

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 64.30.Ef, 81.05.Bx, 81.10.Fq, 81.20.Ka, 82.33.Vx, 82.60.Cx, 82.60.Fa

Физико-химические основы СВС-процесса получения сплавов на основе редкоземельных металлов

А. П. Мухачев, Е. А. Харитоновна*

*Центр химических технологий АИНУ,
51900 Каменское, Украина*

**Днепродзержинский государственный технический университет,
ул. Днепростроевская, 2,
51918 Каменское, Украина*

Проведён анализ областей применения редкоземельных металлов (РЗМ) для получения высокопрочного чугуна и конструкционных сталей. Разработаны физико-химические основы промышленной технологии и оборудование для получения сплавов РЗМ на основе СВС-процесса методом внепечной металлургии. Получены однородные слитки многокомпонентных сплавов РЗМ для легирования чугуна и стали.

Ключевые слова: сплавы РЗМ, восстановительная плавка, СВС-процесс, фториды, оксиды, кальций, алюминий, никель, реактор, скорость горения.

Проведено аналізу областей застосування рідкісноземельних металів (РЗМ) для одержання високоміцного чавуну та конструкційних сталей. Розроблено фізико-хімічні основи промислової технології й устаткування для одержання стопів РЗМ на основі СВС-процесу методом позапічної металотермії. Одержано однорідні зливки багатоконпонентних стопів РЗМ для легування чавуну та сталі.

Ключові слова: стопи РЗМ, відновне топлення, СВС-процес, фториди, ок-

Corresponding author: Olena Anatoliyivna Kharytonova
E-mail: eah@ukr.net

*Centre of Chemical Technology of AISU, 51900 Kamianske, Ukraine
*Dniprodzerzhinsk State Technical University,
2 Dniprobudivska Str., 51918 Kamianske, Ukraine*

Please cite this article as: A. P. Mukhachev and O. A. Kharytonova, Physicochemical Fundamentals of a Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process of Fabrication of Alloys Based on Rare-Earth Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 10: 1395–1409 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.10.1395.

сиди, кальцій, алюміній, нікель, реактор, швидкість горіння.

The application fields of rare-earth metals (REM) for the fabrication of high-strength cast iron and structural steel are analysed. The physical and chemical fundamentals of industrial process and equipment are developed for the production of REM master alloys, basing on self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process and out-of-furnace thermal reduction methods. Homogeneous multicomponent REM-alloys' ingots for cast iron and steel alloying are fabricated.

Key words: REM alloys, reduction smelting, SHS process, fluorides, oxides, calcium, aluminium, nickel, reactor, burning rate.

(Получено 13 марта 2017 г.; окончат. вариант — 10 сентября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Улучшение служебных свойств конструкционных сплавов требует более широкого использования редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве модификаторов, повышающих эксплуатационные свойства изделий. Известно, что добавки редкоземельных элементов (РЗЭ) в интервале концентраций до 0,3% улучшают структуру, пластичность, прочность, ударную вязкость сталей [1, 2]. Добавки церия, как раскислителя чугуна, изменяют его свойства [3], повышая вязкость, плотность и жидкотекучесть. Первые работы по применению РЗМ в металлургии относятся к периоду 1947–1957 гг. [4]. Широко известно их применение в качестве раскислителей, десульфураторов, модификаторов и упрочнителей в сталях и сплавах. Влияние РЗМ на физико-механические свойства никеля описано в работе [5]. Физические свойства РЗМ и способы их применения впервые в СССР были изложены в работах [6, 7].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является разработка кальцийтермического процесса получения комплексных РЗМ-лигатур для легирования чугуна и стали. Производство сплавов неразделённых РЗМ лёгкой группы в промышленности основано на процессе электролиза расплавленных хлоридных систем $RZECl_3-KCl-NaCl-LiCl$, основным продуктом которого является пиррофорный сплав РЗМ–мишметалл [8]. Этот метод является малопродуктивным и не позволяет получать всю номенклатуру многокомпонентных сплавов РЗМ. Развитие производства высокопрочного чугуна для горной техники и высокомарочных сталей северного исполнения для газопроводов с улучшенными физико-механическими свойствами потребовало создания крупнотоннажного производства многокомпонентных леги-

рующих сплавов на основе РЗМ, железа и никеля с добавками редких металлов, ниобия, титана и ванадия.

СВС-процесс получения сплавов РЗМ с восстановительной стадией, на основе метода внепечной металлотермии, является альтернативой промышленному процессу электролиза из расплавленных солей. Он основан на использовании экзотермических реакций исходных фтористых солей РЗМ, алюминия, никеля или железа с кальцием или магнием. Известно, что стабильные химические соединения имеют отрицательную энтальпию образования из элементов, что является причиной значительного выделения тепла в ходе реакции их образования, которое может разогреть продукты реакции до высоких температур, что приводит к полному расплавлению продуктов реакции и исключает необходимость внешнего подвода тепла.

Кальцийтермический метод восстановления фторидов редких и переходных металлов является экзотермическим процессом, в ходе которого достигаются температуры до 2000–3000 К. Он обладает всеми признаками СВС-процесса, в ходе которого образуются фтористый кальций, шлак и слитки металлов или их сплавов. Масштаб единичной кальцийтермической плавки, например, урана составляет до 10 т, сплавов циркония — до 100 кг, сплавов гафния и ниобия — до 200 кг.

Получение индивидуальных РЗМ в компактном виде реализуется в промышленности, в основном, кальцийтермическим восстановлением их фторидов, которое должно осуществляться в инертной атмосфере, в оборудовании, коррозионностойком к расплавленным фторидам и сплавам [9].

Целью данной работы является исследование процесса получения сплавов РЗМ с железом, никелем и алюминием методом СВС.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Для получения сплавов внепечным металлотермическим методом необходимо обеспечить следующие условия:

- получить высокий удельный тепловой эффект экзотермической реакции, который бы позволил полностью расплавить металлическую ($T_{пл} \cong 1300 \text{ К}$) и шлаковую ($T_{пл} \cong 1800 \text{ К}$) фазы и перегреть систему минимум на 300° для обеспечения достаточного времени оттаивания расплавленных сплава и шлака с целью их полного разделения, которое достигается за счёт значительной разницы в удельных весах;
- обеспечить в процессе реакции образование сплава или интерметаллического соединения;
- обеспечить безопасную и оптимальную скорость горения шихты, чтобы не допустить её выброса в результате теплового удара.

Расчёт теплового эффекта химической реакции показывает, как правило, возможность восстановления исходных продуктов до сплава заданного состава. При недостатке тепла в состав шихты разрешается вводить подогревающие надбавки, которые при реакции с металлом-восстановителем (Ca, Mg или Al) значительно увеличивают температуру реакции, что позволяет не только расплавить её продукты, но и перегреть их на заданную величину.

Для получения слитков различных сплавов РЗМ необходимо определить условия, обеспечивающие нагрев реагентов до заданной температуры протекания реакции.

Сложность поставленной задачи заключается в том, что экзотермическая реакция горения шихты может создать ударную волну расплавленного шлака с давлением до 6 атм. при температуре до 2000°C, которая может разрезать нижнюю часть тигля. Геометрия фронта горения шихты должна обеспечить безопасность процесса восстановления фторидов металлов кальцием или другими восстановителями путём взаимного погашения направленной энергии, чтобы не возникло реактивной расплавленной струи шлака, перпендикулярной фронту горения.

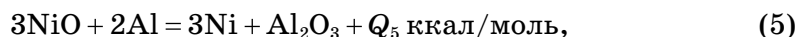
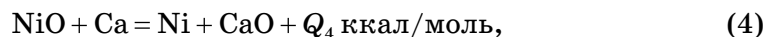
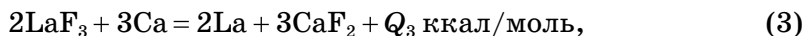
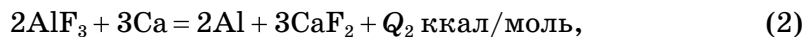
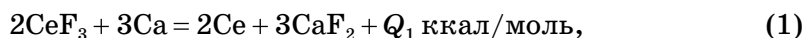
Для проведения эксперимента рассчитывается теоретическая температура процесса и состав образующейся шлаковой фазы в области требуемого состава сплава (см. табл. 1 и 2). Обычно это смесь $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, если в качестве исходных продуктов используется смесь фторидов РЗМ и оксидов переходных металлов сплава, а в качестве восстановителя — смесь стружки кальция и порошка алюминия заданного состава [10].

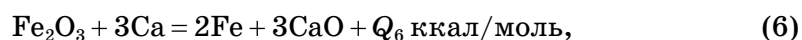
В случае чисто фторидной системы шлаком является фтористый кальций, в котором может быть растворен кальций при его избытке в шихте до 7,5%. На основании этого расчёта строится концентрационно-температурная диаграмма, на которую наносятся:

- линия ликвидус из диаграммы состояния сплава;
- зависимость теоретической температуры процесса от состава сплава.

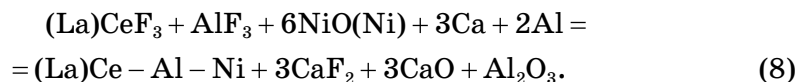
Обычно металлотермические процессы обладают высокой скоростью, поэтому можно допустить, что они проходят в условиях, близких к адиабатическим.

Получение сплава РЗМ требуемого состава может быть представлено следующими уравнениями:

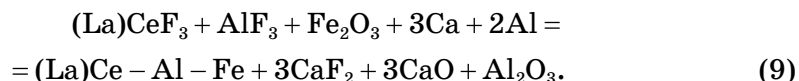




Реакция получения сплава РЗМ на основе никеля будет иметь вид:



Реакция получения сплава РЗМ на основе железа будет иметь вид:



При использовании чистых фторидов РЗМ, Al, Ni реакция получения сплава РЗМ описывается уравнением:

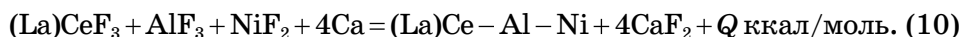


ТАБЛИЦА 1. Технические требования по качеству сплавов разных марок.

TABLE 1. Technical requirements for the quality of the different alloy grades.

№ п/п	Наименование показателя (массовая доля)	Нормы для марок				
		Акце	Акце Ф	Акце Т	Акце Б	Акце ТБ
1	Сумма РЗЭ на основе церия	20	20	20	20	20
2	Алюминий	20	20	20	20	15
3	Ванадий	–	10	–	–	–
4	Титан	–	–	5	–	–
5	Ниобий	–	–	5	–	–
6	Кальций	3	–	–	–	–
7	Никель	Остальное				

ТАБЛИЦА 2. Технические требования по качеству исследуемого сплава.

TABLE 2. Technical requirements for the quality of investigated alloy.

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1	Массовая доля суммы РЗЭ % не менее	17,0
2	Массовая доля алюминия % не менее	20,0
3	Массовая доля кальция % не более	13,0
4	Массовая доля железа %	Остальное

Легирующие элементы, ванадий, титан, ниобий вводятся в виде порошков более легкоплавких сплавов (феррованадия, ферротитана, феррониобия), которые выпускаются промышленностью.

Лимитирующей стадией восстановления по теплу является реакция восстановления суммы фторидов лантана и церия с кальцием, её теоретическая температура не превышает 1323 К, что недостаточно для перегрева системы, так как образующийся фтористый кальций имеет температуру плавления 1691 К.

Теоретическая температура реакции взаимодействия фторида алюминия с кальцием составляет по расчётам 2146 К, их соотношение в шихте 1:1 позволит повысить температуру реакции до 1729 К, что также недостаточно для полного расплавления шлака.

Ввод тепловых надбавок — фторида никеля или оксида никеля — в шихту для получения тройного сплава РЗМ обеспечивает необходимые тепловые условия протекания реакции восстановления, так как при взаимодействии, например, окиси никеля с кальцием температура реакции (4) возрастает до 4139 К, что позволяет вводить часть никеля в виде порошка, который играет роль балластной надбавки и позволяет регулировать температуру реакции не выше 2073 К. При вводе только фторида никеля тепловой эффект реакции (7) будет на том же уровне, что также вполне достаточно для расплавления продуктов реакции.

Аналогичные процессы протекают и в системе $\text{PZMF}_3\text{-AlF}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeF}_3) + \text{Ca}$ при полной замене никеля на железо.

СВС-процесс разогревает соседние нижние области шихты, инициируя в них реакцию с помощью тепловой волны или волны горения. Скорость распространения и температура реакционной волны зависят от ряда физических параметров, что необходимо учитывать для управления процессом безопасного горения шихты, чтобы не допустить теплового взрыва или ударной волны, разрушающей тигель [11, 12].

Планирование эксперимента начинается с расчёта возможной температуры реакции, которая определяет величину давления в реакторе. Основным условием для расчёта адиабатической температуры горения $T_{\text{ад}}$ является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при $T_{\text{ад}}$ [13]

$$\sum_{i=1}^m H(T_0)_i = \sum_{j=1}^n [H(T_{\text{ад}})]_j. \quad (11)$$

Энтальпия продуктов при адиабатической температуре горения шихты определяется с использованием выражения:

$$\sum_{j=1}^n [H(T_{\text{ад}})]_j = \sum_{j=1}^n H(T_0)_j + \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} \sum_{j=1}^n C_j dT, \quad (12)$$

где C_j — теплоёмкость j -го продукта (является функцией температуры).

Реакции из уравнений (11) и (12) показывают, что всё количество теплоты, выделившейся в ходе реакции, идёт на нагрев продуктов горения от T_0 до $T_{ад}$. Возьмём для примера расчёта реакцию восстановления фторида церия кальцием:



Исходя из уравнений (11)–(13), получим:

$$H_{\text{CeF}_3}(T_0) + H_{\text{Ca}}(T_0) - H_{\text{Ce}}(T_0) - H_{\text{CaF}_2}(T_0) = \int_{T_0}^{T_{ад}} (C_{\text{Ce}} + C_{\text{CaF}_2}) dT. \quad (14)$$

Предположим, что удельная теплоёмкость является величиной постоянной, вынесем её из-под знака интеграла. Разница между суммами энтальпий исходных реагентов и продуктов реакции определяет теплоту реакции Q . Из уравнения (14) следует, что

$$H_{\text{CeF}_3}(T_0) + H_{\text{Ca}}(T_0) - H_{\text{Ce}}(T_0) - H_{\text{CaF}_2}(T_0) = Q = C_{(\text{Ce}+\text{CaF}_2)}(T_{ад} - T_0). \quad (15)$$

Это уравнение может давать погрешность, завышая значение температуры $T_{ад}$, так как мы не учли температурную зависимость теплоёмкости и теплоты фазовых переходов (плавлением и кристаллизацией). Однако для качественной оценки процесса с точки зрения его безопасности и степени перегрева приведённого расчёта достаточно. С учётом фазовых переходов (ф.п.) развиваемую температуру можно рассчитать на основе уравнения теплового баланса.

Максимально развиваемая температура процесса может быть рассчитана, исходя из известного уравнения теплового баланса [13]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 = & \int_{298}^{T_{ф.п.}} C_p(\sum \text{Me}) dT + \Delta H_{ф.п.}(\text{Me}_1 + \text{Me}_2 + \text{Me}_3) + \\ & + \int_{298}^{T_{ф.п.}} C_{p_{шл}} dT + \Delta H_{ф.п.шл} + \int_{T_{ф.п.}}^{T_{пл}} C_p(\sum \text{Me}) dT + \Delta H_{пл}(\sum \text{Me}) + \\ & + \int_{T_{ф.п.}}^{T_{пл}} C_{p_{шл}} dT + \Delta H_{пл.шл} + \int_{T_{пл.}}^{T_x} C_{p_{мет.ж.}}(\sum \text{Me}) dT + \int_{T_{пл.}}^{T_x} C_{p_{ж.шл.}} dT. \end{aligned} \quad (16)$$

Принимая во внимание, что

$$(H_{пл} - H_{298}) = \int_{298}^{T_{ф.п.}} C_p dT + \Delta H_{ф.п.} + \int_{T_{ф.п.}}^{T_{пл}} C_p dT + \Delta H_{пл},$$

где теплоёмкость веществ в жидком состоянии — величина постоянная, получим уравнение для расчёта теоретической температуры процесса (см. табл. 3):

$$T_x = \frac{\Delta H_{298} - (H_{T_{пл}} - H_{298})_{мет} - (H_{T_{пл}} - H_{298})_{шл} + C_{p_{мет.ж.}} T_{пл} + C_{p_{ж.шл.}} T_{пл}}{C_{p_{мет.ж.}} + C_{p_{ж.шл.}}}. \quad (17)$$

Данные для термодинамических расчётов и температур реакции взяты из работ [14–17].

При получении сплавов РЗМ с алюминием, никелем и железом термодинамические условия реакции восстановления фторидов и оксидов металлов обеспечивают полное расплавление продуктов реакции и высокую степень разделения шлаковой и металлической фаз в процессе их кристаллизации.

Проведению расчётов предшествует анализ диаграмм состояния и качества сплавов РЗМ по содержанию металлов-спутников. Содержание РЗМ и алюминия в продукции на железной или никелевой основе (в зависимости от областей применения) должно быть на уровне 1:1. Совместное восстановление фторидов РЗМ и алюминия при соотношении 50%:50% позволяет получить сплав с температурой плавления 1408 К при температуре реакции 1734 К. Но при таком подходе ввод металлов-разбавителей (железа или никеля) и легирующих добавок должен осуществляться при дополнительном вакуум-индукционном переплаве, так как выделяющегося тепла недостаточно для их расплавления в процессе восстановления.

Применение оксидов железа и никеля в качестве исходных веществ решает задачу получения сложного сплава, но приводит к образованию шлака с большей температурой плавления, чем при использовании чистого CaF_2 . Восстановление окиси никеля и железа кальцием или алюминием обеспечивает рост температуры реакции до 2750 К, что благоприятствует вводу легирующих металлов и металлов разбавителей в тройной сплав. Рост температуры реакции до

ТАБЛИЦА 3. Максимальные теоретические температуры, развиваемые при кальцийтермическом восстановлении ряда фторидов.

TABLE 3. Maximum theoretical temperatures developed during the reduction of certain fluorides with calcium.

№ п/п	Реакция восстановления	$T_{теор}, ^\circ\text{C}$
1	$2\text{CeF}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Ce} + 3\text{CaF}_2$	1052
2	$2\text{AlF}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Al} + 3\text{CaF}_2$	1870
3	$\text{NiO} + \text{Ca} = \text{Ni} + \text{CaO}$	3872
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Fe} + 3\text{CaO}$	3496

2073–2173 К обеспечивает получение сплава РЗМ заданного состава. Высокие температура и давление, развивающиеся в процессе горения шихты, требуют выбора материала и надёжной конструкции реактора, которые бы обеспечили его целостность при тепловом ударе в ходе реакции и сохранность продуктов реакции.

Для проведения восстановительных плавков использовались реакторы, представленные на рис. 1 и 2. Недостатком первого реактора является создание зоны повышенного давления в нижней его части, так как в процессе реакции выделяются горячие порозные газы, сорбированные ранее на частицах компонентов шихты. При протекании реакции сверху вниз газы стремятся вверх, а расплавленная масса давит на нижние слои шихты, препятствуя их выходу. Газы имеют большую кинетическую энергию за счёт своего расширения, что способствует возможному выбросу расплавленной массы. При достаточно большом объёме расплава, с повышением массы плавки, газы с температурой $\cong 2000$ К могут разрезать боковые стенки тигля, разрушив его. Количество сорбированных газов регулируется удельной поверхностью компонентов шихты и избытком восстановителя. Такой тигель для плавки большой массы, когда скорость горения шихты превышает критическую величину, не может быть использован. С целью предупредить нежелательный вариант протекания экзотермической реакции был испытан реактор с двумя зонами.

Благодаря наличию в тигле двух отдельных зон, верхней и нижней, разделённых легкоплавкой перемычкой, реакция с большим

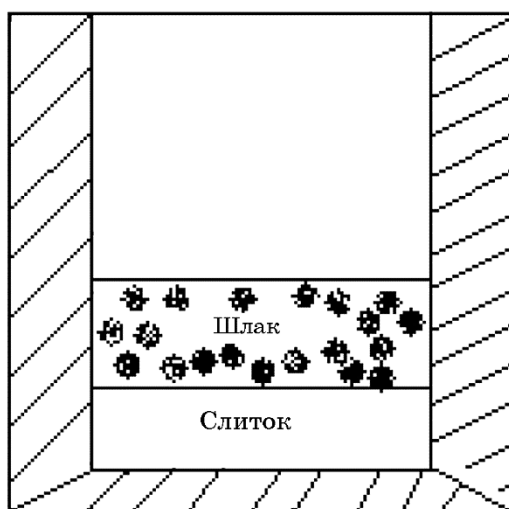


Рис. 1. Реактор для проведения восстановительной плавки.

Fig. 1. Reduction smelting reactor.

выделением тепла протекает в верхней зоне, а жидкие продукты, перегретые выше температуры плавления, расплавляют перемычку и переходят в нижнюю зону, где находится металлоприёмник — кокиль расчётного объёма, охлаждаемый при расчётных параметрах. После охлаждения металлоприёмника до 60°C реактор разбирается, его верхняя зона собирается с новым металлоприёмником и вновь перекрывается перемычкой. Тигель переносится на тележку и перемещается в бокс для новой реакции. Продукты реакции выгружаются, шлак отделяется от сплава, сплав дробится до заданной крупности. Технология процесса СВС и конструкция реактора патентуются.

Восстановительная плавка фторидов РЗМ и алюминия проводится в присутствии кальция и алюминия. Фториды РЗМ получают из

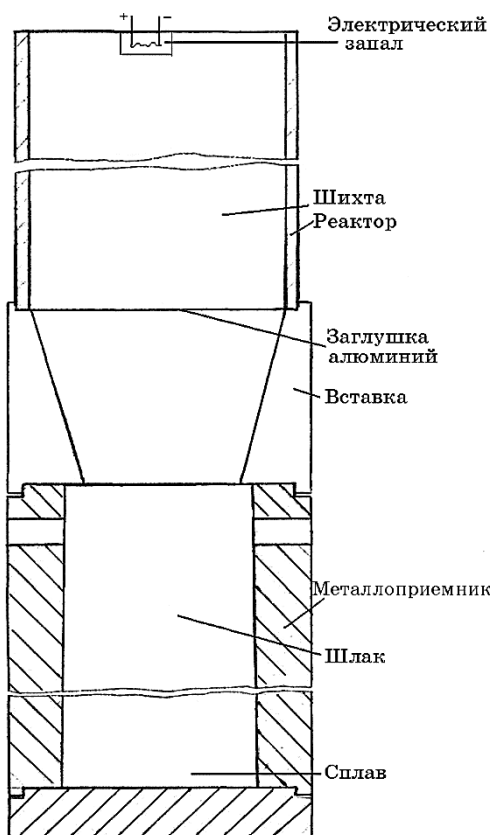


Рис. 2. Реактор для проведения СВС-процесса внепечного получения сплава со сливом расплавленных продуктов.

Fig. 2. Reactor for out-of-furnace alloy production by the SHS process with molten product discharge.

карбоната РЗМ путём растворения в 40% плавиковой кислоте. Влажный фторид сушился при температуре 100–150°C и прокаливался при температуре 450°C в атмосфере гелия или аргона, чтобы предотвратить его гидролиз. Расчётное количество фтористого алюминия в соотношении с РЗМ по металлу, равном 1:1, смешивалось с фторидом суммы РЗМ. В полученную смесь фторидов вводился порошок оксида железа или оксида никеля, шихта тщательно усреднялась методом смешения и в неё вводилась стружка кальция (ТУ-002.10.79) с удельной поверхностью 40,0 см²/г и порошок алюминия для восстановления оксидов. В качестве балластной добавки вводились порошки железа (марка ПЖВ-1) или электролитического никеля. Фторид алюминия, оксиды Fe и Ni играют роль тепловых надбавок.

Многокомпонентная шихта засыпалась в верхнюю зону реактора, где с помощью электрического запала инициировалась металлотермическая экзотермическая реакция горения шихты с получением расплавленных продуктов реакции: сплава РЗМ–Al–Fe(Ni) и шлака, смеси фтористого кальция, окиси кальция и окиси алюминия.

Объём реактора для шихты рассчитывался исходя из веса слитка сплава. Толщина стенок кокиля составляла 45 мм и была выбрана с целью обеспечения скорости охлаждения расплавленных продуктов в оптимальном интервале температур, чтобы не расплавились стенки кокиля за время его контакта с расплавом, имеющим температуру до 2100 К. Особенностью системы является то, что легкоплавкий сплав с $T_{пл} = 1257$ К, удельным весом 4,06 г/см³ и температурой $\cong 2073$ К находится в нижней зоне кокиля, а выше сплава находится более лёгкий расплавленный шлак с удельным весом $\cong 2,7$ г/см³ и $T_{пл} = 1773$ К. При охлаждении, в первую очередь, будет кристаллизоваться шлак со скоростью, определяемой скоростью теплообмена, которая зависит от толщины стенки кокиля.

В ходе восстановительных плавов смеси фторидов РЗМ лёгкой группы (церий, лантан, неодим, празеодим) с фторидами алюминия и никеля были получены компактные слитки тройного сплава РЗМ–Al–Ni с равномерным распределением компонентов. Сплав может быть использован для получения изделий из высокопрочного чугуна.

Вес слитков колебался в пределах 10–11,5 кг, вес шлака изменялся в пределах 25,0–27,0 кг. С использованием результатов экспериментов была разработана технологическая схема получения многокомпонентных сплавов РЗМ (рис. 3)

Сплавы на основе никеля в соответствии с ТУ 6000-001-46271922-00 выпускаются пяти марок и содержат 20% РЗМ, 20% Al, а также V, Ca, Nb и Ti, они применяются для легирования сталей. Сплавы на основе железа в соответствии с ТУ 05.20.011-90

имеют тоже содержание РЗМ и алюминия и применяются для легирования чугуна, так как никель в этом случае не нужен.

Редкоземельные лигатуры на никелевой и железной основе в виде металлических кусков нетоксичны, непожаро- и невзрывоопасны. В соответствии с ГОСТ 19433-88 они относятся к подклассу 9.2.

В работе [18] изучался тепловой режим охлаждения продуктов кальцийтермической плавки фторида титана. Было установлено, что в смеси с металлическим порошком алюминия, при переходе к плавкам весом 250 кг, система будет находиться в расплавленном состоянии до 90 с. Время начала кристаллизации сплава на границе фаз для плавки 1,8 кг составляет 30 с. За это время внутренняя поверхность кокиля из ст. 3 не может подвергнуться значительной

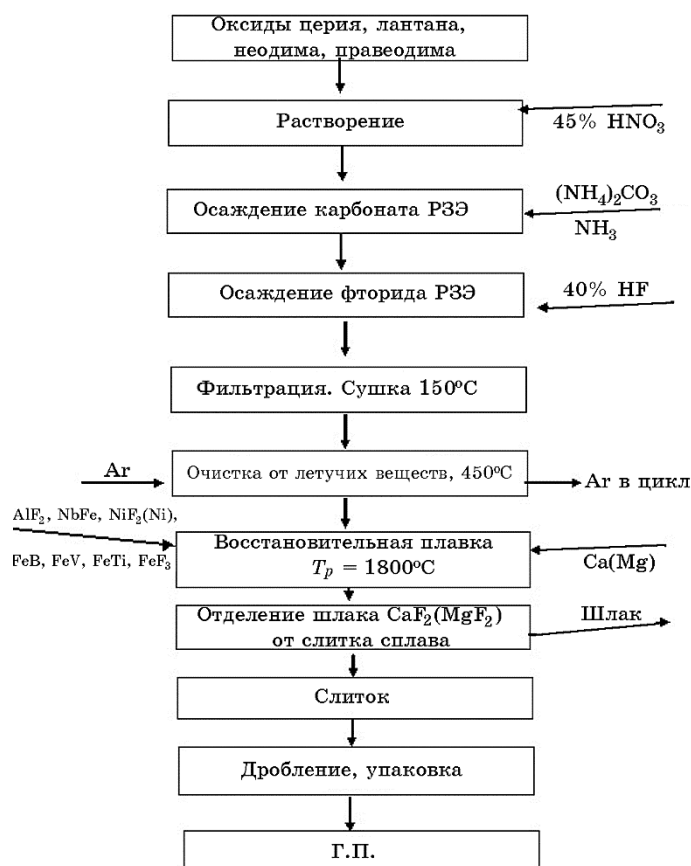


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки оксидного концентрата церия по фторидной технологии.

Fig. 3. Basic flow diagram of cerium-oxide concentrate treatment by the fluoride process.

коррозии при наличии теплоотвода от его внешней стенки. Вместе с тем, процесс кристаллизации шлака должен начаться после полного расслоения фаз, технологическое время до кристаллизации легкоплавкого сплава при этом увеличивается, так как температура его кристаллизации значительно меньше температуры расплавленного шлака.

Безопасная скорость горения шихты, при которой реакция восстановления протекает спокойно, в ходе экспериментов была определена на уровне 1–2 см/с. Определение и поддержание экспериментально определённой скорости горения шихты особенно важно при увеличении масштаба плавки в 10 и более раз.

4. ВЫВОДЫ

1. На основе полученных результатов разработаны физико-химические основы СВС-процесса производства лигатур РЗМ.
2. Внепечной кальцийтермический процесс совместного восстановления фторидов РЗМ, алюминия, никеля или железа в режиме СВС реакции позволяет получать компактные слитки тройного сплава заданного состава на основе никеля или железа.
3. СВС-процесс совместного восстановления фторидов РЗМ и алюминия, железа или никеля и оксидов никеля или железа кальцием и алюминием позволяет, за счёт повышения температуры реакции, легировать сплав РЗМ–Al тугоплавкими элементами, ванадием, титаном и ниобием, которые водятся в шихту в виде порошка легкоплавких лигатур.
4. Сборный реактор для проведения металлотермических реакций получения сплавов РЗМ состоит из двух зон — верхней зоны реакции и нижней зоны кристаллизации, разделённых легкоплавкой вставкой, и обеспечивает безопасность процесса восстановления фторидов кальцием и высокую производительность установки.
5. Безопасная скорость горения шихты не должна превышать 2 см/с, что регулируется удельной поверхностью порошков фторидов и избытком восстановителя.
6. Чисто фторидная технология позволяет получать фтористый кальций, необходимый металлургии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Браун, *Микролегирование стали* (Киев: Наукова думка: 1982).
2. Я. Е. Гользатейн, В. Г. Мизин, *Модифицирование и микролегирование чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1986).
3. Е. М. Савицкий, *Редкие металлы и сплавы* (Москва: Дом техники: 1959).
4. A. Prochovnick, *Literature Search Relating to Metallurgical Applications of the Rare Earths* (Pompton Plains: Davison Chemical Company: 1958), No. 1.

5. В. М. Ажажа, Б. В. Борц, А. Ф. Ванжа, Н. Д. Рыбальченко, Э. П. Шевякова, *Вопросы атомной науки и техники*, № 1: 195 (2008).
6. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, И. А. Маркова, О. П. Наумкин, *Сплавы редкоземельных элементов* (Москва: Изд-во АН СССР: 1962).
7. К. А. Гшнейднер, *Сплавы редкоземельных элементов* (Москва: Мир: 1965) (пер. с англ.).
8. *Редкоземельные металлы* (Ред. Ф. Х. Спеддинг, А. Х. Даан) (Москва: Metallurgia: 1965) (пер. с англ.).
9. Н. П. Соколов, Л. И. Качур, *Кальцийтермическое восстановление фторидов редкоземельных металлов* (Москва: Цветные металлы: 1994).
10. *Алюмотермия* (Ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Metallurgia: 1978).
11. Н. Н. Мурач, У. Д. Веретин, *Внепечная металлотормия* (Москва: Metallurgizdat: 1956).
12. В. А. Подергин, Г. В. Самсонов, *Изв. АН СССР. Metallurgia и горное дело*, № 5: 50 (1963).
13. Е. Л. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид, *Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учебное пособие* (Москва: Изд. дом МИСиС: 2011).
14. О. Кубашевский, С. Б. Олкокк, *Металлургическая термодинамика* (Москва: Metallurgia: 1982) (пер. с англ.).
15. В. А. Киреев, *Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций* (Москва: Химия: 1970).
16. Н. П. Галкин, *Термодинамические свойства неорганических фторидов* (Москва: Атомиздат: 1972).
17. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок, *Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов* (Москва: Metallurgia: 1965) (пер. с англ.).
18. В. Л. Сафронов, *Тезисы докладов «Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов» (27–30 июня, 1978)* (Днепропетровск: Наука: 1978), с. 264.

REFERENCES

1. M. P. Braun, *Mikrolegirovanie Stali* (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
2. Ya. E. Gol'zatein and V. G., Mizin, *Modifitsirovanie i Mikrolegirovanie Chuguna i Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
3. E. M. Savitskii, *Redkie Metally i Splavy* (Moscow: Dom Tekhniki: 1959) (in Russian).
4. A. Prochovnick, *Literature Search Relating to Metallurgical Applications of the Rare Earths* (Pompton Plains: Davison Chemical Company: 1958), No. 1.
5. V. M. Azhazha, B. V. Borts, A. F. Vanzha, N. D. Rybal'chenko, and E. P. Shevyakova, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 1: 195 (2008) (in Russian).
6. E. M. Savitskii, V. F. Terekhova, I. V. Burov, I. A. Markova, and O. P. Naumkin, *Splavy Redkozemel'nykh Elementov* (Moscow: Izd-vo AN USSR: 1962) (in Russian).
7. K. A. Gschneidner, Jr., *Splavy Redkozemel'nykh Elementov* [Rare Earth Alloys]

- (Moscow: Mir: 1965) (Russian translation).
8. *Redkozemel'nye Metally* [The Rare Earths] (Eds. F. H. Spedding and A. H. Daane) (Moscow: Metallurgiya: 1965) (Russian translation).
 9. N. P. Sokolov and L. I. Kachur, *Kaltsiytermicheskoe Vosstanovlenie Ftoridov Redkozemelnykh Metallov* (Moscow: Tsvetnye Metally: 1994) (in Russian).
 10. *Alyumotermiya* (Ed. N. P. Lyakishev) (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
 11. N. N. Murach and U. D. Veretin, *Vnepechnaya Metallotermiya* (Moscow: Metallurgiya: 1956) (in Russian).
 12. V. A. Podergin and G. V. Samsonov, *Izv. AN USSR. Metallurgiya i Gornoe Delo*, No. 5: 50 (1963) (in Russian).
 13. E. L. Levashov, A. S. Rogachev, V. V. Kurbatkina, Yu. M. Maksimov, and V. I. Yukhvid, *Perspektivnye Materialy i Tehnologii Samorasprostranyayushchegosya Vysokotemperaturnogo Sinteza: Uchebnoe Posobie* (Moscow: Izd. Dom MISiS: 2011) (in Russian).
 14. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgicheskaya Termokhimiya* [Metallurgical Thermochemistry] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (Russian translation).
 15. V. A. Kireev, *Metody Prakticheskikh Raschetov v Termodinamike Khimicheskikh Reaktsiy* (Moscow: Khimiya 1970) (in Russian).
 16. N. P. Galkin, *Termodinamicheskie Svoystva Neorganicheskikh Ftoridov* (Moscow: Atomizdat: 1972) (in Russian).
 17. C. E. Wicks and F. E. Block, *Termodinamicheskie Svoystva 65 Elementov, Ikh Oksidov, Galogenidov, Karbidov i Nitridov* [Thermodynamic Properties of 65 Elements—Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides] (Moscow: Metallurgiya: 1965) (Russian translation).
 18. V. L. Safronov, *Tezisy Dokladov 'Vsesoyuznogo Simpoziuma po Khimii Neorganicheskikh Ftoridov' (June 27–30, 1978)* (Dnepropetrovsk: Nauka: 1978), p. 264 (in Russian).