

УДК: 621.365.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКЕ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ

© 2024 г. Д. Б. Лопух^а, А. В. Вавилов^{а,*},
А. П. Мартынов^а, В. И. Альмяшев^{а,б}, А. С. Свинолупова^а

^а ФГОАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербург, Россия

^б ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова» (ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»),
Сосновый Бор, Россия

*e-mail: avvavilov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024

После доработки 19.01.2024

Принята к публикации 28.01.2024

Объектом исследования являются высокотемпературные оксидно-металлические расплавы, полученные в печах индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Представлены результаты пилотных тестов в печах ИПХТ при температурах расплавов более 2400°C на воздухе, проведенных с целью изучения распределения компонентов между оксидной и металлической фазой двухфазного расплава с ограниченной смесимостью компонентов. Приведены результаты физико-химических исследований материалов, полученных закалочной кристаллизацией высокотемпературного расплава, подтверждающие восстановление кремния и окисление железа с перераспределением этих компонентов между оксидной и металлической фазами. Данный экспериментальный результат противоречит известным диаграммам Эллингема и термодинамическим расчетам, но аналогичный эффект наблюдается экспериментально в системе U–O–Fe. Таким образом, метод ИПХТ позволяет осуществлять инверсию окислительно-восстановительных процессов в ряде оксидно-металлических систем, что может быть использовано для получения новых материалов и создания технологий высокотемпературной экстракции целевых компонентов.

Ключевые слова: термохимия, высокотемпературные расплавы, индукционная плавка, холодный тигель, оксиды, металлы, оксидно-металлические системы, энергия Гиббса, диаграммы Эллингема.

DOI: 10.31857/S0235010624030048

ВВЕДЕНИЕ

Существует много методов исследования оксидно-металлических расплавов при температурах до 2000°C. Однако, при более высоких температурах

экспериментальные данные практически отсутствуют либо приводятся для микрообразцов, получаемых кратковременным нагревом и закалочным охлаждением [1, 2]. Это обусловлено активным взаимодействием оксидно-металлических расплавов с тиглями и нагревательными элементами при высоких температурах. Использование дуговых [3, 4] и рудотермических [5, 6] печей может обеспечивать высокую температуру только в зоне горения дуги. Использование углерода, являющегося сильным восстановителем, не позволяет изучать оксидно-металлические системы в окислительных условиях. Применение индукционных печей с горячим тилем [7] в этих условиях не обеспечивает высоких температур по причине взаимодействия с тигельным материалом. Использование плазмотронов позволяет исследовать взаимодействия при высоких температурах, однако ионизация газа и взаимодействие с материалом защитных оболочек не позволяет обеспечивать окислительные условия и длительное удержание расплава [1].

Метод ИПХТ позволяет длительно удерживать оксидно-металлические расплавы при температурах до 3700°C [8–10] без взаимодействия с материалом тигля практически в любой атмосфере. В результате становится возможным экспериментально исследовать высокотемпературные равновесия в оксидно-металлических системах, в том числе и в окислительных условиях [11]. Примером такой работы является исследование взаимодействия расплава активной зоны на основе системы $U-Zr-O$ (так называемого кориума) с расплавом стали, изученное в российско-европейском проекте MASCA [12, 13], в котором обнаружено перераспределение урана, циркония, железа и кислорода между металлической и оксидной фазами расплава при температурах более 2400°C, которое противоречило существующим представлениям и расчетным оценкам.

В работе приведены исследования расплавов систем «базальт–железо» и «муллит–железо», закристаллизованных от температур (2400–2700°C), демонстрирующих аномальное с точки зрения классических представлений распределение компонентов между оксидной и металлической фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источников высокочастотной энергии использовали установки с колебательной мощностью 60 кВт и частотами тока 1.76 и 5.28 МГц.

На установках проведено четыре теста при ИПХТ силикатных материалов на воздухе. Химический состав материалов и размеры элементов печей ИПХТ приведены в таблицах 1 [14] и 2, соответственно. В качестве силикатных материалов выбраны: вулканическая горная порода – базальт (табл. 1) и синтетический муллит – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (мас. %: 72 Al_2O_3 ; 28 SiO_2). Для введения железа в расплавы использовали сталь марки Ст-1 с содержанием, мас. %: не более 0.3 Si, не более 0.5 Mn и 0.06–0.12 C.

На рисунке 1 показаны виды печей ИПХТ в работе с расплавами. В первых трех тестах использовали шамотное дно. В тесте № 4 – водоохлаждаемое медное секционированное дно, приближенное к индуктору, для уменьшения толщины донного гарнисажа. ИПХТ базальта осуществляли в рамках работы [15], в то время как выбор муллита для ИПХТ сделан авторами целенаправленно в качестве модельного объекта для исследования перераспределения Fe и SiO_2 между

Таблица 1. Химический состав базальта в пересчете на оксиды, мас. %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Остальное
49.10	1.30	17.10	6.05	5.36	0.16	10.20	5.00	3.80	1.00	0.19	0.74

Таблица 2. Размеры элементов печей ИПХТ, условия плавки и составы материалов

Номер теста	1	2	3	4
Частота тока, МГц	5.28		1.76	
Внутренний диаметр холодного тигля, мм	120	114	195	
Расстояние между индуктором и дном, мм	60			20
Состав и масса компонентов стартового материала, г	Ст. 1–106	Ст. 1–70, Mg – 33, Al – 50	Al – 68	Ст. 1–600
Масса железа, подготовленного для введения в расплав, г	—	—	400	300
Общая масса железа для введения в расплав, г	106	70	400	900



Тест № 1



Тест № 2



Тест № 3



Тест № 4

Рис. 1. Виды печей ИПХТ в работе.

оксидной и металлической фазами расплава. Тест № 3 был предварительным для оценки необходимого объема ванны расплава, поэтому стартовый нагрев проводили с использованием алюминия.

В тестах № 1 и № 2 железо в плавку вводили только для проведения стартового нагрева, в то время как в тестах № 3 и № 4 железо вводили в сформированную ванну расплава специально для изучения взаимодействия компонентов.

Максимальные режимы генераторов и условия проведения плавки представлены в таблице 3, где $P_{\text{ат}}$ – мощность калориметрирования холодного тигля; a_2 – высота ванны расплава; U_a – напряжение на аноде лампы; I_a – ток анода лампы; I_g – ток сетки лампы. Температура на поверхности ванны расплава T_p во всех тестах составляла 2200–2700°C по данным измерений с помощью

Таблица 3. Максимальные режимы генераторов и условия проведения плавок

№ теста	U_a , кВ	I_a , А	I_g , А	Примечание
1	7.45	6.1	0.75	$a_2 = 185$ мм, $P_{at} = 30.5$ кВт, $T_p = 2200\text{--}2400^\circ\text{C}^{1)}$
2	10.1	14.7	1.6	$a_2 = 640$ мм, $P_{at} = 78$ кВт, $T_p = 2200\text{--}2400^\circ\text{C}$
3	10.25	10.0	1.3	$a_2 = 75\text{--}100$ мм, $T_p = 2200\text{--}2400^\circ\text{C}$
4	9.93	10.4	1.29	$a_2 = 46\text{--}70$ мм, $T_p = 2400\text{--}2700^\circ\text{C}$

¹⁾Приведение диапазона температур обусловлено неравномерностью температуры на поверхности ванны расплава и влиянием аэрозолей на измерение этой температуры.

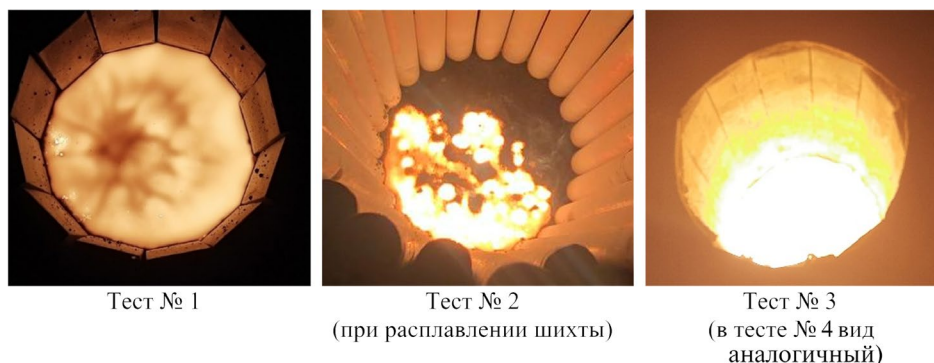
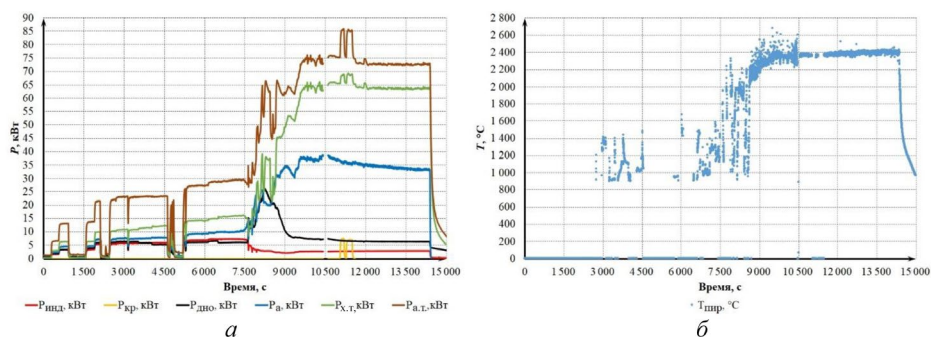
**Рис. 2.** Виды поверхностей ванн расплавов в тестах № 1–3.

Рис. 3. Изменение во времени мощностей в элементах печи (а) и показаний спектрального пирометра ARDOCELL (б) в эксперименте № 4, где: $P_{инд.}$ – индуктор; $P_{кр.}$ – крышка холодного тигля; $P_{дно.}$ – дно холодного тигля; P_a – анод генераторной лампы; $P_{ал.}$ – мощность калориметрирования холодного тигля; $P_{хт.}$ – суммарная мощность в элементах холодного тигля. $T_{пир.}$ – температура поверхности расплава по показаниям пирометра

пирометра спектрального отношения ARDOCELL. На рис. 2 представлены виды поверхностей ванн расплавов в тестах 1, 2, 3 и аналогично в 4. В тестах № 3 и № 4 использовали один и тот же холодный тигель.

В качестве примера на рис. 3 представлено изменение во времени тепловых параметров плавки и показаний пирометра спектрального отношения ARDOCELL теста № 4. Электрический КПД составил: индуктора – 87%, генераторной лампы – 67%. Всплеск значения $P_{\text{дно}}$ с 6.0 до 26.5 кВт с уменьшением до 6.5 кВт связан с перемещением и кристаллизацией стартовой порции металлической фазы расплава на основе железа на дне холодного тигля. Начало нагрева и формирование ванны расплава муллита относятся ко времени около 8500 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных слитков

После тестов печи были разобраны и из холодных тиглей извлечены слитки, оксидные части которых располагались над металлическими. В порах некоторых оксидных частей было обнаружено некоторое количество металлических включений. Виды металлических частей слитков представлены на рис. 4.

В табл. 4 представлены массы металлических и оксидных составляющих полученных слитков. Следует отметить, что при последующем анализе сплавы с содержанием полупроводникового кремния называются металлическими, поскольку известно понятие кремнистых сталей при содержании кремния 10–15 мас. %, а также силименов, которые относят к металлическим материалам.

Все металлические составляющие слитков были магнитными. В тестах № 1, № 2 и № 3 срезы слитков имели зернистую хрупкую структуру, характерную



Тест № 1



Тест № 2



Тест № 3



Тест № 4

Рис. 4. Внешний вид металлических составляющих полученных слитков, обнаруженных в донной части закристаллизованных слитков.

Таблица 4. Масса металлических и оксидных составляющих слитков, г

№ теста	Номер теста			
	1	2	3	4
Общая масса введенных металлов	Ст. 1–106	Ст. 1–70, Mg – 33, Al – 50	Al – 68, Ст. 1–400	Ст. 1–900
Масса оксидной составляющей слитка	5600	17200	3500	6012
Масса металлической составляющей слитка	271.0	152.8	268.0	478.9 ¹⁾

¹⁾Металлическая составляющая слитка состояла из трех фрагментов: № 1–255.0 г; № 2–100.6 г; № 3–123.3 г.

для ферросилиция. В тесте № 4 срез слитка имел структуру, характерную для низкоуглеродистой стали.

Анализ результатов в табл. 4 позволяет сделать следующие заключения.

Тест № 1.

Основные компоненты базальта (табл. 1), согласно энергиям образования оксидов, имеют большую реакционную способность к кислороду (меньшую энергию Гиббса) при температурах до 2000°C и не могут восстанавливаться до металлов в присутствии железа. Однако, металлическое железо является геттером для расплава базальта и восстанавливает железо в нем из состояния Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Масса металлической составляющей полученного слитка больше, чем было введено металлической компоненты во время стартового нагрева при плавке на воздухе с открытой поверхностью ванны расплава при высоких температурах. Это свидетельствует о преимущественно восстановительном характере плавки перед процессами окисления металлов, несмотря на процесс окисления расплава активным компонентом газовой фазы (кислородом воздуха). Таким образом, можно предположить, что происходило восстановление железом какого-либо из компонентов оксидной составляющей расплава, что может быть обнаружено при проведении микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной составляющих слитка.

Тест № 2.

Использование магния и алюминия при стартовом нагреве должно привести к их окислению и восстановлению некоторых металлов из оксидов согласно средству к кислороду, в том числе и полупроводникового кремния из диоксида кремния. Однако, эти процессы накладываются на взаимодействие расплава с железом, окислительно-восстановительные процессы с газовой фазой, что не позволяет однозначно трактовать результаты этого комплексного теста. Тем не менее проведение элементного и фазового анализа металлической и оксидной

составляющих слитка теста № 2 позволит оценить некоторые особенности происходящих окислительно-восстановительных процессов, протекающих в высокотемпературном расплаве данного состава при 2200–2400°C.

Тест № 3

Использование алюминия при стартовом нагреве должно привести к его окислению и восстановлению кремния из диоксида кремния. Так, 68 г алюминия восстанавливают 53.08 г диоксида кремния без учета окисления алюминия кислородом воздуха.

Проведение микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной составляющих слитка позволит оценить степень восстановления кремния и, возможно, влияние на этот процесс железа при температурах расплава 2200–2400°C.

Тест № 4

Проведение стартового нагрева с использованием только железа привело к необходимости значительного увеличения массы стартового материала до 600 г, однако, обеспечило отсутствие влияния металлического алюминия на окислительно-восстановительные процессы в исследуемой системе.

Уменьшение массы металла в тесте связано с окислением и интенсивным испарением железа при температурах 2400–2700°C. Для оценки восстановления кремния необходимо проведение микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной составляющих слитка.

Физико-химические анализы металлических составляющих слитков

Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами СЭМ/РСМА в инженеринговом центре СПбГТИ (ТУ) и совместной лаборатории СПбГЭТУ «ЛЭТИ» – ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». Исследование образцов осуществляли на сканирующих электронных микроскопах TESCAN VEGA3 (Чешская Республика) и HITACHI S-570 (Япония). Элементный анализ выделенных участков образцов производили с помощью систем микрозондового анализа Oxford INCA X-Act (Великобритания) и Bruker Quantax 200 (Германия). Для каждого участка производили съемку спектральной характеристики, по которой определяли его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производили методом фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения Oxford Aztec и Bruker Esprit.

Проведен элементный анализ металлической составляющей слитков. Для этого были приготовлены темплеты из разных частей слитков (например, см. рисунок 5а).

Тест № 1

На рисунке 5 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 5 приведены результаты усредненного элементного анализа слитка металла.

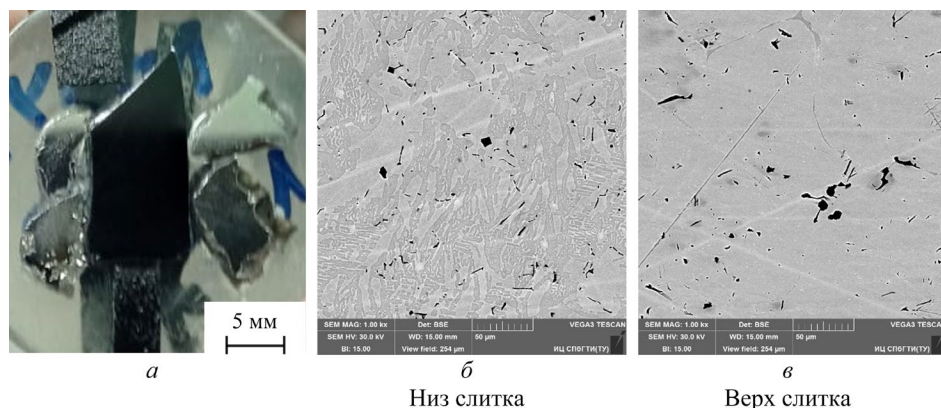


Рис. 5. Вид темплетов (слева) и микрофотографии металлов из теста № 1.

Таблица 5. Результаты усредненного элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 1, мас. %

Область	Fe	Si	Ti	Mn	Al	P	Cu	O
Низ слитка	79.72	18.37	0.74	0.52	0.17	0.37	0.11	—
Верх слитка	83.96	10.05	0.28	0.23	1.22	0.46	0.82	2.98

Результаты анализа микроструктуры и элементного анализа обнаруженных фаз в металлической составляющей слитка показывают наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния 10–18%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния железом при температурах 2200–2400°C. Этот вывод противоречит данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов.

Тест № 2

На рисунке 6 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 6 приведены результаты элементного анализа некоторых областей металлической составляющей слитка.

Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка показывают: наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния до 16 мас.%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния алюминием и магнием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°C. Полученные данные соответствуют известным расчетным данным по энергиям Гиббса образования соответствующих оксидов.

Дендритная фаза, закристаллизованная в ферросилициевом сплаве, содержит заметное количество титана и фосфора, но доля ее незначительна и практически не влияет на интегральный состав металлической составляющей (табл. 6). Несмотря на малое количество данной фазы, можно говорить о факте восстановления титана и фосфора из расплава базальта алюминием и магнием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°C. Этот результат соответствует расчетным данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов.

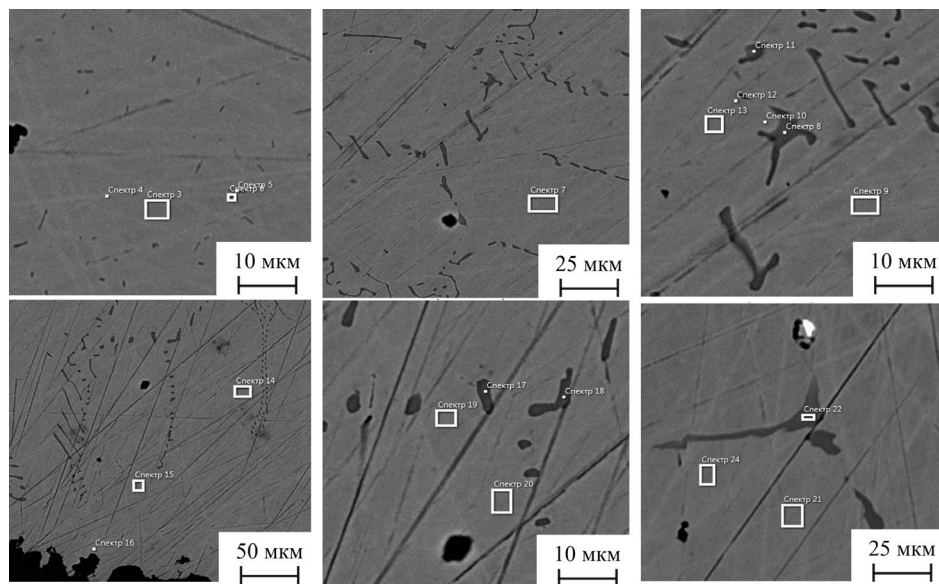


Рис. 6. Микрофотографии анализируемых частей слитка из теста № 2.

Таблица 6. Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 2, мас. %

Элемент	Fe	Si	Mn	Ti	P
Среднее значение	81.13±1.52	15.36±0.71	0.60±0.10	0.49±0.25	0.37±0.12
Основа	83.31±1.38	15.51±1.09	0.46±0.29	0.41±0.41	0.30±0.30
Дендритная фаза	58.22±6.43	6.51±3.52	0.66±0.42	19.74±5.95	14.88±4.61

Тест № 3

На рис. 7 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 7 приведены результаты элементного анализа металлической составляющей слитка.

Результаты элементного анализа слитка металла показывают:

Наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния до 2.6–4.6 мас.%, что говорит о восстановлении кремния из диоксида кремния алюминием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°C. Полученные данные соответствуют известным расчетным данным по энергиям образования соответствующих оксидов.

Восстановление кремния алюминием и удаление паров и аэрозолей железа не позволяют оценить влияние железа на восстановление кремния.

Можно отметить, что в случае использования муллита в качестве оксидной составляющей шихты в тесте № 3 доля восстановленного кремния значительно меньше, чем в случае базальтового расплава.

Тест № 4

На рис. 8 представлены микрофотографии анализируемых фрагментов металлической составляющей слитка №№ 1–3 из теста № 4 (с метками спектров)

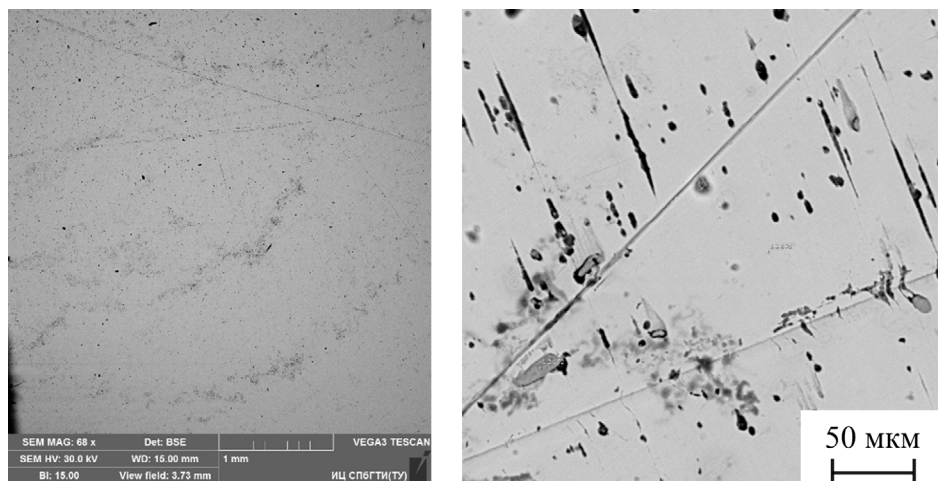


Рис. 7. Микрофотографии анализируемых частей слитка из теста № 3.

Таблица 7. Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 3, мас. %

Элемент	Fe	Si	O
Среднее значение	94.39±0.95	3.97±0.41	1.65±0.68

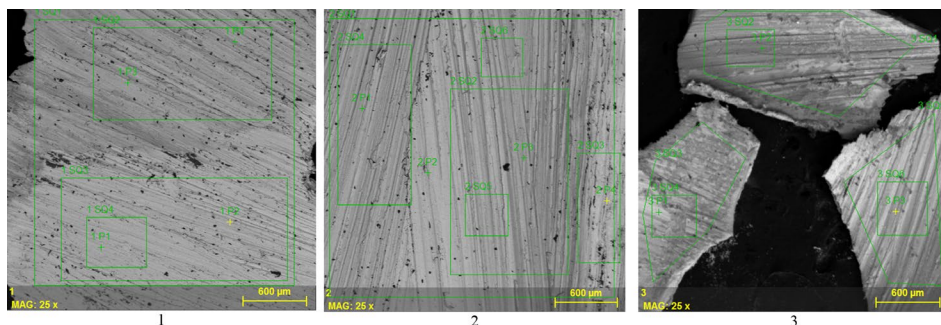


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ фрагментов № № 1–3 металлической составляющей слитка из теста № 4 на грубых срезах металла с отмеченными зонами проведения РСМА анализа.

на грубых срезах металла. На рис. 9 представлены микрофотографии аншлифов металлических фрагментов слитка из теста № 4 с отмеченными зонами проведения РСМА анализа.

В табл. 8 приведены результаты элементного анализа на грубых срезах трех фрагментов металлической составляющей слитка, как результаты РСМА анализа зон, отмеченных на рис. 9 для слитков №№ 1–3 из теста № 4.

Округлые включения, которые наблюдаются на поверхности аншлифа, могут иметь как поровую, так и ликвационную природу (см. мелкопористый характер срезов на рис. 9). Однако локальный анализ «капель» и «матрицы» не выявил

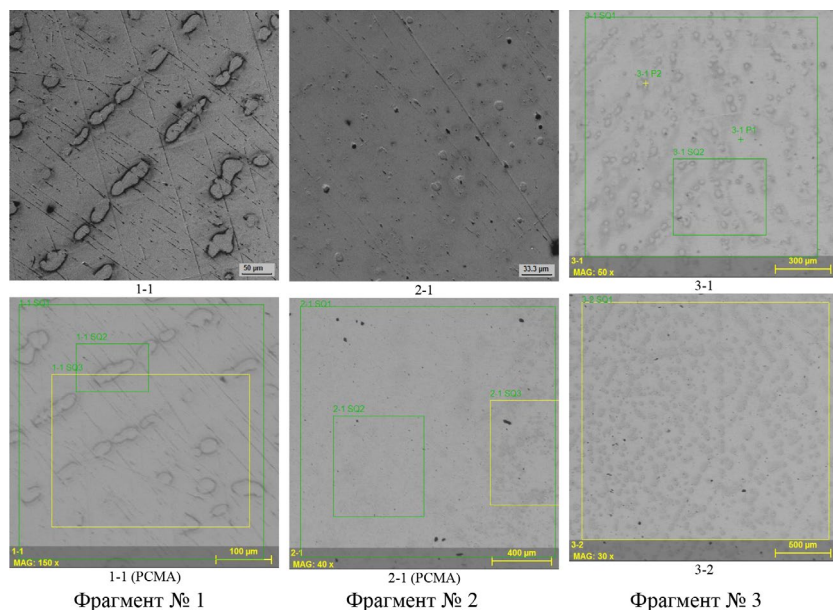


Рис. 9. Микрофотографии шлифов фрагментов металлической составляющей слитка из теста № 4 с отмеченными зонами проведения РСМА анализа

Таблица 8. Сравнение результатов элементного анализа грубых срезов и шлифов фрагментов № № 1–3 металлической составляющей слитка из теста № 4, мас.%

№ фрагмента		Номер фрагмента		
		1	2	3
Грубые срезы	Fe	95.1±0.3	98.5±0.2	97.2±0.9
	Si	4.9±0.3	1.4±0.1	2.4±0.8
Поверхность шлифа	Fe	95.3±0.1	98.5±0.2	96.8±0.1
	Si	4.7±0.1	1.5±0.2	3.2±0.1Si

существенных различий в соотношении Fe: Si в них. Обнаружено только повышенное содержание кислорода на границе раздела «включение/матрица», что косвенно может свидетельствовать в пользу поровой природы наблюдаемых микроструктурных особенностей.

Результаты элементного анализа слитков металла в тесте № 4 показывают наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния 1.4–4.9 мас.%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния железом при температурах 2400–2700°C. Этот вывод также противоречит данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов, согласно которым в окислительной среде не происходит передача кислорода от диоксида кремния к железу.

Необходимо отметить, что при введении металла в расплав муллита части металла проходили через самую высокотемпературную зону, погружаясь на дно

ванны расплава, где температура расплава была несколько ниже, и это снижало скорость взаимодействия расплава металла с расплавом оксидов. Однако, судя по округлой форме слитков металла, они находились в расплавленном состоянии при взаимодействии с расплавом муллита.

Обсуждение результатов тестов и физико-химических анализов

Значения энергий образования различных оксидов металлов подтверждены экспериментально до температур 1550–2000°C и описываются диаграммами Эллингема (рис. 10), которые отображают изменение свободной энергии Гиббса для каждой реакции окисления как функцию температуры [16, 17]. Согласно известным экспериментальным данным, кремний может восстанавливаться из диоксида кремния до температур 2000°C следующими металлами: Ca; Mg; Al; Zr; Ti. Существуют также две температуры обратных превращений $T_{обр}$ для пар металлов Mg–Al с $T_{обр} = 1600^\circ\text{C}$ и Fe–Zn с $T_{обр} = 1200^\circ\text{C}$. Ход экспериментальных кривых указывает на возможность образования новых обратных превращений при температурах выше 2000°C, например для пар элементов: Mg–Ti; Mg–Si; Mg–Mn; Mg–Cr; Mg–Fe; Ca–Ti; Ca–Si; Ca–Mn; Ca–Cr; Ca–Fe; Al–Ti; Al–Mn; Al–Si; Al–Fe; Si–Mn; Cr–Fe.

Есть множество примеров расчетных диаграмм Эллингема в области температур 2000–3500°C, которые получены по термодинамическим базам данных, например по базе IVTANTHERMO и др. Примеры таких диаграмм показаны на рис. 11 и 12. Согласно известным расчетным данным, подтверждается возможность

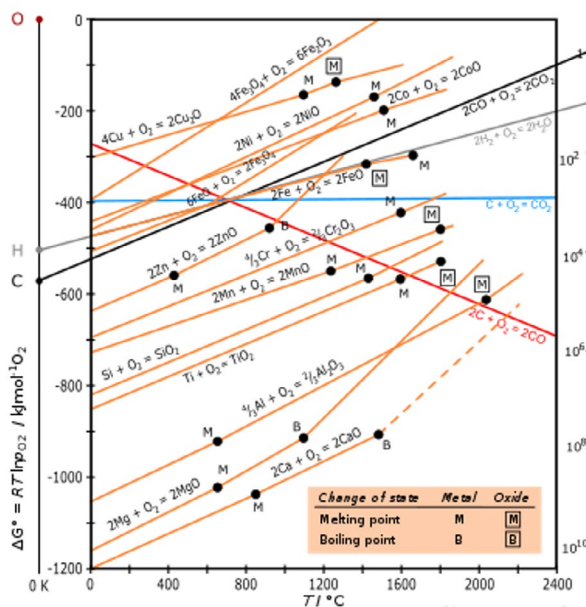


Рис. 10. Диаграммы Эллингема на основе экспериментальных данных [17].

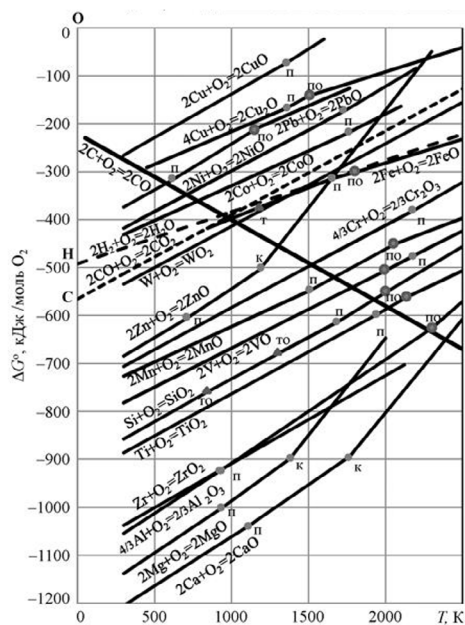


Рис. 11. Диаграммы Эллингема с расчетными данными до температур 2500 К [18].

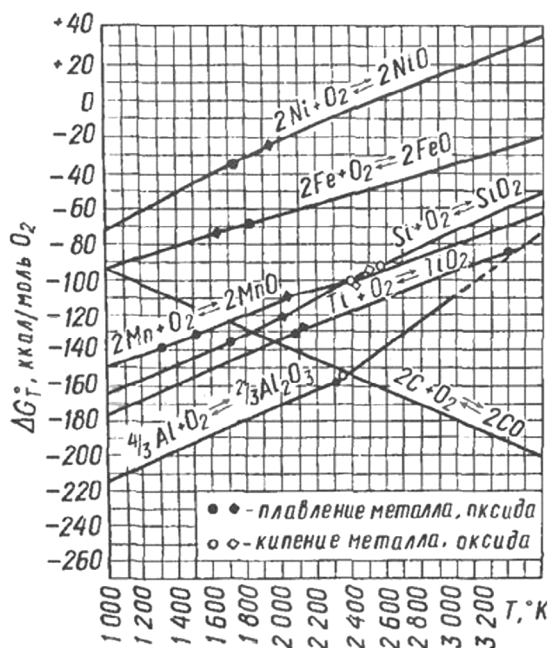


Рис. 12. Расчетные зависимости изобарно-изотермического потенциала образования оксидов до температур 3500 К [19].

существования некоторых выше предсказанных обратных превращений. Этому способствуют значительные перегибы температурных зависимостей энергий Гиббса с увеличением положительной производной при температурах кипения, например CaO , MgO , ZnO .

Полученные результаты тестов позволяют сделать следующие выводы:

Во всех тестах обнаружено обратное превращение – восстановление кремния при температурах 2200–2700°C.

Обратное превращение в системе Si-Fe-O , наблюдающееся в разной степени во всех тестах, особенно проявляется в тестах № 1 и № 4, где нет более сильных восстановителей, кроме железа. Это противоречит известным экспериментальным и расчетным температурным зависимостям энергий Гиббса и изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов кремния и железа, что является важным экспериментальным результатом этой работы и требует всестороннего экспериментального изучения и теоретического обоснования.

Из расплава базальта при температурах 2200–2400°C (тесты № 1 и № 2) восстановление кремния наблюдается в большей степени, чем из расплава муллита при температурах 2400–2700°C (тесты № 3 и № 4). Это, вероятно, связано с многокомпонентностью базальтового расплава и влиянием дополнительных компонентов на фазовые равновесия.

Доля и состав металлической части шихтового материала в меньшей степени влияют на долю восстановленного кремния по сравнению с влиянием оксидной шихты.

Присутствие более сильных, чем железо, восстановителей – Mg и Al – не изменяет их поведения в расплаве, так как в металлических слитках тестов № 2 и № 3 их не обнаружено. Это соответствует диаграммам Эллингема для образования MgO и Al_2O_3 .

Линейная экстраполяция значений энергий Гиббса оксидов CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , FeO и других оксидов на рис. 13 позволяет оценить температуру пересечений энергий Гиббса (обратных превращений) $T_{\text{обр}}$ рассматриваемых компонентов, и в том числе предположительное обратное превращение диоксида кремния с вюститом, FeO (рис. 13).

Анализ кривых на рис. 13 показывает, что выше температуры 2400°C и до температур 3800°C может происходить большое число обратных превращений различных веществ. Согласно этим представлениям, расплавленное железо может восстанавливать кремний из диоксида кремния при температурах выше 3400°C, в то время как результаты проведенных тестов показывают, что этот процесс происходит при значительно более низких температурах, а именно в диапазоне 2200–2700°C.

Такие же эффекты могут наблюдаться и для других компонентов. Например, если учитывать склонность к увеличению производной энергии Гиббса от температуры для CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и склонность к уменьшению производной энергии Гиббса от температуры для FeO , можно предположить значительное снижение температуры обратных превращений.

Точки красного цвета на рис. 13 показывают пересечение кривых, соответствующих предположительным началам обратных превращений. Подобную экстраполяцию с оценкой значений энергий Гиббса при высоких температурах

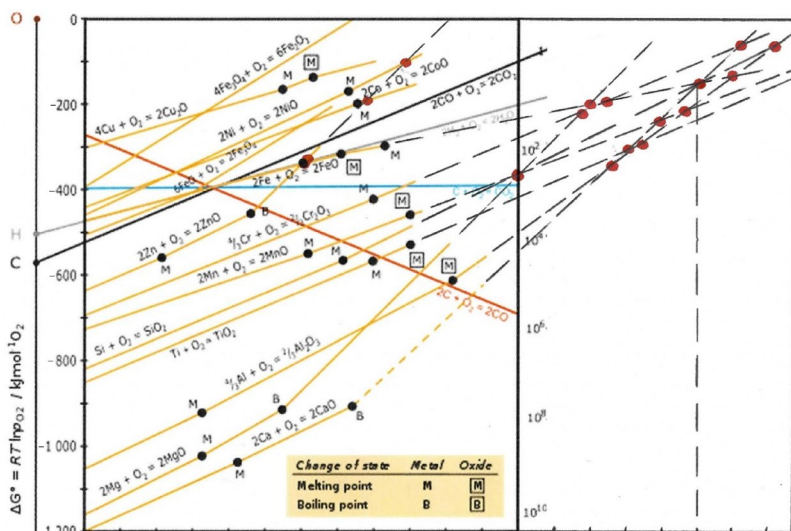


Рис. 13. Диаграммы Эллингема на основе экспериментальных данных с линейной экстраполяцией кривых.

можно осуществить и для других оксидов, не показанных на рис. 13, например: ZrO_2 ; La_2O_3 (Ln_2O_3); Y_2O_3 и др.

Предварительная оценка координат точек пересечения температурных зависимостей энергий Гиббса различных пар элементов приведена в табл. 9.

Представленный анализ показывает необходимость проведения экспериментальных исследований ИПХТ и других окисдно-металлических систем для определения возможности обратных окислительно-восстановительных процессов в расплавах при высоких температурах. Такой анализ может существенно образом скорректировать представления, существующие в области термодинамики окисдно-металлических расплавов.

Таблица 9. Предварительная оценка координат точек пересечения температурных зависимостей энергий Гиббса различных пар элементов

Пара элементов	Mg-Ti	Mg-Si	Mg-Mn	Mg-Cr	Mg-Fe	Ca-Al	Ca-Ti	Ca-Mn
$T_{обр}, ^\circ C$	2300	2400	2400	2780	2800	2920	3000	3150
$-\Delta G,$ кДж/моль O_2	460	380	380	220	200	350	310	250
Пара элементов	Ca-Fe	Ca-Cr	Al-Ti	Al-Mn	Al-Fe	Al-Si	Si-Mn	Cr-Fe
$T_{обр}, ^\circ C$	3400	3220	3080	3340	3600	3820	2400	2900
$-\Delta G,$ кДж/моль O_2	160	50	290	220	140	60	380	190

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенных экспериментах с использованием метода ИПХТ изучены фазовые равновесия в оксидно-металлических системах на основе Al–Si–Fe–O при температурах до 2700°C. Получены электрические и тепловые характеристики плавок. В экспериментах обнаружено восстановление кремния из диоксида кремния железом при более низких температурах, чем предполагалось ранее по расчетным термодинамическим кодам с учетом экстраполяции известных экспериментальных данных.

Целесообразно использовать опробованную методику для исследования других оксидно-металлических систем при температурах более 2000°C. В частности, интерес представляют процессы взаимодействия высокотемпературного урансодержащего оксидно-металлического кориума с бетоном шахты реактора или с материалами его устройства локализации расплава и возможные высокотемпературные процессы в дуговых, рудно-термических и плазменных печах, в которых достигаются высокие температуры. Настоящая работа проведена в инициативном порядке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ (ТУ) и лично его куратора Д.П. Даниловича, а также лабораторию электронной микроскопии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и лично зав. кафедрой ЭПУ Н.Н. Потрахова за помощь в организации проведения физико-химического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакланов В.В., Градобоев А.В., Жданов В.С., Скаков М.К., Кукушкин И.М. Разработка методики имитации остаточного тепловыделения в прототипе кориума // Известия ВУЗов. Физика. 2014. 57. № 11/2. С. 230–235. EDN: TKITIF.
2. Manara D., Boboridis K., Lee W. et al. Investigation of some nuclear and refractory materials under extreme conditions // International Research Conference on Structure and Thermodynamics of Oxides at High Temperature. 2016. University of California, Davis. https://thermo.ucdavis.edu/wpcontent/uploads/sites/352/2017/04/STOHT16_Abstracts.pdf.
3. Павлов В.А., Лозовая Е.Ю., Бабенко А.А. Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2018.
4. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. Metallurgia, 1987.
5. Пугин К.Г., Вайсман Я.И., Юшков Б.С., Максимович Н.Г. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: Монография. Пермский государственный технический университет. Пермь, 2008.
6. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства. Известия вузов. Metallurgia цветных металлов. 2017. 1. С. 31–39.
7. Lv H., Kang L., Wang K., Liu Y., Parametric optimization of removing iron from solid waste melts based on analysis of real-time coupled two-phase interface in an induction heating furnace. Energy. 2022. 261. 125195.

8. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка кориума в холодном тигле. Оборудование и применение. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2019.
9. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка кориума и стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование. Санкт-Петербург, Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021.
10. «Лаборатория ИПХТ» URL: <http://ccimlab-leti.ru>.
11. Хабенский В.Б., Альмяшев В.И., Грановский В.С., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Котова С.Ю., Гусаров В.В. Моделирование окисления расплава активной зоны ядерного реактора при наличии оксидной корки на поверхности расплава // Журнал технической физики. 2021. **91**. № 2. С. 232–239.
12. Asmolov V.G., Bechta S.V., Khabensky V.B. et al. Partitioning of U, Zr and Fe between molten oxidic and metallic corium. Proceedings of MASCA Seminar. 2004. Aix-en-Provence, France.
13. Альмяшев В.И. Физико-химическое конструирование функциональных материалов для локализации расплава активной зоны ядерного реактора. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Екатеринбург. 2015 г.
14. Лопух Д.Б., Озеров А.Ю., Вавилов А.В., Мартынов А.П. Исследование индукционной плавки вулканической породы с барботированием ее расплава // Междунар. НМК конф. «Наука и образование: актуальные вопросы теории и практики». Самара—Оренбург—Нижний Новгород. 2021.
15. Вавилов А.В., Озеров А.Ю., Лопух Д.Б., Скриган И.Н., Мартынов А.П., Кузнецов Р.А., Дядин В.И. Разработка и исследования работы печи ИПХТ для изучения дегазации расплава вулканической породы // Электротехника. 2023. № 3. С. 57–62.
16. Ellingham H.J.T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. Journal of the Society of Chemical Industry (London). 1944. **63**. № 5. P. 125–133.
17. Raabe D. The Materials Science behind Sustainable Metals and Alloys // Chemical Reviews. 2023. **123**. № 5. P. 2436–2608.
18. Краткая химическая энциклопедия. Ред. коллегия: И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1965.
19. Багрянский К.В., Хренов К.К., Добротина З.А. Теория сварочных процессов. Издательство: Вища школа, Киев. 1976.

INVESTIGATION OF HIGH-TEMPERATURE OXIDE-METAL MELTS DURING INDUCTION MELTING IN A COLD CRUCIBLE

**Lopukh D.B.^a, Vavilov A.V.^a, Martynov A.P.^a, Almyashev V.I.^{a,b},
Svinolupova A.S.^a**

^a*St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint-Petersburg, Russia*

^b*Scientific Research Technological Institute named A.P. Alexandrov, Saint-Petersburg, Russia*

The object of the study is high-temperature oxide-metal melts obtained in furnaces of induction melting in a cold crucible (IMCC). The results of pilot tests in IMCC furnaces at melt temperatures of more than 2200 °C in air, conducted to study the distribution of components between the oxide and metal phases of a two-phase melt with limited miscibility of components, are presented. The results of physicochemical studies of materials obtained by quenching crystallization of a high-temperature

melt are presented, confirming the reduction of silicon and the oxidation of iron with the redistribution of these components between the oxide and metal phases. This experimental result contradicts the well-known Ellingham diagrams and thermodynamic calculations, but a similar effect is observed experimentally in the U–O–Fe system. Thus, the IMCC method allows for the inversion of redox processes in a number of oxide-metal systems, which can be used to obtain new materials and create technologies for high-temperature extraction of target components.

Keywords: thermochemistry, high temperature melts, induction melting, cold crucible, oxides, metals, oxide-metal systems, Gibbs energy, Ellingham diagrams.

REFERENCES

1. Baklanov V.V., Gradoboev A.V., Zhdanov V.S., Skakov M.K., Kukushkin I.M. Razrabotka metodiki imitatsii ostatochnogo teplovychleniya v prototipe koriuma [Development of a technique for simulating residual heat in a corium prototype] // *Izvestiya VUZov. Fizika*. 2014. 57. № 11/2. P. 230–235. EDN: TKITIF. [In Russian]
2. Manara D., Boboridis K., Lee W. et al. Investigation of some nuclear and refractory materials under extreme conditions. International Research Conference on Structure and Thermodynamics of Oxides at High Temperature. 2016. University of California.
3. Pavlov V.A., Lozovaya E. Yu., Babenko A.A. Spetsselektrometallurgiya staley i splavov [Special electrometallurgy of steels and alloys]. Yekaterinburg: Ural University Publishing House. 2018. [In Russian].
4. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A. Ya. Teoreticheskiye osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Metallurgiya. 1987. [In Russian]
5. Pugin K.G., Vaisman Ya.I., Yushkov B.S., Maksimovich N.G. Snizheniye nagruzki pri energii so shlakami chernoy metallurgii [Reducing the environmental load when handling ferrous metallurgy slags]: monograph. Perm State Technical University. Perm. 2008. [In Russian]
6. Nemchinova N.V., Buzikova T.A. Issledovaniye fazovo-khimicheskogo sostava pechnykh shlakov kremniyevogo proizvodstva. Izvestiya vuzov. Metallurgiya tsvetnykh metallov [Study of the phase-and-chemical composition of silicon production furnace slags. Izvestiya] // *Non-Ferrous Metallurgy*. 2017. № 1. P. 31–39. [In Russian]
7. Lv H., Kang L., Wang K., Liu Y. Parametric optimization of removing iron from solid waste melts based on analysis of real-time coupled two-phase interface in an induction heating furnace. *Energy*. 2022. 261. 125195.
8. Lopukh D.B., Beshta S.V., Martynov A.P., Vavilov A.V., Skrigan I.N. Induction melting of corium in a cold crucible. Equipment and application. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”. 2019. [In Russian]
9. Lopukh D.B., Beshta S.V., Martynov A.P., Vavilov A.V., Skrigan I.N. Induction melting of corium and glass in a cold crucible. Properties and modeling. St. Petersburg, Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”. 2021. 202 p. [In Russian]
10. “Laboratory of IPKHT” URL: <http://ccimlab-leti.ru>. [In Russian].
11. Khabensky V.B., Almyashev V.I., Granovsky V.S., Krushinov E.V., Vitol S.A., Kotova S. Yu., Gusarov V.V. Modeling of oxidation of a nuclear reactor core melt in the presence of an oxide crust on the surface of the melt // *Journal of Technical Physics*. 2021. 91. № 2. P. 232–239. [In Russian]

12. Asmolov V.G., Bechta S.V., Khabensky V.B. et al. Partitioning of U, Zr and Fe between molten oxidic and metallic corium. Proceedings of MASCA Seminar. 2004. Aix-en-Provence, France.
13. Alnjashev V.I. Physicochemical design of functional materials for localization of nuclear reactor core melt. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, Ekaterinburg. 2015. [In Russian].
14. Lopukh D.B., Ozerov A. Yu., Vavilov A.V., Martynov A.P. Study of induction melting of volcanic rock with bubbling of its melt // International scientific conference "Science and education: current issues of theory and practice." Samara-Orenburg-Nizhny Novgorod. 2021. [In Russian].
15. Vavilov A.V., Ozerov A. Yu., Lopukh D.B., Skrigan I.N., Martynov A.P., Kuznetsov R.A., Dyadin V.I. Razrabotka i issledovaniye rabot pechey IPKHT dlya izucheniya degazatsii rasplava vulkanicheskoy porody [Development and research of the operation of the IPKhT furnace to study the degassing of molten volcanic rock] // J. Elektrotehnika. 2023. № 3. P. 57–62. [In Russian].
16. Ellingham H.J.T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. Journal of the Society of Chemical Industry (London). 1944. **63**. № 5. P. 125–133.
17. Raabe D. The Materials science behind sustainable metals and alloys // Chemical Reviews. 2023. **123**. № 5. P. 2436–2608.
18. Brief chemical encyclopedia. Ed. board: I.L. Knunyants (chief editor) and others. V 4. M.: Soviet Encyclopedia, 1965. [In Russian]
19. Bagryansky K.V., Khrenov K.K., Dobrotina Z.A. Theory of welding processes. Publisher: Vishcha school, Kyiv. 1976. [In Russian]