

Попов Денис Андреевич

Исследование и разработка технологии алюминотермического
получения алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония в
хлоридно-фторидных расплавах

Специальность 05.16.02 – “Металлургия черных, цветных и редких металлов”

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

кандидат технических наук
старший научный сотрудник

Махов Сергей Владимирович

Официальные оппоненты:

Лебедев Владимир Александрович доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»,
заведующий кафедрой «Металлургии легких
металлов»

Никитин Константин Владимирович кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет»

Ведущая организация: Институт металлургии и металловедения им.А.А.Байкова РАН

Защита диссертации состоится «____» _____ г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д.3, ауд.____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Автореферат разослан «____» ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с ростом требований по надежности и долговечности конструкций из алюминиевых сплавов, способных работать в условиях повышенных и пониженных температур, резких тепловых ударов и др. особое значение имеет качество деформируемых полуфабрикатов. Применительно к металлургии алюминиевых сплавов проблема решается использованием различного вида алюминиевых лигатур. Наиболее эффективными модификаторами для алюминия и его сплавов являются скандий, бор, титан и цирконий, которые дают эффект уже при концентрациях порядка сотых долей процента. Так добавка десятых долей процента циркония к алюминию и его сплавам увеличивает предел прочности алюминия и обеспечивает высокую стабильность свойств при нагреве. В определенных случаях улучшаются пластические свойства, растет сопротивление против коррозионного растрескивания и, что особо следует отметить, это значительно улучшает свариваемость деформируемых полуфабрикатов.

Существует три промышленно-отработанных способа получения алюминиево-циркониевых лигатур: прямое сплавление компонентов, алюминотермическое восстановление и восстановление в электролизере из солей циркония.

Каждый из перечисленных способов имеет свои отрицательные стороны. Например, использование чистых металлов для прямого сплавления повышает стоимость получаемых сплавов. При получении лигатур в электролизерах содержание второго компонента не превышает 3% из-за установления равновесия в системе, а также требует большой расход солей. Из существующих в настоящее время способов получения лигатуры Al-Zr лучшими показателями обладает способ алюминотермического восстановления циркония из фторцирконата калия или натрия. Извлечение циркония в лигатуру, с использованием этого способа, достигает 90-95%. Однако, из-за высокой стоимости и дефицита фторцирконатов этот способ не является оптимальным.

В связи с вышесказанным актуальной задачей является разработка экономически эффективного и экологически чистого способа производства алюминиево-циркониевой лигатуры с высоким содержанием циркония (5-10%Zr) алюминотермическим методом, с использованием в качестве источника циркония его оксида, как наиболее доступного и дешевого сырья.

Цель работы. Создание экономически эффективной технологии производства лигатуры алюминий-цирконий (5-10%).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение растворимости оксида циркония в солевой системе NaF-AlF_3 ;

- термодинамическая оценка протекания возможных реакций взаимодействия между компонентами системы $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-KCl}$ и максимально возможного извлечения циркония из оксида циркония в хлоридно-фторидных расплавах при различных температурах;
- изучение кинетики алюминотермического восстановления циркония из хлоридно-фторидного расплава;
- исследование закономерностей влияния параметров процесса (температуры, времени выдержки расплава, состава флюса) и исходного агрегатного состояния шихты на извлечение циркония в лигатуру;
- разработка эффективной технологической схемы производства алюминиево-циркониевой лигатуры путем растворения оксида циркония в расплаве солей $\text{NaF-AlF}_3\text{-KCl}$ с получением гексафторцирконатов щелочных металлов и их алюминотермического восстановления.

Методы исследований. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: дифференциальный термический анализ, химический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия.

Научная новизна

Впервые определены значения растворимости оксида циркония в расплаве солей NaF-AlF_3 , взятых в мольном соотношении 2-4 и установлено, что ее максимальное значение (2,2%) достигается только при отношении NaF/AlF_3 равном 3/1.

На основании теоретического анализа и термодинамических расчетов реакций, протекающих в системах $\text{ZrO}_2\text{-KF-AlF}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-KCl}$ и $\text{Na(K)}_2\text{ZrF}_6\text{-Al}$ определен интервал температур и значения энтальпии и энтропии образования гексафторцирконатов натрия и калия и выявлена тенденция увеличения степени извлечения циркония в лигатуру при снижении температуры процесса восстановления.

Экспериментально обнаружен эффект снижения температуры образования гексафторцирконатов калия и натрия при взаимодействии компонентов в системе $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-Al}$ в присутствии KCl , что связано с образованием легкоплавкой эвтектики $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCl}$.

Практическая значимость работы.

1. Разработана эффективная технология получения алюминиево-циркониевой лигатуры методом алюминотермического восстановления циркония из гексафторцирконатов щелочных металлов, полученных путем растворения оксида циркония в расплаве солей $\text{NaF-AlF}_3\text{-KCl}$, включающая три основные стадии: синтез гексафторцирконатов калия и натрия в расплаве состава $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-KCl}$ при 900°C ; алюминотермическое восстановление

гексафторцирконатов при 850-880⁰С с получением лигатуры Al-Zr; литье лигатуры при 910⁰С.

2. Предложенная технология внедрена на предприятии ООО «Интермикс Мет». По результатам промышленных испытаний получены партии лигатуры состава Al-5%Zr и Al-10%Zr (по 500 кг каждой) с извлечением циркония 93-95%, соответствующие всем требованиям ГОСТ Р 53777-2010 «Лигатуры алюминиевые. Технические условия».

На защиту выносятся:

- результаты исследований по растворимости оксида циркония в системе NaF-AlF₃;
- результаты расчетов термодинамических величин реакций взаимодействия оксида циркония и фторидов натрия и алюминия;
- результаты исследований образования фторцирконатов в солевом расплаве;
- результаты исследований кинетики алюминотермического восстановления циркония из фторидно-хлоридно-оксидного расплава;
- результаты исследований влияния температуры, времени выдержки, агрегатного состояния и способа загрузки шихты, содержания хлорида калия на извлечение циркония;
- результаты исследований причин потерь циркония;
- предложенная технологическая схема процесса.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на 65-й научной конференции молодых ученых МИСиС, г.Москва (2010 г); IV Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства», г.Самара (2012 г); Третьей Международной Конференции и Выставки " Алюминий-21/Литье", Санкт-Петербург (2012 г).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в рекомендованных ВАК изданиях – 2, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 2, всего – 4 научных работ, получены 1 ноу-хау, 1 Российский и 1 Международный патенты.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 126 страницах, содержит 37 таблиц, 30 рисунков и список использованной литературы, включающий 62 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе представлен аналитический обзор публикаций, касающихся промышленного производства и требований, предъявляемых к качеству алюминиево-циркониевой лигатуры.

Отмечено, что в настоящее время для получения алюминиево-циркониевых лигатур в промышленных условиях используются три способа: прямое сплавление компонентов, печное алюминотермическое восстановление фторцирконатов щелочных металлов и восстановление в электролизере из солей циркония, а также их разновидности.

Показано, что каждый из способов имеет свои недостатки. Так при получении лигатуры путем сплавления чистых металлов процесс протекает при высоких температурах (1500°C), что требует высоких энергетических затрат, а также приводит к значительным безвозвратным потерям металлов (алюминия до 10 % и циркония до 25 %), а конечный продукт имеет высокую стоимость. При получении лигатур в электролизерах содержание второго компонента не превышает 3% из-за установления равновесия в системе, а также требует большой расход солей.

Получение лигатуры алюминотермическим восстановлением галоидных и оксидных соединений циркония в пламенных отражательных печах характеризуется низким извлечением циркония, плохими санитарно-гигиеническими условиями труда, а также непродолжительным сроком службы футеровки печей.

Из существующих в настоящее время способов получения лигатуры Al-Zr лучшими показателями обладает способ алюминотермического восстановления циркония из фторцирконата калия или натрия. Извлечение циркония в лигатуру достигает 90-95%. Однако, из-за высокой стоимости и дефицита фторцирконатов этот способ не нашел широкого промышленного применения.

На основе критического анализа технической литературы сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной в работе цели – создание экономически эффективной технологии производства лигатуры алюминий-цирконий (5-10%) на основе исследований взаимодействия между компонентами в расплаве на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-KCl}$

Во второй главе приведены методика экспериментов и результаты исследований зависимости растворимости оксида циркония в системе NaF-AlF_3 от криолитового отношения .

В качестве компонентов солевых систем при алюминотермическом восстановлении циркония из ZrO_2 в исследованиях использовали фториды натрия и алюминия и хлорид калия. Хлорид калия обеспечивает необходимую жидкотекучесть солевого расплава. Фториды натрия и алюминия принимают участие в комплексообразовании при

взаимодействии с соединениями циркония. Фторид алюминия, кроме того, обладает сильным фторирующим действием на оксиды.

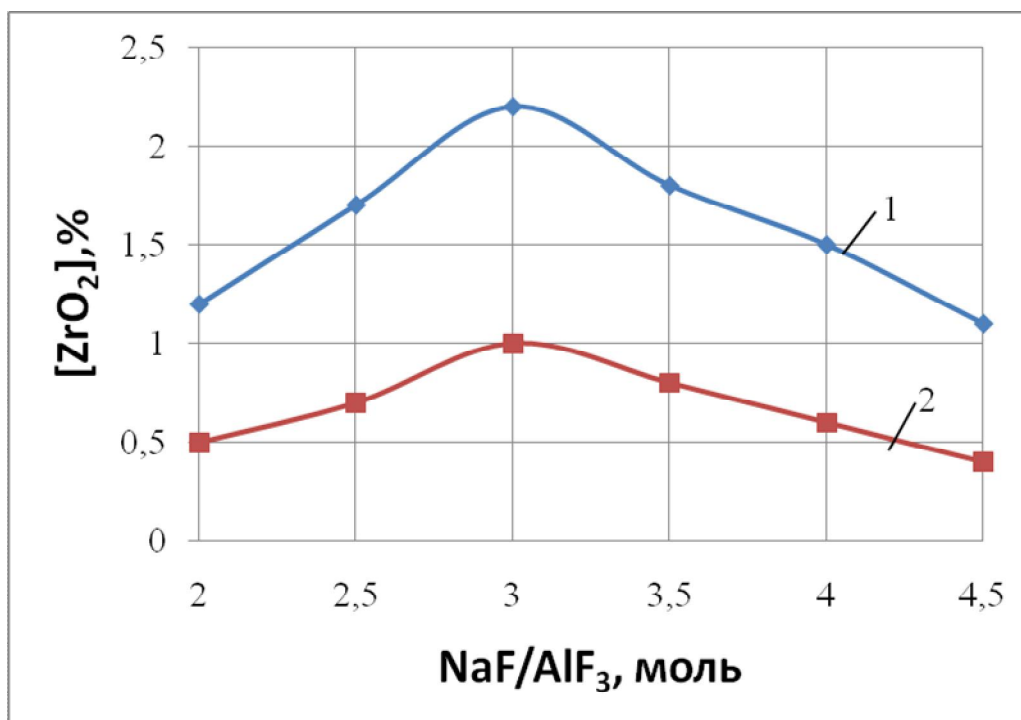


Рисунок 1 – Растворимость ZrO_2

1 – в системе $NaF-AlF_3$. $T=1050^{\circ}C$;

2 – в системе $(NaF-AlF_3)-60\%KCl$. $T=880^{\circ}C$.

Зависимость изменения содержания циркония в солевых системах от мольного отношения (рисунок 1) имеет экстремум при $NaF/AlF_3=3,0$ ($2,2\%ZrO_2$ – для системы $NaF-AlF_3$ и $1\%ZrO_2$ – для системы $NaF-AlF_3-KCl$). Это показывает, что возможным растворителем оксида циркония в криолите (по аналогии с Al_2O_3) является комплексный ион AlF_6^{3-} . Фториды натрия и алюминия, как известно, раздельно оксиды не растворяют, поэтому при мольных отношениях больших и меньших 3,0 растворимость оксида циркония снижается.

Исследования двойных диаграмм плавкости систем $Na_3AlF_6-ZrO_2$ и $(40\%Na_3AlF_6+60\%KCl)-ZrO_2$ показало, что кристаллизация расплавов носит эвтектический характер (рисунки 2 и 3).

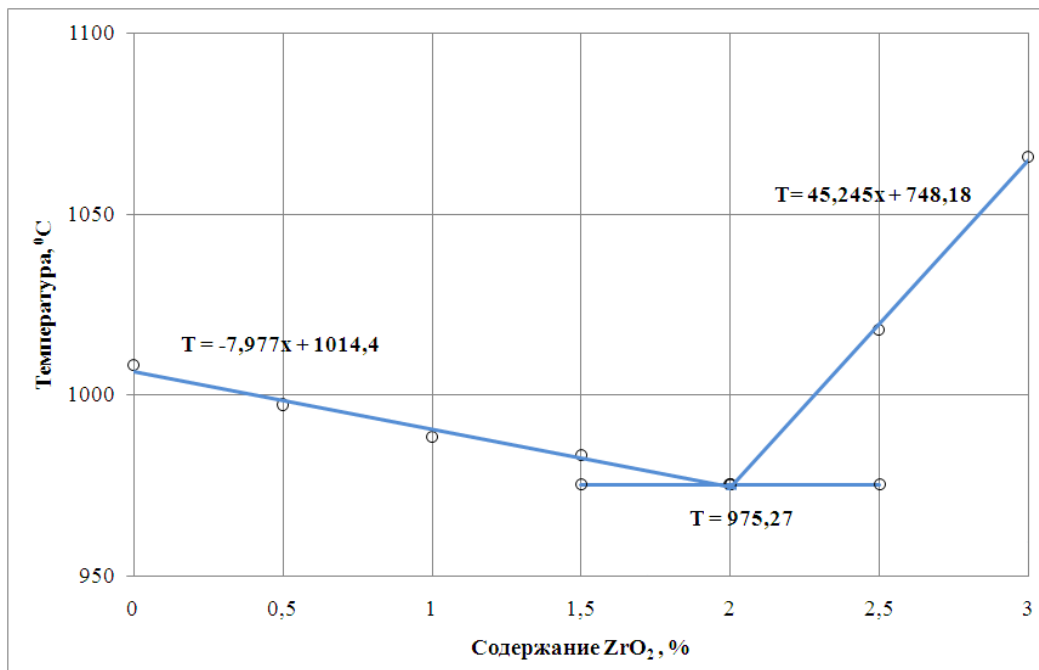


Рисунок 2 – Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 - ZrO_2

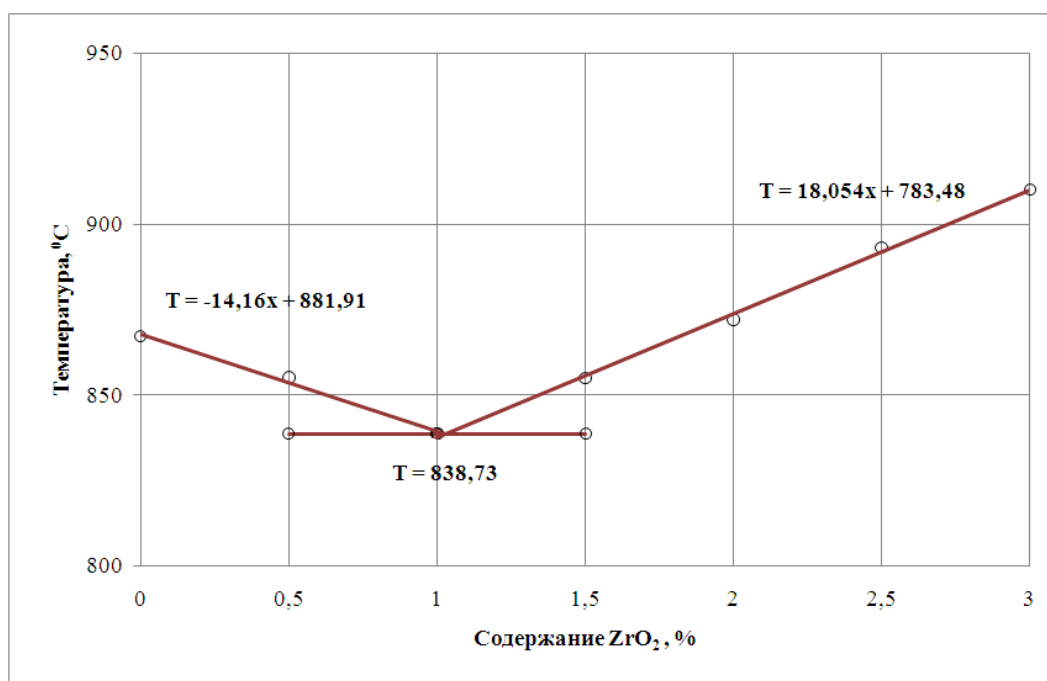


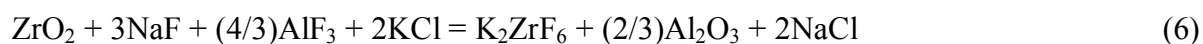
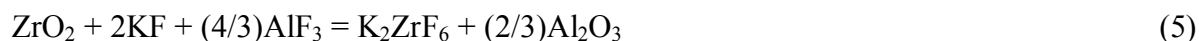
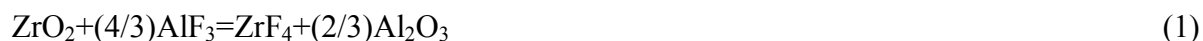
Рисунок 3 – Диаграмма плавкости системы $(40\%Na_3AlF_6+60\%KCl)$ - ZrO_2

При добавлении оксида циркония к криолиту (рисунок 2) температура кристаллизации солевой системы снижается. Эвтектика содержит 2% ZrO_2 и имеет температуру плавления $975^{\circ}C$. В заэвтектической области составов наблюдается крутой подъем линии ликвидуса, что типично для систем криолит-оксид металла.

При введении 60% хлорида калия система становится более легкоплавкой (рисунок 3). Точка эвтектики сместилась в область меньших содержаний оксида циркония (1% ZrO_2) и ее температура снизилась до 839^0C .

В третьей главе для оценки вероятности взаимодействия оксида циркония с компонентами солевого расплава выполнены термодинамические расчеты.

Возможные реакции взаимодействия оксида циркония с компонентами солевого расплава:



В связи с большой ограниченностью сведений по термодинамическим величинам циркониевых комплексных соединений, их значения определялись тремя косвенными методами:

- В основу расчёта было положено допущение, что эквивалентная энтальпия образования комплекса из составляющих его солей одинакова для соединений алюминия и циркония, а также для соединений кремния и циркония;
- По правилу Гесса;
- Разность энергий связи $Me-X^I$ и $Me-X^{II}$ / ΔH_c / одинакова.

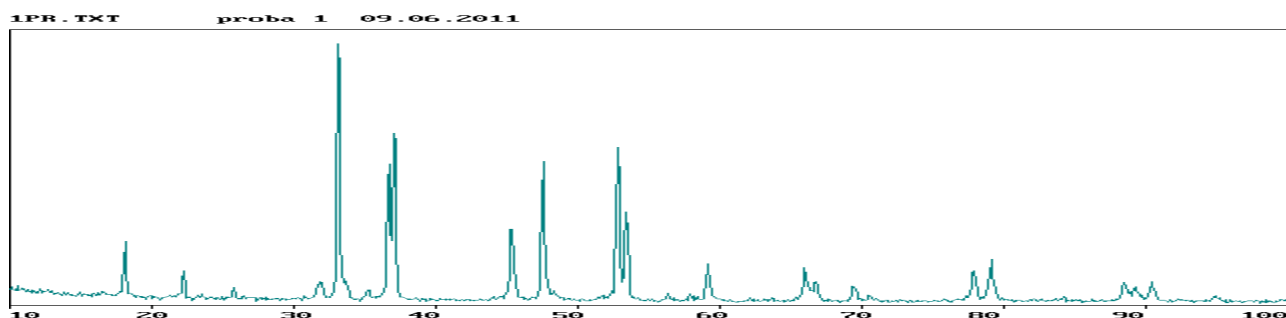
Результаты расчетов ΔG_T^0 и K_p выше написанных реакций (1-6) при различных температурах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия возможных реакций взаимодействия оксида циркония с компонентами солевого расплава.

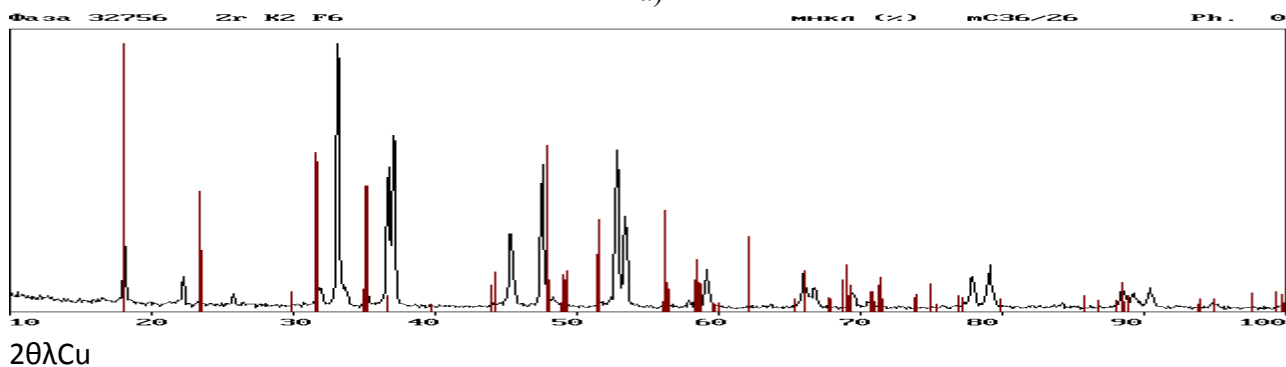
№ реакции	800 ⁰ C		850 ⁰ C		900 ⁰ C		950 ⁰ C		1000 ⁰ C	
	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_p	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_p	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_p	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_p	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_p
1	360	-0,04	182,5	-0,03	5	-	-172,5	0,02	-350	0,03
2	488	-0,06	318,5	-0,04	146	-0,02	-20,5	0,002	-190	0,02
3	584	-0,07	420,5	-0,05	254	-0,03	93,5	-0,01	-70	0,007
4	48	-0,006	-149	0,02	-349	0,04	-543	0,06	-740	0,07
5	24	-0,003	-174,5	0,019	-377	0,04	-571,5	0,06	-770	0,08
6	32	-0,004	-166	0,018	-364	0,04	-562	0,06	-760	0,077

Из таблицы видно, что реакции 4, 5, 6 при температуре процесса 850-900°C сдвинуты в сторону образования фторцирконатов щелочных металлов.

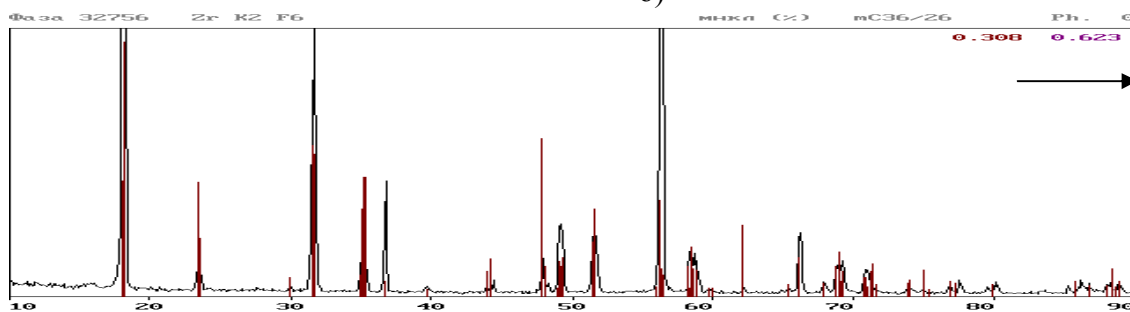
Для подтверждения результатов расчетов, показавших термодинамическую вероятность образования фазы K_2ZrF_6 (гексафторцирконат калия) была проведена серия экспериментов по съемке рентгенограмм образца №6 на дифрактометре ДРОН УМ. Съемки проводили в излучении Cu K α в диапазоне углов от 10 до 100° в 2 θ . Установлено, что рентгенограммы плавов состава ,(% по массе):KCl -45, NaCl-27, AlF₃-18, ZrO₂-10, однозначно показали присутствие гексафторцирконата калия (рисунок 4).



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Дифрактограммы плавов:

а) продукты реакции 6;

б) продукты реакции 6 с наложенной штрих-диаграммой фазы K_2ZrF_6 ;

в) чистый K_2ZrF_6 .

Процесс получения лигатуры алюминотермическим восстановлением циркония из фторцирконата щелочного металла протекает по реакции:



Восстановленный цирконий взаимодействует с алюминием с образованием интерметаллида Al_3Zr :



Таким образом, в реальных условиях организации процесса реакция имеет вид:



Параллельно с фторцирконатом калия в расплаве может образовываться и фторцирконат натрия, и поэтому нами рассмотрена термодинамика алюминотермического восстановления циркония по реакции:



Расчет термодинамических величин проводился на ЭВМ с помощью программы «ThermoDyn». Результаты расчетов представлены на рисунке 5.

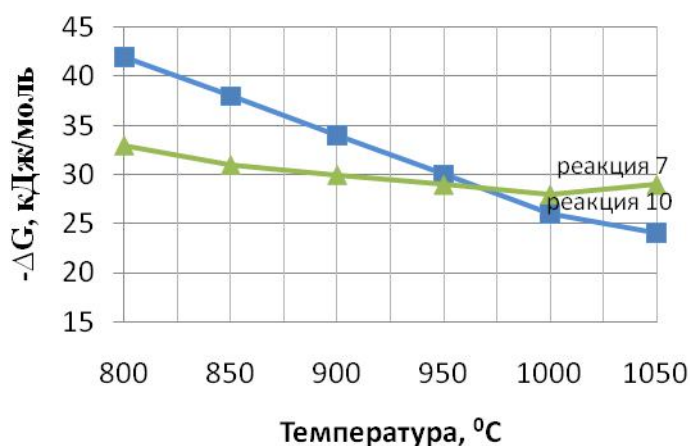


Рисунок 5 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакций 7 и 10.

Максимально термодинамически возможное извлечение циркония из фторцирконатов калия и натрия рассчитанное для реакции 7 и 10 приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Равновесная концентрация фторцирконата калия и максимально термодинамически возможное извлечение циркония

Температура, °С	K_p	$N_{K_2ZrF_6}$	$100 \cdot N_{Zr} / (N_{Zr} + N_{K_2ZrF_6}), \%$
800	150,3	$0,67 \cdot 10^{-1}$	89,20
850	74,78	$1,24 \cdot 10^{-1}$	87,82
900	43,54	$1,64 \cdot 10^{-1}$	84,37
950	29,32	$1,87 \cdot 10^{-1}$	81,20
1000	21,8	$2,23 \cdot 10^{-1}$	77,66
1050	18,45	$2,45 \cdot 10^{-1}$	72,90

Таблица 3 – Равновесная концентрация фторцирконата натрия и максимально термодинамически возможное извлечение циркония

Температура, °С	K_p	$N_{Na_2ZrF_6}$	$100 \cdot N_{Zr} / (N_{Zr} + N_{Na_2ZrF_6}), \%$
800	413,5	$5,23 \cdot 10^{-2}$	92,97
850	124,07	$8,14 \cdot 10^{-2}$	88,05
900	73,49	$2,17 \cdot 10^{-1}$	83,92
950	29,76	$2,84 \cdot 10^{-1}$	79,73
1000	17,65	$3,76 \cdot 10^{-1}$	74,56
1050	11,60	$4,04 \cdot 10^{-1}$	70,64

Как видно из приведенных таблиц 2 и 3 увеличение температуры должно приводить к снижению извлечения циркония. Т.к. процесс алюминотермического восстановления циркония из фторцирконатов щелочных металлов протекает с выделением тепла и реакции 7 и 10 смещаются вправо. Извлечения циркония при исследуемых температурах в обоих случаях примерно одинаковы и достигают 90-93% при 800°С.

В четвертой главе приведены результаты исследований кинетики алюминотермического восстановления циркония из его оксида в хлоридно-фторидных расплавах.

Скорость химической реакции оценивали по изменению концентрации циркония в солевом расплаве в процессе алюминотермического восстановления в интервале температур 850-920°С (рисунок 6).

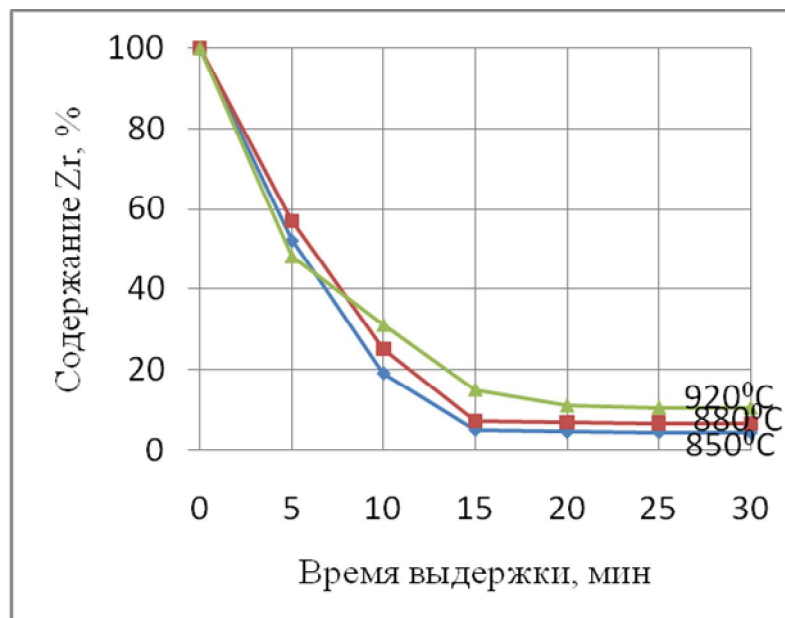


Рисунок 6 – Кинетические зависимости протекания алюминотермического восстановления циркония из расплава $\text{ZrO}_2\text{-NaF-AlF}_3\text{-KCl}$

Кинетические кривые протекания реакции взаимодействия жидкого алюминия с фторцирконатсодержащим солевым расплавом выражаются линейной зависимостью $\ln C = f(\tau)$, что свидетельствует о первом порядке реакции, а энергия активации реакции, рассчитанная по линейной зависимости $\ln k = f(1/T)$ составила 110 кДж/моль. Следовательно, восстановление циркония протекает в области химической кинетики, т.е. процесс тормозится скоростью протекания химической реакции восстановления.

Для того, чтобы подтвердить, что процесс алюминотермического восстановления циркония из его оксида протекает практически аналогично процессу восстановления из фторцирконата калия, проводились исследования термогравиметрическим методом в атмосфере воздуха на термогравитометре марки NETZCH STA 409 PC/PG.

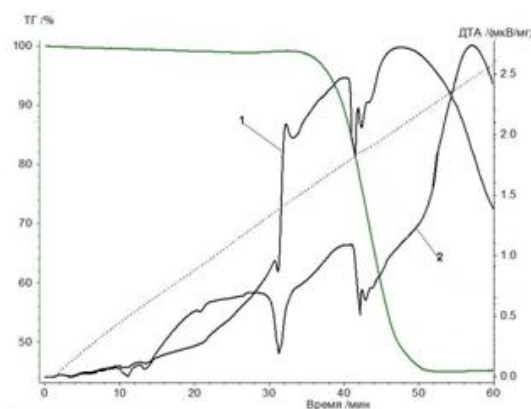


Рисунок 7 –Дериватограммы смесей:
 1 – KCl , K_2ZrF_6 , Al ;
 2 – KCl , K_2ZrF_6 .

Установлено, что при температуре 670⁰С (рисунок 7) для обеих смесей наблюдается эндотермический эффект, связанный с плавлением смеси солей (KCl+K₂ZrF₆). В тот же момент начинается экзотермическая реакция алюминотермического восстановления циркония. Но т.к. этот процесс совмещается с одновременным плавлением алюминия (660⁰С), то эндоэффект от плавления смеси солей на кривой 1 выражен в меньшей степени, чем на кривой 2. При дальнейшем подъеме температуры на кривой 1 при 710⁰С наблюдается еще один эндоэффект, связанный вероятно с разложением и испарением солей, которое заметно начинается уже при 720⁰С (начало потери веса образца).

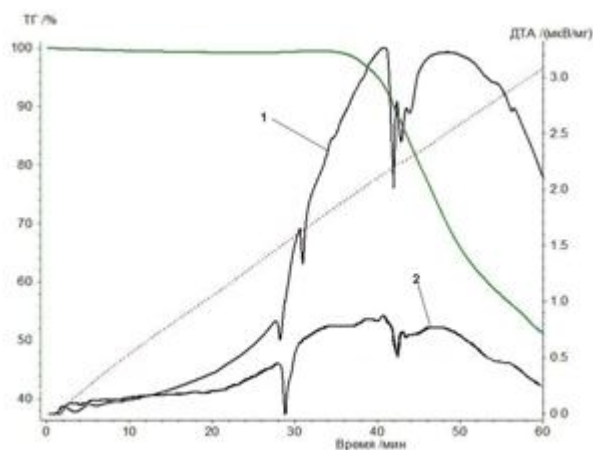


Рисунок 8 –Дериватограммы смесей:

1 – KCl, NaF, AlF₃, ZrO₂, Al;

2 – KCl, NaF, AlF₃, ZrO₂.

На рисунке 8 характер процессов плавления и восстановления (взаимодействия) сохраняется аналогичным наблюдаемым на рисунке 7, но с несколько иными значениями температур, что связано с наличием в солевой системе оксида циркония и фторидов алюминия и натрия. Алюминотермическая реакция практически заканчивается через 10-12 минут при достижении температуры 870⁰С. При температуре 880-900⁰С на дериватограммах всех образцов наблюдаются несколько эндоэффектов, связанных с продолжающимся испарением компонентов солевого расплава, сопровождающихся интенсивной потерей веса.

Заметная летучесть расплава начинается уже около 750⁰С, что необходимо учитывать при получении лигатуры алюминий-цирконий в промышленных условиях.

В пятой главе исследовали влияние агрегатного состояния и способа загрузки шихты, температуры процесса, времени выдержки расплава и состава шихты на извлечение циркония в лигатуру.

Для приготовления фторцирконатов хлоридно-фторидных расплавов применяли просушенные соли NaF - ч.д.а., AlF_3 - ч.д.а., ZrO_2 - технический и переплавленный хлорид калия марки х.ч.

Для изучения зависимости извлечения циркония в лигатуру от агрегатного состояния и способа загрузки шихты эксперименты проводились при температуре 850°C с использованием солевого расплава состава $[\text{60\%KCl}+\text{40\%}(\text{NaF}+\text{AlF}_3)]\text{-ZrO}_2$. Результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Среднее извлечение циркония в лигатуру (Al-5%Zr) в зависимости от различного агрегатного состояния компонентов шихты. $T = 850^\circ\text{C}$, время выдержки расплава - 15 мин

№ опыта	Агрегатное состояние компонентов		Извлечение Zr в лигатуру, %
	Алюминий	Флюс	
1	Ж	Ж	81,2 (без перемешивания) 83,1 (с перемешиванием*)
2	Ж	Т	88 (без перемешивания) 90,2 (с перемешиванием*)
3	Т	Ж	92,2 (без перемешивания) 94,4 (с перемешиванием*)
4	Т	Т	87,7 (без перемешивания) 90,4 (с перемешиванием*)

где, Ж – жидкое состояние,

Т – твёрдое состояние.

* – перемешивание начинали с начала заметного оплавления компонентов шихты.

Наибольший интерес представляет вариант № 3. Поэтому при изучении влияния температуры и времени перемешивания на извлечение циркония в лигатуру мы в жидкий солевой расплав состава $[\text{60\%KCl}+\text{40\%}(\text{NaF}+\text{AlF}_3)]\text{-ZrO}_2$ при заданной температуре и постоянном перемешивании загружали гранулированный алюминий. По истечении установленного времени выдержки флюс сливали, а расплав подвергали быстрому охлаждению. По результатам химического анализа проб рассчитывали величину извлечения циркония в Al-Zr сплав. Результаты опытов представлены графически на рисунке 9.

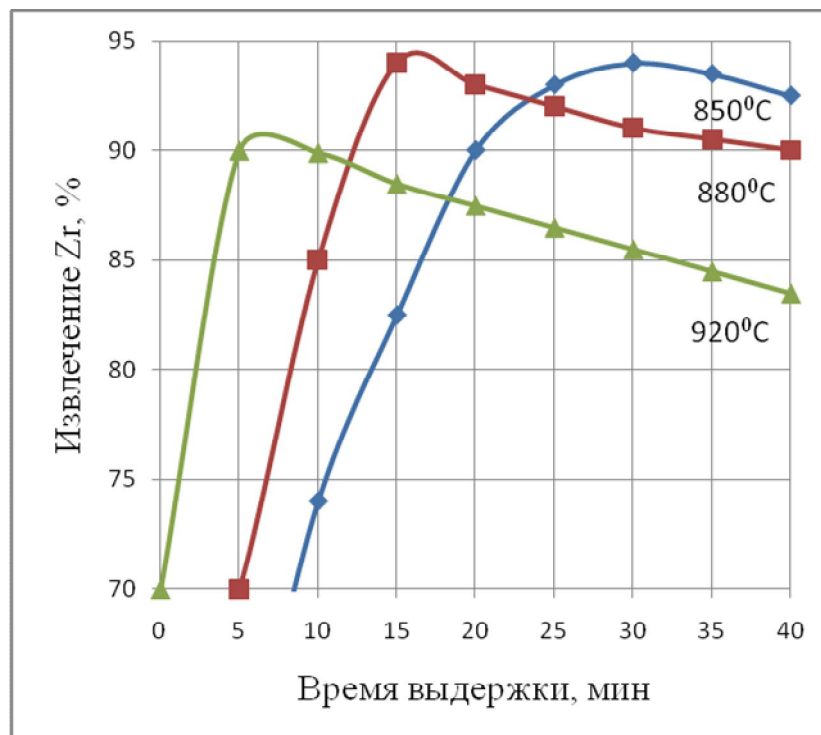


Рисунок 9 – Зависимость извлечения Zr в лигатуру от времени выдержки расплава

Установлено, что максимальное извлечение (93-94%) достигается при температуре 850-880⁰С и времени выдержки 15-20 минут.

Для того, чтобы изучить причины увеличения потерь циркония при более длительной выдержке (более 20 минут), мы проанализировали солевые расплавы на содержание циркония в них. Результаты представлены на рисунке 6.

Показано, что при времени выдержки больше 15-20 минут содержание циркония в расплаве остается практически неизменным, следовательно, наше первоначальное предположение об обратной реакции растворения циркония не верно. Нами были обследованы стенки тиглей, в которых проводились опыты. На них были обнаружены отложения циркония, которые и определяют потери его в процессе экспериментов.

Исследования влияния состава шихты на извлечение циркония проводились при температуре 880⁰С и времени выдержки 15 минут.

Увеличение содержания хлорида калия в составе хлоридно-фторидной шихты оказывает позитивное влияние на процесс, т.к. при этом повышается жидкотекучесть и снижается температура плавления солевой системы, что позволяет вести получение лигатуры в более благоприятных технологических условиях (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние хлорида калия на процесс алюминотермического восстановления циркония

KCl, %	20	40	60	80
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	975	910	840	810
Извлечение Zr, %	82,3	86,7	89,1	92,3

Из таблицы видно, что самое высокое извлечение (92,3%) достигается при содержании хлорида калия 80% от массы флюса.

В шестой главе представлена принципиальная технологическая схема производства алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония (рисунок 10). Приведены результаты расчета материального баланса по этой схеме и результаты опытно-промышленных испытаний.

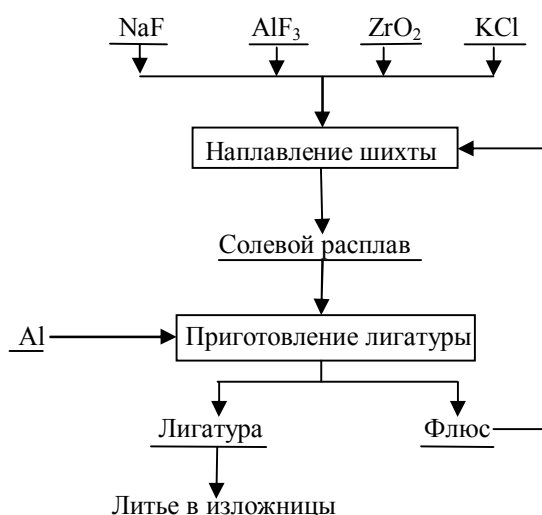


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема производства алюминиево-циркониевой лигатуры

Шихту, заданного состава загружали в печь и плавил при температуре 900°C , затем в расплав вводили алюминий, температура процесса снижалась до 880°C . После полного расплавления алюминия содержимое печи выдерживали в течение 15-20 минут, после чего флюс сливали и отправляли в голову процесса, а полученную лигатуру сливали в изложницы.

В таблице 6 приведены результаты расчета состава шихты для приготовления лигатуры.

Таблица 6 – Состав шихты для получения лигатуры Al-5%Zr.

	Na	Al	K	Zr	F	Cl	O	Всего
Поступило, кг								
NaF	3,5	-	-	-	2,9	-	-	6,4
KCl	-	-	13,98	-	-	12,72	-	26,7
ZrO ₂	-	-	-	5,26	-	-	1,84	7,1
AlF ₃	-	1,38	-	-	2,92	-	-	4,3
Всего	3,5	1,38	13,98	5,26	5,82	12,72	1,84	44,5
Получено после приготовления шихты, кг								
K ₂ ZrF ₆	-	-	5,18	5,21	5,82	-	-	16,21
Al ₂ O ₃	-	1,38	-	-	-	-	1,23	2,61
NaCl	3,5	-	-	-	-	5,41	-	8,91
Прочие	-	-	8,8	0,05	-	7,31	0,61	16,77
Всего	3,5	1,38	13,98	5,26	5,82	12,72	1,84	44,5
Получено после приготовления лигатуры, кг								
Лигатура	-	95	-	5	-	-	-	100
K ₂ ZrF ₆	-	-	0,18	0,21	0,26	-	-	0,65
Al ₂ O ₃	-	1,38	-	-	-	-	1,23	2,61
NaCl	3,5	-	-	-	-	5,41	-	8,91
Прочие	-	-	13,8	0,05	5,56	7,31	0,61	27,33
Всего	3,5	96,38	13,98	5,26	5,82	12,72	1,84	139,5

Предложенная технология получения Al-Zr лигатуры была опробована в опытно-промышленных условиях на предприятии ООО «Интермикс Мет» на тигельной индукционной печи ИСТ-0,4.

Для приготовления солевого расплава в расчете на получение лигатуры с содержанием циркония 5% брали шихту состава: ZrO₂ – 16%; NaF – 14%; AlF₃ – 10%; KCl – 60%. Смесь предварительно просушивали при температуре 300-400⁰С, загружали в печь и плавил при температуре 900⁰С. В расплав постепенно вводили чушки алюминия из расчета 68% от общей массы шихты. Температура в печи при этом снижалась до 850-860⁰С. После этого температуру поднимали и поддерживали на уровне 880⁰С и расплав выдерживали в течение 15 минут. Затем флюс сливали, температуру в печи поднимали до 920⁰С и полученную лигатуру разливали в изложницы. После затвердевания из лигатуры отбирали стружку для проведения химического анализа. Содержание циркония в лигатуре составило 4,5%, т.е. извлечение было 90%.

Так как высокочастотные индукционные печи (ИСТ-0,4) обладают более слабым перемешиванием, чем низкочастотные печи, то нами было применено дополнительное механическое перемешивание расплава. Содержание циркония в лигатуре в этом случае составило 4,8%, т.е. извлечение увеличилось до 96%.

Для того, чтобы подтвердить, что этот результат не случаен, нами была проведена серия повторных экспериментов. Результаты экспериментов представлены в таблице 7.

Для получения лигатуры Al-10%Zr использовали шихту состава: ZrO_2 – 16%; NaF – 14%; AlF_3 – 10%; KCl – 60%; алюминий брали в расчете на 55% от общей массы шихты. Расплавление флюса проводили при 950⁰С. После загрузки алюминиевых чушек, температура снижалась до 900⁰С. После выдержки и механического перемешивания в течение 20 минут флюс сливали, а печь нагревали до 970⁰С, после чего лигатуру разливали в изложницы. Результаты анализов показали, что содержание циркония в лигатуре составило 8,7% (извлечение 87%).

Для увеличения извлечения циркония в лигатуру Al-10%Zr было использовано две индукционные печи. Процесс осуществляли аналогично процессу получения лигатуры Al-5%Zr, за исключением того, что после слива флюса проводилось принудительное захлаживание расплава, для того, чтобы осадить интерметаллиды в нижнюю часть тигля печи. Затем верхнюю часть металла (без интерметаллидов) переливали во вторую печь, в которой заранее был приготовлен цирконийсодержащий солевой расплав с расплавленным алюминием. Оставшуюся часть лигатуры в первой печи перед разливом в изложницы нагревали до 950⁰С. Результаты анализов показали, что содержание циркония в полученной лигатуре составляло в среднем 9,4%. В таблице 7 представлены результаты некоторых аналогичных опытов.

Таблица 7 – Содержание примесей и извлечение циркония в опытных образцах алюминиево-циркониевой лигатуры

№ эксперимента	Примеси, %					Содержание Zr в лигатуре, %	Извлечение Zr, %
	Si	Fe	Cu	Mg	Zn		
1	0,11	0,09	-	0,01	-	4,83	96,6
2	0,14	0,07	-	0,01	-	4,81	96,2
3	0,11	0,12	-	0,01	-	4,76	95,2
4	0,13	0,10	-	0,01	-	9,43	94,3
5	0,10	0,09	-	0,01	-	9,38	93,8
6	0,12	0,11	-	0,01	-	9,52	95,2

Из таблицы видно, что полученная лигатура соответствует требованиям ГОСТа Р 53777-2010 «Лигатуры алюминиевые. Технические условия» (таблица 8). Размер интерметаллидов в полученной нами лигатуре не превышал 15 мкм. Микроструктура шлифа представлена на рисунке 11.

Таблица 8 – ГОСТ Р 53777-2010 «Лигатуры алюминиевые. Технические условия»

	Zr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Прочие элементы	
								каждый	сумма
Al-5%Zr	4,5-5,5	0,3	0,3	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,1
Al-10%Zr	9-11	0,3	0,3	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,1

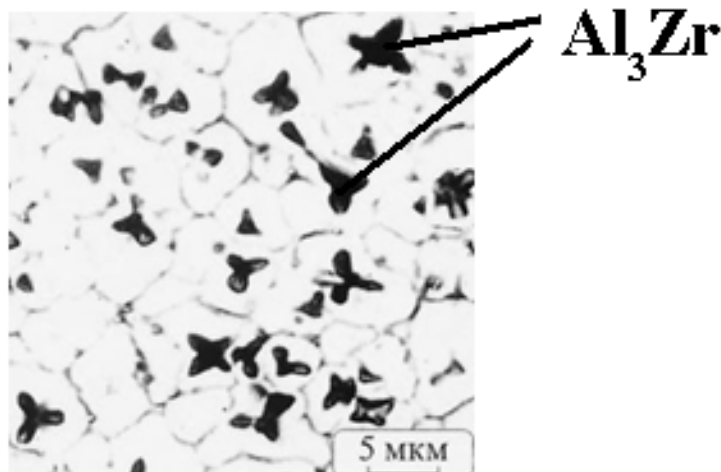


Рисунок 11 – Микроструктура шлифа Al-10%Zr

По результатам опытно-промышленных испытаний технологии был получен акт, утвержденный генеральным директором предприятия

В седьмой главе проведено сравнение экономических показателей производства алюминиево-циркониевой лигатуры из циркония, фторцирконата калия и оксида циркония.

По результатам расчетов выявлено, что себестоимость 1 тонны алюминиево-циркониевой лигатуры, произведенной из фторцирконата калия составляет около 150000 рублей, а из оксида циркония – 82000 рублей, следовательно экономический эффект составляет 68000 рублей с тонны продукта.

Установлено, что при использовании одной печи ИАТ-6, годовой объем производства которой составляет 14256 тонн, годовая прибыль составит 260 млн рублей, рентабельность продукции при этом составит 17%.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Рентгенофазовым анализом установлено, что при взаимодействии оксида циркония с расплавом хлорида калия и фторидов натрия и алюминия в расплаве образуется гексофторцирконат щелочных металлов.
2. Показано, что максимальная растворимость ZrO_2 в смеси фторидов натрия и алюминия наблюдается при молярном отношении NaF к AlF_3 равном 3 и составляет 2,2% при $1050^{\circ}C$.
3. Термодинамическая оценка алюминотермического восстановления циркония из цирконийсодержащих хлоридно-фторидных расплавов показала возможность способа получения алюминиево-циркониевых лигатур и пути повышения извлечения ценного компонента в готовый продукт.
4. Исследованиями кинетики на термогравиметрической установке показано, что процесс восстановления циркония начинается практически одновременно с плавлением алюминия при $660-670^{\circ}C$.
5. Установлено, что процесс восстановления циркония протекает в промежуточной области химической кинетики, т.е. процесс тормозится скоростью протекания химической реакции восстановления.
6. Разработаны основы технологии производства лигатуры, которые показали, что наилучшие результаты процесса достигаются из флюса состава $ZrO_2+40\%(NaF+AlF_3)+60\%KCl$, при загрузке твердого алюминия в жидкий флюс. Процесс следует вести при $850-880^{\circ}C$ с выдержкой около 15-20 мин. и последующим сливом флюса. Перед разливом лигатуры в изложницы металл необходимо разогреть до $900-920^{\circ}C$.
7. При изучении потерь циркония, было установлено, что часть циркония в составе интерметаллидов прочно нарастает на стенки тигля печи.
8. Технология производства лигатуры $Al-5\%Zr$ и $Al-10\%Zr$ прошла опытно-промышленную проверку на предприятии ООО «Интермикс Мет», в результате которой было получено около тонны кондиционной алюминиевой лигатуры, содержащей 5 и 10% циркония со средним извлечением циркония 95%.
9. Проведено технико-экономическое сравнение разработанной технологии получения $Al-Zr$ лигатуры из оксида циркония с существующими промышленными технологиями производства $Al-Zr$ лигатур с использованием в качестве исходного сырья металлического циркония или гексафторцирконата калия. Показано, что себестоимость лигатуры из оксида циркония ниже себестоимости лигатуры из гексафторцирконата калия на 66825 р/т.

Основные положения диссертации опубликованы в работах

1. Напалков В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Производство лигатур для алюминиевых сплавов.// Металловедение и термическая обработка металлов. №10 2011. С.18-23.
2. Москвитин В.И., Попов Д.А., Махов С.В. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из ZrO_2 в хлоридно-фторидных солевых расплавах.// Цветные металлы. №4 2012. С.43-46.
3. Попов Д.А. О процессе изготовления алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония с использованием метода алюминотермического восстановления.// Сборник тезисов докладов IV Всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства". – Самара: электронное издание. 2012. С.74-76.
4. Попов Д.А., Москвитин В.И., Махов С.В. Производство алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония с использованием метода алюминотермического восстановления.// Сборник тезисов докладов Третьей Международной конференции и выставки «Алюминий-21/Литье». – СПб. 2012. С.19.
5. Ноу-хау №33-341-2011 ОИС от 5 декабря 2011. Технологический процесс изготовления алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония с использованием метода алюминотермического восстановления./ Махов С.В., Москвитин В.И., Попов Д.А. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности МИСиС.
6. Патент РФ №2012110199 от 19 марта 2012. Способ получения лигатуры алюминий-цирконий (варианты)./ Махов С.В., Москвитин В.И., Попов Д.А.
7. Международный патент PCT/RU2012/000297 от 18.04.2012. Способ получения лигатуры алюминий-цирконий (варианты)./ Махов С.В., Москвитин В.И., Попов Д.А.