

УДК 669.715

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВМЕСТНОГО
АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ZrO_2 И Nb_2O_5 © 2019 г. С. Н. Агафонов^{a, *}, А. А. Пономаренко^a, А. С. Русских^a^aИнститут Металлургии УрО РАН, 620016 Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

*e-mail: agafonovS@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018

В данной работе изучали совместное алюминотермическое восстановление оксидов циркония и ниобия. В работе применяли термодинамическое моделирование металлотермических реакций, дифференциально-термический (ДТА) и рентгенофазовый (РФА) анализы. Выполненное исследование может служить научной основой для разработки перспективных металлотермических технологий получения редкометаллических сплавов.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, алюминотермическое восстановление, сплав, цирконий, алюминий, ниобий, оксиды.

DOI: 10.1134/S023501061901002X

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы, легированные редкими металлами (суперсплавы), находят широкое применение в технологиях ракетной и авиационной техники и вызывают у исследователей повышенный интерес. Одним из вариантов получения сплавов и лигатур может быть алюминотермический процесс, протекание которого, как правило, носит сложный характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При термодинамическом моделировании применяли программный пакет Chemistry 6.1, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы [1–3]. Оценка возможности алюминотермического восстановления диоксида циркония до металла с нулевой степенью окисления по реакции:



показала [4], что полное ее протекание возможно при температурах менее 600°C. Известно, что взаимодействие ZrO_2 с Al с образованием интерметаллидов Al_xZr_y дает возможность осуществить металлотермические реакции и при достаточно высоких температурах, что было доказано экспериментально [4, 5].

Таким образом, при взаимодействии диоксида циркония с алюминием, термодинамически возможно осуществление металлотермических реакций при температурах более 1000°C, и их реализация будет зависеть от кинетических условий.

Термодинамическая оценка алюминотермического восстановления оксида ниобия до металла происходит по реакции



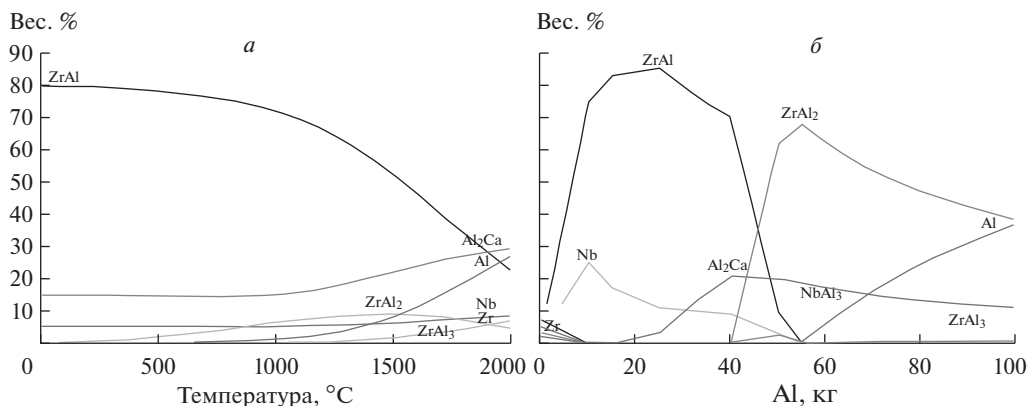


Рис. 1. Изменения процентного состава металлической фазы от температуры с добавлением в шихту 5% Nb (*а*) и изменения процентного состава металлической фазы от расхода восстановителя с добавлением в шихту 10% Nb при температуре 2000°C (*б*).

Согласно данным [7, 8], система ниобий–алюминий преимущественно образуются три соединения Nb_2Al , Nb_3Al , NbAl_3 .

Для расчетов термохимических характеристик интерметаллических соединений циркония использовали данные [3, 9]. Дополнительно для введения в базу данных HSC 6.1 были рассчитаны необходимые характеристики (стандартная энтальпия, энтропия и теплоемкость) интерметаллидов ниобия.

Результаты расчетов подтвердили предположения о возможности протекания алюминотермического процесса до образования интерметаллидов ZrAl_3 , ZrAl_2 , NbAl_3 .

На рис. 1 представлены изменения состава металлической фазы от температуры при добавлении в навеску 5 и 10% Nb_2O_5 , соответственно. Можно заметить, что при увеличении в исследуемом образце количества пентаоксида ниобия, вероятность образования интерметаллида NbAl_3 увеличивается. При этом (в обоих случаях) количество образующихся ZrAl_2 , ZrAl_3 не изменяется.

Экспериментальное изучение последовательности образования фаз и границ их существования выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в токе аргона ГОСТ 10157-79 (объемная доля аргона составляет не менее 99.993%), расход газа составлял 30 мл/мин. При проведении дифференциально-термического анализа, как и при термодинамическом моделировании процесса, использовали составы ($\text{Al} + \text{ZrO}_2$) с содержанием Nb_2O_5 5 и 10%.

На кривых ДТА (рис. 3) выявлены эндотермические эффекты при температурах 660.5 и 661.3°C, вызванные плавлением алюминия. Экзотермические эффекты с максимумами при 1032.9 и 1021.2°C, свидетельствуют о частичном окислении алюминия (увеличение массы образца на кривых ТГ при температурах более 800°C) и наиболее активной фазе процесса алюминотермического восстановления ZrO_2 и Nb_2O_5 . Рентгенофазовый анализ продуктов (после ДТА) выполняли на дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu). По относительной интенсивности линий различных фаз оценивалось их количественное соотношение. Согласно данным РФА, в пробах с содержанием 5 и 10% Nb_2O_5 при температурах 1032.9 и 1021.2°C соответственно (рис. 5), происходит образование твердого раствора $(\text{Zr}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Al}_3$, которое изоструктурно интерметаллиду Al_3Zr .

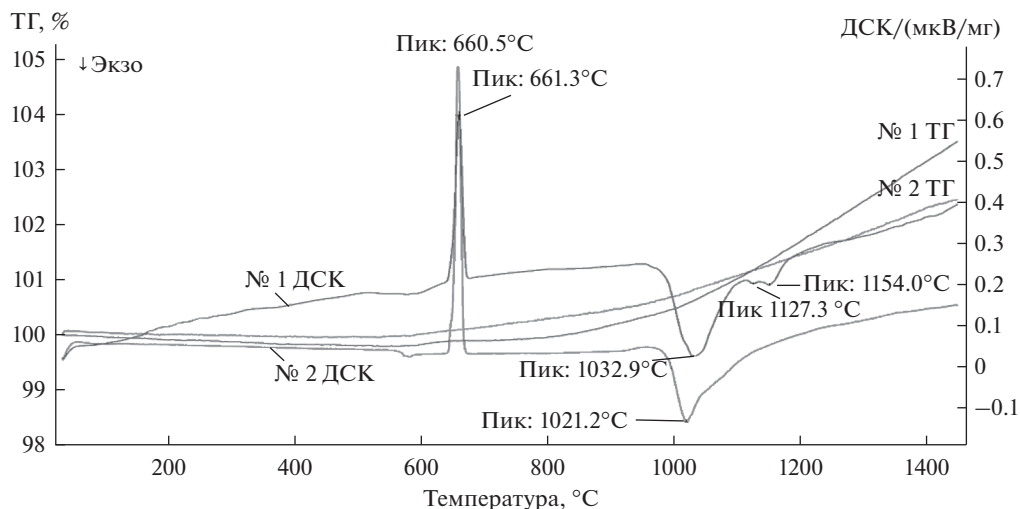


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК исследуемых образцов с нагревом образцов с отношением компонентов (1) $\text{Al} + \text{ZrO}_2 + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, (2) $\text{Al} + \text{ZrO}_2 + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в аргоне.

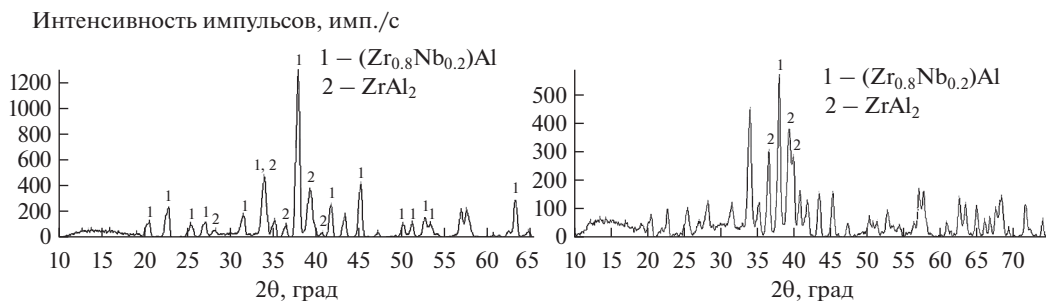


Рис. 3. Данные РФА исследуемых образцов с отношением компонентов (1) $\text{Al} + \text{ZrO}_2 + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, (2) $\text{Al} + \text{ZrO}_2 + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследования показывают, что при совместном алюминотермическом восстановлении ZrO_2 и Nb_2O_5 , наряду с образованием устойчивых интерметаллических соединений ZrAl_3 , ZrAl_2 , NbAl_3 , происходит восстановление ниобия и его внедрение в структуру интерметаллида ZrAl_3 с образованием твердого раствора $(\text{Zr}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Al}_3$. Для образования в сплаве устойчивых интерметаллидов ниобия требуется большее содержание Nb_2O_5 в исследуемой навеске. Выполненное исследование может служить научной основой для разработки перспективных металлургических технологий получения редкометаллических сплавов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00104.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 236 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия. 1994. 352 с.
3. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY. 2006. 448 p.
4. Kematick R.J., Franzen H.F. Thermodynamic study of the zirconium-aluminum system. Journal of Solid State Chemistry. 1984. **54**. P. 226–234.
5. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А., Овчинникова Л.А. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении ZrO_2 // Неорганические материалы. 2012. **48**. № 8. С. 927.
6. Хансен М., Адерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Государственное научно-техническое изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии. 1962. **1**. 608 с.
7. Алисова С.П., Будберг П.Б., Агеев Н.В. Диаграммы состояния металлических систем. 1966. **12**. 11 с.
8. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Москва: Машиностроение. 1996. **1**. 218 с.
9. Ларионов А.В., Чумарев В.М., Удоева Л.Ю. и др. Моделирование алюминотермической выплавки сплавов Al–Zr и Al–Zr–Mo–Sn // Металлы. 2013. № 5. С. 3–9.

Thermodynamic Analysis of Joint Aluminothermal Recovery ZrO_2 and Nb_2O_5

S. N. Agafonov¹, A. A. Ponomarenko¹, A. S. Russkikh¹

¹Institute of Metallurgy UB RAS, 620016 Russia, Yekaterinburg, Amundsena st., 101

In this work, we studied the joint aluminothermic reduction of zirconium and niobium oxides. Thermodynamic modeling of metal-thermal reactions, differential thermal (DTA) and X-ray phase (XRF) analyzes were used in the work. The research can serve as a scientific basis for the development of promising metal-thermal technologies for the production of rare-metal alloys.

Keywords: thermodynamic modeling, aluminothermic reduction, alloy, zirconium, aluminum, niobium, oxides

REFERENCES

1. Il'inykh N.I., Kulikova T.V., Moiseyev G.K. Composition and equilibrium characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum [*Sostav i ravnovesnyye kharakteristiki metallicheskikh rasplavov binarnykh sistem na osnove zheleza, nikelya i alyuminiya*]. Ekaterinburg: UB RAS. 2006. 236 p. [In Rus.].
2. Vatin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems [*Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh*]. M.: Metallurgiya. 1994. 352 p. [In Rus.].
3. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY. 2006. 448 p.
4. Kematick R.J., Franzen H.F. Thermodynamic study of the zirconium-aluminum system. Journal of Solid State Chemistry. 1984. **54**. P. 226–234.
5. Agafonov S.N., Krasikov S.A., Ponomarenko A.A., Ovchinnikova L.A. Phase formation at aluminothermic reduction of ZrO_2 [*Fazoobrazovaniye pri alyuminotermicheskom vosstanovlenii ZrO_2*] // Inorganic materials. 2012. **48**. № 8. P. 927. [In Rus.].

6. Khansen M., Aderko K. Structures of double alloys [*Struktury dvoynykh splavov*]. M.: Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izd-vo lit-ry po cher. i tsvet. metallurgii. 1962. **1**. 608 c. [In Rus.].
7. Alisova S.P., Budberg P.B., Ageyev N.V. Diagrams of metallic systems [*Diagrammy sostoyaniya metallicheskih system*]. 1966. **12**. 11 p. [In Rus.].
8. Lyakishev N.P. State diagrams of double metallic systems [*Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system*]. Moscow: Mechanical Engineering. 1996. **1**. 218 p. [In Rus.].
9. Larionov A.V., Chumarev V.M., Udoyeva L.Yu. Simulation of aluminothermic smelting of Al–Zr and Al–Zr–Mo–Sn alloys [*Modelirovaniye alyuminotermicheskoy vyplavki splavov Al–Zr i Al–Zr–Mo–Sn*] // Metals. 2013. № 5. P. 3–9. [In Rus.].