

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ, СОСТАВА ШИХТЫ НА ПЛОТНОСТЬ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

*Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углеродотермического восстановления оксида молибдена. Проведено изучение влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе  $MoO_3$  на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.*

**Ключевые слова:** оксид молибдена, углеродотермическое восстановление, фазовые превращения, структурные превращения, степень восстановления, разбухание.

### Введение

Проблемы интенсификации существующих и создание новых возможностей использования рудного сырья и металлокислотных техногенных отходов специальных сталей не могут быть решены без глубокого изучения физико-химических закономерностей процессов восстановления оксидов металлов. Восстановление оксидных соединений металлов, осуществляемое за счет присутствующего в системе углерода, принадлежит к группе важнейших металлургических процессов. Особая роль в этом отводится процессам получения тугоплавких металлов. Наиболее распространенным из них является молибден [1, 2].

Исследование некоторых физико-химических закономерностей восстановления в системе  $Mo-O-C$  проводилось в работах [3, 4], однако для достижения большего совершенства и технологической завершенности необходимы результаты более глубоких исследований восстановления оксидов молибдена в гетерогенной системе.

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления оксидных рудных концентратов и техногенных молибденосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в изучении влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе  $MoO_3$  на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

### Материалы и методика проведения исследований

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработки при температурах 1073-1473 К в течении 1 часа. В качестве исходного материала для

образцов использовали технически чистый оксид молибдена  $MoO_3$  с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение  $O/C=1,33$ ) и связующего (смола СПП ТУ 38-10916-79). С целью приближения состава образцов к химическому и минералогическому составу рудного сырья разработан состав шихтовых компонентов, который позволяет регулировать сопутствующие оксидные примеси, присутствующие в рудном сырье. Одним из таковых является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003). При восстановлении брикетов по заданному температурному режиму контролировали убыль веса образца и изменение его линейных размеров.

Фазовый состав молибденосодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [5]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [6, 7].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [8] методике. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

### Теория и анализ полученных результатов

Угар легирующих элементов при выплавке стали, как расходная статья, может осуществляться переходом их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, по-

вышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Промышленное опробование углеродотермического и комбинированного восстановления шихтовых брикетов показало, что разбухание брикетов полезно лишь в определенных пределах, отвечая требованиям технологического процесса и полноте усвоения элементов из полученного материала [9]. При этом необходимо учитывать снижение теплопроводности навески и спекания частиц восстанавливаемого материала.

Восстановление оксидов металлов – сложный физико-химический процесс, включающий доставку восстановителя к оксиду, химическую реакцию восстановителя с кислородом оксида, кристаллохимическое превращение – образование новой фазы со свойственной ей кристаллической решеткой, диффузионное перемещение частиц через слой продуктов реакции, химические реакции на границах раздела старой и новой фаз [10]. Поэтому механизм роста таблеток необходимо рассматривать в тесной связи с процессами восстановления.

Рис. 1 указывает на то, что таблетки, подвергнутые углеродотермическому восстановлению при 1073 К, имеют меньшую плотность по сравнению с исходными «сырыми» образцами. Это объясняется газификацией связующего и части углерода. Восстановительные процессы при данной температуре еще недостаточно развиты (рис. 2), структура рыхлая и разупорядоченная, и основной фазой в образцах выступает оксид  $\text{MoO}_2$ .

При температуре 1173 К отмечено дальнейшее понижение плотности таблеток, что, по-видимому, связано с развитием процессов карбидообразования (рис. 2), повышением выработки углеродистого восстановителя, однако разнородность фазового и структурного состава вместе с относительно низким температурным режимом тепловой обработки не сопутствует процессам спекания и уплотнения таблеток. Это подтверждается дальнейшим возрастанием темпов потери массы таблеток (рис. 1, б).

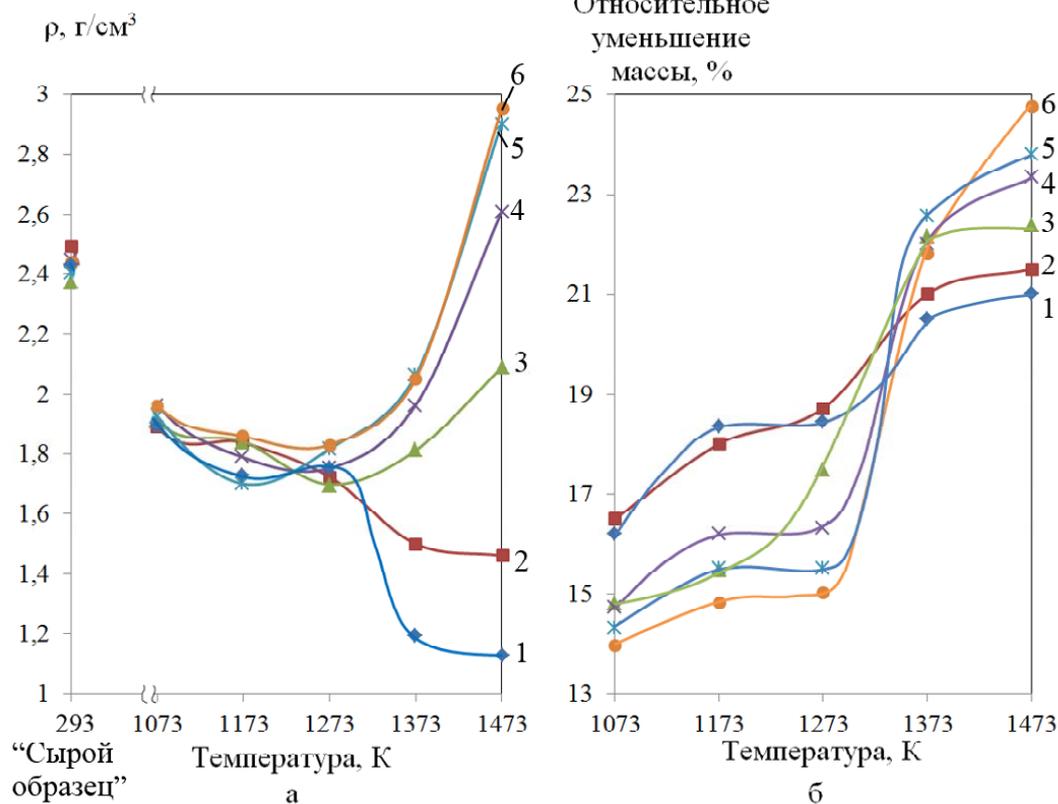
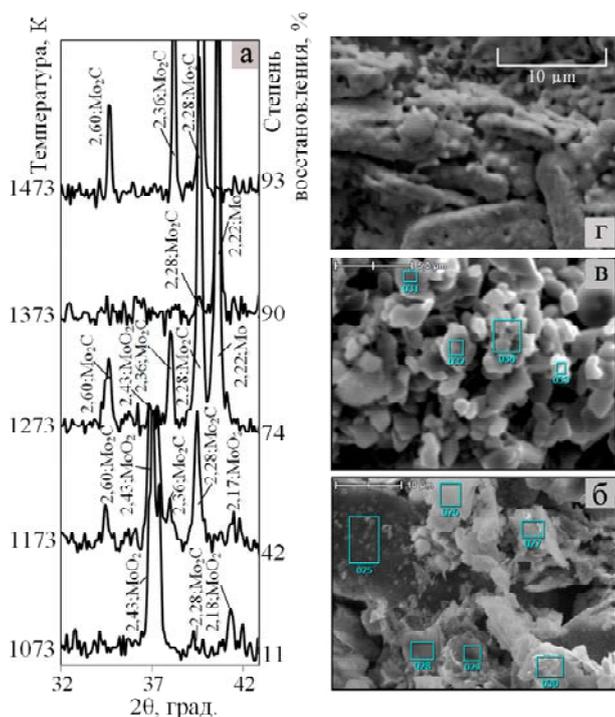


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и изменения массы (б) восстановленных углеродотермическим способом молибденсодержащих таблеток на основе  $\text{MoO}_3$  от температуры процесса:

- ♦— добавка в шихту АН-295 в количестве 5% масс.;
- добавка в шихту АН-295 в количестве 10% масс.;
- ▲— добавка в шихту АН-295 в количестве 20% масс.;
- ×— добавка в шихту АН-295 в количестве 25% масс.;
- \*— добавка в шихту АН-295 в количестве 30% масс.;
- добавка в шихту АН-295 в количестве 35% масс.



**Рис. 2.** Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы молибденсодержащих таблеток на основе  $\text{MoO}_3$  с содержанием 15 % масс. флюса АН-295 после углеродотермического восстановления с увеличением  $\times 3000$  (б),  $\times 7000$  (в), 3000 (г) восстановленных при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К отмечается снижение темпов уменьшения плотности образцов вместе со снижением темпов потери массы (рис. 1, а, б). Это, по-видимому, вызвано активизацией восстановительных процессов и процессов карбидообразования (рис. 2) с повышением доли углеродистого восстановителя, который переходит в карбидные соединения. Структура образцов при этом пористая, состоящая из округлых частиц восстановленных фаз, соединенных между собой (рис. 2, в).

Повышение температуры восстановления до 1373 К приводит к резкому повышению темпов потери массы образцами с последующим их уменьшением при 1473 К, что объясняется интенсификацией восстановительных процессов с образованием  $\text{Mo}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$  (рис. 2) и выделения газовых продуктов реакции. В интервале температур 1273–1473 К отмечено повышение разности в плотности образцов с разным содержанием в них флюса АН-295. В образцах с содержанием АН-295 5 % и 10 % плотность уменьшилась, а при содержании 15–30 % флюса отмечено повышение плотности образцов. При этом в интервале температур 1273–1373 К отчетливо прослеживается закономерность повышения плотности образцов с повышением в них флюса АН-295. Увеличение темпов потери массы таблетками вместе с резким уменьшением или повышением плотности сви-

детельствует о протекании явлений разбухания или уплотнения. Полученная закономерность, по-видимому, связана с тем, что относительно низкое содержание АН-295 осуществляет препятствие спеканию отдельных образовавшихся однородных восстановленных фаз, при этом, не образуя блок-слоев, затрудняющих диффузионные процессы. С повышением содержания АН-295 в таблетках также затруднено спекание и уплотнение восстановленных частиц, однако повышается количество мест контакта частиц флюса, приводя к их спеканию. Происходит образование спекшихся блок-слоев флюса с помещенными между ними частицами восстановленных фаз. При этом затрудняются диффузионные процессы массопереноса и газообмена, сопутствующих разбуханию таблеток.

На всем исследуемом температурном интервале выявлена закономерность повышения плотности таблеток с повышением содержания в них АН-295. Это объясняется участием флюса при концентрации 5–10% как активатора разбухания, затрудняющего спекание восстановленных частиц не затрудняя диффузию газовой фазы, а при концентрации выше 10 % происходит образование спекшихся блок-слоев самого АН-295, что приводит к торможениям процессов газо- и массопереноса. Из рис. 1, б видна закономерность более интенсивного уменьшения массы при температурах 1073–1273 К в образцах с более низким содержанием АН-295. С повышением температуры выше 1273 К более высокая потеря массы выявлена в образцах с высоким содержанием флюса. Это объясняется тем, что добавки флюса при низких температурах служат дополнительными препятствиями на пути продуктов газификации углерода и связующего, снижая темпы потери массы. А при повышенных температурах добавки флюса более 10% обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и уменьшения массы образца. Одной из причин потери массы образцов на всем исследуемом температурном интервале при нагревании «сырых» таблеток выступает сублимация триоксида молибдена, имеющего в данных условиях высокую упругость паров [11].

Исследования технологии легирования быстрорежущей стали металлизированным молибденовым концентратом (КММ) показали, что при его расходе 24 кг/т стали степень усвоения хрома, вольфрама, молибдена, ванадия повысилась с 78,4; 87,4; 86,8; 73,5 до 87,8; 92,7; 88,9; 77,6 %, а выход годного увеличился с 57,7 (с применением КМо - оксидного молибденового концентрата) до 62,6 %. С повышением расхода КММ до 31 кг/т стали степень усвоения этих элементов возросла соответственно 87,8; 92,7; 88,9; 77,6 до 91,4; 94,8; 95,0; 82,3 % вследствие снижения окислительного потенциала шихты и увеличения скорости растворения в расплаве стали по сравнению со стандартным ферромолибденом [12].

**Выводы**

Выявлена закономерность повышения плотности таблеток с повышением содержания в них АН-295. Это объясняется участием флюса при концентрации 5–10 % как активатора разбухания, затрудняющего спекание восстановленных частиц не замедляя диффузию газовой фазы, а при концентрации выше 10 % происходит образование спекшихся блок-слоев самого АН-295, что приводит к торможениям процессов газо- и массопереноса. Добавки флюса при низких температурах служат дополнительными препятствиями на пути продуктов газификации углерода и связующего, снижая темпы потери массы. А при повышенных температурах добавки АН-295 более 10 % обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации СО и СО<sub>2</sub> и уменьшения массы образца. Одной из причин потери массы при нагревании «сырых» таблеток выступает сублимация триоксида молибдена.

Результаты проведенных исследований являются важным этапом в разработке решений по сокращению потерь молибдена и других легирующих элементов в результате угара при разработке технологических параметров получения и применения металлизированных молибденсодержащих рудных концентратов и техногенных металлооксидных отходов.

**Список литературы**

1. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / [П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. Д. Пирог]. – К. : Техника, 1992. – 128 с.
2. Ожогин В. В. Использование нетрадиционных восстановителей в производстве металлизированных брикетов /

[Ожогин В. В., Жерлицина О.В., Бочек А.П. и др.] // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 96–99.

3. Григорьев С. М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого ферромolibдена / Григорьев С. М., Коляда В. П. // Сталь. – 1996. – № 12. – С. 32–36.
4. Математическая модель термодинамического равновесия в системе Мо-О-С / Григорьев С. М., Коляда В. П., Георгиева Т. А. [и др.] // Сталь. – 1997. – № 2. – С. 37–40.
5. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю.А. – М. : Металлургия. – 1970. – 366 с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961. – 863 с.
7. Нарита. К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита. – М. : Металлургия, 1969. – 166 с.
8. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. Ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковича. – М. : Мир, 1978. – 656 с.
9. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / С. М. Григорьев, П. Н. Острик, Л. Н. Игнатов [и др.] // Сталь. – 1987. – № 10. – С. 87–90.
10. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / [В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шейболдаев]. – М. : Металлургия, 1976. – 360 с.
11. Казенас Е. К. Термодинамика испарения оксидов / Казенас Е. К., Цветков Ю. В. – М. : Издательство ЛКИ. – 2008. – 480 с.
12. Григорьев С. М. Легирование стали Р6М5 молибденовым металлизированным концентратом / Григорьев С. М. // Сталь. – 2005. – № 7. – С. 55–56.

Одержано 18.09.2014

**Петрищев А.С. Дослідження впливу температури теплової обробки, вмісту шихти на щільність металізованого молибденвмісного матеріалу**

*Досліджено фазові і структурні перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксиду молибдену. Проведено вивчення впливу деяких технологічних параметрів процесу вуглецевотермічного відновлення таблеток на основі оксиду МоО<sub>3</sub> на ступінь їх розбухання, а також причин, що викликають це явище, для цілеспрямованого регулювання його в промислових умовах.*

**Ключові слова:** оксид хрому, вуглецевотермічне відновлення, фазові перетворення, структурні перетворення, ступінь відновлення, розбухання.

**Petryshchev A. Research of agency of temperature of thermal processing, charge composition on density of metallized molybdenum - contain material**

*Phase and structural transformations in the process of carbothermic recoveries of molybdenum oxide are investigated. Studying of influence of some technological factors of process carbothermic recoveries of tablets based on oxide MoO<sub>3</sub> on extent of their swelling, and also the reasons calling this phenomenon, for its purposeful regulating in industrial conditions is given.*

**Key words:** chromium oxide, carbothermic restoration, phase changes, structural transformations, restoration extent, swelling.