



УДК 621.791.3

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ Al–Zr (обзор)**

*Д.В. Огородов*

*Д.А. Попов*

*А.В. Трапезников*

**Ноябрь 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ Al–Zr (обзор)

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2

*Приведен обзор основных способов получения алюминиево-циркониевых лигатур, отмечены их преимущества и недостатки. Представлены оборудование и материалы, которые применяются при производстве циркониевых лигатур. Показано влияние характеристик оборудования и выбора сырья на процесс получения лигатур. Сделаны выводы о наиболее перспективных методах получения Al–Zr лигатур.*

**Ключевые слова:** алюминий, цирконий, лигатура.

*D.V. Ogorodov, D.A. Popov, A.V. Trapeznikov*

## Methods of preparing aluminum-zirconium master alloy (review)

*The article provides an overview of the main methods of obtaining aluminum-zirconium alloys are marked with their advantages and disadvantages. The equipment and brand materials, which are used in the manufacture of zirconium master alloys, shows the influence of the characteristics of the equipment and the selection of raw materials to the process of obtaining ligatures. The conclusions of the most promising methods of obtaining Al–Zr master alloys.*

**Keywords:** aluminum, zirconium, master alloy.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

### Введение

Перспективы применения деталей из литейных алюминиевых сплавов заключаются в использовании современных материалов и технологий получения фасонных отливок [1–5].

Производство литейных алюминиевых сплавов и изделий из них с высокими эксплуатационными характеристиками в значительной степени определяется видом используемых лигатур. Особое значение это имеет в авиастроении, где предъявляются высокие требования к надежности узлов и деталей.

Задача измельчения зерен в слитке решается путем модифицирования сплава. Наиболее сильными модификаторами для алюминия и его сплавов являются бор и титан, эффект от введения которых наблюдается уже при их низких концентрациях в расплаве (порядка десятых долей процента). К сильным модификаторам в последние годы относят цирконий, что стало возможным благодаря разработке эффективных технологий извлечения циркония в процессе крупнотоннажных производств, а также из отходов и промышленных продуктов цветной металлургии с получением различных его соединений.

Высокая стоимость циркониевой продукции определяется сложным составом переработанного сырья, содержащего сотые и даже тысячные доли процента этого элемента, а также малыми объемами производства циркониевых соединений и в определенной мере – коммерческой конъюнктурой.

Благоприятный комплекс физико-химических свойств делает цирконий перспективным легирующим компонентом сплавов цветных металлов. Так, добавление

0,02–0,05% (по массе) циркония увеличивает предел прочности алюминия более чем в 3 раза и обеспечивает высокую стабильность свойств при нагреве до 300°C [6].

Цирконий вводят в сплав с помощью лигатур, которые получают двумя основными способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующего металла из его соединений.

*Прямое сплавление компонентов.* Способ прямого сплавления алюминия и чистого циркония в индукционных печах применяют крайне редко. В жидкий алюминий вводят порошок циркония вместе с гранулированной алюминиевой крупкой в виде спрессованных брикетов [7]. Спрессованные брикеты готовят следующим образом: предварительно просушенный при температуре 120–150°C порошок циркония увлажняют спиртом (в количестве 300–350 г/см<sup>3</sup>) и смешивают с алюминиевой крупкой, очищенной от частиц железа, в соотношении 70 Zr:30 Al. Далее смесь прессуют в брикеты массой 250–500 г, которые затем вводят в перегретый до температуры 1200–1300°C алюминий отдельными кусками массой 50–100 г. Расплав тщательно перемешивают до полного растворения каждой порции брикета. После полного растворения циркония при температуре 950–1000°C лигатуру рафинируют солью MnCl<sub>2</sub> и разливают в изложницы. Рекомендуется производить повторный переплав и рафинирование лигатуры.

Для получения чистой по примесям (железа и кремния <0,2%) алюминиево-циркониевой лигатуры применяют иодидный цирконий, который растворяют в расплаве алюминия при температуре 1100–1200°C с одновременным его перемешиванием деревянными или вновь изготовленными и покрашенными огнеупорной краской стальными гребками [7].

*Алюминотермическое восстановление из оксидов и солей циркония.* Сплавы алюминия с цирконием получают алюминотермическим методом (с использованием оксида циркония, циркона или циркита). Для увеличения теплоты реакции в расплав алюминия добавляют хлорат натрия или перекись бария. Предварительное сплавление указанных соединений с фторидом натрия показало хорошие результаты. В работе [8] сплавы циркония с алюминием получали путем введения циркония в расплав в виде лигатур, предварительно полученных алюминотермическим методом, с содержанием циркония до 50–70% (по массе).

Многие исследователи предлагают технологию, в которой цирконий вводят в алюминий из расплава солей, аналогично известному способу введения его в магний. Так, в работе [9] показано, что введение циркония в алюминиевые сплавы путем его восстановления из фторцирконата калия, как и в случае введения в магниевые сплавы, требует высокой температуры, что вызывает большой угар циркония и алюминия. Предложено вводить цирконий из расплава солей состава 66K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>+26LiCl<sub>2</sub>+8CaF<sub>2</sub> при температуре 750–760°C, при этом в сплав переходит 85–95% циркония, содержащегося в шихте.

Для приготовления лигатуры первичный алюминий нагревают до температуры 1000–1200°C и вводят фторцирконат калия в два приема. Соль насыпают (присаживают) на поверхность расплава алюминия порциями не более 20 кг и тщательно перемешивают. Перед второй присадкой соли расплав подогревается до температуры 1000°C. При введении фторцирконата калия в расплав алюминия происходит реакция его восстановления, в результате которой образуются калиевый криолит (3KF–AlF<sub>3</sub>) и интерметаллидное соединение – алюминид циркония. Калиевый криолит растворяет оксидные соединения алюминия и препятствует улетучиванию ZrF<sub>4</sub>, что способствует повышению процентного содержания циркония в расплаве [10].

В результате исследований [11–13] установлено, что в интервале температур 700–760°C усвояемость расплавом циркония из фторидной соли не зависит от температуры, а определяется способом введения и интенсивностью перемешивания расплава.

При введении в расплав алюминия чистого  $K_2ZrF_6$  лигатуру, содержащую циркония  $>2,5\%$  (по массе), в газовой печи получить трудно. Для изготовления лигатуры с содержанием циркония  $4\text{--}5\%$  (по массе) необходимо перед введением в расплав алюминия соли добавить  $5\text{--}7\%$  (по массе)  $Mg$  [14]. В этом случае на поверхности расплава при температуре до  $1100^\circ C$  образуется флюсовая пленка состава  $KF \cdot MgF_2$ , которая препятствует испарению соли и фторида циркония. По результатам исследований, выполненных специалистами ВИАМ под руководством И.Ф. Колобнева, показано, что усвояемость расплавом алюминия титана и циркония при температурах  $690\text{--}760^\circ C$  из фторидных солей  $K_2TiF_6$  и  $K_2ZrF_6$  не зависит от температуры. На рис. 1 приведена аналогичная зависимость для сплавов системы  $Al\text{--}Ti$  и  $Al\text{--}Zr$ . Видно, что усвояемость титана и циркония в расплаве в интервале концентраций  $0\text{--}4\%$  (по массе) слабо зависит от количества соли и практически соответствует теоретическим значениям. Вводить цирконий из смеси солей нерационально. Предлагается вводить циркониевый концентрат ( $86\% ZrO_2$ ) под слой криолита в жидкий алюминий при температуре  $1000\text{--}1100^\circ C$  (количество криолита:  $6\text{--}8\%$  от массы шихты, концентрата:  $20\text{--}24\%$  от массы алюминия, который вводят небольшими порциями). После введения каждой порции расплав тщательно перемешивают, затем разливают в изложницы при температуре  $750\text{--}800^\circ C$ . Продолжительность предлагаемого процесса составляет  $2\text{--}4$  ч [15].

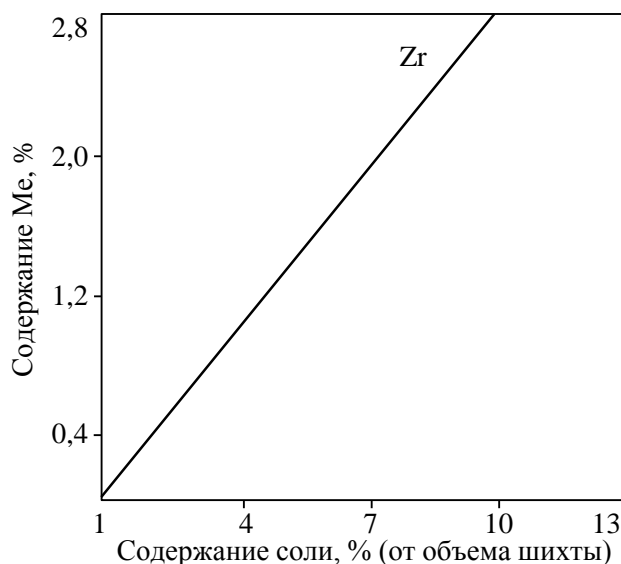


Рис. 1. Зависимость усвоения циркония в алюминии от количества вводимых солей  $K_2ZrF_6$

В работе [14] показано, что помимо указанного выше расплава солей, можно брать на  $100$  мас. ч. алюминия  $20$  мас. ч. соли  $K_2ZrF_6$  и  $20$  мас. ч. криолита. Солевою смесь замешивают порциями по  $1,5\text{--}2$  кг. После введения последней порции солевой смеси расплав перегревают до температуры  $1100^\circ C$  и разливают в чушки.

Алюминиево-циркониевая лигатура может быть получена алюминотермическим восстановлением циркония из его галогенидов, находящихся в смеси с хлоридами щелочных металлов, обычно смесь содержит  $35\text{--}50\%$   $ZrCl_4$  и  $65\text{--}50\%$   $KCl$  и  $NaCl$ . Лигатура может быть получена добавкой к жидкому алюминию безводных солей, например, карбонатов, не содержащих щелочных металлов [16].

Приведенные ниже данные экспериментов свидетельствуют о целесообразности введения фторцирконата калия при низкой температуре.

Соль вводили в алюминий при температуре  $750\text{--}760^\circ C$ , разливку лигатуры проводили при той же температуре. При расчете на  $2,0\%$  (по массе)  $Zr$  в лабораторной плавке получено  $1,95\%$  (по массе)  $Zr$ , в промышленной печи  $1,91\%$  (по массе)  $Zr$ ; при расчете на  $4\%$  (по массе)  $Zr$  получено соответственно  $1,96$  и  $3,98\%$  (по массе)  $Zr$ . При

введении в сплав системы Al–3Mg циркония из фторцирконата калия из расчета получения лигатуры с 2% (по массе) Zr при температуре 750°C продукты реакции опустились на дно тигля и образовали твердую массу. В сплаве цирконий не обнаружен, содержание магния не превышает 0,1% (по массе) [17].

После введения соли расплав перемешивали: в лабораторных условиях – в тигле титановым прутом, а в промышленных условиях – в печи ИАТ-1 на средней мощности. Жидкий сплав разливали в изложницы: в лабораторных условиях получен слиток диаметром 95 мм, в промышленных условиях (ИАТ-1) – крупные чушки массой 200–300 кг. В процессе приготовления сплава газообразных составляющих не обнаружено. Зависимость содержания циркония в сплаве от продолжительности плавки показана на рис. 2 [12, 13, 15]. Снижение содержания циркония в сплаве можно объяснить осаждением интерметаллидов на поверхности футеровки печи. Подтверждением этого может служить факт осаждения неметаллических примесей на поверхность футеровки печи ИАТ-2,5. На стенках тигля по высоте можно выделить три зоны: в *верхней* и *нижней* – движение расплава происходит параллельно стенкам, но в различных направлениях; в *средней* – эти два встречных потока образуют область «застойного» течения [18]. В пристеночном диффузионном подслое перенос компонентов расплава осуществляется за счет диффузии, вследствие этого к стенкам прилипают мелкие частицы.

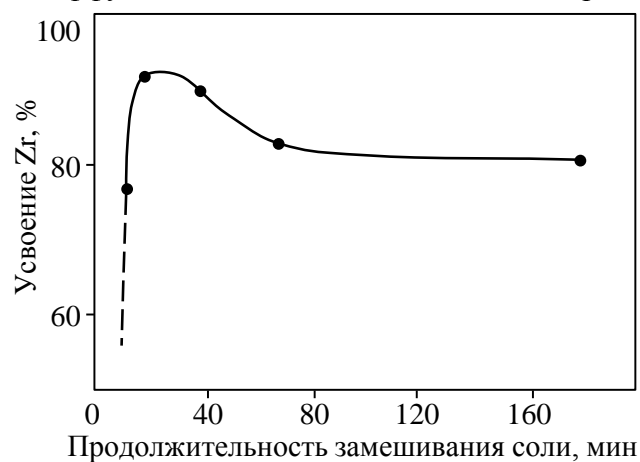


Рис. 2. Зависимость содержания циркония в расплаве алюминия от продолжительности замешивания соли

Лигатура с содержанием 40% (по массе) циркония, приготовленная из смеси порошков алюминия, диоксида циркония, медной окаины, марганцевой руды, бертолевой соли и флюса называется концентратом марки ЦАГД. Медь и марганец добавляются в шихту для лучшего разделения шлаковой и металлической составляющей при алюминотермической плавке. Концентрат ЦАГД после выплавки имеет форму круглой лепешки с металлическим блеском (рис. 3). Средний химический состав некоторых партий концентрата приведен в табл. 1.



Рис. 3. Интерметаллиды ZrAl<sub>3</sub> в виде пластинок в концентрате ЦАГД (натуральная величина, фрагмент)

Таблица 1

**Средний химический состав некоторых партий концентрата**

Содержание элементов, % (по массе)				
Zr	Si	Fe	Mn	Cu
46,4–42,8	0,59–0,94	0,29–1,0	1,6–2,36	2,6–3,6

Концентрат ЦАГД использовали для приготовления лигатуры, содержащей 2–4% (по массе) Zr. Химический анализ плавок представлен в табл. 2.

Таблица 2

**Химический состав плавок**

Печь	Условный номер плавки	Расчетное содержание циркония, % (по массе)	Содержание элементов, % (по массе)				
			Zr	Si	Fe	Mn	Cu
Газовая	1	2,0	2,16	0,096	0,095	0,040	0,2
	2	–	2,04	0,091	0,086	0,039	0,18
	3	–	1,96	0,091	0,09	0,04	0,18
	4	2,5	2,57	0,14	0,33	0,01	0,52
	5	–	2,64	0,12	0,50	0,01	0,24
	6	–	3,17	0,12	0,29	0,01	0,21
Высокочастотная	1	1,5	1,73	0,11	0,18	0,049	0,20
	2	–	1,32	0,11	0,14	0,035	0,15
	3	–	1,29	0,10	0,14	0,035	0,12
	4	1,0	1,06	1,06	0,22	0,05	0,12
	5	–	1,12	1,12	0,22	0,05	0,12
ИАТ-1	1	1,5	1,50	1,50	0,11	0,049	0,04
	2	–	1,59	1,59	0,10	0,049	0,04
	3	1,0	1,06	1,06	0,10	0,045	0,05
	4	–	1,06	1,06	0,11	0,038	0,05

По данным табл. 2 видно, что концентрат ЦАГД одинаково хорошо растворяется во всех типах плавильных печей. На рис. 4 показана зависимость усвоения циркония из концентрата от продолжительности выдержки в лабораторной печи: цирконий усваивается практически на 100% уже через 15–20 мин, а также приведены кривые усвоения циркония из концентрата, содержащего медь и марганец.

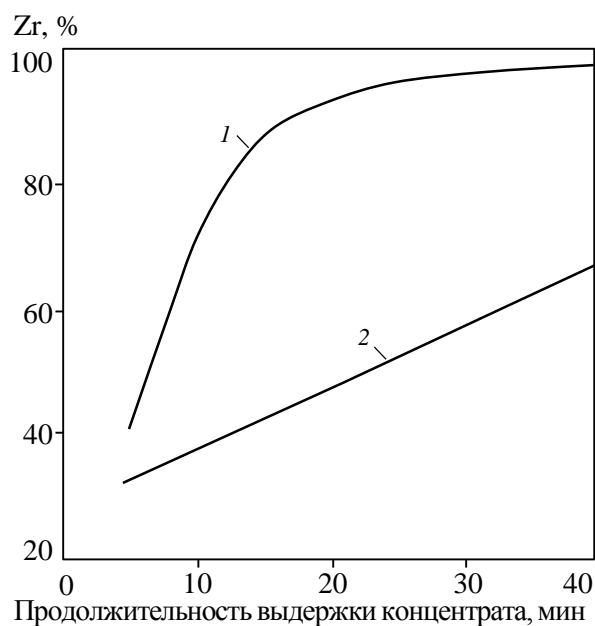


Рис. 4. Зависимость усвоения циркония от продолжительности выдержки концентрата: 1 – Al–40 Zr; 2 – Al–39,2 Zr–9 Cu; 3 – Al–36,9 Zr–10 Mn

Медь и марганец растворяются в интерметаллидных соединениях  $ZrAl_3$ , вследствие чего резко увеличивается продолжительность растворения концентрата в расплаве. Кинетика усвоения циркония из концентрата ЦАГД на различных типах плавильных печей представлена на рис. 5. Видно, что растворение концентрата происходит значительно быстрее в высокочастотной и индукционной печах по сравнению с газовой печью.

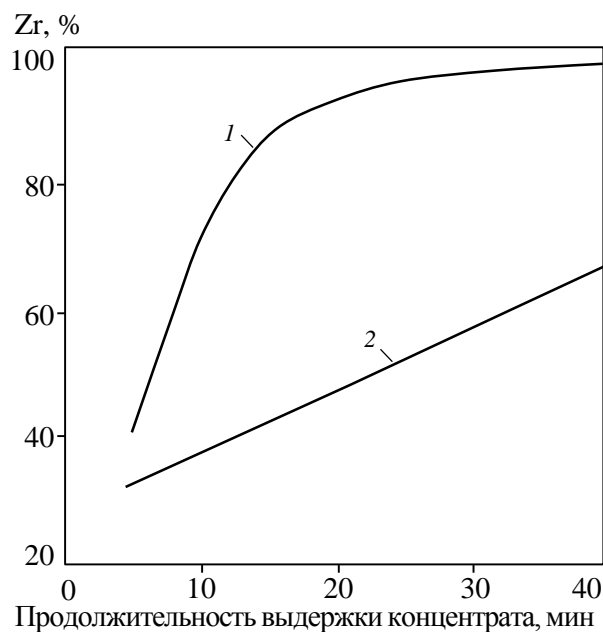


Рис. 5. Зависимость усвоения циркония из концентрата ЦАГД: 1 – в ИАТ-1; 2 – в газовой печи

Совместно добавки бора и циркония в алюминиевые сплавы вводят в виде шлак-лигатуры. Ее получают следующим образом [19]: в первом тигле при температуре  $500 \pm 40^\circ\text{C}$  расплавляют борную кислоту ( $H_3BO_3$ ) и фторцирконат калия ( $K_2ZrF_6$ ) в соотношении 1:1, а во втором при температуре  $700 \pm 20^\circ\text{C}$  – алюминий или силумин, масса которого равна массе шихты солевой части первого тигля. Расплав металла при температуре  $700^\circ\text{C}$  переливают в расплавленную соль, непрерывно перемешивая, через 20–40 с после этого начинается металлотермическая реакция восстановления борсодержащего соединения алюминием в присутствии фторцирконата калия. Образовавшуюся при этом шлак-лигатуру черного цвета раскладывают по противням, а оставшийся алюминий – разливают в изложницы. Процесс особенно эффективен при сплавлении с алюминием или силумином 20–30%  $H_3BO_3$  и 20–30%  $K_2ZrF_6$ . В шлак-лигатуре содержится приблизительно 3,4% (по массе) В и 6,8% (по массе) Zr.

*Восстановление в электролизере.* При восстановлении в электролизере цирконий вводят в ванну или в виде губки, или в виде технического диоксида циркония (с содержанием 74,8% Zr, в количестве 1–3 кг) через каждые 6 ч в «окно», пробиваемое в корке электролита [20]. Накопление циркония в гарнисаже и переход его в футеровку значительно выше, чем в случае производства лигатур Al–В и Al–Ti. В связи с этим при производстве богатой цирконием лигатуры практически через 15–20 сут прекращают введение цирконийсодержащего вещества и в течение 3–5 сут работают с «осадком» [21]. При этом резкого снижения концентрации циркония в расплаве алюминия не наблюдается. Такой режим работы позволяет увеличить извлечение циркония в расплав алюминия, не допустить образования большого количества осадка в ванне и изготовить лигатуру с требуемым содержанием циркония (рис. 6).

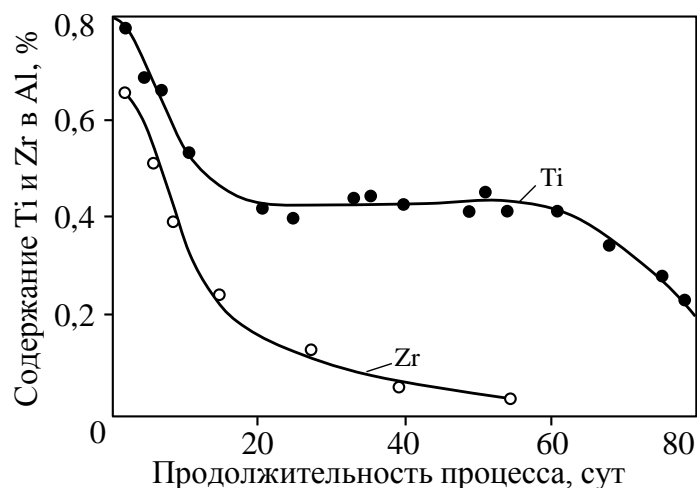


Рис. 6. Изменение концентрации Zr и Ti в алюминии после прекращения ввода цирконий- и титаносодержащего вещества

Электролизная ванна устойчиво работает при производстве лигатуры с содержанием Zr при следующих технологических параметрах: сила тока 64400–64700 А; рабочее напряжение 4,5–4,7 В; криолитовое отношение 2,80–2,93; температура электролита 961–974°C.

Извлечение циркония в расплав алюминия составляет 86%, а содержание в лигатуре железа и кремния 0,07–0,12% (по массе) каждого.

### Выводы

С учетом вышеизложенного можно сделать вывод, что способ приготовления алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония еще недостаточно изучен, но, как показали предварительные опыты, в сочетании с хлоридами и фторидами щелочных металлов можно добиться низкой температуры процесса и получения лигатуры с мелкозернистой структурой интерметаллидов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники /В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 20–26.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
4. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
5. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
6. Миронов В.М., Бышкварко Г.С., Китари Г.Г. Производство лигатур для алюминиевых и магниевых сплавов. Тула: Главная редакция цветной металлургии. 1963. 84 с.
7. Способ приготовления лигатуры алюминий–тугоплавкий металл: пат. 2232827 Рос. Федерация; опубл. 03.02.2003.
8. Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Дроздова Т.Н. и др. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al–Zr //Литейное производство. 2011. №11. С. 16–18.

9. Лигатура: пат. 2026935 Рос. Федерация; опубл. 06.04.1995.
10. Григорьев В.М. Исследование цирконийсодержащих сплавов алюминия //Цветная металлургия. 2011. №3. С. 30–39.
11. Яценко С.П., Скачков В.М., Варченя П.А. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей //Расплавы. 2010. №2. С. 89–94.
12. Москвитин В.И., Попов Д.А., Махов С.В. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из  $ZrO_2$  в хлоридно-фторидных расплавах //Цветные металлы. 2012. №4. С. 43–46.
13. Москвитин В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Основы кинетики и технологии алюминотермического получения Al–Zr лигатуры из  $ZrO_2$  в хлоридно-фторидных солевых расплавах //Цветные металлы. 2014. №11. С. 20–25.
14. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1977. 240 с.
15. Денисов В.М., Пинигин В.В., Антонова Л.Т. и др. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрОРАН. 2005. 266 с.
16. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А. Цементационное получение «Мастер-сплава» из фторидно-хлоридных расплавов //Расплавы. 2006. №5. С. 29–36.
17. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А. Фазообразование при алюмотермическом восстановлении  $ZrO_2$  //Неорганические материалы. 2012. №8. С. 927.
18. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные сплавы с добавками циркония и скандия //Цветные металлы. 2007. №2. С. 24–26.
19. Способ получения циркониевой лигатуры: пат. 2201991 Рос. Федерация; опубл. 10.04.2003.
20. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Алюминотермия. М.: Металлургия. 1978. 424 с.
21. Напалков В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Производство лигатур для алюминиевых сплавов //МиТОМ. 2011. №10. С. 26–30.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Osnovnye itogi i napravleniya razvitiya materialov dlya perspektivnoj aviacionnoj tehniki [The main results and the directions of development of materials for the perspective aircraft equipment] /V kn. 75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007: Jubilejnyj nauch.-tehnic. sb. M.: VIAM. 2007. S. 20–26.
2. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period until 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
3. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemelnye elementy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare-earth elements – materials for modern and future high technologies] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
4. Kablov E.N. Materialy dlya izdeliya «Buran» – innovacionnye resheniya formirovaniya shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for «Buran» spaceship – innovative solutions of formation of the sixth technological mode] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.
5. Kornysheva I.S., Volkova E.F., Goncharenko E.S., Muhina I.Ju. Perspektivy primeneniya magnievyyh i litejnyh alyuminievyh spлавov [Prospects of application of the magnesian and foundry aluminum] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 212–222.
6. Mironov V.M., Byshkvarko G.S., Kitari G.G. Proizvodstvo ligatur dlya alyuminievyh i magnievyyh spлавov [Production of ligatures for aluminum and magnesian alloys]. Tula: Glavnaja redakcija cvetnoj metallurgii. 1963. 84 s.
7. Sposob prigotovleniya ligatury alyuminij–tugoplavkij metal [A way of preparation of a ligature aluminum–refractory metal]: пат. 2232827 Рос. Федерация; опубл. 03.02.2003.
8. Baranov V.N., Lopatina E.S., Drozdova T.N. i dr. Issledovanie vliyaniya parametrov litya na strukturu splava sistemy Al–Zr [Research of influence of parameters of molding on structure of an alloy of Al–Zr system] //Litejnoe proizvodstvo. 2011. №11. S. 16–18.
9. Лигатура [Ligature]: пат. 2026935 Рос. Федерация; опубл. 06.04.1995.
10. Grigorev V.M. Issledovanie cirkonijsoderzhashhih spлавov alyuminiya [Research zirconium containing alloys of aluminum] //Cvetnaya metallurgiya. 2011. №3. S. 30–39.

11. Jacenko S.P., Skachkov V.M., Varchenja P.A. Poluchenie ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennykh reakcij v rasplavah solej [Receiving ligatures on the basis of aluminum by method of high-temperature exchange reactions in fusions of salts] //Rasplavy. 2010. №2. S. 89–94.
12. Moskvitin V.I., Popov D.A., Mahov S.V. Termodinamicheskie osnovy alyuminotermicheskogo vosstanovleniya cirkoniya iz  $ZrO_2$  v hloridno-ftoridnykh rasplavah [Thermodynamic basics of aluminothermic zirconium reduction from  $ZrO_2$  in chloride-fluoride melts] //Tsvetnye Metally. 2012. №4. S. 43–46.
13. Mahov S.V., Moskvitin V.I., Popov D.A. Osnovy kinetiki i tehnologii alyuminotermicheskogo polucheniya Al–Zr ligatury iz  $ZrO_2$  v hloridno-ftoridnykh solevykh rasplavah [Basis of kinetics and technology of aluminothermic obtaining of Al–Zr ligature from  $ZrO_2$  in chloride-fluoride salt melts] // Tsvetnye Metally. 2014. №11. S. 20–25.
14. Altman M.B. Metallurgiya litejnykh alyuminievykh splavov [Metallurgy of foundry aluminum alloys]. M.: Metallurgiya. 1977. 240 s.
15. Denisov V.M., Pinigin V.V., Antonova L.T. i dr. Alyuminij i ego splavy v zhidkom sostoyanii [Aluminum and its alloys in a liquid state]. Ekaterinburg: UrO RAN. 2005. 266 s.
16. Jacenko S.P., Ovsjannikov B.V., Ardashev M.A. Cementacionnoe poluchenie «Master-splava» iz ftoridno-hloridnykh rasplavov [Cementation receiving «Master alloy» from fluoride and chloride fusions] //Rasplavy. 2006. №5. S. 29–36.
17. Agafonov S.N., Krasikov S.A., Ponomarenko A.A. Fazoobrazovanie pri alyumotermicheskom vosstanovlenii  $ZrO_2$  [Phase formation at aluminothermic restoration of  $ZrO_2$ ] //Neorganicheskie materialy. 2012. №8. S. 927.
18. Belov N.A., Alabin A.N. Perspektivnye splavy s dobavkami cirkoniya i skandiya [Perspective alloys with additives of zirconium and scandium] //Tsvetnye metally. 2007. №2. S. 24–26.
19. Sposob polucheniya cirkonievoj ligatury [Way of receiving a zirconium ligature]: pat. 2201991 Ros. Federaciya; opubl. 10.04 2003.
20. Ljakishev N.P., Pliner Ju.L., Ignatenko G.F. Alyuminotermiya [Aluminothermy]. M.: Metallurgiya. 1978. 424 s.
21. Napalkov V.I., Mahov S.V., Popov D.A. Proizvodstvo ligatur dlya alyuminievykh splavov [Production of ligatures for aluminum alloys] //MiTOM. 2011. №10. S. 26–30.