

На правах рукописи

КОСОВ ЯРОСЛАВ ИГОРЕВИЧ



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ
АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ
ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,
цветных и редких металлов*

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель –

доктор технических наук, декан факультета переработки минерального сырья

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Ворожцов Александр Борисович

доктор физико-математических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория высокоэнергетических и специальных материалов, заведующий лабораторией

Никитин Константин Владимирович

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», факультет машиностроения, металлургии и транспорта, декан

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 11 декабря 2018 г. в 14 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, д.2, ауд. 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 11 октября 2018 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БРИЧКИН
Вячеслав Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Расширение сортамента и повышение энергоэффективности производства лигатур нового химического состава – Al-Er для получения алюминиевых сплавов с повышенными физико-механическими характеристиками является стратегически важной задачей для обеспечения ведущих высокотехнологичных отраслей промышленности передовыми материалами с учетом возможности частичной замены скандия, что приведет к снижению себестоимости при сохранении свойств и качества таких материалов.

Зарубежные производители легирующих материалов для алюминиевых сплавов (KBM Affilips BV (KBM Master Alloys BV), Нидерланды; American Elements, США; Manufactur ZLX Technical materials, China Hunan High Broad New Material Co. Ltd., Changsha Easchem Co. Ltd. – Китай и др.) лигатуру Al-Er изготавливают сплавлением чистых металлов. Сведения о технологиях получения ограничены. Способ прямого сплавления характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, связанными с использованием металлического эрбия, высокой разницей в температурах плавления алюминия и эрбия, и сопряженными с этим потерями обоих компонентов, что влияет на качество и отражается в себестоимости соответствующих алюминиевых лигатур и сплавов.

Значительный вклад в изучение металлотермических процессов взаимодействия легких металлов с солевыми расплавами, содержащими переходные, редкие и редкоземельные металлы для синтеза лигатур внесли такие выдающиеся ученые как С.В. Александровский, В.И. Напалков, С.В. Махов, А.Б. Шубин, С.П. Яценко, В.М. Скачков, Д.А. Попов, W.H. Wang и др. Однако значительный круг вопросов, связанный с изучением алюминотермического восстановления эрбия из хлоридно-фторидных расплавов остается не изученным.

Проблема разработки и создания энергоэффективных технологий получения эрбийсодержащих лигатур в значительной мере усугубляется ограниченностью сведений о физико-химических закономерностях реакций, протекающих при металлотермическом восстановлении эрбия из его соединений.

Определение рациональных технологических параметров и изучение их влияния на показатели процесса алюминотермического

восстановления хлоридно-фторидных расплавов создают основу для разработки экономически эффективной технологии получения лигатур напрямую из соединений, минуя стадию получения металлического эрбия и ввода его в расплав алюминия.

Цель работы. Разработка и научное обоснование технических и технологических решений, обеспечивающих получение лигатуры алюминий-эрбий аллюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов с высоким выходом эрбия в лигатуру.

Основные задачи работы:

- выбор направления исследований для получения лигатуры нового химического состава на основе способа аллюминотермического восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов по материалам анализа научно-технической и патентной литературы;

- физико-химическое обоснование выбора состава технологической солевой смеси (флюса), включая термодинамический анализ металлотермического восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных систем;

- методологическое обеспечение экспериментальных исследований, включая их планирование и обработку результатов экспериментов, выбор лабораторного оборудования, решение вопросов технологического контроля и анализа технологических продуктов, с учетом реализации принципов ресурсосбережения и безопасного осуществления процессов;

- установление экспериментальных зависимостей, характеризующих влияние технологических факторов на выход эрбия в лигатуру, включая изучение особенностей фазового состава хлоридно-фторидных расплавов и определение механизма взаимодействия, и научное обоснование полученных результатов;

- разработка технологических режимов получения лигатуры алюминий - эрбий на основе аллюминотермического восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов.

Методы исследования. В работе использовались экспериментальные и теоретические методы исследований, включая термодинамический анализ протекающих процессов с использованием программы HSC Chemistry и Microsoft Excel, физическое моделирование технологических процессов на базе

лабораторий кафедры металлургии Горного университета. Для изучения взаимодействия в исследуемых системах применялись современные физические и физико-химические методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), методы световой и электронной растровой микроскопии, определение микротвердости лигатур.

Научная новизна работы:

Определена возможность осуществления процесса получения лигатуры алюминий-эрбий на основе термодинамической оценки алюминотермического восстановления эрбия в системах $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$, $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$ с учетом образования комплексных соединений – фторэрбиатов щелочных металлов (NaErF_4 , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ и др.) и интерметаллического соединения (Al_3Er).

Установлен механизм процесса, заключающийся в том, что при плавлении технологических солевых смесей (флюсов), состоящих из ErF_3 , NaF , KCl и Er_2O_3 , AlF_3 , NaF , KCl в хлоридно-фторидном расплаве формируются комплексные соединения NaErF_4 и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ соответственно, которые при получении лигатуры являются прекурсорами для восстановления эрбия до интерметаллического соединения (ИМС) Al_3Er .

Экспериментально определены рациональные технологические параметры, обеспечивающие получение лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов при использовании флюсов, содержащих ErF_3 и Er_2O_3 , с выходом эрбия в лигатуру 92,5% и 71 % соответственно.

Установлено влияние содержания эрбия в лигатуре в интервале от 3,4 до 6,1 мас.% на морфологию элементов структуры и микротвердость отдельных областей полученных лигатур.

Практическая значимость работы:

Разработан способ получения лигатуры алюминий-эрбий, обеспечивающий получение лигатуры с различным содержанием компонента и равномерным распределением интерметаллидов по всему объему лигатуры (Патент РФ № 2654222 от 17.05.2018 г.);

Разработаны технологические схемы получения лигатуры алюминий-эрбий методом алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторид и оксид эрбия в

качестве компонентов флюсов, а также хлорид калия, фторид натрия и хлорид калия, фторид натрия, фторид алюминия соответственно, которые включают три основные стадии: синтез фторэргиатов щелочных металлов (прекурсоров) при плавлении солевой смеси; алюминотермическое восстановление прекурсоров из хлоридно-фторидных расплавов с получением лигатуры Al-Er и литье полученной лигатуры.

Выполнено технико-экономическое сравнение разработанной технологии получения лигатуры алюминий-эргий из оксида эргия с существующими зарубежными технологиями производства Al-Er лигатур прямым сплавлением металлического эргия с алюминием. Рассчитано, что себестоимость лигатуры из оксида эргия ниже себестоимости лигатуры из металлического эргия на 436,9 - 818,8 тыс. руб./т лигатуры.

Совокупность полученных результатов имеет значение для разработки технических заданий на выполнение научно-исследовательских и опытно-технологических работ более высокого уровня. Методические разработки представляют интерес для их использования при выполнении исследований применительно к аналогичным процессам и системам, в том числе при выполнении экспериментальных исследований в рамках подготовки квалификационных работ разных уровней.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на VII и VIII всероссийских научно-практических конференциях с международным участием "Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов" на базе Иркутского национального исследовательского технического университета (Иркутск, 2017 и 2018); на Ежегодных 16-ой и 17-ой конференциях молодых ученых и специалистов "Новые материалы и технологии" на базе НИЦ "Курчатовский институт" – ЦНИИ КМ "Прометей" (Санкт-Петербург, 2017 и 2018); на первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) на базе Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Екатеринбург, 2017); на конгрессе MEFORM 2018 "Resource Efficient Material and Forming Technologies" на базе Института обработки металлов давлением Фрайбергской горной академии (Фрайберг, 2018).

Получена золотая медаль на 46-ой Международной выставке изобретений в Женеве «INVENTIONS GENEVA» 2018.

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в издании, индексирующемся в международной базе данных SCOPUS – 1; изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 3; патенты – 1.

Личный вклад автора заключается в обосновании направления исследований, постановке целей и задач исследования, теоретической и методической проработке выбранного направления исследований, выполнении экспериментальных и аналитических исследований, обработке и анализе результатов исследований, разработке технических решений для получения лигатур алюминий-эрбий, формулировании защищаемых положений и выводов работы, апробации полученных результатов исследований на конференциях различного уровня и их подготовке к публикации в ведущих российских и зарубежных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, включающего 148 наименований. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 37 таблиц и 74 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость результатов, и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен краткий анализ основных областей применения материалов на основе эрбия, минерально-сырьевой базы эрбия, технологии получения эрбия, способов получения алюминиевых лигатур, рассмотрено влияние эрбия на алюминий, и значительное внимание уделено влиянию эрбия на механические свойства алюминия и его сплавов, а также способам получения лигатуры Al-Er. Сделан вывод о необходимости разработки отечественной технологии получения лигатуры алюминий-эрбий методом алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов.

Вторая глава посвящена анализу физико-химических закономерностей получения лигатур металлотермическим восстановлением соединений. Рассмотрены особенности процессов, протекающих при синтезе лигатур алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов, и проведен анализ эрбийсодержащих солевых систем, позволивший определить качественный химический состав основной флюсовой композиции для разработки новой технологии получения лигатуры алюминий-эрбий. Выполнены термодинамические расчеты металлотермического восстановления соединений (оксида, хлорида, фторида) эрбия, литием, натрием, магнием, кальцием и алюминием; проведена термодинамическая оценка протекания процесса алюминотермического восстановления эрбия в системах $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$ и $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$ с учетом образования комплексных соединений – фторэрбиатов натрия и калия (NaErF_4 , KErF_4 , K_3ErF_6 , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$) и ИМС (Al_3Er).

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения лигатуры алюминий-эрбий (Al-Er) при алюминотермическом восстановлении фторида эрбия из хлоридно-фторидного расплава, на основании которых определены рациональные технологические параметры получения лигатуры алюминий-эрбий. Методом рентгенофазового анализа исследован фазовый состав исходных солевых расплавов – флюсов и отработанных флюсов, на основании которого делается попытка вскрыть механизм процесса восстановления. Изучено термическое поведение компонентов флюса системы $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ с определением температур фазовых переходов и химических взаимодействий. Представлены результаты исследования образцов полученных лигатур Al-Er методом оптической и сканирующей электронной микроскопии для выявления структуры и фазового состава полученных лигатур. Определена микротвердость отдельных областей структуры полученных лигатур.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований по выбору состава хлоридно-фторидного расплава (флюса) для получения лигатуры алюминий-эрбий из оксида и изучению особенностей фазообразования в хлоридно-фторидных расплавах. Изучено влияние технологических параметров и условий плавки на выход эрбия в лигатуру, а также приведены результаты

исследования внутреннего состава лигатуры с определением микротвердости. Показано преимущество разработанной технологии получения лигатуры алюминий-эрбий из оксида эрбия на основании технико-экономического сравнения с существующими зарубежными технологиями производства лигатур методом прямого сплавления металлического эрбия с алюминием.

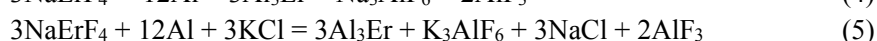
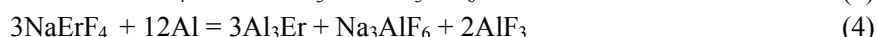
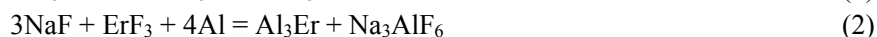
В заключении приводятся обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Синтез лигатуры алюминий-эрбий обеспечивается выбором состава флюса и рациональными технологическими параметрами алюминотермического восстановления хлоридно-фторидного расплава, что позволяет получить комплексные соединения эрбия – NaErF_4 , и при температуре 750-780 °С и перемешивании расплава обеспечить выход эрбия в лигатуру 91,4-92,5 % с равномерным распределением интерметаллических соединений Al_3Er с высокой степенью дисперсности в алюминиевой матрице.

На основе анализа фазовых диаграмм эрбийсодержащих солевых систем и требований к флюсам, предназначенных для модифицирования алюминиевых сплавов, а также технических решений по получению алюминиевых лигатур с переходными, редкими и редкоземельными металлами был обоснован выбор состава технологической солевой смеси (флюса) для получения лигатуры алюминий-эрбий (Al-Er) алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов, содержащий фторид эрбия, фторид натрия и хлорид калия.

Процесс получения лигатуры путем алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов протекает по следующим реакциям:



Зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (1)-(5) от температуры в интервале 300-1400 К приведены на рисунке 1. В связи с ограниченностью сведений по термодинамическим данным эрбиевых комплексных соединений их величины были оценены с допущениями, что изменение энтальпии реакции образования комплексного соединения NaErF_4 из составляющих его солей равно изменению энтальпии реакции образования Na_3AlF_6 и NaAlF_4 из составляющих их солей. Термодинамические данные для ИМС Al_3Er определены по литературным данным.

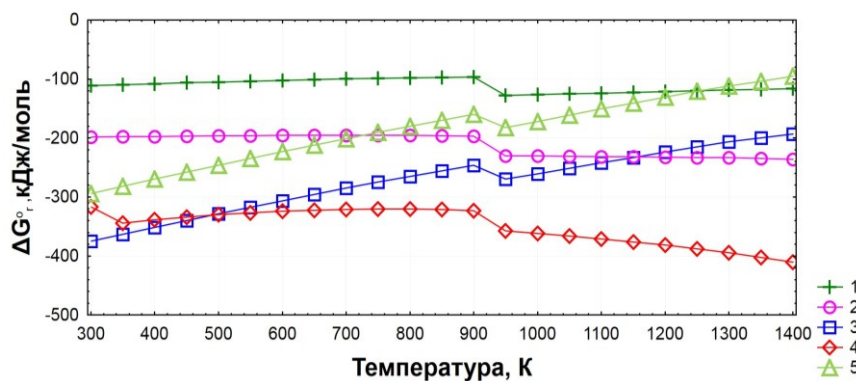


Рисунок 1 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (1)-(5)

Проведенная термодинамическая оценка условий алюминотермического восстановления эрбия в системе $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$ с учетом образования комплексного соединения – тетрафторэрбиата натрия (NaErF_4) и ИМС (Al_3Er) показывает высокую возможность осуществления процесса, учитывая принятые допущения.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный в системах $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ и $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ показал, что при плавлении компонентов происходит образование комплексного соединения – тетрафторэрбиата натрия NaErF_4 (рисунок 2).

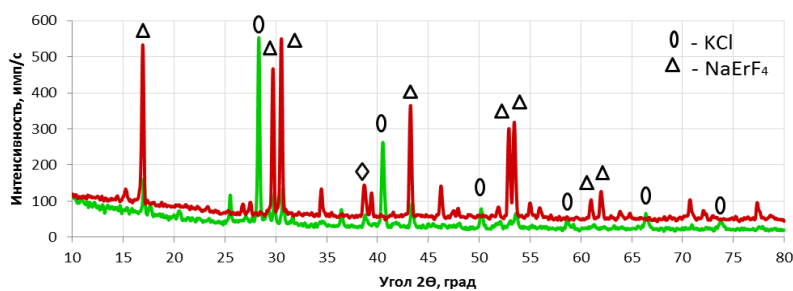


Рисунок 2 – Рентгенограммы зернолитов $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ и $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$

На основе результатов поисковых опытов (форопытов) доказана возможность получения лигатуры алюминия с эрбием путем алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов.

С использованием ДСК изучены процессы взаимодействия в системе $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ (рисунок 3).

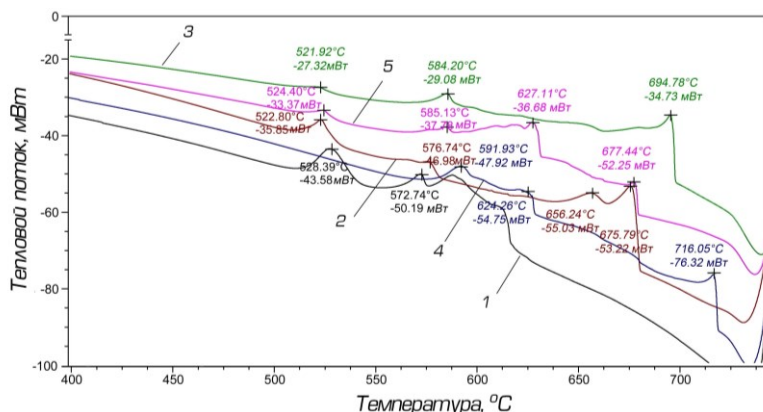


Рисунок 3 – ДСК-кривые охлаждения зернолитов системы $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$
1 - 40% KCl; 2 - 71% KCl; 3 - 77% KCl; 4 - 85% KCl; 5 - 66% KCl

Из анализа полученных данных выявлено, что минимальная температура фазового перехода в системе $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ находится в интервале 520-530 °C. Предположительно, фазовый переход соответствует тройной эвтектике, так как температура плавления тройной эвтектики всегда ниже температуры плавления бинарных, которые для систем $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ и NaF-KCl равны 640 °C при 28 мол.% ErF_3 и 630-657 °C при 27 мол.% NaF соответственно.

Из анализа ДСК-кривых видно, что фазовый переход наблюдаемый при охлаждении в интервале температур 675-712 °С соответствует выделению твердого раствора на основе KCl при различном его содержании. Природа тепловых эффектов, происходящих в солевой смеси, коррелирует с содержанием KCl.

Для определения скорости восстановления эрбия проводили эксперименты по варьированию времени процесса при температурах 750, 820, 900 °С, по результатам которых были построены зависимости изменения выхода эрбия в лигатуру от времени выдержки (рисунок 4).

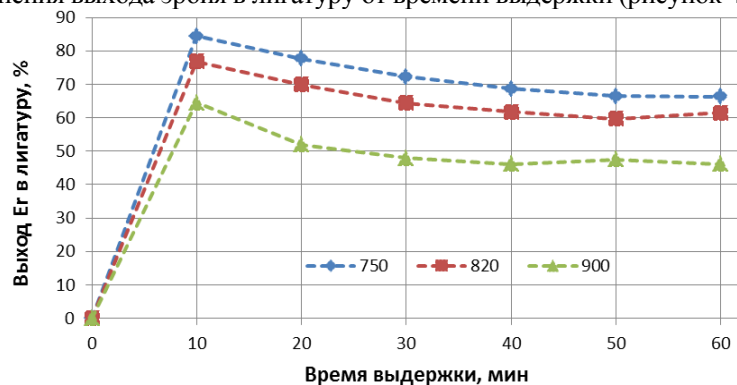


Рисунок 4 – Зависимость выхода эрбия в лигатуру от времени выдержки

Согласно экспериментальным данным, восстановление эрбия из хлоридно-фторидного расплава протекает достаточно быстро и после выдержки 10 минут содержание эрбия в лигатуре снижается. Предположительно, это связано с оседанием эрбийсодержащего осадка на дно тигля ввиду низкой скорости растворения ИМС в расплаве алюминия по сравнению со скоростью восстановления эрбия.

Определено, что при повышении температуры с 750 до 900 °С выход эрбия в лигатуру снижается, что может быть связано с температурным максимумом процесса, прямо пропорциональным скорости восстановления эрбия

Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса равна 38,7 кДж/моль, что соответствует диффузионной области химической кинетики. Это подтверждает ранее сделанное предположение о диффузионном торможении при отводе эрбия от поверхности в объем расплава алюминия.

Экспериментальное определение рациональных технологических параметров процесса проводили в интервале температур 750-900 °С при значениях содержания хлорида калия на двух уровнях ~65 и ~80% по массе и при доэвтектическом (<2,28), эвтектическом (2,28) и заэвтектическом (>2,28) массовом соотношении фторидов ErF_3/NaF во флюсе (таблица 1). Время восстановительной плавки составляло 18-21 мин. с учетом времени проплавления солевой смеси.

Таблица 1 – Условия и результаты процесса получения лигатуры алюминий-эрбий

№ п/п	ErF_3 , мас. %	NaF , мас. %	KCl , мас. %	ErF_3/NaF	T, °C	Выход, %
1	17,3	15,3	67,4	1,13	750	77,2
2	24,1	10,6	65,3	2,28	750	79,8
3	25,5	9,9	64,6	2,58	750	78,4
4	9,8	6,8	83,4	1,44	750	80,5
5	13,6	6,0	80,4	2,28	750	82,3
6	13,7	4,7	81,6	2,94	750	81,4
7	23,5	14,2	62,3	1,66	820	73,2
8	24,3	10,7	65,0	2,28	820	75,8
9	28,5	10,4	61,1	2,74	820	72,6
10	14,6	7,1	78,2	2,06	820	74,1
11	14,1	6,2	79,7	2,27	820	76,2
12	13,7	4,7	81,6	2,94	820	72,8
13	22,0	11,1	66,9	1,98	900	58,6
14	24,4	10,7	64,8	2,28	900	61,5
15	24,8	9,1	64,8	2,73	900	62,4
16	14,3	6,7	79,0	2,13	900	59,9
17	13,5	5,9	80,4	2,29	900	63,2
18	13,9	5,1	81,0	2,71	900	64,6

Увеличение содержания хлорида калия повышает выход эрбия в лигатуру при всех температурах процесса, что связано с поверхностным действием флюса, который предотвращает окисление алюминия при получении лигатуры при контакте с печной атмосферой. При температурах 750 и 820 °С при эвтектическом соотношении фторидов наблюдается более высокий выход эрбия в лигатуру, чем для до- и заэвтектических соотношений ErF_3/NaF .

При температуре 900 °С с увеличением соотношения ErF_3/NaF выход эрбия в лигатуру монотонно увеличивается.

Было сделано предположение, что потери эрбия связаны с окислением фторида эрбия и образованием оксифторидов и оксидов в пограничном слое солевой смеси до момента ее проплавления. Как известно, наиболее рациональным решением для снижения потерь эрбия является предварительное переплавление солевой смеси в зернолит с последующим его измельчением. Условия и результаты опытов с перемешиванием из зернолита представлены в таблице 2.

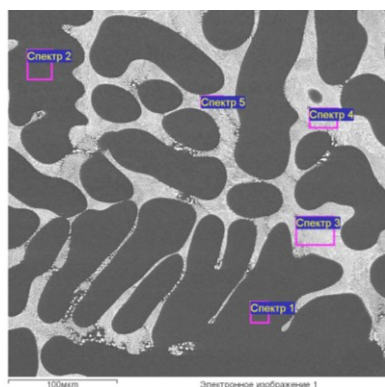
Таблица 2 – Условия и результаты опытов по получению лигатуры алюминий-эрбий из зернолита с перемешиванием

№ п/п	Температура, °С	Перемешивание	Выход Ер в лигатуру, %
1	750	-	87,3
2	750	+	91,4
3	780	-	88,1
4	780	+	92,5
5	800	-	86,7
6	800	+	89,1

Согласно полученным данным, применение предварительно сплавленной солевой смеси – зернолита и интенсивного перемешивания обеспечивает более полное протекание процесса восстановления. Определено, что при проведении процесса при температуре 780 °С обеспечивается наиболее высокое значение выхода эрбия в лигатуру, равное 92,5%.

Проведенный металлографический анализ микроструктур лигатур установил, что основными структурными элементами являются дендриты α -алюминия, окруженные эвтектическими колониями состава $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Er}$, а также отдельные включения фазы Al_3Er размером от 2 до 10 мкм, расположенные на межфазной границе (рисунок 5).

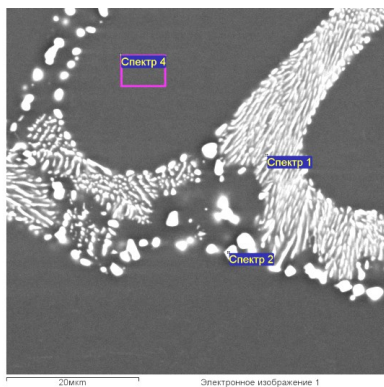
Установлено влияние содержания эрбия в лигатуре на морфологию элементов структуры и микротвердость отдельных областей структуры полученных лигатур. Твердорастворная область микроструктуры имеет значения микротвердости от 33 до 28 Н/мм², а область эвтектических колоний от 51,7 до 42 Н/мм² при соответственном содержании эрбия в лигатуре от 3,4 до 6,1 мас. %.



а)

Спектр	Al, мас.%	Er, мас.%
Спектр 1	99,69	0,31
Спектр 2	99,58	0,42
Спектр 3	87,23	12,77
Спектр 4	87,51	12,49
Спектр 5	87,83	12,17

в)



б)

Спектр	Al, мас.%	Er, мас.%
Спектр 1	86,66	13,34
Спектр 2	38,29	61,71
Спектр 4	99,68	0,32

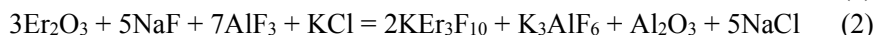
г)

Рисунок 5 – Электронные изображения микроструктуры лигатуры Al-3,4 мас.% Er (а,б) и расшифровка спектров (в,г) соответственно

2. Достижение технологически приемлемого выхода эрбия в лигатуру на уровне 69-71% при алюминотермическом восстановлении эрбия из хлоридно-фторидного расплава обеспечивается переплавлением технологической солевой смеси, содержащей Er_2O_3 , AlF_3 , NaF и KCl , и перемешиванием расплава при температуре 900°C.

С целью повышения энергоэффективности и снижения себестоимости лигатуры алюминий-эрбий был изучен процесс ее получения прямым восстановлением оксида эрбия расплавом алюминия в присутствии галогенидов натрия, калия и алюминия в составе флюса. При этом из технологического цикла исключаются переделы, связанные с получением безводного фторида эрбия.

Для изучения возможности восстановления эрбия из оксида проводили термодинамический анализ вероятных реакций взаимодействия оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава и восстановления с учетом образования ИМС (рисунок 6):



Для определения термодинамических параметров комплексных соединений эрбия пользовались следующим допущением, что $H_{f,298}^0(\text{KEr}_3\text{F}_{10}) - H_{f,298}^0(\text{KY}_3\text{F}_{10}) = H_{f,298}^0(\text{ErF}_3) - H_{f,298}^0(\text{YF}_3) = -1692,4 + 1718,4 = 26$ кДж/моль.

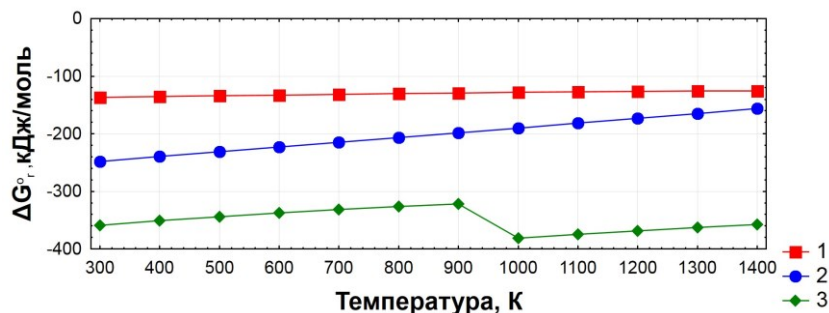


Рисунок 6 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (1)-(3)

Для изучения возможности восстановления эрбия из оксида и определения наиболее предпочтительного состава флюса проводили эксперименты с различными составами смесей солей (таблица 3).

Таблица 3 – Условия и результаты опытов по восстановительному синтезу лигатуры Al-Er из оксида в составе хлоридно-фторидного флюса

№ п/п	Состав флюса					Темпера- тура, °C	Содержа- ние, мас. %	Выход, %
	NaCl	KCl	NaF	AlF ₃	Er ₂ O ₃			
1	-	+	-	-	+	800	0,016	0,17
2	-	+	-	-	+	900	0,020	0,21
3	+	+	-	-	+	800	0,006	0,07
4	+	+	-	-	+	900	0,039	0,41
5	+	+	+	-	+	800	2,140	22,51
6	+	+	+	-	+	900	3,246	34,14
7	+	+	-	+	+	800	1,135	12,10
8	+	+	-	+	+	900	1,452	15,47
9	+	+	+	+	+	800	3,094	44,72
10	+	+	+	+	+	900	4,305	57,65

Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный состав флюса должен содержать как хлориды, так и фториды щелочных металлов и алюминия, а температура процесса восстановления должна достигать не менее 900°C.

Для определения механизма взаимодействия оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава был исследован фазовый состав флюсов (зернолитов), предназначенных для получения лигатуры алюминий-эрбий из оксида (Рисунок 7).

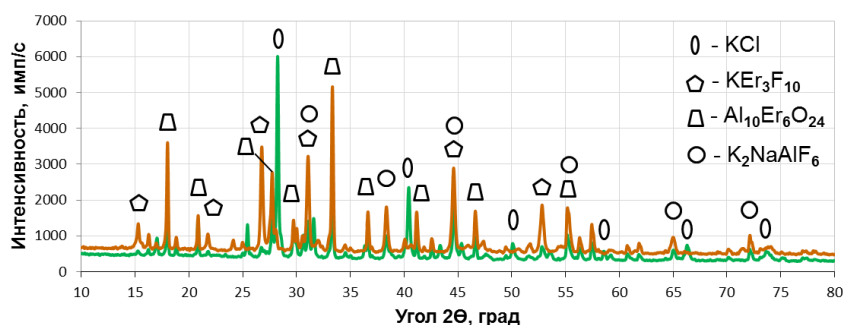


Рисунок 7 – Рентгенограммы зернолитов системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF-KCl}$

Условия и данные экспериментов по восстановлению эрбия из зернолитов, полученных сплавлением оксида эрбия, фторида алюминия, фторида натрия и хлорида калия, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия и результаты экспериментов по восстановлению оксида эрбия из флюса, предварительно переплавленного в зернолит

№ п/п	КО*	Температура, °C	Перемешивание	Содержание Er, мас. %	Выход эрбия в лигатуру, %
1	1,56	800	-	4,503	49,84
2	1,56	800	+	6,223	68,89
3	1,56	900	-	5,359	59,32
4	1,56	900	+	6,453	71,43
5	2,66	800	-	4,265	47,21
6	2,66	800	+	6,102	67,54
7	2,66	900	-	5,265	58,28
8	2,66	900	+	6,279	69,51

* КО – криолитовое отношение в составе исходной солевой смеси

Из анализа полученных данных можно заключить, что определяющим фактором интенсификации процесса получения лигатуры Al-Er из оксидного сырья является перемешивание расплава во время восстановительной плавки, что при 900 °С и временных выдержках до 30 минут позволяет получать лигатуру с выходом эрбия в лигатуру на уровне 69-71%. Применение перемешивания со скоростью 100 об/мин уменьшает диффузионное торможение, возникающее из-за образования слоя ИМС Al_3Er на поверхности расплава, который затрудняет переход эрбия в лигатуру. Также доказано, что увеличение температуры проведения процесса способствует более полному протеканию реакции восстановления, так для плавов проведенных без перемешивания повышение температуры с 800 °С до 900 °С приводит к увеличению выхода на 9,5-11 %, а для плавов с перемешиванием – на 2-2,5 %. Полученные данные показывают, что с уменьшением КО значение выхода эрбия в лигатуру незначительно увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс выполненных аналитических, физико-химических и технологических исследований, связанных с разработкой технических решений для создания технологии получения лигатуры алюминий – эрбий алюминотермическим восстановлением соединений позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Термодинамическая оценка восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов с учетом образования комплексных соединений и ИМС показала возможность алюминотермического получения лигатуры алюминий-эрбий.

2. Изучение термического поведения компонентов флюса системы ErF_3 -NaF-KCl методом ДТА позволило установить температуры фазовых переходов, соответствующих тройной эвтектике (520-530 °С) и выпадению твердого раствора на основе KCl (675-712 °С). Определены зависимости температуры фазовых переходов и химических взаимодействий в зависимости от содержания хлорида калия.

3. Рентгенофазовым анализом установлено, что при взаимодействии фторида эрбия с фторидом натрия и хлоридом калия в хлоридно-фторидном расплаве образуется комплексное соединение – тетрафторэрбиат натрия ($NaErF_4$), а при взаимодействии оксида эрбия с фторидом алюминия, фторидом натрия и хлоридом калия –

декафтортриэриат калия ($\text{KEr}_3\text{F}_{10}$). Указанные комплексные соединения на стадии реагирования с расплавом алюминия являются прекурсорами для алюминотермического восстановления эрбия.

4. Показано, что процесс восстановления эрбия из хлоридно-фторидного расплава протекает в диффузионной области химической кинетики ($E_a = 37,8$ кДж/моль) и практически заканчивается через 10 мин. после начала реакции между двумя расплавами при 750-800 °С.

5. Разработана технологическая схема получения лигатуры алюминий-эриий алюминотермическим восстановлением эрбия из хлоридно-фторидного расплава при использовании в качестве исходного флюса – смеси солей: ErF_3 , NaF , KCl . Применение предварительно сплавленной солевой смеси – зернолита и перемешивания обеспечивает более полное протекание процесса восстановления. При проведении процесса при температуре 780 °С обеспечивается наиболее высокое среднее значение выхода эрбия в лигатуру, равное 92,5 %.

6. Доказано, что предварительное переплавление флюса в зернолит позволяет повысить выход эрбия в лигатуру за счет более равномерного распределения эриевых соединений.

7. Разработаны технологические основы получения лигатуры алюминий-эриий, которые показали, что технологически приемлемый выход эрбия в лигатуру - 71 % достигается при использовании флюса, содержащего Er_2O_3 , KCl , NaF , AlF_3 , который предварительно переплавляют в зернолит, и перемешивания расплава в процессе алюминотермического восстановления эрбия из хлоридно-фторидного расплава при температуре 900 °С для уменьшения диффузионного торможения процесса.

8. Установлено влияние содержания эрбия в лигатуре на морфологию элементов структуры и микротвердость отдельных областей микроструктуры полученных лигатур.

9. Проведенное технико-экономическое сравнение разработанной технологии получения лигатуры алюминий-эриий из оксида эрбия с существующей зарубежной технологией производства Al-Er лигатур из металлического эрбия показало, что себестоимость лигатуры из оксида эрбия ниже себестоимости лигатуры из металлического эрбия на 436,9 - 818,8 тыс. руб. с тонны, что составляет около 50% от затрат на сырье и материалы для производства лигатуры из металлического эрбия.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих наиболее значимых работах:

1. **Косов Я.И.** Взаимодействие фторида эрбия с хлоридно-фторидными расплавами щелочных металлов при синтезе лигатуры Al-Er / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин, В.Г. Поваров // Электрометаллургия. – 2017. – №10. – С. 20-27.

2. **Косов Я.И.** Синтез лигатуры алюминий-эрбий из хлоридно-фторидных расплавов / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин // Расплавы. – 2018. – №1. – С. 14-28.

3. **Kosov Ya.I.** Preparation of novel Al-Er master alloys in chloride-fluoride melt / Ya.I. Kosov, V.Yu. Bazhin // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 918. – P. 21-27.

4. **Косов Я.И.** Особенности фазообразования при алюминотермическом получении лигатуры алюминий-эрбий / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин // Metallurg. – 2018. – №5. – С. 39-44.

5. **Косов Я.И.** Лигатура алюминий-эрбий (Al-Er), технология получения, структура, перспективы применения / Я.И. Косов // Сборник докладов 16-ой ежегодной конференции молодых ученых и специалистов "Новые материалы и технологии". Тезисы докладов. 20-21 июня 2017. Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 2017. С. 48-49.

6. **Косов Я.И.** Синтез лигатуры алюминий-эрбий из хлоридно-фторидных расплавов / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Тезисы докладов. 18 сентября 2017. Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН, 2017. С. 366-368.

7. **Косов Я.И.** Технология алюминотермического получения лигатуры алюминий-эрбий и выделения интерметаллических частиц Al_3Er / Я.И. Косов // Мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». Тезисы докладов. 26-27 апреля 2018. Иркутск, ИРНИТУ, 2018. С. 47-49.

8. Патент 2654222 РФ Способ получения лигатуры алюминий-эрбий / Бажин В.Ю., Сизяков В.М., **Косов Я.И.** – 2017125914; заявл. 18.07.2017; опубл. 17.05.2018, Бюл. №14. – 6 с.