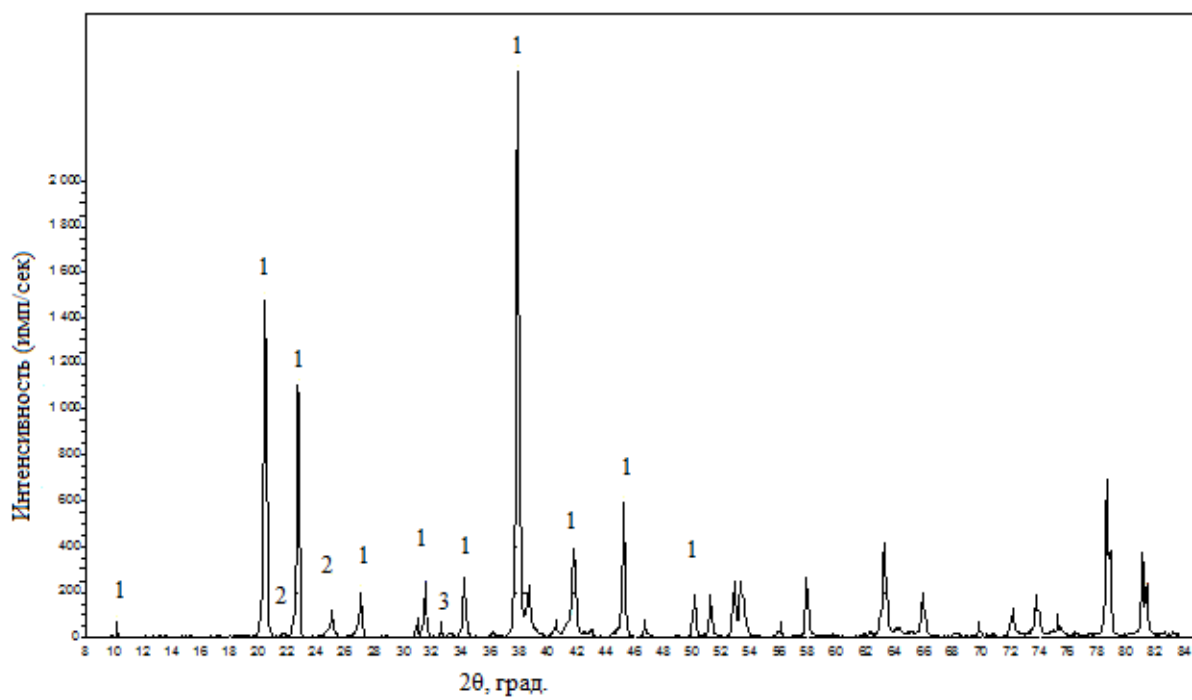


Рисунок 5.5 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 5:

1 – Al_3Zr , 2 – Al_5Mo

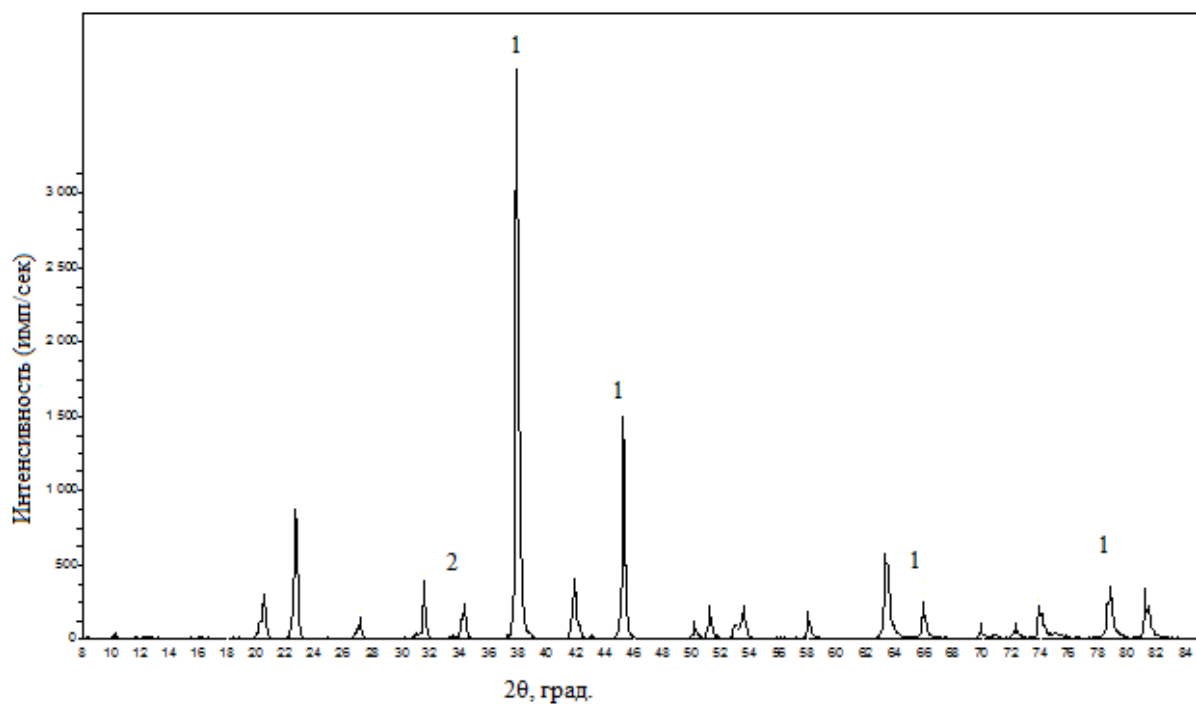


Рисунок 5.6 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 6:

1 – Al_3Zr , 2 – $\text{Al}(\text{Ti})$

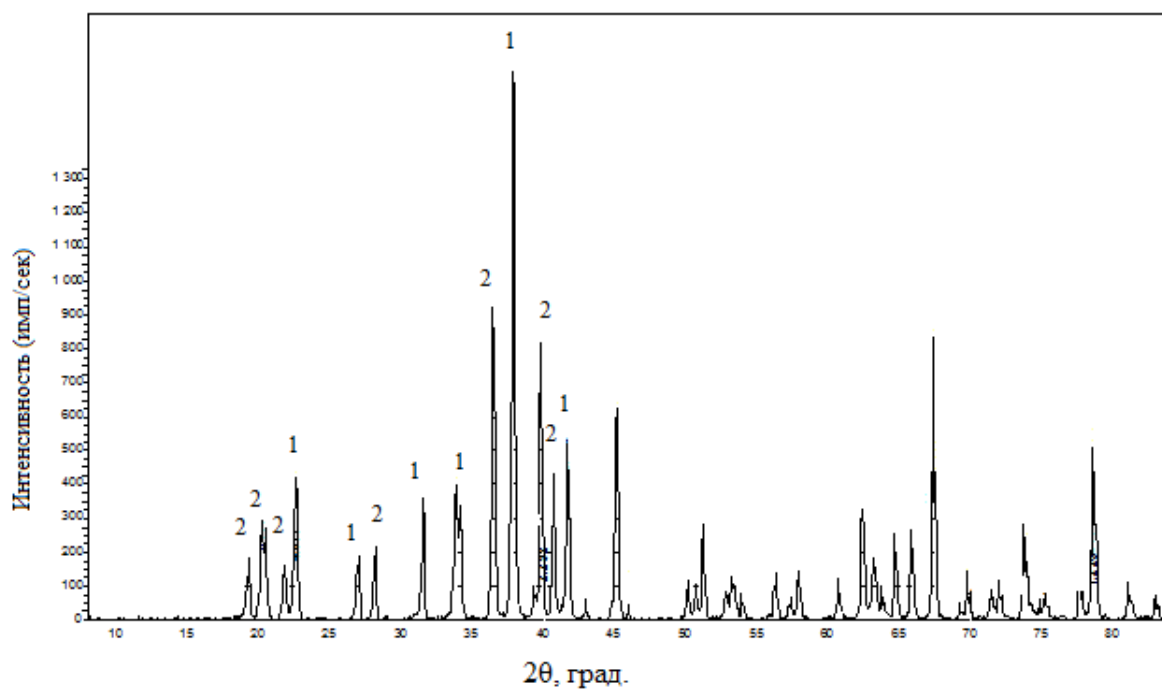


Рисунок 5.7 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 7:

1 – Al_3Zr (66%), 2 – Al_2Zr (34%)

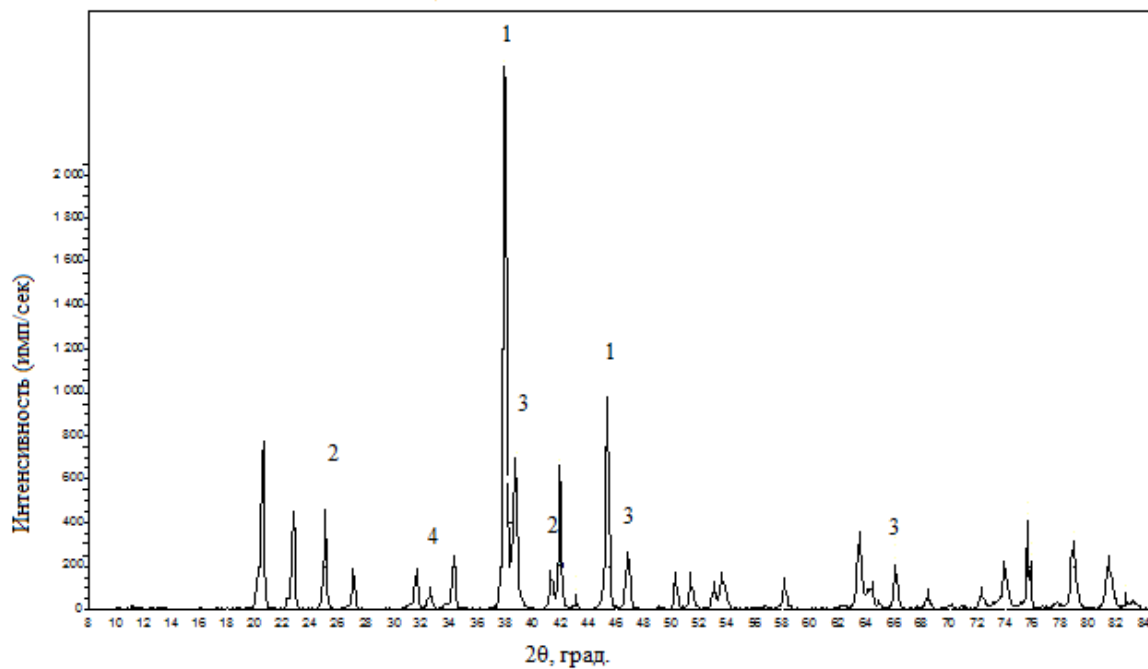


Рисунок 5.8 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 8:

1 – Al_3Zr , 2 – Al_5Mo , 3 – $\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}$

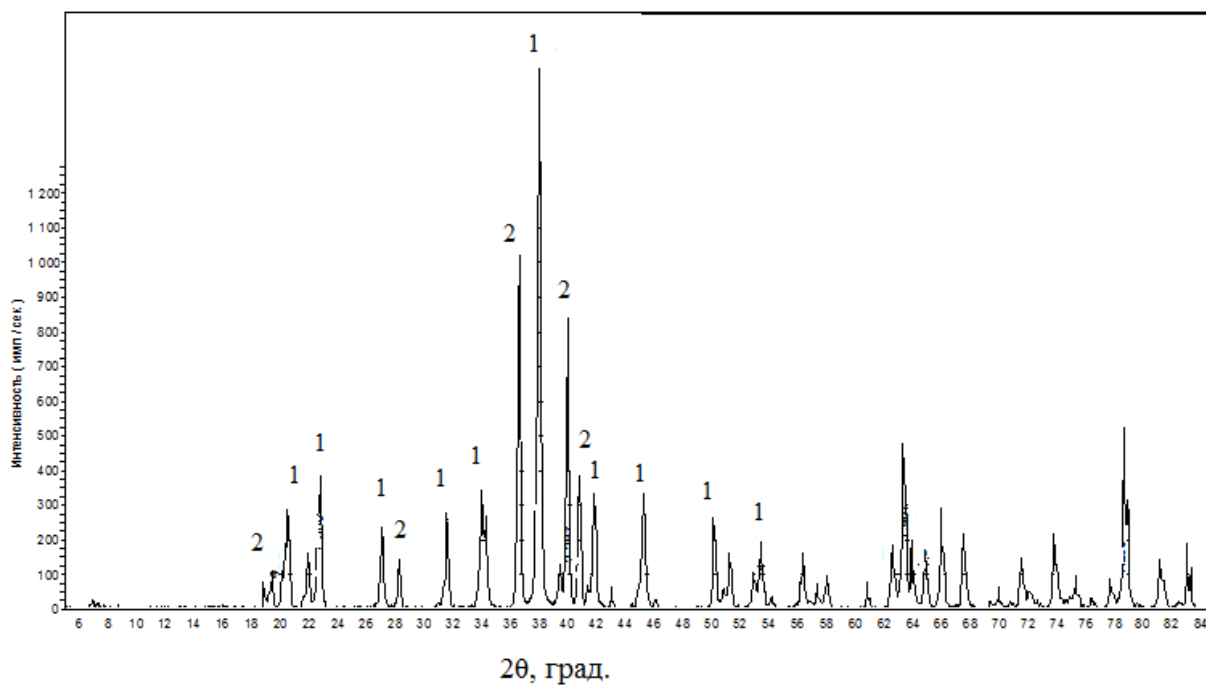


Рисунок 5.9 – Фото и фрагмент РФА металла опыта № 10:

1 – Al_3Zr , 2 – Al_2Zr

Таблица 5.7 – Результаты химического анализа образцов после электродугового переплава

№ опыта	O	N
1	0.082	0.01
3	0.14	0.13
7	0.11	0.011
8	0.12	0.034

В настоящей работе, так же была предпринята попытка улучшения качества лигатуры, путем электродугового переплава образцов в лабораторной дуговой печи 5SA. Полученные образцы подверглись химическому анализу, где определяли содержание кислорода и азота. Как видно из табл. 5.7, после электродугового переплава в сплавах заметно снизилось содержание кислорода. Полученные слитки (рис. 5.7 – 5.9) имели более равномерную структуру, поры практически отсутствовали.

5.5 Выводы

1. Изучены особенности фазообразования интерметаллидов при алюмино-и алюмино-кальцийтермическом восстановлении циркония из его диоксида при плавках в печах сопротивления и индукционного нагрева с получением сплавов Al – Zr, содержащих 40 – 60 % Zr. Установлено, что начальная стадия процесса характеризуется образованием устойчивого конгруэнтного соединения Al_3Zr . Частичная замена (менее 20 %) в шихтах алюминия на кальций характеризуется образованием в металлической фазе соединения Al_4Ca .

2. Моделирование металлотермической плавки в условиях регулируемого температурного режима позволило использовать легкоплавкие конечные шлаки $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$ 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.

3. Апробировано использование в шихтах металлотермического получения сплавов Zr-Al добавок оксидов титана и молибдена. Процесс совместного восстановления циркония, титана и молибдена характеризовался высоким извлечением этих элементов в металлическую фазу с образованием интерметаллических соединений.

4. Показана возможность улучшения качества металлотермически полученных сплавов Zr-Al при использовании вторичного электродугового переплава.

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-Al₂O₃-CaF₂ до 25 масс. % ZrO₂ приводит к увеличению интервала кристаллизации шлака, сдвигая его в область более низких температур. С повышением концентрации ZrO₂ до 15 масс. % значения вязкости снижались, а затем при росте содержания ZrO₂ до 25 масс. % наблюдалось их некоторое увеличение. Величины электропроводности при концентрациях ZrO₂ 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Елютин, В. П. Производство ферросплавов/ В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, Б. Е. Левин. – 2-е изд. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 436с.
2. Синельникова, В. С. Алюминиды/ В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. – Киев.: Наукова думка, 1965. – 244с.
3. Самсонов, Г. В. Магнетермия/ Г. В. Самсонов, В. П. Перминов. –М.: Metallurgiya, 1971. – 176с.
4. Peshev P. Metals/ P. Peshev, G. Bliznakov, J. Less-Com. 14, 23. 1968.
5. Эвиададзе, Г. Н. Вакуумные процессы в цветной металлургии/ Г. Н. Эвиададзе, Р. С. Размадзе, Е. С. Тебататзе . – Алма-Ата. 1971. – 142с.
6. <http://www.gfe.com/>.
7. <http://www.timet.com/>.
8. <http://www.reading-alloys.com/>.
9. <http://www.kennametal.com/>.
10. Бекетов, Н. Н. Исследование над явлениями вытеснений одних элементов другими. Харьков, 1856.
11. Лякишев, Н. П. Аллюминотермия/ Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. – М.: Metallurgiya, 1978. – 424 с.
12. Мурач, Н. Н. Внечная металлотермия/ Н. Н. Мурач, У. Д. Верятин. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 96с.
13. Тумарев, А. С. Восстановление окислов металлами. Труды ЛПИ № 180, 1955.
14. Беляев А. Ф. Зависимость скорости горения термитов от давления/ А. Ф. Беляева, Л. Д. Комкова. ЖФХ, т. 24, 1950, в. 2. – С. 1302-1311.
15. А. С. Дубровин. О кальцийтермическом восстановлении металлов из окислов. Сб. “Металлотермия”, № 2. Труды КЗФ. Издательство “Металлургия”, 1965.

16. А. С. Дубровин и др. Миграция алюминия и смачивание в процессе алюминотермического восстановления. Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело, 1964, № 2. – С.51 – 57.
17. Мусихин В. И. и др. Исследование кинетики высокотемпературного восстановления окислов металлов алюминием. “Металлотермия”. Сб. трудов КЗФ, №3. Издательство “Metallургия”, 1967. – 248с.
18. Мусихин В. И. Восстановление алюминием пятиоксида ванадия/ Ю. Л. Плинер, Б. И. Сергин. Изв. АН СССР. Metаллы, 1967. № 1. – С. 209 – 212.
19. Франк – Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947. – 148с.
20. Синельникова В. С. Алюминиды/ В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. –Киев.: Наукова думка, 1965. –242с.
21. Лебедев А. А. Исследование сплавов цветных металлов/ А. А. Лебедев, А. Д. Аникина. –М.: Издательство АН СССР, 1962. – №3. –С.181 – 186.
22. Ключихина Т. П. А.с. 254090/ Т. П. Ключихина, Я. Г. Кровалик, К. С. Сунькин. –Опубликовано в Б. И. – №31. – 91с.
23. Roberts C. R. Magnesium and its alloys, L.N.L., 1960. – pp. 208 – 223.
24. Эйдензон М. А. Магний. –М.:Metallургия, 1969. – 353с.
25. Якобашвили С. Б. Исследования физико-химических свойств сварочных флюсов и разработка нейтрального флюса: Автореф. Дис. ...канд. Техн. Наук. – Киев. –1963. –160 с.
26. Размадзе Е. С. К силикокальциетермическому восстановлению бихромата цезия/ Е. С. Размадзе, Г. Н. Эвиададзе// Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск. –1973. –С. 144 – 152.
27. Чернов Б. Г., Агеев П. Я. – «Известия вузов Черная metallургия». –1969. – №10. –С. 5 – 8.
28. Kozakevitch P. – «Revue demetallurgie», 1960. –v. 57. –№2. – p. 149 – 160.
29. Михайликов С. В., Штенгельмейер С. В., Ершов Г. С. – «Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело». –1964. – №1. – С. 48 – 50.

30. Шалимов А. Г., Куклев В. Г. – «Изв. АН СССР. Metallургия и топливо». –1962. – №5. – С. 43 – 51.
31. Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
32. Григоренко Г. М. Методические особенности измерений на вибрационном вискозиметре/ Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский, А. В. Шеревера и др.// Проблемы спецэлектрoметаллургии. –1991. –№2. –С. 36 – 39.
33. Селиванов А. А. Вязкость и электропроводность молибденсодержащих оксидно-фторидных расплавов/ А. А. Селиванов, С. А. Истомин, Э. А. Пастухов, О. И. Бухтояров// Расплавы. –2003. –№ 23. –С. 33 – 39.
34. Селиванов А. А. Поверхностное натяжение и плотность молибденсодержащих оксидно-фторидных расплавов/ А. А. Селиванов, С. А. Истомин, Э. А. Пастухов, О. И. Бухтояров// Расплавы. –2003. –№ 2. – С. 7 – 12.
35. Магидсон И. А. Молярный объем и строение оксифторидных расплавов/ И. А. Магидсон, А. В. Басов, Н. А. Смирнов// Современные проблемы электрoметаллургии стали: Материалы 11 Международной конференции. Челябинск. –2001. –С. 38 – 39.
36. Магидсон И. А. Плотность и молярный объем рафинировачных шлаковых расплавов/ И. А. Магидсон, А. В. Басов, Н. А. Смирнов// Электрoметаллургия. –2002. –№9. –С. 15 – 22.
37. Басов А. В. Поверхностное натяжение высокоизвестковых оксидно-фторидных расплавов/ А. В. Басов, И. А. Магидсон, Н. А. Смирнов, С. О. Фролов// Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Труды 11 Рос. Конф. Екатеринбург; Челябинск. –2004. –Т. 3. – С. 49 – 51.
38. Басов А. В. Поверхностное натяжение рафинированных шлаковых расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / А. В. Басов, И. А. Магидсон, Н. А. Смирнов, С. О. Фролов// Современные проблемы электрoметаллургии стали: Материалы 12 Международной конференции. Челябинск. –2004. –С. 60 – 64.

39. Магидсон И. А. Плотность и поверхностное натяжение высокоизвестковых расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / И. А. Магидсон, А. В. Басов, Н. А. Смирнов// Изв. Вуз. Черная металлургия. –2005. –№1. –С. 19 – 23.
40. Магидсон И. А. Поверхностное натяжение рафинированных шлаковых расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / И. А. Магидсон, А. В. Басов, Н. А. Смирнов// Электрометаллургия. –2005. –№12. –С. 12 – 19.
41. Воронов В. А. Плотность и поверхностное натяжение расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / А. В. Воронов, Б. М. Никитин// Изв. АН СССР. Металлы. –1971. – №4. –С. 109 – 110.
42. Евсеев П. П. Физические свойства промышленных шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / П. П. Евсеев// Автоматическая сварка. –1967. –№11 (176). –С. 42 – 45.
43. Sikora В. Плотность, поверхностное натяжение, вязкость и электропроводность шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / В. Sikora, M. Zielinski// Hutnik (PRL). –1974. –V.41. – №9. –С. 433 – 437.
44. Евсеев П. П. Физико-химические свойства шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}_x\text{O}_y$. Сообщение 2/ П. П. Евсеев, А. Ф. Филиппов// Изв. Вузов. Черная металлургия. –1967. –№3. –С. 55 – 59.
45. Поволоцкий Д. Я. Физико-химические свойства расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / Д. Я. Поволоцкий, В. Я. Мищенко, Г. П. Вяткин, А. В. Пузырев// Изв. Вузов. Черная металлургия. –1970. –№2. –С. 8 – 12.
46. Жмойдин Г. И. Плотность фторсодержащих расплавов/ Г. И. Жмойдин, Л. Н. Соколов, Г. В. Подгорнов, Г. С. Смирнов// Теория металлургических процессов. М. –1975. –№2. –С. 150 – 157.
47. Min В. Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten flüssiger $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ und Hochofenschlacken/ В. Min, H. Fenzke, H. Eckstein// Neue Hütte. –1985. Bd 30. – №9. –S. 341 – 344.
48. Лопаев Б. Е. Электропроводность расплавленных флюсов, применяемых для электрошлакового переплава/ Б. Е. Лопаев, А. А. Плышевский, В. В. Степанов// Автоматическая сварка. –1966. –№1. –С. 27 – 31.

49. Жмойдин Г. И. Вязкость фторсодержащих расплавов/ Г. И. Жмойдин, О. Д. Молдавский// Изв. АН СССР. Металлы. –1970. –№1. –С. 70 – 73.
50. Степанов В. В. Вязкость флюсов, применяемых для электрошлакового переплава и подогрева/ В. В. Степанов, Б. Е. Лопаев, С. В. Штенгельмейер// Автоматическая сварка. –1965. –№11 (152). –С. 28 – 30.
51. Ильиных Н. И. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия/ Н. И. Ильиных, Т. В. Куликова, Г. К. Моисеев// Екатеринбург: УрО РАН. –2006. –С. 230.
52. Ватолин Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах/ Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов// - М.: Металлургия. –1994. –С. 352 .
53. Моисеев Г. К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: Учебное пособие/ Г. К. Моисеев, Г. П. Вяткин // - Челябинск: ЮУрГУ. – 1999. – С. 256 .
54. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowsheet simulation/ A. Roine// Pori: Outokumpu research Oy. –2006. – 448 pp.
55. Кубашевский. Metallургическая термохимия/ О. Кубашевский, С. Б. Олекокк// М.: Металлургия. –1983. – С. 383.
56. Хансен М., Адерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Государственное научно-техническое изд-во лит-ры по чер. и цвет. Металлургии. – 1962. –Т.1. –608 с.
57. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002. – 448p.
58. Куликов И. С. Атлас шлаков: справочное издание / Под ред. И. С. Куликова; Пер. с нем. М. Металлургия. –1985. –208 с.

59. 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.
60. Ларионов А. В. Моделирование алюмотермической выплавки сплавов Al-Zr и Al-Zr-Mo-Sn/ А. В. Ларионов, В. М. Чумарев, Л. Ю. Удоева, А. Н. Мансурова, А. Н. Рылов, А. Ю. Райков, А. П. Алешин, М. В. Трубачев// Металлы. – №5. –2013. – С. 3 – 9.
61. Верятин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник/ У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябце// М.: Атомиздат. – 1965. – С. 233.
62. Kaufmann L. NASA Contract NAS 3-17304/ L. Kaufmann, H.Nesor// Report. –1974.
63. Miedema A. R. Physica B / A.R.Miedema, P.F.Chatel, F.R.de Boer// –1980. –V.100. –№1.
64. Kematick R. J. Thermodynamic study of the zirconium-aluminum system/ R.J. Kematick, H.F. Franzen// Journal of Solid State Chemistry. –1984. –vol.54, – pp. 226 – 234.
65. De Boer F. R. Cohesion in Metals/ F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R.Miedema, and A.K.Niessen// North Holland, Amsterdam. –1988. –P.367.
66. Saunders N. Calculated Stable and Metastable Phase Equilibria in Al-Li-Zr Alloys / N. Saunders// Zeitschrift für Metallkunde. –1989, –Vol. 80. –pp. 894 – 903
67. Murray J. The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System / J. Murray, A. Peruzzi, J.P. Abriata// Journal of Phase Equilibria. –1992. – vol. 13. –pp. 277 – 291
68. Meshel S. V. Journal of Alloys and Compounds/ S.V.Meshel, O.J.Kleppa// – 1993. vol. 191. –pp.111 – 116
69. Wang T. Thermodynamic assessment of the Al-Zr binary system / T.Wang, Z.Jin, J-C Zhao// Journal of Phase Equilibria. –2001. –Vol. 22, –№5. –pp.544 – 551.
70. Meschel S. V. Standard enthalpies of formation of some 3d, 4d and 5d transition-metal stannides by direct synthesis calorimetry/ S.V Meschel, O.J Kleppa // Thermochemica Acta. –v.314, -issues 1–2, –1998. – pp. 205–212

71. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т.1, кн.1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева// М.: Машиностроение, 1996. –992с.

72. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т.3, кн.2 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева// М.: Машиностроение, 2000. –448с.

73. 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.

74. Лепинских Б. М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов/ Б. М. Лепинских, А. И. Манаков. М.: Наука, 1977. –190 с.

75. Лепинских Б. М. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов. Справочник. / Б. М. Лепинских, А. А. Белоусов, С. Г. Бахвалов и др. Под ред. Н. А. Ватолина. М.: Metallurgia, 1996. –649 с.

76. Линчевский Б. М. Техника металлургического эксперимента. М.: Metallurgia, 1979. –256 с.

77. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971. –132 с.

78. Мусихин В.И., Кудряшов В.Н., Черняев В.Г. Вибрационный вискозиметр с использованием затухающих колебаний. Сборник: Строение и свойства металлургических расплавов. Свердловск; УНЦ АН СССР, 1974. –С. 101 – 104.

79. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром. Заводская лаборатория. –1985. – т. 51, №9. –С. 56 – 57.

80. Соловьев А. Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей/ А. Н. Соловьев, А. Б. Каплун// Новосибирск: Наука. –1970. –127 с.

81. Штенгельмейер С. В. Градуирование вибрационных вискозиметров. Заводская лаборатория. 1973, т. 39, №2, –С. 239 – 240.

82. Арсентьев П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов/ П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников. М.: Металлургия. –1988. –С. 511.
83. Shalimov A. G. Viscosity of Lime-Aluminous Slags/ A. G. Shalimov, V. G. Kuklev// *Izv. Vyzov, Ser. Metallurgiya I Toplivo*, –No.5, –1970. – P. 8 – 12.
84. Povolotskii D. Ya. Physicochemical Properties of CaO-Al₂O₃-CaF₂ Melts/ . D. Ya. Povolotskii, V.Ya. Mishchenko, G. P Vyatkin, A. V. Puzyrev// *Izv.Vyzov. Chern.Met.* –No. 12, 8. –1970. – P. 8 – 12.
85. Esin O. A. Application of the Polymer Theory to Molten Slags/ O. A. Esin// *In Physicochemical Studies of Metallurgical Processes. UPI. Sverdlovsk.* –Vol. 1. - 1973. –P.49 – 45.
86. Zalomov N. I. Calculation of the Ionic Composition and Activities of Components in CaO-Al₂O₃ Based on the Polymer Theory/ N. I . Zalomov, V. N. Boronenkov, M. P. Shalimov// *Rasplavy.* –No.1. –1992. –P.49 – 55.
87. Komogorova S. G. Simulation Research of CaF₂-Al₂O₃ and CaF₂-SiO₂ Melts/ S. G. Komogorova, B. S. Vorontsov, S. A. Istomin. O. I. Bukhtoyarov// *Rasplavy.* – No.2. –2002. –P. 88 – 94.
88. Selivanov A. A. Viscosity and Conductivity of Molibdenum-Containing Oxide-Fluoride Melts// *Rasplavy.* –No.3. –2009. –P. 33 – 39.
89. Istomin S. A. Physicochemical Properties of Oxide-Fluoride Melts/ S. A. Istomin, E. A. Pastukhov, V. M. Denisov// *UrO RAN. Ekaterinburg.* –2009.
90. Красиков С.А. Влияние оксидов циркония на транспортные свойства алюмокальциевого расплава / С.А Красиков, Е. А. Кузас , В. В. Рябов, Б. Г. Суханов// Тр. XII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург: УрО РАН, 2008. Т. 3. Экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак. –С. 153.
91. Красиков С.А. Вязкость и электропроводность цирконийсодержащих шлаков / С. А. Красиков, С. А. Истомин, Е. А. Кузас, В. В. Рябов, С. Н. Агафонов// Тр. Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и

утилизации техногенных образований и отходов». Екатеринбург, 24-27 ноября 2009.

92. Kulikov I. S. Isotopes and Properties of Elements/ I. S. Kulikov// Metallurgiya. Moscow. –1990.

93. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Metallurgiya, 1966. Ч.2. –703 с.

94. Pastukhov E. A. Electrical Properties of Elements/ E. A. Pastuchov, V. I. Musikhin, N. A. Vatolin// UNTs AN SSSR. Sverdlovsk. –1984.

95. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов/ О. А. Есин, П. В. Гельд. Metallurgiya. –1966. Ч.2. – 703с.

96. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgiya, 1994. –440 с.

97. Адамсон А. А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. –568 с.

98. Есин О. А. Влияние полимеризации на поверхностное натяжение расплавленных силикатов и ванадатов // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвузовский сборник. Свердловск: УПИ, 1978. Вып. 6. –С. 16 – 27.

99. Есин О. А. К полимерной модели ионных расплавов // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвузовский сборник. Свердловск: УПИ, 1977. Вып. 5. –С. 4 – 24.

100. Popel S. I. Theory of metallurgical processes: a textbook for high schools/ S.I. Popel, A.I. Sotnikov, V.N. Boronenkov. Metallurgy, Moscow, 1986. – 463p.

101. Agafonov S.N., Krasikov S.A. Effect of Zirconium and molybdenum oxides on the surface and volume properties of an aluminocalcium oxide-fluoride melt // Russian Metallurgy (Metally). –2013. –No. 2. –pp. 130 – 132.

102. Напалков В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов/ В. И. Напалков, Б. И. Бондарев, В. И. Тарарышкин, М. В. Чухров. М.: Metallurgiya. –1983. –160 с.

103. Быков, В.А. Методика измерения тепловых эффектов (температуры плавления и удельной теплоты плавления) металлов и оксидов металлов.

Инструкция № МВИ 01-2009 / В.А. Быков, В.М. Козин. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН. – 2009.

104. 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.

105. 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.