

С. М. Григорьев, А. С. Петрищев*

Запорожский национальный университет, Запорожье

*Запорожский национальный технический университет, Запорожье

Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ванадия

Проведен термодинамический анализ вероятности протекания реакций в системе V-O-C в температурном интервале 300-2000 К. Исследованы фазовые превращения в процессе углеродотермического восстановления оксида ванадия V_2O_5 . Выявлена высокая вероятность параллельного карбидообразования наряду с металлизацией. Фрактограммы и результаты рентгеновского микроанализа подтвердили и уточнили картину фазовых превращений. На основе комплекса исследований построена схема превращений в системе V-O-C в температурном интервале 1073-1473 К.

Ключевые слова: термодинамический анализ, вероятность реакций, фазовые превращения, углеродотермическое восстановление, карбидизация

Накопленный опыт утилизации тугоплавких элементов из металлооксидных техногенных отходов инструментальных легированных и быстрорежущих сталей в качестве шихтовой добавки предварительно металлизированных брикетов отличается высокой эффективностью и подтверждает перспективность выбранного направления [1, 2]. Прослеживаются некоторые аналогии при восстановлении оксидов молибдена и вольфрама углеродом в системах без появления жидких фаз при сравнении с восстановлением оксидов ванадия [3-5], однако для достижения совершенства и технологической завершенности необходимы результаты более глубоких исследований восстановления оксидов ванадия в гетерогенной системе.

Цель настоящей работы заключалась в разработке основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных ванадийсодержащих отходов. Конкретные задачи этого этапа исследований состояли в изучении термодинамического равновесия соответствующих реакций в системе V-O-C, фазовых и структурных превращений, протекающих при углеродотермическом восстановлении ванадийсодержащего оксидного сырья.

Для сравнительной вероятности прохождения восстановительных реакций в системе V-O-C температур 300-2000 К использовали данные термодинамических величин (ΔH , S , C_p), взятые из справочников [6-8]. Для более точных расчетов применяли методику с учетом влияния изменения теплоемкости C_p и прохождения полиморфных преобразований в исходных компонентах и продуктах реакций с изменением температуры на указанные выше термодинамические величины [6].

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473 К в течении 1 ч. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид ванадия V_2O_5 с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение O/C = 1,33). С целью

приближения состава образцов к химическому и минералогическому составам рудного сырья разработали состав шихтовых компонентов, позволяющий регулировать сопутствующие оксидные примеси, присутствующие в рудном сырье. Одним из таких является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003).

Фазовый состав ванадийсодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [9]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Качественный и количественный фазовые анализы проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [10, 11].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, оснащенной системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (PCMA) JED 2200 (производство японской фирмы JEOL) по методике, описанной в работе [12]. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметрах – электронного зонда 4 нм; зоны возбуждения рентгеновского излучения – порядка 1 мкм. Определение состава фаз производили безэталонным методом расчета фундаментальных параметров – поправочных коэффициентов отражения электронов зонда и поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Определение химического состава фаз выполняли на участках, отмеченных соответствующими условными обозначениями.

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 разработку мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

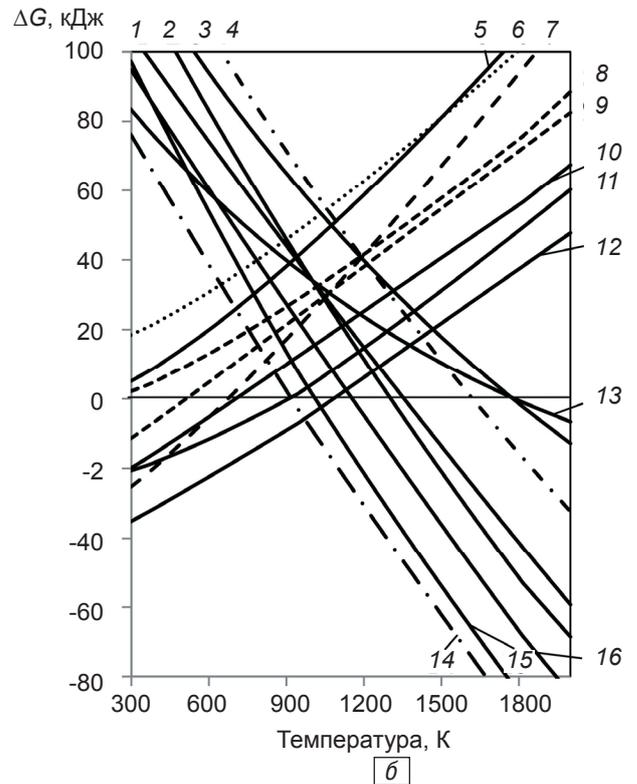
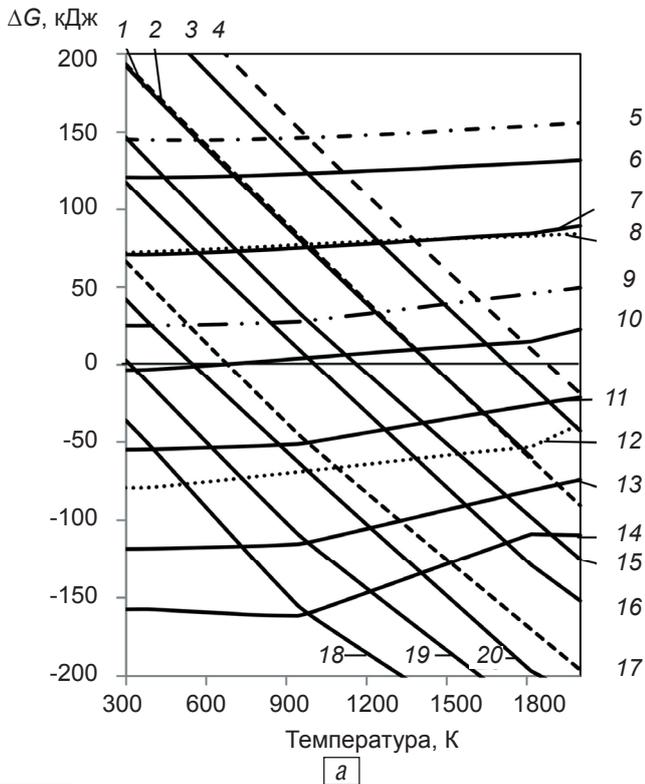


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ванадия при участии C, CO от температуры: 1 – $1/4V_2O_5 + C = 1/2V + CO$; 2 – $V_2O_3 + C = 2VO + CO$; 3 – $1/3V_2O_3 + C = 2/3V + CO$; 4 – $VO + C = V + CO$; 5 – $VO + CO = V + CO_2$; 6 – $1/3V_2O_3 + CO = 2/3V + CO_2$; 7 – $1/4V_2O_4 + CO = 1/2V + CO_2$; 8 – $V_2O_3 + CO = 2VO + CO_2$; 9 – $1/5V_2O_5 + CO = 2/5V + CO_2$; 10 – $1/2V_2O_4 + CO = VO + CO_2$; 11 – $1/3V_2O_5 + CO = 2/3VO + CO_2$; 12 – $V_2O_4 + CO = V_2O_3 + CO_2$; 13 – $1/2V_2O_5 + CO = 1/2V_2O_4 + CO_2$; 14 – $V_2O_5 + CO = V_2O_4 + CO_2$; 15 – $1/5V_2O_5 + C = 2/5V + CO$; 16 – $1/2V_2O_4 + C = VO + CO$; 17 – $1/3V_2O_3 + C = 2/3VO + CO$; 18 – $V_2O_5 + C = V_2O_4 + CO$; 19 – $1/2V_2O_5 + C = 1/2V_2O_3 + CO$; 20 – $V_2O_4 + C = V_2O_3 + CO$ (а); 1 – $1/5V_2O_5 + C = 2/5VC + 3/5CO$; 2 – $1/5V_2O_4 + C = 1/5V_2C + 4/5CO$; 3 – $2/3VO + C = 1/3V_2C + 2/3CO$; 4 – $1/4V_2O_3 + C = 1/4V_2C + 3/4CO$; 5 – $1/2VO + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2$; 6 – $1/5V_2O_3 + CO = 1/5V_2C + 4/5CO_2$; 7 – $1/3VO + CO = 1/3VC + 2/3CO_2$; 8 – $1/6V_2O_4 + CO = 1/6V_2C + 5/6CO_2$; 9 – $1/7V_2O_3 + C = 2/7VC + 5/7CO$; 10 – $1/8V_2O_4 + CO = 1/4VC + 3/4CO_2$; 11 – $1/7V_2O_5 + CO = 1/7V_2C + 6/7CO_2$; 12 – $1/9V_2O_5 + CO = 2/9VC + 7/9CO_2$; 13 – $1/2VO + C = 1/2VC + 1/2CO$; 14 – $1/7V_2O_5 + C = 2/7VC + 5/7CO$; 15 – $1/6V_2O_5 + C = 1/6V_2C + 5/6CO$; 16 – $1/6V_2O_4 + C = 2/6VC + 4/6CO$ (б)

В качестве восстановителей в системе V-O-C помимо углерода могут активно участвовать продукты реакций восстановления и газификации углерода – монооксид углерода и карбиды ванадия.

Из рис. 1 видно, что реакции восстановления оксидов ванадия углеродом эндотермичны, а при участии в качестве восстановителя монооксида углерода – экзотермичны. Наиболее вероятны, судя по построенным графикам, реакции понижения оксидов ванадия при взаимодействии их с углеродом и монооксидом углерода (рис. 1, а). Реакции с восстановлением оксидов углеродом до ванадия термодинамически вероятны лишь при температурах выше 1200 К. А в случае участия в качестве восстановителя монооксида углерода кривые реакций с образованием ванадия находятся в положительной части графика на всем исследуемом температурном интервале (рис. 1, а). Реакции восстановления углеродом с образованием карбидов ванадия термодинамически вероятны уже при температурах выше 900 К с явным смещением равновесия в сторону образования карбидов ванадия в отличие от V_2C . Реакции 8 и 10 указывают на возможность взаимодействия карбидов ванадия с углеродом, монооксидом углерода и CO_2 , при этом карбид ванадия до 1200 К проявляет себя как более прочное термодинамически соединение, чем V_2C . Реакции карбидообразования при восстановлении монооксидом углерода проявляют экзотермичность и выше 1000 К (они находятся

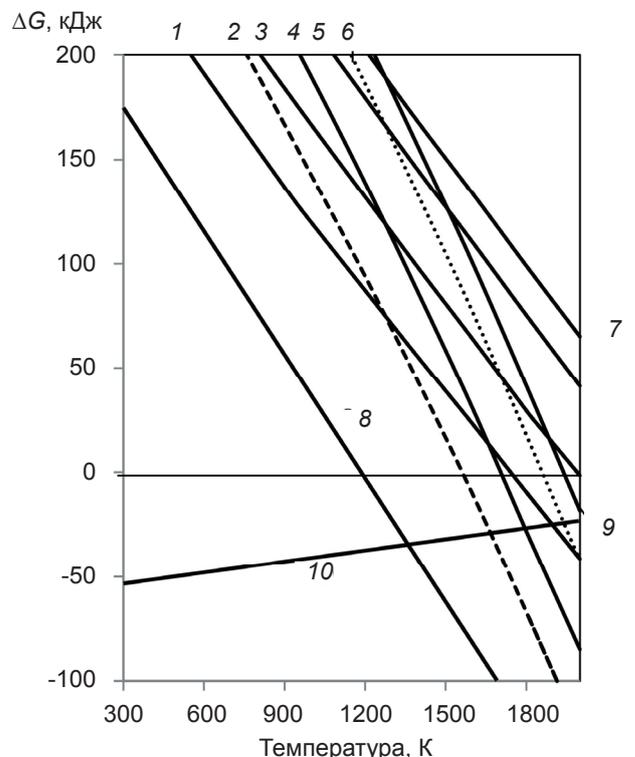


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ванадия его карбидами от температуры: 1 – $1/5V_2O_5 + VC = 7/5V + CO$; 2 – $1/5V_2O_5 + V_2C = 12/5V + CO$; 3 – $1/4V_2O_4 + VC = 6/4V + CO$; 4 – $1/4V_2O_4 + V_2C = 10/4V + CO$; 5 – $1/3V_2O_3 + VC = 5/3V + CO$; 6 – $1/3V_2O_3 + V_2C = 8/3V + CO$; 7 – $VO + VC = 2V + CO$; 8 – $2VC + CO_2 = V_2C + 2CO$; 9 – $VO + V_2C = 3V + CO$; 10 – $V_2C + C = 2VC$

в положительной части графика, рис. 1, б). Реакции с участием карбидов в качестве восстановителей эндотермичны и приобретают термодинамическую вероятность лишь при температурах выше 1500 К (рис. 2).

Из построенных графиков зависимостей видна закономерность повышенной вероятности восстановления высших оксидных соединений ванадия до низших оксидов и карбидных соединений; реакции восстановления низших оксидов ванадия до карбидов и ванадия свободного обладают меньшей вероятностью. При этом процессы карбидообразования принимают меньшие значения ΔG , чем реакции металлизации до температур 1600-1800 К. С повышением температуры термодинамически возможна параллельность двух процессов с проявлением конкурентоспособности участия карбидов ванадия в качестве восстановителей.

Поскольку многие реакции в системе V-O-C протекают с участием монооксида углерода и CO_2 , то изменение давления и температуры в зоне реакции оказывает смещение равновесия в сторону выхода тех или иных продуктов реакции. Наличие в системе двух газообразных компонентов позволяет построить диаграмму равновесия и с достаточной достоверностью предусмотреть области существования фаз

в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и парциального давления монооксида углерода. Соотношение монооксида углерода и CO_2 в зависимости от температуры дает дополнительные данные о расположении равновесных кривых реакций.

Из рис. 3, а, б видно, что с повышением парциального давления монооксида углерода равновесие смещается в сторону образования более низких оксидов ванадия и образования карбидов ванадия и V_2C с расширением температурного интервала существования соответствующих областей. Повышение же температуры с одновременным повышением парциального давления монооксида углерода приводит к смещению равновесия в сторону понижения оксидных соединений ванадия и образования ванадия свободного. Практический интерес представляют области существования карбидов ванадия или ванадия свободного с минимальным количеством недовосстановленных оксидов. Из рис. 3, а, б видно, что данным требованиям в достаточной мере соответствует часть диаграммы выше кривой 4 при $T = 300-1200$ К и выше кривой 1 при $T > 1200$ К. Это означает, что в отмеченной части графика реакции с образованием карбидов ванадия вероятны при более низких концентрациях монооксида углерода

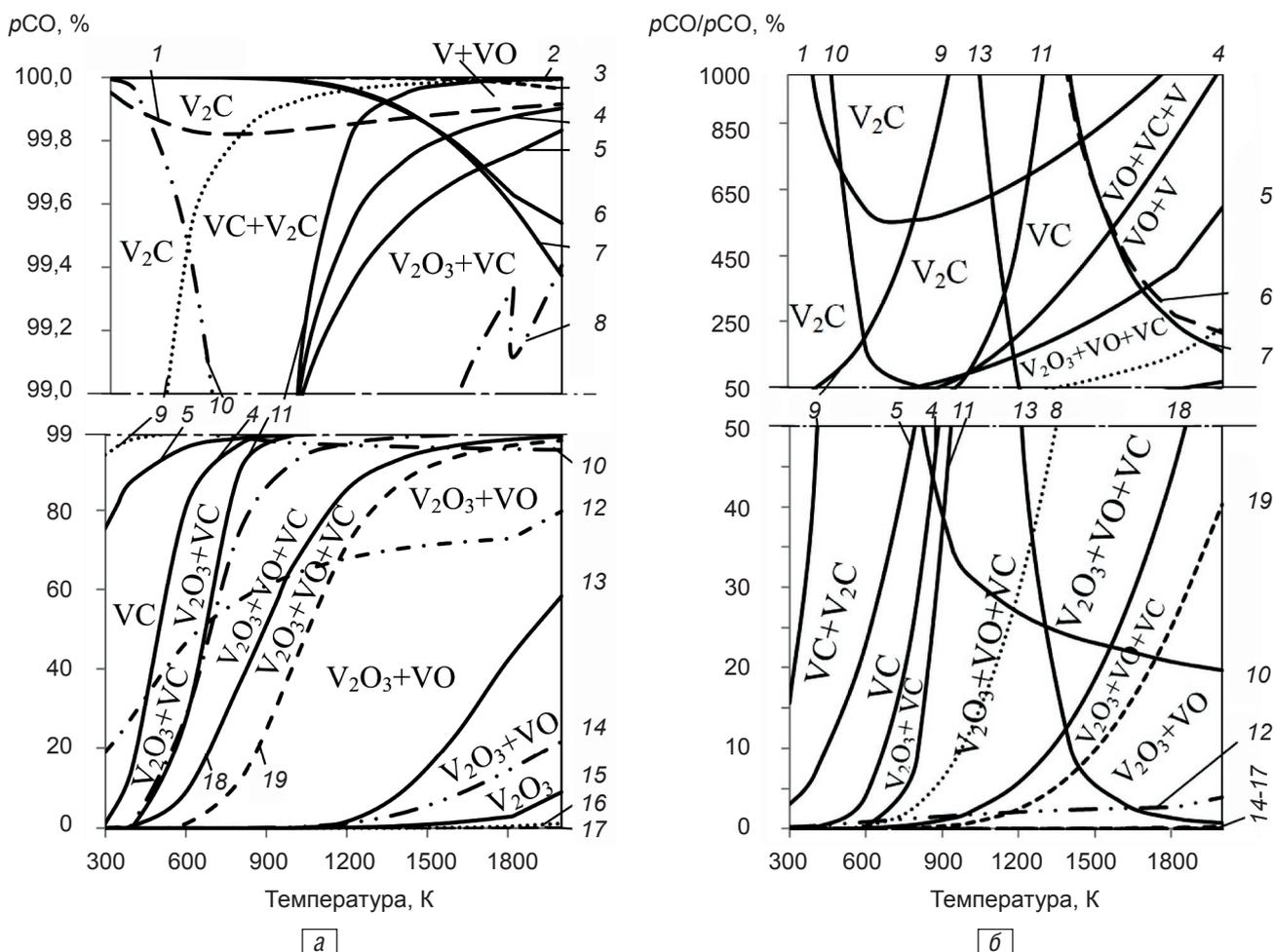


Рис. 3. Диаграмма термодинамического равновесия в системе V-O-C. Линии соответствуют равновесию следующих реакций: 1 – $1/5\text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 1/5\text{V}_2\text{C} + 4/5\text{CO}_2$; 2 – $\text{VO} + \text{CO} = \text{V} + \text{CO}_2$; 3 – $1/3\text{V}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3\text{V} + \text{CO}$; 4 – $1/7\text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2/7\text{VC} + 5/7\text{CO}_2$; 5 – $1/6\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = 1/6\text{V}_2\text{C} + 5/6\text{CO}_2$; 6 – $1/4\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = 1/2\text{V} + \text{CO}_2$; 7 – $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{VO} + \text{CO}_2$; 8 – $1/8\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = 1/4\text{VC} + 3/4\text{CO}_2$; 9 – $1/2\text{VO} + \text{CO} = 1/4\text{V}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$; 10 – $1/5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO} = 2/5\text{V} + \text{CO}_2$; 11 – $1/3\text{VO} + \text{CO} = 1/3\text{VC} + 2/3\text{CO}_2$; 12 – $1/2\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{VO} + \text{CO}_2$; 13 – $2\text{VC} + \text{CO}_2 = \text{V}_2\text{C} + 2\text{CO}$; 14 – $1/3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO} = 2/3\text{VO} + \text{CO}_2$; 15 – $\text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$; 16 – $1/2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO} = 1/2\text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$; 17 – $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO} = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

Количественное соотношение основных фаз (Si, Ca) V_xO_z , V_2O_3 , VC в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
(Si, Ca) V_xO_z	84,2	66,1	14,8	0,0	0,0
V_2O_3	10,5	25,6	0,0	0,0	0,0
VC	0,0	5,2	85,2	100,0	100,0
C	5,3	3,1	0,0	0,0	0,0

и температуре, чем с образованием V_2C и ванадия. Анализ диаграммы (рис. 3) дополняет и хорошо согласовывается с проведенными выше термодинамическими расчетами (рис. 1, 2) и указывает на более высокую вероятность первоочередного образования карбида VC при углеродотермическом восстановлении по сравнению с V_2C . Появление же ванадия свободного в системе V-O-C в рассмотренном температурном интервале без параллельного присутствия карбидных фаз маловероятно.

С целью подтверждения термодинамических расчетов была проведена серия экспериментов по углеродотермическому восстановлению ванадийсодержащих таблеток на основе технически чистого оксида V_2O_5 в температурном интервале 1073-1473 К. Участки дифрактограмм полученных образцов приведены на рис. 4.

По результатам фазового анализа выявлено соединение, которое проявляет себя сильными дифракционными максимумами, наиболее интенсивные из которых имеют значения d_{hkl} : 3,10; 1,91; 1,63.

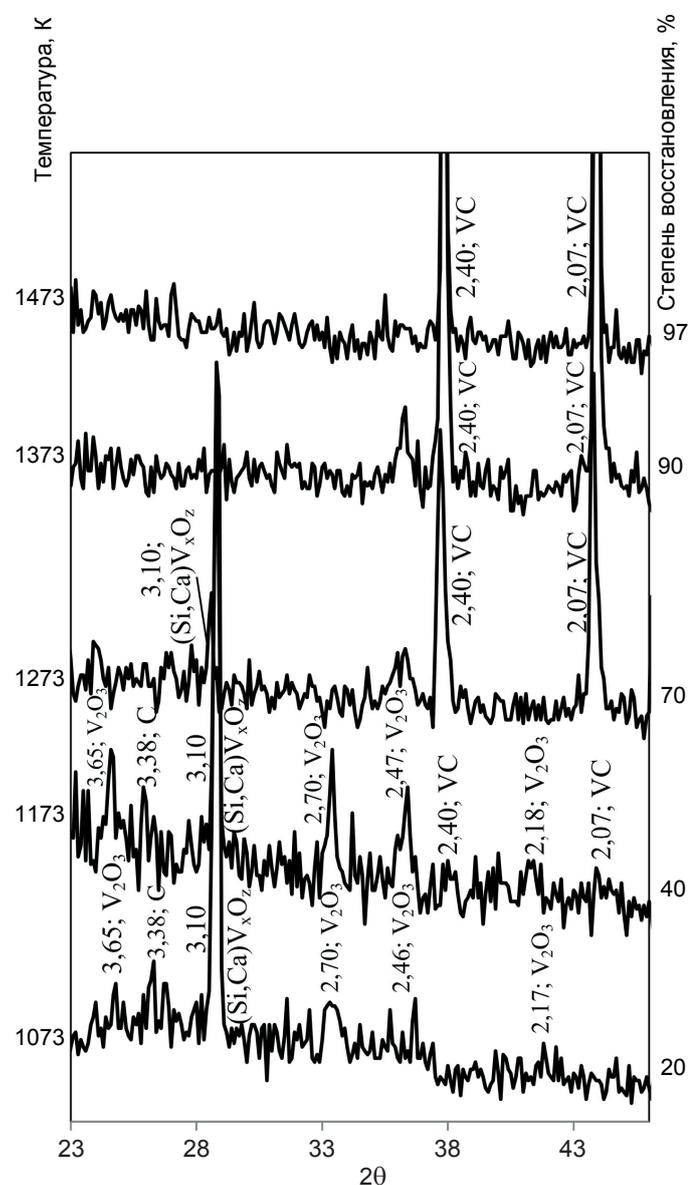


Рис. 4. Участок дифрактограмм ванадийсодержащих таблеток на основе V_2O_5 после углеродотермического восстановления при различных температурах

Пользуясь приведенными выше справочными источниками однозначно идентифицировать данное соединение не удалось. На основе результатов проведенных исследований и накопленного опыта выдвинуто предположение, что при относительно низких температурах в результате углеродотермического восстановления наряду с переходом V_2O_5 в V_2O_3 возникают условия для образования комплексного соединения оксида ванадия с кремний- и кальцийсодержащими примесями. Данное соединение далее условно обозначено формулой (Si, Ca) V_xO_z .

Из дифрактограмм (рис. 4) и соответствующей табл. 1 с результатами количественного анализа образца, восстановленного при 1073 К присутствия V_2O_5 не выявлено. Основой выступает (Si, Ca) V_xO_z с 10,5 % V_2O_3 и 5,3 % C, что свидетельствует о достаточной температуре для протекания реакций понижения V_2O_5 до V_2O_3 . Остаточный углерод указывает на необходимость повышения температуры для более полного восстановления. Созданные условия в большей мере благоприятны для образования оксидного соединения (Si, Ca) V_xO_z . С повышением температуры до 1173 К содержание V_2O_3 увеличивается до 25,6 % в продуктах восстановления с понижением концентрации (Si, Ca) V_xO_z и появляются карбиды ванадия в количестве 5,2 %. Данные изменения вместе со снижением содержания остаточного углерода до 3,1 % свидетельствуют о дальнейшем развитии процессов восстановления. В большей мере карбидообразование активизируется при 1273 К с повышением содержания в образцах карбидов ванадия до 85,2 % при уменьшении концентрации (Si, Ca) V_xO_z до 14,8 %. Пики, характеризующие углерод и V_2O_3 , обнаружены не были. В образцах, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при 1373 и 1473 К, прослеживается практически полный переход оксидов ванадия в карбиды ванадия. После тепловой обработки образцов при температурах от 1073 до 1473 К ванадий в несвязанном виде выявлен не был. Фазовый анализ подтверждает вышеприведенные термодинамические расчеты и указывает на большую склонность оксидов ванадия к карбидизации, чем металлизации и более благоприятные условия образования карбидов ванадия, чем V_2C при углеродотермическом восстановлении в исследуемом температурном интервале.

Фрактограммы и результаты рентгеновского микроанализа, полученные на растровом электронном

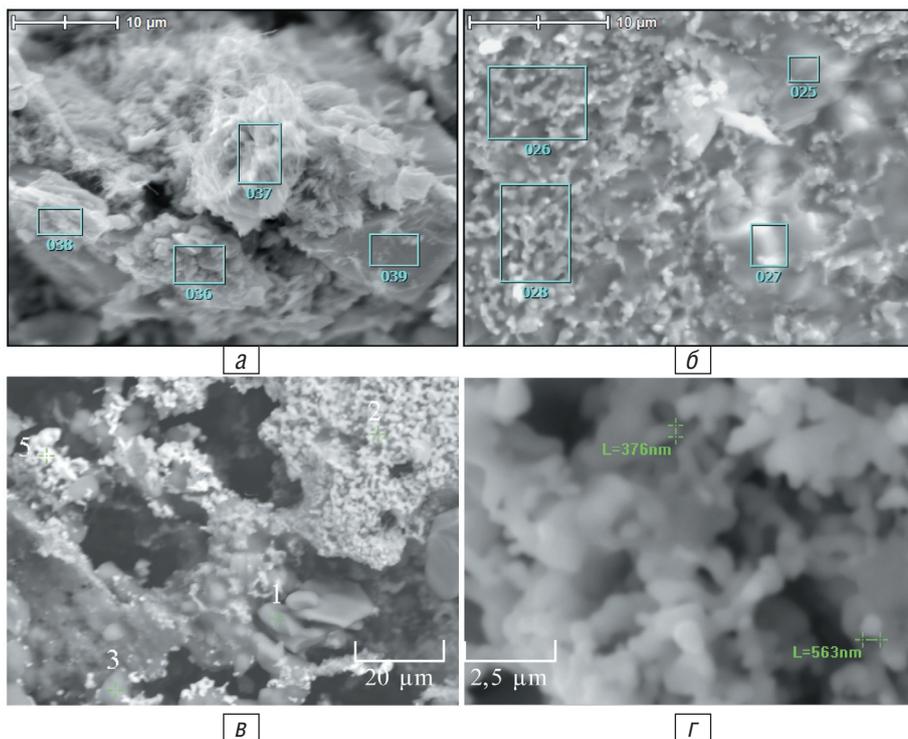


Рис. 5. Фрактограммы изломов образцов: $\times 3000$ (а), $\times 4000$ (б), $\times 1000$ (в), $\times 5000$ (д), восстановленных при температурах: 1073 К (а); 1273 К (б); 1473 К (в, д)

микроскопе (рис. 5, табл. 2) подтверждают вышеприведенные исследования. После восстановления при 1073 К структура образцов (рис. 4, а) слабоспеченная и состоит из дисперсных разупорядочено расположенных частичек разной формы. Наряду с ванадием в полученных спектрах 36-39 обнаружены примеси кремния и кальция. О неполном восстановлении свидетельствует остаточный кислород в количестве 12,18-14,77 %. Фрактограмма образца, восстановленного при 1273 К (рис. 5, б) свидетельствует о большей степени спекания. Наблюдается начало зарождения округлых частичек восстановленной ва-

Таблица 2

Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

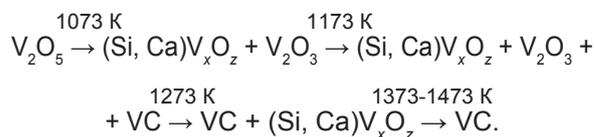
Спектр	C	O	F	Al	Si	Ca	V	Итого
1073 К								
36	0,94	12,18	0,0	0,0	28,20	1,05	57,70	100,0
37	1,85	14,77	0,0	0,0	30,20	2,39	50,80	100,0
38	1,31	12,27	0,0	0,0	77,40	3,21	55,90	100,0
39	2,83	13,87	0,0	0,0	73,60	1,08	8,61	100,0
1273 К								
25	0,69	17,26	2,77	1,14	22,51	40,85	14,78	100,0
26	1,45	12,57	1,30	0,82	14,04	9,81	60,00	100,0
27	0,95	20,91	4,06	0,41	22,19	39,99	11,48	100,0
28	1,71	10,16	0,82	0,86	12,67	7,80	65,97	100,0
1473 К								
1	1,41	43,84	0,0	52,16	0,0	0,12	2,47	100,0
2	3,89	5,89	15,33	0,31	1,19	6,82	66,57	100,0
3	3,30	33,79	0,0	0,0	52,68	0,11	10,12	100,0
5	0,93	2,13	0,0	0,0	0,24	0,21	96,49	100,0

Примечание: данные по углероду приведены в сравнительных целях

надийсодержащей фазы (области 26, 28). Частицы примесей имеют размытые очертания, что вызвано их спеканием и образованием более плотной и однородной структуры. В образце, восстановленном при 1473 К (рис. 5, в) обнаружены четко выраженные зоны восстановленной ванадийсодержащей фазы (спектры 2, 5). На дальнейшее развитие процессов восстановления указывает относительно невысокое содержание остаточного кислорода в точках 2 и 5 – 5,89 и 2,13 % соответственно. Фрактограмма $\times 5000$ (рис. 5, д) позволяет более детально изучить геометрию данной структуры. Форма частиц – округлая, округлопродолговатая, размеры в среднем 0,3-0,7 мкм. Закрепляясь между собой, частицы образуют микропористую структуру. Также в образце были обнаружены частицы, преимущественно состоящие из сопутствующих примесей (спектры 1, 3).

Исследованиями установлено, что при углеродотермическом восстановлении оксидов ванадия реакции карбидообразования более вероятны, чем восстановлению до ванадия металлического (рис. 1-3), а вероятность получения безуглеродистого продукта в гетерогенной системе в интервале 300-2000 К ничтожно мала. Это также подтверждено проведенным качественным и количественным фазовыми анализами ванадийсодержащих таблеток, которые свидетельствуют о начале активной карбидизации при 1273 К и практически полном переходе оксидной составляющей в карбид ванадия после тепловой обработки при 1373 и 1473 К (рис. 4, табл. 1).

Определен механизм фазовых превращений при углеродотермическом восстановлении ванадийсодержащих таблеток на основе V_2O_5 . Экспериментально подтверждено, что процессы понижения оксидов и карбидообразования опережают металлизацию и проходят с повышением температуры по схеме



Проведенные исследования микроструктуры с использованием рентгеновского микроанализа также указывают на прохождении карбидообразования и не исключают присутствия выделений ванадия металлического как самостоятельной фазы (рис. 4, в; табл. 2, спектр 5).

Следовательно, углеродотермическое восстановление оксидного ванадийсодержащего сырья в исследуемом температурном интервале дает возможность перевести основную часть оксидов ванадия в карбидные соединения, обладающие повышенным

восстановительным потенциалом и не склонные к сублимации. Присутствие остаточного углерода позволяет пройти довосстановление оксидной ванадийсодержащей составляющей непосредственно в жидкой ванне в процессе легирования, обеспечивая при этом дополнительную защиту от вторичного окисления, в то время как пористое «губчатое» строение полученного карбидизированного материала при использовании его в качестве легирующей добавки увеличивает поверхность контакта с жидким металлом, способствуя более быстрому растворению и снижению угара ванадия и других легирующих элементов [13]. Вместе с этим уменьшение времени легирования приводит к сокращению продолжительности плавки, и как следствие, экономии электроэнергии, повышая при этом степень усвоения ценных легирующих элементов и выход годного.

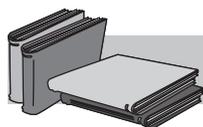
Выводы

Термодинамический анализ системы V-O-C и построение диаграмм равновесия влияния парциального давления монооксида углерода и CO₂ на ход реакций в температурном интервале 300-2000 К

позволил выявить высокую вероятность повышения температуры первоочередного карбидообразования по отношению к процессам металлизации в гетерогенной системе.

Восстановление оксидного ванадийсодержащего сырья углеродом в температурном интервале 1073-1473 К сопровождается образованием соединений (Si, Ca)V_xO_z, V₂O₃ и карбида VC, который впоследствии вместе со свободным углеродом и монооксидом углерода принимает активное участие в реакциях восстановления оксидов ванадия. Целевой продукт имеет пористое «губчатое» строение и состоит из карбида VC и сопутствующих примесей.

Проведенные исследования получили развитие в разработке технических решений по сокращению потерь ванадия и других легирующих элементов в результате угара. Так, при выплавке стали марки Р6М5Ф3-МП присадка 45-70 кг/т нового легирующего материала на основе окалины быстрорежущей стали привела к снижению массового расхода, (%): хрома на 2-3, молибдена – 3-4, вольфрама – 30-36 и ванадия 7-8 [14].



ЛИТЕРАТУРА

1. *Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. Д.* Металлургия губчатых и порошковых лигатур. – Киев: Техника, 1992. – 128 с.
2. Использование нетрадиционных восстановителей в производстве металлизированных брикетов / В. В. Ожогин, О. В. Жерлицина, А. П. Бочек и др. // *Сталь*. – 2007. – № 1. – С. 96-99.
3. *Григорьев С. М., Коляда В. П.* Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого ферромолибдена // *Сталь*. – 1996. – № 12. – С. 32-36.
4. *Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карпунина М. С.* Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама // *Чер. металлы*. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
5. *Петрищев А. С., Григор'єв С. М.* Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної металооксидної сировини // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2010. – № 1. – С. 109-113.
6. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 492 с.
7. *Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова и др.* – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
8. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
9. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
10. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
11. *Нарита К.* Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. – М.: Металлургия, 1969. – 166 с.
12. *Практическая растровая электронная микроскопия / Под. ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица.* – М.: Мир, 1978. – 656 с.
13. *Григорьев С. М.* Механизм некоторых фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении окалины быстрорежущей стали // *Сталь*. – 1996. – № 3. – С. 65-69.
14. *Григорьев С. М.* Повышение эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей // *Металлургия*. – 2001. – № 4. – С. 32-36.

Анотація

Григор'єв С. М., Петрищев А. С.

Деякі фізико-хімічні закономірності вуглецевотермічного відновлення ванадію

Проведено термодинамічний аналіз вірогідності протікання реакцій в системі Cr-O-C в температурному інтервалі 300-2000 К. Досліджено фазові перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксида хрому Cr₂O₃. Виявлено високу вірогідність паралельного карбідоутворення поряд із металізацією. Фрактограми і результати рентгенівського мікроаналіза підтвердили та уточнили картину фазових перетворень. На основі комплексу досліджень побудовано схему перетворень в системі Cr-O-C в температурному інтервалі 1073-1473 К.

Ключові слова

термодинамічний аналіз, вірогідність реакцій, фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, карбідизація

Summary

Grygor'ev S., Petryshchev A.

Some physical and chemical laws of carbothermic restoration of vanadium

The thermodynamic analysis of probability of course of reactions in V-O-C system in a temperature interval 300-2000 K is carried out. Phase transformations while process of carbothermic restoration of vanadium oxide V₂O₅ are investigated. The high probability of parallel carbide-forming along with metallization is revealed. Fractograms and results of the x-ray microanalysis have confirmed and have specified a picture of phase transformations. On the basis of complex of researches the scheme of transformations in system V-O-C in temperature interval 1073-1473 K is constructed.

Keywords

thermodynamic analysis, reaction probability, phase transformations, carbothermic reduction, carbide-forming

Поступила 06.06.11

Вниманию читателей и подписчиков!

С 1 января 2009 г. у редакции журнала **«Металл и литье Украины»** новый адрес:

Украина, 03680, г. Киев-142, бул. Вернадского, 34/1
Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины

Телефон: (044) 424-12-50, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15

e-mail: mlu@ptima.kiev.ua

сайт: www.ptima.kiev.ua