

На правах рукописи



Жилина Екатерина Михайловна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ АЛЮМИНИЙ – ОКСИДЫ  
ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, КРЕМНИЯ, НИОБИЯ В  
МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2017

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

Научный руководитель

доктор технических наук  
Красиков Сергей Анатольевич

Официальные оппоненты:

Филатов Евгений Сергеевич,  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
главный научный сотрудник лаборатории  
расплавленных солей ФГБУН Института  
высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии  
наук

Ямщиков Леонид Федорович,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры редких металлов и  
наноматериалов Физико - технологического  
института ФГАОУ ВО "Уральский  
федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина"

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский  
государственный университет  
(национальный исследовательский  
университет)», г. Челябинск

Защита состоится «31» марта 2017 года, в 12<sup>00</sup> 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 и авторефератом 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 [www.imet-uran.ru](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.** Металлотермические процессы достаточно активно используются в технологиях получения лигатур и сплавов, содержащих титан, цирконий, кремний, ниобий. Применение таких сплавов широко распространено в ряде областей, включая авиа - и космическую промышленность, электротехнику, энергетику, медицину, металлургию и другие. При получении многокомпонентных сплавов методика их синтеза может предполагать совместное восстановление металлов, что может быть экономически более выгодным, чем, например, производство сплавов путем брикетирования дорогостоящих чистых компонентов методами порошковой металлургии и затем переплава этих брикетов в вакууме. Также актуальны процессы совместного восстановления металлов при высокотемпературной переработке рудного сырья сложного состава, где задачами являются как отделение ценных элементов от пустой породы, так и их разделение.

Протекание сложных металлотермических процессов, как правило, связано с многостадийностью их осуществления на межфазных границах. Поэтому успешная их реализация требует необходимых данных о термодинамических и кинетических закономерностях совместного металлотермического восстановления металлов из оксидов, фазовом составе и структуре образующихся при этом сплавов алюминий - (титан, цирконий, кремний, ниобий). Также востребованы новые сведения о межфазных взаимодействиях жидких алюминий - редкометалльных сплавов и шлаковых расплавов, образующихся в процессе протекания сложных металлотермических процессов и влияющих на кинетику образования и разделения этих продуктов. Восполнение указанных пробелов требуют проведения системных физико - химических исследований и использования полученных результатов для апробации металлотермического получения сплавов, содержащих металлы IV – V групп периодической системы элементов.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами Российской академии наук и программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло -, полимерных и композиционных материалов», программы совместных фундаментальных научных исследований УрО РАН с Кольским научным центром РАН, программы УрО РАН "Фундаментальный базис инновационных технологий оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья".

**Степень разработанности темы исследования.**

Описание взаимодействий при алюминотермическом восстановлении металлов в бинарных и многокомпонентных оксидных системах на основе циркония, кремния, титана, ниобия недостаточно представлено в литературе и требует более детального их изучения, рассмотрения механизмов протекания стадий, а также исследования межфазных взаимодействий на границах металлической и оксидной фаз. Высокотемпературные процессы извлечения и разделения редких элементов в титан — цирконий — кремниевом сырье сложного состава практически не изучены и поэтому требуют проведения по этому направлению комплекса физико - химических исследований.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы - исследование макромеханизма реакций и межфазных свойств при совместном алюминотермическом восстановлении титана, циркония, кремния, ниобия из оксидов и использование установленных закономерностей для разделения металлов цирконий – титан - кремниевого сырья в высокотемпературных процессах.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении титана, циркония, ниобия, кремния из оксидов;
- изучение свойств межфазных границ;

– апробация применения закономерностей совместного металлотермического восстановления металлов в технологии цирконий - титан - кремниевого сырья сложного состава.

### **Научная новизна и теоретическая значимость исследования:**

1. Впервые установлена последовательность образования интерметаллических соединений при совместном алюминотермическом восстановлении металлов взаимодействия алюминия с бинарными оксидными системами титана, циркония, кремния, ниобия. Выявлено, что начальная стадия при температурах ниже 1400°C сопровождается образованием алюминидов циркония, титана и ниобия. При этом не обнаружено образование силицидов металлов, что связано с кинетическими затруднениями.

2. Впервые получены сведения о поверхностном натяжении и плотности сплавов, образующихся в процессе совместного алюминотермического восстановления оксидов титана, циркония, ниобия, кремния и железа, и выявлено влияние компонентов сплавов на эти, а также межфазные свойства и разделение металлической и оксидной фаз.

3. Получены новые сведения о физико - химических свойствах алюмокальциевых оксидно - фторидных расплавов, содержащих до 25 масс. % оксидов титана и циркония, и выявлено, что свойства таких расплавов близки к свойствам совершенного раствора.

### **Практическая значимость работы:**

1. Теоретическая и экспериментальная оценка последовательности образования фаз при совместном алюминотермическом восстановлении титана, циркония, ниобия и кремния из оксидов позволяют прогнозировать получение редкометалльных сплавов необходимого состава в высокотемпературных процессах.

2. Экспериментальные и расчетные данные по физико - химическим свойствам металлических и оксидных систем можно рассматривать как новые справочные данные.

3. Показана перспективность использования совместного алюминотермического восстановления металлов для разделения элементов при взаимодействии алюминия с природным редкометалльным оксидным сырьем сложного состава, содержащим цирконий, кремний, титан, ниобий и редкоземельные элементы.

### **Методология и методы исследований:**

Термодинамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса HSC – 6.1. При исследовании фазообразования металлических и оксидных соединений применялись дифференциально – термический (синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH)) и рентгенофазовый (дифрактометр XRD 7000 (Shimadzu)) анализы. Поверхностные свойства и плотность расплавов исследовались с применением методов лежащей капли и максимального давления в газовом пузыре, активность компонентов оксидных расплавов рассчитывалась при помощи модели, разработанной А.Г. Пономаренко, и полимерной теории.

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

1. Результаты термодинамического анализа металлотермических взаимодействий в системах Al –  $ZrO_2(TiO_2, SiO_2, Nb_2O_5)$ ;

2. Результаты исследования особенностей фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении металлов из двойных и многокомпонентных оксидных систем на основе титана, кремния, ниобия, циркония;

3. Новые сведения по физико - химическим свойствам редкометалльных оксидных и металлических систем;

4. Результаты изучения закономерностей совместного алюминотермического восстановления металлов для разделения элементов

при переработке нетрадиционного цирконий – титанового сырья сложного состава.

#### **Степень достоверности результатов:**

Достоверность результатов исследования основывается на использовании лицензированного программного обеспечения (программного комплекса HSC – 6.1), сертифицированных методов анализа и современного сертифицированного оборудования, установленного в центре коллективного пользования «Урал-М», и обеспечивается воспроизводимостью полученных данных.

#### **Апробация работы.**

Материалы доложены и обсуждены на следующих научно - технических конференциях и конгрессах: Конгресс с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2014); 46<sup>th</sup>, 47<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy (Bor Lake, Serbia, 2014, 2015); XIX, XX Международная научно - практическая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014); XIV Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2015); межрегиональная научно - практической конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно - практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2015); II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная памяти академика В.Т. Калининкова, (Апатиты, 2015); научная конференция «Проблемы производства слитков и полуфабрикатов из сложнолегированных и интерметаллидных титановых сплавов» (Москва, 2015); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016).

### **Публикации.**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 19 работах, из них 4 – в журналах, рекомендованных ВАК, 15 работ – в сборниках научных трудов и конференций.

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 125 наименований. Материал изложен на 109 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 9 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** сформулирована актуальность исследований, его научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен анализ имеющихся литературных данных, указывающий на необходимость изучения закономерностей совместного алюминиотермического восстановления титана, циркония, кремния, ниобия из их оксидов, а также проведения расчетных и экспериментальных исследований для получения новых данных по физико-химическим свойствам оксидных и металлических расплавов, содержащих указанные металлы. На основании анализа сформулированы цель исследования, а также его направления и задачи.

**Во второй главе** рассмотрены диаграммы состояния бинарных металлических систем циркония, кремния, титана и ниобия, что позволяет прогнозировать образование интерметаллических соединений между этими элементами и алюминием при различных температурах. При выполнении термодинамического моделирования процесса восстановления в программу HSC – 6.1 интегрировали рассчитанные при помощи правила размерной линейной аппроксимации значения стандартной теплоты образования интерметаллидов алюминий – цирконий, а также литературные данные по стандартной энтальпии образования, энтропии, коэффициентам теплоемкости для систем алюминий – цирконий и алюминий – титан.



При исследовании зависимости равновесного состава металлической и оксидной фаз от температуры выявлено ее слабое влияние (рисунки 1 и 2).

Доминирующим фактором, определяющим состав металлической и оксидной фаз, является расход восстановителя – алюминия. На рисунках 3 и 4 представлены зависимости равновесного состава металлической и оксидной фаз от расхода алюминия для системы  $52.2 \text{ ZrO}_2 - 20.3 \text{ SiO}_2$ , из которых видно, что, преимущественно, будут образовываться алюминиды циркония и силициды. Аналогичные результаты получены при моделировании взаимодействий в системах титана и ниобия с кремнием, а также титана с цирконием, титана с ниобием.

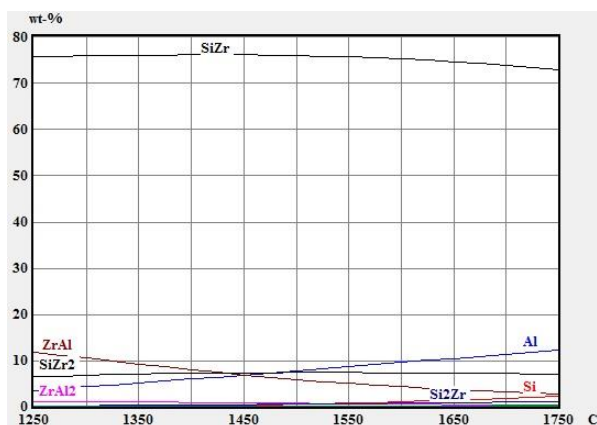


Рисунок 1 – Температурная зависимость равновесного состава металлической фазы при взаимодействии в смеси, % масс.: 27.5 Al – 52.2  $\text{ZrO}_2$  – 20.3  $\text{SiO}_2$

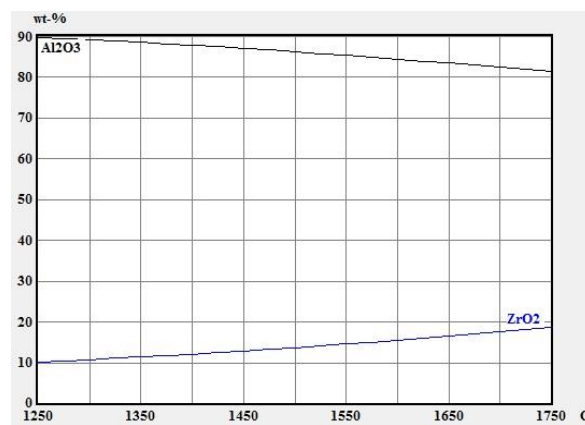


Рисунок 2 – Температурная зависимость равновесного состава оксидной фазы при взаимодействии в смеси, % масс.: 27.5% Al – 52.2 %  $\text{ZrO}_2$  – 20.3 %  $\text{SiO}_2$

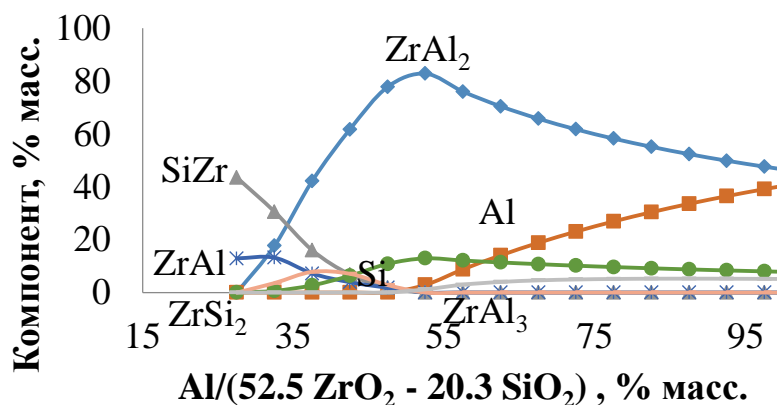


Рисунок 3 – Зависимость равновесного состава металлической фазы (при  $1450^\circ\text{C}$ ) от расхода восстановителя при взаимодействии смеси оксидов (%масс.)  $52.2 \text{ ZrO}_2 - 20.3 \text{ SiO}_2$  с алюминием

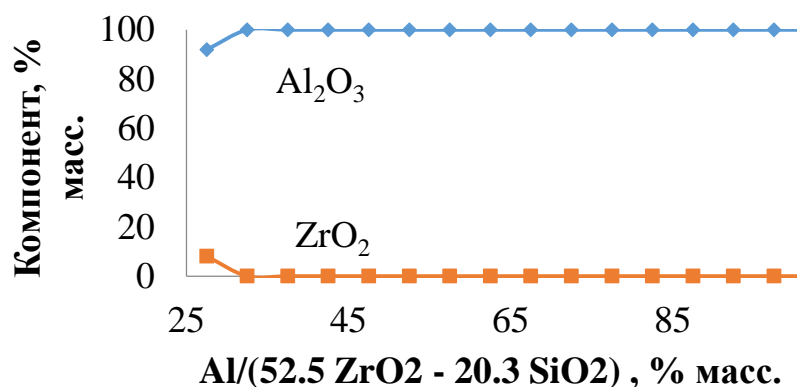


Рисунок 4 – Зависимость равновесного состава оксидной фазы (при 1450°C) от расхода восстановителя при взаимодействии смеси оксидов (%масс.) 52.2 ZrO<sub>2</sub> – 20.3 SiO<sub>2</sub> с алюминием

Термодинамический анализ совместного алюминотермического восстановления титана, циркония, кремния, ниобия из их оксидов позволил выявить последовательность образования интерметаллических и оксидных соединений в таких процессах и показал, что при проведении эксперимента в металлической фазе можно ожидать преимущественного образования силицидов и алюминидов. В отдельных случаях возможно образование чистых титана, кремния, циркония и ниобия.

**В третьей главе** исследованы особенности образования фаз и термические характеристики при взаимодействии алюминия с бинарными оксидными системами методами дифференциально – термического и рентгенофазового анализов.

На рисунках 5 и 6 представлены данные ДТА и РФА для смеси 27.5% Al – 52.2 % ZrO<sub>2</sub> – 20.3 % SiO<sub>2</sub>. Как видно из рисунка 5, на термограмме обнаружены два пика – эндотермический при температуре 663.4 °С, соответствующий плавлению алюминия и экзотермический при 1315.5 °С, который, согласно данным РФА соответствует образованию алюминида Al<sub>3</sub>Zr. Образования силицидов в этой и других системах не обнаружилось.

Аналогичные результаты получены при исследовании совместного восстановления в системах Al – ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>, Al – TiO<sub>2</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al – SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>, Al – SiO<sub>2</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

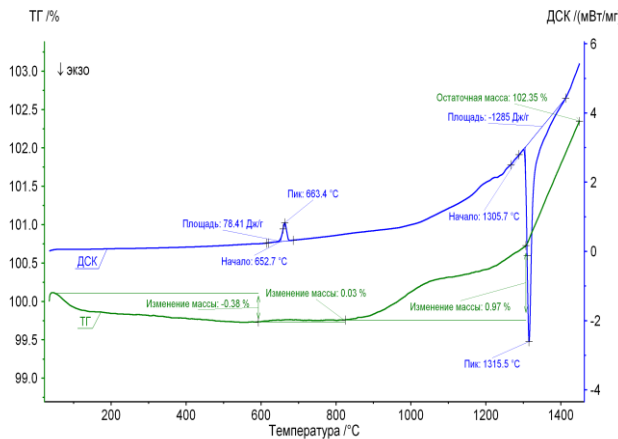


Рисунок 5 – Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты (% масс.) 27.5% Al– 52.2 % ZrO<sub>2</sub>– 20.3 % SiO<sub>2</sub> со скоростью 5°/ мин в среде аргона

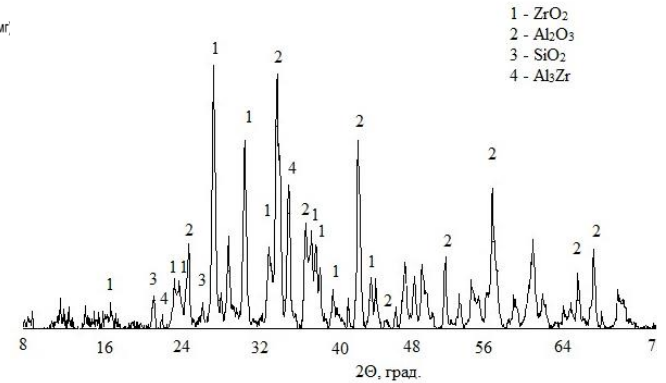


Рисунок 6 – Дифрактограмма продуктов взаимодействия после нагрева смеси (% масс.) 27.5% Al– 52.2 % ZrO<sub>2</sub>– 20.3 % SiO<sub>2</sub>

Результаты дифференциально – термического анализа коррелировали с данными термодинамического моделирования и показали, что на начальных этапах алюминотермического восстановления (при температурах менее 1400°С) будут образовываться алюминиды титана, циркония и ниобия. Силициды, вследствие кинетических затруднений, будут образовываться при более высоких температурах на более поздних этапах.

**В четвертой главе** исследованы физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных металлических систем, полученных методом алюминотермического восстановления. Для бинарных систем титан – алюминий, цирконий – алюминий проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по поверхностному натяжению и плотности (рисунок 7).

Значения температурных коэффициентов  $\sigma$  (мДж\*м<sup>-2</sup>град<sup>-1</sup>) оказались равными для титановых сплавов: 1– -0.53, 2 – -1.072, а для циркониевых: 4 – -0.89, 5 – -0.4. Выявленное расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть связано с особенностями проведения эксперимента и расчета. При проведении эксперимента методом лежащей капли точность может зависеть от ряда факторов, включающих наличие в металле примесей других элементов, разницы в температурах плавления и измерения, величины перегрева расплава относительно температуры

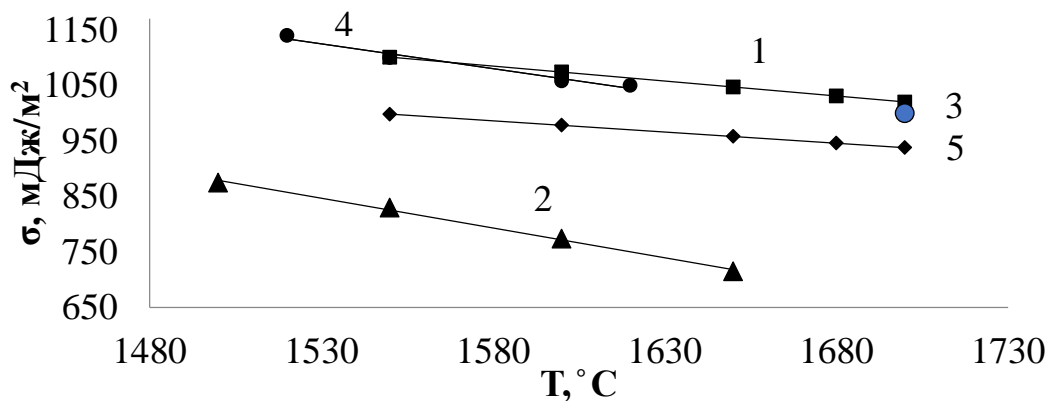


Рисунок 7 – Температурная зависимость поверхностного натяжения сплавов (масс. %): 1 – расчет (44 Al, 56Ti), 2 – эксперимент (42.2 Al, 57.5 Ti, 0.3 O), 3 – эксперимент других авторов (50Al, 50Ti), 4 – эксперимент (44.7 Al, 54.5 Zr, 0.06 O), 5 – расчет (44.7 Al, 54.5 Zr) ликвидус (глава 2) и, соответственно, возможности образования в расплаве микроупорядочений, материала подложки, симметричности формы капли, а также от способа обработки результатов. На результаты расчета поверхностного натяжения могут оказывать влияние такие факторы как принятые значения поверхностного натяжения чистых веществ и термических коэффициентов, применяемая методика расчета. О правомерности использованной методики расчета свидетельствуют данные И. Эгри и Р. Брукс (рисунок 7, точка 3), где при проведении эксперимента авторы использовали сплав, приготовленный из чистых компонентов, и поэтому опытное значение поверхностного натяжения для системы титан – алюминий оказалось близким к полученному нами расчетному значению.

Для многокомпонентных сплавов (таблица 1) получены расчетные и экспериментальные данные по поверхностному и межфазному натяжению, а также по плотности.

Анализ расчетных данных по поверхностному, межфазному натяжению и плотности сплавов 1 и 2 показывает (таблицы 2, 3, 4), что на его величину будет оказывать значительное влияние содержание железа. Анализ таблицы 4 показывает, что с увеличением краевого угла смачивания наблюдается повышение межфазного натяжения на границе оксидного и металлического расплава, что улучшит разделение металлической и оксидной фаз.

Таблица 1 – Состав сплавов и шлаков после алюминотермического восстановления эвдиалитового концентрата (таблица 6), % масс.

Опыт	Продукты	Fe	Si	Mn	Zr	Ti	Al	Nb	O	N	Sr	Извлечение в сплав			Извлечение в шлак	
												Zr	Ti	Nb	Sr	PЗМ
№ 1	Сплав 1	43.1	28.5	5.2	12.8	6.5	0.9	1.5				72	69	69		
	Шлак 1	2.45	12.4	0.22	2.11	0.2	24.6	0.07								
№ 2	Сплав 2	30.2	34	5.3	21.02	5.9	1.1	2.06	0.01	0.001		72	68	68		
	Шлак 2	0.31	10.3	0.024	1.87	0.04	21.9	0.012								
№ 3	Сплав 3	16.6	42	7.18	12.07	8.13	0.44	2.46	0.13	0.006	0.028	70	67	66		
	Шлак 3	1.02	16.4	0.45	1.94	0.59	21.6	0.16			0.66				91	90
№ 4	Сплав 4	39.7	37.3	5.37	6.87	5.97	0.2	1.84	0.09	0.003	0.011	73	71	71		
	Шлак 4	4.26	13.7	0.354	1.95	0.45	24.1	0.14			0.58				90	93

Таблица 2 – Вклады элементов металлической фазы в поверхностное натяжение сплавов

Температура, °С	$\sigma_{Fe}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{Si}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{Mn}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{Zr}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{Ti}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{Al}$ , мДж/м <sup>2</sup>	Поверхностное натяжение сплавов, мДж/м <sup>2</sup>
Сплав 1							
1400	786.7	228.1	30.4	231.4	218.4	3.7	1498.7
1450	779.5	226.5	30.0	224.7	211.8	3.7	1476.4
1500	772.3	224.9	29.7	218.1	205.3	3.7	1454.1
Сплав 2							
1400	548.0	270.8	31.0	376.8	198.1	4.7	1429.6
1450	543.0	268.9	30.1	366.0	192.2	4.7	1405.6
1500	537.9	267.1	30.1	355.2	186.3	4.6	1381.6

Таблица 3 – Вклад элементов в суммарное значение плотности (кг·10<sup>-3</sup>/м<sup>3</sup>) сплавов (таблица 4.1)

Компонент	Fe	Si	Mn	Zr	Ti	Al	Плотность сплавов
Сплав 1							
Вклад $\rho_i N_i$	3.2	0.7	0.2	0.8	0.5	0.01	5.52
Сплав 2							
Вклад $\rho_i N_i$	2.25	0.8	0.2	1.3	0.5	0.02	5.13

Таблица 4 – Зависимость межфазного натяжения сплавов от краевого угла смачивания металлической и оксидной фаз при температурах 1400 – 1500°С

Краевой угол смачивания, град	Межфазное натяжение границы металл – оксидный расплав, мДж/м <sup>2</sup> при 1400°С		Межфазное натяжение границы металл – оксидный расплав, мДж/м <sup>2</sup> при 1450°С		Межфазное натяжение границы металл – оксидный расплав, мДж/м <sup>2</sup> при 1500°С	
	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 1	Сплав 2
0	998.7	929.6	976.4	905.6	954.08	881.6
30	1094.6	1027.5	1072.9	1004.2	1051.2	980.9
45	1198.5	1132.6	1177.2	1109.8	1155.9	1087.1
60	1321.7	1256.6	1300.6	1234.1	1279.6	1211.6
90	1579.9	1514.5	1558.7	1491.9	1537.6	1469.3

Эксперименты для двух составов сплавов (таблица 1, сплавы 3 и 4), с различным содержанием железа показали (рисунок 8), что поверхностное натяжение у сплава с большим содержанием железа при температурах выше 1600°С выше, чем у сплава с его меньшим содержанием. Данные по плотности в этих сплавах (таблица 5) подтверждают вышеуказанное.

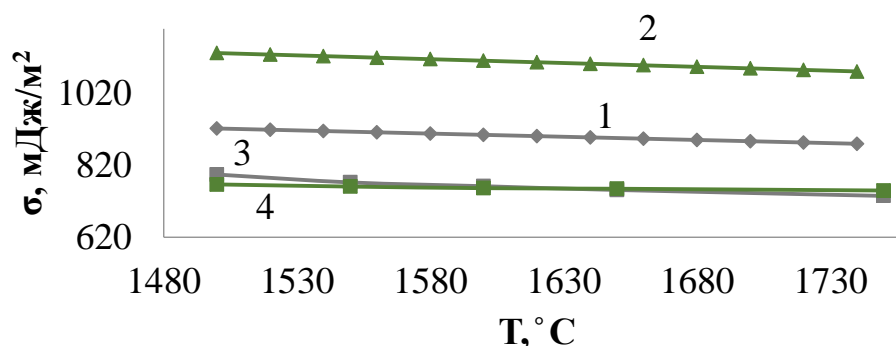


Рисунок 8 – Поверхностное натяжение сплавов алюминотермического восстановления эвдиалитового концентрата (табл. 5.2): 1 – расчет (сплав 3), 2 – расчет (сплав 4), 3 – эксперимент (сплав 3), 4 – эксперимент (сплав 4)

Таблица 5 – Экспериментальные данные по плотности многокомпонентных сплавов и шлаков (опыты 3 и 4, таблица 1)

Температура, °C	Опыт 3		Опыт 4	
	Сплав, кг·10 <sup>-3</sup> /м <sup>3</sup>	Шлак, кг·10 <sup>-3</sup> /м <sup>3</sup>	Сплав, кг·10 <sup>-3</sup> /м <sup>3</sup>	Шлак, кг·10 <sup>-3</sup> /м <sup>3</sup>
1400		2.5		
1450		2.8		
1500	4.43	2.8	5.27	3
1550	4.42	2.8	5.25	2.4
1600	4.43	3.5	5.24	2.9
1650	4.38		5.23	2.9
1700	4.37			

Выполненный расчет активности оксидов титана (рисунки 9 и 10) и циркония и поверхностного натяжения (рисунок 11) в алюмокальциевых оксидно - фторидных расплавах с использованием модели, разработанной А.Г. Пономаренко, и полимерной теории указывает на возможность применимости этих теорий к расчету свойств указанных расплавов, и показывает, что свойства таких расплавов близки к свойствам совершенного раствора.

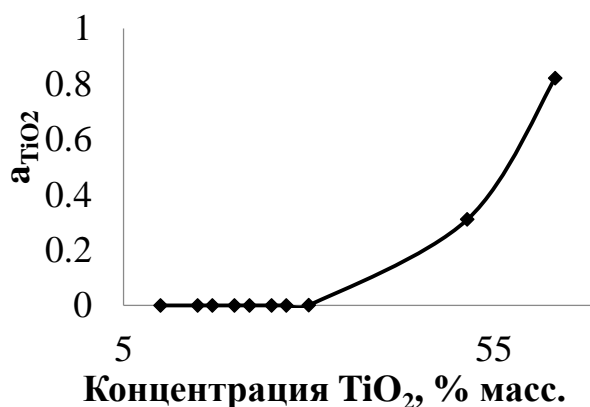
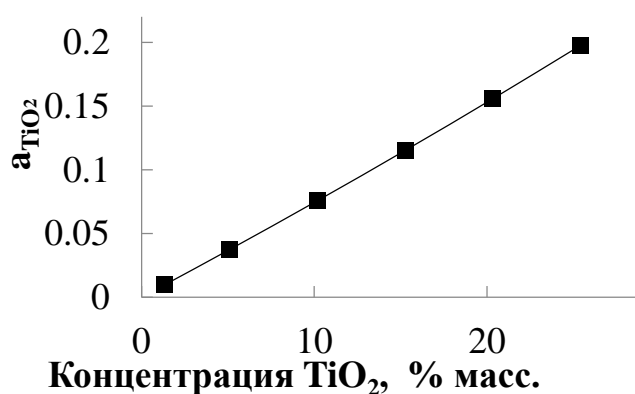


Рисунок 9 – Зависимости активности TiO<sub>2</sub> от его содержания в шлаковом расплаве TiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – CaF<sub>2</sub> для расчета по методу А.Г. Пономаренко при температуре 1600°C, % масс.: 1 – (43 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49 CaO), 2 – (63 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29 CaO)

Рисунок 10 – Зависимость активности TiO<sub>2</sub> от его содержания в расплаве TiO<sub>2</sub> – CaO для расчета по полимерной модели при температуре 1600°C.



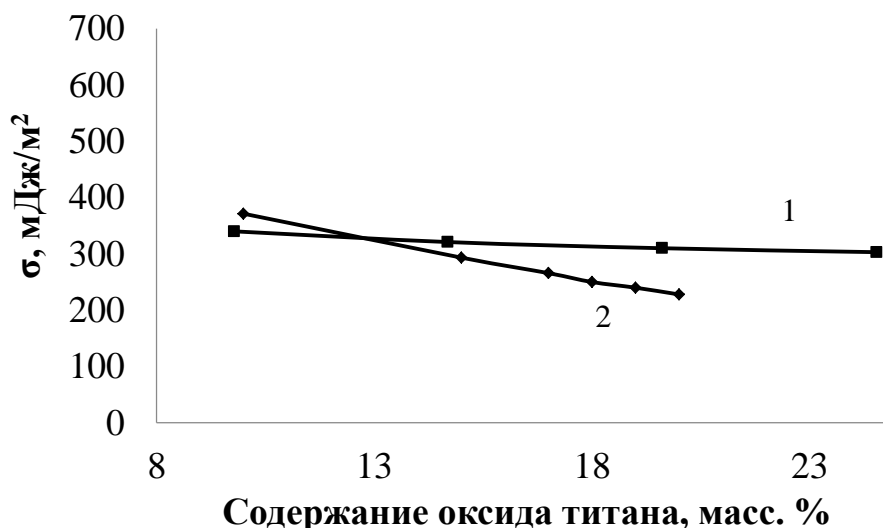


Рисунок 11 – Зависимость поверхностного натяжения оксидного расплава от содержания оксида титана при 1500° С: 1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная по полимерной теории

Приведенные на рисунке 11 экспериментальные данные  $\sigma$  (кривая 1) для системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо согласуются с рассчитанными по полимерной теории при малых концентрациях  $\text{TiO}_2$ . В этом случае алюминий - кислородные анионные комплексы близки по размерам к титановым ассоциациям. При концентрации диоксида титана более 15 % масс. расхождение экспериментальных и расчетных данных увеличивается, что может быть связано с увеличением количества и размеров титан - кислородных комплексных анионов в расплаве.

**В пятой главе** алюминотермическое восстановление использовано при разделении элементов в цирконий-титан-кремниевом сырье сложного состава. Исследования выполнялись для эвдиалитового концентрата (таблица 6), предварительно подвергнутого азотнокислой обработке. Термодинамическое моделирование взаимодействия концентрата с алюминием для шихт, содержащих помимо концентрата и алюминия  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (опыты 3 и 4, таблица 1), показало (аналогично результатам, полученным в главе 2), что решающим фактором, определяющим полноту восстановления элементов, является расход восстановителя. Проведенные эксперименты ДТА (в сочетании с РФА продуктов) согласовались с

результатами термодинамического моделирования и указали на приоритетное образование в таких сплавах (при температурах чуть выше 1400°C) алюминида циркония и силицидов титана, циркония, ниобия и железа.

Таблица 6 – Состав эвдиалитового концентрата, % масс.

ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SrO	PЗМ
17.34	5.24	9.69	3.67	49.81	2.06	0.76	3.62	0.68	~2.5

Эксперименты, проведенные в печи сопротивления, по алюминотермическому плавлению эвдиалитового концентрата (с добавлением в шихту CaO и CaF<sub>2</sub>) при температурах 1500 – 1600°C показали, что извлечение в металл (таблица 1) циркония, титана и ниобия составляет более 70 масс. %. Содержание циркония в шлаке - менее 2 масс. %, а титана и ниобия менее 0.1 – 0.4 масс. %. Исследование поверхностного натяжения и плотности металлической и оксидной фаз (глава 4) указывают на влияние этих свойств на формирование монолитного слитка металла и, соответственно, разделение металла и шлака. При этом содержание железа должно быть оптимальным, так как оно влияет как на поверхностное и межфазное натяжение системы (таблицы 2 и 4) и, соответственно, разделение металла и шлака, так и извлечение металлов. Излишнее содержание железа приводит к уменьшению извлечения в металл Ti и Zr.

В сплавах, приведенных в таблице 1, содержание кислорода и азота незначительно, что указывает на хорошую перспективу использования таких сплавов как лигатур при получении специальных сталей. Находящиеся в эвдиалитовом концентрате PЗМ и Sr после восстановления переходят (более 90 %) в шлак, который может быть подвергнут дальнейшей переработке гидрометаллургическими способами с целью их извлечения, например, по технологии, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнено термодинамическое моделирование взаимодействий Al – TiO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) для температур 1250 – 1750°C при совместном алюминотермическом восстановлении металлов из оксидных соединений. Для выполнения термодинамических расчетов проведена корректировка программы HSC – 6.1 с расчетом и внедрением необходимых данных по энтальпии, энтропии и коэффициентам теплоемкости веществ.

2. При использовании термодинамических расчетов и методов дифференциально – термического и рентгенофазового анализа определена последовательность образования интерметаллических соединений в сплаве и выявлен макромеханизм процесса совместного алюминотермического восстановления металлов. Установлено, что начальная стадия при температурах ниже 1400°C характеризуется появлением в металлической фазе алюминидов циркония, титана и ниобия. Силициды редких тугоплавких металлов образуются на последующих стадиях процесса.

3. Установлено влияние температуры на свойства бинарных и многокомпонентных сплавов, содержащих титан, цирконий, кремний, ниобий. Обнаружено, что введение в сплавы железа характеризуется существенным повышением поверхностного натяжения, а его излишнее содержание способствует снижению извлечения титана и циркония в сплав при их алюминотермическом восстановлении из оксидов.

4. Выявлено, что расхождение расчетных и экспериментальных данных по плотности и поверхностному натяжению многокомпонентных сплавов связано с влиянием примесей и образованием в жидком состоянии микрогруппировок с сильными внутренними связями.

5. Получены новые сведения о физико - химических свойствах алюмокальциевых оксидно - фторидных расплавов, содержащих до 25 масс. % оксидов титана и циркония, и показана возможность использования полимерной теории и модели коллективных электронов А.Г. Пономаренко

для описания свойств таких расплавов. Установлено, что свойства данных расплавов близки к свойствам совершенного раствора.

6. Показана перспективность использования процессов совместного алюминиотермического восстановления металлов для разделения ценных элементов в нетрадиционном эвдиалитовом сырье. Выявлено, что извлечение в металлическую фазу циркония, титана, ниобия достигает более 70 %. Низкое содержание кислорода и азота в таких сплавах свидетельствует о незначительном количестве неметаллических включений и, соответственно, возможности использования данных сплавов как лигатур в технологии получения специальных сталей. В оксидную (шлаковую) фазу перейдут более 90 % редкоземельных металлов и стронция и переработка такого шлака с извлечением редких элементов может быть реализована по известным технологиям.

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

Полученные в результате физико-химических исследований сведения позволили выявить закономерности совместного алюминиотермического восстановления титана, циркония, ниобия, кремния, что может быть использовано при разработке новых технологий получения редкометалльных сплавов и лигатур. Применение таких сплавов и лигатур возможно в ряде областей техники, включая авиа - и космическую промышленность, электротехнику, энергетику, медицину, металлургию и другие. Например, следующими этапами настоящей работы может быть разработка оптимальных условий для получения конкретных жаропрочных сплавов (ВИАМ) и лигатур (ВСМПО-АВИСМА).

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

***Публикации в научных изданиях, рекомендованных ВАК России:***

1. Жилина, Е.М. Расчет активности титана и циркония в алюмокальциевом оксидном расплаве / Е. М. Жилина, С. А. Красиков, С. Н. Агафонов // Расплавы. — 2016. — № 4. — С. 300 – 306.
2. Красиков, С.А. Влияние состава интерметаллических соединений на характер межфазных взаимодействий при совместном алюминотермическом восстановлении титана, никеля и молибдена из оксидов / С. А. Красиков, Е. М. Жилина, О. А. Пичкалева, А. А. Пономаренко, Л. Б. Ведмидь, С. В. Жидовинова, В. П. Ченцов // Расплавы. — 2016. — № 4. — С. 345 – 352.
3. Жилина, Е.М. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов / Е.М. Жилина, С.А. Красиков, С.Н. Агафонов, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова // Бутлеровские сообщения. —2016. —Т. 45. —№1. — С. 130-135.
4. Красиков, С.А. Влияние фазообразования на характер межфазных взаимодействий при алюминотермическом восстановлении циркония из его диоксида / Красиков С. А., Агафонов С. Н., Ченцов В. П., Жилина Е. М. // Расплавы. — 2015. — № 2. — С. 60 – 64.

***В других изданиях:***

5. Жилина, Е.М. Термохимические характеристики взаимодействия оксида циркония с алюминием / Е.М. Жилина, С.А. Красиков, С.Н. Агафонов, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — Т.3. — 2016. — С.71.
6. Zhilina, E. Phase formation during the zirconium and silicon oxides interaction with aluminum / E. Zhilina, S. Krasikov, L. Vedmid, S. Zhidovinova, S. Agafonov // Proceedings of 47th International October Conference on Mining and Metallurgy. Bor Lake, Serbia. — 2015. — Pp. 311-314.

7. Krasikov, S. Formation of intermetallic compounds during interaction of titanium, nickel, molybdenum and zirconium oxides with metal reductants / S. Krasikov, S. Agafonov, E. Zhilina, O. Pichkaleva, L. Vedmid, S. Zhidovinova, A. Ponomarenko, B. Gelchinski // Proceedings of 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia. — 2015. — Pp. 315-318.
8. Красиков, С.А. Термодинамические и кинетические особенности взаимодействий при металлотермическом получении титан – алюминиевых сплавов, легированных никелем и молибденом / С.А. Красиков, О.А. Пичкалева, Е.М. Жилина, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова, А.А. Пономаренко, Б.Р. Гельчинский, Т.В. Осинкина // Проблемы производства слитков и полуфабрикатов из сложнолегированных и интерметаллидных титановых сплавов. Сборник докладов научной конференции, ФГУП ВИАМ. Москва. – 2015. – С. 6.
9. Жилина, Е.М. Моделирование алюминотермического взаимодействия в системе Al–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> / Е.М. Жилина, С.Н. Агафонов, К.С. Кочкина // Материалы межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», КНЦ РАН: Апатиты. — 2015. — С. 39–42.
10. Жилина, Е.М. Расчет активности циркония в алюмокальциевом оксидном расплаве / Е.М. Жилина, С.А. Красиков, Агафонов С.Н., Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Труды XIV Российской конференции, Екатеринбург. – 2015. – С. 113–114.
11. Жилина, Е.М. Расчет активности титана в алюмокальциевом оксидном расплаве / Е.М. Жилина, С.А. Красиков, Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Труды XIV Российской конференции, Екатеринбург. – 2015. – С. 80–81.
12. Красиков, С.А. Особенности фазообразования при металлотермическом получении титан –, цирконий – алюминиевых сплавов / С.А. Красиков, С.Н. Агафонов, О.А. Пичкалева, А.А. Пономаренко, Л.Б. Ведмидь, С.В.

- Жидовинова, Е.М. Жилина, А.В. Долматов // Физическая химия и технология в металлургии: [Сб. трудов Института металлургии УрО РАН]. Екатеринбург: УрО РАН. — 2015. — С. 315–323
13. Жилина, Е.М. Моделирование процесса образования интерметаллидов в системе  $\text{Al-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . / Е.М. Жилина, С.А. Красиков, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова, С.Н. Агафонов, К.С. Кочкина // Материалы XX международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть. — 2015. — С. 308–311.
14. Красиков, С.А. Перспективность сочетания гидро- и пирохимических методов при переработке эвдиалитовых концентратов / С.А. Красиков, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Е.М. Жилина, С.Н. Агафонов // Труды II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной памяти академика В.Т. Калининкова, Апатиты. — 2015. — С. 73 – 75.
15. Красиков, С.А. Влияние физико-химических свойств продуктов на показатели алюминотермического восстановления эвдиалитового концентрата / С.А. Красиков, Е.М. Жилина, А.А. Пономаренко, С.Н. Агафонов, М.Э. Демин, А.Р. Шайдулина // XIX Международная научно-практическая конференция, Екатеринбург: «Форт Диалог-Исеть». — 2014. — С. 311–315
16. Agafonov, S. Interphase Interactions at Aluminothermic Reduction of Zirconium from Oxides / S. Agafonov , S. Krasikov , V. Chentsov , E. Zhilina // 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, Serbia, Bor Lake. — 2014. — Pp. 120-123.
17. Krasikov, S. Influence of the Physical – Chemical Parameters on the Aluminothermic Reduction of Eudialyte Concentrate / S. Krasikov , E. Zhilina , S. Agafonov, V.Chentsov , A. Postnikova // 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia. — P. 116–119.
18. Krasikov, S. Intermetallides formation at joint aluminothermic reduction of Titanium, Nickel and Molybdenium / S. Krasikov , O. Sitnikova , E. Zhilina , A. Ponomarenko, L. Vedmid, V. Chentsov, S. Zhidovinova, B. Gelchinsky //

Proceedings of 46th International October Conference on Mining and Metallurgy.  
— 2014. — P. 48–51.

19. Красиков, С.А. Влияние межфазного натяжения на показатели алюминотермического восстановления эвдиалитового концентрата / С.А. Красиков, Е.М. Жилина, А.А. Пономаренко, С.Н. Агафонов, В.А. Матвеев, А.С. Постникова // Сборник трудов конференции «Техноген – 2014». — 2014. — С. 309 — 312.