

На правах рукописи



Трубачев Михаил Владимирович

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ  
СПЛАВОВ Zr-Al И Al-Zr-Mo-Sn ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

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

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор  
Чумарев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты:

Зиатдинов Мансур Хузиахметович,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник лаборатории высокоэнергетических  
материалов ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский Томский государственный  
университет»

Цикарев Владислав Григорьевич,  
кандидат технических наук, старший научный  
сотрудник, главный инженер ООО «Научно-  
производственное предприятие ФАН»

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится 24 ноября 2017 г. в 12-00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Сплавы на основе титана широко применяются в различных отраслях промышленности. Это связано с тем, что при их малой плотности они обладают высокой механической прочностью и коррозионной стойкостью. Таким образом, высокие физико-механические характеристики титановых сплавов, в том числе цирконийсодержащих, способствовали тому, что они стали основным конструкционным материалом для ряда изделий гражданского и военного назначения, работающих при температурах 500-600 °С. В некоторых случаях титановые сплавы являются единственным материалом, из которого можно изготовить работоспособную конструкцию. При этом сравнительно высокая стоимость цирконийсодержащих сплавов на основе титана компенсируется их эксплуатационными характеристиками.

Области применения титановых сплавов постоянно расширяются. Тенденция мирового рынка титановой продукции показывает, что потребление титановых сплавов в России и за рубежом будет продолжать расти за счет развития авиа- и ракетостроения, атомной энергетики, медицины и других отраслей промышленности. Прогнозный рост объемов потребления титановых сплавов до 2020 года составляет от 5 до 10% в год. В этой связи возрастает соответственно потребность в лигатурах, в том числе цирконийсодержащих, для получения титановых сплавов, используемых при изготовлении деталей планера самолетов, вертолетов и газотурбинных двигателей.

Номенклатура цирконийсодержащих лигатур, выпускаемых в России, ограничена двумя марками – АЦМ (Al-Zr-Mo) и АЦМК (Al-Zr-Mo-Si), что недостаточно для удовлетворения потребностей производства титановых сплавов, например, на ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА». Отечественная промышленность титановых сплавов использует цирконийсодержащие лигатуры Zr-Al, Al-Zr-Mo-Sn зарубежного производства (Kennametal-ISA, ReadingAlloys, GFE) и элементный цирконий, полученный электролизом и иодидным рафинированием. Использование для легирования титана металлического циркония может приводить к неравномерному распределению циркония в титановом слитке, а также к образованию тугоплавких включений.

Поэтому разработка отечественной технологии получения и организация производства цирконийсодержащих марок лигатур (Al-Zr-Mo-Sn, Zr-Al), которые не производятся в России, является актуальной. Выпуск отечественных лигатур Al-Zr-

Mo-Sn и Zr-Al позволит исключить при производстве титановых сплавов использование дорогостоящего иодидного циркония и отказаться от импортных поставок лигатур.

### **Степень разработанности темы исследования**

Зарубежные производители легирующих материалов для титановых сплавов аэрокосмического назначения (США - Kennametal-ISA, ReadingAlloys и Германия - GFE) лигатуру Zr-Al изготавливают сплавлением чистых металлов. Лигатуру Al-Zr-Mo-Sn выплавляют из металлических шихт в вакуумной индукционной печи (GFE) или внепечным процессом (ISA). Детали этих технологий не известны, имеется лишь рекламно-коммерческая информация. Проблема разработки и создания отечественных технологий цирконийсодержащих лигатур в значительной мере усугубляется ограниченностью сведений о физико-химических закономерностях реакций, протекающих при металлотермическом восстановлении циркония из его соединений.

**Цель диссертационной работы** - Научно обосновать и разработать металлотермические процессы выплавки сплавов Zr-Al и Al-Zr-Mo-Sn, вписывающие в существующую конфигурацию производства лигатур для титановых сплавов.

### **Задачи исследования:**

1. Рассчитать недостающие в базах данных термодинамические величины соединений алюминия, олова с молибденом и цирконием.
2. Экспериментально изучить закономерности восстановления циркония из  $ZrO_2$  алюминием, а также из  $K_2ZrF_6$  алюминием и (или) кальцием.
3. Провести термодинамическое моделирование фазообразований, рассчитать параметры и технологические показатели алюминотермической выплавки сплавов Zr-Al и Al-Zr-Mo-Sn.
4. Разработать и проверить в лабораторных, опытно-промышленных условиях процессы металлотермической выплавки лигатурных сплавов Zr-Al и Al-Zr-Mo-Sn. Изучить их физико-химические свойства и тестировать на соответствие требованиям к материалам для легирования титановых сплавов.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы заключается в том, что:**

- расчетным методом определены отсутствующие в базах данных термодинамические характеристики алюминидов циркония ( $ZrAl$ ,  $ZrAl_2$ ,  $ZrAl_3$ ), молибдена ( $Mo_3Al$ ,  $Mo_3Al_8$ ,  $MoAl_4$ ) и интерметаллида  $Zr_5Sn_3$ ;

- развиты представления о макромеханизме алюминотермического восстановления циркония из его оксида, заключающиеся в обосновании роли контактного взаимодействия Al с  $ZrO_2$ , объяснении влияния дисперсности реагентов и степени уплотнения шихты на температуру начала и скорость восстановления;

- получены новые сведения о фазообразовании в системах  $K_2ZrF_6$ -Al,  $K_2ZrF_6$ -Ca и  $K_2ZrF_6$ -Al-Ca: в частности в системах  $K_2ZrF_6$ -Al и  $K_2ZrF_6$ -Al-Ca обнаружены фторалюминат  $KAlF_4$  и фторид  $CaAlF_5$  соответственно.

#### **Практическая значимость работы состоит в том, что:**

- испытаны и подготовлены к внедрению в производство процессы выплавки импортозамещающих лигатур Zr-Al и Al-Zr-Mo-Sn;

- разработаны составы шихт и проверены процессы металлотермической выплавки лигатур Zr-Al-Ti и Zr-Al-V;

- для получения лигатуры Al-Zr-Mo-Sn разработан и проверен процесс плавки в кристаллизаторе электрошлаковой печи шихт, содержащих металлизированные отходы производства лигатуры Al-Zr-Mo.

#### **Методология и методы исследования**

В работе применены расчетные методы определения термодинамических величин интерметаллидов и моделирования металлотермических процессов, экспериментальные (дифференциально-термический, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный) методы изучения кинетики и фазовых превращений. Расчет равновесных состояний и моделирование процессов выплавки сплавов проведены по программе HSC 6.12 Chemistry. При проверке разрабатываемых процессов получения лигатурных сплавов использовали закрытую установку КБ-555 (для внепечной плавки), открытую и вакуумную индукционные печи УИП10М (N = 10 кВА), УППФ (100 кВА), ЭШП с кристаллизаторами  $d = 65$  мм и 150 мм.

Поведение металлотермических шихт при нагревании изучали методом ДСК-ТГ на «Netzsch STA 449C, STA 449F3 Jupiter» и дериватографе Q21500. При изучении кинетики процесса алюминотермического восстановления использовали данные ДСК о скоростях тепловыделения.

Фазовый состав продуктов определяли методом дифрактометрии (ДРОН-2.0 и база данных PDF2). Структуру и состав фаз лигатурных сплавов изучали методами оптический («Olympus») и электронной (JSM-59000LM, спектрометр INCAENERGY200) микроскопии. Химический состав продуктов - методами атомно-абсорбционной (SOLAARM6) и оптической эмиссионной (SpectroFlame) спектроскопии. Температуры ликвидуса, плотность, микротвердость сплавов

измерены методами ДТА, гидростатического взвешивания и Виккерса соответственно.

### **Положения и результаты, выносимые на защиту:**

- результаты термодинамических расчетов, демонстрирующие возможность выплавки лигатурных сплавов Zr-Al, Al-Zr-Mo-Sn и Zr-Al-V внепечным алюминотермическим восстановлением оксидов;

- обоснование роли в макромеханизме восстановления циркония из  $ZrO_2$  алюминием контактного взаимодействия на границе жидкий алюминий-твердый оксид  $ZrO_2$ , влияния дисперсности и степени уплотнения шихты на температуру начала и скорость восстановления циркония из  $ZrO_2$ ;

- данные о фазовых превращениях при металлотермическом восстановлении циркония из фторцирконата калия, свидетельствующие о том, что продуктами взаимодействия в системах  $K_2ZrF_6$ -Al и  $K_2ZrF_6$ -Al-Ca наряду с алюминидами циркония являются  $KAlF_4$  и  $CaAlF_5$ , соответственно;

- технология внепечной металлотермической выплавки сплавов Zr-Al, Zr-Al-V, пригодных для легирования титана;

- технология выплавки лигатуры Al-Zr-Mo-Sn внепечным алюминотермическим восстановлением оксидов, а также дуплекс-процессом с использованием металлических или металлоксидных шихт.

### **Степень достоверности результатов**

Получение достоверных научных результатов диссертационной работы обеспечивалось применением при выполнении современных методов и аппаратуры, которые широко используются в ведущих Российских и мировых исследовательских центрах. Научные результаты работы подтверждены данными, полученными при укрупненной и промышленной проверке технологических разработок на ОАО «Уралредмет».

### **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Физико-химические основы металлургических процессов», Москва, 2012 г.; «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», г. Курган, 2012 г.; «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», г. Екатеринбург, 2015 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 научных работ, из них 4 статьи в журналах из перечня ВАК РФ, 3 - в сборниках докладов научных конференций. Получен патент на изобретение.

**Личный вклад автора.** Изложенные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии: анализ литературных данных, термодинамическое моделирование, лабораторные эксперименты, полупромышленные испытания, обработка и анализ результатов, формулирование выводов, подготовка материалов к опубликованию.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 135 страницах текста, содержит 34 рисунка, 36 таблиц и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 113 источников отечественных и зарубежных авторов и 5 приложений.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы основные задачи исследования, научная новизна работы, ее практическая значимость, а также положения и результаты, выносимые на защиту. Приведены методология и методы исследования, используемые при решении поставленных задач.

**В первой главе** сообщаются краткие сведения о влиянии циркония и олова на физико-механические свойства титановых сплавов, об области применения титановых сплавов, содержащих цирконий и олово, способах легирования титана и получения лигатур, используемых в производстве титановых сплавов, приведены производители лигатур, содержащих цирконий, олово, и применяемые ими способы их изготовления. Сделан вывод о необходимости разработки отечественной технологии получения цирконий- и оловосодержащих лигатур. Сформулированы задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

**Во второй главе** обобщены литературные данные о теплотах образования ( $\Delta H_f$ ) алюминидов циркония и интерметаллида  $Zr_5Sn_3$ , результаты расчетной оценки величин энтальпии образования алюминидов  $Mo_3Al$ ,  $Mo_3Al_8$ ,  $MoAl_4$ , энтропии ( $\Delta S$ ) и теплоемкости ( $C_p$ ) этих соединений (Таблица 1). Изложены результаты моделирования металлургической выплавки сплавов Zr-Al, Al-Zr-Mo-Sn.

В литературе имеются существенно различающиеся величины  $\Delta H_f$  (ккал/моль) алюминидов циркония, поэтому при термодинамическом моделировании (ТДМ) системы  $ZrO_2$ -Al (Рисунок 1) использованы их средние (-37,3), максимальные (-53,49) и минимальные (-32,87) значения, заимствованные из трех источников. Последующее

ТДМ выплавки лигатурных сплавов циркония выполнено с привлечением данных Таблицы 1 и имеющихся в HSC-6.12 сведений о  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S$  и  $C_p$  соединений, характерных для изучаемого процесса.

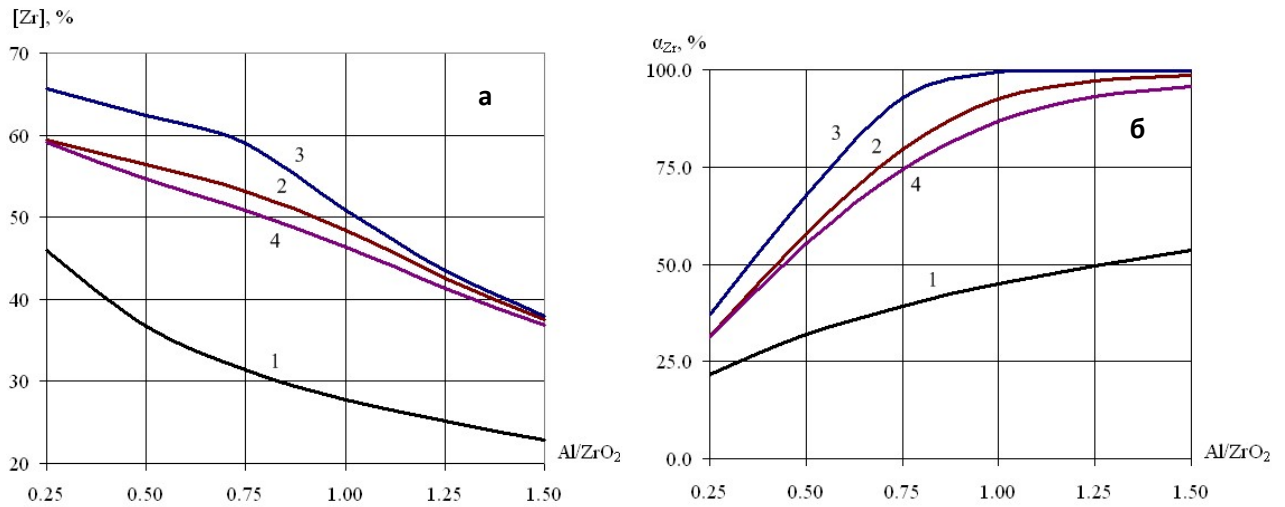


Рисунок 1 – Влияние Al/ZrO<sub>2</sub> в шихте на содержание (а) в сплаве Zr-Al и извлечение (б) циркония: 1 – без учета  $\Delta H_f$  алюминидов; 2, 3, 4 – среднее, максимальное и минимальное значение  $\Delta H_f$  (лит.данные)

Согласно результату ТДМ системы ZrO<sub>2</sub>-Al, алюминотермическим процессом целесообразно выплавлять сплавы с содержанием  $50,0 \pm 5,0$  % Zr из шихт с соотношением Al/ZrO<sub>2</sub> = 0,75÷1,00. Ожидаемое состояние Zr в сплаве – алюминиды ZrAl<sub>2</sub> и ZrAl<sub>3</sub>. Образование Zr<sub>2</sub>Al и Zr возможно при плавке шихт с соотношением Al/ZrO<sub>2</sub> < 0,5.

Таблица 1 – Значения термодинамических величин интерметаллидов молибдена и циркония, использованные при моделировании

Фаза	T <sub>пл</sub> , °C	- $\Delta H_f$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/моль · К	$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$		
				A	B	C
Mo <sub>3</sub> Al	2150	15.0	27.3	26.03	-3.61	-2.35
Mo <sub>3</sub> Al <sub>8</sub>	1570	50.0	74.5	82.20	-38.20	-9.27
MoAl <sub>4</sub>	1135	34.0	33.9	37.57	-19.32	-4.41
ZrAl <sub>3</sub>	1587	43.54	29.6	29.42	-12.73	-3.14
ZrAl <sub>2</sub>	1647	37.30	22.9	21.54	-7.79	-2.15
Zr <sub>2</sub> Al	1250*	25.79	25.5	19.44	-0.76	-1.33
Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	1998	136.60	83.6	44.36	23.44	-

\* - температура перехода Zr<sub>2</sub>Al →  $\beta$ Zr + Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>

Образование алюминидов Zr может вносить на 1,0 моль шихты не более 40,0 кДж тепла при Al/ZrO<sub>2</sub> = 0,75 и разогреть продукты до 1044 °C. Недостающее



количество тепла необходимо компенсировать термитными добавками или внешним подогревом.

Результаты ТДМ показали, что добавки  $\text{KClO}_3 + 2\text{Al}$  и  $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$  в шихту с  $\text{Al}/\text{ZrO}_2 = 0,75$  мало влияют на равновесный состав сплава  $\text{Zr-Al}$  и извлечение в него циркония. С теплотехнической стороны более эффективно применение пероксида кальция, т.к. при равной термичности шихт добавки  $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$  обеспечивают больший прирост температуры (Рисунок 2). Для минимизации расхода термитных добавок целесообразно использовать комбинированные смеси, состоящие из бертолетовой соли, пероксида кальция и алюминия.

Замещение  $\text{ZrO}_2$  диоксидом титана и замена алюминия кальцием в равной мере, но не столь существенно, как добавки  $\text{KClO}_3$  и  $\text{CaO}_2$ , способны повышать термичность шихт. Воздействие кальция на  $T$  процесса более значимо. Введение кальция и (или)  $\text{TiO}_2$  в шихту  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}$  может улучшить тепловой баланс, но не способно обеспечить автогенности процесса выплавки сплава  $\text{Zr-Al}$  с требуемым содержанием  $\text{Zr}$  ( $\geq 50,0$  % масс.).

По данным ТДМ эффективно замещение в шихте  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}$  части  $\text{ZrO}_2$  оксидом (V) ванадия. Расчетная термичность шихт с соотношением  $\text{ZrO}_2/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 1,0$  и  $\text{Al}/(\text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 0,75$  превышает  $110,0$  кДж/моль. Этого достаточно для развития температур выше  $T_{\text{пл}}$  оксида алюминия, необходимых для реализации автогенного процесса плавки шихт. Образующиеся при этом сплавы  $\text{Zr-Al-V}$  будут содержать не менее  $60,0$  масс. % суммы  $\text{Zr}+\text{V}$  при отношении  $\text{Zr}/\text{V} \leq 1,0$ .

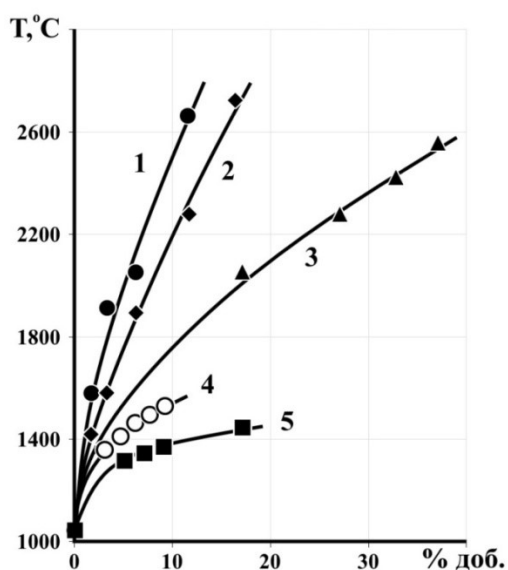


Рисунок 2 - Влияние добавок  $\text{KClO}_3$  (1),  $\text{CaO}_2$  (2), замещения  $\text{ZrO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_5$  (3),  $\text{TiO}_2$  (5) и алюминия кальцием (4) на температуру разогрева шихты  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}$

При расчете шихты для выплавки сплава АЦМО были учтены результаты ТДМ системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}$ , требования к соотношению в нем  $\text{Al} : \text{Zr} : \text{Mo} : \text{Sn} \approx 2:2:3:1$  и

практические данные о степени извлечения Mo и Sn в алюминотермических процессах. Состав шихты, приведенный в Таблице 2, обеспечивает получение сплава с требуемым соотношением целевых металлов. Основные фазовые составляющие сплава  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{MoAl}_4$ ,  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{ZrAl}_3$  и  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ . Алуминид  $\text{MoAl}_4$ , судя по фазовой диаграмме Al-Mo, должен распадаться при 1130 °C на  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  и Al. Поэтому его содержание в реальном сплаве АЦМО ожидается не высоким.

Таблица 2 - Расчетные составы шихты, сплава Al-Zr-Mo-Sn и шлака

Расчетный состав, %					
Шихта		Сплав		Шлак	
$\text{MoO}_3$	33,3	Mo	38,5	Mo	0,0
$\text{SnO}_2$	9,4	Sn	12,8	Sn	0,0
$\text{ZrO}_2$	22,8	Zr	23,4	Zr	8,1
Al	34,5	Al	25,3	Al	47,2

Из теплового баланса плавки следует, что T продуктов без учета теплотерм может достигать 2736 °C. Это означает, что лигатурный сплав АЦМО возможно получать алюминотермическим процессом не используя термитные добавки.

**В главе 3** изложены результаты изучения особенностей взаимодействия Zr из  $\text{ZrO}_2$  марок ЦрО – 1 и ЦрО-С алюминием ПА-4 ( $r_{\text{ср.}} = 13,1$  мкм) и АПЖ ( $r_{\text{ср.}} = 10,8$  мкм), а также из фторцирконата  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  алюминием ПА-4 и элементарным кальцием. Взаимодействие Al с  $\text{ZrO}_2$  изучали методами ДСК-ТГ и РФА, а с  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  – ДТА-ТГ и РФА. Скорости восстановления Zr из  $\text{ZrO}_2$  вычисляли из результатов определения парциальных величин теплового потока.

Прессование шихты ( $\text{ZrO}_2/\text{Al} = 0,23$ ) качественно не отражается на фазовом составе продуктов взаимодействия ЦрО-1 с АПЖ, но существенно влияет на T экзоэффекта и скорость тепловыделения (Рисунок 3). В продуктах обнаружены  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{ZrAl}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}$  и AlO. При увеличении крупности Al более рельефно проявляются экзоэффекты, а в продуктах увеличивается  $\text{ZrAl}_3$ . Присутствие 12,0 масс. % циркония в высокодисперсном ( $r_{\text{ср.}} = 0,04$  мкм) ЦрО-С изменяет вид термограммы (Рисунок 4): при 873 °C на ней проявляется максимум, который отражает опережающее протекание реакции:



Этот вывод подтвержден РФА продуктов, в составе которых кроме алуминидов циркония и  $\text{Al}_2\text{ZrSi}$  обнаружен  $\text{ZrO}_2$  моноклинной модификации.

По температурам экзотермических максимумов ( $T_m$ ) и их асимметрии (S) из соотношений:  $S = 0,63 n^2$ ,  $k = A \exp (E/RT_m)$ , определены формальный порядок  $n = 1,2$  и энергия

активации  $E = 161,9$  кДж/моль. Близкое значение  $E = 173,2$  кДж/моль получено из приближения  $E = \frac{1}{4} D^{\circ}_{\text{ZrO}_2}$  при значении энергии диссоциации  $D^{\circ}_{\text{ZrO}_2} = 1386$  кДж/моль.

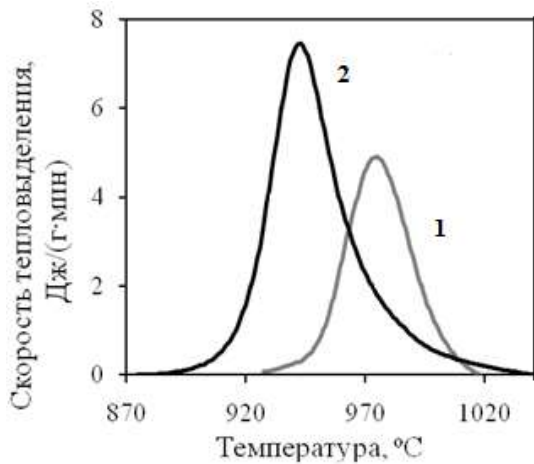


Рисунок 3 – Влияние прессования шихты на скорость тепловыделения: 1 –  $P = 100$  МПа; 2 –  $P = 0,0$  МПа,  $v_t = 20$  °C/мин

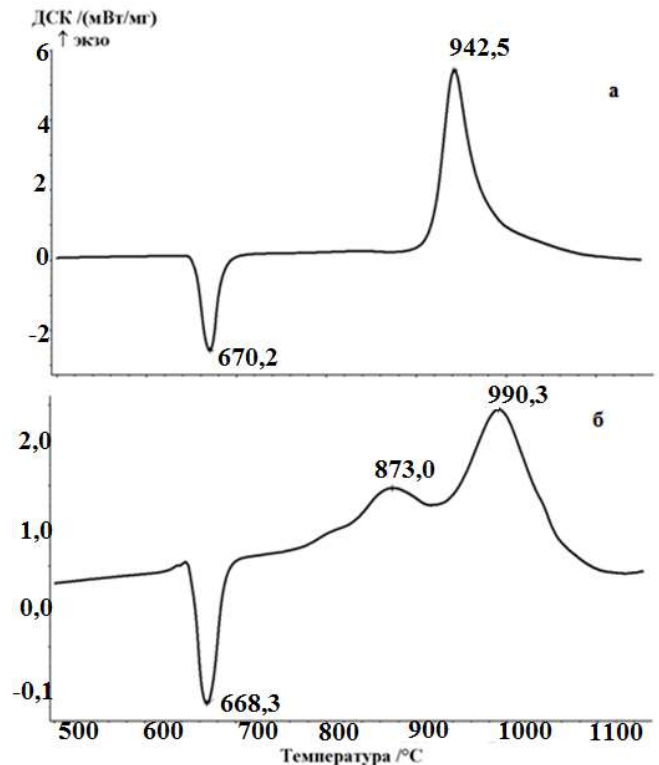


Рисунок 4 – Термограммы нагрева смеси  $\text{ZrO}_2 + \text{Al}$ : а - ЦрО-1, б – ЦрО-С,  $v_t = 20$  °C/мин

Роль диссоциативного испарения  $\text{ZrO}_2$  в макромеханизме восстановления  $\text{Zr}$  не может быть определяющей, равно как и перенос  $\text{Al}$  к поверхности  $\text{ZrO}_2$  в форме газообразных  $\text{Al}$  и его низших оксидов, которые способны лишь разрушать пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и тем самым, создавать условия для контакта  $\text{Al}$  с  $\text{ZrO}_2$ .

Микроструктура продуктов взаимодействия  $\text{ZrO}_2$  марки ЦрО-С с  $\text{Al}$  (Рисунок 5), приуроченность в ней сфероидальных пустот к местам расположения исходных частиц  $\text{Al}$  в шихте, а также размещение фаз указывает на то, что в макромеханизме восстановления  $\text{Zr}$  из  $\text{ZrO}_2$  существенна роль контакта жидкого алюминия с твердым оксидом  $\text{ZrO}_2$ . Это объясняет отрицательное влияние прессования шихты, осложняющего разрушение пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}$ , и положительную роль легкоплавких добавок, которые ее растворяют.

При изучении взаимодействия фторцирконата калия с алюминием в работе сделано допущение о последовательности перехода  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^0$ :

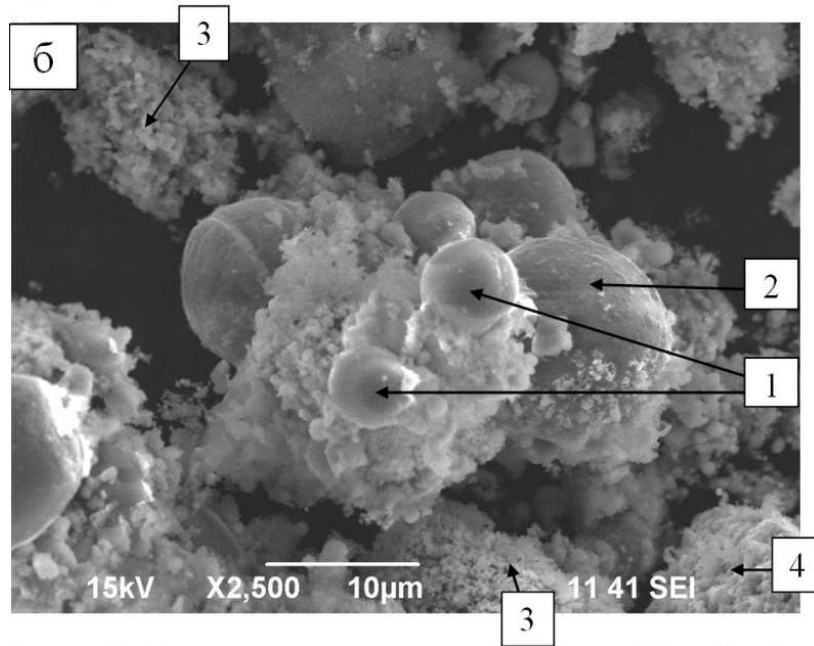
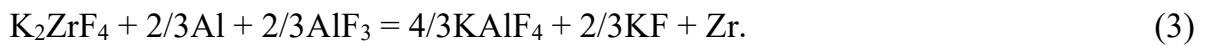


Рисунок 5 – Микроструктура продукта взаимодействия  $ZrO_2$  с Al:

1 –  $[Al]_{г.р.}$ ;  $SiAl_{2,6}$ ; 3 –  $Al_{2,4}SiZr$ ; 4 –  $Al_{3,4}ZrSi_{0,4}$



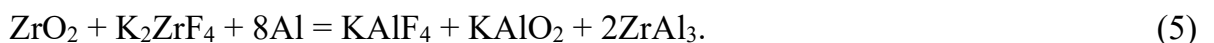
Из этого допущения, не противоречащего данным о фазовом состоянии Zr и Al в системах KF-ZrF<sub>4</sub> и KF-AlF<sub>3</sub>, следует, например:



$\Delta G^\circ_T = -298400 + 86,0 T$ , Дж/моль ( $1000 K \leq T \leq 2000 K$ ).

Судя по энергиям Гиббса реакций, приведенным на Рисунке 6, для восстановления Zr из  $K_2ZrF_6$  предпочтительна смесь Ca + Al. Ее применение может позволить перевести до 66,6 % F из  $K_2ZrF_6$  в малолетучий  $CaF_2$ , а цирконий – в алюминиды.

Методом ТДМ показано (Таблица 3), что образующийся по реакции (2),  $K_2ZrF_4$  может участвовать в процессе:



Судя по данным ТДМ (Таблица 3), до 1500 °С калий и фтор из  $K_2ZrF_6$  практически нацело перейдут в газовую фазу. По мере роста T в Zr-Al увеличивается концентрация Zr, например: 56,5 % Zr при 1572 °С и 87,1 % Zr при 2500 °С. Ожидаемое по ТДМ извлечение Zr в сплав Zr-Al технологически приемлемо.

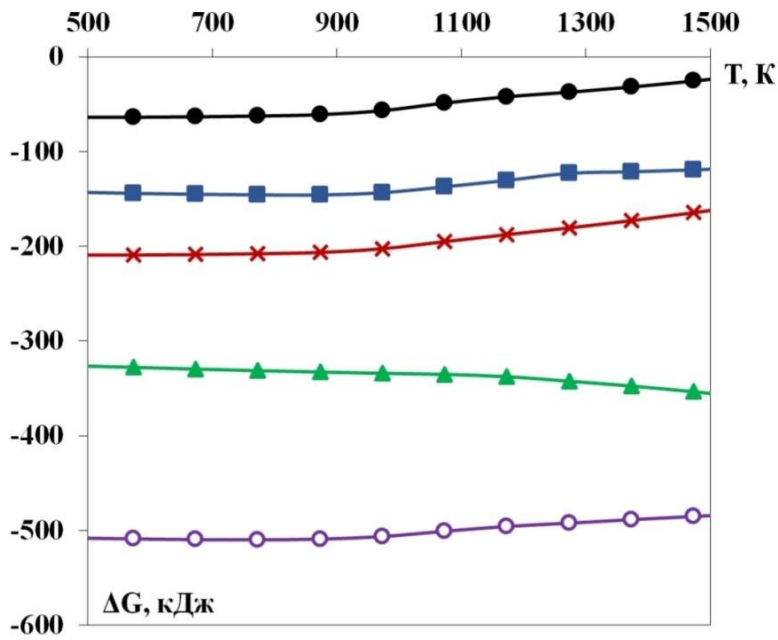


Рисунок 6 - Энергии Гиббса реакций восстановления Zr из  $K_2ZrF_6$ :

- -  $K_2ZrF_6 + 13/3Al = 2KF + 4/3AlF_3 + ZrAl_3$ ;
- -  $K_2ZrF_6 + 13/3Al = 2/3AlF_3 + ZrAl_3$ ;
- \* -  $K_2ZrF_6 + 13/3Al = 4/3KAlF_4 + 2/3KF + ZrAl_3$ ;
- ▲ -  $K_2ZrF_6 + 2Ca = 2KF + 2CaF_2 + Zr$ ;
- -  $K_2ZrF_6 + 2Ca + 3Al = 2KF + 2CaF_2 + ZrAl_3$

Таблица 3 – Равновесное распределение элементов

Элемент	Распределение, масс. % при T =					
	1572 °C			2500 °C		
	сплав Zr-Al	оксидная фаза	газовая фаза	сплав Zr-Al	оксидная фаза	газовая фаза
Zr	86,6	13,4	0,00	71,2	27,9	0,9
Al	55,5	12,1	32,4	8,3	0,1	91,2
K	-	1,6	98,4	-	-	100,0
F	-	0,5	99,5	-	-	100,0

Экспериментально выявлено, что взаимодействие  $K_2ZrF_6$  с Al на воздухе начинается при T близкой к T фазового перехода  $K_2ZrF_6$  (445 °C) и характеризуется двумя экзотермическими эффектами (Таблица 4, Рисунок 7). Первый отнесен к переходу  $K_2ZrF_6$  в  $K_2ZrF_4$ , второй к образованию алюминидов циркония. Окисление алюминидов приводило к увеличению массы шихты. Например, для шихты № 1 прирост массы при 800 °C около 5,0 %. Фтор в продуктах обнаружен в виде  $KAlF_4$ . Фторалюминаты иных составов методом РФА не выявлены.

Для термограммы смеси  $K_2ZrF_6 + 2Ca$  характерен один экзоэффект с максимумом при 745-750 °C, который близок к  $T_{пл.} K_2ZrF_6$  (757 °C). Продуктами восстановления являются элементный Zr и  $CaF_2$ :



Таблица 4 – Результаты термического анализа металлотермических шихт, содержащих  $K_2ZrF_6$

№ шихты	Состав шихты, мол.	Т <sub>max</sub> эффекта, °С		Фазовый состав продукта взаимодействия
		1 экзо	2 экзо	
1	$K_2ZrF_6 + 4,33Al$	520	595	$ZrAl_3; ZrAl_2; KAlF_4$
2	$K_2ZrF_6 + 2,0Ca + 3,0Al$	520	595	$ZrAl_3; ZrAl_2; KAlF_4; CaF_2$
4	$K_2ZrF_6 + 2,3ZrO_2 + 10,5Al + 2,0Ca$	565	-	$ZrAl_3; ZrAl_2; KAlF_4; ZrO_2; Al; CaF_2$
6	$K_2ZrF_6 + 1,0ZrO_2 + 0,6TiO_2 + 6,2Al + 3,1Ca$	597	-	$ZrAl_3; ZrAl_2; Al; ZrO_2; CaF_2; CaAlF_5; TiAl_3; KAlF_4$

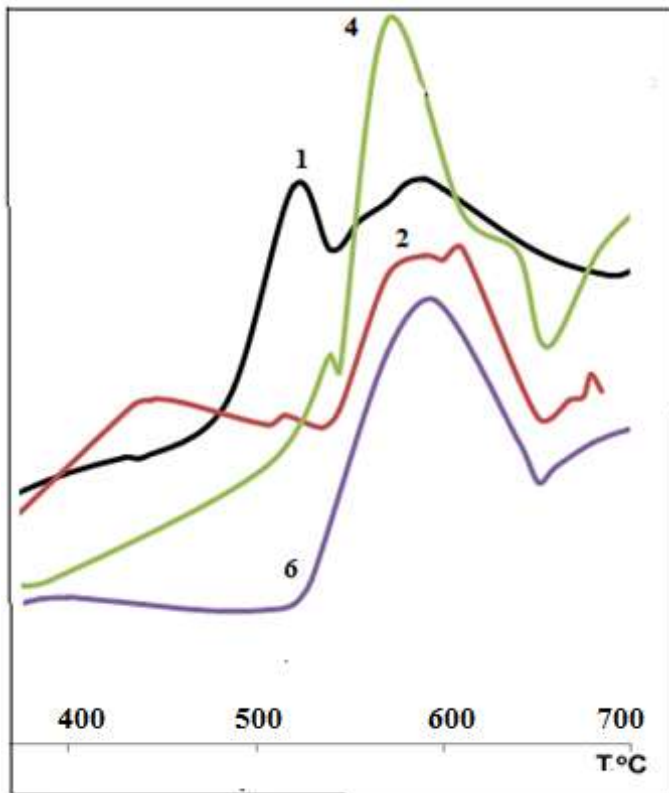


Рисунок 7 - Фрагменты термограмм смесей  $K_2ZrF_6$  с Al и Ca

Добавки Al к смеси  $K_2ZrF_6 + Ca$  понижают T начала и окончания взаимодействия (Рисунок 7). Очевидно, что большая величина энтальпии реакции (4) взаимодействия  $K_2ZrF_6$  с Al дает локальный «тепловой толчок» реакции (6) и создает температурные условия для начала и развития восстановления Zr из  $K_2ZrF_6$  кальцием. На одновременное восстановления циркония из  $K_2ZrF_6$  кальцием и Al указывает вид термограмм и образование  $CaF_2$  в продуктах при  $T < 700$  °С.

Таким образом, брутто-процесс восстановления  $K_2ZrF_6$  и образование алюминидов Zr завершаются при температурах, при которых восстановление Zr из  $ZrO_2$  не происходит.

В четвертой главе изложены результаты проверки внепечного процесса получения сплавов Zr-Al, Zr-Al-V и экспериментального обоснования параметров и условий применения  $K_2ZrF_6$  в шихтах выплавки лигатур.

По результатам лабораторной проверки внепечной выплавки сплава Zr-Al положительно оценены шихты, содержащие 30,0 %  $CaO_2$  или не более 28,0 % смеси  $KClO_3 + CaO_2$ . Термичность таких шихт обеспечивала приемлемый ход плавки, удовлетворительное извлечение циркония и качество слитка (Таблица 5) по содержанию Zr и примесей.

Таблица 5 – Результаты лабораторной выплавки сплава Zr-Al

№ пл	Содержание в шихте, масс. %					-q шихт, кДж /моль	Содержание в сплаве, масс. %				Извл ечен ие Zr,%
	ZrO <sub>2</sub>	Al	KClO <sub>3</sub>	CaO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> (CaO)		Zr	O	C	N	
1*	67,0	23,0	-	-	(3,0)	40,8	62,2	0,15	0,06	0,10	55,5
2	38,0	30,0	-	30,0	2,0	134,0	59,3	0,10	0,13	0,05	63,4
3	41,0	30,5	16,0	12,0	0,5	167,2	63,5	0,12	0,10	0,05	65,0
4*	36,0	24,5	17,0	11,0	2,5 (2,5)	183,6	57,8	-	-	-	59,9

\*Шихты содержат 7,0 и 6,5 % элементного кальция

По результатам заводских испытаний (Таблица 6) определены граничные содержания в шихте термитных добавок и уточнены требования к качеству пероксида кальция, обеспечивающие соблюдение норм ТУ для лигатур, используемых в производстве титановых сплавов. Установлено, что чрезмерный рост термичности шихт приводит к снижению выхода сплава и извлечения циркония. Концентрация углерода в сплаве Zr-Al определяется качеством пероксида кальция (Рисунок 8). Для выплавки сплавов с концентрацией  $C \leq 0,1$  % в шихту можно вводить до 25,0 % пероксида кальция, отвечающего требованиям ТУ 25087982-034-2001 ( $C \leq 0,5$  масс. %), и не более 10,0-12,0 %, если в пероксиде содержится 10,0-12,0 %  $CaCO_3$ . Количество и качество термитных добавок влияет на плотность слитков. В испытаниях был использован пероксид с 10,0-12,0 %  $CaCO_3$ , поэтому слитки Zr-Al имели пористость. Поры диаметром до 5,0 мм протяженные, без видимых оксидно-шлаковых включений. Сплавы с содержанием  $C \leq 0,15$  % по данным РФА двухфазны, состоят из  $ZrAl_2$  и  $ZrAl_3$ . При  $C > 0,15$  % РФА фиксирует в них ZrC. Микротвердость  $ZrAl_3$  – 890 кг/мм<sup>2</sup>, алюминида  $ZrAl_2$  – 1020 кг/мм<sup>2</sup>. Содержание ZrO<sub>2</sub> в шлаках по

данным химического анализа 16,8 – 19,7 масс. %. Основные фазы шлака: алюминат  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и цирконаты  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$ .

Таблица 6 – Результаты выплавки сплава Zr-Al в заводских условиях

№ плавки	Термитные добавки, % в шихте	Содержание в сплаве, %				Извлечение Zr, %	Плотность сплава, г/см <sup>3</sup>
		Zr	C	O	N		
7	43,0 % $\text{CaO}_2$	59,0	1,90	0,50	0,10	27,8	4,48
8	35,0 % $\text{CaO}_2$	55,2	0,75	0,63	0,10	51,6	4,49
9	30,0 % $\text{CaO}_2$	56,4	0,41	0,20	0,05	65,3	4,50
10	32,3 % $\text{KClO}_3 + \text{CaO}_2$	55,0	0,15	0,12	0,05	40,4	4,20
11	27,8 % $\text{KClO}_3 + \text{CaO}_2$	62,3	0,06	0,12	0,01	59,3	4,52

Образец лигатурного сплава ZrAl, полученный на ОАО «Уралредмет» внепечным процессом, успешно прошел тестирование на ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» при вакуумно-дуговой выплавке сплава ВТ-9.

Использование  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  при выплавке лигатурных сплавов Zr-Al и Zr-Al-Ti изучено методом ТДМ и экспериментально. Методом ТДМ выявлено, что замена в шихтах большой (30,0-50,0 %) доли  $\text{ZrO}_2$  на  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  существенно не повлияет на их термичность и не увеличит извлечение Zr. В экспериментах (Таблица 7) положительный эффект достигнут лишь при ограниченных (до 5,0 масс. %) добавках в шихту  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и отношении в ней  $\text{K}_2\text{ZrF}_6 : \text{Ca} \leq 1,0$ . Большие содержания  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  в шихтах снижают извлечение целевых металлов из-за образования и возгонки фторидов. В возгонах обнаружены  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ , являющийся, вероятно, продуктом разложения  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ .

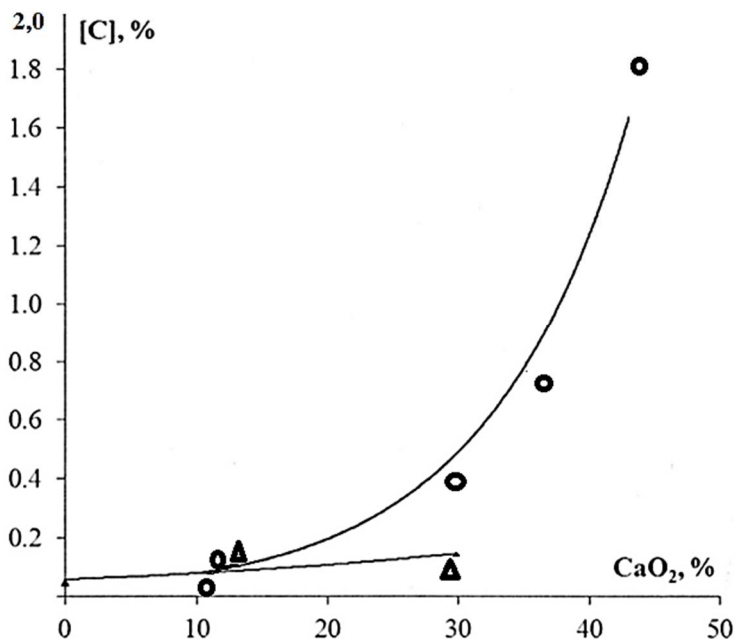


Рисунок 8 – Зависимость концентрации углерода в сплаве Zr-Al от количества пероксида кальция в шихте алюминотермической плавки: ○, △ – содержание  $\text{CaCO}_3$  в пероксиде 12,5 % и 6,5 % (масс.)



Таблица 7 – Пример результата плавки с «нижним запалом» шихт

№ шп	Содержание* в шихте, %				Выход, %		Содержание Ме, %		$\alpha_{Me}$ , %	
	ZrO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al+Ca	сплав	возгоны	Zr	Ti	Zr	Ti
1	32,0	2,5	-	32,0+3,0	37,9	2,4	44,2	-	67,6	-
2	30,0	4,0	5,0	30,0+5,0	34,2	4,0	46,0	7,0	70,4	80,0
3	25,0	20,0	5,0	25,0+5,0	18,2	14,2	46,5	8,1	35,8	49,1

\*Пероксид кальция – остальное

На ход и показатели плавки, с «верхним запалом» шихт, содержащих K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, особенно отрицательно влияло присутствие в пероксиде более 12,0 масс. % CaCO<sub>3</sub> и 10,0-15,0 % Ca(OH). При этом добавки в шихту K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> увеличивали и без того большой пылевынос. Выход сплава и шлака был низок (Рисунок 9). Сплавы Al-Zr (38,0-47,0 %) и Al-Zr (38,0-44,0 %) – Ti (7,0-15,0 %) содержали от 0,3 % до 0,5 % углерода. Анализ материала, выносимого из плавильного тигля, показал, что в его «легкой» фракции присутствуют в основном оксиды Ca и Al, а в «тяжелой» - ZrO<sub>2</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, ZrO и TiO<sub>2</sub>.

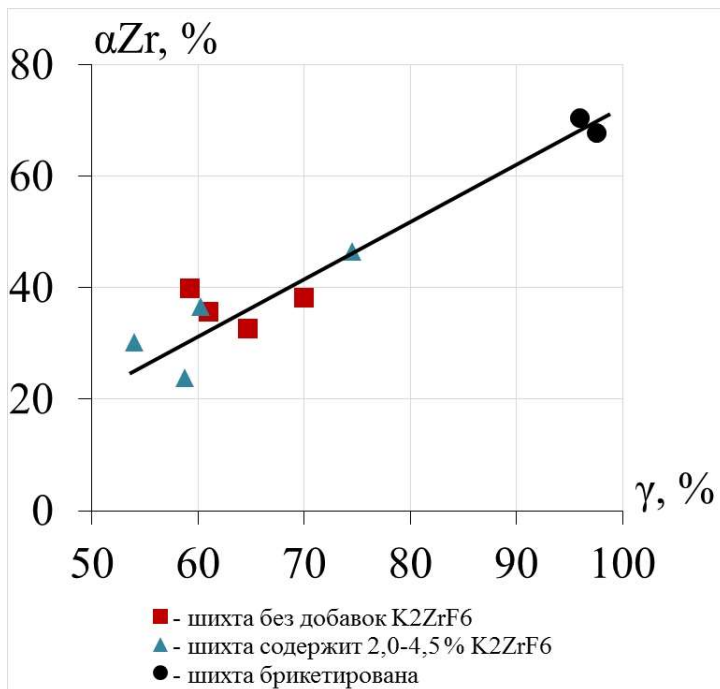


Рисунок 9 – Взаимосвязь выхода ( $\gamma$ ) (металл + шлак) и извлечения Zr

Ванадий является основным легирующим титан элементом. В этой связи разработан процесс выплавки сплава Zr-Al-V, который следует рассматривать как комплексную лигатуру для производства титановых сплавов, содержащих Zr и V, например, марок VT20; VT35; TC-5; TC-6; VST55531. Составы шихт для экспериментальной проверки внепечной выплавки Zr-Al-V были выбраны по результатам ТДМ системы ZrO<sub>2</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Al, с учетом требований к отношению Zr : V в титановых сплавах.

Результаты плавки трех наиболее характерных составов шихт приведены в Таблице 8. Плавление шихт в медных изложницах протекало спокойно, без пылегазовыделения, кипения и выброса расплава. Слитки Zr-Al-V хорошо отделялись от шлаков, в которых содержалось 13,0-18,5 % Zr и 2,4-3,9 % V. Макроструктура слитков 1 и 2 однородна, слиток 3 с четко выраженной границей расслаивания. Соотношение масс нижней и верхней частей слитка 2 : 1. Количество и размеры шлаковых включений ( $d < 1,0$  мм) в слитках малы.

Концентрации Fe, Si, C, N, S, P, Nb, Cr, Sn и O в слитках Zr-Al-V ниже регламентируемого требованиями к лигатурам для титановых сплавов. Фазовый состав сплавов согласуется с диаграммой состояния Zr-Al-V. В сплавах 1 и 2 методом РФА определены  $ZrAl_3$ ,  $ZrAl_2$  и  $[V-Al]_{т.р.}$ . Эти фазы имеются и в расслоившемся слитке № 3. В нижней части слитка 3 превалирует  $[V-Al]_{т.р.}$  и мало  $ZrAl_2$ , в верхней –  $ZrAl_3 + ZrAl_2$  (или тройная эвтектика  $ZrAl_2 + ZrAl_3 + Zr_2Al_3$ ). Состав раствора  $[V-Al]$ , судя по РСМА (76,0-86,0 % V, 13,7-26,5 % Al, 0,2-0,3 % Zr), относится к высокотемпературной области диаграммы V-Al. Расслаивание сплава № 3 вызвано первичностью кристаллизации более плотного  $[V-Al]_{т.р.}$ , имеющего T солидуса – ликвидуса, превышающую  $T_{пл}$ .  $ZrAl_3$  (1580 °C),  $ZrAl_2$  (1660 °C) и тройной эвтектики (1326-1342 °C).

Таблица 8 – Результаты выплавки сплава Zr-Al-V

№ пл.	Содержание, %				Извлечение, %		$\rho_{спл},$ г/см <sup>3</sup>	$T_{пл},$ °C		
	в шихте**				в сплаве					
	ZrO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al+Ca	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr	V	Zr	V		
1	27,6	31,0	37,9	1,7	25,4	36,2	45,6	75,8	4,6	1660
2	22,2	33,0	40,7	1,9	18,2	36,9	46,7	84,0	4,4	1664
3*	22,2	33,3	40,7	1,9	22,7	44,6	51,7	87,0	4,4(в)	1471(в)
									4,8(н)	1662(н)

\*Сплав № 3 расслоился. Приведен средний состав

\*\*Содержание Ca - 3,4 %, 3,7 % и 11,1 %, соответственно; CaO - остальное

Таким образом, выплавленные внепечным металлургическим способом сплавы Zr-Al-V соответствуют по составу, плотности и  $T_{пл}$  требованиям к лигатурам для титановых сплавов. Рекомендуемое содержание металлов в сплавах: V - 35,0-40,0 %; Al - 38,0-45,0 %; Zr – остальное.

**В пятой главе** изложены результаты испытаний внепечного, вакуум-индукционного и электрошлакового процессов выплавки сплава Al-Zr-Mo-Sn (АЦМО), изучения характеристик сплава, определяющих пригодность его для использования в качестве материала в производстве титановых сплавов.

Внепечной процесс (ВП) выплавки АЦМО проведен в среде аргона на установке КБ-555. Шихты готовили смешиванием  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  с алюминием марки ПА-4 и гранулированным кальцием. В испытаниях по получению АЦМО вакуум-индукционным (ВИП) и электрошлаковым (ЭШП) процессами в качестве основного носителя Al, Mo и Zr в шихте применили промпродукты производства лигатуры АЦМ, в которых содержалось 39,0-40,0 % Mo; 20,0-25,0 % Zr; Al + шлак – ост. Олово и цирконий добавляли в виде металлов или оксидов, Al и Ca – в виде порошка АПЖ и гранул, соответственно.

Из результатов, приведенных в Таблицах 9, 10, следует, что испытанные процессы позволяют выплавлять сплавы АЦМО требуемого химического состава, обеспечивают на оптимальных шихтах и параметрах их плавки хороший уровень извлечения металлов, равномерность распределения основных металлов и примесей в объеме слитка. Равномерность распределения характеризуется величинами отклонений концентраций элементов от их средних значений по высоте и диаметру слитка. Для слитков ВП отклонения не выходят за пределы, %:  $+(0,3 \div 0,9)\text{Al}$ ;  $-(0,4 \div 0,6)\text{Zr}$ ;  $+(0,8 \div 1,2)\text{Mo}$ ;  $-(0,2 \div 1,0)\text{Sn}$ . Содержание (абс. %): С –  $(0,01 \div 0,017)$ ; N –  $< 0,01$ ; O –  $(0,08 \div 0,11)$  сохраняет постоянство по высоте слитка.

Таблица 9 – Результаты выплавки АЦМО

№ плавки	Содержание, масс. %										
	в шихте							в лигатуре			
	Внепечной процесс										
	$\text{MoO}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{ZrO}_2$	Al	Ca	CaO	$\text{CaF}_2$	Mo	Zr	Sn	Al
1	32,0	8,4	23,4	29,2	-	5,6	1,4	43,7	18,9	13,6	23,6
2	32,0	8,4	23,4	29,2	5,6	-	1,4	42,6	20,1	12,7	24,4
3	29,3	8,0	24,2	30,1	6,9	-	1,5	38,4	22,4	12,1	26,5
4	28,1	8,0	25,7	29,8	6,9	-	1,5	35,5	25,2	11,7	27,5
5	28,1	8,0	25,7	29,8	6,9	-	1,5	35,6	25,1	11,8	27,5
	Вакуумно-индукционный процесс										
	АЦМ	$\text{SnO}_2$	$\text{ZrO}_2$	Al	Ca	Sn	Zr	Mo	Zr	Sn	Al
8	85,9	-	-	-	-	10,6	3,5	35,4	21,8	12,2	30,1
9	71,0	14,0	6,9	8,1				35,2	24,9	12,6	26,7
10	71,5	13,8	6,1	7,1	1,5			35,8	22,6	10,6	29,4

Особенностью ВИП является то, что выплавка АЦМО из металл-оксидных шихт требует введения в них 7,0-8,0 % кальция от массы  $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ . Только при этом образуется подвижный, целиком сливаемый совместно с АЦМО шлак (выход 25,0-27,0 %) состава, %: 15,0-17,0 CaO; 8,0-9,0  $\text{ZrO}_2$ ; 0,3-0,5 Sn + Mo;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ост. Электрошлаковый процесс более универсален, но требует применения

нерасходуемого электрода. На ЭШП, оборудованной силицированным графитовым электродом, при работе на «стартовом» шлаке  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  (1 : 1) получены сплавы АЦМО (№ 1-6, Таблица 10), содержащие менее 0,10 % С, 0,02-0,10 % О, 0,03-0,05 % N. На графитовом электроде выплавлены слитки (№ 7-8) с содержанием 0,50-0,54 % С, 0,11-0,12 % О, 0,04 % N.

Таблица 10 – Результаты выплавки лигатуры АЦМО электрошлаковым процессом

№ пл.	Содержание, % масс.							
	в шихте				в лигатуре*			
	АЦМ	SnO <sub>2</sub>	Al	CaO	Sn	Zr	Mo	Al
1	84,0	10,0	2,5	2,5	10,0	23,7	38,2	28,1
2	82,0	12,0	3,0	3,0	11,7	23,1	37,7	27,5
3	77,0	15,0	4,0	4,0	13,7	23,6	36,0	26,3
4	84,0	11,0	-	5,0	10,5	22,5	39,7	26,8
5	82,0	12,0	-	6,0	11,7	22,0	40,2	25,8
6	76,0	16,0	-	8,0	15,8	22,1	37,2	24,6
7	76,0	15,0	4,0	5,0	14,8	21,6	35,8	26,2
8	78,0	16,0	4,0	2,0-	15,9	22,3	35,4	24,7

\* Результаты анализа нормированы по четырем элементам

Способ выплавки сплава АЦМО слабо отражается на его физико-химических характеристиках (Таблица 11). Лишь в слитках, полученных процессом ЭШП, содержалось заметно меньше алюминиды  $\text{Mo}_3\text{Al}$ , а фазы сплава, судя по данным РСМА и измерений микротвердости, были более однородны.

Таблица 11 – Физико-химические характеристики сплава Al-Zr-Mo-Sn

Способ плавки	Фазы сплава, микротвердость фазы					Тип фаз	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{лик.}}$ , °С
	$\text{Al}_8\text{Mo}_3$	$\text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\text{ZrAl}_2$	$\text{AlSn}_3\text{Zr}_5$	$\text{Mo}_3\text{Al}$			
Вне-печной	680-790	1310-1520	800-950	950-1310	1000-1140	Пластинчат. н/упоряд.	5,6-5,8	1570
ВИП	760-820	1110-1180	820-890	1290-300	1170-1230	- « -	5,5-5,8	-«-
ЭШП	600-644	946-1314	841-891	946-1314	-	Пластинчат. упоряд.	6,0-6,5	1540-1550

Таким образом, внепечной, вакуум-индукционный и электрошлаковый процессы позволяют получать слитки АЦМО, соответствующие требованиям к лигатурам для титановых сплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обобщены литературные данные о теплотах образования алюминидов циркония. Рассчитаны величины энтальпий образования  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ ,  $\text{MoAl}_4$ , а также энтропии и теплоемкости  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ , алюминидов циркония, молибдена.

Термодинамическая модель, учитывающая образование интерметаллидов Zr, Mo, Sn, применена для расчета составов шихт и продуктов, материальных и тепловых балансов выплавки сплавов Zr-Al, Al-Zr-V и Al-Zr-Mo-Sn. Дана расчетная оценка влияния  $\text{KClO}_3 + \text{Al}$ ,  $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ , Ca,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , на термичность шихты  $\text{ZrO}_2 : \text{Al} = 1,33$  и температуру образующихся продуктов.

Показано, что введение в шихту добавок  $\text{KClO}_3 + 2\text{Al}$  и (или)  $\text{CaO}_2 + 2/3 \text{Al}$ , замена в ней части Al на Ca,  $\text{ZrO}_2$  на  $\text{TiO}_2$  позволят выплавлять сплавы Zr-Al внепечным процессом. Выплавка сплавов Al-Zr-Mo-Sn и Zr-Al-V не требует введения в шихту термитных добавок.

2. Изучено взаимодействие  $\text{ZrO}_2$  марок ЦрО-1, ЦрО-С и  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  с алюминием. Выявлено, что при восстановлении Zr из  $\text{ZrO}_2$  образуются ZrO и  $\text{Zr}_3\text{O}$ . Основным продуктом является  $\text{ZrAl}_3$ . Присутствие в  $\text{ZrO}_2$  марки ЦрО-С циркона усложняет процесс из-за образования  $\text{Al}_2\text{ZrSi}$ . В макромеханизме восстановления Zr из  $\text{ZrO}_2$  ведущая роль принадлежит контактному взаимодействию  $\text{ZrO}_2$  с жидким алюминием. Формальный порядок реакции восстановления Zr близок к 1,0, а энергия активации 160,0-170,0 кДж/моль.

Уменьшение крупности  $\text{ZrO}_2$  и увеличение размеров порошка алюминия понижает температуру начала реагирования. Уплотнение шихты слабо отражается на фазовом составе продуктов. В менее плотной смеси реагентов скорость восстановления Zr выше.

3. Продуктами взаимодействия  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  с алюминием являются  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{KAlF}_4$  и KF, с кальцием – элементный Zr,  $\text{CaF}_2$  и KF, со смесью Ca + Al - алюминиды Zr и фториды:  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{CaAlF}_5$ ,  $\text{CaF}_2$ , KF. Восстановление Zr из  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  алюминием и (или) кальцием завершается при  $T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Методом ТДМ и экспериментально показано, что замена больших количеств  $\text{ZrO}_2$  на  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  в шихте выплавки цирконийсодержащих сплавов не целесообразна, т.к., не приведет к существенному повышению термичности процесса и извлечения циркония, но может негативно отразиться на ходе плавки из-за образования при  $T > 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  летучих фторидов металлов. В шихту следует вводить ограниченные (до 5,0 масс. % количества фторцирконата  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  совместно с элементным кальцием, который ингибирует за счет образования  $\text{CaF}_2$  переход фтора в газовую фазу.

4. Внепечным процессом с «верхним» запалом шихт, содержащих  $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ,  $\text{KClO}_3 + \text{Al}$ , на ОАО «Уралредмет» выплавлены сплавы Zr-Al с концентрацией Zr более 50,0 %. Установлено, что содержание C, O, N в сплавах и степень пористости слитков зависят от качества и количества термитных добавок. Опытные образцы лигатурного сплава Zr-Al, успешно прошли тестирование на ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» при вакуум-дуговой выплавке сплава BT9.

5. Обоснована и проверена внепечная алюмини-кальцийтермическая выплавка лигатурного сплава Zr-Al-V. Установлено, что автогенность плавки достигается при соотношении в шихте  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{ZrO}_2 \geq 1,0$ . Выплавлены образцы сплавов Zr-Al-V с содержанием от 18,0 % до 25,0 % Zr и 36,0-37,0 % V. По составу, плотности, температурам плавления сплавы Zr-Al-V отвечают требованиям, к легирующим материалам для титановых сплавов.

6. Экспериментально установлена возможность получения лигатурного сплава АЦМО внепечным металлотермическим процессом восстановления металлов из оксидов, а также плавкой в вакуум-индукционной и электрошлаковой печах металлических и металлоксидных шихт, содержащих в качестве носителя Al, Zr и Mo промпродукты лигатуры АЦМ. Слитки сплава АЦМО, выплавленные этими процессами, близки по фазовому составу ( $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ ,  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{AlSn}_3\text{Zr}_5$ ), микроструктуре, плотности (6,0-6,5 г/см<sup>3</sup>), температуре ликвидуса ( $\approx T_{\text{пл. Mo}_3\text{Al}_8}$ ), характеризуются высокой равномерностью распределения металлов, низким содержанием примесей и соответствуют требованиям к лигатурам для титановых сплавов.

#### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.**

Процессы металлотермической выплавки лигатурных сплавов Zr-Al, Zr-Al-V, Al-Zr-Mo-Sn испытаны, подготовлены и приняты к внедрению на ОАО «Уралредмет». Результаты изучения процессов металлотермического восстановления циркония из фторцирконата калия  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и оксида циркония марки ЦрО-С свидетельствуют о целесообразности расширения исследований в направлении использования  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{ZrO}_2$  марки ЦрО-С при выплавке различных цирконийсодержащих марок лигатур, например, Al-Zr-Mo-Si (АЦМК), Al-Zr-Mo-Sn (АЦМО).

Положительные результаты совмещения процессов плавления шихты и кристаллизации сплава при испытании выплавки лигатуры АЦМО указывают на

целесообразность разработки параметров технологии металлотермического получения лигатурного сплава Zr-Al в электрошлаковой печи.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:**

*В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Ларионов, А.В. Моделирование алюминотермической 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. - 2013. - № 5. - С.3-8.

2. Удоева, Л.Ю. Моделирование алюминотермической выплавки сплавов Mo-Ti-Al и Mo-Ti-V-Cr-Al / Л.Ю.Удоева, В.М.Чумарев, А.В.Ларионов, А.Н.Рылов, М.В.Трубачев // - Расплавы. - 2013. - № 2. - С. 12-19.

3. Чумарев, В.М. Особенности начальных стадий алюминотермического восстановления циркония из  $ZrO_2$  / В.М.Чумарев, А.Н.Мансурова, Р.И.Гуляева, М.В.Трубачев, А.В.Ларионов // - Металлы. - 2015. - № 5. - С. 52-59.

4. Трубачев, М.В. Испытание внепечного и вакуум-индукционного способов выплавки лигатуры Al-Zr-Mo-Sn / М.В.Трубачев, А.Н.Рылов, В.М.Чумарев, А.В.Ларионов // - Титан. - 2015. - № 2 (48). - С. 4-10.

*В других изданиях:*

5. Мансурова, А.Н. Термический анализ низкотемпературной стадии взаимодействия оксида циркония с алюминием / А.Н.Мансурова, Р.И.Гуляева, В.М.Чумарев, А.В.Ларионов, М.В.Трубачев // - Сборник трудов Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.М. САМАРИНА. - Москва. - 2012. - С. 90.

6. Ларионов, А.В. Термохимические свойства алюминидов циркония и моделирование фазообразования в системе  $ZrO_2$ -Al / А.В.Ларионов, В.М.Чумарев, А.Н.Мансурова, А.Н.Рылов, М.В.Трубачев // - Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. - Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та. - 2012. - С. 40-42.

7. Трубачев, М.В. Выплавка лигатур редких тугоплавких металлов дуплекс-процессом / М.В.Трубачев, И.А.Паньков, С.А.Вохменцев, А.Н.Рылов, А.В.Ларионов,

В.М.Чумарев // – Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: Уральский рабочий. – 2015. – С. 370 – 374.

8. Райков А.Ю., Алешин А.П., Рылов А.Н., Зелянский А.В., Пятыров С.П., Вохменцев С.А., Трубачев М.В., Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Способ изготовления керамических тиглей для алюмотермической выплавки лигатур редких тугоплавких металлов. Патент РФ №2525887, кл. С04В35, опубл. 20.08.2014.