

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

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

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук
Владимир Юрьевич Бажин

Санкт-Петербург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	12
1.1 Основные свойства эрбия и его соединений.....	12
1.2 Применение материалов на основе эрбия	13
1.3 Минерально-сырьевая база эрбия	14
1.4 Технология получения эрбия	16
1.5 Взаимодействие металлического эрбия с алюминием.....	19
1.6 Механизм растворения эрбия в жидком алюминии	21
1.7 Влияние эрбия на структуру и свойства алюминиевых сплавов	25
1.8 Общая характеристика лигатур и способов их получения	34
1.9 Способы получения лигатуры Al-Er	37
Выводы по Главе 1	38
ГЛАВА 2 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ	40
2.1 Особенности процессов, протекающих при синтезе лигатур алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов.....	40
2.2 Анализ эрбийсодержащих солевых систем.....	43
2.3 Выбор состава технологической солевой смеси.....	50
2.4 Термодинамический анализ металлотермического восстановления соединений эрбия	56
2.4.1 Восстановление соединений эрбия литием, натрием, кальцием, магнием, алюминием.....	57
2.4.2 Восстановление фторида эрбия алюминием в составе солевой смеси ...	62

2.4.3 Восстановление фторида эрбия алюминием в составе солевой смеси с учетом образования интерметаллида.....	65
2.4.4 Взаимодействие оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава.....	68
2.4.5 Восстановление оксида эрбия алюминием с учетом образования интерметаллида	71
Выводы по Главе 2	73
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ФТОРИДА ЭРБИЯ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО РАСПЛАВА	75
3.1 Материалы, оборудование и методы исследования	75
3.2 Фторирование оксида эрбия.....	79
3.3 Термический анализ флюсов для получения лигатуры	79
3.4 Анализ фазового состава флюсов для получения лигатуры	84
3.5 Форопыты по алюминотемическому восстановлению хлоридно-фторидных расплавов.....	88
3.6 Определение рациональных технологических параметров процесса восстановления	90
3.6.1 Исследование влияния времени процесса на выход эрбия в лигатуру	90
3.6.2 Определение извлечения эрбия из солевого расплава	92
3.6.3 Исследование влияния состава флюса и температуры процесса на выход эрбия в лигатуру	95
3.6.4 Исследование влияния перемешивания на выход эрбия в лигатуру	97
3.7 Анализ фазового состава и примесей полученных лигатур	99
3.8 Металлографическое исследование полученных лигатур.....	101

3.9 Анализ микротвердости полученных лигатур	110
3.10 Получение индивидуальных интерметаллидов Al_3Er	111
Выводы по Главе 3	114
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДА ЭРБИЯ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО РАСПЛАВА	116
4.1 Синтез лигатуры алюминий-эrbий алюминотермическим восстановлением оксида эрбия из хлоридно-фторидных расплавов.....	116
4.2 Исследование фазового состава зернолитов (флюсов) для получения лигатуры алюминий-эrbий из оксида	119
4.3 Изучение влияния подготовки расплава и перемешивания на получение лигатуры алюминий-эrbий.....	124
4.4 Металлографическое исследование полученных лигатур.....	127
4.5 Калькуляция себестоимости лигатуры алюминий-эrbий.....	133
Выводы по Главе 4	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время основным промышленным способом получения лигатуры алюминий-эрбий является прямое сплавление металлов, которое характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, связанными с использованием металлического эрбия, а также 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.

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.

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.

Особенностью алюминотермического процесса восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов является необходимость выбора состава технологической солевой смеси, обусловленная физико-химическим взаимодействием в системе. Определение рациональных технологических

параметров процесса и изучение их влияния на показатели процесса, создают основу для разработки экономически эффективной технологии получения лигатур напрямую из соединений, минуя стадию получения металлического эрбия и ввода его в расплав алюминия в чистом виде.

Изложенное делает актуальной разработку отечественной технологии получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением соединений из хлоридно-фторидных расплавов, что позволит снизить затраты на производство лигатур.

Цель работы: Разработка и научное обоснование технических и технологических решений, обеспечивающих получение лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим 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 алюминотермического 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 рациональных технологических режимов получения лигатуры алюминий-эрбий на основе алюминотермического восстановления соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов.

Научная новизна работы:

1. 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).

2. 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 .

3. 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.

4. 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.

Основные 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 температурах 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.

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 .

Практическая значимость работы:

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

2. 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 фторэрбиатов щелочных металлов (прекурсоров) при плавлении солевой смеси; алюминотермическое восстановление прекурсоров из хлоридно-фторидных расплавов с получением лигатуры Al-Er и литье полученной лигатуры.

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

4. Совокупность полученных результатов имеет значение для разработки технических заданий на выполнение научно-исследовательских и опытно-технологических работ более высокого уровня.

5. 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.

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 (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), металлографический анализ на оптическом и сканирующем электронном микроскопах, определение микротвердости лигатур.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается соответствием известным тенденциям развития исследований в области производства алюминиевых сплавов и лигатур, существующим положениям и ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки теоретических и экспериментальных результатов с использованием современных средств вычислительной техники и цифровизации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации 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, 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, 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 (Германия, г. Фрайберг, 2018).

Получена золотая медаль на 46-ой Международной выставке изобретений в Женеве «INVENTIONS GENEVA» 2018, а также специальный приз Гонконгской федерации изобретений и инноваций.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 12 научных работ в журналах и сборниках трудов российских и международных научно-технических конференций, в том числе 4 в изданиях из перечня ведущих научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, а также получен патент на изобретение.

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

Личный вклад автора: определение целей и задач исследования, выбор и обоснование направления исследований по материалам анализа научно-технической и патентной литературы, теоретическая и методическая проработка выбранного направления исследований, выполнение экспериментальных и аналитических исследований, обработка и анализ результатов лабораторных исследований, разработка технических решений для получения лигатур алюминий-эрбий, апробация полученных результатов исследований на конференциях различного уровня и их подготовка к публикации в ведущих российских и зарубежных изданиях.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н. В.Ю. Бажину, начальнику отдела аналитических исследований ЦКП, д.х.н. В.Г. Поварову, заведующему кафедрой металлургии, д.т.н. В.Н. Бричкину и коллективу кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета, а также Е.П. Осокину и коллективу лаборатории алюминиевых сплавов НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Основные свойства эрбия и его соединений

Эрбий относится к редкоземельным металлам (РЗМ) иттриевой группы, атомный номер 68, атомная масса 167,26 ае. В природе эрбий представлен шестью стабильными изотопами: ^{162}Er (0,14%), ^{164}Er (1,61%), ^{166}Er (33,6%), ^{167}Er (22,95%), ^{168}Er (26,8%), ^{170}Er (14,9%). Конфигурация внешних электронных оболочек атома $4f^{12}5s^25p^66s^2$. В свободном состоянии эрбий – мягкий ковкий серебристо-белый металл с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой (параметры решетки $a = 3,5588 \text{ \AA}$, $c = 5,5874 \text{ \AA}$). Плотность составляет $9,01 \text{ г/см}^3$. Температура плавления – $1522 \text{ }^\circ\text{C}$. Молярная теплоемкость $28,07 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, удельное электрическое сопротивление $107 \cdot 10^{-4} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}$, температурный коэффициент линейного расширения $2,01 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [1, 2].

Для эрбия характерна степень окисления +3. Оксид эрбия – розовый кристаллический порошок, слабо растворим в воде ($1,28 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ на 100 г воды). Плотность оксида эрбия $8,64 \text{ г/см}^3$, температура плавления $2800 \text{ }^\circ\text{C}$. При комнатной температуре реагирует с водой, соляной, азотной и серной кислотами, при нагревании – с водородом, азотом, углеродом и фосфором [3].

Фторид эрбия – розовое негигроскопичное кристаллическое вещество. Плотность фторида эрбия $7,81 \text{ г/см}^3$, температура плавления $1146 \text{ }^\circ\text{C}$. Все галогениды эрбия, кроме фторида являются водорастворимыми. Все галогениды склонны к гидролизу по реакции, $\text{ErX}_3 + \text{OH}^- = \text{ErOX} + \text{HX}$, где X – галогенид.

Хлорид эрбия – кристаллический порошок розового цвета, гигроскопичен, хорошо растворяется в воде и образует кристаллогидраты состава $\text{ErCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, где x – приблизительно равен 6 [4]. Плотность хлорида эрбия $4,1 \text{ г/см}^3$,

температура плавления 774 °С. Хлорид эрбия (ErCl_3) может быть получен нагреванием Er_2O_3 в токе хлора или растворением в растворе HCl с последующим обезвоживанием в условиях, предотвращающих гидролиз ErCl_3 .

1.2 Применение материалов на основе эрбия

Эрбий относится к металлам атомной энергетики. Оксид эрбия используется в качестве поглощающей добавки к топливу и легирующей добавки к материалу стержней канальных реакторов большой мощности (РБМК), которые благодаря этому одновременно повышают безопасность работы за счет уменьшения парового коэффициента реактивности и выравнивания энерговыделения, и экономичность работы за счет повышения обогащения и глубины выгорания топлива [5-7].

Оксид эрбия широко применяется в оптоволоконной и лазерной технике [8-10]. Оксид эрбия добавляют в состав расплава на основе кварца для изготовления специального оптического волокна, применяемого в волоконных усилителях (типа EDFA - erbium-doped fiber amplifier), возбужденные ионы введенного эрбия под действием света (лазера) посредством стимулированного вынужденного излучения позволяют усиливать и передавать сигнал на дальние расстояния, и препятствуют естественному затуханию сигнала. Монокристалл оксида эрбия и кристалл иттриево-алюминиевого граната с ионами эрбия являются эффективным материалом для создания лазерного излучения [11].

Соединения эрбия применяются для создания специальных стекол с высоким уровнем поглощения инфракрасных излучений. Оксид эрбия применяется в качестве красителей для стекла [5]. Также оксид эрбия добавляют в состав специальных керамик для придания им высоких технологических свойств.

Эрбий в металлическом виде применяется в производстве ферритов и магнитных сплавов с железом, кобальтом и никелем, что обусловлено тем, что он и его феррит-гранат при низких температурах имеет необычайно высокий эффект магнитострикции на два – три порядка больше, чем магнитострикция в металлах,

сплавах и ферритах группы Fe и Ni. Сплавы Er с Dy или Er с Ho применяются для изготовления сердечников сверхпроводящих электромагнитов [12].

В последнее время эрбий стал представлять интерес как перспективная легирующая добавка в алюминиевые сплавы для повышения физико-механических свойств последних [13, 14]. Образование ИМС Al_3Er , которое по структурно размерным параметрам сопоставимо с решеткой алюминия, обеспечивает измельчение литой структуры и повышение механических свойств. Одновременно с этим эрбий может заменять часть скандия [15, 16] в высокопрочных алюминиевых сплавах легированных Sc, применение которых сейчас ограничивает стоимость лигатуры со скандием.

Известно также производство порошка Al-Er (5,33% Er) (Phoenix Scientific Industries, Великобритания), который нашел применение при легировании магниевых сплавов системы Mg-Al-Er для упрочнения [17]. Также известно применения алюминиевого сплава с эрбием для создания плакирующего слоя стальных плит устойчивого к высокотемпературной пайке [18].

Свойства эрбия, его сплавов и соединений в настоящее время активно изучаются и сфера их применения расширяется.

1.3 Минерально-сырьевая база эрбия

Эрбий, как и остальные РЗМ, широко распространен в природе. Кларк эрбия составляет $3,3 \cdot 10^{-4} \%$ [19]. Месторождений, характеризующихся высокой концентрацией РЗМ, позволяющих вести экономически эффективную добычу, чрезвычайно мало [20]. Практически на всех месторождениях редкоземельные элементы являются частью комплексных руд, включающих различные полезные компоненты. Геохимические и кристаллографические свойства эрбия позволяют ему изоморфно замещать кальций, железо, уран, торий, цирконий, гафний и др. в более распространенных минералах, в том числе породообразующих, таких как пироксены, перовскит, флюорит, ортит, эпидот, циркон и другие. Это способствует значительному рассеянию эрбия и других РЗМ в земной коре.

Основные минералы, содержащие эрбий, их химическая формула, общее содержание РЗМ и содержание эрбия в них представлено в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Характеристика минералов, содержащих эрбий

Минерал	Химическая формула	Содержание РЗМ в минерале, % [19]	Содержание эрбия в минерале, % [20]
Ринколит	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{CeTiOF}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	18,55	0,06
Ортит	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	27,43	0,21
Гадолинит	$(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{FeBe}_2(\text{Si}_2\text{O}_{10})$	55,40	0,66
<u>Эвксенит</u>	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Pb}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	40,00	1,7
Приорит (Бломстрандин)	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ca}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	-	1,9
Иттриалит	$(\text{Y}, \text{Th})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$	51,70	3,1
Ксенотим	YPO_4	61,40	3,4
Чевкинит	$\text{Fe}_2\text{La}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	47,29	4,5
Фергюсонит	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$	51,28	6,5
Самарскит	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce})_4(\text{Nb}, \text{Ta})_6\text{O}_{21}$	16,60	-
Примечание - важнейшие минералы, которые используются в мировой промышленности, выделены жирным шрифтом, - главные минералы-концентраторы эрбия - подчеркнуты.			

Эрбий концентрируется в группе иттриевых минералов РЗМ. Ресурсы эрбия сосредоточены в Китае, США, Казахстане, России, Австралии, Бразилии, Индии, Малайзии и др.

Перспективным источником эрбия в России является Томторское месторождение (Якутия), в рудах которого содержание РЗМ иттриевой группы равно $\sim 10\%$ [21]. Наиболее реальным источником является комплексное Ловозерское месторождение лопаритовых руд, единственное в России, где извлекаются РЗМ в количестве 1,5-2 тыс.т в виде карбонатов (РЗМ иттриевой группы $\sim 2\%$).

Россия обладает крупными запасами и ресурсами редкоземельных металлов, заключенными в рудах комплексных редкометалльных месторождений, способных удовлетворить перспективную потребность страны в этом виде сырья, но по качеству руд уступают зарубежным месторождениям [22]. Проблема

перспективного обеспечения промышленности страны редкоземельным сырьем может быть решена путем его получения из руд разрабатываемых апатит-нефелиновых Хибинских месторождений, запасы которых огромны, но РЗМ из них пока практически не извлекаются, либо в результате освоения комплексных редкометалльных, например, Томторского месторождения.

1.4 Технология получения эрбия

Для технологии получения эрбия характерны комплексный характер исходного сырья и высокие требования к качеству готовой продукции, что обуславливает многостадийный характер.

Первой операцией в технологической цепочке переработки руд, содержащих эрбий (РЗМ) является обогащение, которое включает гравитационные и флотационные процессы, электросепарацию, магнитную сепарацию и т.п., что приводит к получению концентратов РЗМ. Для переработки рудных концентратов используют как пиро-, так и гидрометаллургические процессы, в результате чего получают коллективные химические соединения РЗМ.

Обязательной операцией в технологии является получение чистых химических соединений, отделение соединений эрбия от других РЗМ, и от сопутствующих ему примесей. Для решения этой задачи широко используют экстракцию, ионный обмен и другие методы. Разделение первоначально производится на подгруппы, которые затем разъединяются на индивидуальные элементы. При разделении на подгруппы используют свойства РЗМ образовывать комплексные соединения со щелочными металлами и с рядом неорганических и органических кислот (серной, угольной, муравьиной, янтарной и др.) [23]. Принципиальная схема разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) иттриевой подгруппы представлена на рисунке 1.1 [24].



Рисунок 1.1 – Принципиальная схема разделения РЗЭ иттриевой подгруппы [24]

Применение метода дробной кристаллизации при введении специальных добавок, образующих с РЗЭ комплексные соединения, значительно ускоряет разделение, так как в комплексных соединениях индивидуальные особенности проявляются отчетливее. Это позволяет разделить иттрий и смесь тяжелых РЗЭ и затем разделить такую смесь на более простые подгруппы Lu-Ho и Dy-Gd.

Выделение некоторых отдельных РЗЭ (например, Yb) или отдельных фракций суммы РЗЭ проводят при помощи электрохимического метода. Наиболее эффективным способом разделения в настоящее время признан метод ионообменной хроматографии [25, 26]. Именно методы хроматографического разделения позволили получить достаточное количество солей высокой чистоты для получения металлического эрбия. С 1942 года стало возможным выделять металлический эрбий [23].

Индивидуальные редкоземельные металлы обычно осаждаются в виде оксалатов, которые в дальнейшем обжигаются до получения оксидов. Это связано с тем, что при осаждении РЗМ щавелевой кислотой образуются кристаллические, хорошо фильтрующиеся осадки оксалатов РЗМ, малорастворимые в воде, а также с тем, что в процессе осаждения оксалатов происходит очистка РЗМ от редкоземельных примесей (кальций, железо и др.) [23, 27]. Очень высокая

чистота оксидов может быть достигнута с помощью применения ионообменной технологии.

Металлический эрбий получают металлотермическим восстановлением химических соединений кальцием в вакууме. Получение эрбия электролизом фторидов, как и других РЗМ иттриевой подгруппы, затруднительно из-за относительно высокой температуры плавления металлов, что не позволяет эффективно проводить электролиз с получением жидкого металла на катоде, из-за испарения галоидных солей, а также трудностей с подбором материалов для ванн и электродов.

Исходным соединением для получения эрбия служит его фторид, для приготовления которого из оксида применяется метод фторирования газообразным HF при 750°C [5]. Метод осаждения фторидов из водных растворов в настоящее время получил наибольшее распространение. Важное достоинство метода – возможность получения фторидов непосредственно из растворов, которые являются продуктами процессов выделения индивидуальных РЗМ из сырья, исключая стадию получения оксида.

Для получения технического эрбия как и других тяжелых РЗМ чаще всего применяют металлотермическое восстановление солей, в частности, фторидов. Применение хлоридов РЗМ затруднено тем, что при температуре плавления металла, образующийся хлорид кальция сильно вспенивается, и делает невозможным отделение металлической и шлаковой фаз [4, 5, 23]. Восстановление ведут кальцием в атмосфере аргона в тиглях из тантала. При восстановлении применяется 5-10% -ный избыток кальция; температура процесса 1500°C. Дальнейшая очистка эрбия заключается, прежде всего, в переплавлении его в инертной атмосфере, при этом удаляются примеси кальция и фтора, но металл не очищается от кислорода. Следующей технологической операцией является дистилляция эрбия в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1600 °C; конденсацию ведут при температуре около 600°C в медном водоохлаждаемом конденсаторе. В результате получается металл с содержанием 0,04 % O₂. Общая чистота около 99,99%. Для рафинирования получаемого

металла помимо вакуумной дистилляции используют иодидное рафинирование, кристаллофизические методы очистки и т. д.

В связи с постоянно расширяющейся сферой применения РЗМ в инновационных отраслях промышленности, увеличением количества компаний, занимающихся производством РЗМ, темпы роста производства РЗМ опережают другие металлы, что не может не оказывать влияние на рост цен на РЗМ.

В соответствии с прогнозами IMCOA (The Industrial Minerals Company of Australia), СМЗ (ОАО «Соликамский магниевый завод») к 2025 году ожидается рост потребления РЗМ в сплавах до 35 тыс. тонн в пересчете на оксид РЗМ [28], который в настоящее время составляет около 29 тыс. тонн. Предположительно, доля потребления РЗМ в сплавах на алюминиевой основе будет увеличиваться пропорционально общему объему потребления РЗМ в сплавах.

1.5 Взаимодействие металлического эрбия с алюминием

Согласно сведениям [29, 30], система алюминий - эрбий (рисунок 1.2) характеризуется образованием пяти соединений: ErAl_3 , ErAl_2 , ErAl , Er_3Al_2 , Er_2Al . Соединения Er_3Al_2 , ErAl_2 плавятся конгруэнтно, остальные соединения (Er_2Al , ErAl_3 , ErAl) образуются по перитектическим реакциям.

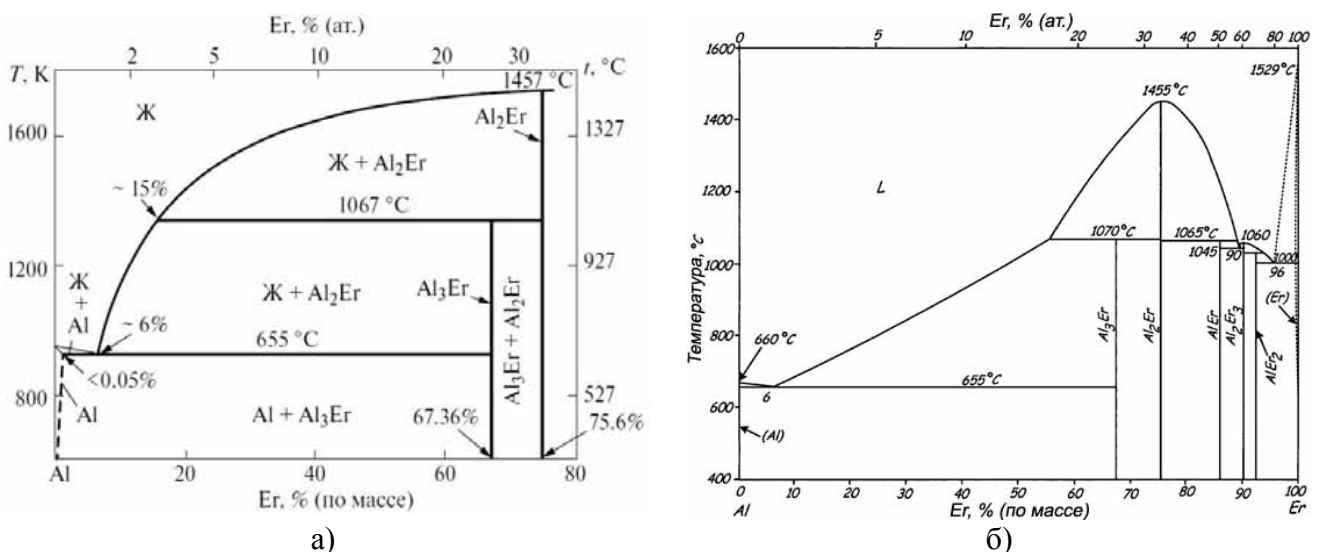


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Al-Er по данным а) [29] и б) [30]

Система имеет три характерные точки эвтектического характера: 1) $\text{Er}+\text{Er}_2\text{Al}$ с содержанием 22 ат.% Al $T_{\text{кр}}=1005^\circ\text{C}$, 2) $\text{Er}_3\text{Al}_2+\text{ErAl}$ с содержанием около 42 ат.% Al $T_{\text{кр}}=1045^\circ\text{C}$, 3) $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Er}$ с содержанием около 99 ат.% Al $T_{\text{кр}}=655^\circ\text{C}$.

Данные о кристаллическом строении фаз в системе алюминий-эрбий, а именно содержание эрбия, кристаллографические обозначения и прототипы элементарной ячейки, представлены в таблице 1.2 по данным [31].

Таблица 1.2 – Данные о кристаллическом строении фаз [31]

Фаза	Состав, ат.% Er	Символ Пирсона	Пространственная группа	Обозначение Strukturbericht	Прототип
(Al)	0	cF4	Fm3m	A1	Cu
Al_3Er	25	cP4	Pm3m	L1 ₂	AuCu ₃
Al_2Er	33,3	cF24	Fd3m	C ₁₅	Cu ₂ Mg
AlEr	50	oP16	Pmma	-	AlEr
Al_2Er_3	60	tP20	P4 ₂ /mmn	-	Al_2Zr_3
AlEr_2	66,7	oP12	Pnma	C23	Co ₂ Si
(Er)	100	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg

Параметры элементарной ячейки, содержание алюминия и плотность образующихся фаз представлены в таблице 1.3 по данным [31].

Таблица 1.3 – Данные о кристаллическом строении фаз [31]

Фаза	Состав, ат.% Al	Параметр решетки, нм			Плотность, г/см ³
		a	b	c	
(Al)	100	0,40496	-	-	2,699
Al_3Er	75	0,4214	-	-	5,507
Al_2Er	66,7	0,7793	-	-	6,210
AlEr	50	0,5801	1,127	0,5570	7,084
Al_2Er_3	40	0,8123	-	0,7484	7,475
AlEr_2	33,3	0,6516	0,5015	0,9279	7,918
(Er)	100	0,35592	-	0,5585	9,066

Наибольший интерес в системе Al-Er представляет эвтектика $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Er}$ при 655°C и концентрации 6 мас.% (рисунок 1.2) из-за того, что интерметаллид Al_3Er

имеет стабильную кубическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a=0,4214$ нм (таблица 1.3), которые когерентны алюминиевой матрице и имеют рассогласование $\Delta a = 4\%$. Указанное обстоятельство обуславливает применение эрбия в алюминиевых сплавах в роли модификатора литой структуры и упрочнителя по дисперсному механизму. Растворимость в твердом алюминии при эвтектической температуре составляет 0,05 ат.% (0,28 мас.%) [32, 33]. Соединение Al_3Er образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \text{Al}_3\text{Er} \rightarrow \text{Al}_3\text{Er}$.

1.6 Механизм растворения эрбия в жидком алюминии

Растворение эрбия в расплаве алюминия, как и других тугоплавких металлов в жидком расплаве более легкоплавкого металла, состоит в разрушении решетки растворяемого металла и переходе его атомов в жидкий расплав [34-36]. Процесс имеет две стадии: кинетическую и диффузионную. На первой происходит разрыв связей атомов в кристаллической решетке твердого эрбия и образование новых связей с атомами жидкого алюминия и другими атомами, находящимися в расплаве. Эта стадия протекает в пограничном слое жидкого металла. На второй стадии, растворенные атомы диффундируют в объем расплава через пограничный слой жидкого алюминия. Кинетика растворения в целом определяется или скоростью перехода атомов в пограничный слой, или их скоростью диффузии в жидком алюминии в зависимости от того, какая является лимитирующей. Движущей силой процесса является различие в изобарных потенциалах кристаллической решетки растворяемого металла и жидкого расплава. Когда эти две величины становятся равными, растворение прекращается. Величина предельной растворимости возрастает с повышением температуры, но для эрбия, как и других РЗМ, это увеличение незначительно по причине низкой растворимости.

Кинетика растворения, независимо от того, какая стадия является лимитирующей, характеризуется тем, что насыщение достигается по

экспоненциальной зависимости. Общий вид кинетического уравнения растворения следующий:

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{-K_p \cdot S \cdot t / V}), \quad (1.1)$$

где C_0 - мольная доля растворенных атомов в расплаве, %; K_p - константа скорости растворения, S - площадь твердого металла, контактирующая с жидким алюминием, мм^2 ; t - время контакта, с.; V - объем жидкого металла, мм^3 ($V/S = \beta$).

Уравнение показывает, что кинетика растворения твердого металла в расплаве зависит от его физических свойств, а также от величины поверхности контакта и объема растворяющей среды. Скорость растворения максимальна в начальный момент, затем она уменьшается и при насыщении становится равной нулю.

$$\frac{dC}{d\tau} = N_0 \cdot \frac{K_p}{\beta} \cdot e^{-\alpha\tau/\beta} = \frac{K_p}{\beta} \cdot (C_0 - C) \quad (1.2)$$

где N_0 - мольная доля растворенного вещества.

Для жидкометаллической системы с постоянным β в фиксируемый момент времени скорость растворения зависит от константы α , величина которой определяется скоростями кинетической и диффузионной стадий. Установить ведущую стадию можно по характеру разрушения твердого металла под воздействием расплава. Если растворение поверхности равномерное, то главную роль играет диффузионная стадия. При опережении фронта растворения по границам зерен металла или выявлении зависимости скорости растворения от их ориентации, процесс обычно определяется кинетической стадией. Если скорость растворения в кинетическом режиме не зависит от интенсивности перемешивания расплава, то в случае диффузионного растворения эта зависимость является определяющей. Влияние скорости движения жидкого металла на кинетику растворения твердого металла, когда процесс регулируется диффузией, объясняется тем, что константа скорости растворения K_p в этом случае связана с толщиной пограничного слоя соотношением.

$$K_p = D/d \quad (1.3)$$

где D - коэффициент диффузии d - толщина пограничного слоя.

На границе раздела металл-расплав возникает пограничный слой, в котором скорость потока расплава падает от значения скорости в объеме до нуля.

Увеличение скорости потока приводит к уменьшению толщины этого слоя и, соответственно, к возрастанию скорости растворения. Движение расплава влияет на скорость растворения только до определенного значения скорости потока. Начиная с этого момента, пограничный слой на поверхности твердого тела достигает минимума, и растворение будет определяться переходом атомов через границу твердый металл-расплав. Величина пограничного слоя зависит также от вязкости расплава, которая изменяется примерно от 10^{-3} см (энергичное перемешивание) до 10^{-1} (естественная конвекция).

Скорость растворения можно определить из уравнения Нернста -Щукарева

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{S \cdot (C_0 - C)}{V \cdot (1/K_p + \delta/D)}, \quad (1.4)$$

где δ - толщина пограничного слоя при ламинарном движении жидкости.

Для металлических систем характерен диффузионный режим растворения ($K_p \gg D/\delta$). Скорость растворения обычно определяется тремя параметрами D, δ, C_0 . Значения D и δ слабо зависят от индивидуальных свойств металлов. Обычно $D \cong 10^{-5}$ см²/с. Поэтому скорость растворения в диффузионном режиме определяется главным образом значением C_0 (мольная доля растворенных атомов в расплаве).

Растворению в расплаве алюминия металлов как переходной группы, так и РЗМ, в частности эрбия, предшествует образование твердого слоя ИМС, что сильно снижает растворимость этих металлов в алюминии.

Из-за низкой диффузионной подвижности интерметаллидов, даже при высоких скоростях перемешивания, скорость их роста значительно опережает скорость их растворения. Время растворения легирующего металла в алюминии

слабо зависит от перемешивания расплава, поскольку лимитирующей стадией является диффузия через слой интерметаллидов.

Таким образом, в процессе растворения эрбия в алюминиевом расплаве можно выделить следующие этапы: разрыв связей атомов в кристаллической решетке эрбия; образование слоя интерметаллидов Al_3Er ; диффузия атомов эрбия через слой интерметаллидов и переход их в расплав, диффузия атомов эрбия в пограничном диффузионном слое.

Влияние эрбия на поверхностное натяжение алюминия изображено на рисунке 1.3, где для сравнения приведены изотермы всех редкоземельных металлов.

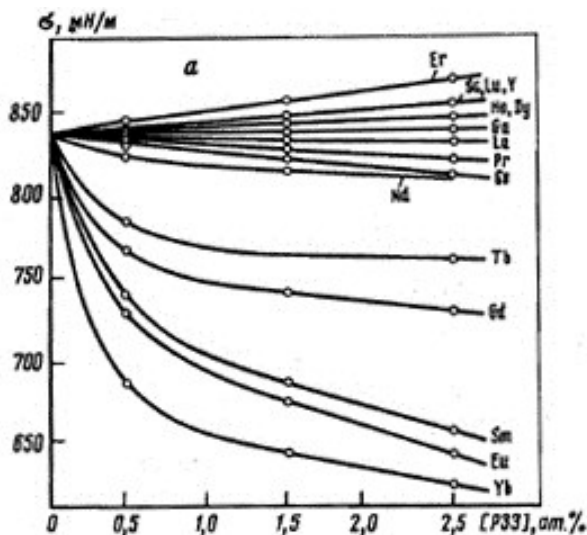


Рисунок 1.3 – Влияние редкоземельных металлов на поверхностное натяжение алюминия [2]

Как видно, эрбий поверхностно неактивная добавка, так же как скандий, лютеций, иттрий, гольмий и диспрозий. Наибольшей поверхностно активной добавками являются иттербий, европий и самарий. Расчеты изотерм поверхностного натяжения для эрбия и других инактивных добавок по уравнениям идеальных растворов Гуггенгейма-Адама [37] удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

1.7 Влияние эрбия на структуру и свойства алюминиевых сплавов

Алюминиевые сплавы, микролегированные редкоземельными металлами, обладают повышенными физико-механическими характеристиками [38] : высокой удельной прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью, тепло- и электропроводностью и др.

С момента освоения алюминиевых сплавов со скандием прошло уже более двадцати пяти лет, но малые масштабы производства скандия и высокая стоимость ограничивают его использование в технике [39]. Это обстоятельство является причиной поиска новых легирующих добавок, которые могут быть введены в алюминиевые сплавы взамен или с частичным замещением скандия без потери ценных для техники рабочих характеристик материала, при снижении стоимости сплавов. Одним из таких металлов является эрбий.

Микролегирование алюминиевых сплавов эрбием привлекает все большее внимание, ввиду формирования фазы Al_3Er со стабильной ГЦК решеткой, которая по структурно-размерным параметрам сопоставима с решеткой алюминия, что оказывает модифицирующий эффект за счет образования большого количества центров кристаллизации (Al_3Er), с которых начинается формирование зерен твердого раствора алюминия, что при последующей деформации обеспечивает упрочнение алюминия и сплавов на его основе за счет увеличения упругого взаимодействия частиц фаз Al_3Er с матрицей алюминия.

Существует несколько путей снижения стоимости алюминиевых сплавов со скандием, связанных с уменьшением содержания последнего.

1) Комплексное легирование совместно с переходными металлами (ПМ), такими как титан, цирконий, гафний. Выбор металлов для комплексного легирования основан на способности металлов формировать ИМС вида Al_3Me , которые по структурно размерным параметрам сопоставимы с решеткой алюминия. Недостатком указанных добавок является то, что образуемые ими ИМС с ГЦК решеткой метастабильны, а стабильные формируются при высоких скоростях кристаллизации.

2) Другим направлением в металлургии алюминиевых сплавов является микролегирование РЗМ, такими как Er, Tm, Yb, и Lu. По сравнению с указанными ПМ, тяжелые РЗМ формируют стабильные интерметаллиды, растворяются в больших количествах внутри выделений фазы Al_3Sc . Однако невысокая растворимость этих РЗМ в алюминии не позволяет получить пересыщенный твердый раствор на основе алюминия, что делает возможным замещения лишь некоторой части скандия в алюминиевых сплавах.

Как было указано в разделе 1.4, интерметаллид Al_3Er имеет кубическую структуру $L1_2$, когерентную алюминиевой матрице, что предопределяет его влияние на структуру и свойства алюминия и сплавов на его основе. Далее приведены данные по влиянию эрбия на структуру и свойства алюминия и алюминиевых сплавов по материалам анализа научно- технической и патентной литературы.

Влияние на алюминий и алюминиевые микролегированные сплавы

В работе [13] исследовано влияние легирующего элемента – эрбия на структуру и свойства чистого алюминия, которое показало, что эрбий измельчает структуру зерна, повышает твердость, прочность и термическую стабильность за счет выделения фазы Al_3Er .

На рисунке 1.4 приведены данные по влиянию времени и температуры отжига на микротвердость алюминия с добавкой 0,28 мас.% эрбия по данным работы [40].

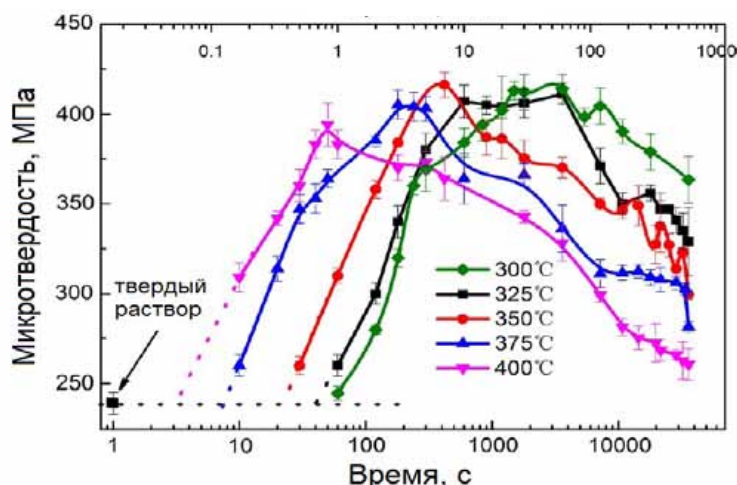


Рисунок 1.4 – Зависимость микротвердости алюминия с добавкой 0,28 мас.% эрбия от времени и температуры отжига по данным работы [40]

Из анализа зависимости, представленной на рисунке 1.4, видно, что с повышением температуры отжига, максимум микротвердости наступает быстрее с последующим снижением, что, по-видимому, связано с коагулированием выделений Al_3Er . Однако, согласно данным [40], средние размеры радиусов выделений Al_3Er , измеренные при температурах 325-400 °С с временной выдержкой от 1 до 10 часов не превышали радиуса 10 нм.

В работе [15] проведено исследование сплава состава Al-0,06Sc-0,02Er (ат.%) (Al-0,1Sc-0,12Er (мас.%)), которое показывает, что Er может заменить существенное количество скандия (до 30 ат.% = 61,4 мас.%) в фазе $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Er}_x)$. Авторы измеряли скорость роста (коагуляции) этих выделений, из которых определяли основные термодинамические и кинетические свойства - свободную энергию межфазных превращений и коэффициент диффузии, которые сравнивали со свойствами сплавов бинарных систем Al-Sc и Al-Er. При получении сплавов применялась лигатура $\text{Al-1\%Er}$, которую получали в электродуговой печи с нерасходуемым электродом из чистых компонентов.

В работе [41] проведены сравнительные исследования структуры и твердости сплавов систем Al-Er, Al-Zr, Al-Er-Zr с целью выявления синергетического эффекта двух легирующих элементов. Так выяснено, что цирконий в сплаве Al-Er замедляет рост (коагулирование) вторичных выделений фазы Al_3Er , а также замедляет распад твердого раствора. Сплав состава Al-0,04Er-0,08Zr (ат.%) (Al-0,25Er-0,27Zr (мас.%)) после термической обработки имеет твердость 560 МПа по шкале Викерса, против 400 МПа для сплава состава Al-0,04Er (ат.%) (Al-0,25Er (мас.%)). Совместное влияние Zr и Er на алюминиевые сплавы, освещенное в работах [41, 42], подтверждают факт, что вторичные фазы эрбия выпадают по границам зерен и играют роль своеобразного скелета, который замедляет миграцию границ зерен и предотвращает дальнейший рост зерен алюминия. Частицы $\text{Al}_3(\text{Er-Zr})$ имеют меньшую склонность к коагулированию (огрублению), чем - Al_3Er . В присутствии эрбия с увеличением количества циркония фаза Al_3Zr имеет более кубический характер.

В работе [43] исследовано дисперсионное упрочнение сплавов систем Al-Er, Al-Hf и Al-Er-Hf. Так выявлено, что совместная добавка 0,045 ат.% Er и 0,18 ат.% Hf в Al дает максимальное значение микротвердости сплава 640 МПа, который не достижим для бинарных систем этих компонентов. Однако авторы утверждают, что синергетический эффект противоречив, так как с одной стороны Er стимулирует распад твердого раствора гафния в алюминии, а с другой Hf замедляет распад твердого раствора эрбия. А в работе [44] проведено исследование комплексного влияния трех элементов Er, Zr и Hf на дисперсионное упрочнение и сопротивление рекристаллизации алюминиевых сплавов, микролегированных этими элементами. Максимальные значения твердости для Al-0,045Er-0,08Zr-0,1Hf составляют 644 МПа и 662 МПа после изохронного старения до 450 °С и изотермического старения при 350 °С в течение 84 ч, соответственно, которые выше, чем значения для сплава состава Al-0,045Er-0,18Hf. Температура рекристаллизации сплава Al-Er-Hf-Zr составляет 450 °С, что примерно на 25 °С выше, чем у сплава Al-Er-Hf.

В работе [45] исследовано влияние лигатур Al-Y, Al-Sm, Al-Gd, Al-Er, Al-Hf на структуру и свойства сплава системы Al-Zr-Sc, которое показало, что при добавке 0,1% Er к сплаву Al-0,2%Zr-0,1%Sc достигается максимальное упрочнение сплава и составляет 50 HV после выдержки 54 ч при 370 °С.

Влияние на деформируемые алюминиевые сплавы

В работе [13] исследовано влияние легирующего элемента – эрбия на структуру и свойства алюминиевых деформируемых сплавов следующих систем легирования: Al-Mg, Al-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Li. В алюминиевых сплавах с медью добавка Er снижает разветвленность структуры, повышает температуру рекристаллизации без изменения уровня прочности. Также образуется легкоплавкая эвтектика Al_8Cu_4Er , которая к тому же уменьшает количество основной упрочняющей фазы $CuAl_2$ этих сплавов.

Влияние эрбия на структуру и свойства сплавов системы Al-Mg исследовано в работах [13, 46-50]. Так, выявлено, что в алюминий-магнийево-

сплаве эрбий измельчает структуру зерна, повышает прочность, твердость и термическую стабильность. Измельчение зерна алюминия происходит благодаря образованию первичных интерметаллидов Al_3Er , которые служат зародышами для образования зерен твердого раствора алюминия и в результате кристаллизации располагаются по их границам. Для обычных условий литья около 0,2 мас.% Er можно растворить в алюминиевой матрице. Твердый раствор распадается с образованием дисперсной вторичной фазы Al_3Er когерентной алюминиевой матрице в процессе гомогенизации при 470 °С [47]. Выделение вторичных фаз обуславливает повышение прочностных характеристик деформированных полуфабрикатов из сплава. Предел текучести сплава с 0,2 мас.% Er на 50% выше, чем у сплава без Er. Температура рекристаллизации сплава с 0,4 мас.% Er примерно на 25 °С выше, чем температура сплава без добавления Er.

Механические свойства образцов при растяжении образцов холоднокатаного листа при температуре 150 °С приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Механические свойства образцов при растяжении образцов холоднокатаного листа при температуре 150 °С по данным [47]

Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %
Al–4,5Mg	297,5	198,9	32
Al–4,5Mg–0,7Mn	327,5	206,0	24
Al–4,5Mg–0,7Mn–0,1Zr	329,0	221,0	25
Al–4,5Mg–0,7Mn–0,1Zr–0,2Er	350,0	314,2	23
Al–4,5Mg–0,7Mn–0,1Zr–0,4Er	346,7	308,0	23
Al–4,5Mg–0,7Mn–0,1Zr–0,6Er	345,0	302,5	19

В работе [49] исследовано влияние режима гомогенизации слитка на механические свойства отожженных листов при испытании на одноосное растяжение. Так установлено, что с ростом температуры гомогенизации прочность сплава системы Al–Mg–Mn–Zr–Ti–Er увеличивается и достигает максимальных значений при 510 °С, а затем резко уменьшается при 520 °С. Прочность сплава гомогенизированного по двухступенчатому режиму увеличивается с ростом температуры предварительного нагрева и становится

выше, чем у гомогенизированного сплава в одну ступень, когда температура предварительного нагрева выше 300 °С.

В работе [51] исследовано влияние эрбия на коррозионную стойкость алюминиево-магниевого сплава, которое показало, что присутствие эрбия обуславливает высокую электрохимическую стабильность пассивной пленки сплава. Однако различное содержание эрбия по-разному влияет на электрохимическое поведение сплава, так при малом содержании эрбия образуется фаза $\text{Al}_{66.7}\text{Mg}_{23.4}\text{Er}_{10}$, которая в большей степени оказывает отрицательное влияние на электрохимическую стабильность, чем фаза Al_3Er , формирующаяся при большем содержании эрбия.

В работе [52] изучены микроструктура и механические свойства нового сплава системы Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er, разработанного на основе отечественного алюминиевого сплава 1570 (разработка ВИЛСа и ЦНИИ КМ «Прометей»), с пониженной концентрацией Sc. Определены технологические режимы получения катаных листов, обеспечивающие максимальные значения механических свойств. Исследование показало, что листы толщиной 2 мм имеют следующие механические характеристики: $\sigma_{0.2} = 480$ МПа, $\sigma_B = 524$ МПа, $\delta = 4,2\%$ после холодной прокатки, а $\sigma_{0.2} = 370$ МПа, $\sigma_B = 470$ МПа, $\delta = 9,5\%$ после отжига при 200 °С в течение 1 часа.

В сплавах системы Al-Zn-Mg [53-55] эрбий увеличивает предел прочности и текучести с незначительным уменьшением пластичности. Механические свойства сплава системы Al-Zn-Mg в зависимости от содержания эрбия, согласно [13] представлены на рисунке 1.5.

В работе [56, 57] определены механические свойства, рекристаллизация и упрочнение старением сплава состава Al-6Zn-2Mg-0,4Er (мас.%). Результаты исследований показывают, что эрбий оказывает сильный модифицирующий эффект на структуру алюминиевого сплава, повышает прочность за счет дисперсных вторичных выделений фазы Al_3Er . Сплав Al-6Zn-2Mg с добавкой Er при меньшем времени старения имеет больший эффект упрочнения при старении. Замедляет рекристаллизацию и повышает температуру рекристаллизации за счет

взаимодействия (зацепления) дисперсных выделений Al_3Er с дислокациями и границами субзерен при пластической деформации. (При приготовлении сплава использовалась лигатура $\text{Al-6,2\%Er}$).

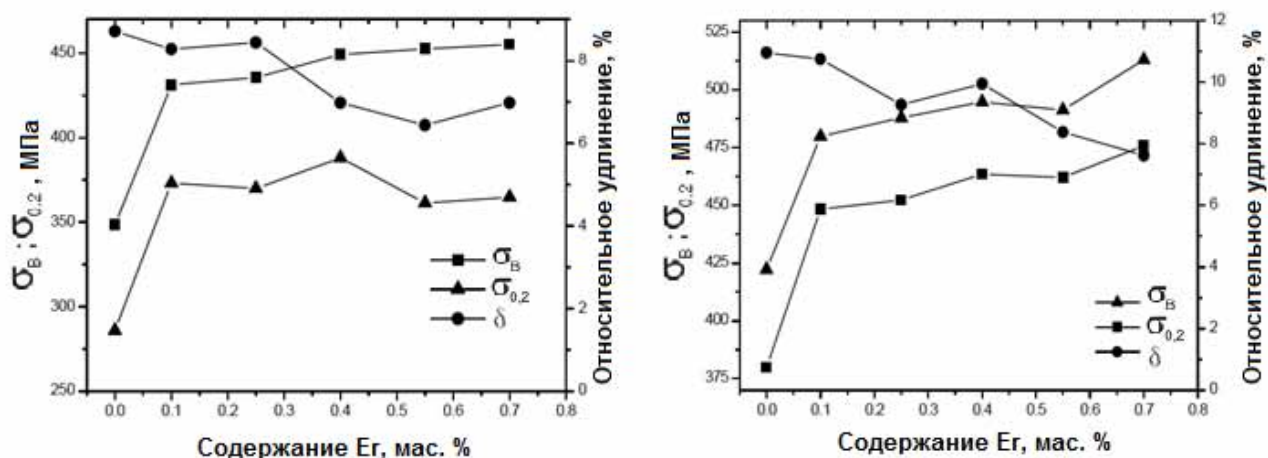


Рисунок 1.5 – Механические свойства сплава системы Al-Zn-Mg в зависимости от содержания эрбия

В таблице 1.5 приведены механические свойства деформированного полуфабриката из сплава Al-6Zn-2Mg в различных состояниях.

Таблица 1.5 – Влияние эрбия на механические свойства деформированного полуфабриката из сплава Al-6Zn-2Mg в различных состояниях

Материал	Механические свойства					
	После холодной прокатки			После ТО 470°C, 30 мин+ 120°C, 30 час		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
Al-6Zn-2Mg	349	286	8,71	422	379	10,96
Al-6Zn-2Mg-0,4Er	449	388	6,98	495	463	9,95

Из таблицы 1.5 видно, что добавка 0,4 мас.% Er увеличивают на 100 МПа прочность и предел текучести холоднодеформированного полуфабриката из сплава Al-6Zn-2Mg, однако, после термической обработки по приведенному в таблице 1.5 режиму влияние эрбия на прочностные характеристики снижается относительно термически не обработанного полуфабриката, но в сравнении с базовым составом сплавом с эрбием упрочняется на $20 \pm 3\%$. Пластичность сплава без ТО снижается на 1,7 %, но после ТО снижается до 1% относительно базового состава. Аналогично влияние эрбия и на сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu. [58-60].

На сплав системы Al-Li (1420) введение эрбия в количестве 0,6% по массе увеличивает прочность и относительное удлинение на 7 и 30% соответственно и снижает текучесть на 20% [13] (рисунок 1.6.).

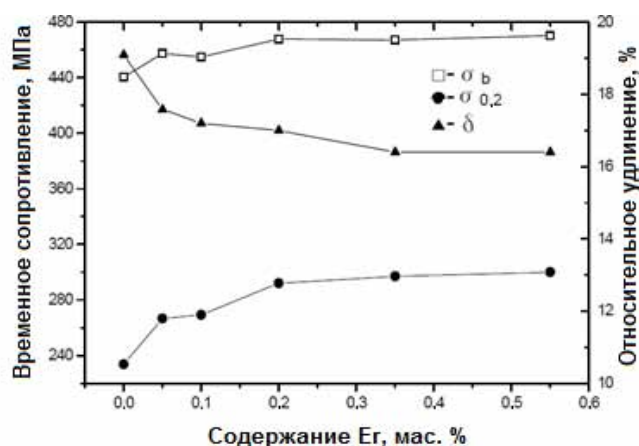


Рисунок 1.6 – Механические свойства сплава системы Al-Li в зависимости от содержания эрбия

Влияние на литейные алюминиевые сплавы

В работе [61] исследовано влияние эрбия на микроструктуру и механические свойства в различных состояниях термической обработки сплава системы Al-Si-Mg на основе Al-7Si-0,4Mg (сплав марки A356 (США)) с добавками эрбия с целью повышения стабильности микроструктуры и механических свойств при высокой температуре. Для этого были получены литьем под давлением три сплава с различной концентрацией Er (0; 0,22 0,41 мас.%) Определение механических свойств проводилось на образцах в литом состоянии, после закалки и искусственного старения (Т6) и после выдержки 168 часов при температуре 473 К.

Анализ микроструктуры показал, что добавка Er влияет на морфологию эвтектических колоний путем фрагментации и сфероидизации частиц Si. Испытания на растяжение при комнатной температуре, при 423 К и 473 К показали, что Er-содержащие сплавы имеют механические свойства выше относительно эталонного сплава; в частности, сплав с 0,22 мас.% Er, показал наилучшее сочетание механических свойств во всех испытанных условиях. Отмечено, что добавление 0,41 мас.% Er привело к образованию грубых первичных выделений ИМС, что способствовало снижению литейных свойств

сплава, появлению дефектов литья и снижению пластичности и уменьшению прочностных характеристик.

Однако в работе [62], в которой также исследовался сплав A356, говорится, что при обработке T6 фазы Si, Al_3Er и $\beta-Al_5FeSi$ изменяют форму и длину, что позволяет им равномерно распределиться по матрице сплава.

Прочность и относительное удлинение сплава A356 в состоянии без термической обработки и T6 в зависимости от содержания эрбия в сплаве, согласно [62] представлены на рисунке 1.7.

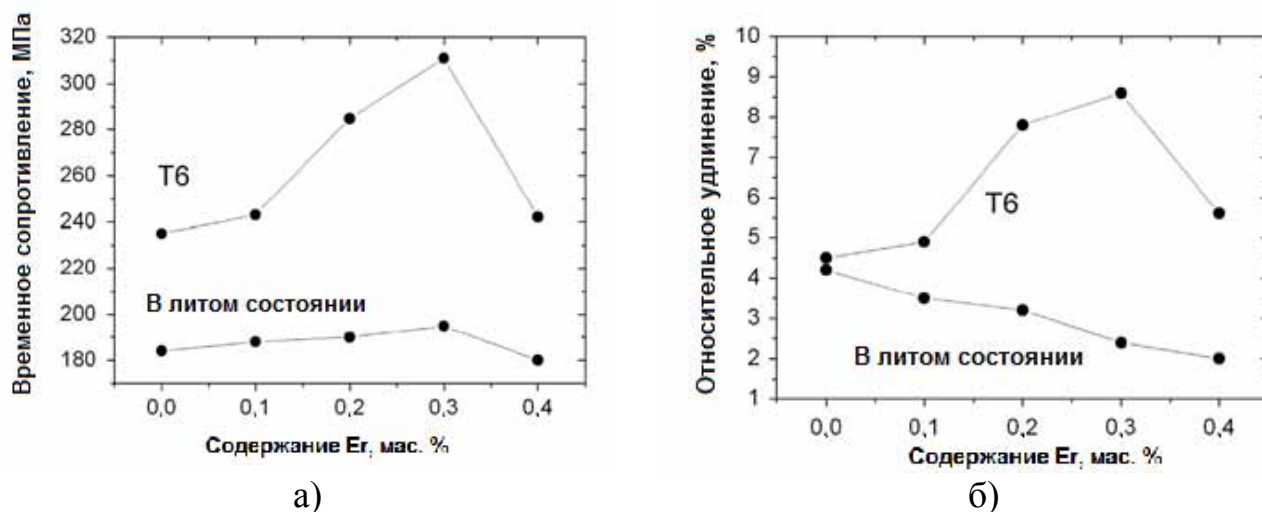


Рисунок 1.7 – Прочность (а) и относительное удлинение (б) сплава A356 модифицированного эрбием в зависимости от его содержания

Известно влияние различного количества (0,3%; 0,5%; 0,8%) эрбия на структуру и механические свойства заэвтектического силумина Al-20%Si [63]. Так показано, что Er существенно улучшает структуру кристаллов Si, трансформируя последние из звездообразной и иглообразной формы в более компактную. Содержание 0,5 мас.% Er в сплаве позволяет снизить размер зерен кремния до размеров 41 мкм, дальнейшее увеличение содержания тяжелого редкоземельного элемента приводит к росту фаз Si. Благодаря эффекту измельчения зерна и модифицирования эвтектики предел прочности и относительное удлинение заэвтектического силумина с 0,5% Er увеличивается на 72,5 и 72% соответственно.

1.8 Общая характеристика лигатур и способов их получения

Лигатура - это промежуточный сплав, содержащий в достаточно большом количестве легирующий металл, добавляемый в расплав для получения требуемого химического состава, структурных и технологических свойств отливок и слитков [34, 64]. Применение лигатур необходимо из-за малой скорости растворения тугоплавких компонентов в чистом виде в жидком алюминии. Важным свойством лигатуры является значительно более низкая температура плавления, чем у тугоплавкого компонента.

Из практики литейного производства известно, что лигатуры алюминия содержат только один легирующий компонент, но в последнее время есть тенденция к производству более сложных лигатур, а точнее многокомпонентных, например тройных или четверных [65-68]. Состав лигатур должен обеспечивать получение нужного химического состава сплава в заданных пределах по каждому легирующему компоненту, поэтому к способам производства таких лигатур предъявляются повышенные требования.

Существующие требования к алюминиевым лигатурам имеют ряд недостатков. Введенный в 2010 году ГОСТ 53777-2010 регламентирует только химический состав лигатур, не металлические включения и качество поверхности, но не регламентирует структуру и ее параметры, например, размер ИМС, что является важной характеристикой не только модифицирующих лигатур, но и легирующих, которые определяют структуру и свойства отливок или слитков.

Эффективность и стабильность результатов легирования (модифицирования), в значительной мере, определяется механизмом процесса растворения твердой лигатуры в жидком расплаве алюминия. Одним из важных факторов, влияющих на процесс растворения лигатуры, является ее фазовый состав и морфология ИМС. От фазового состава лигатуры зависит ряд ее характеристик: технологичность, температура плавления и др.

Поскольку лигатура представляет собой промежуточный сплав, то к ней не предъявляют требований в отношении каких-либо механических свойств.

Применение лигатур оказывает существенное наследственное влияние на структуру и свойства литейных и деформируемых алюминиевых сплавов [69].

Основными требованиями к лигатурам являются:

- Однородное распределение компонентов по сечению чушки;
- Низкое содержание металлических примесей;
- Неизменность химического состава с течением времени и стойкость против коррозионного воздействия;
- Отсутствие неметаллических, оксидных и газообразных (водорода) включений;
- Наименьший размер интерметаллидов.

Сравнительная характеристика способов получения лигатур

Существует три промышленно-отработанных способа получения алюминиевых лигатур с переходными и редкими металлами:

- 1) прямое сплавление компонентов;
- 2) алюминотермическое восстановление;
- 3) восстановление в электролизере.

Использование чистых металлов для прямого сплавления повышает стоимость получаемых сплавов и имеет большие безвозвратные потери (алюминия до 10% и легирующих компонентов до 25%) [34] и сравнительно высокие энергетические затраты.

Из существующих в настоящее время способов получения лигатур с тугоплавкими металлами перспективным является способ алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов [70-77]. Метод алюминотермического восстановления легирующих элементов из их соединений имеет экономическую эффективность по отношению к методу прямого сплавления чистых металлов [78].

Лигатуры на основе алюминия, полученные восстановлением легирующего металла из его соединений в составе солевой смеси, имеют меньшую себестоимость, которая основывается на ценах исходных соединений (оксидов,

фторидов), которые заведомо ниже, чем соответствующих металлов. Кроме этого, из производственной цепи исключаются энергоемкие операции по кальциотермическому или альтернативному восстановлению соединений до металлов, разделению шлаковой, металлической фаз и рафинированию последней.

Альтернативным из перспективных способов получения лигатур на алюминиевой основе является электролитическое восстановление [79-82]. Данный способ получения лигатур требует большого расхода солей. При получении лигатур в электролизерах для получения алюминия [83] при промышленной плотности тока можно получить бедную (некондиционную) лигатуру с содержанием легирующего металла до 0,5 мас. % в условиях длительного электролиза, а при увеличении плотности тока до 2-3 А/см² получить кондиционную лигатуру, но практически не возможно реализовать в условиях действующего производства. Доказано [83], что при электролизе получение лигатуры происходит за счет алюминотермического восстановления из электролита. Перспективным является комбинированный способ получения лигатуры Al-Sc [84], включающий алюминотермическое восстановление скандия и электролитическое разложение, образующегося в ходе алюминотермической реакции оксида алюминия, при этом подачу оксида скандия в расплав производят непрерывно, поддерживая концентрацию оксида скандия на уровне, обеспечивающем заданное содержание скандия в получаемой лигатуре, а после выгрузки лигатуры в расплав загружают алюминий.

Алюминотермический процесс восстановления соединений РЗМ для получения лигатур может быть осуществлен при выборе состава технологической солевой смеси - флюса, на основе физико-химического взаимодействия в системе, а также определении технологических параметров синтеза обеспечивающих заданное извлечение.

1.9 Способы получения лигатуры Al-Er

Эрбий вводят в сплав с помощью лигатур, которые получают сплавлением чистых компонентов [15, 45, 55, 85]. В работе [45] выплавку лигатуры Al-1,7Er проводили в индукционной печи в воздушной атмосфере при 800-900 °С. Заливку осуществляли стальную изложницу. Недостатками способа являются: необходимость использования или предварительного получения чистого металлического эрбия по сложной технологической схеме; трудности сплавления эрбия с алюминием, вызванные большой разницей в температурах плавления компонентов (более 800 °С), и связанные с этим потери как легирующего компонента, так и алюминия, которые ориентировочно могут составлять для легирующего компонента до 25% и для алюминия до 10% [34], а также неполное усвоение эрбия в процессе сплавления. В структуре лигатуры Al-Er, полученной прямым сплавлением [45], присутствуют оксиды эрбия и более сложные комплексные оксиды с алюминием. Наличие неметаллических примесей обусловлено способом получения лигатуры.

Известны также способы получения промежуточного сплава Al-Er электролитическим восстановлением эрбия из его хлорида, присутствующего в электролите $\text{LiCl} - \text{AlCl}_3$ [86, 87]. Недостатком этого способа является использование хлорида эрбия (ErCl_3), который имеет высокую степень летучести при указанной температуре процесса (т.к. с увеличением порядкового номера редкоземельного металла летучесть его хлорида увеличивается), а также гигроскопичности, как хлорида лития, так и хлорида эрбия, что может привести к увеличению безвозвратных потерь или усложнить аппаратное оформление процесса, что снизит эффективность данного способа.

В отечественной и зарубежной литературе не освещены вопросы получения лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением соединений эрбия при их растворении в специальном флюсе - смеси солей щелочных и других металлов, которые в отношении редких и редкоземельных металлов интенсивно изучаются последние годы [81, 88-90].

Производство лигатур Al-Er осуществляет несколько предприятий в мире (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), но в основном это предприятия Китая. Сведения о технологии получения ограничены.

В работах по исследованию влияния на структуру и свойства сплавов эрбий вводится в виде лигатуры, полученной сплавлением чистых металлов в вакууме или без него. Отсутствие технологии получения лигатуры с эрбием ограничивает исследования в России, а, следовательно, и развитие направления для применения эрбия как перспективной легирующей добавки предназначенной для получения алюминиевых сплавов с повышенными физико-механическими характеристиками, в том числе при снижении стоимости по сравнению известными Al- сплавами легированными скандием. Это делает актуальным разработку отечественной технологии получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением соединений из хлоридно-фторидных расплавов, которая обеспечит повышение энергоэффективности и снизит затраты на производство лигатур, предназначенных для улучшения свойств изделий из алюминиевых сплавов.

Выводы по Главе 1

В главе 1 диссертационной работы представлен анализ областей применения, минеральной базы, способа производства эрбия, механизма взаимодействия его с алюминием и влияния на механические свойства алюминиевых сплавов, и способов получения лигатуры алюминий-эрбий.

Проведенный анализ влияния добавок эрбия на структуру и свойства деформируемых и литейных алюминиевых сплавов показал, что эрбий оказывает модифицирующее воздействие и повышает механические свойства сплавов систем легирования Al-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Li, Al-Si, Al-Si-Mg.

Представляет интерес введение эрбия в алюминиевые сплавы со скандием с целью определения эффективного количества эрбия, который может заменить скандий без существенного снижения механических, коррозионных и других свойств сплава.

Лигатура алюминий-эрий, использованная в освещенных в обзоре работах, в основном получена сплавлением металлического эрбия с алюминием, что позволяет сделать вывод о том, что на сегодняшний день основным способом получения лигатур с эрием является прямое сплавление, которое характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, что, несомненно, отражается в стоимости лигатур, и ограничивает применение алюминиевых сплавов, легированных эрием.

Изложенное обуславливает актуальность разработки отечественной технологии получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением соединений из хлоридно-фторидных расплавов, которая позволит при снижении затрат повысить энергоэффективность производства новых лигатур.

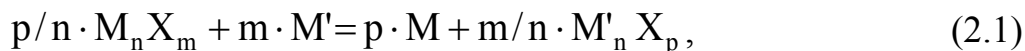
ГЛАВА 2 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ

В главе проведено физико-химическое обоснование выбора технологической солевой смеси, используемой в качестве флюса для алюминотермического восстановления соединений эрбия при получении лигатуры алюминий-эrbий, термодинамический анализ химических реакций взаимодействия между компонентами солевого расплава и соединениями эрбия, и алюминотермического восстановления фторида эрбия в составе хлоридно-фторидного расплава для обоснования возможности получения лигатуры Al-Er.

2.1 Особенности процессов, протекающих при синтезе лигатур алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов

Металлотермическими процессами называют процессы получения металлов из их оксидов и других соединений за счет взаимодействия этих соединений с металлами-восстановителями при высоких температурах [91]. Первое систематическое исследование металлотермических реакций было проведено в 1860-х годах русским ученым Н.Н. Бекетовым, который изучал закономерности вытеснения одних металлов другими из солей и оксидов. Возможность метода определяется физико-химическими свойствами исходных и получаемых веществ и тепловыми условиями проведения реакций. Металлотермические способы нашли промышленное применение в производстве урана, титана, циркония, бериллия и редкоземельных металлов [92]. Наиболее широкое распространение среди металлотермических процессов получила алюминотермия.

В общем виде металлотермическую реакцию можно представить уравнением:



где $M_n X_m$ восстанавливаемое соединение; M' - металл-восстановитель; $M'_n X_p$ - образующееся по реакции соединение; p, m, n - стехиометрические коэффициенты уравнения.

Наряду с традиционным получением ферросплавов, урана, титана, циркония, бериллия и редкоземельных металлов, они оказались достаточно перспективными для производства лигатурных сплавов на основе алюминия и магния [34, 93, 94].

Для получения алюминиевых лигатур с тугоплавкими металлами применяют как фториды, хлориды, оксиды, так и комплексные соединения на их основе. Основными отличительными особенностями алюминотермического получения лигатур на алюминиевой основе, в отличие от "классической" алюминотермии, является использование алюминия не в виде дисперсного порошка, а в виде расплава металла, и присутствие в составе шихты флюсующих добавок в большем количестве. Для введения в алюминий и получения лигатур со скандием, цирконием, титаном используют следующие соединения Na_3ScF_6 , ScF_3 , K_2ZrF_6 , K_2TiF_6 , входящие в состав флюса на основе хлоридов щелочных металлов. Несмотря на общую природу указанных солей, взаимодействие их с хлоридно-фторидными или оксидно-фторидными расплавами и жидким алюминием имеет свои особенности, и в каждом конкретном случае обусловлено как свойствами исходных и образующихся расплавленных солевых смесей (флюсов), так и свойствами интерметаллидов.

Основными требованиями к флюсу [95], который используется для модифицирования алюминиевых сплавов, являются: невысокая температура плавления; хорошая способность растворения соединения вводимого металла и оксида алюминия; низкий уровень летучести; нетоксичность и взрывобезопасность. Данные требования справедливы и для флюсов,

применяемых для получения лигатур алюминотермическим восстановлением из соединений.

Алюминотермическое получение лигатур – это сложный гетерогенный процесс взаимодействия жидких расплавов между собой и с твердыми соединениями. В данном процессе есть два расплава: первый – это хлоридно-фторидный расплав, который получается в результате плавления технологической солевой смеси или флюса, а второй – расплав алюминия. Твердые соединения в первом расплаве представляют собой нерастворенные в расплаве исходные соединения восстанавливаемого металла (например, непрореагировавшими оксидами), продукты реакции (оксидом алюминия, соединениями типа криолит), примеси и др. Кроме того, твердые соединения могут быть представлены прекурсорами - комплексными соединениями, которые образуются в процессе плавления флюса, и из которых происходит последующее восстановление металла (целевого компонента). Однако состав флюса должен создавать условия для присутствия прекурсора в расплавленном состоянии за счет образования легкоплавкой смеси. В расплаве алюминия твердыми частицами являются ИМС, которые образуются при взаимодействии восстановленного металла с алюминиевым расплавом. Температура процесса должна обеспечивать жидкотекучесть расплава алюминиевой лигатуры при заданном содержании легирующего элемента.

Процесс получения лигатуры методом металлотермического восстановления соединений из хлоридно-фторидных расплавов, предположительно, состоит из следующих стадий.

Первая стадия - формирование комплексных соединений восстанавливаемого металла при плавлении исходной солевой смеси по реакции исходного соединения восстанавливаемого металла с расплавом. При этом образующиеся комплексные соединения являются прекурсорами для синтеза лигатуры. Данная стадия может быть исключена при использовании в качестве исходных соединений комплексных соединений восстанавливаемого металла (например, KBF_4 , Na_2ZrF_6 и др.).

Вторая стадия - транспорт прекурсоров к поверхности реакции на границе солевого и металлического расплавов;

Третья стадия - протекание химической реакции металлотермического восстановления прекурсоров до металлов и образование интерметаллидов.

Четвертая стадия - диффузионный перенос интерметаллидов от поверхности реакции в объем металлического расплава (например, алюминия) через обогащенный слой образованных интерметаллидов.

2.2 Анализ эрбийсодержащих солевых систем

Определяющим в процессе получения лигатуры алюминотермическим восстановлением соединений из хлоридно-фторидных расплавов является использование соответствующей галогенидной солевой смеси [39]. Помимо научного значения, связанного с изучением природы и взаимодействий расплавленных солей, диаграммы плавкости солевых систем имеют и большой практический интерес. При применении в качестве флюсов при получении лигатур алюминотермическим восстановлением необходимо использовать солевые композиции, обеспечивающие достаточно низкую температуру процесса, что приведет к снижению расхода энергии на поддержание солей в расплавленном состоянии, за счет применения технологической солевой смеси с низкой температурой ликвидус. Также, в системах солей могут образовываться химические соединения, термодинамическая вероятность восстановления которых выше, чем исходных соединений (солей). Солевые составы должны обеспечивать нормальную (хорошую) смачиваемость алюминия.

Фторидные солевые системы

Система $\text{ErF}_3\text{-LiF}$

На рисунке 2.1 представлена диаграмма состояния системы $\text{ErF}_3\text{-LiF}$, согласно данным работы [96].

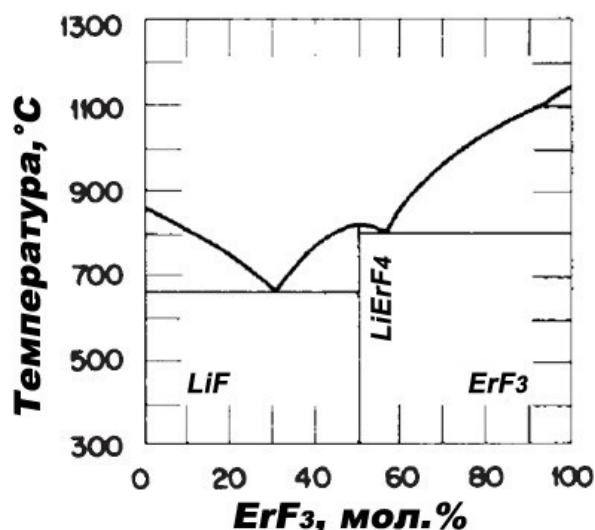


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма системы ErF_3 - LiF

В таблице 2.1 приведены данные, характеризующие невариантные точки диаграммы состояния ErF_3 - LiF по данным [96].

Таблица 2.1 – Характеристика невариантных точек системы ErF_3 - LiF [96]

T, °C	ErF_3 , % (мол.)	Твердые фазы	Характер точек
670	30	LiF , LiErF_4 ($\text{LiF} \cdot \text{ErF}_3$)	Эвт.
820	50	LiErF_4	Конгр.
800	57	LiErF_4 , ErF_3	Эвт.

Однако согласно данным в работе [97], диаграмма имеет другой характер невариантных точек, которые представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика невариантных точек системы ErF_3 - LiF [97]

T, °C	ErF_3 , % (мол.)	Твердые фазы	Характер точек
700	21	LiF , LiErF_4	Эвт.
840	48	ортормбич. ErF_3 , LiErF_4	(P_1)Конгр.
1075	88	гекс. ErF_3 , ортормбич. ErF_3	(P_2)полиморф.

Разница в значениях, вероятно, связана с отличием в методиках измерения и чистоте компонентов, а также с возможным пирогилизмом. Наличие примеси кислорода во фторидах резко меняет их химические и физические свойства – понижает температуры плавления и перехода в высокотемпературные модификации [98].

Система $\text{ErF}_3\text{-NaF}$

По данным [97] на диаграмме плавкости $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ (рисунок 2.2а) существует две невариантные точки эвтектического характера. Первая при 643°C , при содержании ErF_3 30% (Мол.), твердые фазы: NaF , NaErF_4 ($\text{NaF}\cdot\text{ErF}_3$), вторая при 920°C , при содержании ErF_3 72% (Мол.), твердые фазы: $\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ ($5\text{NaF}\cdot 9\text{ErF}_3$), ErF_3 . Данная система имеет одно инконгруэнтно плавящееся соединение - NaErF_4 и одно конгруэнтно плавящееся соединение - $\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$. Соединение NaErF_4 существует в двух модификациях: кубической флюоритной (более высокотемпературной) и гексагональной. Однако согласно данным [99], соединение NaErF_4 имеет и тетрагональную структуру.

Согласно более поздним данным [100], фазовая диаграмма $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ отличается от представленной на рисунке 2.2а наличием области и нестехиометрического [101] соединения и представлена на рисунке 2.2б.

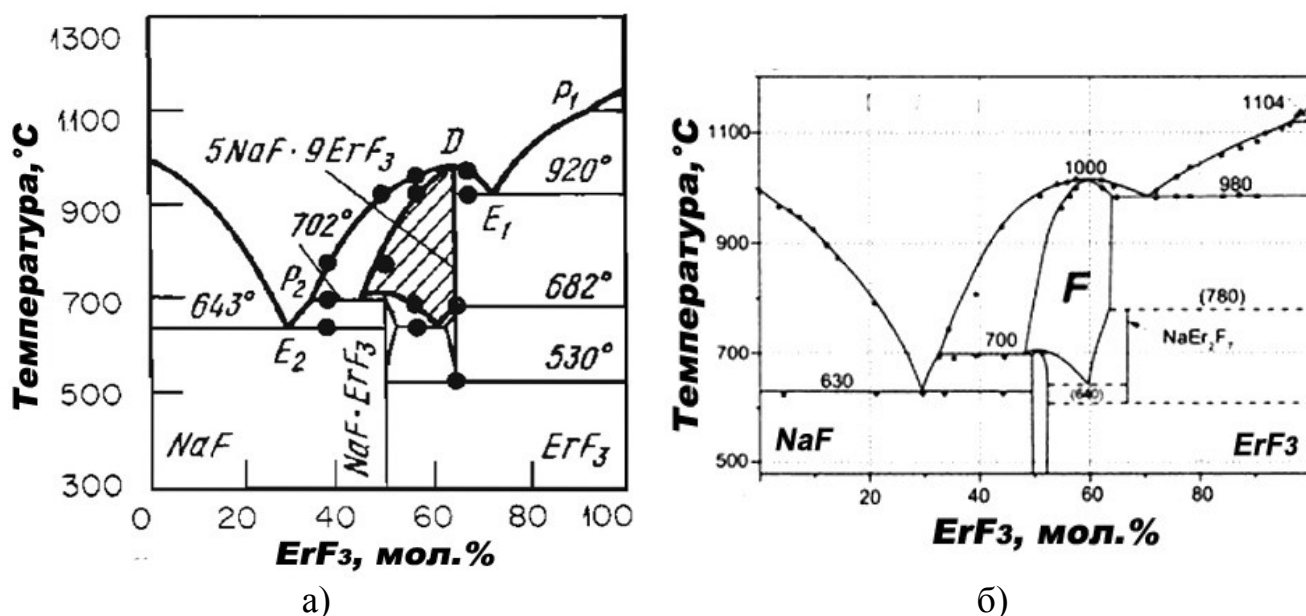


Рисунок 2.2 – Фазовая диаграмма системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ по данным: а) – [97], б) – [100]

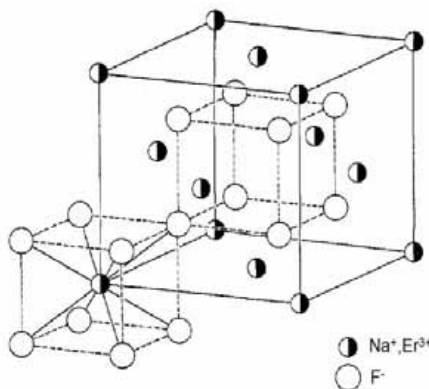
В таблице 2.3 приведены данные характеризующие невариантные точки диаграммы состояния $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ по данным [96, 102].

Таблица 2.3 – Характеристика неинвариантных точек системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ [96, 102]

T, °C	ErF_3 , % (мол.)	Твердые фазы	Характер точек
643	27	NaF , гекс. NaErF_4	Эвт.
702	35	Ж+куб. тв. р. = ж + гекс NaErF_4	Перитек.
975	64,3	$\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$	Конгр. (D)
920	72	$\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$, ErF_3	Эвт.
1000	91	$\text{ErF}_3=\text{ErF}_3$	(P)

Низкотемпературная форма соединения $\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ кристаллизуется в виде упорядоченной модификации неупорядоченной фазы флюорита, стабильной при более высоких температурах.

Структура соединения с кубической структурой приведена на рисунке 2.3 [103]. Соединение $\text{Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ существует в виде высокотемпературной кубической флюоритной и низкотемпературной орторомбической модификации. Кубические модификации соединений образуют между собой твердые растворы, распадающиеся при понижении температуры.

Рисунок 2.3 – Структура соединения NaErF_4 кубической модификации [103]

Система $\text{ErF}_3\text{-KF}$

Система $\text{ErF}_3\text{-KF}$ (рисунок 2.4) по данным [96] имеет менее сложную диаграмму, чем $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ и характеризуется двумя эвтектическими точками: при 756 °C с 12,5 мол.% ErF_3 - и при 790-780 °C при 32-36 мол.% ErF_3 и одним конгруэнтно плавящимся соединением K_3ErF_6 ($3\text{KF} \cdot \text{ErF}_3$) при 1012 °C.

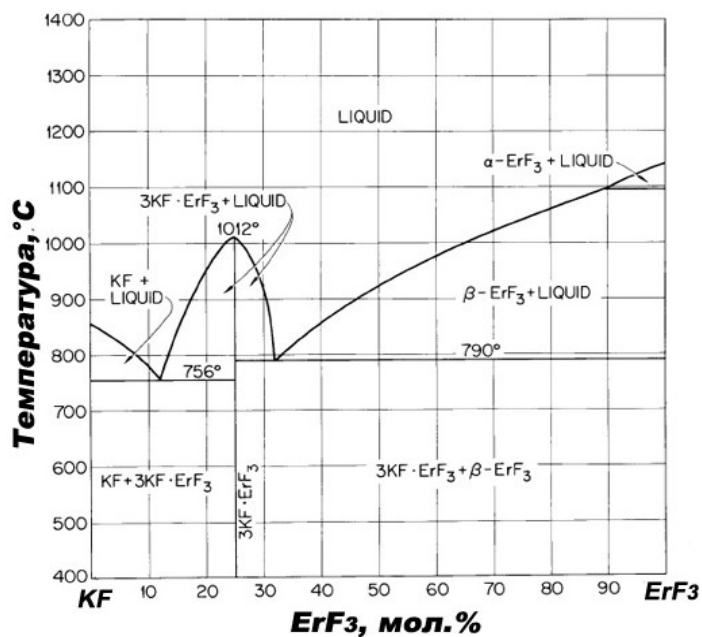


Рисунок 2.4 – Фазовая диаграмма системы ErF_3 - KF [96]

Более поздние данные [104] свидетельствуют о более сложном составе фазовой диаграммы системы ErF_3 - KF (рисунок 2.5). Фазовая диаграмма системы KF - ErF_3 показывает наличие пяти соединений K_3ErF_6 , K_2ErF_5 , KErF_4 , KEr_2F_7 и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$.

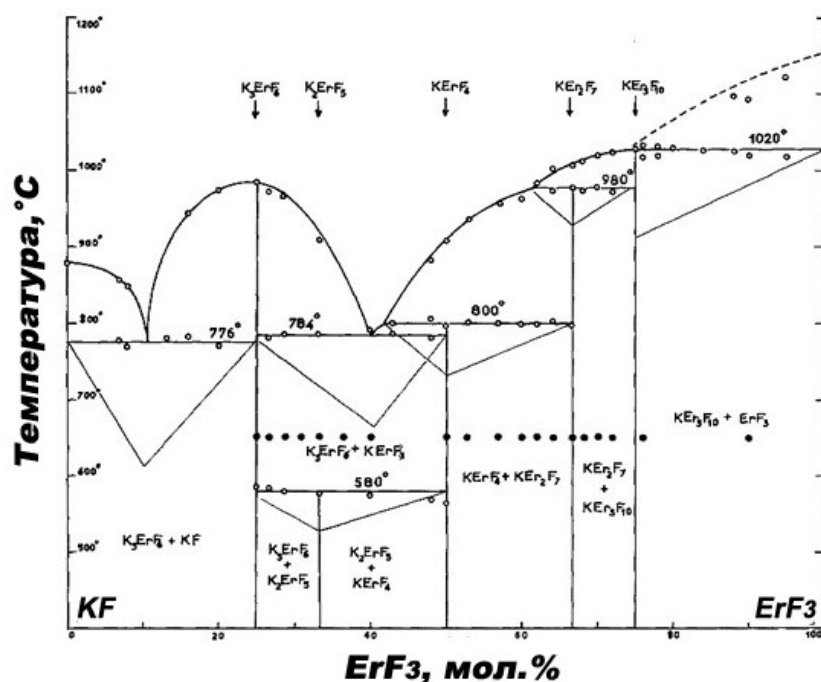


Рисунок 2.5 – Фазовая диаграмма системы ErF_3 - KF [104]

Фторид калия содержит кристаллизационную воду и поэтому не технологичен и обычно не применяется для приготовления солевых расплавов [105].

Системы $\text{ErF}_3\text{-RbF}$ и $\text{ErF}_3\text{-CsF}$

Диаграммы состояния представлены на рисунке 2.6 а) – для $\text{ErF}_3\text{-RbF}$ и 2.6 б) – для $\text{ErF}_3\text{-CsF}$. Системы характеризуются наличием двух эвтектических точек и одного конгруэнтно плавящегося соединения вида MeErF_4 , где Me - это Rb или Cs. Характеристика неинвариантных точек систем $\text{ErF}_3\text{-RbF}$ и $\text{ErF}_3\text{-CsF}$ [96] приведены в таблице 2.4.

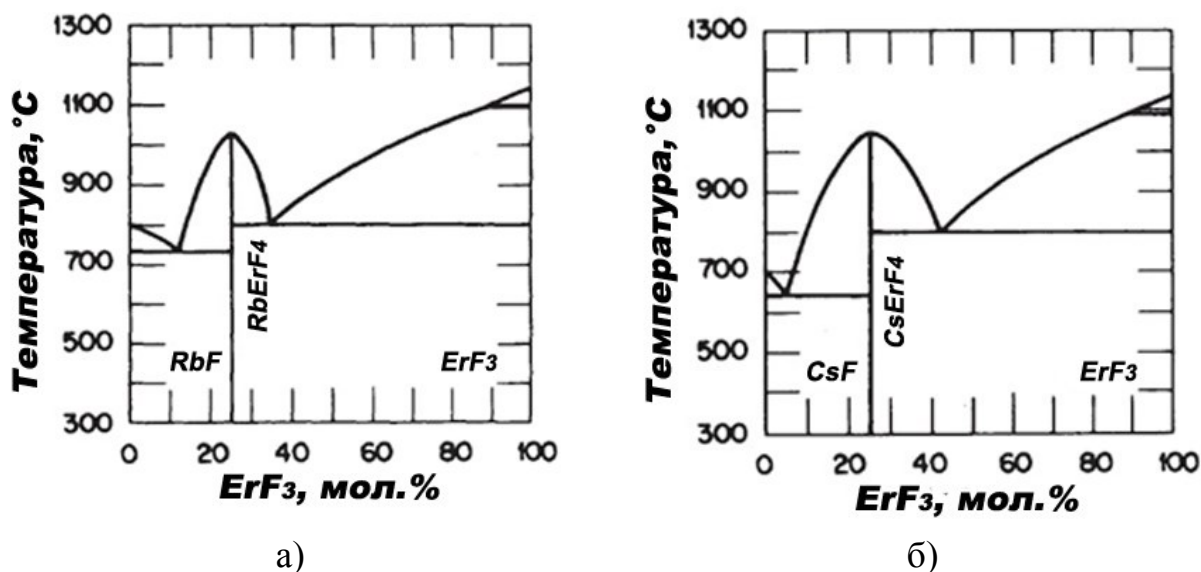


Рисунок 2.6 – Фазовая диаграмма систем $\text{ErF}_3\text{-RbF}$ (а); $\text{ErF}_3\text{-CsF}$ (б) [96]

Таблица 2.4 – Характеристика неинвариантных точек систем $\text{ErF}_3\text{-RbF}$ и $\text{ErF}_3\text{-CsF}$ [96].

Система	% (мол.) ErF_3	Температура	Характер точки
$\text{ErF}_3\text{-RbF}$	12	732	Эвтектика
	25	1034	Конгр.
	33,3	800	Эвтектика
$\text{ErF}_3\text{-CsF}$	5	634	Эвтектика
	25	1048	Конгр.
	42	800	Эвтектика

Система $\text{ErF}_3\text{-CaF}_2$

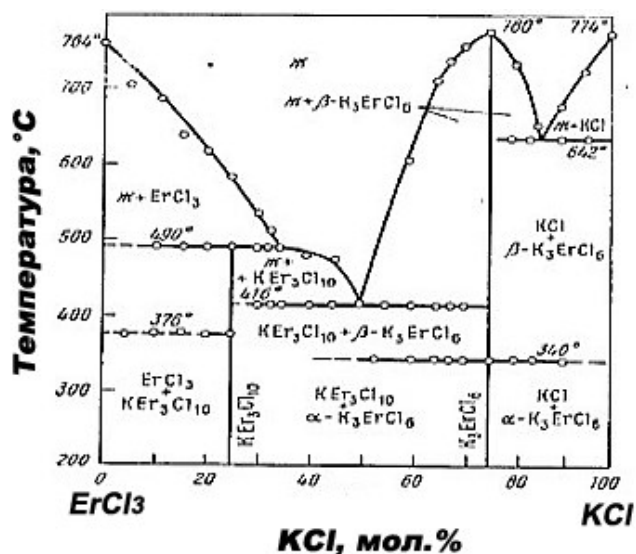
Компоненты системы $\text{ErF}_3\text{-CaF}_2$ образуют твердые растворы флюоритовой модификации и ограниченные твердые растворы типа тисонита. Данные [106,107], характеризующие диаграмму состояния $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ представлены в таблице 5.

Таблица 2.5 – Характеристика неинвариантных точек системы $\text{ErF}_3\text{-CaF}_2$

T, °C	ErF_3 , мол. %	Твердые фазы	Характер точек
1118±3	57	Твердый раствор на основе CaF_2 , твердый раствор кубической структуры	Эвт.
1151	75	Твердый раствор кубической структуры	Макс.
1100	90	Твердый раствор на основе гексагональной фазы типа тисонита, $\beta\text{-ErF}_3$	Эвт.
1145	100	$\beta\text{-ErF}_3$	Пл.

Хлоридные системы

Известно [97], что взаимодействие хлорида эрбия с хлоридом калия протекает по диаграмме плавкости, представленной на рисунке 2.7. Система $\text{ErCl}_3\text{-KCl}$ имеет одно конгруэнтно плавящееся соединение K_3ErCl_6 и одно инконгруэнтное соединение $\text{KEr}_3\text{Cl}_{10}$.

Рисунок 2.7 – Диаграмма плавкости $\text{ErCl}_3\text{-KCl}$ [97]

Характер взаимодействия в системе $\text{ErCl}_3\text{-NaCl}$ отображен в таблице 2.6

Таблица 2.6 – Неинвариантные точки системы $\text{ErCl}_3\text{-NaCl}$ [97,108]

T, °C	NaCl , % (мол.)	Твердые фазы	Характер точек
768	0	ErCl_3	Пл.
349	48	ErCl_3 , Na_3ErCl_6	Эвт.
542	73	Na_3ErCl_6 , NaCl	Пер.
800	100	NaCl	Пл.

Хлоридные системы характеризуются значительной легкоплавкостью по сравнению с фторидными системами и температурами инвариантных точек ниже температуры плавления алюминия, что будет создавать диффузионное торможение, и процессы на поверхности твердого будут идти на несколько порядков медленнее [39]. Эти обстоятельства создают затруднения при использовании хлоридных систем для получения лигатур. Использование хлорида эрбия (ErCl_3) в составе солевой смеси с хлоридом натрия, который имеет высокую степень летучести при указанной температуре процесса, так как с увеличением порядкового номера редкоземельного металла летучесть его хлорида увеличивается [24], а также гигроскопичности хлорида эрбия может увеличить безвозвратные потери или усложнить аппаратное оформление, что снизит эффективность способа.

2.3 Выбор состава технологической солевой смеси

Выбор компонентов технологической солевой смеси основывался на анализе фазовых диаграмм солевых систем, требований, предъявляемых к флюсам, а также существующих технических решений по получению алюминиевых лигатур с переходными, редкими и редкоземельными металлами [109-114].

Требования, предъявляемые к флюсу [95], который используется для модифицирования алюминиевых сплавов, справедливы и для флюсов, применяемых для получения лигатур алюминотермическим восстановлением из соединений. Однако следует учитывать тот факт, что при модифицировании алюминиевых сплавов содержание металла-модификатора в основном не превышает 0,5 мас.%, а в лигатурах – от 2 мас.% до 10 мас.%. Различное количество вводимого компонента в расплав алюминия должно быть отражено в количестве флюса (хлоридно-фторидного расплава), при контакте с которым должно обеспечиваться протекание реакции восстановления соединений.

Фторид эрбия имеет температуру плавления 1146 °С, которая намного выше температуры плавления алюминия. Использование фторида эрбия в составе солевой смеси может обеспечить снижение температуры флюса и приблизить ее к температуре плавления алюминия. Исходя из анализа фазовых диаграмм, для этой цели подходят фториды щелочных металлов и приоритетным является выбор фторида натрия, который по диаграмме состояния (рисунок 2.2) с фторидом эрбия образуют эвтектику при 643 °С - 27 мол.% ErF_3 .

Известно, что хлориды щелочных металлов обладают меньшими поверхностными свойствами и более высокими значениями жидкотекучести, чем фториды соответствующих металлов.

Хлорид калия, входящий в состав выбранного флюса, обладает относительно низкой реакционной способностью к алюминию и - не высокой температурой плавления (770°C). В порядке возрастающей реакционной способности по отношению к алюминию соли располагаются в ряд: BaCl_2 , KCl , CaF_2 , CaCl_2 , BaF_2 , NaCl , MgF_2 , NaF , KF , MgCl_2 , AlF_3 [115]. Хлорид калия служит средой для протекания процесса, которая снижает вязкость и поверхностное натяжение фторидов, входящих в состав флюса, что оценивалось по литературным данным [115, 95]. Это в результате обеспечивает необходимую жидкотекучесть солевого расплава при температурах процесса.

В случае использования оксида эрбия в качестве исходного соединения в состав флюса дополнительно может входить хлорид натрия и фторид алюминия. Применение хлорида натрия в составе солевой смеси с хлоридом калия, которая обладает более низкой температурой плавления (655°C), чем хлорид калия. Фторид алюминия обладает фторирующим действием на оксиды и должен использоваться как фторирующий агент для оксида эрбия.

Упругость паров солей, входящих в состав флюса

Соли, имеющие ионный характер связей и высокую температуру кипения, характеризуются малой упругостью пара. Так, например, упругость пара солей

NaCl, KCl и др. крайне мала при температуре 600-700°C и становится заметной только при 800-900°C (рисунок 2.8)

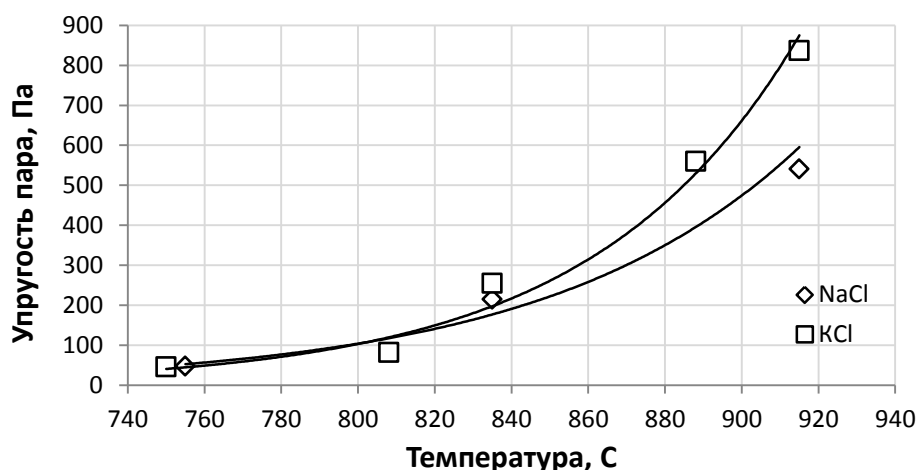


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость упругости пара солей [116]

У фторида натрия, также как и для NaCl, KCl ионная связь преобладает, поэтому упругость паров NaF не значительна. Если предположить, что у фторида эрбия доля молекулярной связи преобладает над ионной, то для него упругость паров будет выше, чем у NaF, NaCl, KCl.

Летучесть флюса, содержащего ErF_3 , NaF, KCl, будет пропорциональна количеству ErF_3 , доля ионной связи в котором меньше, чем у других компонентов. Значение упругости пара указанной смеси (флюса) не может быть найдено по правилу аддитивности из-за того, что компоненты NaF и ErF_3 могут образовывать химические соединения в твердом состоянии. Большая упорядоченность в этом случае химического соединения будет давать отрицательное отклонение от правила аддитивности.

Плотность расплавленных солей

Плотность расплавленного хлоридно-фторидного флюса является важной характеристикой, оказывающей влияние на процесс получения лигатуры алюминотермическим восстановлением соединений из хлоридно-фторидных расплавов. В зависимости от соотношения плотностей расплавленного флюса и металлической фазы (алюминия) синтезируемая лигатура может находиться как на поверхности расплавленного флюса, так и под ним. При определенных

условиях плотность флюса и лигатурного расплава могут сближаться, и последний окажется взвешенным в массе флюса.

Для минимизации безвозвратных потерь алюминия, связанного с его окислением плотность флюса, используемого для восстановления целевого компонента – эрбия в лигатуру, должна быть ниже плотности алюминия, при этом необходимо учитывать зависимость плотности от температуры. Соблюдение данного условия обеспечит покрывную функцию используемого флюса, который защитит алюминий и получаемую лигатуру в процессе восстановления соединений от окисления.

В таблице 2.7 приведены значения плотности фторида и оксида эрбия, и некоторых солей, применяемых в качестве флюса для получения лигатур с редкими и редкоземельными металлами [3, 25, 109-114,116].

Таблица 2.7 – Справочные значения плотности солей, применяемых в качестве флюса для получения лигатур с редкими и редкоземельными металлами.

Соединение	Плотность, г/см ³	Соединение	Плотность, г/см ³
ErF ₃ ,	7,814	MgF ₂	3,1
Er ₂ O ₃	8,64	AlF ₃	2,88
NaF,	2,79	KCl	1,95
KF	2,48	NaCl	2,16
CaF ₂	3,18	CaCl ₂	2,15

Зависимость плотности чистых расплавленных солей от температуры может быть выражена уравнением:

$$\rho = \rho_{\text{пл}} - \alpha \cdot (t - t_{\text{пл}}), \quad (2.2)$$

где ρ - плотность расплавленной соли при данной температуре, $\rho_{\text{пл}}$ - плотность соли при температуре плавления соли, α – коэффициент, зависящий от природы соли. Значения плотности при температуре плавления и коэффициента α для солей, применяемых в качестве флюса для получения лигатур с редкими и редкоземельными металлами представлены в таблице 2.8 [95,116].

Таблица 2.8 – Справочные значения плотности солей при температуре плавления, применяемых в качестве флюса для получения лигатур с редкими и редкоземельными металлами.

Соединение	Плотность при $T_{пл}$, г/см ³	$\alpha 10^4$
NaF	1,94	5,60
KF	1,88	6,69
KCl	1,54	5,94
NaCl	1,55	6,0
CaCl ₂	2,03	4,0

Изменение плотности смесей расплавленных солей в зависимости от состава отражает состояние соответствующих систем в твердой фазе. Отклонения плотности смесей расплавленных солей с изменением состава от прямолинейной зависимости свидетельствует об изменении их строения, связанном, например, с образованием компонентами системы в расплаве комплексных ионов, а в твердой фазе – соответствующих химических соединений.

При алюминотермическом восстановлении соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов происходит извлечение эрбия из расплава, что снижает плотность флюса и пропорционально повышает плотность металлической части – расплава алюминия.

Вязкость расплавленных солей

Вязкость, так же как и плотность, является важным свойством расплавленных солей. Вязкость определенным образом связана с составом и строением расплавленных солей и их смесей. В прикладном значении от значения вязкости зависит возможность удержания в массе расплава капель алюминиевой лигатуры. Вязкие, малоподвижные расплавленные солевые смеси не пригодны для технологии металлотермического получения лигатур. В таких составах затруднено разделение металлической и солевой фаз. При использовании подвижных, расплавленных солевых смесей, имеющих более высокие значения жидкотекучести, обеспечивают хорошее отделение металла от солевого расплава.

Вязкость расплавленной соли характеризует способность сопротивляться взаимному смещению ее частей. Если два слоя расплавленной соли, имеющие площадь соприкосновения, равную S , двигаются под влиянием силы F со скоростями v_1 и v_2 , то эту силу, необходимую для поддержания постоянной разности скоростей, можно выразить:

$$F = \eta \cdot S \frac{v_1 - v_2}{x}, \quad (2.3)$$

где x – расстояние между слоями, измеряемое в направлении, перпендикулярном к направлению движения; η – вязкость.

Температурная зависимость вязкости выражается экспоненциальным законом:

$$\eta = A \cdot e^{(E_\eta / RT)}, \quad (2.4)$$

где A – постоянная величина; R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура, К; E_η – энергия активации вязкого течения.

Вязкость расплавленных солей обусловлена различной подвижностью ионов, поэтому при наличии в расплаве комплексных ионов, ее значение будет повышено. Вязкость расплава хлорида калия при температуре, близкой к точке плавления, составляет $1,08 \cdot 10^{-3}$ Па·с [95, 116]. Вязкость расплавов смеси солей, так же как и индивидуальных солей, понижается с повышением температуры.

Поверхностное натяжение расплавленных солей

Поверхностное натяжение на границе жидкого алюминия с солевым расплавом-флюсом и его изменение в ходе восстановительной плавки оказывает влияние на кинетику процесса и качество выплавляемых лигатур. Оно выражает поверхностную активность компонентов расплава, их способность концентрироваться в поверхностных слоях на границах жидкого алюминия с газом, флюсом, шлаком и кристаллом.

Поверхностный слой расплавленной соли отличается по своим свойствам от ее основной массы из-за наличия избытка свободной (поверхностной) энергии.

В таблице 2.9 приведены значения поверхностного натяжения расплавленных солей при температуре плавления на границе с газовой фазой, значения энергии кристаллической решетки солей и радиусы ионов их образующих.

Таблица 2.9 – Поверхностное натяжение расплавленных солей при температуре плавления на границе с газовой фазой, значения энергии кристаллической решетки солей и радиусы ионов их образующих [95]

Соль	Поверхностное натяжение σ , Н/м	Энергия кристаллической решетки, $U_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Параметр элементарной решетки a , Å	Радиус, Å	
				катиона	аниона
KCl	0,097	690,8	6,28	1,33	1,81
NaCl	0,114	774,6	5,63	0,98	1,81
KF	0,138	797,2	5,83	1,33	1,33
NaF	0,200	900,2	4,62	0,98	1,33

Из таблицы 2.9 видно, что расплавленные хлориды щелочных металлов обладают меньшим поверхностным натяжением, чем фториды, по причине меньших значений энергии кристаллических решеток. При сравнении свойств расплавленных хлоридов и фторидов щелочных металлов видно, что уменьшение поверхностного натяжения происходит с увеличением размера ребра элементарных ячеек их кристаллических решеток в твердом состоянии, а также увеличение радиуса катиона. Значение поверхностного натяжения солей находится в зависимости от величины энергии кристаллической решетки этих солей.

2.4 Термодинамический анализ металлотермического восстановления соединений эрбия

Термодинамические расчеты и анализ проводятся для выяснения возможности восстановления соединений эрбия для получения лигатуры

алюминий-эрбий, предназначенной для легирования и модифицирования перспективных алюминиевых сплавов.

Для термодинамических расчетов использовался программный пакет HSC Chemistry, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы [117].

2.4.1 Восстановление соединений эрбия литием, натрием, кальцием, магнием, алюминием

Восстановление оксида

В таблице 2.10 приведены справочные и расчетные данные по теплоте образования (энтальпии) оксидов металлов-восстановителей и восстанавливаемого оксида эрбия при 25 и 1000 °С.

Таблица 2.10- Данные по теплоте образования (энтальпии) оксидов

Оксид	Теплота образования (- ΔH°_{298})		Теплота образования (- ΔH°_{1300})	
	КДж/моль	КДж/г-атом O ₂	КДж/моль	КДж/г-атом O ₂
Оксиды металлов-восстановителей				
Li ₂ O	599	599	520	520
Na ₂ O	418	418	315	315
MgO	601	601	553	553
CaO	635	635	584	584
Al ₂ O ₃	1675	558	1559	520
Восстанавливаемый оксид				
Er ₂ O ₃	1898	633	1772	591

Как следует из приведенных данных, оксид эрбия восстанавливает до металла только кальций, так как абсолютная теплота образования оксида кальция при 25 °С выше, чем – оксида эрбия, но при такой низкой температуре протекание реакции будет невозможно из-за кинетических ограничений. Теплоты образования оксидов остальных металлов-восстановителей не превышают

значение теплоты образования оксида эрбия как при нормальных условиях, так и при высоких температурах. Однако теплота образования не является мерой химического сродства, так как основывается на первом законе термодинамики. Такой мерой является величина ΔG – изменение энергии Гиббса, которая характеризует тенденцию взаимодействия веществ друг с другом с самопроизвольным образованием продуктов реакции [118].

На основе проведенных термодинамических расчетов для реакций восстановления оксида эрбия литием, натрием, магнием, кальцием и алюминием были построены зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для соответствующих реакций восстановления (Рисунок 2.9).

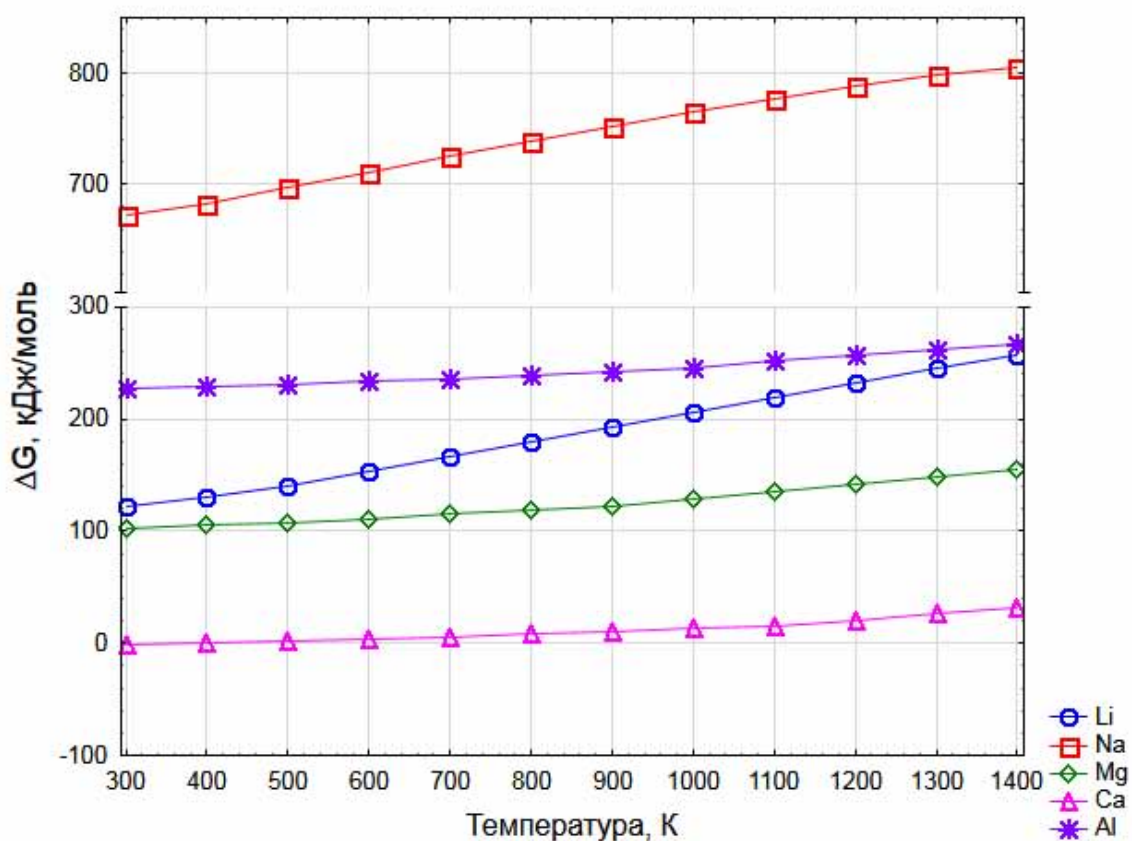


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления оксида эрбия различными металлами-восстановителями

Полученные результаты свидетельствуют, что прямое металлотермическое восстановление оксида эрбия в интервале температур 300-1400 К из перечисленных металлов возможно только кальцием, так как положительные значения $\Delta G \leq 40-60$ кДж характеризуют реакцию как термодинамически вероятную.

Восстановление хлорида

В таблице 2.11 приведены рассчитанные значения энтальпии (ΔH) реакции восстановления хлорида эрбия металлами-восстановителями в диапазоне температур от 300 до 1400 К.

Таблица 2.11 – Данные ΔH реакции восстановления хлорида эрбия

Температура, К	ΔH реакции восстановления ErCl_3 , кДж/ моль				
	Li	Na	Mg	Ca	Al
300	-230	-239	32	-199,2	289
400	-230	-247	32	-199	289
500	-240	-248	32	-198,9	325
600	-240	-248	33	-199,1	326
700	-240	-248	33	-199,7	327
800	-238	-247	33	-201,6	329
900	-177	-246	32	-202,5	332
1000	-175	-243	83	-203,7	325
1100	-206	-190	50	-195,2	295
1200	-207	-189	48	-207,9	298
1300	-208	-188	46	-207,4	302
1400	-209	-187	45	-206,8	306

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления хлорида эрбия различными металлами-восстановителями представлена на рисунке 2.10.

Как следует из приведенных данных, хлорид эрбия до металла восстанавливается литием, натрием, кальцием и магнием. Низкую термодинамическую вероятность имеют реакции восстановления хлорида эрбия алюминием.

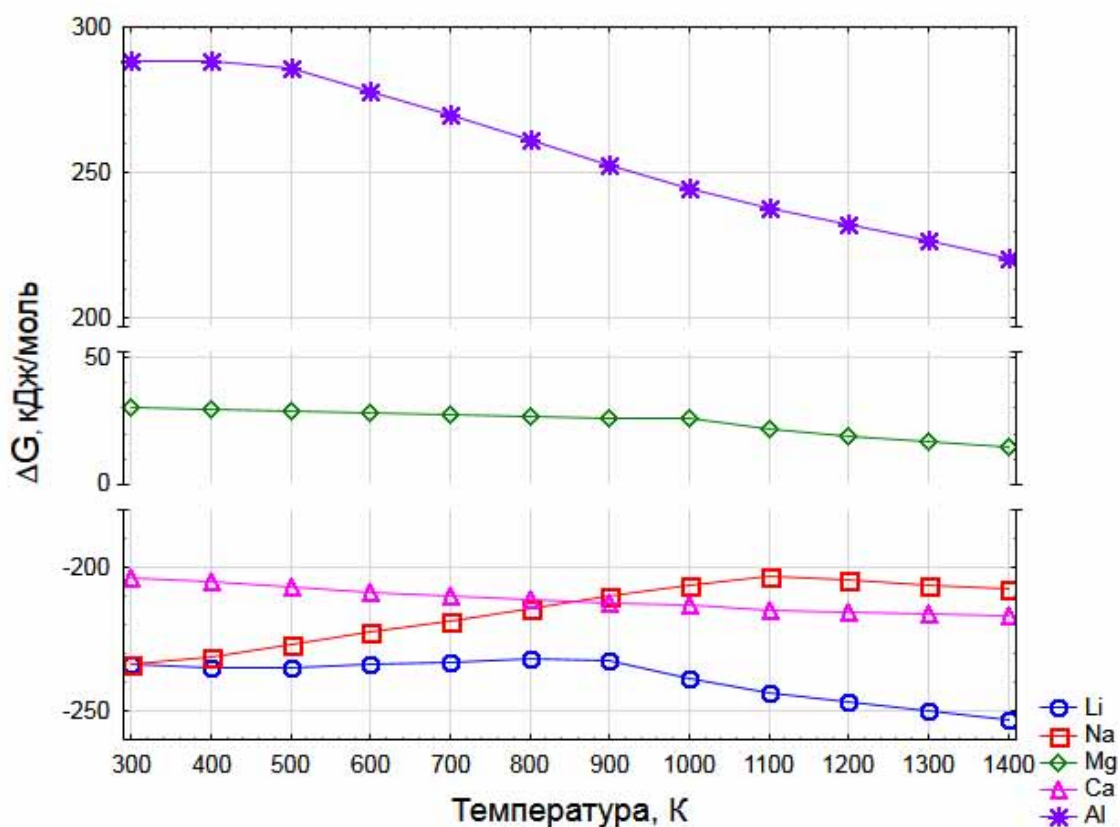


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления хлорида эрбия различными металлами-восстановителями

Восстановление фторида

В таблице 2.12 приведены рассчитанные значения энтальпии (ΔH) реакции восстановления фторида эрбия металлами-восстановителями в диапазоне температур от 300 до 1400 К.

Таблица 2.12 – Данные ΔH реакции восстановления фторида эрбия

Температура, К	ΔH реакции восстановления ErF_3 , кДж/ моль				
	Li	Na	Mg	Ca	Al
300	-230	-239	32	-199,2	289
400	-230	-247	32	-199	289
500	-240	-248	32	-198,9	325
600	-240	-248	33	-199,1	326
700	-240	-248	33	-199,7	327
800	-238	-247	33	-201,6	329
900	-177	-246	32	-202,5	332
1000	-175	-243	83	-203,7	325

Продолжение таблицы 2.12

Температура, К	ΔH реакции восстановления ErF_3 , кДж/ моль				
	Li	Na	Mg	Ca	Al
1100	-206	-190	50	-195,2	295
1200	-207	-189	48	-207,9	298
1300	-208	-188	46	-207,4	302
1400	-209	-187	45	-206,8	306

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления фторида эрбия различными металлами-восстановителями представлена на рисунке 2.11.

Согласно полученным данным, высокую термодинамическую вероятность имеет реакция восстановления фторида эрбия литием и кальцием. Фторид эрбия также может быть восстановлен натрием и магнием. Восстановление алюминием имеет низкую вероятность.

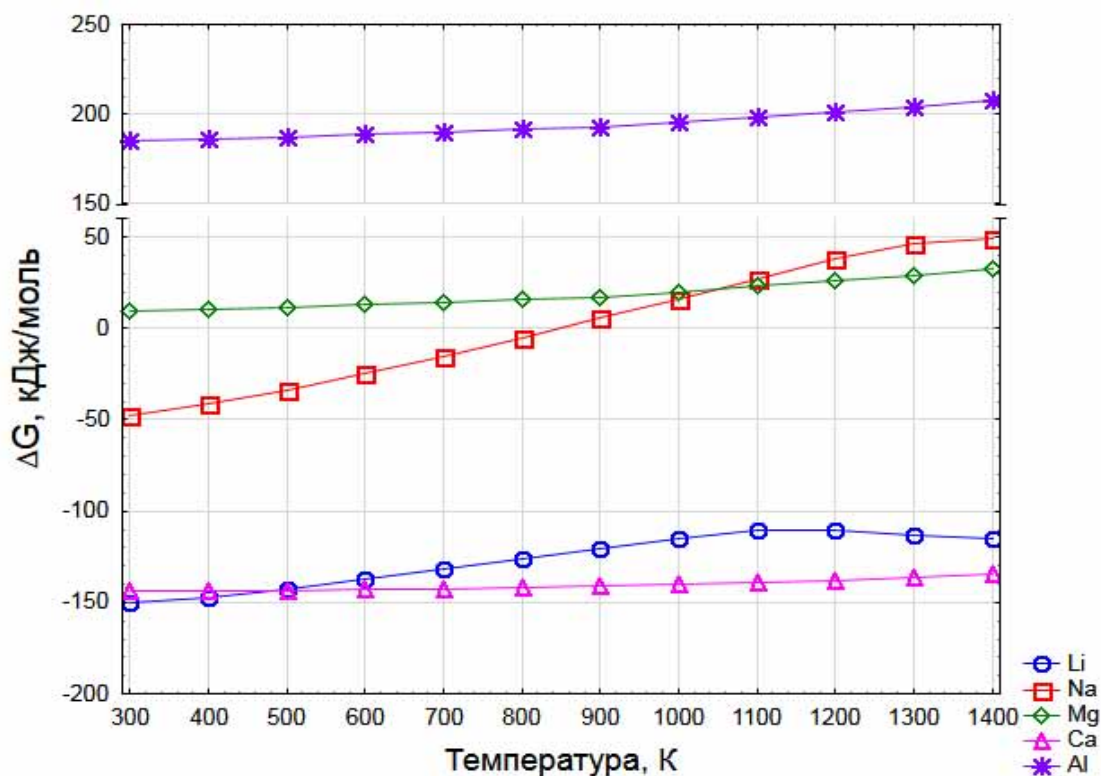


Рисунок 2.11 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций восстановления фторида эрбия различными металлами-восстановителями

Таким образом, восстановление оксида эрбия при температуре до 1100 °С возможно осуществить кальцием, восстановление хлорида и фторида эрбия

возможно натрием, литием, магнием и кальцием. Реакции восстановления соединений эрбия алюминием термодинамически маловероятны.

Исходя из проведенного анализа технической литературы [105, 119, 120] по получению алюминиевых лигатур с переходными, редкими и редкоземельными металлами необходимо рассмотреть термодинамику восстановления соединений эрбия алюминием из солевой смеси – флюса, а также восстановления алюминием с учетом образования ИМС. Анализ с этих позиций должен дать более полное представление о природе исследуемого процесса и с учетом этих факторов обеспечить необходимые благоприятные условия для восстановления. Хлорид эрбия как и хлориды других тяжелых РЗМ имеет значительную летучесть [24]. Таким образом, не смотря на меньшую термодинамическую устойчивость, хлорид эрбия обладает высокой летучестью, что недопустимо при использовании его как исходного соединения для синтеза лигатуры, что может быть сопряжено с дополнительными безвозвратными потерями.

2.4.2 Восстановление фторида эрбия алюминием в составе солевой смеси

Известно, что применение и выбор состава флюса – технологической солевой смеси может значительно сместить равновесие процесса восстановления соединений редкоземельных металлов [88]. Так применение фторида эрбия в составе солевой смеси с фторидом натрия, может сместить равновесие реакции восстановления фторида эрбия алюминием по реакции



в правую часть уравнения, что подтверждается расчетными данными.

Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций восстановления



построенные по расчетным данным, представленные на рисунке 2.12, показывают, что реакция (2.6) имеет меньшее положительное значение, то есть, термодинамически реакция (2.6) более вероятна, чем реакция (2.5).

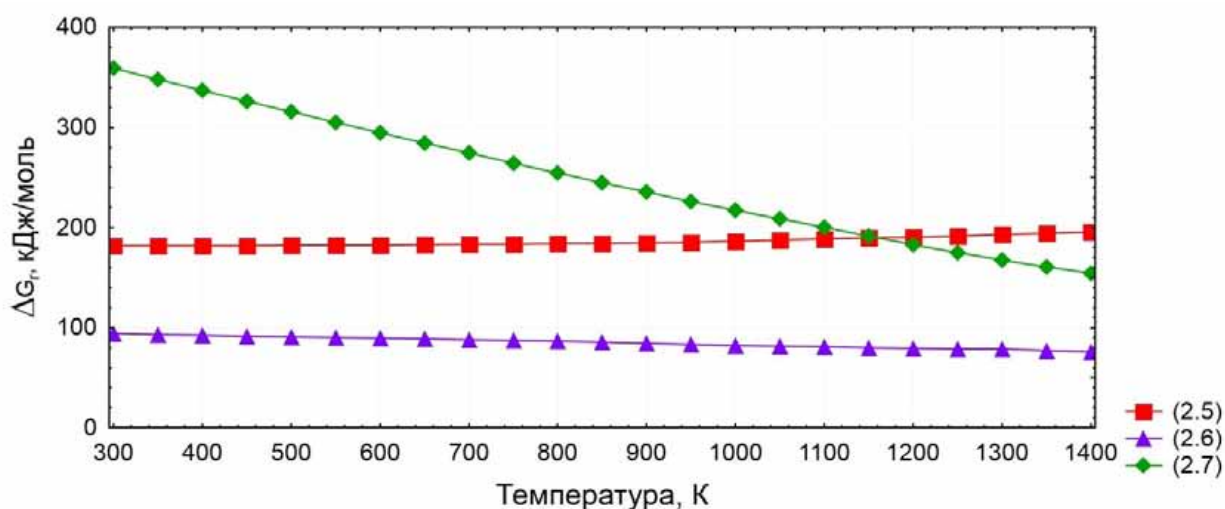


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций (2.5) - (2.7)

Предположительно, реакции (2.6) и (2.7) протекают через образование двойной соли (комплексного соединения) по реакции $\text{NaF} + \text{ErF}_3 = \text{NaErF}_4$, но из-за ограниченности сведений по термодинамическим функциям эрбиевых комплексных соединений величину теплового эффекта данной реакции можно оценить, если принять, что энтальпия реакции образования комплексного соединения NaErF_4 из составляющих его солей равна энтальпии образования Na_3AlF_6 . (допущение 1), NaAlF_4 . (допущение 2) Допущение 1 известно в литературе, и было применено для расчета тепловых эффектов реакции образования комплексных соединений скандия [119] и циркония [105] косвенными методами. Однако соединение NaAlF_4 по стехиометрии должно больше соответствовать NaErF_4 . С учетом указанных допущений была рассчитана величина изменения энергии Гиббса в интервале температур от 300 до 1400 К для реакции

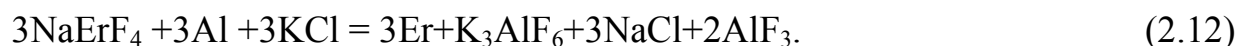
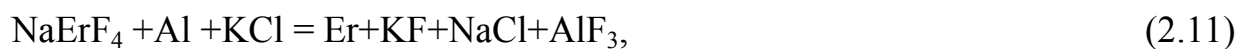


Процесс получения лигатуры алюминотермическим восстановлением эрбия из тетрафторэрбиата натрия (NaErF_4) протекает по следующим реакциям:





С учетом присутствия третьего компонента во флюсе – хлорида калия, при получении лигатуры могут проходить реакции:



Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.8) - (2.12), рассчитанные с учетом допущения 1, приведены на рисунке 2.13, а с допущением 2 – на рисунке 2.14.

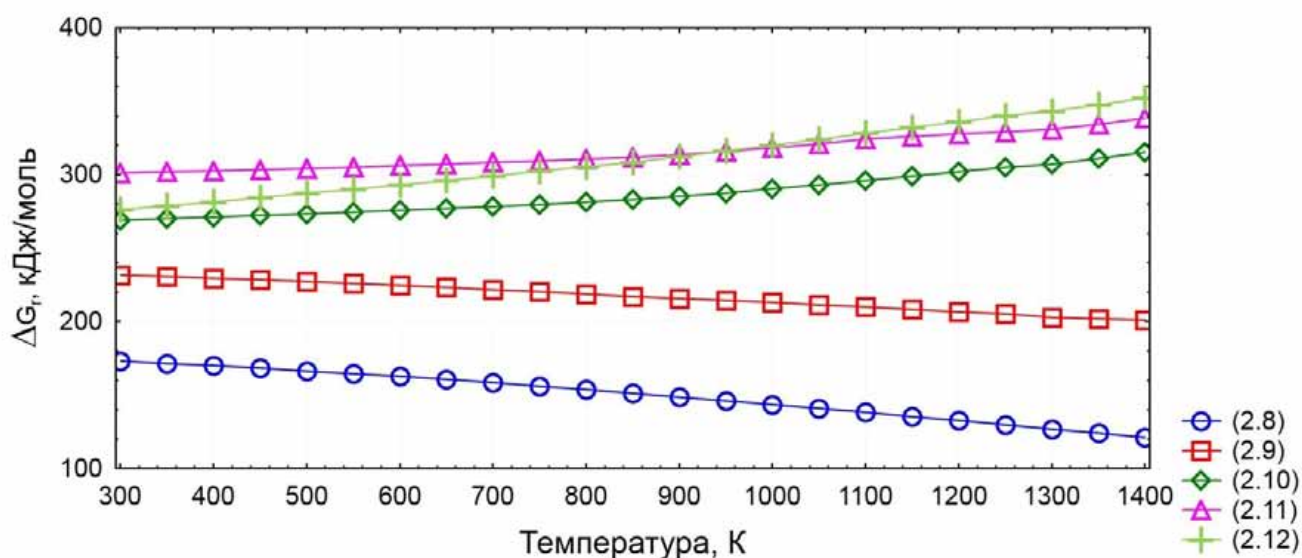


Рисунок 2.13 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций, рассчитанные с учетом допущения 1

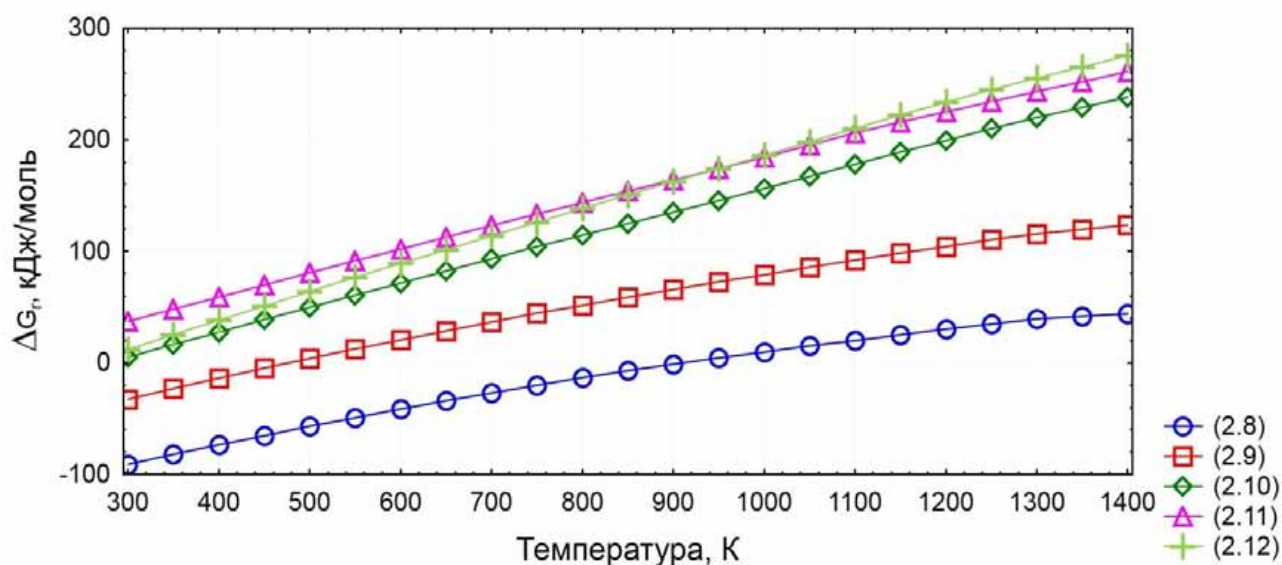


Рисунок 2.14 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций, рассчитанные с учетом допущения 2

Из сравнения температурных зависимостей (рисунки 2.13, 2.14) изменения энергии Гиббса для реакций (2.8)-(2.12) можно заключить, что при допущении 2 общая термодинамическая вероятность представленных реакций выше, чем при допущении 1. Предположительно, соединение NaAlF_4 по природе должно больше соответствовать NaErF_4 . Реакция (2.8) с учетом допущения 2 термодинамически вероятна во всем исследованном интервале температур, и ее реализация будет зависеть от кинетических условий.

Таким образом, осуществление процесса алюминотермического восстановления фторида эрбия в присутствии фторида натрия с учетом принятых допущений термодинамически возможно при условии, что перед восстановлением эрбий образует комплексное соединение NaErF_4 .

2.4.3 Восстановление фторида эрбия алюминием в составе солевой смеси с учетом образования интерметаллида

Восстановленный эрбий взаимодействует с алюминием с образованием интерметаллида Al_3Er [121]. Диаграмма состояния системы Al-Er подробно рассмотрена в Главе 1 (рисунок 1.2).

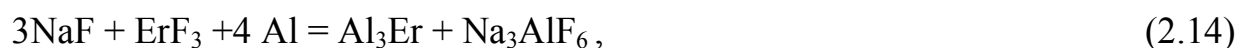
Термодинамические данные в технической литературе для ИМС системы Al-Er ограничены. В таблице 2.13 приведены теплоты образования триалюминида эрбия по данным разных источников.

Таблица 2.13 – Термодинамические данные соединения Al_3Er по данным литературных источников

Интерметаллическое соединение	Энтальпия (теплота) образования, кДж/моль	Изменение энтропии ΔS , Дж/моль К	Литературный источник
Al_3Er	-40	-	[122], [123]
Al_3Er	-160	156,31	[124]
Al_3Er	-322,2	133,08	[125]

Для оценки протекания реакции восстановления с учетом образования ИМС в дальнейшем использовали данные работы [125], ввиду близости значений к экспериментально определенному значению для интерметаллида Al_3Sc [39].

С учетом образования ИМС алюминотермическое восстановление фторида эрбия будут иметь следующий вид:



Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.13) - (2.15), рассчитанные с учетом допущения 1, приведены на рисунке 2.15.

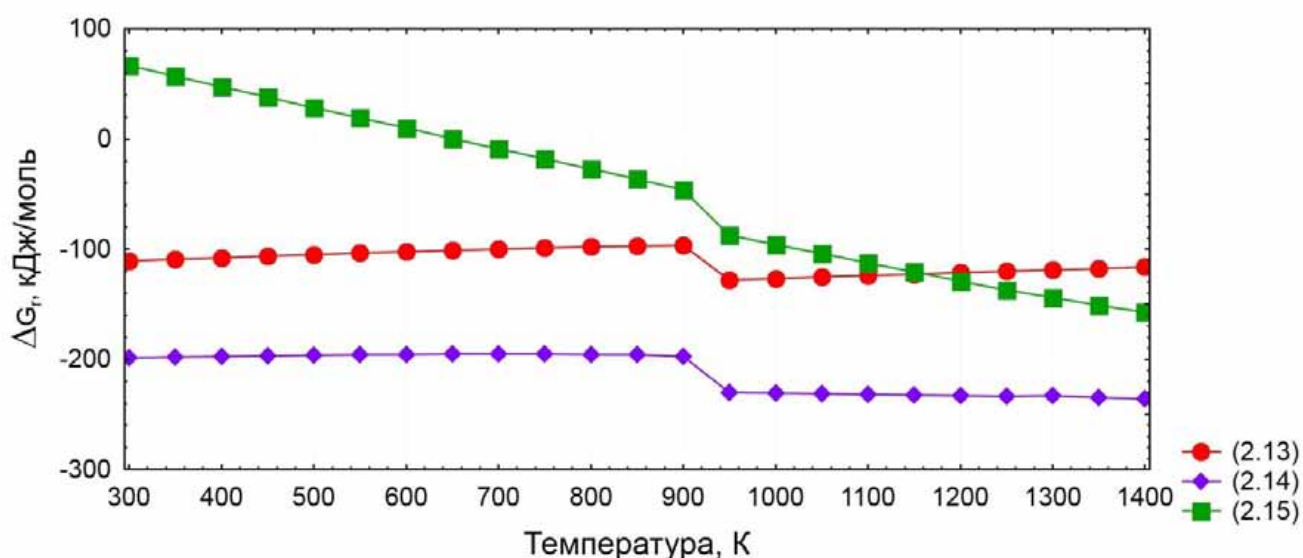
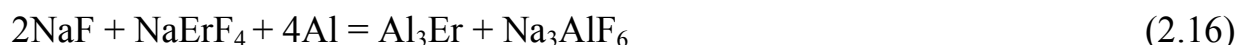


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций (2.13)–(2.15)

Рассчитанные значения приращения энергии Гиббса в интервале температур 300–1400 К показывают высокую термодинамическую вероятность образования ИМС Al_3Er и повышают общую термодинамическую вероятность протекания процесса восстановления.

Таким образом, реакцию металлотермического восстановления с учетом образования ИМС можно описать уравнениями:





Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.16) - (2.20), рассчитанные с учетом допущения 1, приведены на рисунке 2.16.

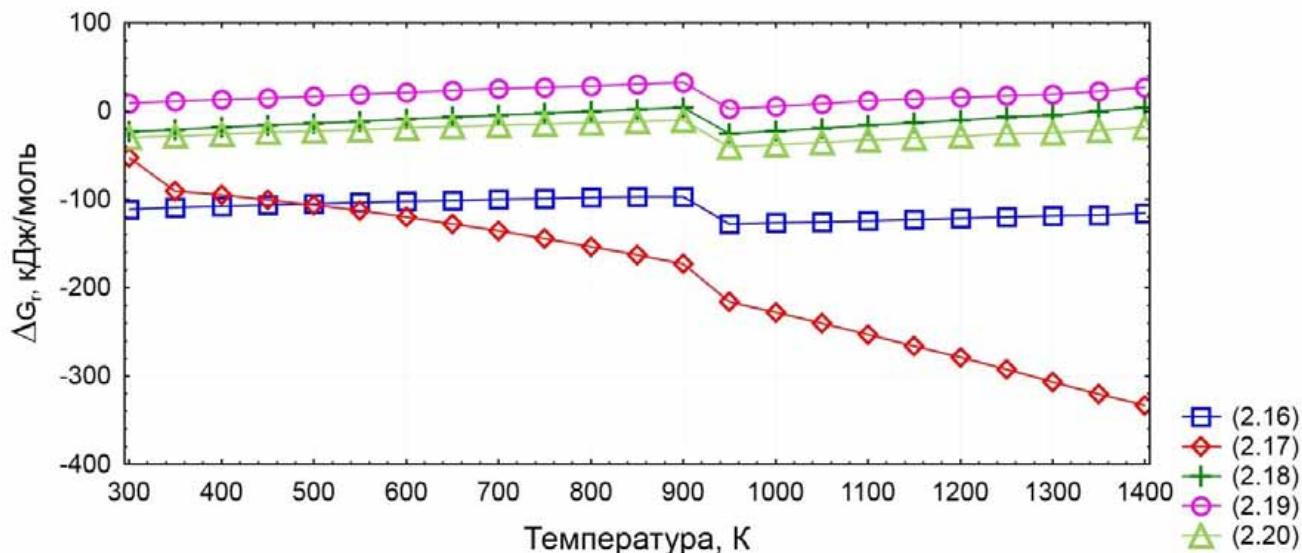


Рисунок 2.16 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.16)-(2.20), рассчитанные с учетом допущения 1

Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.16) - (2.20), рассчитанные с учетом допущения 2, приведены на рисунке 2.17.

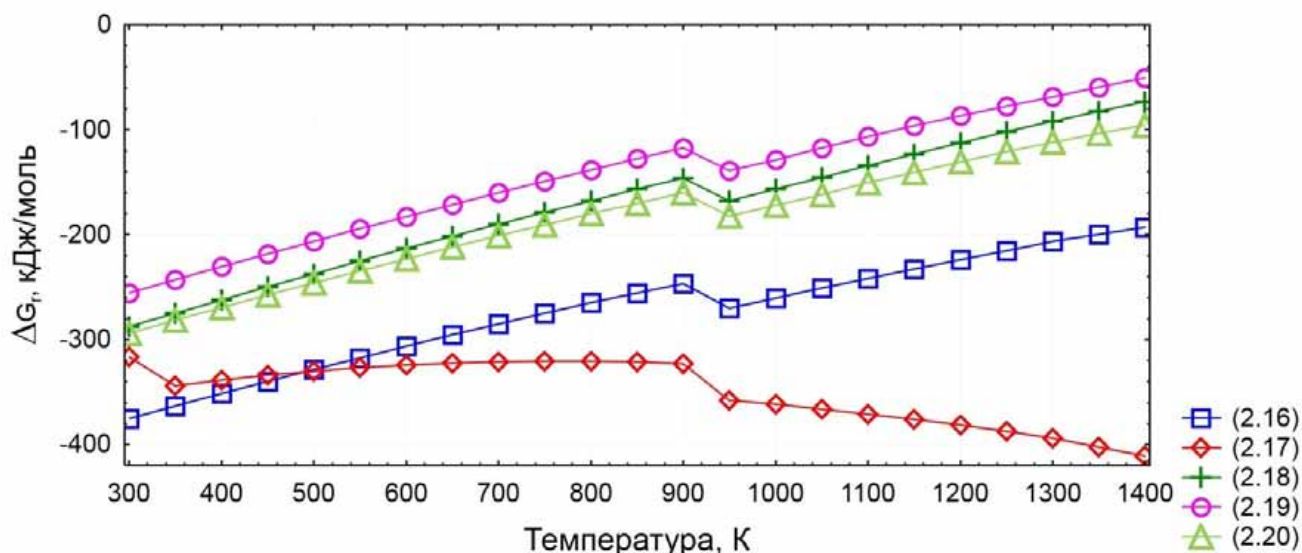


Рисунок 2.17 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.16) -(2.20), рассчитанные с учетом допущения 2

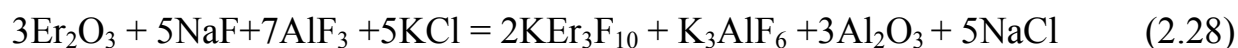
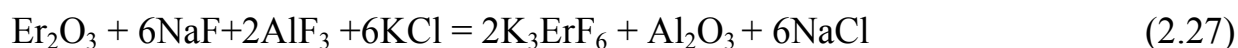
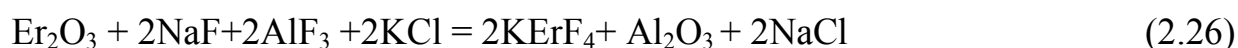
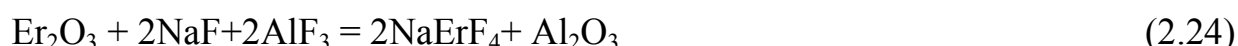
Таким образом, термодинамические расчеты вероятных химических и фазовых превращений в системах Er, Al, Na, K || Cl, F в интервале температур от

300 - 1400 К показали возможность алюминотермического синтеза лигатуры Al-Er при взаимодействии фторида эрбия с хлоридно-фторидным расплавом щелочных металлов и расплавом алюминия с образованием ИМС.

2.4.4 Взаимодействие оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава

В данном разделе рассмотрены реакции взаимодействия между оксидом эрбия и компонентами хлоридно-фторидного расплава, содержащего фторид натрия, фторид алюминия, хлорид калия с учетом образования комплексных соединений. Приведенные расчеты носят оценочный характер, ввиду отсутствия справочных и экспериментальных (калориметрических) данных по термодинамическим функциям состояния комплексных соединений, что потребовало применения косвенных методов расчета, то есть расчетов с применением допущений.

Возможные реакции взаимодействия оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава:



На рисунке 2.18 представлены графически температурные зависимости изменения энергии Гиббса реакций (2.21)-(2.25), рассчитанные с применением программного пакета HSC Chemistry. Согласно рассчитанным данным, термодинамическая вероятность фторирования оксида эрбия в реакции с фторидом алюминия (2.21) значительно выше, чем с фторидом натрия (2.22). Для

расчета реакций (2.23)-(2.25), где образуется тетрафторэрбиат натрия ($NaErF_4$) использовались данные, полученные в разделе 2.4.2 (допущение 1). Низкая термодинамическая вероятность реакции (2.23) подтверждает низкую вероятность фторирования, что усложняет связывание фторида эрбия в тетрафторэрбиат натрия. Присутствие фторида алюминия в исходном составе приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов по реакции (2.24) и образование криолита в составе продуктов по реакции (2.25) повышает термодинамическую вероятность протекания данной реакции.

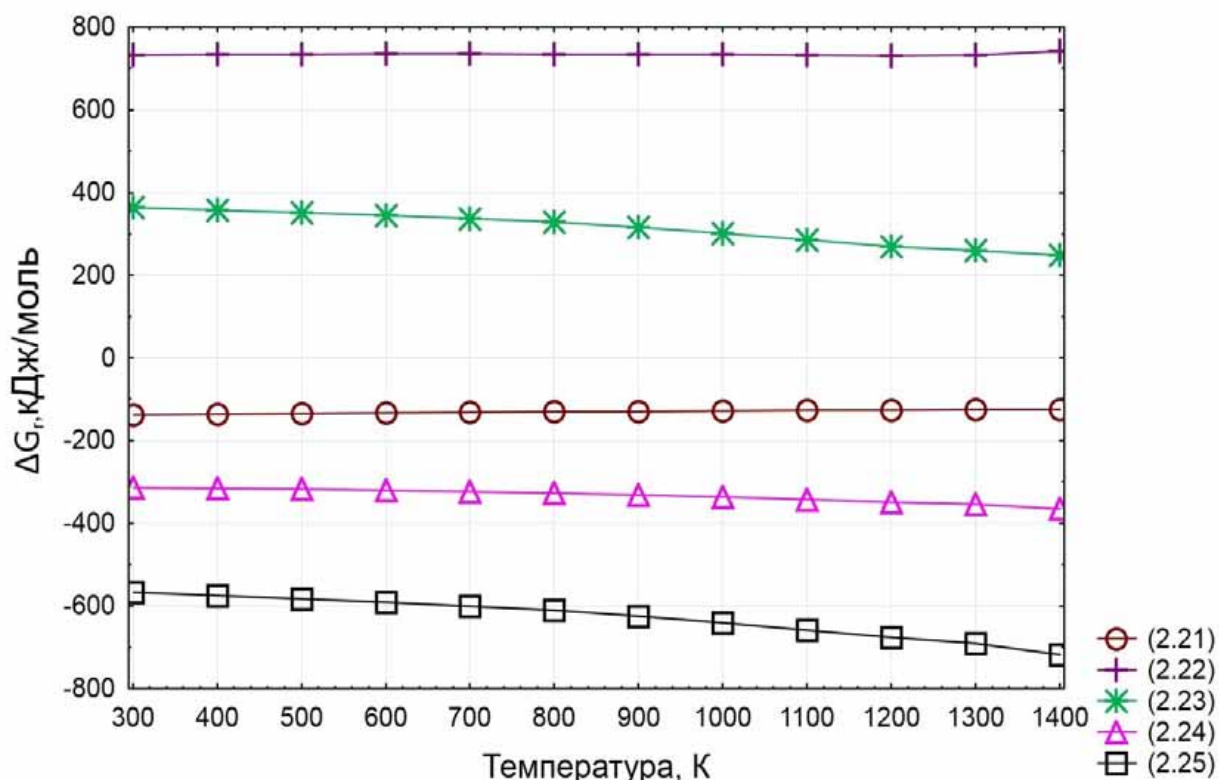


Рисунок 2.18 – Зависимость ΔG_r от температуры для реакций (2.21)-(2.25)

Для расчета термодинамических величин реакций (2.26) – (2.28) было использовано допущение, что для соединений $KErF_4$, K_3ErF_6 , KEr_3F_{10} эквивалентная энтальпия реакции образования комплекса из составляющих его солей одинакова для соединений иттрия и эрбия. В литературе [126] присутствуют термодинамические данные по комплексным соединениям системы $KF-YF_3$ (таблица 2.14), а иттрий находится в одной группе периодической системы с эрбием, то для расчета термодинамических величин реакций (2.26) – (2.28) получим:

$$\begin{aligned} H_{f,298,15}^0(\text{KEr}_3\text{F}_{10}) - H_{f,298,15}^0(\text{KY}_3\text{F}_{10}) &= H_{f,298,15}^0(\text{ErF}_3) - H_{f,298,15}^0(\text{YF}_3) = \\ &= -1692,4 + 1718,4 = 26 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (2.29)$$

и, следовательно, согласно данным таблицы 2.14:

$$\Delta H_{f,298,15}^0(\text{KEr}_3\text{F}_{10}) = -5886,5 + 26 = -5912,5 \text{ кДж/моль.} \quad (2.30)$$

Тогда для соединений KErF_4 и K_3ErF_6 :

$$\Delta H_{f,298,15}^0(\text{KErF}_4) = -2341,85 + 26 = -2367,85 \text{ кДж/моль,} \quad (2.31)$$

$$\Delta H_{f,298,15}^0(\text{K}_3\text{ErF}_6) = -3468,77 + 26 = -3494,77 \text{ кДж/моль.} \quad (2.32)$$

Таблица 2.14 – Термодинамические данные по фтористым комплексным соединениям иттрия с калием по данным [126]

Соединение	$\Delta H_{f,298,15}^0$, Дж/моль	$S_{f,298,15}^0$, Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К
KYF_4	-3 468 765,9	317,5278	$242,3292 + 0,0471567 \cdot T - 1\,635\,730 \cdot T^{-2}$
K_3YF_6	-2 341 850,4	155,3093	$150,3648 + 0,0183122 \cdot T - 1\,635\,730 \cdot T^{-2}$
KY_3F_{10}	-5 886 506,6	276,7093	$359,1302 + 0,0260922 \cdot T - 4\,907\,190 \cdot T^{-2}$

С учетом приведенной в таблице 2.14 зависимости теплоемкости от температуры и допущения, что термодинамические данные по иттриевым комплексным соединениям могут быть приняты для расчетов эрбиевых комплексных соединений, были рассчитаны зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (2.26-2.28), которые представлены на рисунке 2.19.

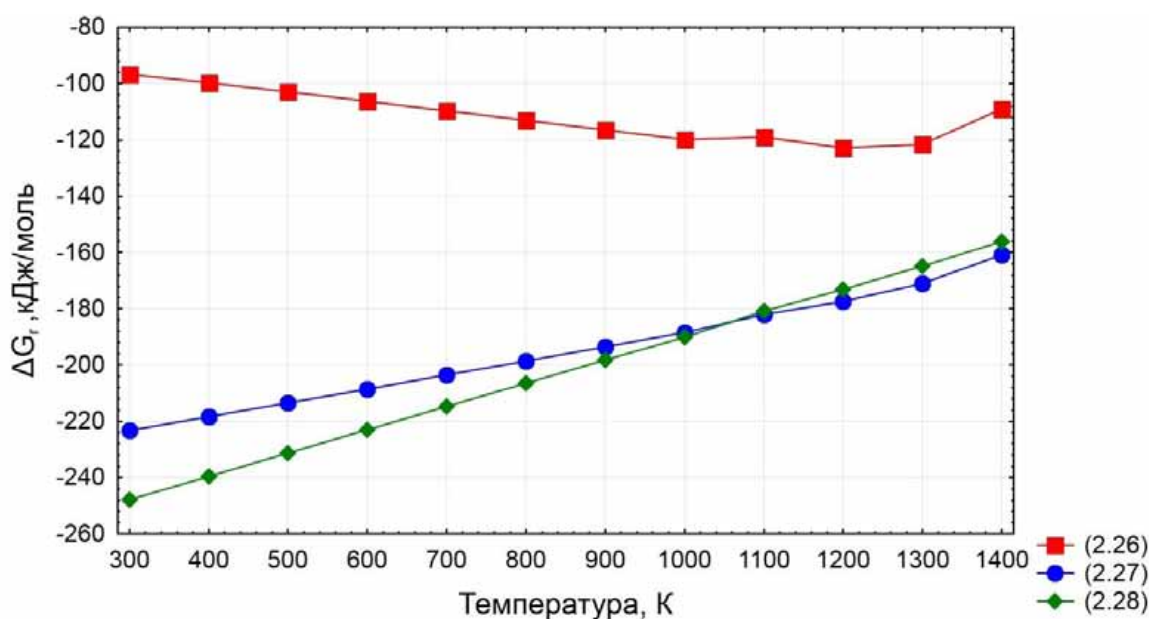


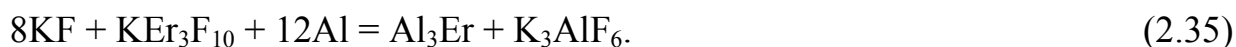
Рисунок 2.19 – Зависимость ΔG_r от температуры для уравнений реакций (2.26)-(2.28)

Образование эрбиевых комплексных соединений с калием зависит еще и от реакции обмена KCl с NaF . Все рассчитанные реакции с допущением термодинамически вероятны для реакций (2.27) и (2.28), с увеличением температуры значения ΔG_r увеличиваются в положительную сторону (расчет реакции на 1 моль оксида).

Таким образом, рассмотренные реакции взаимодействия между оксидом эрбия и компонентами солевого расплава показывают, что в изученном интервале температур должно происходить: фторирование оксида эрбия AlF_3 ; взаимодействие профторированного оксида эрбия, то есть фторида (или оксифторида) с компонентами флюса с образованием фторэрбиатов щелочных металлов (натрия или калия). Преобладание той или иной реакции будет зависеть от активности (мольной доли), присутствующих в расплаве компонентов.

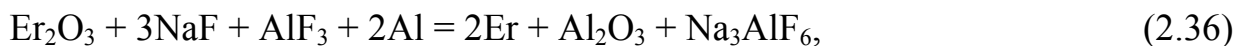
2.4.5 Восстановление оксида эрбия алюминием с учетом образования интерметаллида

Процесс получения лигатуры алюминий-эрбий с учетом образования ИМС Al_3Er алюминотермическим восстановлением образованных фторэрбиатов: $KErF_4$, K_3ErF_6 , KEr_3F_{10} в хлоридно-фторидном расплаве протекает по реакциям:



Температурная зависимость изменения энтальпии для реакций (2.33)-(2.35) с учетом принятого допущения (2.29) представлена на рисунке 2.20.

При рассмотрении процесса без учета образования комплексных соединений в системе могут протекать следующие реакции:



Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций восстановления (2.36)-(2.38) представлены на рисунке 2.21.

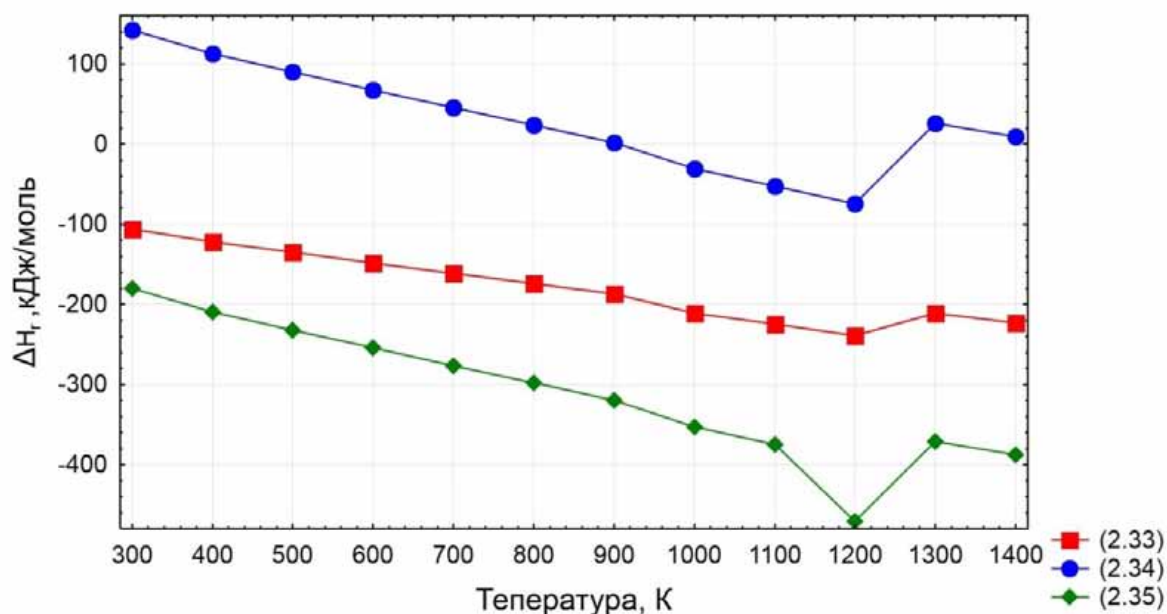


Рисунок 2.20 – Зависимость ΔH_r от температуры для уравнений реакций (2.33)-(2.35)

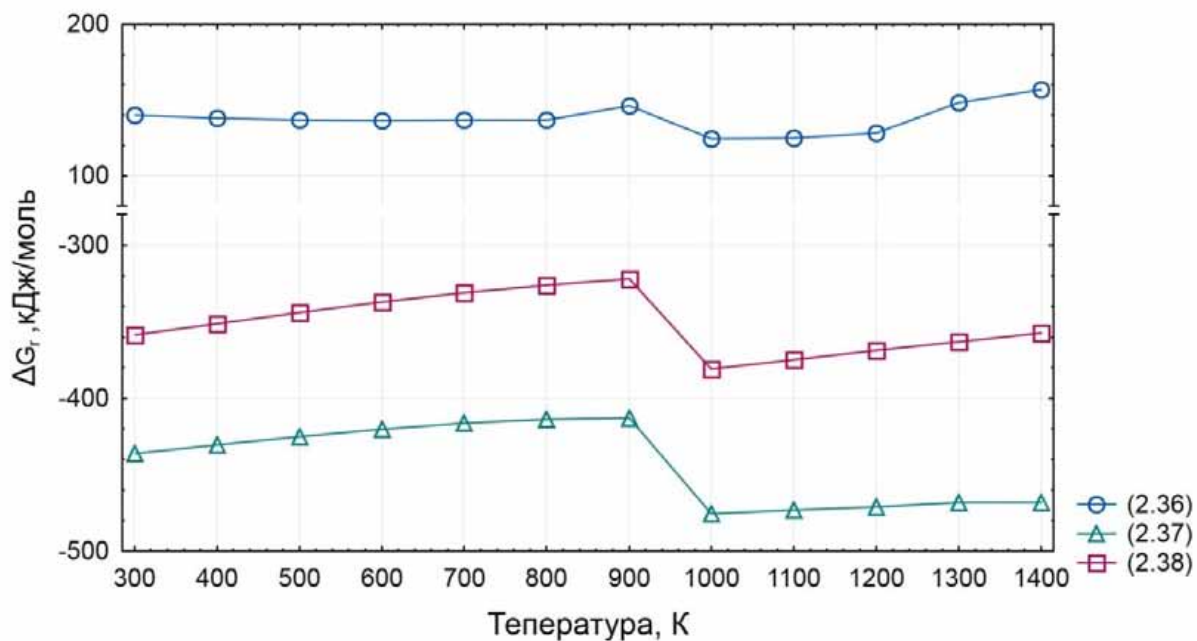


Рисунок 2.21 – Зависимость ΔG_r от температуры для уравнений реакций (2.36)-(2.38)

Полученные данные показывают, что образование ИМС Al_3Er повышает термодинамическую вероятность восстановления эрбия из Er_2O_3 . Реакции (2.37), (2.38) имеют высокую термодинамическую вероятность.

Выводы по Главе 2

На основе анализа фазовых диаграмм солевых систем, требований, предъявляемых к флюсам, технических решений по получению алюминиевых лигатур с переходными, редкими и редкоземельными металлами был определен химический состав солевой смеси (флюса), на основе которого будет разрабатываться технология получения лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением соединений эрбия из хлоридно-фторидных расплавов.

Проведенный анализ эрбийсодержащих солевых систем показал, что с учетом физико-химических свойств солей использование фторидных систем предпочтительнее, чем хлоридных для формирования прекурсоров при синтезе лигатуры.

Термодинамический анализ возможных химических реакций алюминотермического восстановления фторида эрбия в составе хлоридно-фторидного расплава, содержащего фторид натрия и хлорид калия, с учетом формирования комплексного соединения NaErF_4 и образования ИМС Al_3Er показал возможность получения лигатуры алюминий-эрбий.

Рассмотренные реакции взаимодействия между оксидом эрбия и компонентами хлоридно-фторидного расплава показывают, что в изученном интервале температур термодинамически возможно фторирование оксида эрбия AlF_3 с последующим взаимодействием с компонентами флюса с образованием фторэрбиатов щелочных металлов.

В связи с отсутствием термодинамических данных по комплексным соединениям эрбия, они были определены с применением допущений (косвенными методами), что энтальпия реакции образования комплексного соединения NaErF_4 из составляющих его солей равна энтальпии реакции образования Na_3AlF_6 , NaAlF_4 , а также что эквивалентные энтальпии реакции образования комплексных соединений KErF_4 , K_3ErF_6 , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ из составляющих их солей одинаковы для иттрия и эрбия.

Реакции алюминотермического восстановления эрбия из комплексных соединений KErF_4 , K_3ErF_6 , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ в хлоридно-фторидных расплавах с учетом принятых допущений определяют возможность получения лигатуры алюминий-эрбий. Восстановление оксида эрбия с учетом образования ИМС Al_3Er имеет высокую термодинамическую вероятность.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ФТОРИДА ЭРБИЯ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО РАСПЛАВА

3.1 Материалы, оборудование и методы исследования

Материалы

Исходными соединениями, содержащими эрбий, являлись оксид эрбия чистотой 99,9 % и фторид эрбия, полученный из оксида мокрым способом.

Результат масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой исходного оксида эрбия на спектрометре Elan 9000 представлен в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Результаты масс-спектрального анализа

Элемент	Массовая доля, ppm	Элемент	Массовая доля, ppm	Элемент	Массовая доля, ppm
Li	<1	Nb	<1	Tb	2,5
Be	<1	Mo	<1	Dy	5
Mg	8,8	Ru	<1	Ho	39
Al	<1	Rh	<1	Er	Основа
Sc	<1	Pd	<1	Tm	26
Ti	<1	Ag	<1	Yb	29
V	<1	Cd	<1	Lu	3,2
Cr	<1	In	<1	Hf	<1
Mn	<1	Sn	<1	Ta	<1
Fe	5,5	Te	<1	W	<10
Co	5,4	I	<1	Re	<5
Ni	1,3	Cs	<1	Os	<1
Cu	<1	Ba	<1	Ir	<1
Zn	<1	La	2,2	Pt	<1
Ga	<1	Ce	3,3	Au	<1
Ge	<1	Pr	<1	Tl	<1
Rb	<1	Nd	<1	Pb	<1
Sr	<1	Sm	36	Bi	<1
Y	1,2	Eu	<1	Th	<1
Zr	<1	Gd	11	U	<1

Флюсообразующими компонентами являлись неорганические соли хлоридов и фторидов щелочных и других металлов: хлорид калия, хлорид натрия, фторид натрия, фторид кальция, фторид алюминия. Все перечисленные соли имели марку ХЧ и хранились в сухом помещении в герметичной упаковке, а после вскрытия упаковки - в эксикаторах.

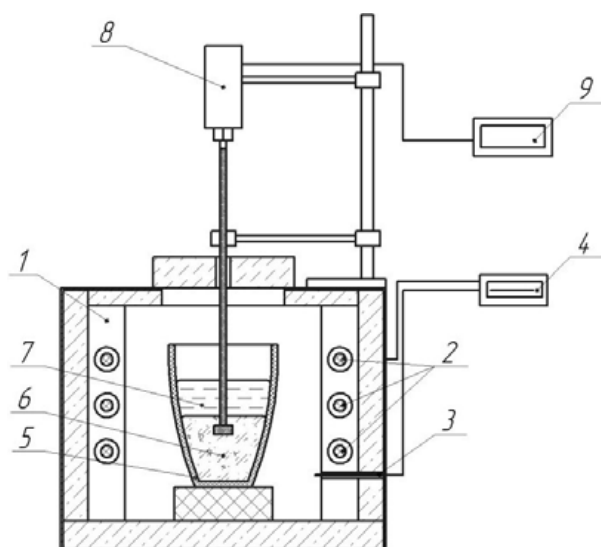
В качестве восстановителя использовался алюминий гранулированный, марки ЧДА (Al 99,9 мас.%) по ТУ 6-09-3742-87, с размером гранул от 5 до 10 мм.

Оборудование и методы экспериментальных исследований

Плавки по приготовлению флюса и получению лигатуры выполнялись в печах сопротивления различных конструкций: муфельных, камерных, шахтных с нагревом посредством нихромовых спиралей или карбидокремниевых нагревателей. Для проведения экспериментов использовались графитовые, алундовые и керамические тигли.

Для изучения особенностей фазообразования в системах образцы переплавленных солевых смесей - зернолитов получали в камерной печи сопротивления. Для этого в алундовый или керамический тигель помещали просушенные компоненты флюса (солевой смеси) и нагревали до температуры, обеспечивающей полное проплавление солевой смеси и получение зернолитов, которые после охлаждения измельчали и направляли на подготовку проб для проведения рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов.

Для изучения особенностей гетерогенных химических взаимодействий, определения технологических параметров и установления их влияния на выход эрбия в лигатуру и разработки технологии получения лигатуры алюминий-эрбий в качестве основного лабораторного оборудования была использована шахтная электропечь с карбидокремниевыми нагревателями, которая на этапах изучения влияния перемешивания расплава (100 об/мин) на выход эрбия в лигатуру дополнительно оборудовалась перемешивающим устройством. Общая схема и изображение установки представлены на рисунке 3.1.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Схема (а) и фотография (б) лабораторной установки для проведения исследований: 1 – шахтная электропечь; 2 – нагревательные элементы; 3 – термопара ХА; 4 – терморегулятор; 5 – графитовый тигель; 6 – расплав алюминия; 7 – хлоридно-фторидный расплав; 8 – перемешивающее устройство (ПУ); 9 – пульт управления ПУ

Предварительно подготавливали технологическую солевую смесь (флюс), далее загружали флюс и гранулы алюминия в тигель, который устанавливался в печь сопротивления, нагревался до $750-900^{\circ}\text{C}$, выдерживался при заданной температуре в течение определенного времени, после чего извлекался и охлаждался на воздухе с декантацией жидкой лигатуры и отработанного флюса. Часть плавов проводили с предварительным переплавлением флюса в зернолит и перемешиванием расплава со скоростью 100 об/мин.

Методы аналитических исследований

Термическое поведение компонентов флюса с определением температур фазовых переходов и химических взаимодействий исследовали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) в режиме комбинации термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при циклическом нагреве ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и охлаждении ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере аргона на термоанализаторе SDT Q-600 в отделе аналитических исследований Центра коллективного пользования Горного университета.

Рентгенофлуоресцентный анализ использовался для оперативного определения химического состава исходных солевых смесей, образцов

полученных лигатур и образцов отработанного флюса. Метод обеспечивает одновременное определение до 8 элементов как на уровне матрицы, так и – микропримесей. Для этого использовался последовательный рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800 фирмы «Shimadzu».

Рентгенофазовому анализу подвергались образцы переплавленных исходных солевых смесей (зернолитов), отработанного флюса и полученных лигатур с целью выявления кристаллических фаз, присутствующих в образцах. Идентификация фаз производилась с применением рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6000 фирмы «Shimadzu» с высокотемпературной камерой HA1001 (CuK α -излучение, диапазон углов $2\theta = 10 - 80^\circ$, скорость съемки $2^\circ/\text{мин.}$).

Металлографическое исследование образцов полученных лигатур выполняли на оптическом микроскопе Axio Lab.A1. Подготовка образцов для металлографического исследования в общем случае включала в себя вырезку темплетов на отрезном станке с алмазным кругом, а также последующее шлифование, полирование и химическое травление. Перед шлифованием темплеты закрепляли в оправках и заливали акриловой самотвердеющей пластмассой. Шлифовку проводили наждачными бумагами с уменьшением дисперсности частиц абразива. После шлифования на бумагах проводили полировку на корундовых пастах с мелкой зернистостью [127]. Микрошлифы травили реактивом Келлера в течение 15-30 секунд.

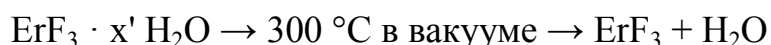
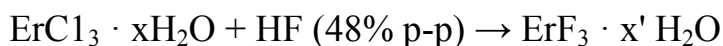
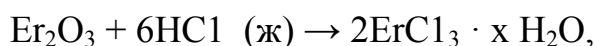
Исследованию на электронном микроскопе Tescan VEGA подвергали образцы полученных лигатур для более глубокого изучения микроструктуры, фазового состава и распределения элементов по основным составляющим структуры полученных лигатур.

Для определения микротвердости образцов полученных лигатур использовался ультрамикротестер фирмы «Shimadzu» DUN-211S. Для определения величины микротвердости использовался стандартный индентор в виде треугольной пирамиды с углом при вершине 115° (индентор Берковича). Прикладываемая нагрузка – 10 гс (или 98,0 мН), средняя глубина погружения – 1,967 мкм).

3.2 Фторирование оксида эрбия

Исходным соединением для получения трифторида эрбия служил его оксид. Осаждение фторида проводили по схеме, которая включала растворение полупрозрачного оксида эрбия в соляной кислоте и осаждение находящегося в растворе редкоземельного элемента плавиковой кислотой в форме гидратированного фторида, который представлял собой желатинообразный осадок розового цвета. Затем осадок обезвоживали сначала фильтрацией и сушкой на воздухе при температуре 100-150 °С и окончательно - нагревом в вакууме до 300 °С [4, 25, 128].

Реакции, свойственные этому методу, можно описать следующими уравнениями:



где x – приблизительно равно 6,0, а x' – 0,5-1,0 [4]

Методу осаждения фторидов из водных растворов присущ серьезный недостаток: в связи с желатинообразностью гидратированного осадка затруднительно его отделять от водной фазы, но так как для восстановления требуется безводный фторид, необходима операция - обезвоживание.

Рентгенофазовый анализ порошка фторида эрбия, полученного указанным методом, показал отсутствие оксифторида эрбия.

3.3 Термический анализ флюсов для получения лигатуры

Для изучения взаимодействия фторида эрбия с хлоридно-фторидным расплавом (флюсом), содержащим хлорид калия и фторид натрия, были выбраны образцы флюсов, составы которых представлены в таблице 3.1. Термическое поведение компонентов флюса с определением температур фазовых переходов и химических взаимодействий исследовали с помощью дифференциального

термического анализа (ДТА) в режиме комбинации термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при циклическом нагреве ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и охлаждении ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере аргона.

Таблица 3.2 – Состав проб для ДТА

№ пробы	KCl		ErF ₃		NaF		Масса пробы, мг
	% (мас.)	% (мол.)	% (мас.)	% (мол.)	% (мас.)	% (мол.)	
1	40	45,58	39,80	14,68	20,20	39,73	13,444
2	71	75,43	19,20	6,60	9,80	17,97	15,311
3	77	80,85	15,30	5,20	7,70	13,96	12,836
4	85	87,62	9,90	3,30	5,10	9,08	20,301
5	66	70,97	22,60	7,87	14,40	21,16	14,098

Система $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ полностью не изучена. В открытой литературе имеются сведения по бинарным диаграммам состояния $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ и NaF-KCl . С учетом анализа имеющихся диаграмм состояния бинарных систем были выбраны составы, входящие в область наиболее низких температур в тройной системе, которые должны удовлетворять температурному режиму процесса.

На рисунках 3.2-3.6 изображены ДСК-кривые нагрева ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, синий цвет кривых) и охлаждения ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, красный цвет кривых) исследуемых составов флюсов.

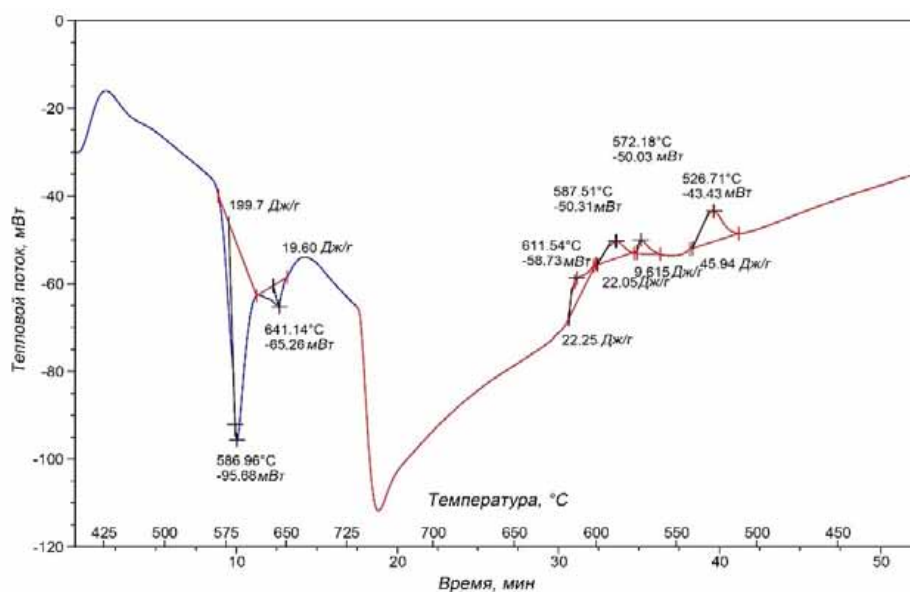


Рисунок 3.2 – ДСК-кривые нагрева и охлаждения состава (смеси) 1

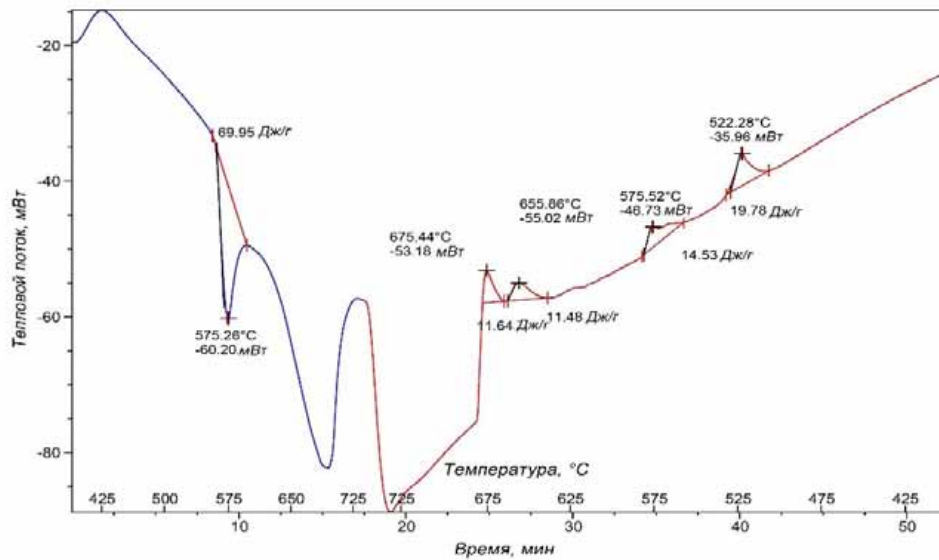


Рисунок 3.3 – ДСК-кривые нагрева и охлаждения состава (смеси) 2

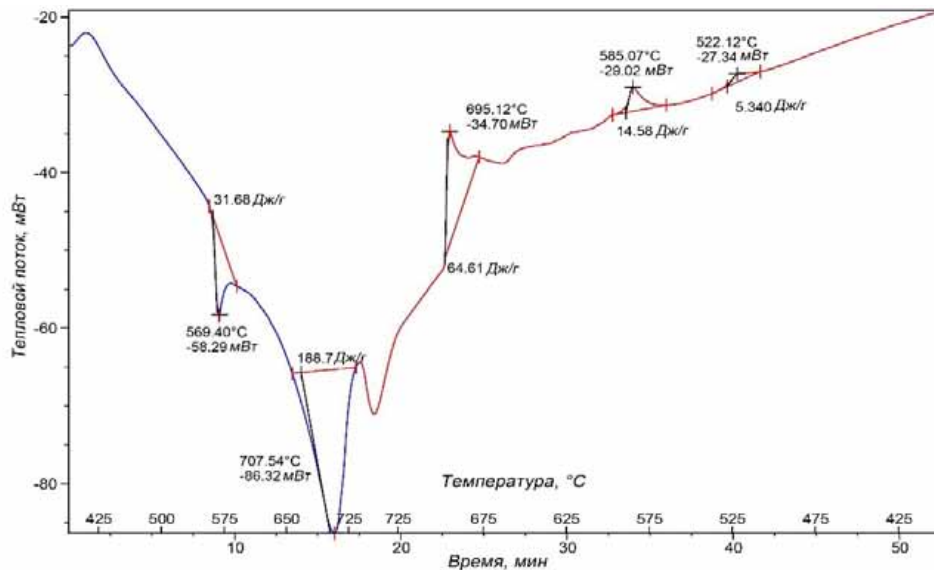


Рисунок 3.4 – ДСК-кривые нагрева и охлаждения состава (смеси) 3

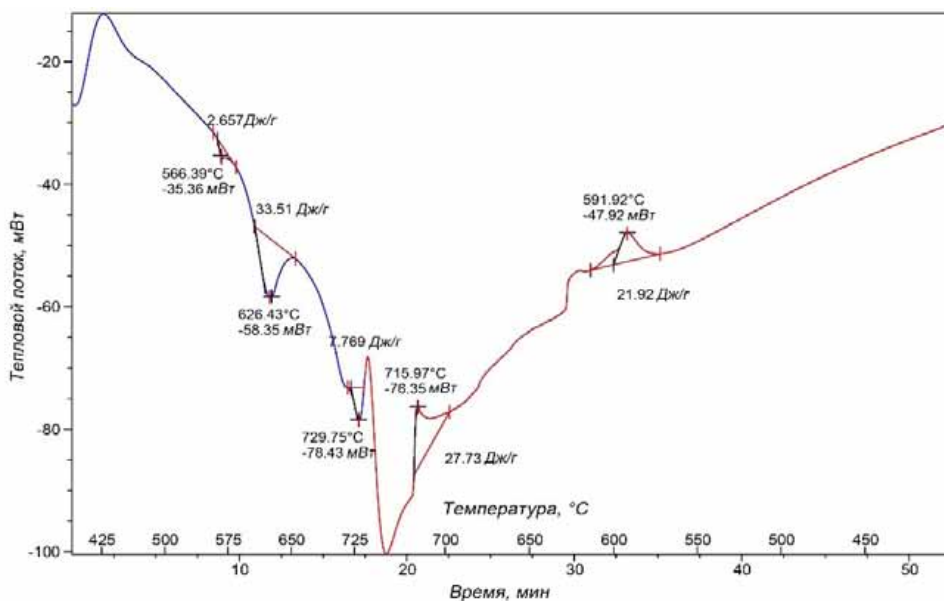


Рисунок 3.5 – ДСК-кривые нагрева и охлаждения состава (смеси) 4

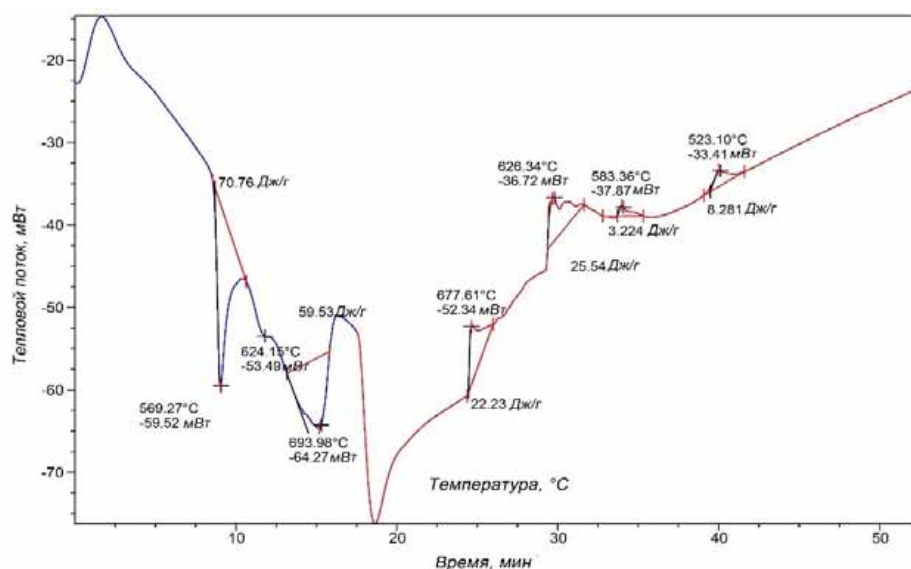


Рисунок 3.6 – ДСК-кривые нагрева и охлаждения состава(смеси) 5

Из анализа полученных данных ясно, что минимальная температура фазового перехода в системе $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ находится в интервале 520-530 °С, обнаруженная при охлаждении. 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°С при 28 мол.% ErF_3 и 630-657°С при 27 мол.% NaF соответственно[108].

Фазовый переход, наблюдаемый при охлаждении в интервале температур 675-712°С, соответствует выделению твердого раствора на основе KCl при различном содержании последнего. Этот факт обуславливает сложный характер термических процессов, протекающих во флюсах известных составов, ввиду выделения твердого раствора жидкая фаза обогащается по ErF_3 и NaF , и происходит смещение системы в сторону большей концентрации фторидов [129].

Природа тепловых эффектов коррелирует с содержанием KCl . Необходимо отметить, что чем больше содержание хлорида калия в расплаве, тем меньше эндотермические эффекты фазовых переходов и ниже температура начала плавления смесей флюсов (Рисунок 3.7). С уменьшением содержания хлорида калия временной интервал прохождения внутренних тепловых процессов между компонентами флюса сужается (Рисунок 3.8). По результатам анализа данных ТГА массовые потери составили от 0,5 до 10 %.

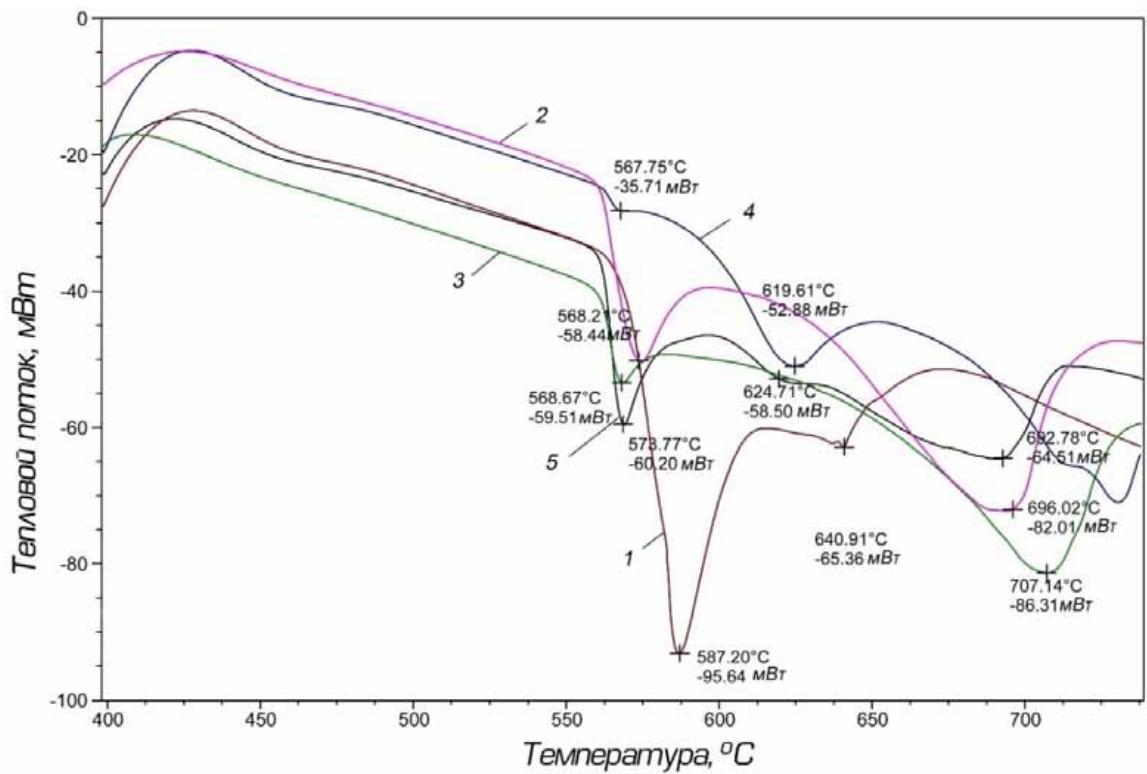


Рисунок 3.7 – ДСК-кривые нагрева составов (смесей) 1-5

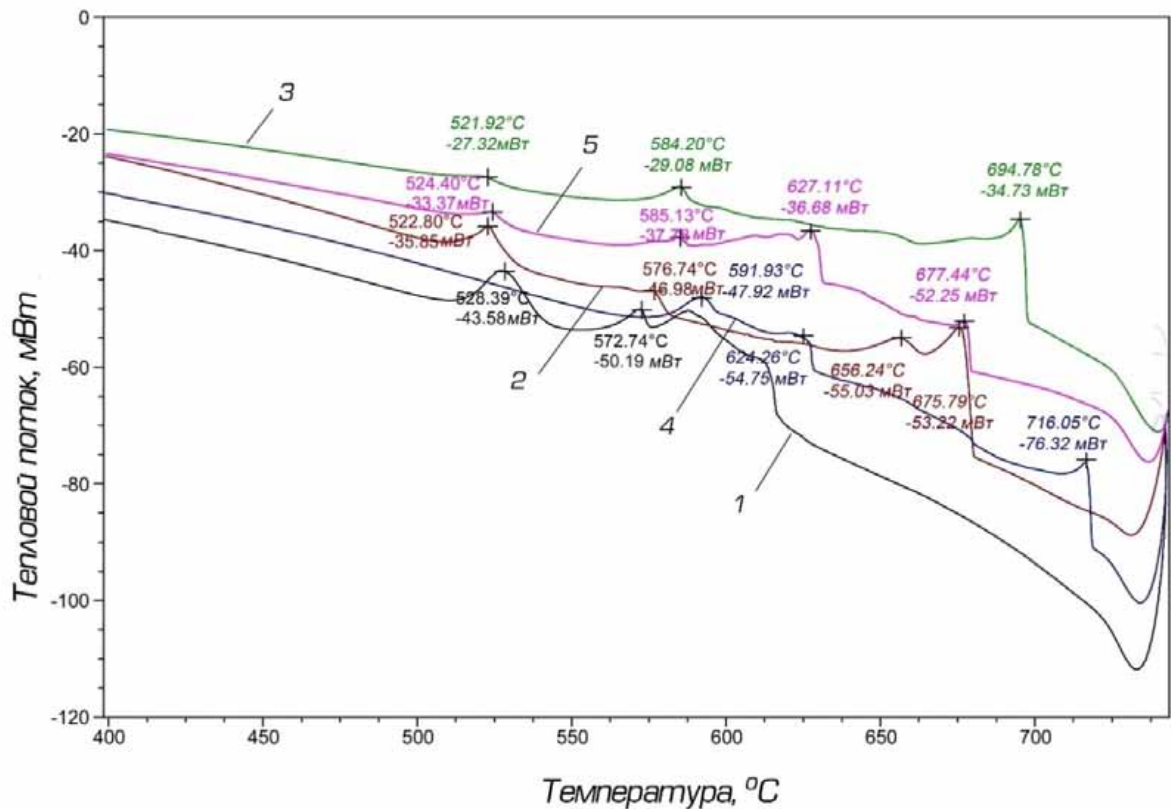


Рисунок 3.8 – ДСК-кривые охлаждения составов (смесей) 1-5

Отличающийся характер ДСК-кривых нагрева и охлаждения говорит об изменении фазового состава флюсов в сравнении с исходным составом в результате протекания химических реакций между компонентами флюса.

3.4 Анализ фазового состава флюсов для получения лигатуры

Для выявления особенностей образования фаз в хлоридно-фторидном расплаве и обоснования стадийности восстановительного синтеза лигатуры Al-Er были приготовлены три солевые смеси, состоящие из фторида эрбия и натрия с различным отношением ErF_3/NaF . Исходные составы смесей и состав зернолита, определенный с помощью РСА, приведены в таблице 3.3 и отмечены на фазовой диаграмме системы, изображенной на рисунке 3.9.

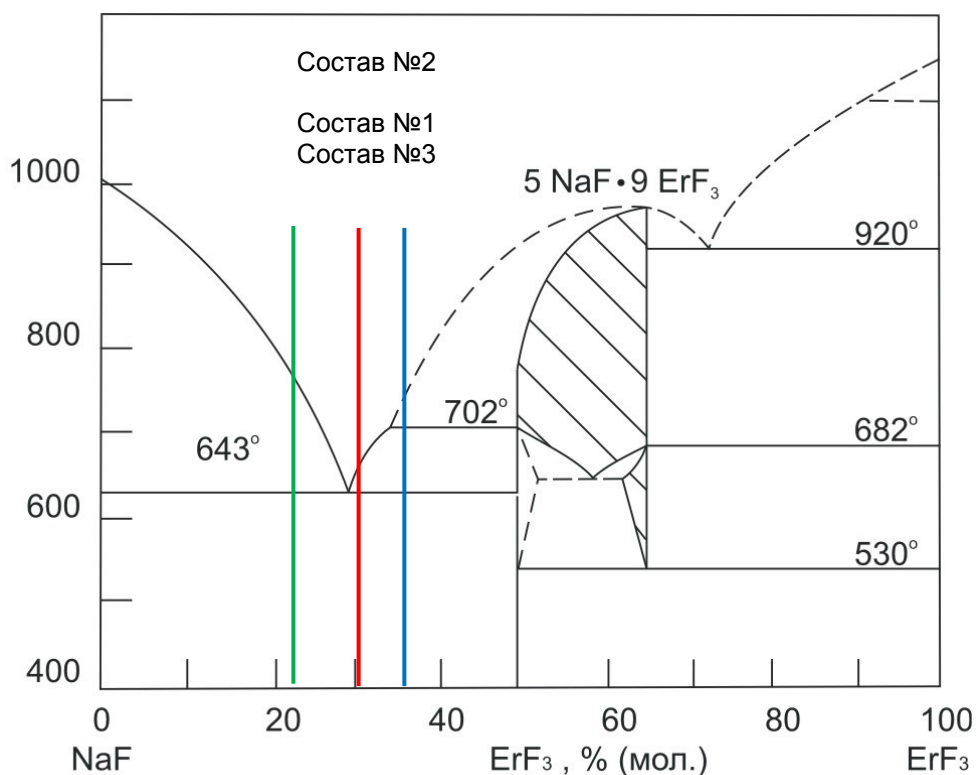


Рисунок 3.9 – Диаграмма состояния системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ с нанесенными линиями исследованных составов

Таблица 3.3 – Данные по исходным составам флюсов и зернолитам

№	Масса навесок, г		Массовые %		Мольные %		Отношение ErF_3/NaF	По данным РСА			Соответствие расчетных и полученных, %
	ErF_3	NaF	ErF_3	NaF	ErF_3	NaF		Er	Na	F	
1	5,05	2,55	66,45	33,55	27,05	72,95	1,98	48,28	15,65	34,37	97,4
2	5,03	3,75	57,29	42,71	20,07	79,93	1,34	42,15	19,01	37,73	98,6
3	5,01	1,75	74,11	25,89	34,90	65,10	2,86	57,05	12,67	28,82	96,8

Проведенный рентгенофазовый анализ зернолитов $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ (рисунки 3.10-3.12) показал, что при плавлении фторида эрбия с фторидом натрия происходит образование комплексного соединения NaErF_4 (тетрафторэрбиат натрия), которое является прекурсором при синтезе лигатуры.

Следует отметить, что весь фторид эрбия в интервале соотношения $\text{ErF}_3/\text{NaF} = 1,3\text{-}2,9$ идет на образование комплексного соединения, и с увеличением этого соотношения количество несвязанного NaF уменьшается. Отклонение состава по данным РСА от расчетного связаны с потерями при переплавлении, пробоподготовке и погрешностью определения элементного состава зернолитов.

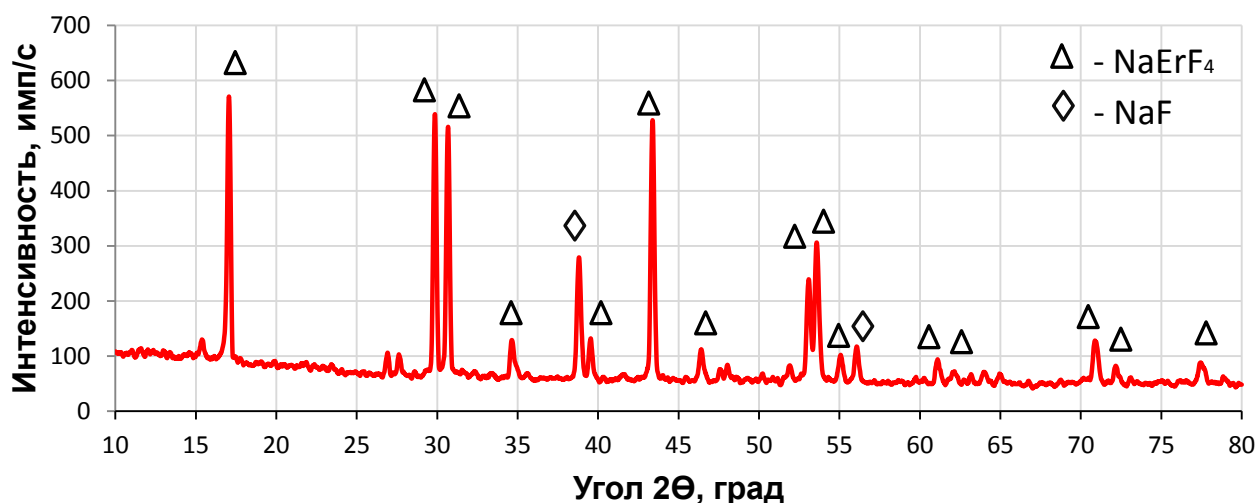


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ (состав №1)

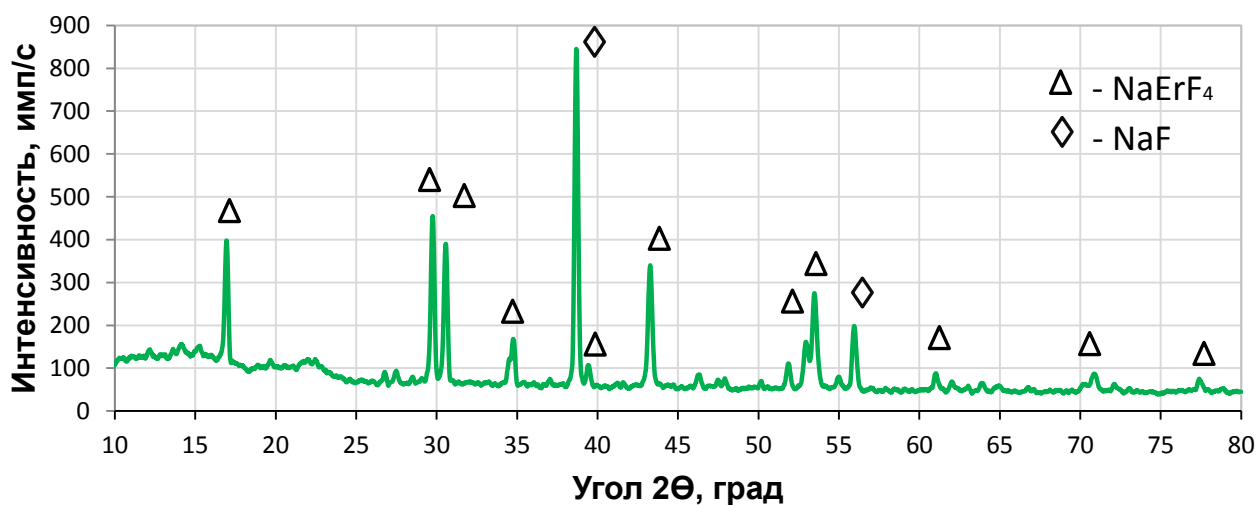


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ (состав №2)

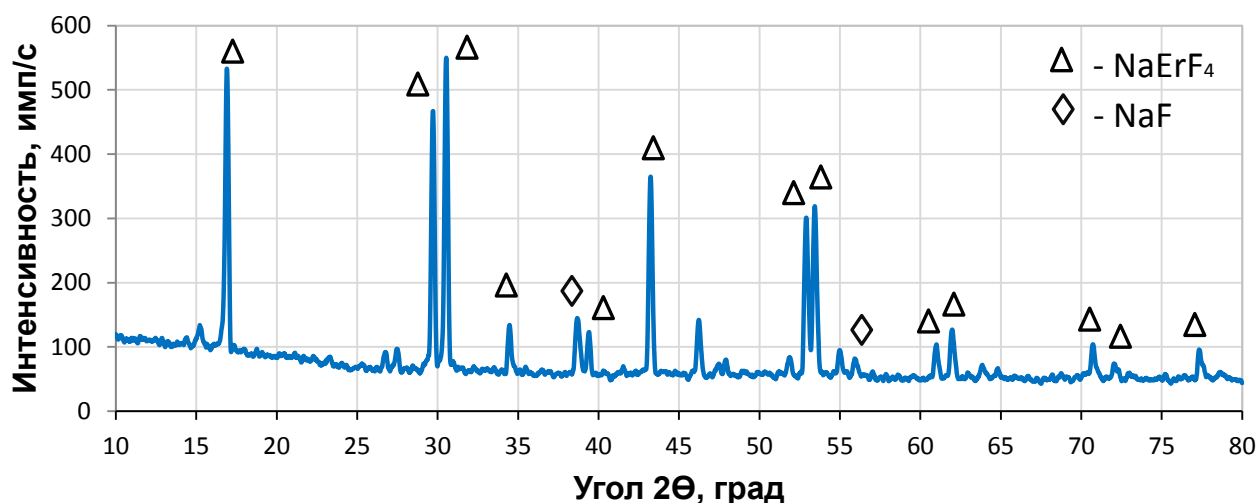


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ (состав №3)

Для изучения взаимодействия в системе $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ были приготовлены зернолиты с фиксированным отношением ErF_3/NaF и содержанием хлорида калия 53, 61 и 70 мас.%. При плавлении тройной смеси фторида эрбия, фторида натрия и хлорида калия состав прекурсора сохраняется [130]. На рентгенограмме (рисунок 3.13) присутствуют пики интенсивности, соответствующие кристаллическим фазам KCl и NaErF_4 . Образование комплексных соединений эрбия с калием, например, K_3ErF_6 и KErF_4 не происходит.

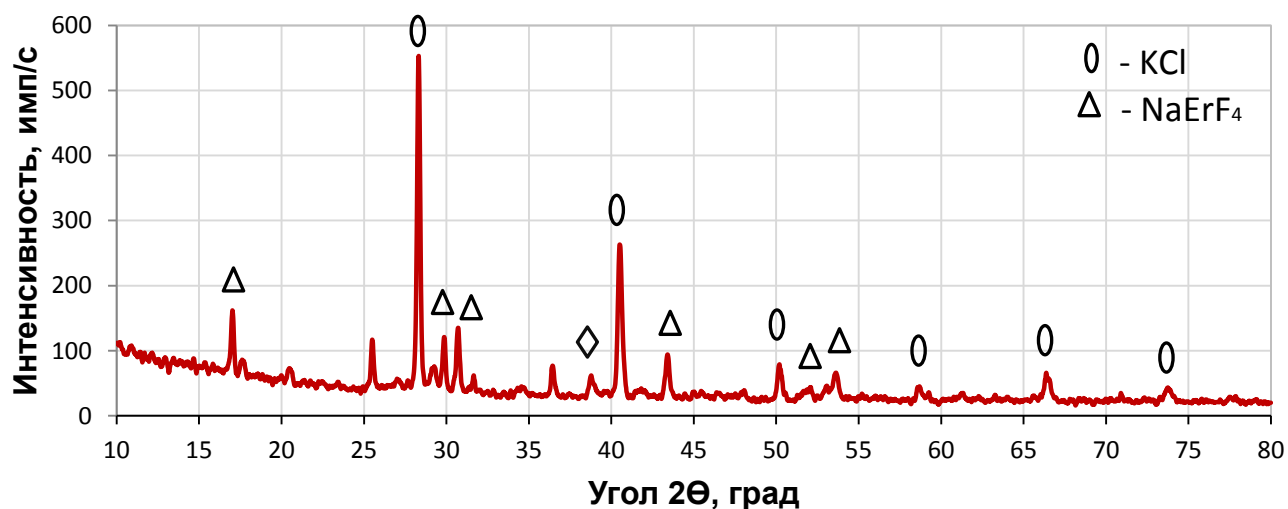


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ (53мас.%)

Рентгенограммы зернолитов с содержаниями хлорида калия 61 и 70 мас.% имеют аналогичное расположение пиков интенсивностей (рисунок 3.14).

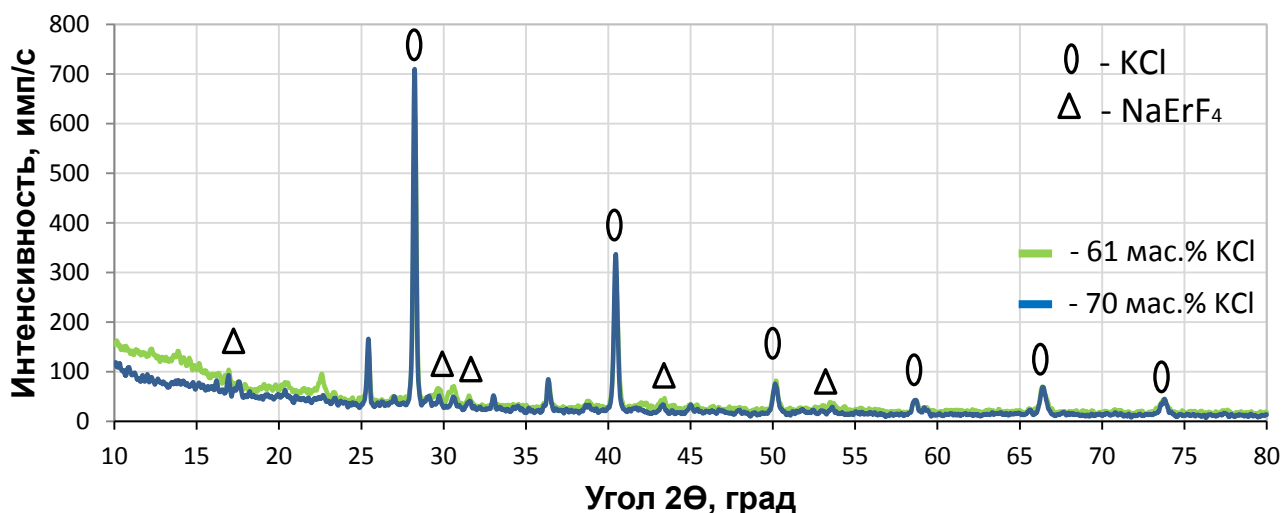


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ (61 и 70 мас.%)

Для подтверждения отсутствия эрбийсодержащих фаз с калием было проведено растворение зернолита с содержанием KCl 61 мас.% в дистиллированной воде с последующим отделением водорастворимой фазы (KCl). Результат РФА высушенного нерастворимого в воде остатка представлен на рисунке 3.15.

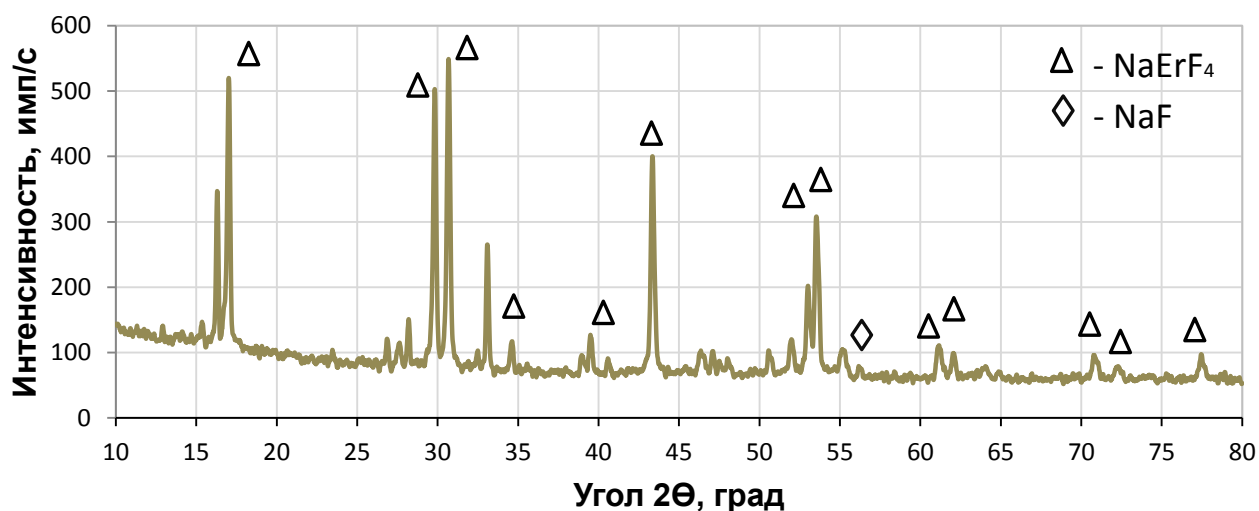


Рисунок 3.15 – Рентгенограмма зернолита системы $\text{ErF}_3\text{-NaF}$ после отмывки от KCl

Из анализа рентгенограммы видно, что состав эрбийсодержащей фазы остается практически неизменным. Наличие неидентифицированных пиков интенсивности на рентгенограмме (рисунок 3.15.) свидетельствует о присутствии других фаз в незначительном количестве. Возможно, эти пики связаны с образованием оксидных или оксифторидных эрбийсодержащих фаз.

3.5 Форопыты по алюминотермическому восстановлению хлоридно-фторидных расплавов

Поисковые опыты (форопыты) по алюминотермическому восстановлению эрбийсодержащих хлоридно-фторидных расплавов с получением лигатуры алюминий-эрбий проводили в камерной печи сопротивления. По анализу литературных данных [95, 116] по составам флюсов применяемых при производстве алюминиевых сплавов были выбраны составы флюсов для проведения поисковых опытов по восстановлению фторида эрбия из хлоридно-фторидных расплавов.

Выбор технологических параметров основывался на опыте проведения аналогичных процессов, в том числе проведенных автором данной работы [131]. Условия и результаты проведения форопытов по алюминотермическому восстановлению хлоридно-фторидных расплавов различного состава представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Условия и результаты проведения форопытов (поисковых опытов)

№	ErF ₃ , мас. %	NaF, мас. %	KCl, мас. %	NaCl, мас. %	AlF ₃ , мас. %	CaF ₂ , мас. %	T, °C	Время, мин	Выход (по массе), %
1	16,6	10,6	28,9	23,6	20,3	0,0	850	40	16,09
2	16,4	10,5	20,0	19,8	16,9	16,4	850	40	5,36
3	19,8	12,8	36,9	30,5	0,0	0,0	850	40	44,69
4	20,7	12,8	41,7	0,0	24,8	0,0	850	40	10,52

Форопыты позволили установить принципиальную возможность алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов, содержащего фторид эрбия с получением нового вида лигатуры – алюминий-эрбий (Al-Er) [132]. Наиболее высокий показатель выхода эрбия в лигатуру имеет состав №3 (таблица 3.4), который был выбран для дальнейшей проработки. Составы, в которых присутствует фторид алюминия, при разделении лигатуры от отработанного флюса наблюдалась плотная не сплошная “пленка” черного цвета, “пассивирующее действие” которой, по-видимому, стало причиной снижения перехода эрбия в лигатуру в составах №1 и №4 из таблицы 3.4.

Состав флюса, технологические параметры и показатели поисковых опытов с составом, содержащим ErF_3 , NaF , KCl , представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Условия и результаты проведения поисковых опытов

№	ErF_3 , мас.%	NaF , мас.%	KCl , мас.%	Время процесса, мин	$T, ^\circ\text{C}$	Содержание, мас. %	Выход (по массе), %
1	24,1	10,6	65,3	90	750	17,44	44,0
2	13,6	6,0	80,4	90	760	15,07	51,0
3	9,9	5,1	85,0	90	770	5,05	49,6
4	39,8	20,2	40,0	60	765	3,43	57,2
5	37,2	12,8	50,0	30	760	4,21	71,4
6	37,3	12,5	50,1	20	755	1,20	52,8
7	10,5	16,2	73,3	20	760	3,01	60,7
8	15,3	7,7	77,0	25	770	8,04	60,9
9	13,9	5,1	81,0	30	750	2,91	54,5
10	6,4	2,1	91,4	30	900	2,41	37,2
11	6,4	1,9	91,7	20	750	2,90	55,6
12	22,6	14,4	66,0	40	850	2,56	49,1
13	35,7	14,3	50,0	10	800	4,71	67,0

Проведенные опыты показали, что увеличение содержания фторида эрбия в составе исходного флюса увеличивает выход эрбия в лигатуру.

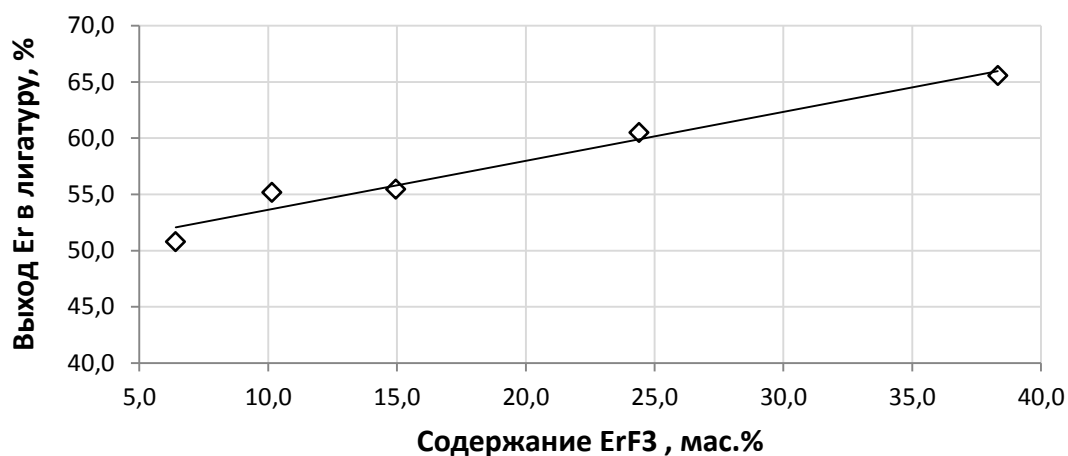


Рисунок 3.16 – Зависимость выхода эрбия в лигатуру от содержания ErF_3 в исходной солевой смеси (флюс)

Выход эрбия в лигатуру оценивался с применением гравиметрического метода - по разнице масс полученной лигатуры (металлической части) и изначально загруженных гранул алюминия в тигель. Это возможно ввиду большой разницы в плотности алюминия и эрбия, которые соответственно равны 2,7 и 9,1 г/см³ [3]. Стоит отметить, что данный метод оценки не учитывает потери алюминия на окисление, так при выдержках более 30-60 минут, если отношение флюс металл низкое, то точность метода снижается.

3.6 Определение рациональных технологических параметров процесса восстановления

3.6.1 Исследование влияния времени процесса на выход эрбия в лигатуру

Для изучения скорости металлотермической реакции на границе раздела фаз расплав алюминия - расплав флюса проводились эксперименты по варьированию времени процесса при температурах 750, 820, 900 °С. Для этого готовились идентичные по составу флюсы. Необходимые количества приготовленных флюсов и алюминия в виде гранул засыпались в тигли и помещались в печь сопротивления и выдерживались 10, 20, 30, 40, 50, 60 минут после проплавления. Выдержка расплава в тиглях в печи проводилась в стационарных условиях (без перемешивания). После выдержки в течение заданного интервала времени тигель с расплавом извлекался из печи, проводилось разделение лигатуры и отработанного флюса и литье лигатуры в стальную изложницу, после чего проводилось отмывание тонкого слоя флюса, оставшегося на лигатуре, и далее определялось содержание эрбия в лигатуре. При различной выдержке шести тиглей с одинаковым составом шихты скорость восстановления оценивали по изменению содержания эрбия в лигатуре в ходе протекания реакции в каждом тигле относительно расчетного. По результатам экспериментов построены зависимости изменения выхода эрбия в лигатуру от времени выдержки, который представлен на рисунке 3.17.

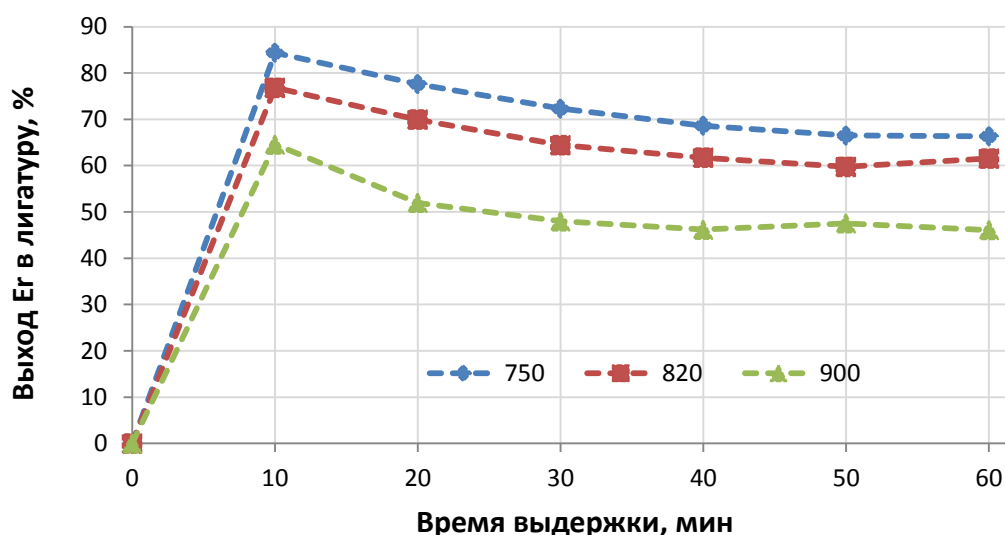


Рисунок 3.17 – Зависимость выхода эрбия в лигатуру от времени выдержки

Анализ полученных результатов показывает, что алюминотермическое восстановление хлоридно-фторидного флюса протекает достаточно быстро и в первый момент времени достигает своего максимума [133]. После выдержки 10 минут содержание эрбия в лигатуре снижается, что может быть связано с образованием осадка, содержащего эрбий, который при сливе отработанного флюса и лигатуры из тигля, оставался на дне тигля (рисунок 3.18). Вероятно, переход эрбия в осадок связан с тем, что скорость протекания алюминотермической реакции восстановления значительно выше, чем скорость отвода (диффузии) ИМС Al_3Er , образовавшихся на поверхности расплава алюминия [70].



Рисунок 3.18 – Изображение дна тигля после получения лигатуры, на котором видны не солевые частицы

С учетом высокой скорости протекания процесса восстановления эрбия из хлоридно-фторидного расплава и его завершении после первых 10 минут, была

предпринята попытка определить лимитирующую стадию процесса алюминотермического получения лигатуры. Для расчета был принят первый интервал выдержки, в котором зависимость $\ln(C) - f(t)$ будет линейной, что соответствует первому порядку реакции.

Зависимость вида $\ln(K)=f(1/T)$ для нахождения энергии активации представлена на рисунке 3.19.

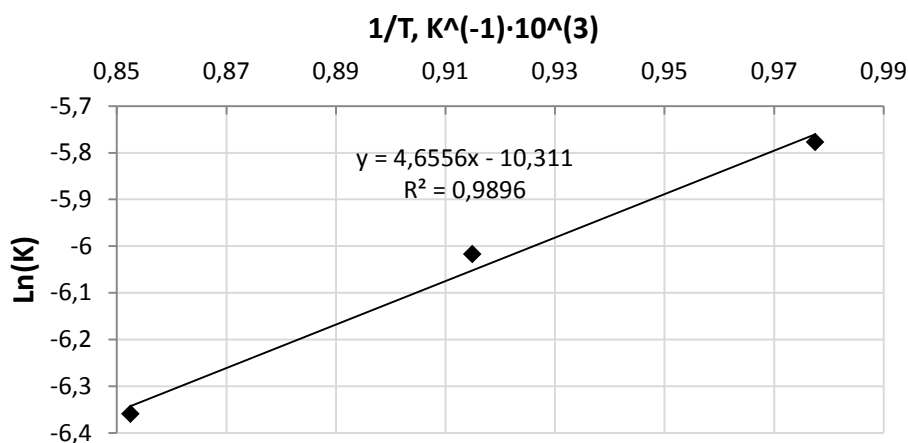


Рисунок 3.19 – Зависимость вида $\ln(K)=f(1/T)$ для нахождения энергии активации

Рассчитанная энергия активации по уравнению Аррениуса равна 38,7 кДж/моль, что соответствует диффузионной области химической кинетики. Это подтверждает предположение о диффузионном торможении ИМС. Данный вывод применим только к гомогенному процессу на границе расплавленный металл (алюминий) - расплавленный флюс (без твердой фазы) [70].

3.6.2 Определение извлечения эрбия из солевого расплава

Для определения распределения эрбия в процессе восстановления хлоридно-фторидного расплава проводились эксперименты с определением содержания эрбия в лигатуре, отработанном флюсе и осадке на дне тигля при различных выдержках.

Условия и результаты эксперимента представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Условия и результаты проведения эксперимента

№ п/п	Состав флюса, мас. %			Технологические параметры			Технологические показатели		
	ErF ₃	NaF	KCl	М/Ф	Т, °С	Время, мин	Выход Er, %	Содержание Er в лигатуре, мас. %	Потери флюса, %
1	6,6	3,3	90,1	1,15	800	5	73,1	3,4868	0,5
2	6,9	3,3	89,8	1,16	800	10	58,3	3,3584	1,3
3	6,6	3,3	90,1	1,15	800	15	54,8	3,0544	1,7
4	6,9	3,3	89,8	1,17	800	20	58,3	3,4691	2,0

Результаты определения химического состава отработанного флюса и расчета извлечения эрбия, основанного на полученных данных представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты определения состава отработанного флюса и извлечения

№	Элементный состав отработанного флюса, мас. %						Извлечение Er, %
	K	Cl	F	Na	Al	Er	
1	49,30	44,88	3,34	1,41	1,02	0,05	98,95
2	48,93	44,54	3,69	1,19	1,21	0,44	91,53
3	48,74	44,36	3,85	1,52	1,17	0,35	92,91
4	48,88	44,49	3,68	1,36	1,14	0,45	91,32

Приведенные в таблице 3.7 данные демонстрируют близость химического состава флюса после проведения процесса восстановления фторида эрбия при выдержках: 5 мин. (№1); 10 мин. (№2); 15 мин. (№3); 20 мин. (№4). Содержание эрбия в отработанном флюсе (проба №1) минимально, что свидетельствует о высокой скорости протекания процесса восстановления и извлечения эрбия из хлоридно-фторидного расплава. Содержание эрбия в пробах №2-4 с большим временем выдержки превышает значение для пробы №1, что может говорить о протекании обратной реакции, например, восстановление, образованного по прямой реакции галогенида (фторида) алюминия эрбием, который также получен в результате прямой реакции, и ввиду диффузионных торможений, связанных с

растворением эрбия в алюминии через слой интерметаллидов, который может участвовать в обратном процессе.

Основываясь на остаточном содержании эрбия в отработанном флюсе было рассчитано извлечение эрбия из хлоридно-фторидного расплава, значения которого превышают значения выхода эрбия, рассчитанного по содержанию эрбия в лигатуре. Для достоверного определения формы соединений, в которых содержится эрбий, были проанализированы фазовые составы отработанных флюсов. Рентгенограмма отработанного флюса представлена на рисунке 3.20.

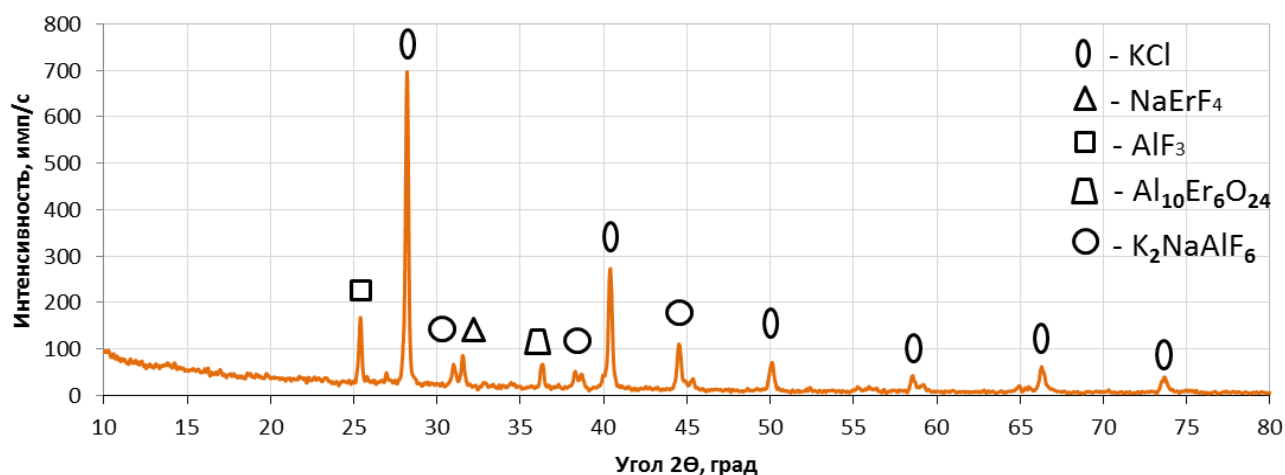


Рисунок 3.20 – Рентгенограмма отработанного флюса

В результате анализа рентгенограмм можно заключить, что после алюминотермического восстановления эрбий может присутствовать в форме невосстановленного тетрафторэрбиата натрия, так и в форме комплексного оксида. Образование комплексного оксида $\text{Al}_{10}\text{Er}_6\text{O}_{24}$ ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Er}_2\text{O}_3$), вероятно, происходит при проплавлении исходных соединений эрбия в воздушной атмосфере. В составе отработанного флюса однозначно определено присутствие фазы эльпасолита K_2NaAlF_6 и KCl , присутствие остальных фаз определено по наличию одного пика интенсивности с учетом феноменологической модели процесса [134] восстановления и возможных взаимодействий.

3.6.3 Исследование влияния состава флюса и температуры процесса на выход эрбия в лигатуру

Исходные данные и результаты эксперимента по получению лигатуры алюминий-эрбий из хлоридно-фторидного флюса, приготовленного с использованием фторида эрбия, приведены в таблице 3.8. Опыты проводили в интервале температур 750- 900 °С при содержании хлорида калия на двух уровнях ~65 и ~80% по массе и при доэвтектическом (<2,28), эвтектическом (2,28) и заэвтектическом (>2,28) соотношении фторидов ErF_3/NaF во флюсе. Время восстановительной плавки составляло 18-21 мин.

Таблица 3.8 – Исходные данные 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

По результатам плавов были построены трехмерные графики поверхности, представленные на рисунке 3.21.

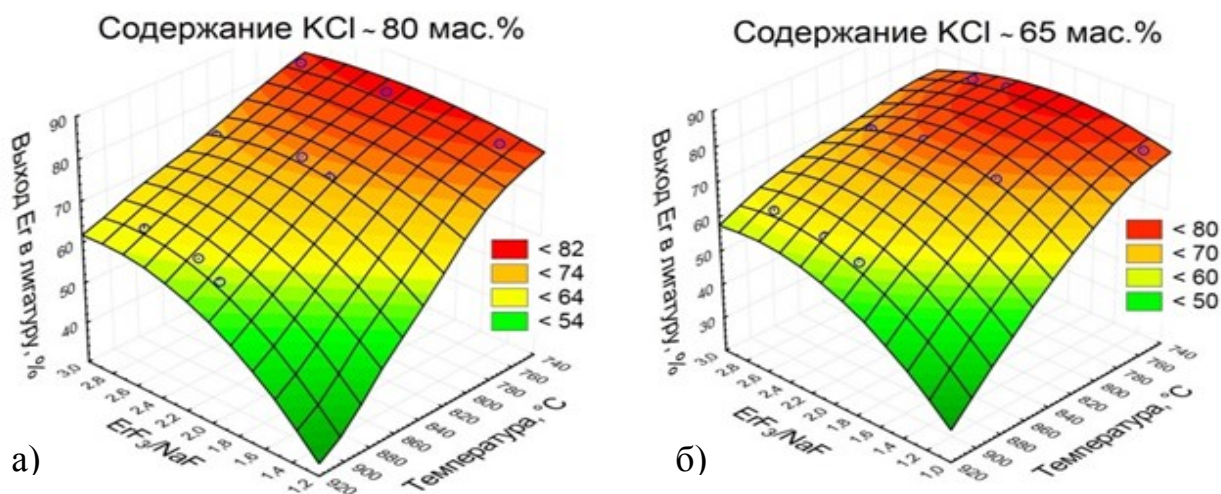


Рисунок 3.21 – Трехмерные поверхности графиков зависимости выхода эрбия от температуры и отношения ErF_3/NaF для содержания во флюсе KCl мас.%. - 80%(А) и 65% (Б)

Согласно экспериментальным данным, с увеличением температуры с 750 до 900 °C выход эрбия снижается, что может быть связано с тем, что чем больше температура проведения процесса, тем выше скорость восстановления эрбия [135]. Дальнейшая выдержка снижает выход при всех заданных температурах процесса. Увеличение содержания хлорида калия повышает выход эрбия в лигатуру при всех температурах процесса, что связано с покрывным действием флюсующей добавки, которая предотвращает окисление алюминия и получаемой лигатуры при контакте с печной атмосферой. При температурах 750 и 820 °C при эвтектическом соотношении фторидов выход эрбия в лигатуру выше, чем для до- и заэвтектических соотношений ErF_3/NaF . При температуре 900 °C с увеличением соотношения ErF_3/NaF выход монотонно увеличивается.

Анализ причин снижения выхода эрбия в лигатуру показал, что эрбий может оставаться во флюсе как в невосстановленном состоянии в форме: а) комплексного соединения NaErF_4 из-за кинетических затруднений, связанных с уменьшением активности эрбийсодержащего компонента в расплаве солей при восстановлении; б) оксида Er_2O_3 ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Er}_2\text{O}_3$) или оксифторида ErOF из-за возможного окисления фторида эрбия при взаимодействии флюса с печной

атмосферой в пограничном слое солевой смеси до момента ее проплавления; так и в восстановленном состоянии в форме дисперсных частиц Er или Al_3Er , из-за диффузионного торможения при растворении восстановленного эрбия на границе “металл – флюс”, а также частично улетучиваться в обоих состояниях вместе с субгалогенидами алюминия, образование которых возможно при контакте алюминия с хлоридно-фторидным расплавом.

Проведенное доизвлечение с выдержкой в контакте с расплавом алюминия около 5-10 мин. позволило дополнительно восстановить незначительную часть эрбия из отработанных флюсов. Ввиду возможного вторичного использования флюса и получения при этом лигатуры с низким содержанием эрбия целесообразно производить корректировку исходной солевой смеси отработанным флюсом при получении новой партии лигатуры или периодически проводить глубокое доизвлечение эрбия из отработанных флюсов нескольких плавов. Вторично отработанный флюс может быть использован при рафинировании алюминиевых сплавов.

Наиболее рациональным решением по снижению потерь эрбия является предварительное переплавление солевой смеси с соблюдением определенной последовательности с получением зернолита и последующим его измельчением.

3.6.4 Исследование влияния перемешивания на выход эрбия в лигатуру

Для изучения влияния фактора перемешивания расплава на выход эрбия в лигатуру проводилась серия опытов на лабораторной установке (рисунок 3.1).

Исходный состав флюса содержал 80% KCl с соотношением ErF_3/NaF равным 2,28. Компоненты флюса предварительно сплавлялись с получением зернолита в следующей последовательности: наплавлялся хлорид калия (80% навески) и в него вводилась смесь остальных компонентов и оставшегося хлорида калия (20% навески). Выбор состава хлоридно-фторидного флюса основывался на результатах экспериментов полученных при изучении влияния температуры

процесса и состава флюса на выход эрбия в лигатуру. Был выбран более узкий интервал температур поведения процесса 750-800°C.

Перемешивание расплава в процессе восстановления способствует гомогенизации его химического состава и равномерному распределению температурного поля, а также ускорению отвода интерметаллидов от пограничного диффузионного слоя вглубь расплава, что обеспечит более полный переход эрбия в лигатуру.

Условия и результаты экспериментов по восстановлению эрбия из зернолита, содержащего фторид эрбия, фторид натрия и хлорид калия представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Условия и результаты опытов по получению лигатуры алюминий-эрбий

№ п/п	Температура, °C	Время плавки, мин.	Перемешивание	Выход Er в лигатуру, %
1	750	20±2	-	87,3
2	750	20±2	+	91,4
3	780	20±2	-	88,1
4	780	20±2	+	92,5
5	800	20±2	-	86,7
6	800	20±2	+	91,1

П р и м е ч а н и е - Представленные результаты являются средними из двух-трех опытов

Согласно полученным данным, применение предварительно сплавленной солевой смеси – зернолита и перемешивания обеспечивают более полное протекание процесса восстановления. При проведении процесса при температуре 780 °C обеспечивается наиболее высокое значение выхода эрбия в лигатуру, равное 92,5% [136].

На основании проведенных исследований была разработана технологическая схема получения лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением эрбия из хлоридно-фторидного расплава при использовании в качестве исходного флюса – смеси солей: ErF_3 , NaF , KCl (рисунок 3.22).

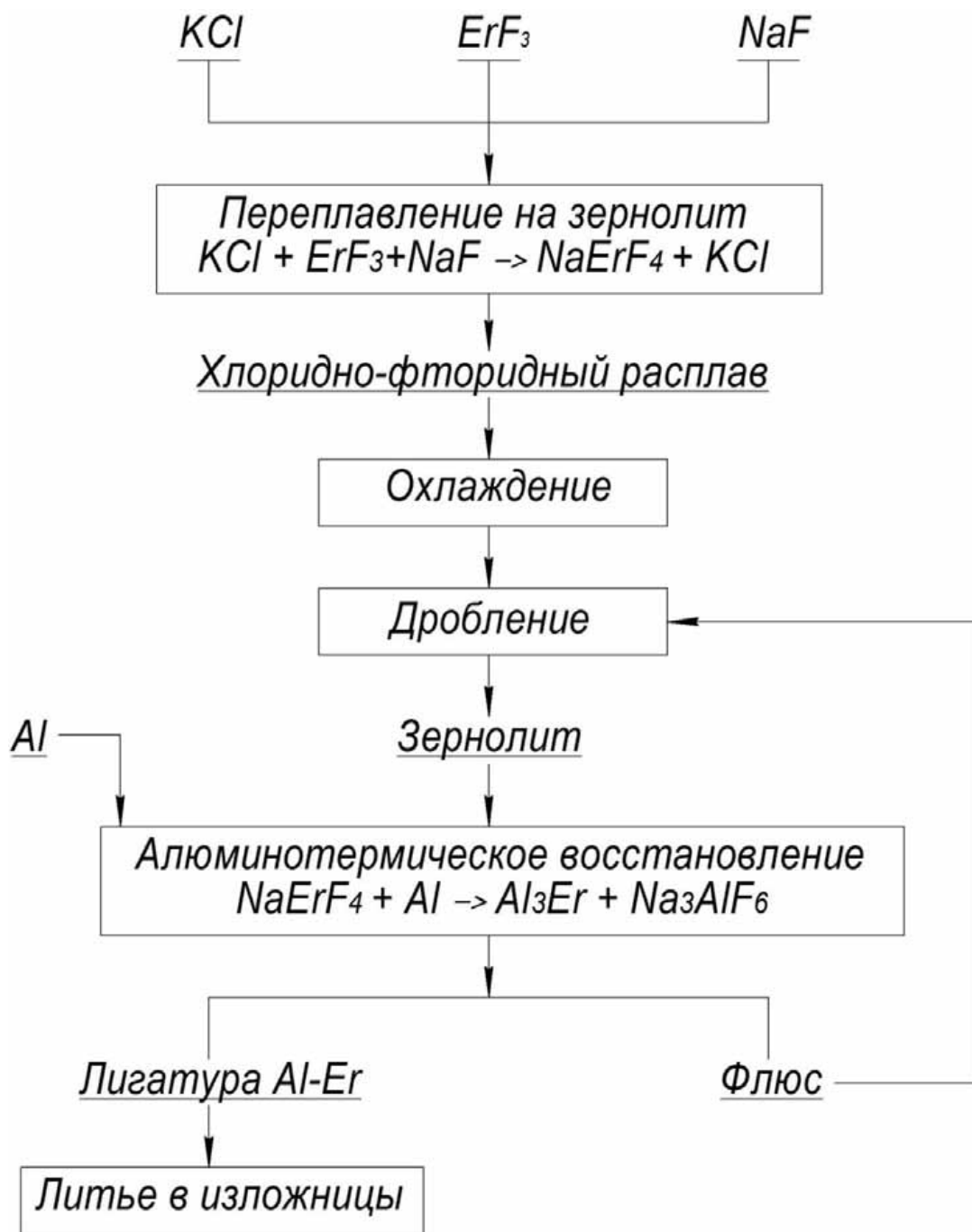


Рисунок 3.22 – Технологическая схема получения лигатуры Al-Er.

3.7 Анализ фазового состава и примесей полученных лигатур

Рентгенофазовый анализ полученных лигатур показал, что основными фазами в ней являются алюминий и интерметаллид Al_3Er . На рисунке 3.23 изображена рентгенограмма для образца лигатуры с содержанием эрбия 3,5 мас.%, на которой зарегистрированы рефлексы с межплоскостным расстоянием,

соответствующим Al и Al_3Er с параметрами решетки $a = 0,4041\text{нм}$ и $0,4167\text{ нм}$ соответственно.

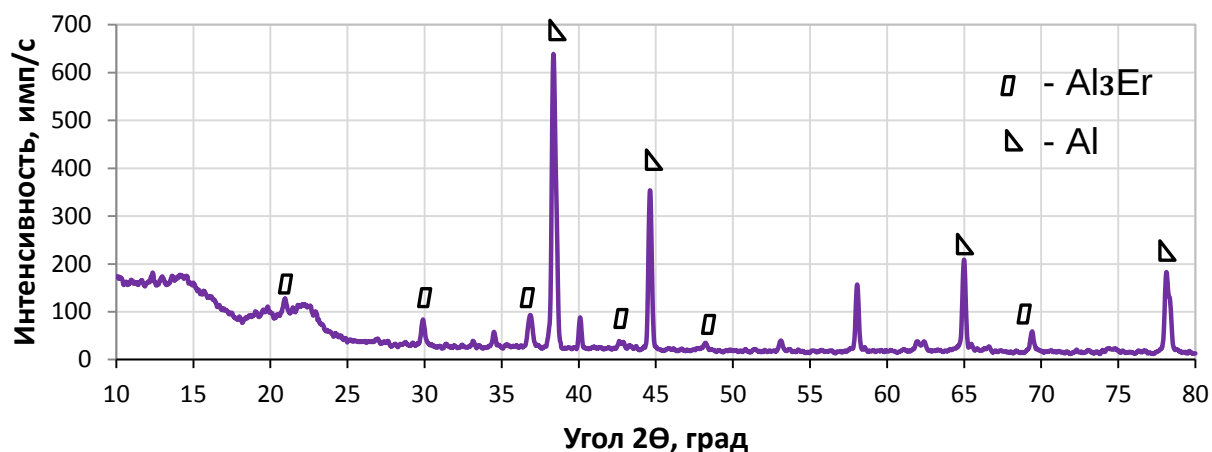


Рисунок 3.23 – Рентгенограмма образца лигатуры Al-Er с содержанием эрбия 3,4 мас.%

На рисунке 3.24 изображена рентгенограмма для образца лигатуры с содержанием эрбия 17,5 мас.%.

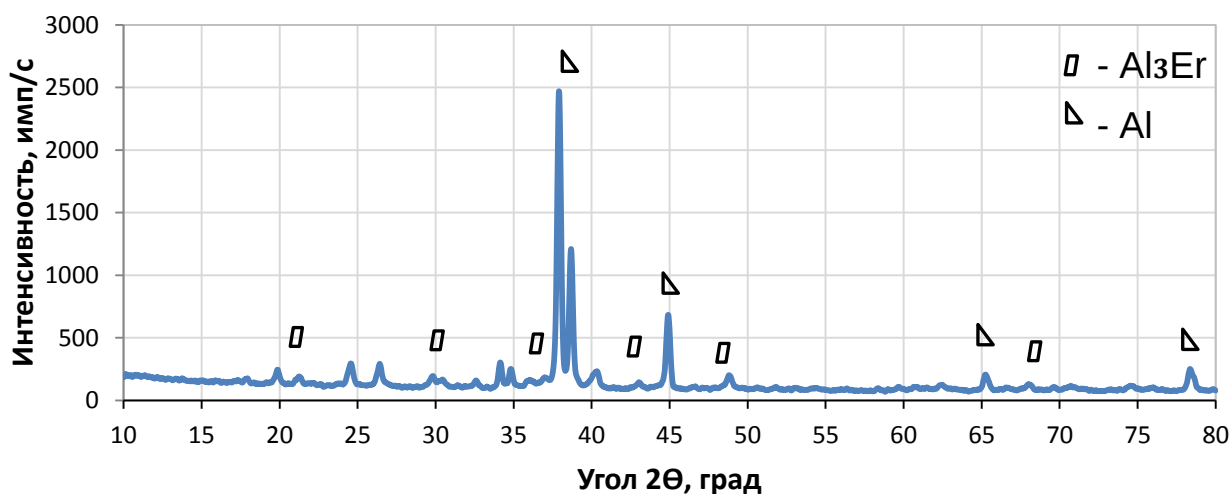


Рисунок 3.24 – Рентгенограмма образца лигатуры Al-Er с содержанием эрбия 17,5 мас.%

Соотношение интенсивностей дифракционных максимумов Al и Al_3Er при значениях угла Брэгга от 37 до 39, очевидно, говорит о значительном содержании фазы Al_3Er в образце. На рентгенограмме некоторые отклики, отвечающие фазам Al_3Er и Al, являются широкими и не четкими, что свидетельствует о недостаточной степени совершенства кристаллической структуры лигатуры при высоком содержании Er.

Основными примесями, влияющими на качество алюминиевых сплавов и лигатур, являются железо и кремний. Использование чистых компонентов шихты (соединений, гранулы алюминия) и инертных материалов (тигель, мешалка) для получения лигатуры, обеспечивает минимальное содержание примесей в получаемых лигатурах с различным содержанием эрбия (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Содержание примесей в лигатуре Al-Er

Содержание Er, мас. %	Содержание примесей, ppm						
	Fe	Si	F	Ca	Na	Cu	Ti
3,42	342	480	95	87	48	20	19
6,11	395	476	117	86	65	24	11

При получении лигатур с использованием хлоридно-фторидных расплавов, содержащих соли натрия, не исключается попадание Na в лигатуру [137].

3.8 Металлографическое исследование полученных лигатур

Металлографический анализ проводится с целью определения качества полученных лигатур. Известно, что [138] входной контроль модифицирующих лигатур включает следующие стадии (операции):

- 1) оценка качества литой поверхности лигатуры;
- 2) оценка качества поперечного излома лигатуры;
- 3) металлографический качественный и количественный анализ методом световой микроскопии.

Первые два мероприятия проводятся с целью выявления крупных дефектов. Однако, как показывает опыт [138], именно на третьей стадии зачастую разные потребители противоположно оценивают качество одной и той же лигатуры.

При металлографическом контроле микроструктуры лигатуры Al-Er необходимо учитывать особенности технологии ее получения, которые отличаются от традиционной технологии плавки и литья алюминиевых сплавов. Плавка проводится при относительно более высоких температурах, при контакте

с большим количеством флюса (хлоридно-фторидного расплава) и при интенсивном перемешивании расплава, что может привести к таким дефектам, как неметаллические, оксидные включения и остатки флюса, используемого для получения лигатур.

В полученной лигатуре алюминий-эриий с содержанием Er 3,4 мас.% (рисунок 3.25) значительную часть шлифа (до 42%) занимают колонии эвтектики (темные, черные участки), которые располагаются по границам дендритных ячеек (белые участки изображения). Двухфазное строение эвтектики угадывается при увеличении $\times 100$ и выявляется при увеличениях $\times 500$, $\times 1000$.

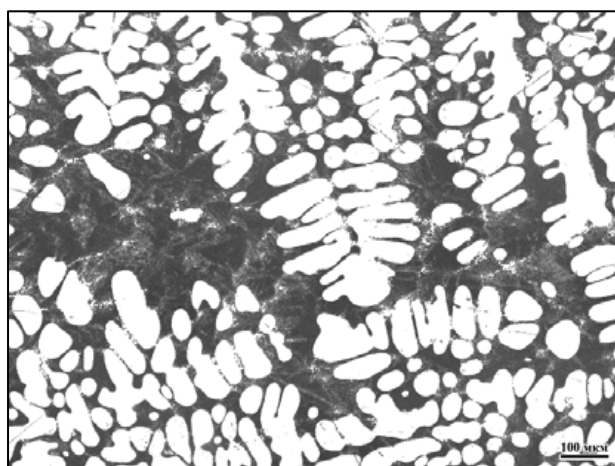
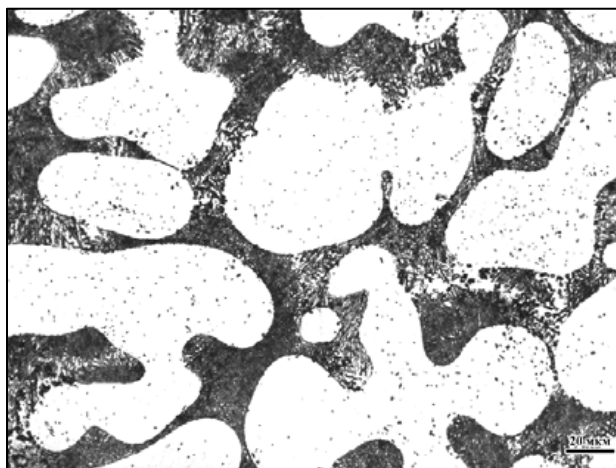
а) $\times 12$ б) $\times 100$ в) $\times 500$ г) $\times 1000$

Рисунок 3.25 – Макро- (а) и микроструктура (б, в, г) лигатуры Al-3,4 мас.% Er, полученной алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидного расплава

В объемах, заполненных эвтектикой, отсутствуют крупные участки с игольчатыми или иными выделениями, а сами выделения раздроблены настолько

(до 5 мкм), что среди них не прослеживается какая-либо организация или ориентированность.

Учитывая двухфазный характер микроструктуры лигатуры, определение микротвердости проводили отдельно по двум областям: 1 – область, занимаемая дендритами алюминия и твердого раствора на его основе (светлые участки на рисунке 3.25); 2 – область, занятая эвтектическими прослойками-колониями (темные участки на рисунке 3.25). Среднее значение микротвердости по результатам 20 испытаний каждой области имеет следующие значения: 1 области равно $32,954 \text{ Н/мм}^2$, 2 области - $51,749 \text{ Н/мм}^2$. Среднее значение микротвердости образца лигатуры по 40 контрольным измерениям равно $42,351 \text{ Н/мм}^2$.

На рисунке 3.26 показаны изображения микроструктуры в отраженных электронах.

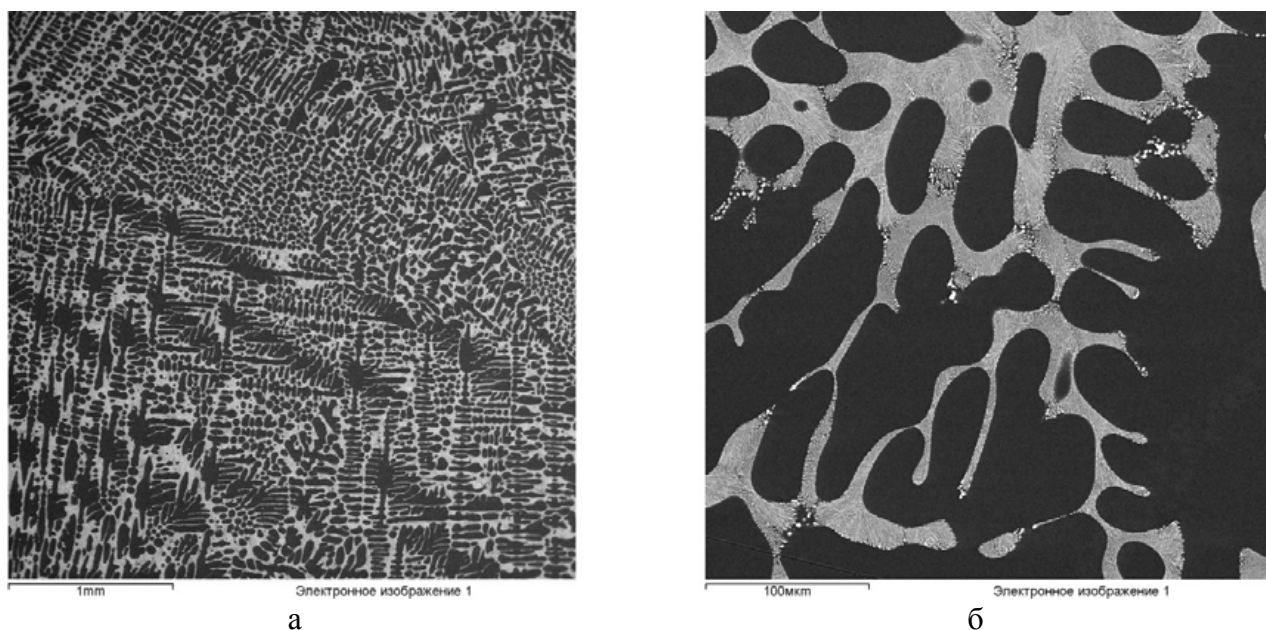


Рисунок 3.26 – Электронные изображения микроструктуры лигатуры Al-Er
а) $\times 40$; б) $\times 400$

В микроструктуре лигатуры (рисунки 3.25а и 3.26а) хорошо просматривается взаимная перпендикулярность осей дендритов, что характерно для кристаллизации металлов с кубической структурой. Также на шлифе обнаруживаются участки с однородной ячеистой структурой, где каждая ячейка является сечением ствола дендрита. При большем увеличении (рисунок 3.26 б) на поверхности образца обнаруживаются отдельные включения фазы Al_3Er (светлые

участки) размером от 2 до 10 мкм, расположенные на границе с твердым раствором α -Al. Расположение интерметаллидной фазы можно объяснить с позиции теории кристаллизации сплавов с малой растворимостью в алюминиевой основе. Видимо, при данных скоростях кристаллизации не достаточно времени для прохождения диффузионного выравнивания концентрации.

Микрорентгеноспектральный анализ участков структуры показывает, что в эвтектике содержание эрбия составляет около 12-13 мас.%, а индивидуальные ИМС (светлые участки), (рисунок 3.27) содержат около 60 мас.% эрбия, что соответствует фазе Al_3Er . Ввиду дисперсности эвтектической фазы содержание эрбия в ней имеет усредненный характер.

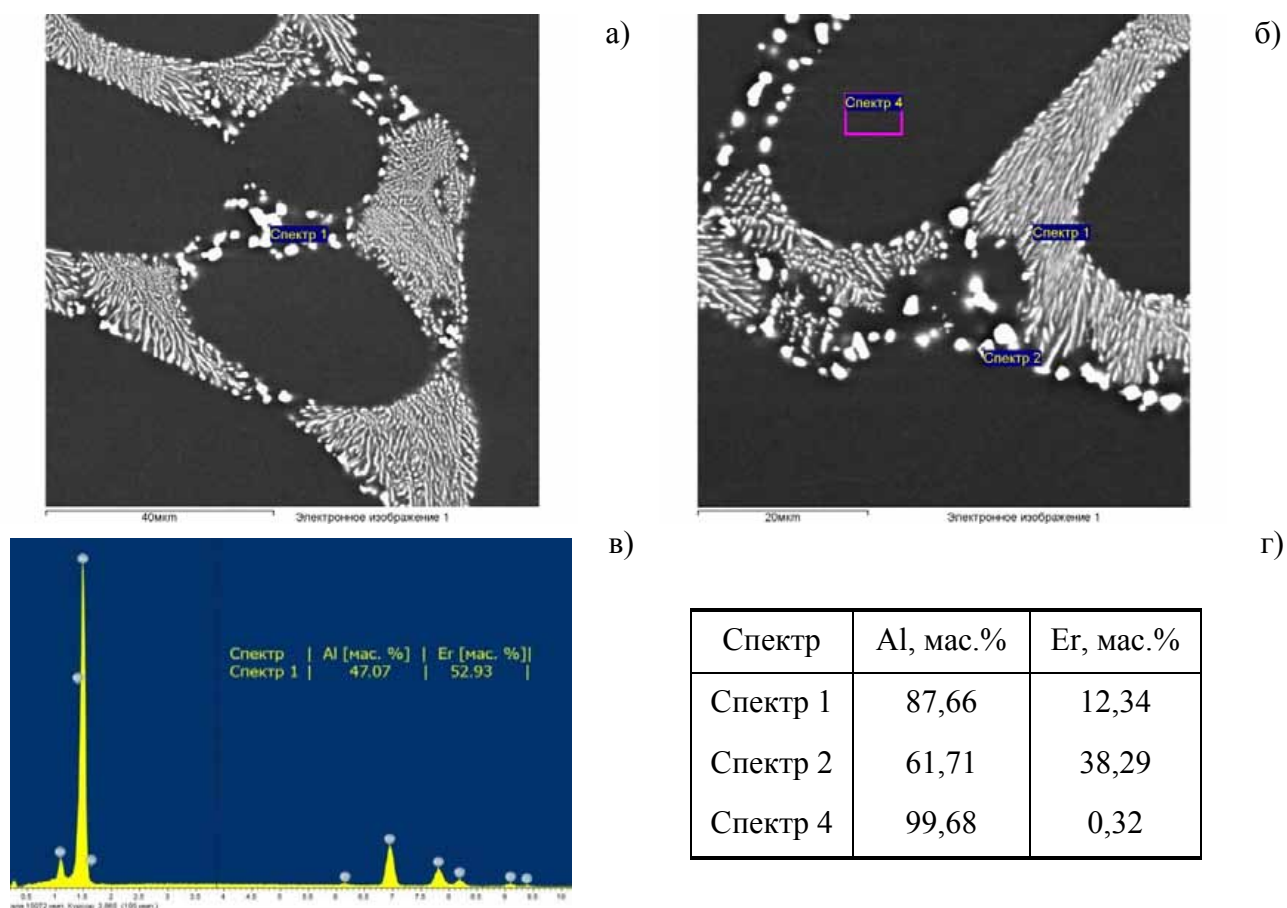


Рисунок 3.27 – Электронное изображение микроструктуры лигатуры Al-Er с результатами РСМА, а – $\times 1400$; б – $\times 2000$

В лигатуре с содержанием эрбия 4,2 мас.% (рисунок 3.28) при сравнении верхней и донной части была обнаружена ликвационная неоднородность в сечениях дендритов α -Al, которая в дальнейшем была подтверждена рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Содержание эрбия на этом

участке в зерне твердого раствора алюминия составило в среднем 0,78 мас.%. тогда, как в средней части лигатуры оно равнялось 0,25 мас. % Er.

Микротвердость образца лигатуры с содержанием эрбия 4,2 мас.% по областям имеет следующие значения: 1 область - $29,129 \text{ Н/мм}^2$, 2 область - $49,404 \text{ Н/мм}^2$.

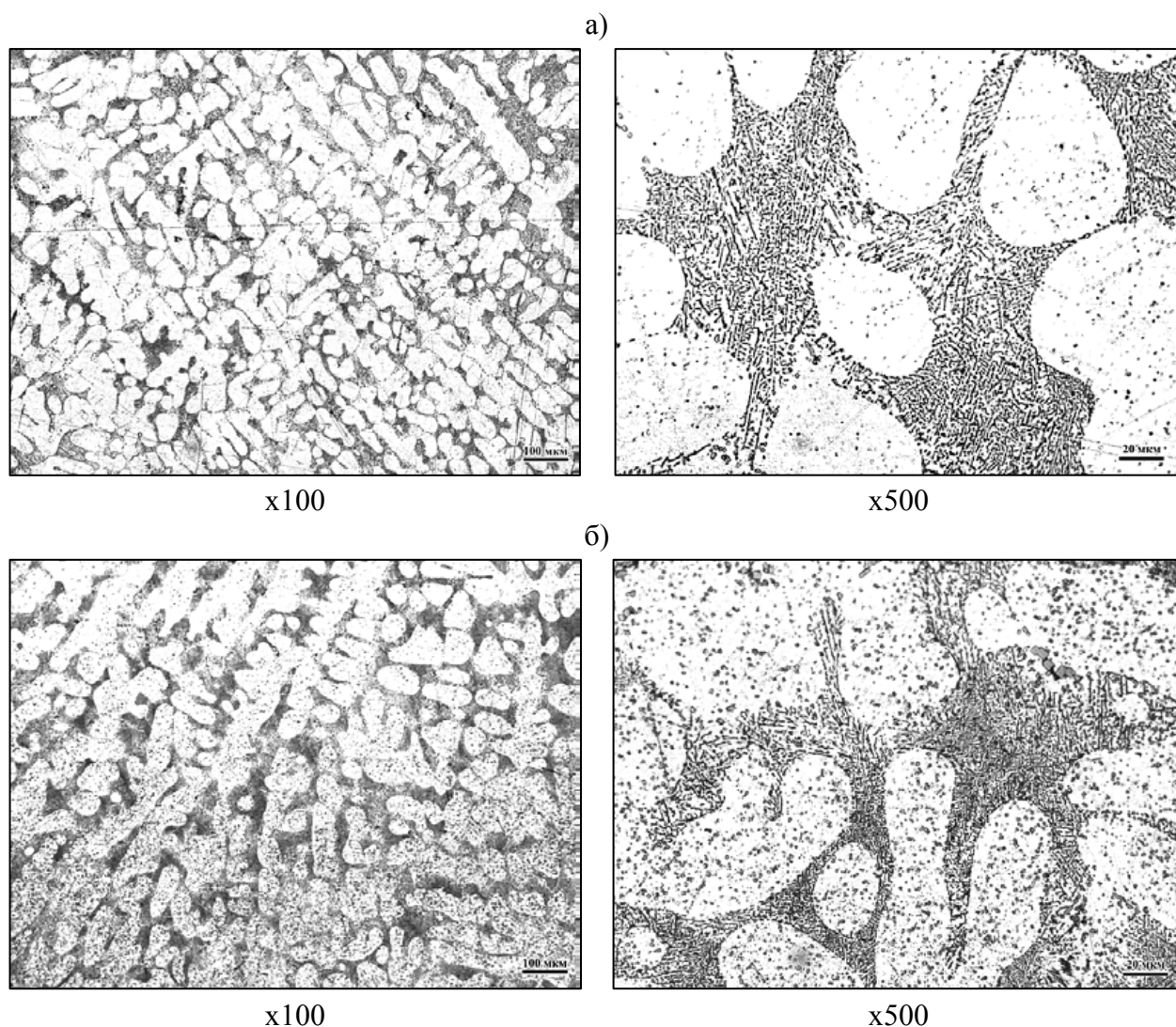


Рисунок 3.28 – Микроструктура лигатуры Al-4,2 мас.%Er а) – участок без ликвации; б) – ликвационный участок

Сравнительный анализ образцов лигатур с содержанием легирующего 3,4 мас.% и 4,2 мас.% показал, что в последнем эвтектика больше обогащена эрбием, и его содержание составляет около 14-15 мас.%, но также присутствуют области обогащенные до 16-18 мас.% Er. При больших увеличениях (рисунок 3.29 а,б), на межфазной границе $\alpha\text{-Al} - [\text{Al} + \text{Al}_3\text{Er}]$ обнаруживаются отдельные

включения фазы Al_3Er (белые участки на рисунке 3.29 г), но в большем количестве, что обусловлено большим содержанием эрбия.

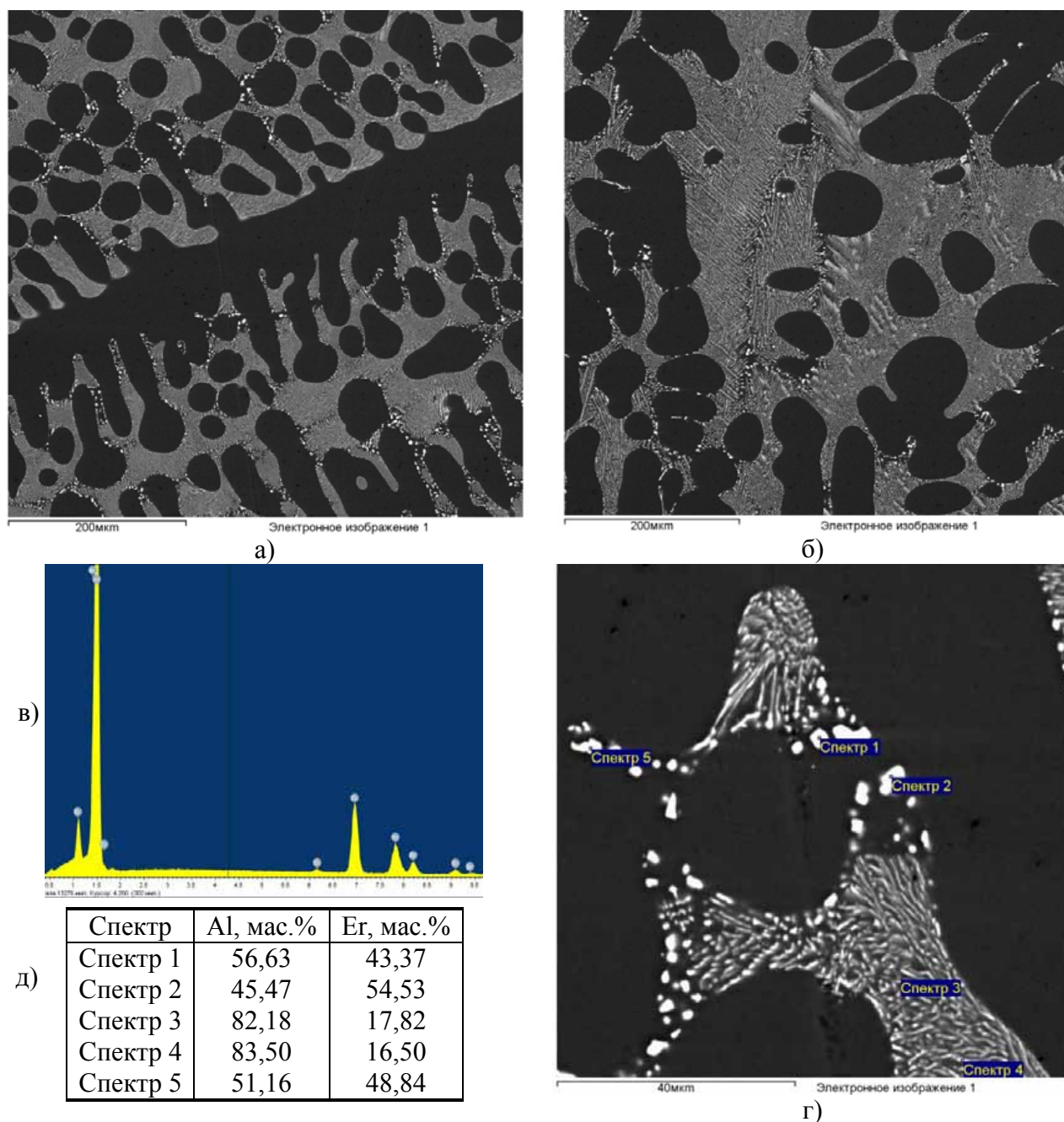


Рисунок 3.29 – Электронные изображения микроструктуры и результаты РСМА лигатуры Al-Er, а – $\times 210$; б – $\times 240$; в – спектр 1; г- $\times 1400$; д - результаты РСМА

Как известно из современного представления о строении металлических расплавов с эвтектикой и их кристаллизации, зарождение эвтектической колонии инициирует одна из фаз, называемая базовой (или ведущей) [139]. Вторая фаза зарождается на базовой фазе, как на подложке, и растет в форме дендрита. Между ветвями этого дендрита формируются кристаллы базовой фазы.

Для эвтектики $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Er}$, по видимому, базовой фазой является интерметаллид Al_3Er , «затравочное» действие которого, оказывает большое влияние на процесс формирования эвтектики, так как эта фаза имеет кристаллографические плоскости, практически полностью сопрягаемые с решеткой алюминия, что, как следствие, выражается в сильно измельченной структуре эвтектических колоний.

Эвтектические фазы Al и Al_3Er , выделяющиеся в процессе одновременной (кооперативной) кристаллизации, обладают ГЦК решетками (тип $L1_2$) с рассогласованием параметров решеток (около 3-4 %). Формирующаяся в результате совместного роста этих фаз межфазная граница отличается высоким уровнем упорядоченного строения и должна иметь когерентную структуру. Такие границы характеризуются низким уровнем энергии, что обеспечивает сильное химическое взаимодействие атомов между фазами, что ослабляет связи атомов в собственных фазах, и становится причиной снижения температуры плавления эвтектической смеси кристаллов по сравнению с температурами плавления каждой из фаз в отдельности [140].

На рисунке 3.30 изображены фотографии микроструктуры лигатуры с содержанием Er около 6 мас.% с различной временной выдержкой при температуре синтеза (800°C): а) 10 мин., б) 25 мин., в) 60 мин. с последующим охлаждением на воздухе.

Образование грубых иглообразных выделений фазы Al_3Er можно объяснить непостоянством теплового режима в процессе их роста, связанного с постепенным увеличением количества выделяющегося при кристаллизации тепла (скрытая теплота кристаллизации) на единицу объема жидкой фазы и диффузионным торможением на границе раздела фаз.

Обнаруженная чувствительность внутреннего строения лигатуры от времени выдержки подчеркивает важность сокращения технологического цикла получения лигатуры и определяет необходимость литья лигатуры в металлические формы для повышения скорости охлаждения, что будет

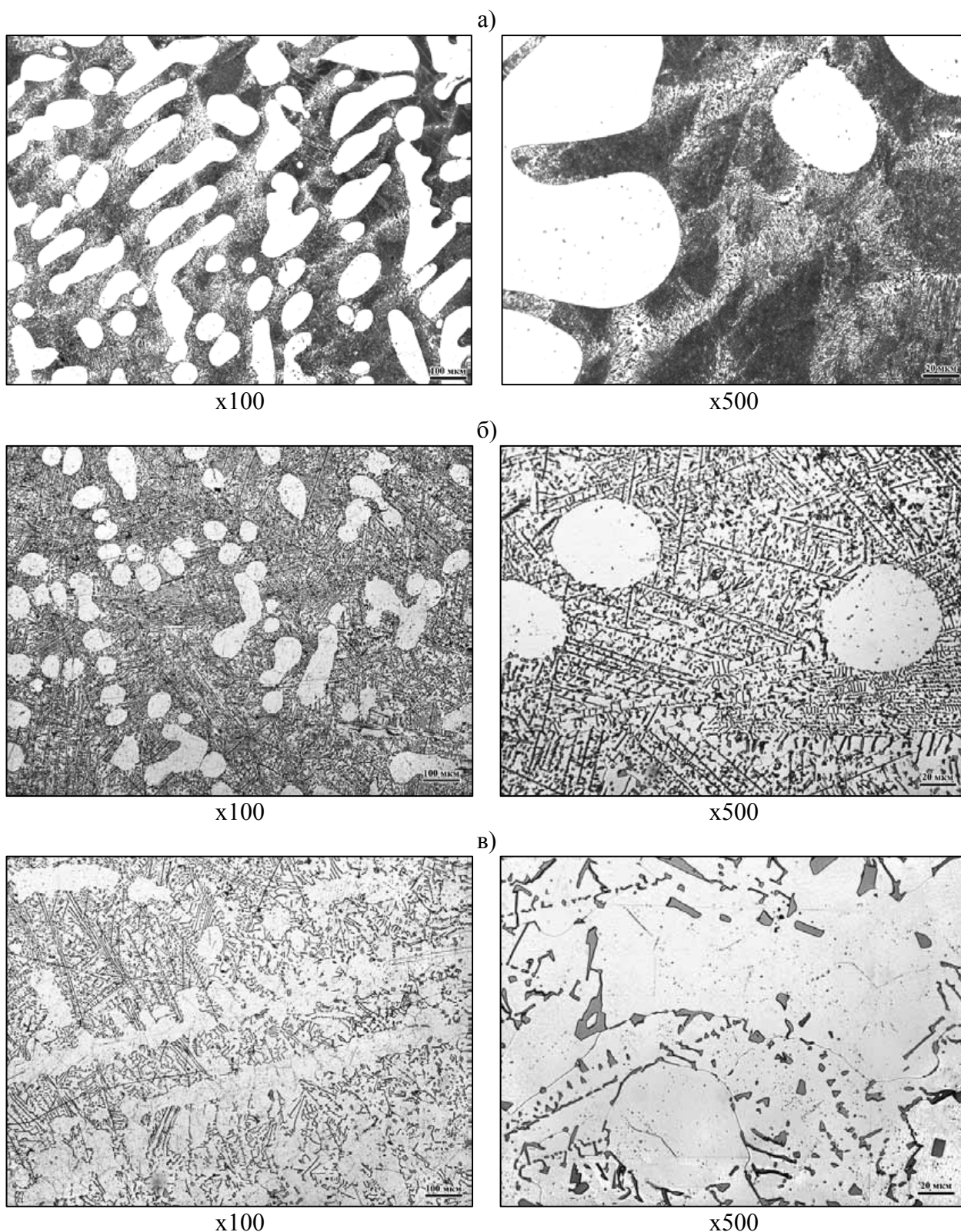


Рисунок 3.30 – Микроструктура лигатур с содержанием Ег около 6 мас.% с различной временной выдержкой при температуре синтеза (800°C): а) - 10 мин.; б) – 25 мин.; в) - 60 мин.

способствовать получению более дисперсного строения отдельных структурных составляющих эвтектик. Чем выше дисперсность и равномерность в

распределении фазы Al_3Er в эвтектике, тем выше будет скорость растворения лигатуры при легировании алюминиевого сплава.

Представленные на рисунке 3.31 электронные изображения микроструктур лигатур с различным содержанием эрбия наглядно показывают, что с увеличением содержания эрбия происходит огрубление эвтектических колоний и увеличение среднего размера ячейки дендритов алюминия [141].

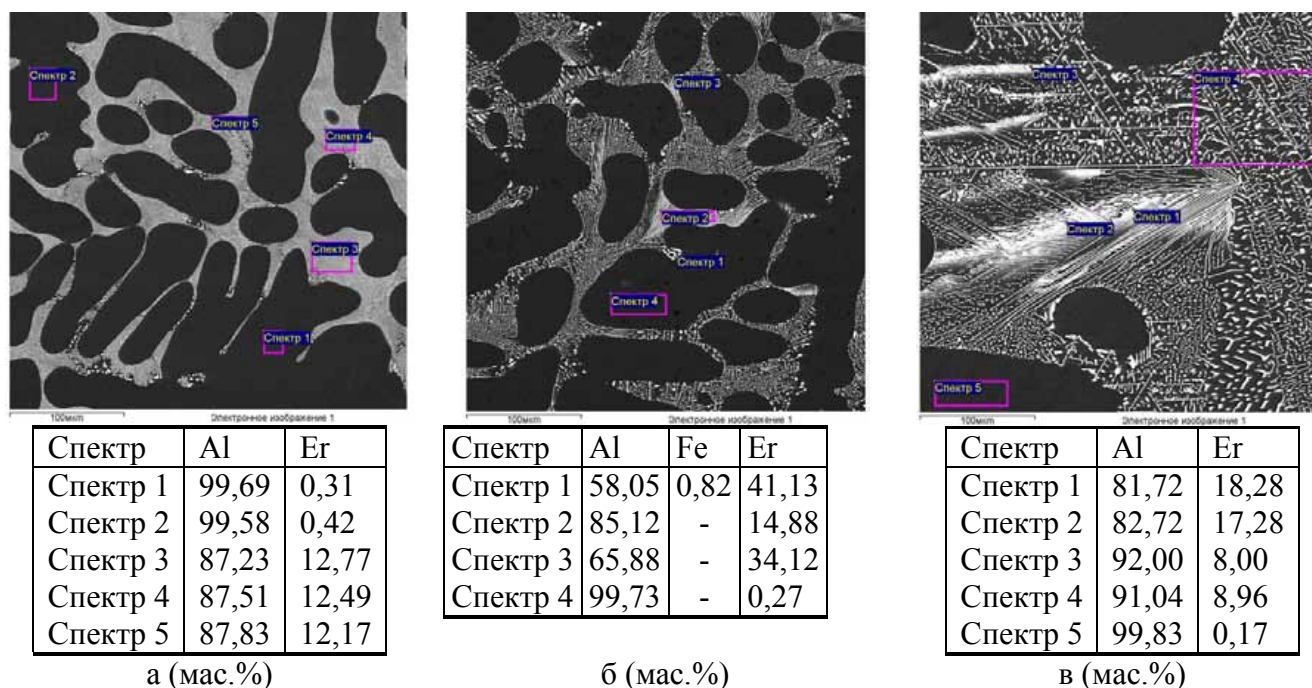


Рисунок 3.31 – Микроструктура лигатур с содержанием Er: а) 3,4 мас.%; б) 4,2 мас.%; в) 6,1 мас. %.

В таблице 3.11 приведены результаты расчета среднего размера дендритной ячейки Al и содержание эрбия в эвтектической области микроструктуры.

Таблица 3.11 – Результаты расчета среднего размера дендритной ячейки Al и содержание эрбия в эвтектической области микроструктуры

Лигатура	Средний размер дендритной ячейки Al, мкм	Содержание эрбия в эвтектике, мас. %
Al-3,4 Er	40 ± 8	12,5
Al-4,2 Er	42 ± 4	16,0
Al-6,1 Er	53 ± 9	8,6

С увеличением содержания Er от 3,4 до 4,2 мас.% в лигатуре, содержание Er в эвтектике увеличивается с 12,5 до 16,0 мас.%. При дальнейшем увеличении содержания эрбия до 6,1 мас.%, его содержание в эвтектике уменьшается до 8,6

мас.%. По-видимому, это связано с огрублением интерметаллических частиц Al_3Er и диффузионным сопротивлением растворения эрбия в алюминии.

3.9 Анализ микротвердости полученных лигатур

Для определения микротвердости образцов полученных лигатур использовался ультрамикротестер SHIMADZU для испытаний твердости (микротвердости) материалов DUH-211S. Для определения величины микротвердости использовался стандартный индентор в виде треугольной пирамиды с углом при вершине 115° (индентор Берковича). На рисунке 3.32 представлена гистограмма распределения микротвердости по областям индентирования в зависимости от содержания эрбия в полученной лигатуре, консолидирующая данные по микротвердости образцов лигатур, представленные в разделе 3.8 [136].

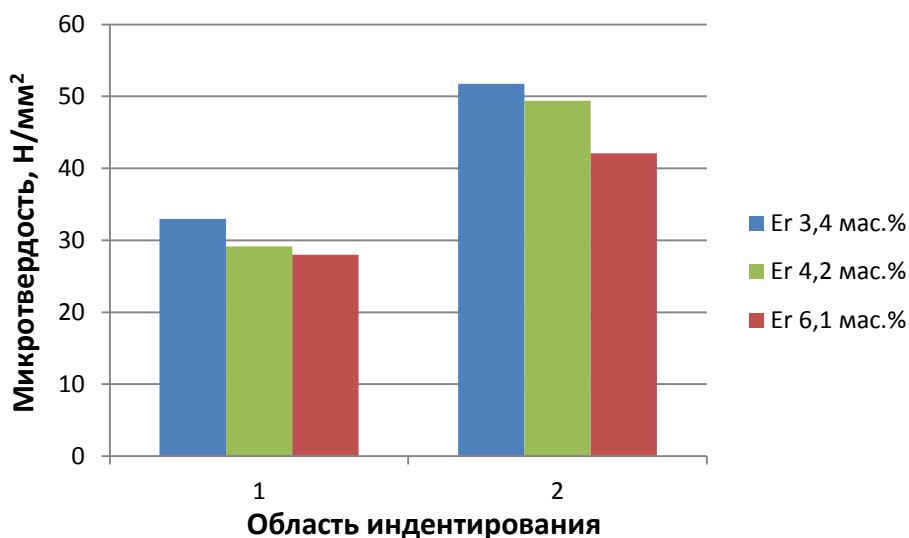


Рисунок 3.32 – Гистограмма распределения микротвердости по областям индентирования в зависимости от содержания эрбия в лигатуре

Из анализа гистограммы видно, что с увеличением общего содержания эрбия в лигатуре степень поверхностного упрочнения, характеризуемая значениями микротвердости, области №1 снижается не значительно. Упрочнение поверхностного слоя области №2 обеспечивается за счет формирования дисперсных эвтектических колоний, которые имеют развитую межфазную

поверхность благодаря структурному соответствию ИМС с алюминием. С повышением содержания Er в лигатуре микротвердость эвтектической смеси $[Al + Al_3Er]$ снижается, так как происходит огрубление структуры, и количество фазы Al становится преобладающим в эвтектической смеси.

3.10 Получение индивидуальных интерметаллидов Al_3Er

Исследования физических свойств и кристаллической структуры ИМС являются теоретической основой создания новых материалов. Вследствие резко выраженного сродства к кислороду поверхность металлического эрбия, как и всех РЗМ, на воздухе тускнеет и покрывается слоем оксида [128]. Устойчивым к окислению являются ИМС и сплавы с высоким содержанием алюминия [142].

Результаты проведенных экспериментов по получению алюминидов эрбия алюминотермическим восстановлением фторида эрбия показали, что химический состав синтезированных лигатур в расчете на получение ИМС в системе Al-Er, близок к расчетному. Рентгенофазовым анализом установлено образование интерметаллической фазы Al_3Er .

На рисунке 3.33 представлен продукт синтеза лигатуры в расчете на содержание 64,7 мас.% эрбия для получения ИМС Al_3Er .



а)



б)

Рисунок 3.33 – Продукт синтеза лигатуры в расчете на получение ИМС Al_3Er : а) только вытасченный из печи, б) закристаллизованный

Для выделения кристаллов интерметаллидов образец лигатуры растворяли в 20% растворе гидроксида натрия [143]. При этом выделенные и просушенные кристаллы подвергались рентгенофазовому анализу (Рисунок 3.34).

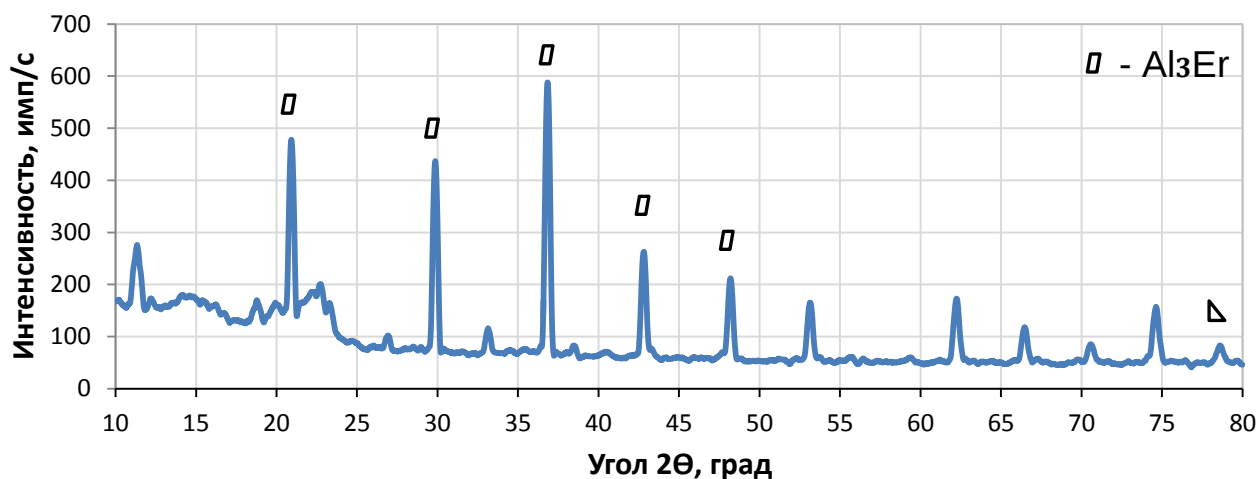


Рисунок 3.34 – Рентгенограмма кристаллов ИМС Al_3Er

На рисунке 3.35 представлены микрофотографии выделенных ИМС.

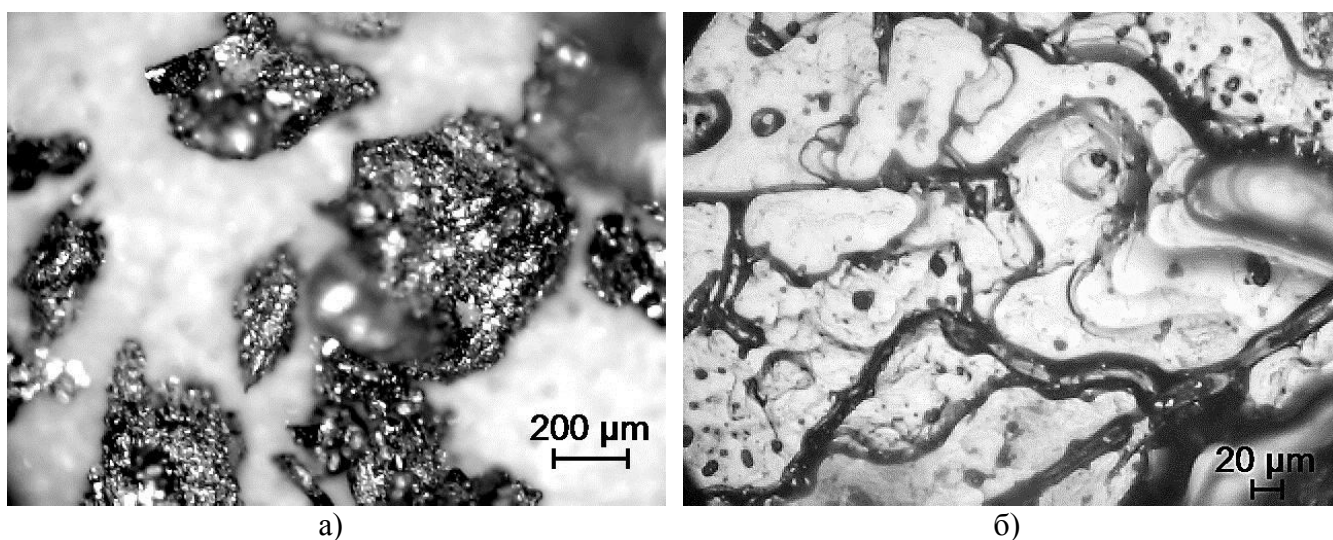


Рисунок 3.35 – Микроизображения кристаллов ИМС Al_3Er

Так как ИМС были выделены в качестве отдельной фазы, представляет научный интерес определить их термодинамические свойства. ДСК-кривая нагрева ИМС представлена на рисунке 3.36. При температуре 1123 °С зарегистрирован эндотермический эффект соответствующий фазовому переходу $\text{Al}_3\text{Er} = \text{Al}_2\text{Er} + \text{Al}$.

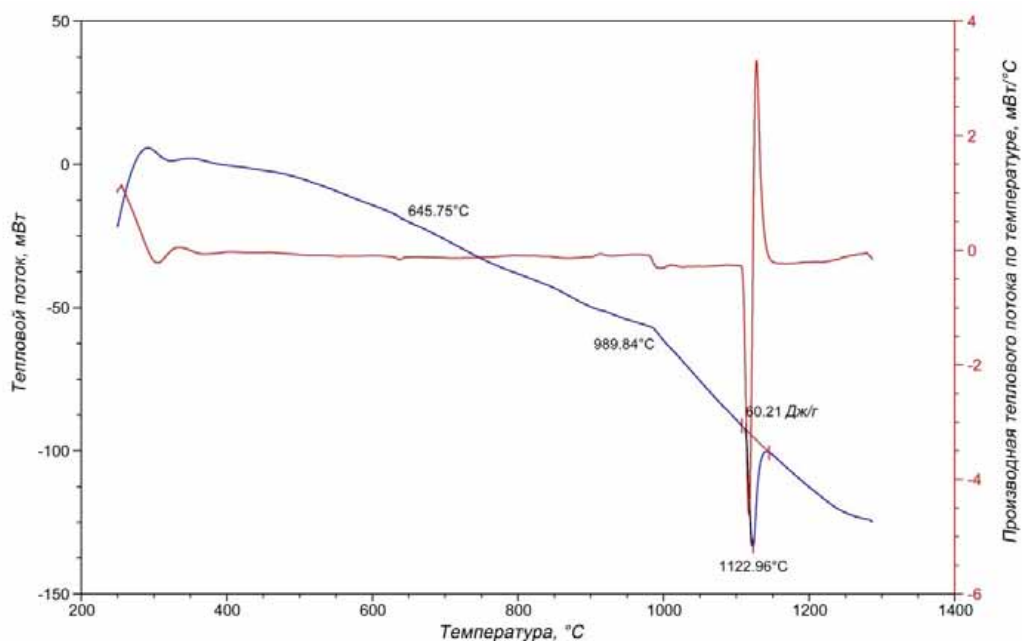


Рисунок 3.36 – ДСК-кривые кристаллов ИМС Al_3Er

Определенная экспериментально теплота (плавления) фазового перехода $\text{Al}_3\text{Er} = \text{Al}_2\text{Er} + \text{Al}$, равная 60 кДж/кг, что соответствует 15,55 кДж/моль, была использована для определения энтропии фазового перехода по эмпирическому правилу Ричардса [144], которое используется для нахождения энтропии плавления еще не исследованных соединений, в том числе интерметаллических. Так как на диаграмме на рисунке 3.36 происходит (скачкообразное) поглощение тепла (фазовый переход 1 рода), то справедливо будет определение энтропии фазового перехода по Правилу Ричардса:

$$\Delta S_{\text{ФП}} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T_{\text{ФП}}} = \frac{15552}{1070} = 14,53 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}.$$

Экспериментальные и расчетные данные о термодинамических свойствах ИМС Al_3Er могут быть использованы как справочные данные.

Полученные порошки интерметаллидов Al_3Er могут быть использованы для синтеза композиционных металлических материалов или многокомпонентных лигатур Al-Er-X , где $\text{X} - \text{Sc, Zr, Y}$ и др. путем прямого сплавления или инъекцией порошка в расплав [88, 89, 143].

Выводы по Главе 3

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты экспериментального исследования процесса получения лигатуры алюминий-эрбий при алюминотермическом восстановлении фторида эрбия из хлоридно-фторидного расплава. К основным результатам главы относятся:

1. Изучение термического поведения компонентов флюса системы $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ методом ДТА позволило установить температуры фазовых переходов, соответствующих тройной эвтектике ($520\text{-}530^\circ\text{C}$), и выпадению твердого раствора на основе KCl ($675\text{-}712^\circ\text{C}$). Определены зависимости температуры фазовых переходов и химических взаимодействий от содержания хлорида калия.

2. Рентгенофазовым анализом установлено, что при взаимодействии фторида эрбия с хлоридно-фторидным расплавом, состоящим из фторида натрия и хлорида калия, в нем образуется комплексное соединение – тетрафторэрбиат натрия (NaErF_4), которое на стадии взаимодействия с расплавом алюминия является прекурсором для алюминотермического восстановления эрбия.

3. На основе проведенных поисковых опытов (форопытов) по алюминотермическому восстановлению хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторид эрбия, установлена экспериментальная возможность получения новой лигатуры – алюминий-эрбий (Al-Er) с различным содержанием эрбия.

4. Установлено влияние времени выдержки, температуры процесса, состава флюса (соотношение ErF_3/NaF , содержание KCl) и технологических приемов (предварительного переплавления флюса на зернолит и перемешивания расплава при получении лигатуры) на технологический показатель – выход эрбия в лигатуру. Проанализированы составы отработанных флюсов и причины возможных потерь эрбия, снижающих переход эрбия в получаемую лигатуру.

5. Установлено, что основными элементами структуры полученных лигатур являются дендриты алюминиевого твердого раствора, окруженные эвтектикой

состава $[Al + Al_3Er]$ с незначительным количеством индивидуальных интерметаллидов Al_3Er на межфазной границе, выявлена зависимость морфологии фаз от содержания эрбия в интервале от 3,4 до 6,1 мас.%, определена микротвердость отдельных областей структуры полученных лигатур.

6. Экспериментально подтверждена возможность получения лигатур с большим содержанием эрбия и близким по стехиометрии к фазе Al_3Er , определена теплота плавления и рассчитана энтропия фазового перехода $Al_3Er = Al_2Er + Al$ для ИМС Al_3Er , выделенного из лигатуры методом растворения лигатуры в 20% растворе NaOH. Найденные значения могут быть использованы в качестве справочных данных.

7. На основе проведенных исследований разработан способ получения лигатуры алюминий-эрбий, который обеспечивает получение лигатуры с различным содержанием компонента и равномерным распределением интерметаллидов алюминия по всему объему [145].

Научное положение 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 температурах 750-780 °C 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.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДА ЭРБИЯ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО РАСПЛАВА

Использование оксида эрбия в составе флюса для получения лигатуры алюминий-эрбий позволит снизить себестоимость производства лигатуры за счет исключения из технологического цикла передела, связанного с получением безводного фторида эрбия. Переход на оксидное сырье (оксид эрбия) обусловлен технологией получения индивидуальных соединений РЗМ из руд и концентратов [25-27, 146], в результате которой на выходе образуется индивидуальный концентрат оксида с определенным количеством примесей или относительно чистое соединение. В главе рассматривается возможность экспериментального алюминотермического получения лигатуры напрямую из оксида эрбия, растворенного в хлоридно-фторидном расплаве. Это позволит упростить технологическую схему, уменьшить трудоемкость, и, как следствие, снизить себестоимость лигатуры.

4.1 Синтез лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением оксида эрбия из хлоридно-фторидных расплавов

Согласно термодинамическим данным, полученным в Главе 2, оксид эрбия имеет высокую термодинамическую прочность, которая не позволяет проводить прямое восстановление до металла при контакте с алюминием в интервале температур от 300 до 1400 К. Однако с учетом образования ИМС процесс получения лигатуры возможен. Как известно, применение технологической

солевой смеси – флюсующих добавок смещает равновесие реакций восстановления в сторону образования продуктов.

Для изучения возможности восстановления эрбия из оксида проводили эксперименты с различным составом флюса для выяснения наиболее предпочтительного состава солевой смеси. В ходе исследования были изучены пять составов, которые кроме оксида эрбия (Er_2O_3), включали: состав №1 – хлорид калия; состав №2 – эквимольная смесь хлорида натрия и хлорида калия; состав №3 – как состав №2 с добавкой фторида натрия; состав №4 как состав №2 с добавкой фторида алюминия; состав №5 как состав №2 с добавками фторида натрия и фторида алюминия. Данные о химическом составе флюсов, использованных для получения лигатуры Al-Er, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Данные об исходном химическом составе флюсов, использованных для получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением оксида.

№	Состав флюса, мас. %				
	NaCl	KCl	NaF	AlF_3	Er_2O_3
1	-	78,26	-	-	21,74
2	39,70	38,84	-	-	21,46
3	37,69	40,13	22,17	-	22,17
4	29,36	32,13	0,00	17,23	21,28
5	29,32	31,07	15,97	17,72	21,88

Условия и результаты опытов приведены в таблице 4.2. Флюсы готовились из просушенных при 100-120 °С солей и оксида эрбия без предварительного переплавления в зернолит. Время восстановительной плавки составляло 20-30 минут.

Установлено, что процесс восстановления оксида эрбия при использовании составов №1 и №2 практически не протекает (таблица 4.2, опыты 1-2 и 3-4), при этом использование, как хлорида калия, так и эквимольной смеси $\text{KCl} + \text{NaCl}$ не влияет на исход реакции восстановления.

Таблица 4.2 – Условия и результаты опытов по восстановительному синтезу лигатуры Al-Er из оксида в составе хлоридно-фторидного флюса

№ п/п	Состав флюса					Температура, °C	Содержание, 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	4,040	44,72
10	+	+	+	+	+	900	5,209	57,65

Добавка к хлоридному флюсу фторида натрия (опыты 5-6, состав №3) активизировала ход процесса. Добавка к хлоридному флюсу фторида алюминия (опыты 7-8, состав №4) также увеличивает выход эрбия в лигатуру, но не выше, чем в опытах с добавкой фторида натрия. Совместная добавка фторидов натрия и алюминия (опыты 9-10, состав №5) приводит к более полному протеканию реакции восстановления. Однако выход эрбия в лигатуру остается на уровне не выше 60%. Из анализа полученных данных видно, что выход эрбия в лигатуру коррелирует с температурой процесса. С увеличением температуры с 800 до 900 °C содержание эрбия в лигатуре для составов №1, 2 увеличивается незначительно, а для состава №3 – на 11,6%; состав №4 – на 3,4%; состав №5 – на 13,4 % относительно расчетного.

Как показывают результаты, AlF₃ и NaF оказывают фторирующий эффект на оксид эрбия, по-видимому, образуются оксифторид и фторид эрбия. Фторид натрия, помимо фторирования оксида эрбия, вероятно, должен связывать образующийся фторид в комплексное соединение – фторэрбиат натрия.

Согласно термодинамическим данным, процесс фторирования фторидом натрия менее вероятен, чем фторидом алюминия, но, как показывают результаты экспериментов, при предположении, что степень фторирования пропорциональна выходу эрбия в лигатуру, то из сравнения результатов опытов 5-6 и 7-8 можно ошибочно оценить, что фторирующее действие AlF_3 выше, чем у фторида алюминия, однако, при анализе мольных отношений на единицу количества вещества оксида эрбия выяснено, что фторирующий эффект для этих фторидов соизмерим. Совместное присутствие фторида натрия с фторидом алюминия с криолитовым отношением (К.О.) равным 1,8 повышает выход эрбия относительно отдельно присутствующих в составах №3 и №4 фторида натрия и алюминия соответственно. По-видимому, присутствие NaF и AlF_3 оказывают синергетический эффект, который обеспечивает более полное фторирование и комплексобразование, что приводит к более высокому выходу эрбия в лигатуру.

Результаты проведенных опытов свидетельствуют о том, что для наиболее полного восстановления эрбия в лигатуру, во-первых, исходный состав флюса должен содержать как хлориды, так и фториды щелочных металлов и алюминия, во-вторых, температура процесса восстановления должна достигать $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2 Исследование фазового состава зернолитов (флюсов) для получения лигатуры алюминий-эrbий из оксида

Для определения механизма взаимодействия оксида эрбия с компонентами хлоридно-фторидного расплава было проведено исследование фазового состава флюсов, предназначенных для получения лигатуры алюминий-эrbий из оксида, были подготовлены флюсы, составы которых представлены в таблице 4.3, переплавлялись в зернолит. Флюсы готовились из просушенных при $100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ солей и оксида эрбия. Температура в печи во время переплавления флюсов в зернолит поддерживалась в интервале $800-850\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки составляло 15-20 мин., проводилось два перемешивания – первое в середине выдержки,

второе – непосредственно после извлечения тигля с флюсом из печи, в процессе кристаллизации расплава.

Таблица 4.3 – Исходные составы флюсов для получения зернолитов

№ п/п	Масса компонентов, г								КО	Общая масса, г
	Er ₂ O ₃	%	NaF	%	AlF ₃	%	KCl	%		
1	2,03	20,61	-	-	1,55	15,74	6,27	63,65	-	9,85
2	2,05	18,14	1,43	12,65	1,82	16,11	6,00	53,10	1,57	11,30
3	2,01	16,04	2,43	19,39	1,83	14,60	6,26	49,96	2,66	12,53

Согласно термодинамическим расчетам (рисунок 2.19), фторид алюминия обладает высоким фторирующим действием по отношению к оксиду эрбия, что было подтверждено экспериментально в предыдущем разделе. Изложенное делает фторид алюминия обязательным компонентом флюса для получения лигатуры с эрбием из его оксида.

Рентгенограммы переплавленных составов флюсов - зернолитов, указанных в таблице 4.3, представлены на рисунках 4.1-4.3 [147]. В результате анализа представленных рентгенограмм были выявлены основные фазы, которые образуются в результате сплавления солевых смесей, представленных в таблице 4.3.

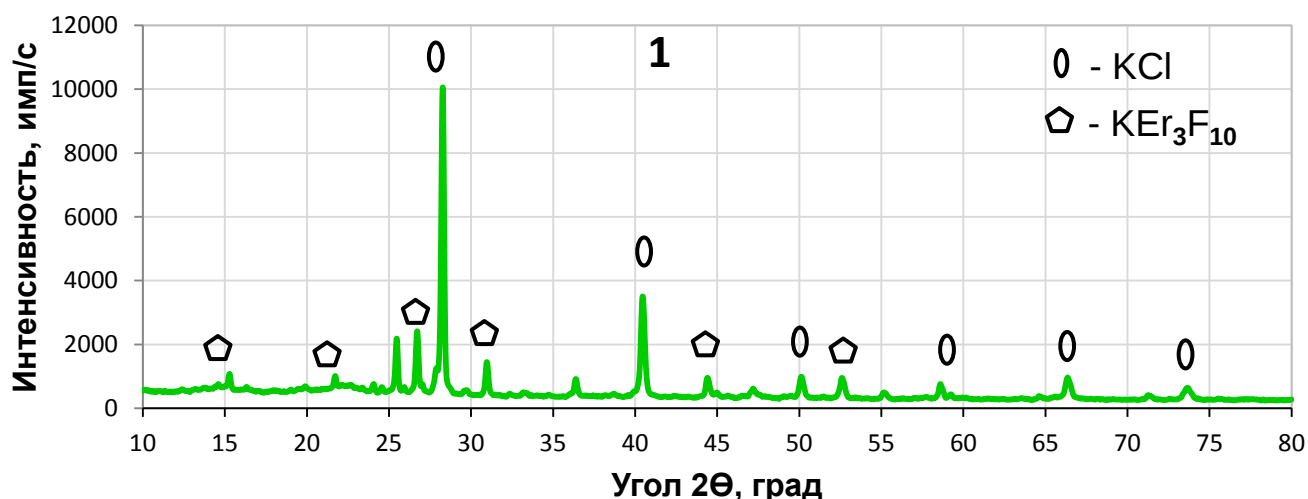


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма зернолита состава №1 таблицы 4.3

В образце состава №1 было выявлено две кристаллические фазы: KCl, KEr₃F₁₀. Наличие фторидной эрбийсодержащей фазы свидетельствует о

протекании реакции $\text{Er}_2\text{O}_3 + 2\text{AlF}_3 = 2\text{ErF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Присутствие калия на ионном уровне в расплаве флюса обуславливает образование комплексного соединения - декафтортриэрибата калия ($\text{KEr}_3\text{F}_{10}$). В образце состава №1 оксид алюминия не был обнаружен, возможно, из-за того, что его концентрация была ниже предела чувствительности рентгеновского метода.

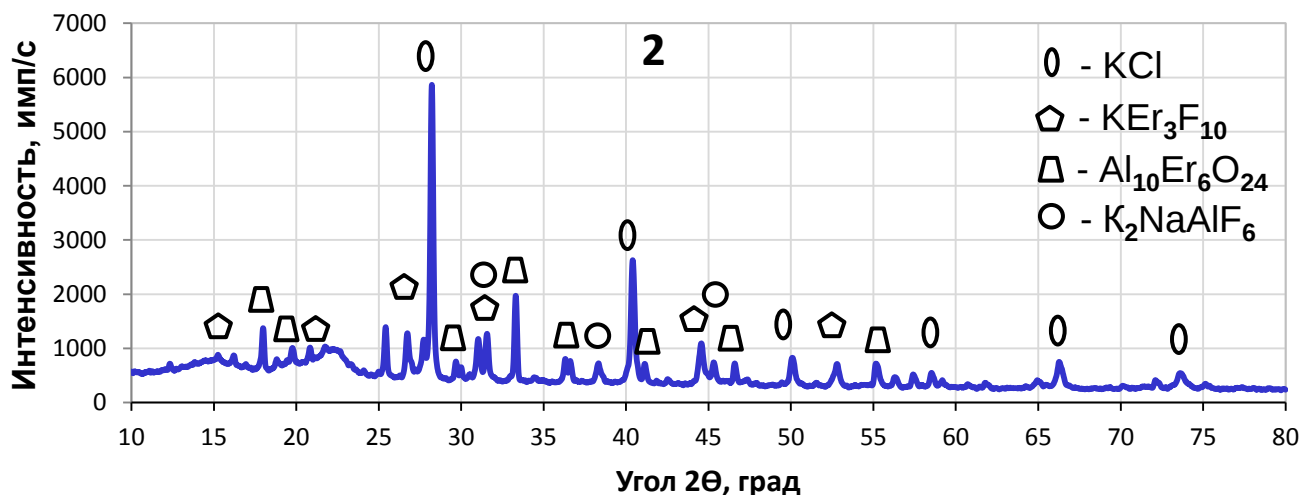


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма зернолита состава №2 таблицы 4.3

Образец №2 имел в своем составе четыре фазы: KCl , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$, $\text{Al}_{10}\text{Er}_6\text{O}_{24}$, K_2NaAlF_6 . Обнаруженная оксидная фаза $\text{Al}_{10}\text{Er}_6\text{O}_{24}$ свидетельствует о не полном протекании процесса фторирования оксида эрбия. Возможно, полное фторирование не достигается по причине снижения активности, не связанного с криолитообразующей фазой фторида алюминия, и отсутствием ионного обмена хлорид-иона на фторид-ион ($\text{NaF} + \text{KCl} = \text{NaCl} + \text{KF}$), так как последний задействован в образовании комплексного иона $[\text{AlF}_6]^{-3}$.

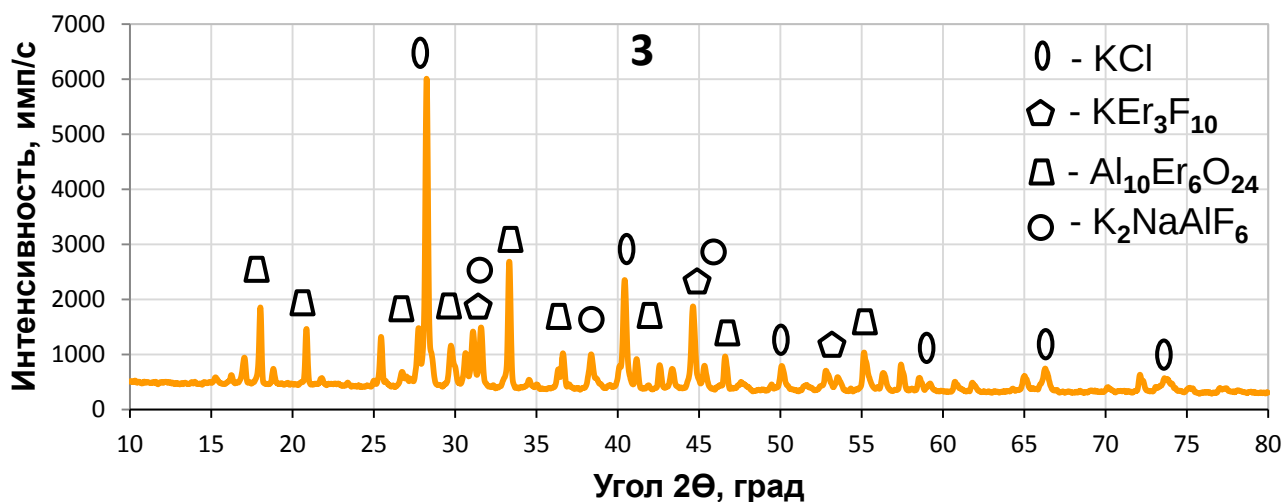


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма зернолита состава №3 таблицы 4.3

Состав образца №3 качественно идентичен образцу №2.

Сравнительный анализ приведенных рентгенограмм показывает, что в отсутствие фторида натрия происходит практически полное фторирование оксида эрбия фторидом алюминия. В составах №2 и №3 присутствует фторид натрия, который с фторидом алюминия образует фазу K_2NaAlF_6 , а эрбийсодержащую фазу (например $NaErF_4$) не образует. При сравнении рентгенограмм на рисунках 4.2 и 4.3 (составы №2 и №3 соответственно) выявлено, что с увеличением содержания NaF и соответственным увеличением криолитового отношения (КО) от 1,57 до 2,66 интенсивность пиков кристаллических фаз: KEr_3F_{10} - уменьшается, а $Al_{10}Er_6O_{24}$ - увеличивается. Это может косвенно свидетельствовать об уменьшении количества профторированного оксида эрбия.

Для более достоверного и точного выявления фазового состава зернолитов они были выдержаны в дистиллированной воде для отделения водорастворимой фазы (KCl). В результате рентгенофазового анализа зернолитов без хлорида калия были более точно выявлены фазы K_2NaAlF_6 , KEr_3F_{10} и $Al_{10}Er_6O_{24}$, рентгенограммы которых представлены на рисунках 4.4-4.6. Отделение доминирующего количества KCl от смеси упрощает определение фазового состава проб, в том числе и при частичном наложении пиков интенсивностей фаз KEr_3F_{10} и K_2NaAlF_6 [136].

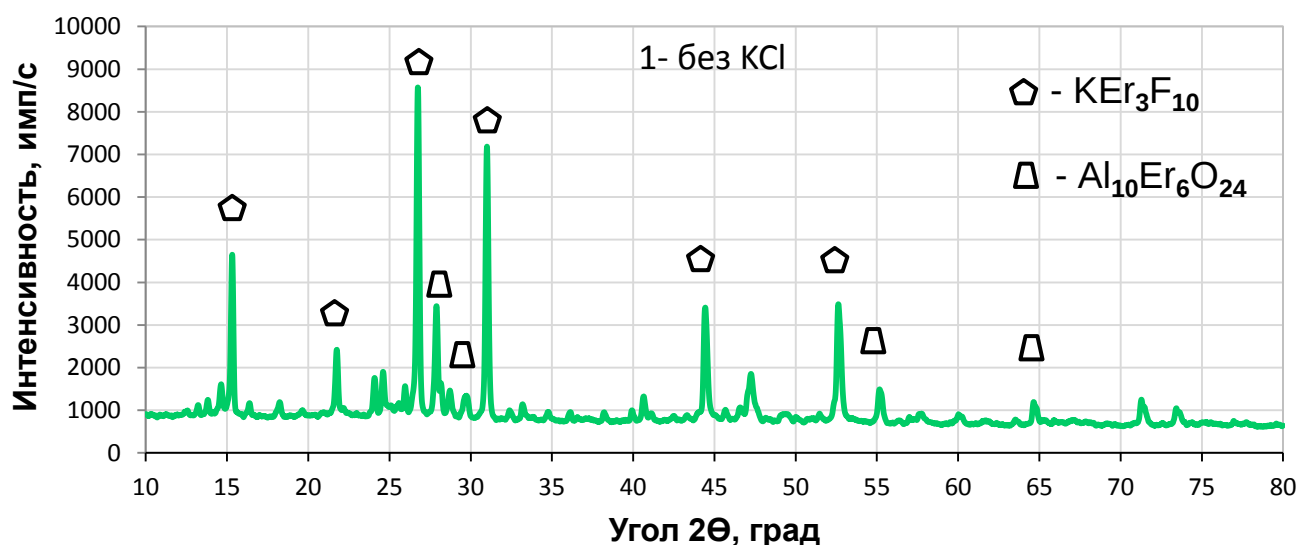


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма зернолита состава №1 без KCl

В результате рентгенофазового анализа зернолита №1 без хлорида калия были выявлена фаза $\text{Al}_{10}\text{Er}_6\text{O}_{24}$, которая ранее не была обнаружена по причине того, что концентрация этой фазы была ниже предела чувствительности рентгеновского метода.

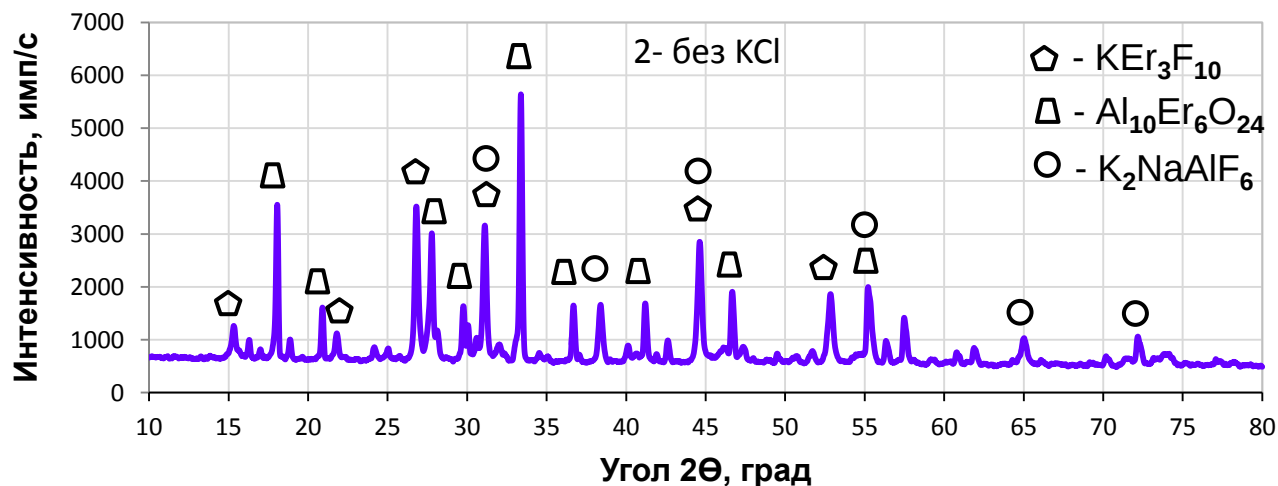


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма зернолита состава №2 без KCl

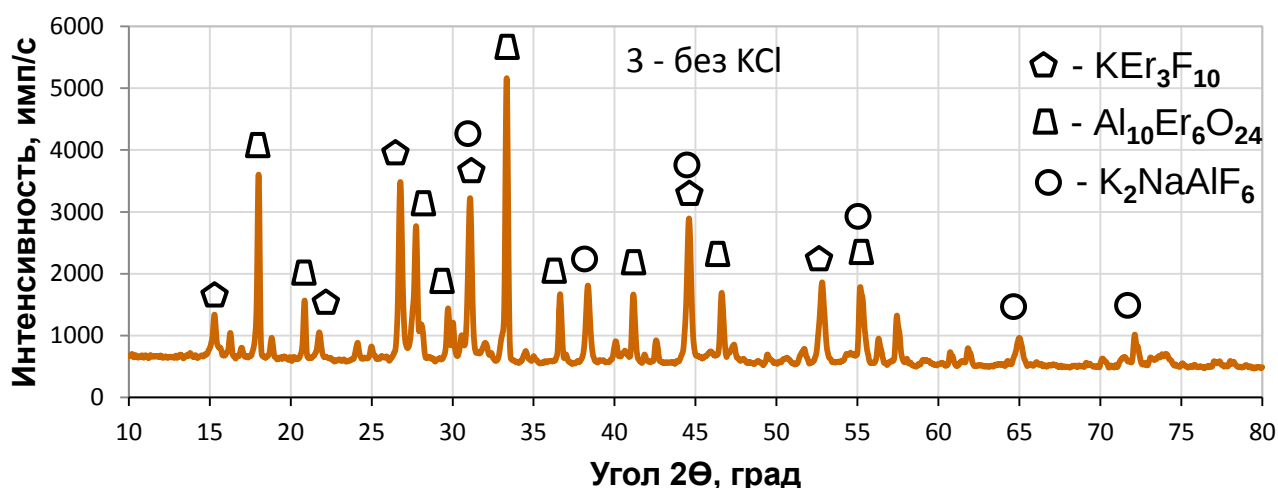


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма зернолита состава №3 без KCl

В результате исследования фазового состава флюсов для получения лигатуры алюминий-эрбий можно сделать следующие выводы:

- AlF_3 оказывает значительный фторирующий эффект на оксид эрбия, что в результате способствует образованию комплексного соединения $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ в хлоридно-фторидном расплаве, полученном при плавлении технологической солевой смеси как содержащей, так и не содержащей NaF.

- фторид натрия в присутствии фторида алюминия, из-за образования эльпасолита K_2NaAlF_6 , уменьшает фторирующий эффект на оксид эрбия, что в результате приводит к снижению содержания комплексного соединения KEr_3F_{10} и связывает эрбий в двойной оксид $5Al_2O_3 \cdot 3Er_2O_3$ ($Al_{10}Er_6O_{24}$).

- увеличение криолитового отношения с 1,57 на 2,66 уменьшает количество фазы KEr_3F_{10} , а количество фазы $Al_{10}Er_6O_{24}$ увеличивает.

4.3 Изучение влияния подготовки расплава и перемешивания на получение лигатуры алюминий-эрбий

Из анализа научно-технической литературы известен способ подготовки расплава – предварительное переплавление солевой смеси в зернолит с последующим дроблением [83]. Переплавление в зернолит обеспечивает образование прекурсоров – промежуточных соединений и их равномерное распределение в объеме расплава [93].

Перемешивание расплава в процессе восстановления позволяет ускорить растворение интерметаллидов за счет уменьшения толщины пограничного диффузионного слоя и ускорения лимитирующего процесса – растворения образованных интерметаллидов, что обеспечивает более полный переход эрбия в состав лигатуры.

Для исследования влияния подготовки флюса и перемешивания расплавов в процессе алюминотермического восстановления, проведено исследование по алюминотермическому восстановлению хлоридно-фторидного расплава, полученного из зернолита, т.е. из предварительно переплавленных компонентов флюса: фторида алюминия, фторида натрия, хлорида калия и оксида эрбия. Зернолит подготавливали следующим образом. Все компоненты в необходимом количестве просушивались при 100-150 °С, наплавлялся хлорид калия (80% навески), в него вводилась смесь остальных компонентов и оставшегося хлорида калия (20% навески).

Условия и результаты экспериментов по восстановлению эрбия из флюса, содержащего оксид эрбия, фторид натрия, фторид алюминия и хлорид калия, предварительно переплавленного в зернолит, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Условия и результаты экспериментальных плавов по восстановлению эрбия из флюса, содержащего оксид эрбия, предварительно переплавленного в зернолит

№ п/п	КО	Температура, °С	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
П р и м е ч а н и е - Представленные результаты являются средними из двух-трех опытов					

Из анализа полученных данных [147, 148] 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 70 %. Применение перемешивания уменьшает диффузионное торможение, возникающее ввиду образования слоя интерметаллидов на поверхности расплава, который затрудняет отвод интерметаллидов Al_3Er от границы расплава вглубь и дальнейший переход эрбия в лигатуру, за счет уменьшения диффузионного слоя. Увеличение температуры проведения процесса способствует более полному протеканию реакции восстановления, так для плавов проведенных без перемешивания (1, 3, 5, 7) увеличение температуры с 800 °С до 900 °С приводит к увеличению выхода на 9,5-11 %, а для плавов с перемешиванием (2, 4, 6, 8) – на 2-2,5 %. Кроме этого, предварительное переплавление флюса в зернолит позволяет повысить выход

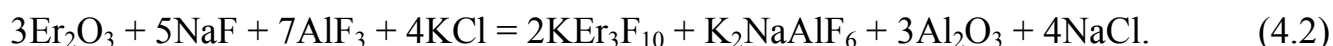
эрбия в сплав за счет более равномерного распределения эрбиевых соединений. Полученные данные показывают, что с уменьшением КО, значение выхода эрбия в лигатуру незначительно увеличивается.

При получении лигатуры происходит взаимодействие расплавленной смеси солей с расплавом алюминия, что, вероятно, сказывается на равновесии системы исследованных составов флюса. Когда во флюсе присутствует фторид алюминия, то при контакте его с алюминием образуется соединение низшей валентности (субсоединение) по реакции:



Субсоединение AlF вероятно тоже будет оказывать фторирующий эффект на оксид эрбия.

С учетом результатов рентгенофазового анализа реакция взаимодействия оксида эрбия с компонентами флюса имеет вид:



На основании результатов проведенных лабораторных исследований разработана технологическая схема получения лигатуры алюминий-эрбий с использованием в качестве исходного сырья оксида эрбия.

В общем виде разработанная технологическая схема (рисунок 4.7) включает:

- подготовку технологической солевой смеси, состоящей из оксида эрбия, хлорида калия, фторида натрия, фторида алюминия (просушивание, взвешивание);
- плавление технологической солевой смеси с получением зернолита - кристаллизованного хлоридно-фторидного расплава;
- алюминотермическое восстановление эрбия из хлоридно-фторидного расплава с получением лигатуры;
- разливку лигатуры в изложницы.

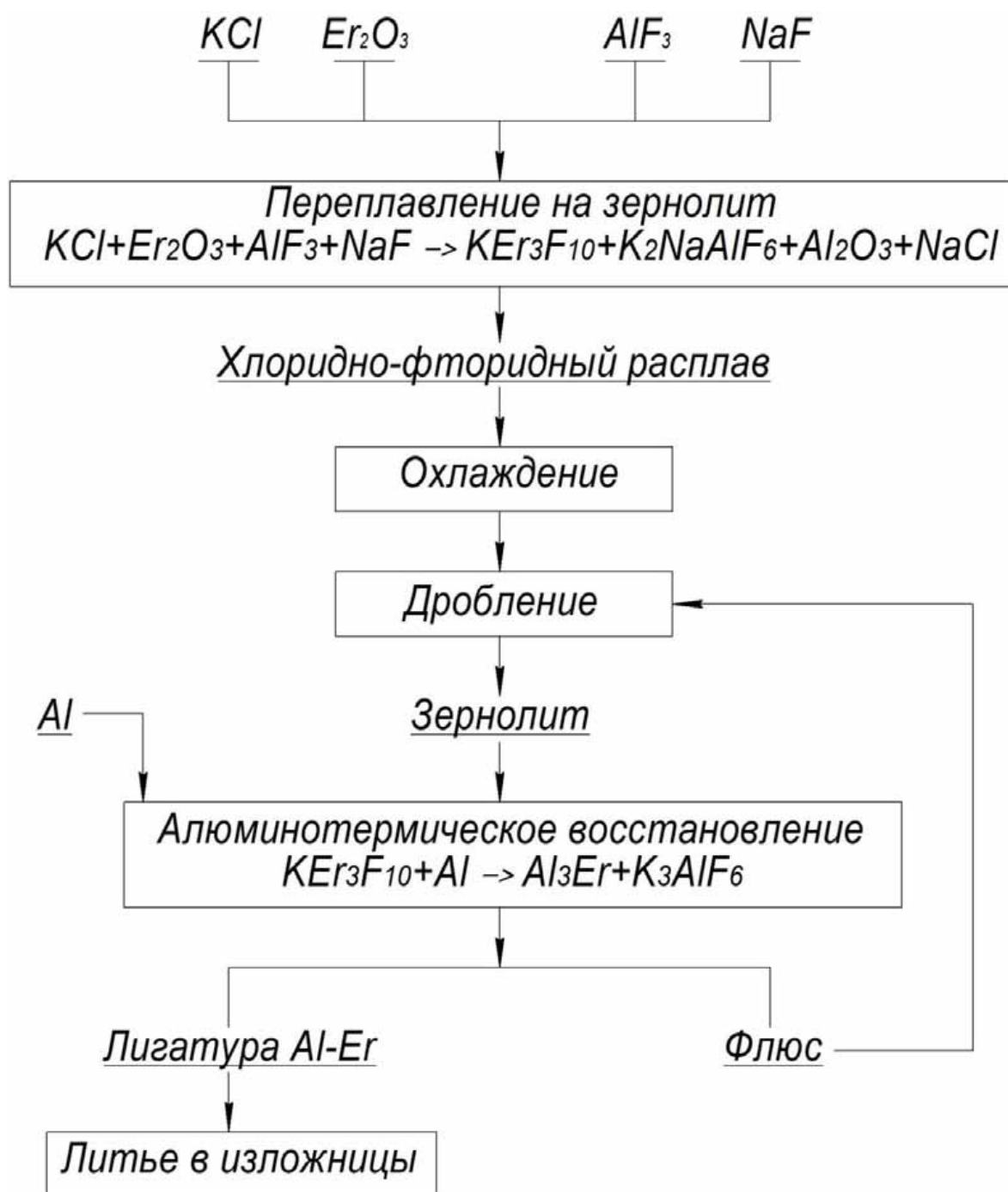


Рисунок 4.7 – Технологическая схема производства лигатуры алюминий-эрбий

4.4 Металлографическое исследование полученных лигатур

Микроструктура полученной лигатуры алюминий-эрбий с содержанием Er 3,5 мас.% (рисунок 4.8 а, 4.8 б, 4.8 в) состоит из дендритов α-Al (светлые участки) и эвтектических колоний состава Al + Al₃Er (темные участки) с высокой дисперсностью фаз. Двухфазное строение лигатуры полученной

алюминотермическим восстановлением из хлоридно-фторидного расплава, содержащего оксид эрбия, подтверждено рентгенофазовым анализом (рисунок 4.8 г).

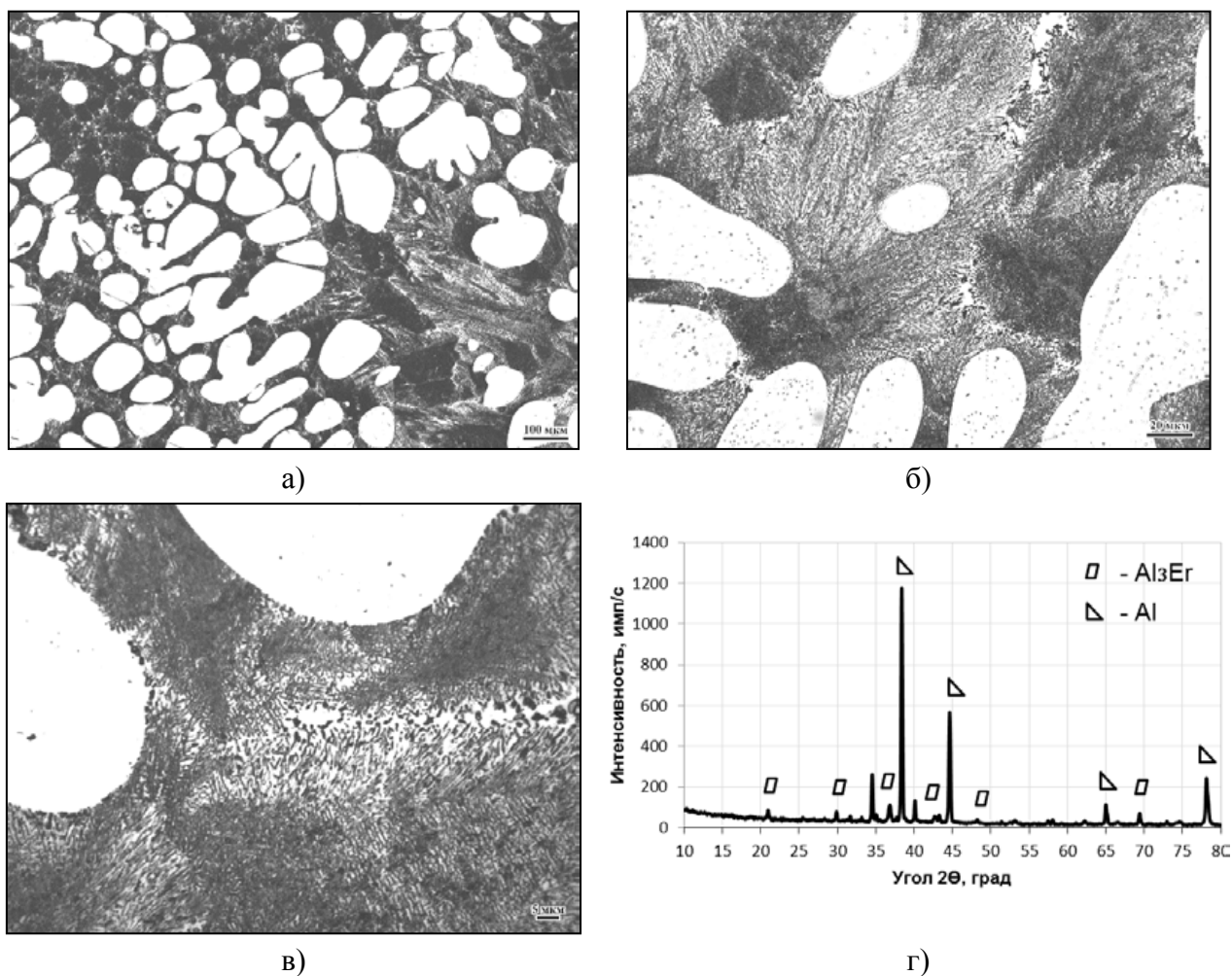


Рисунок 4.8 – Изображения микроструктуры лигатуры Al-3,5 мас.% Er (а – $\times 100$, б – $\times 500$, в – $\times 1000$) и рентгенограммы полученной лигатуры Al-Er (г)

Необходимо отметить, что микроструктура лигатуры Al-Er, полученной алюминотермическим восстановлением оксида эрбия из хлоридно-фторидного расплава имеет аналогичное внутреннее строение, что и лигатура, полученная при алюминотермическом восстановлении фторида эрбия.

В лигатуре алюминий-эрбий, полученной алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидного расплава, содержащего оксид эрбия, отсутствуют оксидные включения, что подтверждено рентгенограммой (рисунок 4.8 г). Указанный факт делает данный способ получения лигатуры более предпочтительным способу прямого сплавления, по которому в лигатуре присутствуют оксидные соединения [45], снижающие качество лигатуры.

Микротвердость индентирования твердорастворной и эвтектической областей лигатур равны 32,141 Н/мм² и 51,179 Н/мм² соответственно.

Электронные изображения микроструктуры и результаты РСМА лигатуры полученной из оксида эрбия представлены на рисунке 4.9.

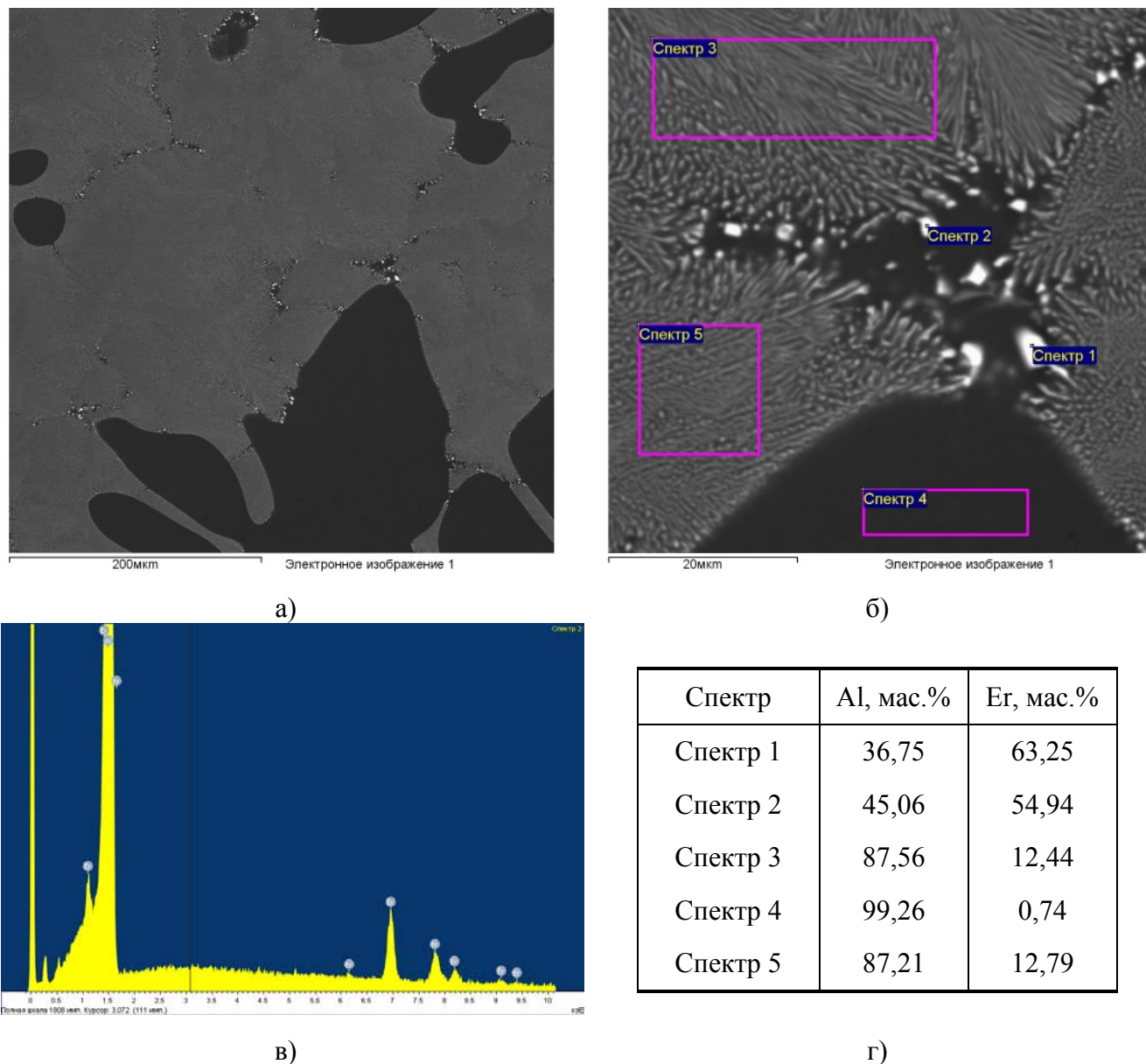


Рисунок 4.9 – Электронные изображения микроструктуры и результаты РСМА лигатуры Al-Er, а – x200 ; б – x2000; в – спектр 3; г- x1400; д - результаты РСМА.

На рисунке 4.10 представлены микроструктуры лигатур отлитых с высокой скоростью охлаждения (~ 100 °C/c). Морфология микроструктуры лигатуры сильно отличается от микроструктур, приведенных ранее. Первичные кристаллы отдельных ИМС Al_3Er в структуре отсутствуют. По границам измельченных

дендритных ячеек твердого раствора Al можно наблюдать тонкие слои дисперсной эвтектики, которая еще больше обогащена эрбием – 20-25 мас. %.

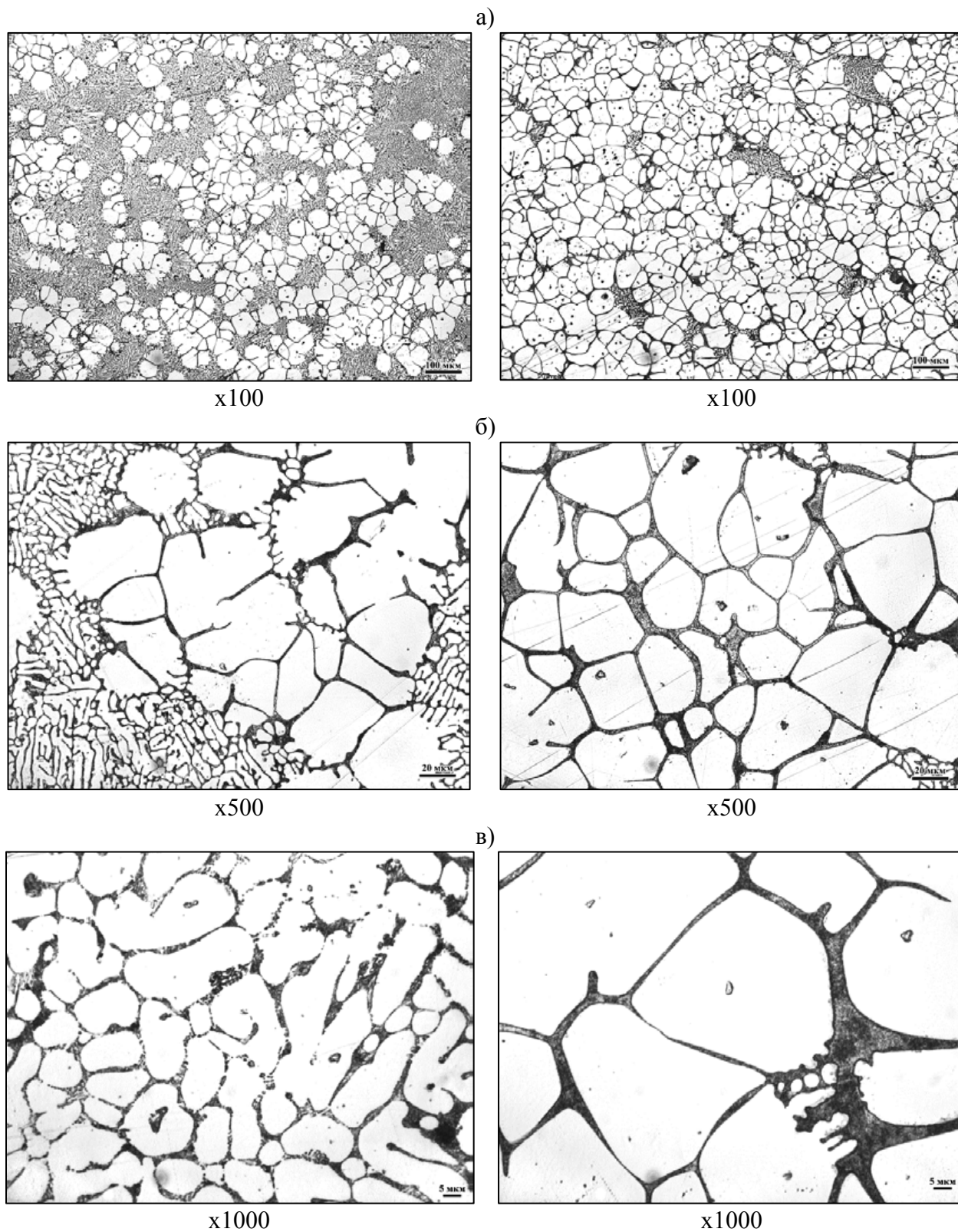


Рисунок 4.10 – Микроструктуры лигатур отлитых с высокой скоростью охлаждения ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$)

Микротвердость образца лигатуры отлитой с высокой скоростью охлаждения, содержащей 4,2 мас.% эрбия по областям, имеет следующие значения: 1 область (твердорастворная) - 29,859 Н/мм², 2 область (эвтектическая) - 40,940 Н/мм². Результаты анализа микротвердости области 2 затруднены тем, что большинство участков данной области меньше, чем получаемый отпечаток, в результате чего отпечаток задевает соседние области, и значение микротвердости носит усредненный характер.

Электронные изображения микроструктуры и результаты РСМА лигатур отлитых с высокой скоростью охлаждения представлены на рисунке 4.11.

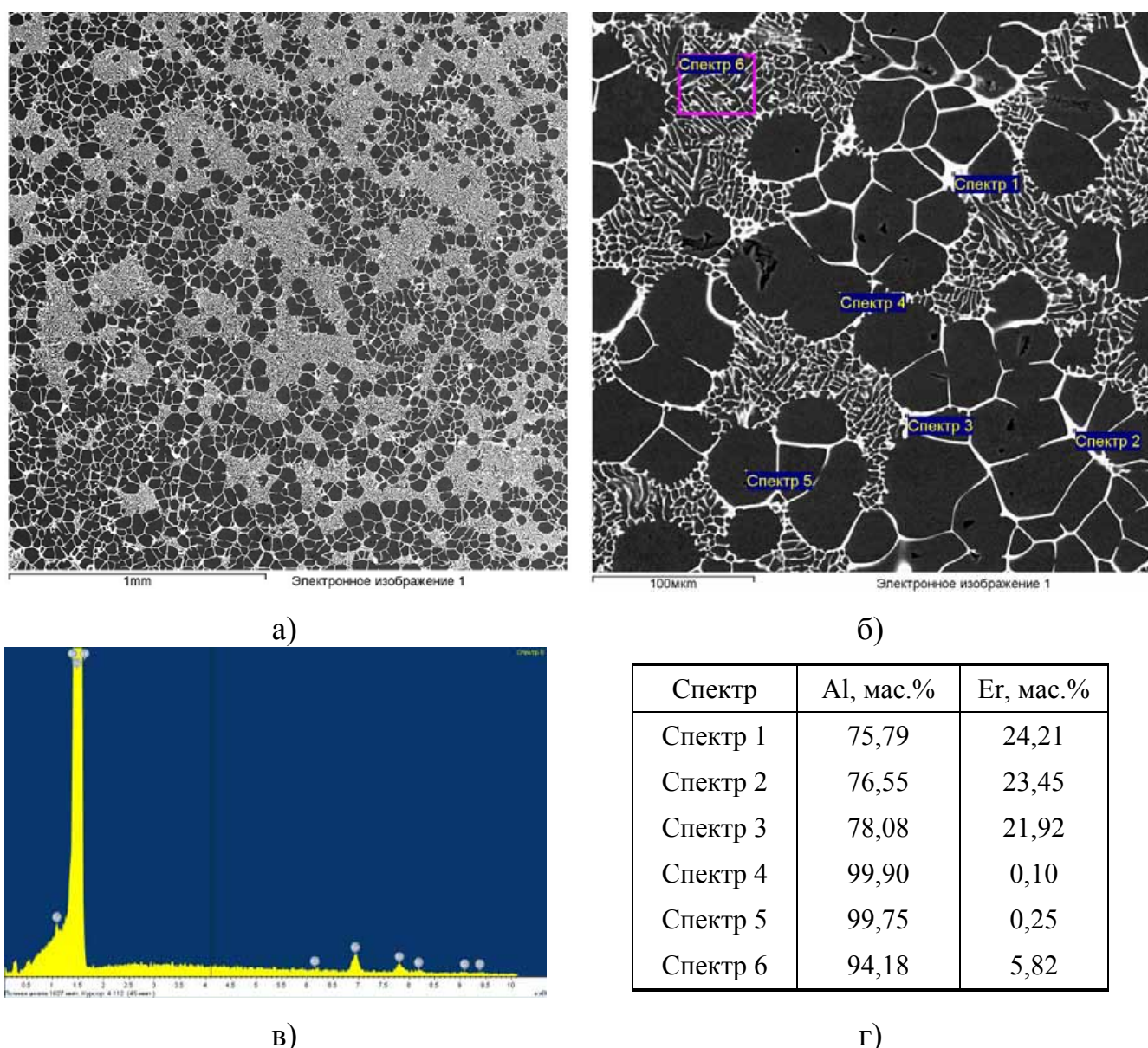
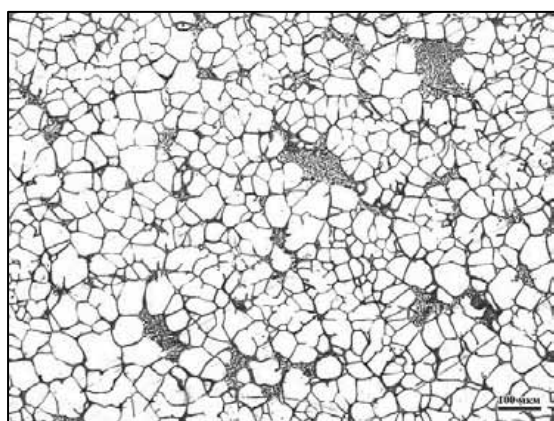


Рисунок 4.11 – Электронные изображения микроструктуры и результаты РСМА лигатуры Al-Er, а – x40 ; б – x400; в – спектр 1; г - результаты РСМА.

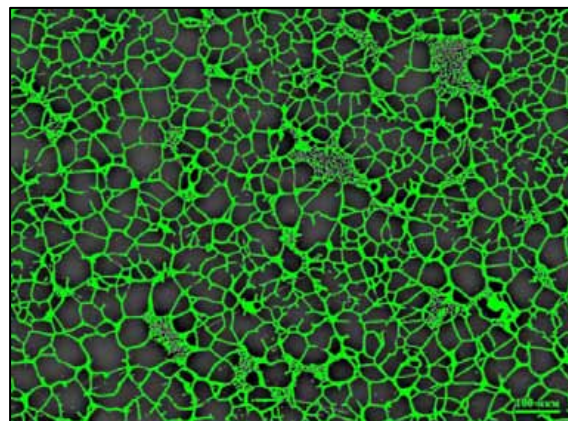
Таким образом, высокоскоростная кристаллизация лигатуры алюминий-эрбий вызвала следующие изменения микроструктуры:

- измельчение зерна, практически полному отсутствию ветвей дендритов (ячеистая структура);
- уменьшение толщины эвтектических прослоек, более равномерное «обволакивание» зерен алюминия и увеличением содержания Er в эвтектике (по данным РСМА).

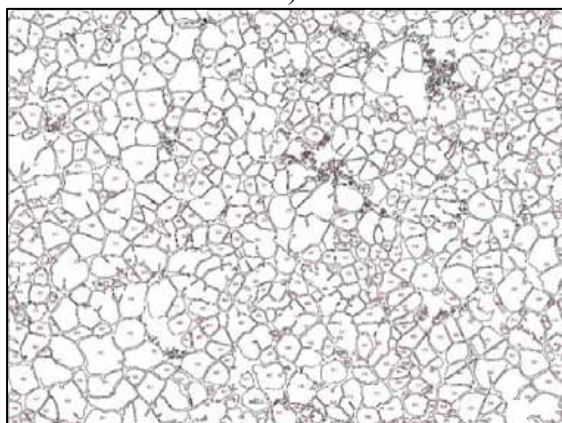
Для определения размера зерна применяли программу-анализатор изображений "ImageJ". Для этого исходное изображение шлифа (рисунок 4.12 а) загружали в программу, далее задавался масштаб, были найдены границы объектов, т.е. зерен (рисунок 4.12 б).



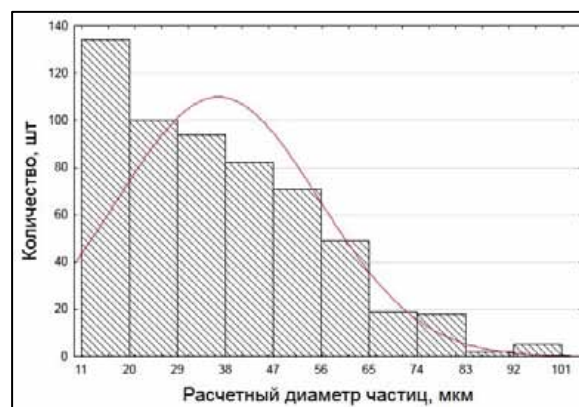
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.12 – Изображения и измерения объектов: а – оригинальное изображение, б – пороговое изображение, в – схематичный контур и нумерация частиц, г – гистограмма распределения частиц

Далее у каждого зерна был автоматически определен контур, присвоен номер (рисунок 4.12 в), и определена площадь, далее рассчитывали

эквивалентную площадь эллипса с последующим расчетом диаметра частиц твердого раствора, результаты расчета представлены в виде гистограммы. (рисунок 4.12 г). В результате средний размер зерна составил 36 мкм, что очень близко к значению, определенному методом секущих в соответствии с ГОСТ 21073.3-75 (33 мкм).

Таким образом, температурно-временные параметры процесса получения и литья лигатуры оказывают значительное влияние на эвтектическое строение лигатуры, форму выделений и соотношения между отдельными элементами микроструктуры.

4.5 Калькуляция себестоимости лигатуры алюминий-эrbий

Расчет количества и стоимости сырья, основных и вспомогательных материалов представлен в таблице 4.5. Цены на эrbий и его оксид были проанализированы с помощью портала Metaltorg.ru. В расчеты закладывались максимальная и минимальная цена за кг, и расчеты проводились с учетом таможенных пошлин на эrbиевое сырье (25% экспортная пошлина Китая и 5% российская пошлина на импорт).

Таблица 4.5 – Расчет затрат на сырье и материалы для производства лигатуры Al-Er из оксида эrbия

Статья расхода Сырье и материалы:	Количество лигатуры, кг/т	Цена за кг (Max), руб	Цена за кг (Min), руб	Сумма, руб (Max)	Сумма, руб (Min)
1. Оксид эrbия	163,3	2 929,5*	2 042,5*	333 542,3	478 387,4
2. Хлорид калия	485,4	60,0	60,0	29 124,0	29 124,0
3. Фторид натрия	113,4	90,0	90,0	10 206,0	10 206,0
4. Фторид алюминия	145,2	70,0	70,0	10 164,0	10 164,0
5. Алюминий	960	130,0	130,0	124 800,0	124 800,0
ИТОГО:	1 867,3	*- с учетом пошлин		507 836,3	652 681,4

Для сравнительной оценки в таблице 4.6 приведены расчетные данные по затратам на сырье и материалы для процесса производства лигатуры

алюминий-эrbий из металлического эrbия.

Таблица 4.6 – Расчет затрат на сырье и материалы для производства лигатуры Al-Er из металлического эrbия

Статья расхода Сырье и материалы:	Количество лигатуры, кг/т	Цена за кг (Max), руб	Цена за кг (Min), руб	Сумма, руб (Max)	Сумма, руб (Min)
1. Эрбий	55	24 412,5*	14 834,7*	1 342 687,5	815 906,4
2. Алюминий	960	130,0	130,0	124 800,0	124 800,0
3. Флюс	50	80,0	80,0	4 000,0	4 000,0
ИТОГО:	1 065	*- с учетом пошлин		1 471 487,5	944 706,4

В результате сравнения рассчитанных данных лигатура Al-Er по технологии алюминотермического восстановления оксида эrbия имеет себестоимость ниже на 436,9 - 818,8 тыс. руб. с тонны, что составляет около 50% от статьи затрат на сырье и материалы для производства лигатуры из металлического эrbия [147].

Из анализа цен на лигатуру Al-Er, произведенной в Китае, выяснено, что цена на китайском рынке находится в интервале от 50 до 200 долларов США/кг в зависимости от содержания Er, качества лигатуры и объема партии (по данным Интернет-ресурса Alibaba.com) без учета таможенных пошлин.

Выводы по Главе 4

В результате проведенного исследования определена возможность получения лигатуры алюминий-эrbий методом алюминотермического восстановления хлоридно-фторидного расплава, содержащего оксид эrbия, выявлен фазовый состав флюсов для получения лигатур, изучено влияние температуры, перемешивания, состава флюса и его подготовкой на выход эrbия в лигатуру, который находится на технологически приемлемом уровне -71%.

1. Исследование фазового состава флюсов для получения лигатуры алюминий-эrbий показало, что:

- AlF_3 оказывает значительный фторирующий эффект на оксид эrbия, что в результате способствует образованию комплексного соединения $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ в

хлоридно-фторидном расплаве, полученном при плавлении технологической солевой смеси как содержащей, так и не содержащей NaF.

- фторид натрия в присутствии фторида алюминия из-за образования эльпасолита K_2NaAlF_6 уменьшает фторирующий эффект на оксид эрбия, что в результате приводит к снижению содержания комплексного соединения KEr_3F_{10} и связывает эрбий в двойной оксид $5Al_2O_3 \cdot 3Er_2O_3$ ($Al_{10}Er_6O_{24}$).

- повышение криолитового отношения с 1,57 на 2,66 уменьшает количество фазы KEr_3F_{10} , а количество фазы $Al_{10}Er_6O_{24}$ увеличивает.

2. Результаты экспериментов по получению лигатур алюминий-эрбий из оксидного сырья (оксида эрбия), находящегося в хлоридно-фторидном расплаве, содержащем наряду с хлоридом калия, фторид натрия и фторид алюминия показывают более высокие результаты, чем результаты, где в составе флюса содержится либо только фторид натрия, либо - фторид алюминия. Это говорит о том, что присутствующий в системе расплав алюминия смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции за счет постепенного отвода KEr_3F_{10} из системы, путем его восстановления до металлического эрбия, который с алюминием образует интерметаллид Al_3Er . Формирование KEr_3F_{10} , по-видимому, происходит через стадию образования комплексного оксида – фазы $Al_{10}Er_6O_{24}$, так как эта фаза присутствует в составе зернолитов для получения лигатуры, где исходные составы солевых смесей содержат NaF и AlF_3 .

На основании анализа результатов экспериментальных плавов и изученного фазового состава флюсов принята попытка объяснить механизм процесса, который заключается в следующем: при плавлении солевой смеси (флюса), содержащей оксид эрбия, происходит его фторирование и последующее образование комплексного соединения - фторэрбиата калия (KEr_3F_{10}), которое является прекурсором для восстановления эрбия. Далее проходит реакция алюминотермического восстановления KEr_3F_{10} до металлического эрбия, который взаимодействуя с алюминием, формирует ИМС Al_3Er .

На основании результатов проведенных лабораторных исследований разработана технологическая схема получения лигатуры алюминий-эрбий с использованием в качестве исходного сырья оксида эрбия.

3. Микроструктура лигатуры Al-Er, полученной алюминотермическим восстановлением оксида эрбия из хлоридно-фторидного расплава, характеризуется наличием дендритов α -Al и эвтектических колоний состава Al + Al₃Er с высокой дисперсностью фаз.

4. Проведено технико-экономическое сравнение разработанной технологии получения лигатуры алюминий-эрбий из оксида эрбия с существующими зарубежными технологиями производства Al-Er лигатур с использованием в качестве исходного сырья металлического эрбия. Показано, что себестоимость производства 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.

Использование оксида эрбия в составе флюса для получения лигатуры алюминий-эрбий позволит повысить энергоэффективность и снизить себестоимость производства лигатуры за счет исключения из технологического цикла передела, связанного с получением безводного фторида эрбия.

Научное положение 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 Er₂O₃, AlF₃, NaF и KCl, и перемешиванием расплава при температуре 900°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате подготовки данной диссертационной работы научно обоснованы и разработаны технические решения для получения лигатуры алюминий – эрбий алюминотермическим способом восстановления хлоридно-фторидных расплавов, которые заключаются в следующих основных выводах:

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 $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl}$ методом ДТА позволило установить температуры фазовых переходов, соответствующих тройной эвтектике ($520\text{-}530^\circ\text{C}$) и выпадению твердого раствора на основе KCl ($675\text{-}712^\circ\text{C}$). Определены зависимости температуры фазовых переходов и химических взаимодействий 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 – декафтортриэрбиат 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-эрбий алюминотермическим восстановлением эрбия из хлоридно-фторидного расплава при использовании в качестве исходного флюса – смеси солей: ErF_3 , NaF , KCl . Применение предварительно переплавленной солевой смеси – зернолита и перемешивания обеспечивают 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 эрбиевых соединений.

7. Разработаны технологические основы получения лигатуры алюминий-эрбий, 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 в интервале от 3,4 до 6,1 мас.% на морфологию элементов структуры и микротвердость отдельных областей микроструктуры полученных лигатур.

9. Проведенное технико-экономическое сравнение разработанной технологии получения лигатуры алюминий-эрбий из оксида эрбия с существующими зарубежными технологиями 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сплавы редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий [и др.]. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1962. – 268 с.
2. Яценко С.П. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с р-металлами./ С.П. Яценко, Е.Г. Федорова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
3. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 114 с.
4. Спеддинг Ф. Редкоземельные металлы./ Ф. Спеддинг, А. Даан. – М.: Металлургия, 1965. – 610 с.
5. Ягодин Г.А. Технология редких металлов в атомной технике: учебное пособие для вузов / Г.А. Ягодин, О.А. Синегрибова, А.М. Чекмарев; под ред. Громова В.В. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
6. Повышение эффективности использования топлива в РБМК-1000 / В.Г. Аден [и др.] // Атомная энергия. – 2007. – Т. 103. – № 1. – С. 50-55.
7. Опыт использования уран-эрбиевого топлива на Игналинской АЭС / В.Н. Шевалдин [и др.] // Атомная энергия. – 1998. – Т. 85, – № 2. – С. 91-97.
8. Becker P.C. Erbium-doped fiber amplifiers. Fundamentals and technologies / P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson. – San Diego: Academic Press, 1999. – 464 p.
9. High-power double-clad Er-doped fiber laser / M.E. Likhachev [et. al.] // The International Society for Optical Engineering. – 2011. – №7914. – P. 791424-1-8.
10. Shen D.Y. High-power widely tunable Tm:fibre lasers pumped by an Er, Yb co-doped fibre laser at 1.6 μm / D.Y. Shen, J.K. Sahu, W.A. Clarkson // Opt. Express. – 2006. – №14. – P. 6084-6090.
11. Индуцированное излучение трехвалентных ионов эрбия в кристаллах иттриево-алюминиевого граната / Г.М. Зверев [и др.] // Ж.приклад.спектр. – 1974. – Т.21. – № 5. – С.820-823.

12. Белов К.П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения – новые магнитные материалы для техники / К.П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №1. – С. 94-99.
13. Advanced aluminum alloys containing rare-earth erbium / Z.R. Nie [et. al.] // Materials forum. – 2004. – Vol. 28. – P.197-201.
14. Knipling K.E. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys - A review / K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman // International Journal of Materials Research. – 2006. – Vol. 97(3). – P. 246-265.
15. Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates / M.E. Van Dalen [et. al.] // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – P. 4081-4089.
16. Захаров В.В. О возможности создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов / В.В. Захаров, И.А. Фисенко. // Технология легких сплавов. – 2015. – №4. – С. 40-44.
17. Microstructure and mechanical properties of a magnesium-aluminium-erbium alloys / S. Sankaranarayanan, B.M. [et. al.] // In: Manuel M.V., Singh A., Alderman M., Neelameggham N.R. (eds) Magnesium Technology 2015. Springer, Cham. – P. 445-449.
18. Patent 20170008132A1 US. Aluminum alloy and corresponding heat treatment process applied to manufacture aluminum/steel cladding plates resistant to high temperature brazing / Zuoren Nie [et. al.]. – priority date 20.09.2016; publication 12.02.2017.
19. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография / В.А. Михайлов. – К.: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет", 2010. – 223 с.
20. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н.А. Григорьев. - Екатеринбург: УрО РАН, 2009. - 382 с.
21. Ануфриева С.И. Минеральное редкоземельное сырье России и возможные технологии его переработки / С.И. Ануфриева, Л.З. Быховский, А.А. Рогожин // Всероссийская конференция по редкоземельным материалам

«РЗМ-2013». Тезисы докладов. 19-21 ноября 2013. Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. С. 21-22.

22. Руды редкоземельных металлов России. Серия геолого-экономическая, «Минеральное сырье» / В.В. Архангельская [и др.]. – М.: Изд. ВИМС, 2006. – 72 с.

23. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 382 с.

24. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. Учеб. пособие для вузов. / И.В. Шахно [и др.]; Под ред. К.А. Большакова. – Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.

25. Черемисина О.В. Термодинамические характеристики сорбционного извлечения и хроматографического разделения анионных комплексов эрбия и церия с Трилоном Б на слабоосновном анионите / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 3. – С. 443-450.

26. Пат. 2441087 РФ Способ экстракции редкоземельных элементов иттрия (III), церия (III) и эрбия (III) из водных растворов / Чиркст Д.Э. [и др.]; патентообладатель Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет). - 2010154737/02; заявл. 30.12.2010; опубл. 30.12.2010. Бюл. №3. – 6 с.

27. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – М: Металлургия, 1987. – 232 с.

28. Годовой отчет ОАО «Соликамский магниевый завод» [Электронный ресурс] URL: http://xn--glajo.xn--plai/raport/2017/godovoj_otchet_za_2016.pdf (дата обращения: 19.09.2017).

29. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов, пер с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

30. Gschneidner K.A. The Al-Er (Aluminum-Erbium) System / K.A. Gschneidner, Jr., F.W. Calderwood // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1988. – Vol. 9. – No. 6. – P. 677-678.

31. Patent 2010/0254850A1 US. Ceracon forging of L1₂ aluminum alloys /

Awadh B. Pandey. - US12419677; priority date 07.04.2009; publication 07.10.2010.

32. Дриц М.Е. Растворимость редкоземельных металлов в алюминии в твердом состоянии / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Нгуен Динь Шоа. // Изв. АН СССР Металлы. – 1969. – № 1. – С. 219-223.

33. Effect of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum / Li H. [et. al.] // Scr. Mater. – 2013. Vol. 68. – P. 59-62.

34. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов. – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.

35. Яценко С.П. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов / С.П. Яценко, В.Г. Хаяк. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.

36. Авраамов Ю.С. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства / Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. – М.: МГИУ, 1999. – 206 с.

37. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х. Дадашев; Под ред. Х.Б. Хоконова. – М.: Физматлит, 2007. – 280 с.

38. Alloying behavior of erbium in an Al–Cu–Mg alloy / X. Chen [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 505. – P. 201-205.

39. Яценко С.П. Скандий: наука и технология / С. П. Яценко, Л.А. Пасечник; отв. ред. Н.А. Сабирзянов; Ин-т химии твердого тела УрО РАН. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 364 с.

40. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al₃Er precipitate in Al–Er binary alloy / Y. Zhan [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 610. – P. 27-34.

41. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy / S.P. Wen, [et. al.] // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65 – P. 592-595.

42. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature / S. P. Wen [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 574. – P. 92-97.

43. Effect of Er additions on the precipitation strengthening of Al–Hf alloys / H. Wu [et. al.] // Scripta Materialia. – 2014. – Vol. 87. – P. 5-8.

44. A study of precipitation strengthening and recrystallization behavior in dilute Al–Er–Hf–Zr alloys / H. Wu [et. al.] // *Materials Science & Engineering A*. – 2015. – Vol. 639 – P. 307-313.
45. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al-0,2%Zr-0,1%Sc. / А.В. Поздняков, [и др.] // *Материаловедение и термическая обработка*. – 2016. – № 9 (735). – С. 25-30.
46. Effects of trace erbium on structure and tensile properties of Al-4.5Mg-0.7Mn alloy / X. Ji [et. al.] // *Chinese Journal of Rare Metals*. – 2006. – Vol. 30(4). – P. 462-465.
47. The effect of erbium on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr alloy / S. Wen [et. al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – Vol. 516. – P. 42-49.
48. Wang H. Study on The microstructure with high strength and high damage tolerance of 5E62 aluminum alloy. Beijing: Beijing University of Technology, 2015.
49. Effects of homogenization on microstructures and properties of a new type Al-Mg-Mn-Zr-Ti-Er alloy / L. He [et. al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – Vol.527. – P. 7510-7518.
50. Effects of Er/Sr/Cu additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloy during hot extrusion / H. Che [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 708. – P. 662-670.
51. Influence of the rare earth content on the electrochemical behaviour of Al–Mg–Er alloys / F. Rosalbino [et. al.] // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 435-441.
52. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy / A.V. Pozdniakov [et. al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 202. – P. 116-119.
53. Yang J. Form and refinement mechanism of element Er in Al-Zn-Mg alloy / J. Yang, Z. Nie, T. Jin. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2004. – Vol. 14(4). – P. 620-626.
54. Yang J. Study on effect and mechanism of rare-earth element Er on Al-Mg and Al-Zn-Mg alloys / J. Yang // Beijing: Beijing University of Technology. – 2004. – P. 87-89.

55. Patent 1436870A CN. Al-Zn-Mg-Er series rare earth aluminum alloy / Nie Zuoren [et al.]; applicant Beijing Industry University. – 03119119.3; priority date 14.03.2003; publication 20.08.2003.
56. Effect of trace rare earth element Er on Al-Zn-Mg alloy / G. Xu [et. al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2006. – Vol. 16. – P. 598-603.
57. New progress on Er-containing micro-alloying aluminum alloys / X. Wu [et. al.] // Materials Science Forum. – 2017. – Vol. 877. – P. 211-217.
58. Observation of formed Er phase in Al-Zn-Mg-Cu-Li alloys by TEM / Z. Zhao [et. al.] // Rare Metal Materials and Engineering. – 2004. – Vol. 33(10). – P. 1108-1111.
59. Effects of mini Zr, Er, Y on microstructures of cast Al-Zn-Mg-Cu alloy / X. Zhang [et. al.] // Journal of Central South University: Science and Technology. – 2008. – Vol. 39. – P. 1196-1200.
60. Liu Y. Effect of rare earth Er on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys / Y. Liu, Y. Zhang. // Xinjiang Nonferrous Metals. – 2010. – S1. – P. 60-65.
61. Colombo M. Er addition to Al-Si-Mg-based casting alloy: Effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties / M. Colombo, E. Gariboldi, A. Morri // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol.708. – P. 1234-1244.
62. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys / Z.M. Shi [et. al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 626. – P. 102-107.
63. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–20% Si alloy / Qinglin Li [et. al.] // Materials Science & Engineering A. – 2013. – Vol. 588. – P. 97-102.
64. Непрерывное литье алюминиевых сплавов: справочник / В.И. Напалков [и др.]. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. – 512 с.
65. Лигатурные сплавы Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, их получение, состав, структура / Э.А. Попова [и др.] // Расплавы. – 2013. – №3. – С. 13-19.
66. Опытные лигатуры Al–Sc–Y, Al–Zr–Y для модифицирования и легирования алюминиевых сплавов / Э.А. Попова [и др.] // Расплавы. – 2015. –

№2. – С. 53-59.

67. Косов Я.И. Перспективные композиции алюминиевых сплавов и лигатур / Я.И. Косов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – №11 (53). – Часть 4. – С. 73-77.

68. Попова Э.А. Синергетический эффект при модифицировании лигатурными сплавами с кубической решеткой алюминидов / Э.А. Попова, П.В. Котенков, Э.А. Пастухов // Расплавы. – 2016. – №2. – С. 186-191.

69. Никитин К. В. Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности / К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин. – Москва: Радуница, 2015. – 227 с.

70. Махов С.В. Основы кинетики и технологии алюминотермического получения Al – Zr-лигатуры из ZrO_2 в хлоридно-фторидных солевых расплавах / С.В. Махов, В.И. Москвитин, Д.А. Попов // Цветные металлы. – 2014. – № 11. – С. 69-72.

71. Александровский С.В. Влияние технологических факторов на получение алюминиевых лигатур с цирконием и скандием / С.В. Александровский, А.Р. Эрданов // Metallurg. – 2007. – № 7. – С. 63-69.

72. Цементационное получение "мастер-сплава" из фторидно-хлоридных расплавов / С.П. Яценко [и др.] // Расплавы. – 2006. – № 5. – С. 29-36.

73. Lu G. M. Preparation of Al-Sc master alloy by aluminothermy in $nNaF-AlF_3$ molten salt / G.M. Lu, X.S. Liu // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 1999. – 9(1). – P. 171-174.

74. Сизяков В.М. Перспективы применения методов нанометаллургии при получении легких и редких металлов и их соединений / В.М. Сизяков, С.В. Александровский // Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 15-19.

75. Preparation of Al-Sc Master Alloy by Aluminothermic Reaction with Special Molten Salt / Xu C. [et. al.] // In: Weiland H., Rollett A.D., Cassada W.A. (eds) ICAA13 Pittsburgh, 2012. P. 195-200.

76. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al-Sc / В.И. Никитин [и др.] // Литейное производство. – 2014. – № 11. –

С. 5-8.

77. Скачков В.М. Получение богатых РЗМ алюминиевых сплавов / В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 201-204.

78. Оценка технологий производства лигатур алюминия с Ti, Zr и В из различного исходного сырья / Г.А. Козловский [и др.] // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 53-56.

79. Получение сплавов и лигатур Al - Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ / А.А. Филатов [и др.] // Цветные металлы. – 2017. – № 11. – С. 27-31.

80. Синтез алюмо-скандиевых сплавов и лигатур в оксидно-фторидных расплавах / А.В. Суздальцев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 31. – С. 281-285.

81. Суздальцев А.В. Обзор современных способов получения лигатур Al – Sc / А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, А.Ю. Николаев // Цветные металлы. – 2018. – № 1. – С. 69-73.

82. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов / А.В. Суздальцев [и др.] // Расплавы. – 2018. – № 1. – С. 5-13.

83. Махов С.В. Исследование и разработка технологии алюминотермического производства алюминиево-скандиевой лигатуры из фторидного и оксидного сырья: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.03 / Махов Сергей Владимирович. – М., 1999. – 21 с.

84. Пат. 2593246 РФ Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Манн В.Х. [и др.]; патентообладатель Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр. – 2015115260/02; заявл. 22.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22. – 7 с.

85. Patent 1161484C (1352316) CN. Aluminium-erbium alloy / Nie Zuoren, Jin Tounan, Xu Guofu; Applicant: Univ Beijing Polytechnic. – 2001134612; priority date 07.11.2001; publication 11.08.2004.

86. Electrochemical formation of erbium-aluminum alloys from erbia in the chloride melts / Kui Liu [et. al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol.1016. – P. 434-441.

87. Electrochemical preparation of Al-Li-Er-Tm alloys by co-reduction / Yi Sun [et. al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2013. – Vol. 44. – P. 1605-1612.

88. Скачков В.М. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей / В.М. Скачков, С.П. Яценко // *Цветные металлы*. – 2014. – № 3. – С. 22-26.

89. Яценко С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. V. инъекция технологических порошков в жидкий алюминий / С.П. Яценко, В.М. Скачков, А.С. Яценко // *Расплавы*. – 2011. – № 4. – С. 41-46.

90. Махов С.В. Лигатуры алюминиевые: настоящее и будущее / С.В. Махов, В.И. Напалков // *Литейщик России*. – 2012. – № 8. – С. 21-25.

91. Соколов И.П. Введение в металлотермию: учеб. Пособие / И.П. Соколов, Н.Л. Пономарев. – М.: Металлургия, 1990. – 135 с.

92. Лякишев Н.П. Алюминотермия / Н.П. Лякишев [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.

93. Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур / С.В. Александровский [и др.]. – М.: Руда и металлы, 2004. – 162 с.

94. Белкин Г.И. Производство магниево-циркониевых лигатур и сплавов / Г.И. Белкин. – М.: Металлургиздат, 2001. – 216 с.

95. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов: учеб.-справочное пособие / В.И. Напалков [и др.]; Под. ред. В.И. Напалков. – М.:Теплотехник, 2011. – 489 с.

96. Thoma R.E. Phase Diagrams of Binary and Ternary Fluoride Systems in: J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith, *Advances in Molten Salt Chemistry*. Vol. 3. New York: Plenum Press, 1975. P. 275-455.

97. Коршунов Б.Г. Диаграммы плавкости солевых систем переходных элементов / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. – М.: Metallurgizdat, 1977. – 248 с.
98. Ардашникова Е.И. Неорганические фториды / Е.И. Ардашникова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Том 6. – №8. – С. 54-60.
99. Persson Kristin Materials Data on NaErF₄ (SG:141) by Materials Project [Электронный ресурс] 2016. United States. URL: <https://materialsproject.org/materials/mp-674459/> (Дата обращения 26.04.2018).
100. Фазовая диаграмма системы NaF-RF₃ (R = Tb, Dy, Er) // П.П. Федоров [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1996. – № 10 (41). – С. 1715-1719.
101. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part I. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. – Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain, 2000. – 520 p.
102. Дробот Д.В. Некоторые закономерности комплексообразования в расплавах, содержащих хлориды редкоземельных и щелочных металлов / Д.В. Дробот, Б.Г. Коршунов, З.М. Шевцова. В кн.: Физическая химия расплавленных солей. Труды 2-го Всесоюзного Совещания по физической химии расплавленных солей. 15 – 20 октября 1963 г. М. Изд-во «Металлургия», 1965. – С. 48-54.
103. Thoma R. E. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems / R.E. Thoma, H. Insley, and G.M. Hebert // Inorg. Chern. – 1966. – Vol. 5. – P. 12-22.
104. Etude du system KF-ErF₃ / S.Aléonard [et. al.] // Materials Research Bulletin. – 1973. – Vol. 8(6). – P. 605-617.
105. Москвитин В.И. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из ZrO₂ в хлоридно-фторидных солевых расплавах / В.И. Москвитин, Д.А. Попов, С.В. Махов // Цветные металлы. – 2012. – № 4. – С. 43-46.
106. Ипполитов Е.Г. Исследование систем MeF₂-LnF₃ / Е.Г. Ипполитов, Л.С. Гарашина, Б.Н. Жигарновский // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1968. – №4. – Вып. 2. – С. 49-53.

107. Гогодзе Н.Г. Диаграммы конденсированного состояния систем $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ / Н.Г. Гогодзе, Е.Г. Ипполитов, Б.Н. Жигарновский // Журнал неорганической химии. – 1972. – Т. 17. – №9. – С. 2588-2589.

108. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом [от AgBr - CsBr до $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ – Rb_2WO_4 . Справочник. / В.И. Посыпайко [и др.]. – М.: «Металлургия», 1977. – 416 с.

109. Пат. 2124574 РФ Способ получения лигатуры скандий - алюминий (его варианты) / Шубин А.Б., Зобнин С.С., Яценко С.П.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. - 97117120/02; заявл. 16.10.1997; Оpubл. 10.01.1999.

110. Пат. 2162112 РФ Способ получения скандийсодержащей лигатуры / Александровский С.В., Сизяков В.М.; патентообладатель Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (Технический университет). - 99115305/02; заявл. 19.07.1999; опубл. 20.01.2001. Бюл. 2.

111. Пат. 2218436 РФ Способ получения алюминий-скандиевой лигатуры/ Кондратьев С.В., Иванов В.С.; патентообладатель ООО «Ромекс». – 2002107943/02; заявл. 29.03.2002; опубл. 10.12.2003. Бюл. № 34.

112. Пат. 2213795 РФ Способ получения лигатуры алюминий-скандий (варианты) / Махов С.В., Москвитин В.И.; заявитель и патентообладатель Махов Сергей Владимирович. – 2002106416/02; заявл. 12.11.2001; опубл. 10.10.2003. Бюл. 28.

113. Пат. 2370560 РФ Способ получения алюминиевой лигатуры Al-Mg-Mn-Y для получения алюминиевых сплавов / Александровский С.В. [и др.]; патентообладатель Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (Технический университет). – 2008108695/02; заявл. 05.03.2008; опубл. 05.03.2008. Бюл. № 29. – 5 с.

114. А.с. 1549091 СССР Флюс для получения лигатуры алюминий-скандий / Семенченков А.А. [и др.]; заявитель Московский институт стали и сплавов. – 4414198/02, Заявл. 11.01.1988, Оpubл. 10.06.1999.

115. Галевский Г.В. Металлургия вторичного алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – Новосибирск: Наука, 1998. – 289 с.
116. Беляев А.И. Физическая химия расплавленных солей / А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина, Л.А. Фирсанова. – М.: Металлургиздат, 1957. – 259 с.
117. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and Flowsheet simulation // Pori: Outokumpu research Oy. – 2006. – 448 p.
118. Жуковский А.А. Физическая химия. / А.А. Жуковский Л.А. Шварцман. – М: Металлургия, 1976. – 544 с.
119. Москвитин В.И. Изучение взаимодействия оксида скандия с криолитовыми расплавами / В.И. Москвитин, С.В. Махов, В.И. Напалков // Технология легких сплавов. – 1990. – № 2. – С. 33-36.
120. Thermodynamic calculation on metallic thermoreduction during preparation of aluminum-rare master alloys / A.H. Ratner [et. al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2001. – Т. 11. – № 1. – P. 18-21.
121. Grain refinement in an Al–Er alloy during accumulative continuous extrusion forming / N. Su. [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 680. – P. 283-290.
122. Gao M.C. Lattice stability of aluminum-rare earth binary systems: A first-principles approach / M.C. Gao, A.D. Rollett M. Widom // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – Vol. 75. – P. 174120 1-16.
123. Zungang Mao First-principles phase stability, magnetic properties and solubility in aluminum-rare-earth (Al-RE) alloys and compound./ Mao Zungang, David N. Seidman, C. Wolverton // Acta Materialia. – 2011. – Vol.59. – P. 3659-3666.
124. Thermodynamic evaluation and optimization of Al-Gd, Al-Tb, Al-Dy, Al-Ho and Al-Er systems using a Modified Quasichemical Model for the liquid / Ji Liling [et. al.] // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2010. – Vol. 34. – P. 456-466.
125. Thermodynamic properties of binary alloys of Al-Er and Si-Er/ S.P. Sun [et. al.] // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2009. – Vol. 19 (9). –

P. 1580-1586.

126. Thermodynamic evaluation and optimization of the (KF + YF₃), (KCl + YCl₃) and (YF₃ + YbF₃) binary systems / Z. Kang [et. al.] // J. Chem. Thermodynamics. – Vol. 98. – 2016. – P. 242-253.

127. Практическое руководство по металлографии судостроительных материалов / А.И. Балуев [и др.]; Под ред. И.В. Горынина. – Л.: Судостроение, 1982. – 136 с.

128. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаноиды) / В.В. Серебренников. – Том I. Книга. 1 – Томск: ТГУ, 1961. – 813 с.

129. 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.

130. 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), Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН 18 сентября 2017 – Екатеринбург, 2017. С. 366-368.

131. Бажин В.Ю. Синтез скандиево-иттриевых лигатур на основе алюминия / В.Ю. Бажин, Я.И. Косов, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага // Металлы. – 2015. – №4. С. 9-14.

132. Косов Я.И. Форопыты по синтезу лигатуры алюминий эрбий из фторидно-хлоридного расплава / Я.И. Косов // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов»: мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвященная 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов. Иркутск, ИРНИТУ 19-20 апреля 2017. Иркутск: Изд-во «ИРНИТУ», 2017. С. 54-55.

133. Косов Я.И. Лигатура алюминий-эрбий (Al-Er), технология получения, структура, перспективы применения // «Новые материалы и технологии». Сборник докладов 16-ой ежегодной конференции молодых ученых и

специалистов. Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» 20 июля 2017. СПб., 2017. С. 48-49.

134. Луц А.Р. Построение феноменологической модели воздействия рафинирующих флюсов на процесс получения наноструктурного композита Al-5%Cu-10%TiC методом СВС / А.Р. Луц // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 3 (6). – С. 63-67.

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

136. Косов Я.И. Разработка технологии получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением с целью повышения прочностных свойств алюминиевых сплавов / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин. // Материалы международной научно-практической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2018: Сборник тезисов, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский горный университет 12-13 апреля 2018. СПб., 2018. С.64.

137. Яценко С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей I. рафинирование алюминия от натрия / С.П. Яценко, Н.А. Хохлова, А.С. Яценко // Расплавы. – 2008. – № 5. – С. 31-35.

138. Федотов И.Л. Особенности входного контроля модифицирующих алюминиевых лигатур / И.Л. Федотов, Д.С. Ульянов // Цветные металлы-2012: Сб. научн. статей. Красноярск: ООО «Версо». – 2012. – С. 710-714.

139. Жукова Л.А. Строение и свойства двойных металлических сплавов в жидком и аморфном состояниях / Л.А. Жукова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. – 74 с.

140. Zhukova L.A. Melts microheterogeneity in binary metallic systems having eutectic and monotectic transformations/ L.A. Zhukova, O.P. Aksyonova, A.A. Zhukov // Journal Of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98. – No 3. – P. 32015.

141. 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.

142. Подергин В.А. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов с алюминием и некоторые их свойства / В.А. Подергин // Порошковая металлургия. – 1966. – № 8 (44). – С. 76-85.

143. Косов Я.И. Технология алюминотермического получения лигатуры алюминий-эрбий и выделения интерметаллических частиц Al_3Er / Я.И. Косов // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов»: мат-лы VIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Иркутск, ИРНИТУ 26-27 апреля 2018. Иркутск: Изд-во «ИРНИТУ», 2018. С. 47-49.

144. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. Пер. с англ. Н.Г. Рябцева, В.П. Маширева. – М.: Металлургия, 1968. – 316с.

145. Пат. 2654222 РФ Способ получения лигатуры алюминий-эрбий / Бажин В.Ю., Сизяков В.М., Косов Я.И.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 2017125914; заявл. 18.07.2017; опубл. 17.05.2018, Бюл. №14. – 6 с.

146. Получение цирконийсодержащих материалов на основе эвдиалитового концентрата / С.В. Александровский [и др.] // Записки Горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 47-52.

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

148. Косов Я.И. Разработка эрбийсодержащих лигатур для новых высокопрочных алюминиевых сплавов // «Новые материалы и технологии». Сборник докладов 17-ой ежегодной конференции молодых ученых и специалистов. Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» 20-21 июня 2018. – СПб., 2018. С. 44-45.