

На правах рукописи

УДК 669.44/871.5:66.067.5

Хабачев Максим Николаевич

ЛИКВАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ
ГРАВИТАЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 05.16.02 - Metallургия черных, цветных
и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2001

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Выделение твердого тела из жидкости (кристаллизация, затвердевание) представляет собой процесс широко и разносторонне применяемый в промышленности и научных исследованиях. Значение основанных на этом технологий непрерывно возрастает с развитием современных отраслей производства, предъявляющих повышенные требования к степени очистки цветных металлов, структуре и свойствам сплавов на их основе.

Хорошо известно, что кристаллизация однородных жидких сплавов часто характеризуется развитием ликвации (сегрегации), т.е. возникновением неоднородностей химического состава в кристаллизующемся и целевом твердом материале. Различные виды ликвации ухудшают многие свойства металлического изделия и могут вызвать нежелательные изменения в фазовых и структурных составляющих сплава. С другой стороны ликвационные процессы, происходящие на макроскопическом уровне, давно служат основой важных технологий очистки и разделения различных веществ, а также могут быть полезны при получении неоднородных материалов. Поэтому изучение механизмов формирования ликвации, связанное с совершенствованием существующих и разработкой новых технологий и экспериментальных методик, основанных на этом явлении, имеет непосредственное практическое значение.

Указанные обстоятельства побудили исследователей обратиться к систематическому изучению кристаллизации в условиях, позволяющих влиять на возникновение и развитие ликвации. В этом плане наиболее удобным и эффективным инструментом управляющих воздействий могут служить центробежные поля. Кроме этого актуальной остается задача совершенствования и разработки технологических процессов, основанных на ликвации, в обычных гравитационных условиях. Это в значительной степени относится к созданию новых способов рафинирования вторичного металлургического сырья.

Двойные сплавы на основе тяжелых цветных металлов, являющиеся объектом исследования в настоящей работе, характеризуются склонностью к гравитационной ликвации. Изучение этого явления требует создания новых экспериментальных методик, что представляет самостоятельный интерес для практики физико-химического анализа двойных металлических систем.

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы состояла в изучении концентрационных и структурных изменений, происходящих при кристаллизации двойных сплавов цветных металлов в условиях определяющей роли ликвационных явлений. Цель определила следующие задачи:

- разработка и монтаж действующей экспериментальной установки кристаллизатора центробежного типа с расширенными функциональными возможностями;
- исследование и сопоставление состава и макро- и микроструктур двойных сплавов различных типов, полученных кристаллизационными методами в идентичных температурно-временных режимах на центрифуге и в стационарных условиях ;
- исследование возможности применения кристаллизации в условиях развития ликвации при изучении диаграмм состояния двойных металлических систем ;
- теоретические и экспериментальные исследования кристаллизационно-ликвационного рафинирования свинца от примеси сурьмы с помощью алюминия.

Научная новизна работы. По результатам центробежных экспериментов выявлена возможность увеличения дисперсности эвтектической структуры, разделения перитектической фазы и эвтектики путем направленной кристаллизации из раствора-расплава, изменения структуры естественных композитов на основе сплавов монотектического и неэвтектических составов. Впервые обнаружено продольно-периодическое перераспределение компонентов монотектического сплава в условиях гравитационной ликвации, стимулированной центрифугированием. При построении диаграммы состояния системы калий-теллур центробежной кристаллизацией выделены и идентифицированы промежуточные фазы и определен состав эвтектики со стороны теллура. На основе термодинамического анализа и экспериментальных исследований установлен предел ликвационной очистки свинца от примеси сурьмы путем введения в жидкий сплав алюминия и последующего охлаждения. Разработана математическая модель теплообмена в печах двухсекционного типа.

Практическая ценность работы. При создании действующей модели центробежного кристаллизатора использованы новые конструкторские решения. В работе предложен усовершенствованный ликвационный метод анализа фазовых равновесий в многокомпонентных металлических системах. Получены справочные данные по термодинамическим свойствам системы калий-теллур. Определены оптимальные условия проведения кристаллизационно-ликвационного рафинирования свинца от примеси сурьмы добавкой алюминия. Предложен способ последующего окончательного этапа рафинирования вторичного металлургического сырья до свинца высших марок. Предложен простой метод химического анализа сплавов щелочных металлов с легкоплавкими цветными металлами путем взаимодействия щелочного компонента с многоатомным спиртом. Установлен теплофизический крите-

рий, налагающий ограничения на скорость выращивания кристаллов из растворов-расплавов.

Публикации и апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IV Всероссийской научно-методической конференции "Фундаментальные исследования в технических университетах" (С-Петербург, 2000), на конференции "Металлургические технологии и экология" (С-Петербург-Москва, 2000), на Международной научно-технической конференции "Экологические проблемы и пути их решения в XXI веке. Образование, наука, техника" (С-Петербург, 2000), на X Кольском семинаре по электрохимии редких металлов (Апатиты, 2000) и на Международной конференции "Металлургические технологии и экология" (С-Петербург, 2001). По материалам диссертации опубликовано 10 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 166 наименований и приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, в том числе 122 страниц основного текста, 37 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований ликвации и структурных изменений при кристаллизации двойных сплавов цветных металлов в различных гравитационных условиях.

Проведенный в первой главе анализ литературы показал, что главной особенностью современного состояния и попыток применения методов регулирования процессов сплавообразования центробежными силами является незавершенный на данный момент этап научно-исследовательских работ. Ограниченное количество экспериментальных данных связано с тем, что изучение кристаллизации в этих условиях затруднено как из-за известных трудностей в исследовании кристаллизации многокомпонентных жидкостей, сопровождаемой комплексом взаимозависимых процессов, сложностью анализа неоднозначного влияния на них центрифугирования, так и в связи с техническими проблемами, возникающими при реализации центробежного эксперимента.

Имеются также нереализованные возможности использования ликвационных процессов в обычных гравитационных условиях при изучении физико-химических свойств металлических систем и при разработке новых пиromеталлургических способов рафинирования тяжелых цветных металлов.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментального оборудования, методик проведения исследований, приготовления и методов исследования образцов.

Многофункциональный центробежный кристаллизатор собран на базе медицинской центрифуги ОС-6М. В экспериментальную установку входят (рис 1): центрифуга с ротором-крестовиной РК 4Х750 (1); специальный двухзонный нагреватель, смонтированный в стакане ротора (2); коллекторно-го устройства, состоящего из силового и сигнального прецизионного токосъемников (4); блока управления на основе двух программируемых терморегуляторов РИФ-101, состоящих из регулирующего устройства и блока питания.

Основные технические характеристики установки :

- | | |
|---|------------|
| 1. Максимальная температура зоны нагрева, °С | 750 |
| 2. Пределы изменения уровня перегрузок,
в ед. $g = 9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ | 40- 1000 |
| 3. Длина зоны кристаллизации, мм | 50 |
| 4. Максимальный температурный градиент, град мм^{-1} | 3,5 |
| 5. Продолжительность непрерывной работы, ч | не более 5 |

Для передачи сигналов с рабочих термопар, установленных во вращающихся печах, сконструирован комбинированный токосъемник, нижняя часть которого содержит скользящие контакты, предназначенные для подачи напряжения на нагревательную обмотку печей. Они состоят из меднографитовых щеток и бронзовых колец, имеющих традиционное исполнение.

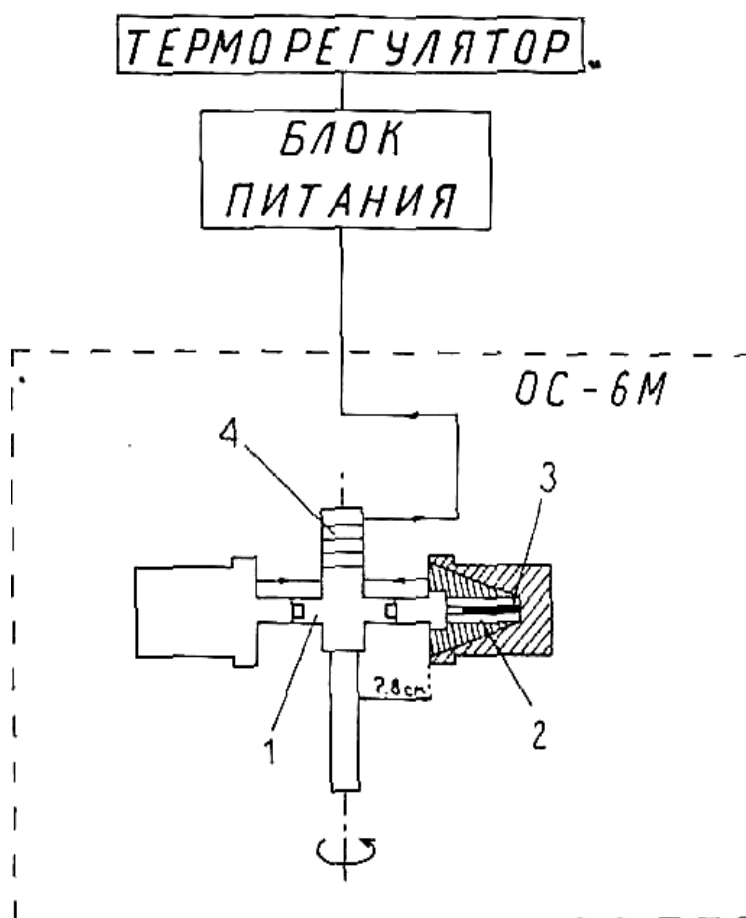


Рис.1. Схема центробежного кристаллизатора:
1-ротор, 2-печь,3-образец,
4-токосъемное устройство.

Верхняя часть контактного токосъемника, предназначенная для передачи сигналов измерительных цепей, схематически представлена на рис.2 Она содержит вращающийся вал 1, соосный со шпинделем двигателя электропривода центрифуги. На нем закреплены однотипные составные кольца, каждое из которых состоит из несущего металлического кольца 2 и токопроводящей контактной накладки 3. Кольца с накладками разделены изолирующими втулками 4, снабженными каналами для размещения проводников 5. Упругие токопроводящие щетки 6 типа "мухолапка" закреплены на плите контактов 7 статора токосъемника. Кольца-накладки 3 и щетки 6 (по 8 шт) представляют собой однородную контактную пару, выполненную из упорядоченного золото-медного сплава ЗлМ - 800. Перед установкой материал приведен в упорядоченное состояние (образование сверхструктуры). Статор коллекторного устройства 9 установлен на радиально-упорных подшипниках 10 и относительно вала 1 имеет одну степень свободы вращения. Проворачивание статора вокруг собственной оси предотвращается поводком 11 в виде плоской пружины 11 в виде плоской пружины.

Благодаря новому принципу крепления статора без использования жестких связей с невращающимися частями агрегата и изменению способа установки щеток с традиционной радиальной на торцевую конструкция токосъемника позволяет резко снизить влияние вибраций: при центрифугировании помехи в термомпарной цепи не превышали ± 1 мкВ, что на три порядка меньше, чем у прототипных образцов.

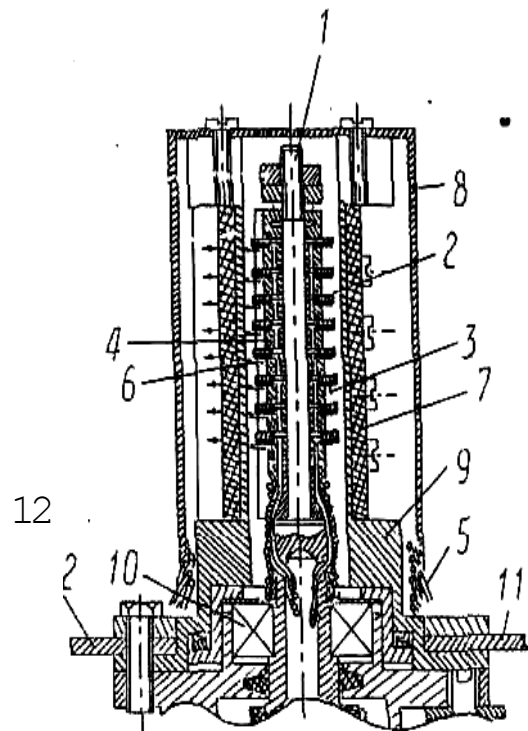


Рис. 2. Контактный токосъемник.
Обозначения в тексте

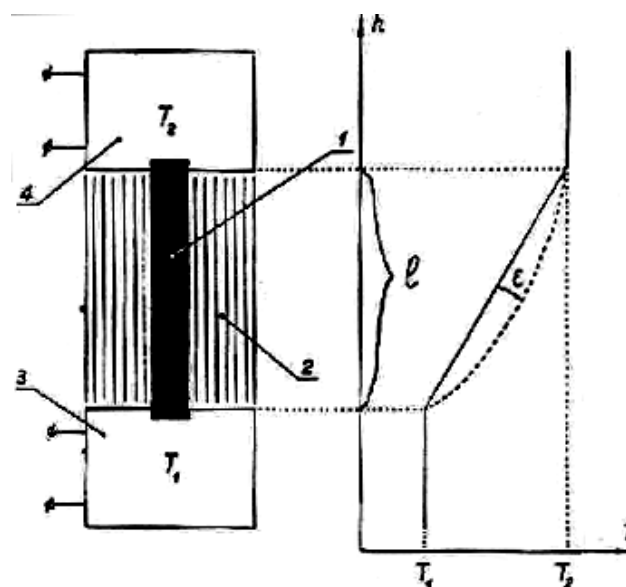
Конструкционная особенность созданных печей, позволяющая проводить кристаллизацию в контролируемых условиях в том, что имеются две зоны с независимым нагревом. Характеристики такой нагревательной системы приближаются к характеристикам модели теплового моста, схематически представленной на рис 3. Система включает в себя две камеры теплового узла (3, 4), находящиеся при разных температурах, но охлаждаемых с одинаковой скоростью. Между ними расположен контейнер с образцом. Боковая поверхность теплоизолирована, а на концах имеется термический контакт с нагревателем и холодильником. Математический анализ такой модели, который приведен в работе, позволяет установить критерий оценки отклонения распределения температуры от заданного термического профиля при линейном охлаждении камер теплового моста :

$$\alpha < 8 a \varepsilon / l^2 \quad (1)$$

где α - скорость охлаждения, a - температуропроводность конструкционного материала, ε - задаваемый параметр отклонения температурного профиля от линейного распределения, l - длина контейнера.

Печи изготовлены из стали 12X18H10T. Резисторные нагревательные обмотки выполнены из нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм. Две нагревательные обмотки одной печи регулируются отдельно. Аналогичные обмотки обеих печей, соединенных параллельно, обеспечивают одинаковые температурные условия двух печей. В качестве теплоизолирующего материала использован муллитокремнеземистый войлок МКБВ - 200.

Рис.3. Схема модели теплового моста: 1-ампула с образцом, адиабатическая оболочка, холодная и горячая камеры.



вого
2-
3,4 -

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований по кристаллизации сплавов различных двойных систем в условиях центрифугирования.

Массовой кристаллизацией эвтектического сплава свинец - сурьма получены 6 слитков: охлаждением со скоростью $37 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ при центробежных перегрузках 45, 250 и $510 g_0$, два – охлаждением со скоростями 10 и $147 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $250 g_0$. Контрольный образец получен охлаждением со скоростью $37 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ в обычных условиях.

На рис 4 а представлена микрофотография продольного среза последнего образца. После центрифугирования кристаллы сурьмы присутствуют в свинцовой матрице как дисперсная фаза в виде равноосных частиц (рис.4б). Морфологически подобную структуру наблюдали и у образцов, закристаллизованных при меньших перегрузках.

Существенные изменения зафиксированы у образцов, полученных при $250 g_0$. Во всех случаях структура частей слитков, располагавшихся в ходе опыта ближе к оси вращения подобна структуре контрольного образца, в то время как на периферии наблюдается более тонкодисперсная структура.

Проведены измерения величины l_{β} – толщины кристаллов сурьмы в образцах затвердевших при различных перегрузках, но с одной скоростью охлаждения – $37 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$. Приведенные на рис 5 данные относятся к "нижним" частям слитков, где измельченная структура состоит из более равноосной дисперсной фазы. Экстремальный характер полученной, зависимости указывает на то, что изменение структуры не является результатом действия центробежной силы. Напротив, изменение структуры в пределах одного образца может быть связано только с влиянием центрифугирования. Силовое воздействие значительно увеличило степень переохлаждения за счет удаления нерастворимых примесных частиц – катализаторов процесса зарождения твердой фазы или отделения кристаллических зародышей от стенок ампулы.

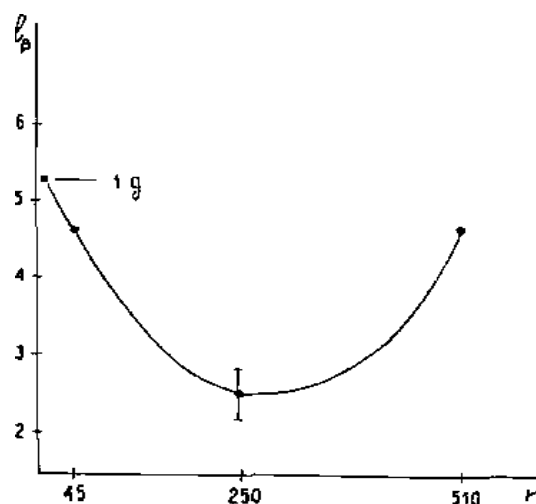
По результатам химического анализа можно сделать вывод, что эвтектика свинец-сурьма в процессе массовой кристаллизации не разделяется на компоненты по длине образца.



Рис 4 Микроструктуры контрольного образца (а) и образца, полученного при перегрузке $510 g_0$ (б) $\times 200$

Сочетание метода направленной кристаллизации НК с центрифугированием позволяет изучать влияние конвективного перемешивания на продольное перераспределение концентрации. Представляет интерес проведение исследований НК из жидкого сплава состав которого отличается от состава растущей твердой фазы (кристаллизация из раствора–расплава).

Рис5. Зависимость средней толщины кристаллов сурьмы (мкм) от перегрузки n (отн.ед.) при скорости охлаждения $37 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$.

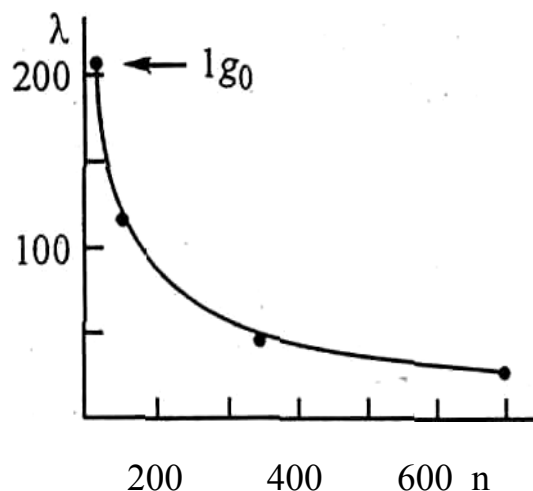


Теоретический анализ на основе модели пограничного концентрационного слоя показывает, что метод может быть использован для получения образцов соединений образующихся по перитектической реакции с допустимыми для практики скоростями роста (от нескольких единиц до десятков $\text{мм} \cdot \text{ч}^{-1}$) конвективное перемешивание должно быть настолько интенсивным, что толщина этого слоя снижается до 10^{-2} – 10^{-3} мм (кинетический режим НК)

В проведенных экспериментах была предпринята попытка синтеза образцов плавящихся инконгруэнтно фаз Cu_2Sb и MnBi из жидких сплавов, составы которых соответствовали точкам пересечения перитектической горизонтали с линией ликвидуса в условиях стимулирования концентрационной конвекции с помощью центрифуги. Металлографический анализ показал, что после центробежного эксперимента в образцах сплавов медь–сурьма произошло разделение на структурные составляющие. Объемная доля перитектической фазы увеличилась за счет уменьшения расстояния между пластинами первичной фазы λ . Как видно из экспериментальной зависимости, полученной при одной скорости продвижения фронта кристаллизации, струк-

турная характеристика существенно зависит от величины центробежной перегрузки. Максимальное уменьшение λ наблюдается с увеличением перегрузки до 300 g₀. При дальнейшем увеличении центробежной силы λ постепенно снижается, стремясь к постоянной величине. Последнее позволяет сделать заключение о том, что процесс НК из раствора–расплава при больших перегрузках находится в кинетической области, с фазовым переходом расплав – кристалл в качестве лимитирующей стадии.

Рис. 6. Зависимость средней величины расстояния между пластинами λ (мкм) в образцах сплава $\text{Cu}_{0,54}\text{Sb}_{0,46}$ после направленной кристаллизации (18 мм ч^{-1}) от перегрузки n (отн ед.).



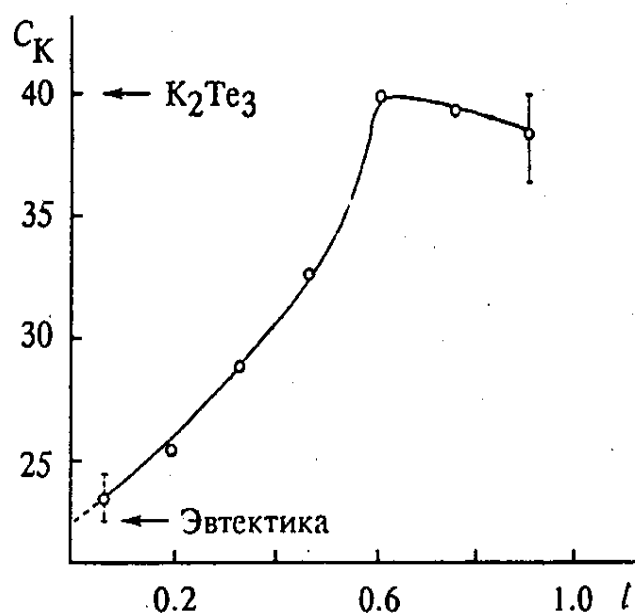
Аналогичные результаты получены в экспериментах по НК жидкого сплава $\text{Mn} - 80 \text{ мол } \% \text{ Вi}$ при 270 g.

При изучении диаграммы фазового равновесия системы $\text{K} - \text{Te}$ для идентификации промежуточных фаз использовали метод центробежного разделения кристаллизующегося в интервале температур сплава. Для исследования был выбран сплав содержащий 31 мол % K . Проведенный послойный химический анализ подтвердил седиментационный характер затвердевания сплава (рис. 7.): кристаллы соединения K_2Te_3 , плотность которых меньше плотности расплава сконцентрировались на одном конце образца, а сплав эвтектического состава 23 мол % K – на другом, более удаленном от оси вращения. Метод дифференциально-термического анализа дает тот же состав с температурой плавления 252°C . Полученные результаты были использованы при построении диаграммы фазового равновесия системы.

Подтверждено существование четырех промежуточных соединений: K_2Te_3 , K_2Te , KTe и K_5Te_3 . Первые два соединения плавятся конгруэнтно при температурах 432 и 920°C соответственно. В противоречии с ранее выдвинутыми предположениями обнаружено, что соединения KTe и K_5Te_3 образуются по перитектической реакции при соответствующих температурах 415 и 650°C . С использованием данных о термодинамических свойствах жидких

сплавов и полученных сведений определены энтальпии и энтропии образования и плавления соединения $K_{0,4}Te_{0,6}$ ($1/5K_2Te_3$). Получены следующие результаты $\Delta H^\circ = -89,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -21,2 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Рис. 7. Распределение калия в образце сплава $K_{0,31}Te_{0,69}$ после кристаллизации в центробежном поле $250 g_0$.



В четвертой главе приведены результаты исследований ликвационных явлений в сплавах с широкими областями несмешиваемости в жидком состоянии.

НК монотектического сплава алюминий – индий в центробежном поле $450g_0$ впервые получена прогнозируемая ранее продольно-периодическая структура. Фотография полученной макроструктуры приведена на рис. 8. Четко различима резкая граница между темными поперечными полосами, образованными слившимися каплями, обогащенными индием. При тех же параметрах НК в стационарных условиях образуется однородная структура. Кроме этого центрифугирование способствует формированию композитной структуры, включающей дисперсную фазу в виде ориентированных вдоль направления роста волокон различной длины.

При исследовании кристаллизационно-ликвационного рафинирования свинца изучен процесс очистки от примеси сурьмы добавкой алюминия, несмешивающегося с основным компонентом.

Рис. 8. Центральные участки продольного(а) и поперечно-го(б) шлифов образца монотектического сплава алюминий-индий после НК в центробежном поле 450 g (x 5)

На основе литературных данных с позиций концепций регулярных растворов проведен термодинамический анализ взаимодействия алюминия с жидкими сплавами свинца с сурьмой (до 3 мас %) в температурном интервале 350-700 °С, по результатам которого определено остаточное содержание сурьмы в равновесии с образующимся AlSb. Результаты расчетов совместно с определенными значениями коэффициента активности сурьмы в жидком свинце приведены в табл. 1.

Теоретический расчет был полностью подтвержден экспериментальными исследованиями, в ходе которых выявлено, что ликвация не является лимитирующей стадией процесса очистки. Оптимальные условия достигаются при 20-30 мин. вмешивания жидкого алюминия 690 – 710° С взятого в двухкратном избытке против стехиометрии удаляемого антимонида алюминия. После охлаждения до 350° С в свинце стабильно остается менее 0,005 мас % Sb. На образцах реального вторичного металлургического сырья выявлено, что метод позволяет удалять примеси меди и мышьяка. В качестве примера в табл.2 представлены результаты лабораторных исследований рафинирования черного свинца, полученного из обработанной (перемешивание в содовом растворе) активной массы отработанных свинцовых аккумуляторов. В качестве последующего этапа для глубокой очистки от сурьмы и других примесей предложен метод анодной поляризации жидкого свинца в расплаве гидроксида натрия при температуре 340 – 370° С и небольшой (0,01– 0,02 А·см⁻²) плотности анодного тока.

Табл.1

Расчетное содержание сурьмы и средние значения коэффициента активности $\gamma_{Sb}^{жс}$ в жидком свинце в температурном интервале 350-700 °С (равновесие с твердым AlSb)

t, °С	$\gamma_{Sb}^{жс}$	Равновесное содержание сурьмы	
		$x_{Sb}^{жс}$ мольные доли	C, мас %
350	0,739	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
400	0,756	$8,83 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-3}$
450	0,771	$2,60 \cdot 10^{-4}$	0,015
500	0,791	$6,53 \cdot 10^{-4}$	0,038
550	0,795	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,088
600	0,806	$3,10 \cdot 10^{-3}$	0,183
650	0,815	$5,86 \cdot 10^{-3}$	0,345
700	0,824	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,622

Содержание сурьмы при электрохимическом рафинировании не превышало 0,001 мас % при практически полном удалении других характерных для вторичного свинца примесей. Положительные результаты были полностью подтверждены в опытно-промышленных испытаниях, проведенных на одном из предприятий по переработке вторичных цветных металлов.

Табл. 2.

Последовательное удаление примесных компонентов из чернового свинца, полученного из активной массы отработанных свинцовых аккумуляторов.

Материал	Содержание примесей, мас %					
	Sb	As	Sn	Cu	Bi	Al
Исходное сырье – десульфатированная активная масса	1,5	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$<3 \cdot 10^{-3}$	–
Свинец после восстановительной плавки десульфатированной активной массы	2,1	$7 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-2}	$<4 \cdot 10^{-3}$	–
Этап рафинирования то же, после рафинирования алюминием	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
То же, после анодной поляризации в расплаве NaOH	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$

В пятой главе представлены результаты экспериментального изучения ликвационных явлений в неоднородных температурных полях.

Изучено перераспределение компонентов в расплавах систем натрий-индий и рубидий - висмут в условиях развития гравитационной ликвации при наложении осевого температурного градиента. В канале печи образцы располагали таким образом, что верхняя часть находилась в зоне температур выше точки ликвидуса, другая – ниже, но выше температуры эвтектики. Плотность зарождающихся в нижней половине образца кристаллов была меньше плотности окружающего жидкого сплава.

Результаты экспериментов в виде графиков в координатах температура-концентрация сопоставлены на рис. 9. с известными из литературы участками кривых ликвидуса. Для исходного сплава $\text{Na}_{0,11}\text{In}_{0,89}$ процесс развития химической неоднородности приводит к полному совпадению равновесной кривой с участком линии ликвидуса (рис 9 а).

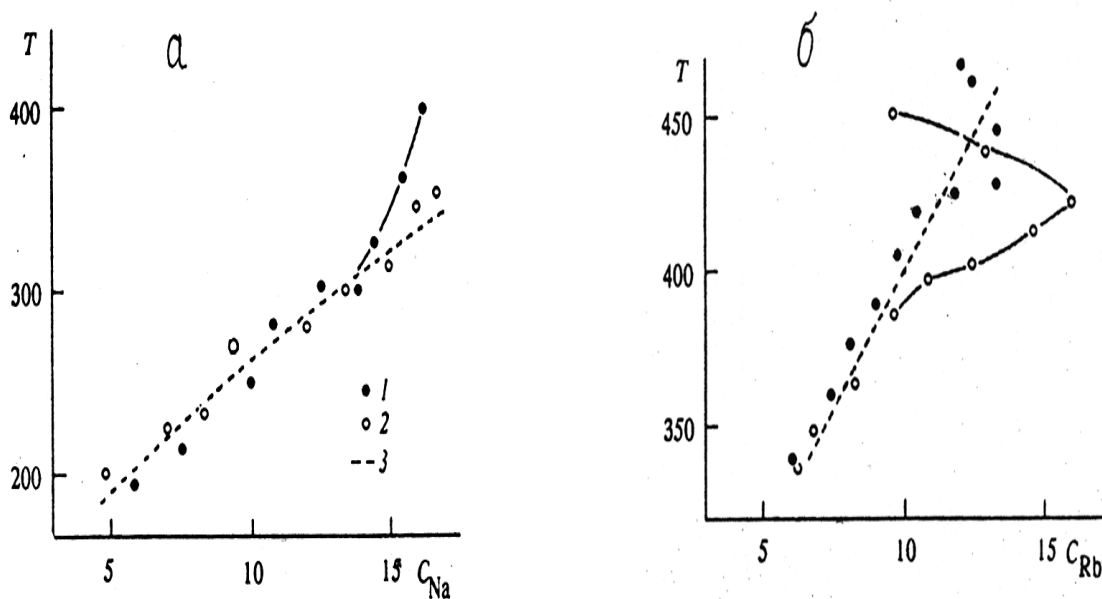


Рис. 9. Диаграммы развития химической неоднородности в сплавах $\text{Na}_{0,11}\text{In}_{0,89}$ (а) и $\text{Rb}_{0,10}\text{Bi}_{0,90}$ (б) при времени отстаивания 30 (1) и 120 (2) мин.

T – температура ($^{\circ}\text{C}$), C_{Na} , C_{Rb} – концентрация (мол %), 3-участки кривой ликвидуса.

Второй из исследованных сплавов имеет профили другого типа (рис. 9б) в нижней части слитка экспериментальная кривая близка к кривой ликвидуса, в то же время в верхней части отклонение от равновесной кривой увеличивается с увеличением времени выдержки. Наличие концентрационной

неоднородности здесь связано с тем, что исходный состав сплава был приближен к точке инверсии плотности. Результаты подтверждают возможность использования ликвационного метода в сочетании с данными о плотности при изучении и уточнении фазовых диаграмм.

Кроме этого получены экспериментальные данные свидетельствующие о том, что формирование химической неоднородности в жидких сплавах, обнаруженное ранее, в ряде случаев может быть связано с периодическими изменениями температурного режима, возникающими в используемом в лабораторной практике термическом оборудовании по причинам технического характера.

В конце рукописи диссертации даны основные Выводы, приведен список использованной литературы. В «Приложении 1» рассмотрена математическая модель теплового моста и установлен критерий линейности формируемого градиента температур, подтвержденный экспериментально. В «Приложении 2» приведен термодинамический расчет коэффициента активности сурьмы в жидком сплаве со свинцом в температурном интервале 350-700°С.

Проведенные исследования показали, что в рассматриваемом ликвационном аспекте центробежная кристаллизация имеет ряд преимуществ по сравнению с кристаллизационными методами без такого воздействия – прежде всего при разделении сплавов на фазовые и структурные составляющие. Влияние центробежных сил на формирование макро – и микроструктур опытных сплавов является определяющим, но для практического использования обнаруженных положительных эффектов необходимо провести более масштабные и целенаправленные исследования.

Дальнейшие перспективы усовершенствования созданной модельной установки центробежного кристаллизатора связаны с увеличением числа и размеров исследуемых образцов, а также с поднятием максимальной температуры печей до 1200 – 1400 °С. Последнее позволит подключиться к работам по синтезу важных в техническом отношении веществ. Последующая работа по созданию улучшенной лабораторной и промышленной аппаратуры потребует решения вопросов компоновки роторных элементов, введения принудительного охлаждения и др., при этом, как предполагается, структура основных узлов и общие принципы конструирования останутся без изменений.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании ликвации в нормальных гравитационных условиях, могут эффективно использоваться при переработке вторичного свинца (кристаллизационно-ликвационное рафинирование с помощью алюминия) или в физико-

химическом анализе двойных металлических систем (восстановление участков ликвидуса с помощью равновесных кривых распределения компонентов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Чунтонов К.А., Мансуров В.В., Романов Е.П., Хабачев М.Н. Тепловые условия контролируемого выращивания кристаллов из растворов-расплавов в градиенте температур//Расплавы.– 1993. – №4 – С.21-36.

2. Хабачев М.Н., Чунтонов К.А., Романов Е.П., Фокина Е.А. Объемное затвердевание эвтектики Pb -Sb в центробежном поле//Расплавы. – 1995. – №5 – С.13-15.

3. Хабачев М.Н., Морачевский А.Г., Чунтонов К.А. Диаграмма состояния системы калий - теллур//ЖПХ.–1998.–Т.71. Вып.3.– С.505-506.

4. Хабачев М.Н., Морачевский А.Г. Гравитационная ликвация в расплавах систем натрий-индий и рубидий-висмут// ЖПХ.– 1998.– Т.71. Вып.4.– С.692-693.

5. Khabachev M.N., Chuntunov K.A. Phase diagram of the system K-Te // J. of alloys and compounds. – 1998. – V.265 – P.93-95.

6. Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Хабачев М.И. Термодинамический анализ взаимодействия между компонентами в системе калий-теллур//ЖПХ.– 1996.– Т.71. Вып.8.– С.1277-1279.

7. Хабачев М.Н., Морачевский А.Г. Направленная кристаллизация монотектического сплава Al - In в центробежном поде//ЖПХ.– 1999.– Т.72. Вып.3.–С.515-516.

8. Хабачев М.Н., Морачевский А.Г. Направленная кристаллизация перитектических сплавов в центробежном поле//ЖПХ.– 1999.– Т.72. Вып.5. – С.726-728.

9. Хабачев М.Н. Экспериментальные и теоретические исследования кристаллизации бинарных расплавов в условиях развития ликвации по плотности/ред. ЖПХ.– СПб, 1999.–26с.–Полный текст статьи деп. в ВИНТИ РАН № 1077 - В99 от 09.04.99 г.

10. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Хабачев М.Н., Мальцев В.И. Взаимодействие алюминия с жидкими сплавами системы свинец-сурьма// ЖПХ.–2000.–Т.73. Вып.1.– С.3-7.