

УДК 669.28:519/87

А.С. Петрищев, асистент, к.т.н.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ ТЕПЛОВОЇ ОБРОБКИ ТА СКЛАДУ ШИХТИ НА ЩІЛЬНІСТЬ МЕТАЛІЗОВАНОГО МАТЕРІАЛУ, ЩО МІСТИТЬ ВАНАДІЙ

Запорізький національний технічний університет

Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углетермического восстановления пентаоксида ванадия (V_2O_5). Выполнено изучение влияния температуры тепловой обработки и состава шихты в процессе углетермического восстановления образцов на основе V_2O_5 на изменение их плотности.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, углетермическое восстановление, фазовые и структурные преобразования, степень восстановления, плотность

Досліджено фазові та структурні перетворення у процесі вуглетермічного відновлення пентаоксиду ванадію (V_2O_5). Виконано вивчення впливу температури теплової обробки та складу шихти у процесі вуглетермічного відновлення зразків на основі V_2O_5 на змінювання їх щільності.

Ключові слова: пентаоксид ванадію, вуглетермічне відновлення, фазові та структурні перетворення, ступінь відновлення, щільність

Phase and structural transformations at the process of carbothermic recovery of vanadium pentoxide (V_2O_5) have been investigated. It was carried out studying of action of temperatures thermal treatment and composition of charge at process carbothermic recoveries of samples on a basis V_2O_5 on the change of their density.

Keywords: vanadium pentoxide, carbothermic restoration, phase and structural transformations, degree of restoration, density

Вступ. Накопичений досвід утилізації тугоплавких елементів з металооксидних техногенних відходів інструментальних легованих та швидкорізальних сталей як шихтового додавання для задалегідь металізованих брикетів відрізняється високою ефективністю та підтверджує перспективність вибраного напрямку [1,2]. Деякі аналогії під час відновлення оксидів молібдену та вольфраму вуглецем у системах без появи рідких фаз простежується під час порівняння з відновленням оксидів ванадію [3-5], проте для досягнення технологічної завершеності процесу потрібними є результати глибших досліджень щодо відновлення оксидів ванадію у гетерогенній системі.

Постановка завдання. Метою даної роботи є вивчення впливу температури теплової обробки та складу шихти під час вуглетермічного відновлення зразків на основі пентаоксиду ванадію (V_2O_5) на змінювання їх щільності.

Вклад основного матеріалу. Зразки на основі пентаоксиду ванадію піддавали ізотермічній тепловій обробці за температури 1073...1473 К протягом 1,0 год. Як початковий матеріал використовували технічно чистий пентаоксид ванадію з додаванням графіту у вигляді циклонного пилу (співвідношення $O/C = 1,33$) і в'язучого (смола СПП ТУ 38-10916-79). Для наближення складу зразків до хімічного та мінералогічного складу рудної сировини

було вибрано шихтові компоненти, які дозволяють регулювати супутні оксидні домішки, присутні у зазначеній сировині, одним з яких є флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003). Під час відновлення зразків контролювали зменшення їх маси, а також змінювання лінійних розмірів (щільність).

Фазовий склад зразків, що містять ванадій, досліджували на дифрактометрі «ДРОН-6» у випромінюванні мідного катода з нікелевим фільтром за методикою, описаною в роботі [6]. Рентгеноструктурний аналіз виконували з використанням комплексу програм «PDWin 2.0» та додаткової довідкової літератури [7,8]. Мікроструктуру зразків вивчали на растровому електронному мікроскопі JSM 6360LA за методикою роботи [9].

Промислове випробування вуглетермічного та комбінованого відновлення шихтових брикетів [10] показало, що збільшення лінійних розмірів зразків є корисним лише у певних межах, які відповідають вимогам технологічного процесу та повноті засвоєння елементів з одержаного матеріалу. При цьому необхідно враховувати зниження теплопровідності зразків і спікання часточок відновлюваного матеріалу.

Процес відновлення оксидів металів передбачає доставляння відновника до оксиду, хімічну реакцію відновника з киснем оксиду, створення нової фази із властивою їй кристалічною решіткою, дифузійне переміщення часточок через шар продуктів реакції, хімічні реакції на межах розділу старої та

нової фаз [11]. Тому, механізм зростання зразків необхідно розглядати у тісному зв'язку з процесами відновлення.

З рис. 1,а випливає, що зразки, які відновлені за температури 1073 К та містять ванадій, мають меншу щільність, чим початкові зразки. Це також підтверджується графіками рис. 1,б, які вказують на підвищення інтенсивності зменшення маси зразків за температури 1073 К у порівнянні з низкою зразків, відновлених за температури 1173 К. Відновні процеси за температури 1073 К є слабо активізованими та поданими, в основному, переходом пентаоксида ванадію (V_2O_5) на його триоксид (V_2O_3).

Підвищення температури до 1173 К супроводжується подальшим пониженням щільності більшості зразків, розвитком процесів газифікації в'язучого, вуглецю та відновлення V_2O_5 до V_2O_3 з появою невеликої частини карбиду ванадію (VC). Судячи по структурі відновленого зразка за температури 1073 К, часточки оксидів мають шарувату рихлу будову, що ускладнює спікання, а дифузійні процеси ще не досягали достатньої інтенсивності протікання (рис. 2,б). При цьому відбувається зниження швидкості втрати маси деяких зразків, що може бути пояснено як утворенням блок-шарів, що закривають частину пор, та ускладнюють відведення газоподібних продуктів реакції, так і початковими стадіями утворення оксикарбідів і карбідів.

Під час підвищення температури до 1273 К спостерігають одночасне збільшення щільності

зразків і зростання швидкості зменшення маси (рис. 1). З одного боку, це свідчить про активацію відновних процесів (рис. 2,а) з утворенням VC , а, з іншого, вказує на активацію дифузійних процесів з переважанням спікання й ущільнення зразків над збільшенням їх лінійних розмірів за вмістом 5...30 % мас. АН-295. З підвищенням температури вуглетермічного відновлення до 1373 К виявлено зниження швидкості ущільнення зразків з одночасним суттєвим підвищенням втрати їх маси. За таких умов виявлено розвиток карбідизації з утворенням VC (рис. 2,а).

Підвищення вмісту флюсу АН-295 у зразках призводить до збільшення кількості зон спікання його часточок між собою. Відбувається утворення спеклих блок-шарів флюсу з розміщенням між ними часточок відновлених фаз, при цьому ускладнюються дифузійні процеси перенесення маси та газообміну, які є супутніми для процесу збільшення розмірів зразків.

В усьому досліджуваному інтервалі температур виявлена закономірність підвищення щільності зразків під час збільшення вмісту флюсу АН-295. Так, за вмістом флюсу 5...15 % мас. він є активатором збільшення лінійних розмірів зразка, що ускладнює процес спікання відновлених часточок, але не процес дифузії. За його вмістом більше ніж 15 % відбувається утворення блок-шарів самого АН-295, що спеклися, та супроводжується гальмуванням процесів перенесення газу та маси.

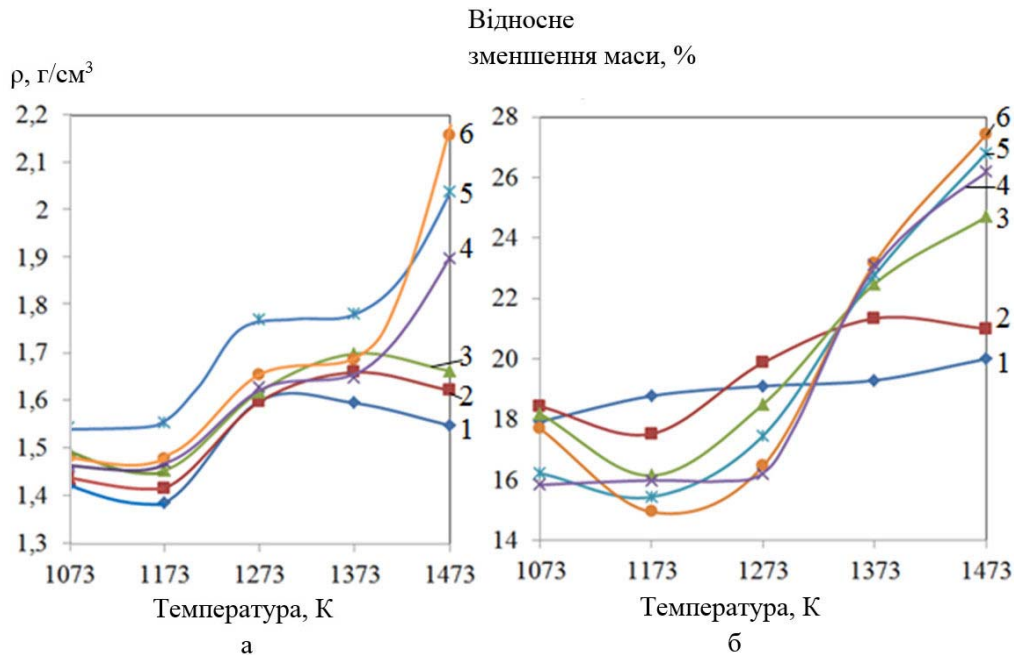


Рисунок 1 – Залежність щільності (а) та змінювання маси (б) відновлених вуглетермічним способом зразків, що містять ванадій, на основі V_2O_5 від температури процесу з додаванням АН-295: 1 - 5 %; 2 - 10 %; 3 - 15 %; 4 - 20 %; 5 - 25 %; 6 - 30 %

Наявність інтенсивнішого зниження маси за температури 1073...1273 К у зразках з малим вмі-

том АН-295 видно на рис. 1. З підвищенням температури вище ніж 1273 К у зразках з високим вмістом флюсу виявлено зростання зменшення маси. Це

пояснюється тим, що за температури 1073...1273 К додавання флюсу служить додатковою перешкодою на шляху продуктів газифікації вуглецю та в'язучого, знижуючи темп зменшення маси, а за температури 1273...1473 К та вмістом флюсу більше ніж 15 % мас. забезпечується щільніша структура, покращується контакт між часточками, що призводить до активізації реакцій відновлення та зменшення маси через утворення газоподібних продуктів реакції CO та CO_2 .

Більш високе розташування кривої 5 зразка на рис. 1 за вмістом флюсу 25 % мас. можна пояснити утворенням спільної сполуки оксидів ванадію та складових флюсу. При цьому додавання 25 % мас. флюсу дає можливість для утворення максимальної

кількості цієї сполуки, яка, очевидно, створює сприятливі умови для спікання часточок зразків. Однією з причин зменшення маси зразків для усього досліджуваного інтервалу температури під час нагрівання зразків служить сублімація пентаоксиду ванадію (V_2O_5), який за таких умов характеризується високою пружністю пари [12].

За виробничих умов встановлено [13], що під час виплавляння сталі Р6М5Ф3-МП присаджування 45...70 кг/т нового легуючого матеріалу на основі окалини швидкорізальної сталі призводить до зниження витрати хрому на 2...3 %, молібдену – на 3...4 %, вольфраму – на 30...36 % і ванадію – на 7...8 %.

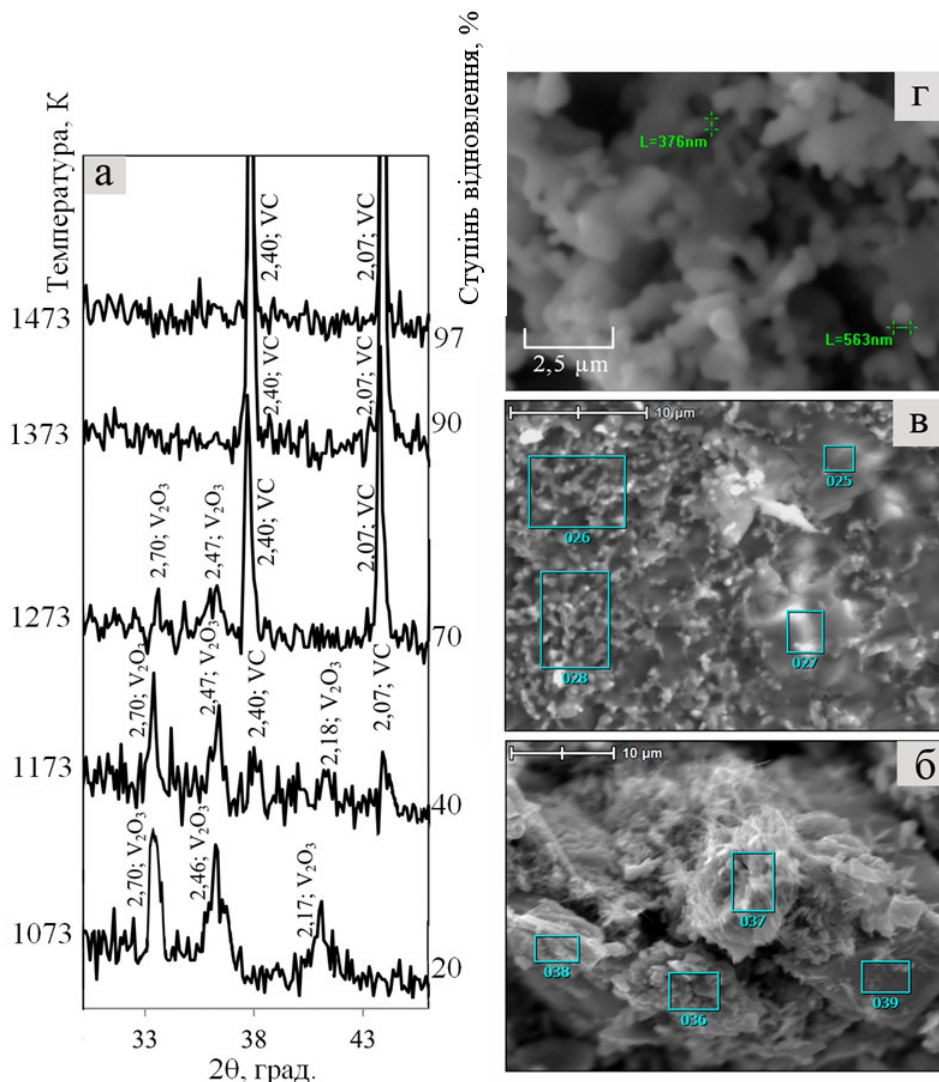


Рисунок 2 – Ділянка дифрактограм (а) і фрактограми зразків, що містять ванадій, на основі V_2O_5 із вмістом 15 % мас. флюсу АН-295 після вуглетермічного відновлення за температури, К: б - 1073; в - 1273; г - 1473 із збільшенням х 3000 (б), х 4000 (в), х 5000 (г)

Висновки. Виявлено особливості змінювання щільності зразків, що містять ванадій на основі пентаоксиду ванадію, за їх вуглетермічним відновлення у температурному інтервалі 1073...1473 К та

вмістом флюсу АН-295 кількістю 5...30 % мас. Встановлено, що додавання флюсу кількістю 5...10 % мас. ускладнюють спікання відновлених часточок, а за його вмістом більше ніж 10 % мас. за-

безпечується щільніша структура продуктів відновлення за рахунок кращого контакту між часточка-

ми флюсу та їх спікання. Це призводить до розвитку реакцій відновлення та зменшення маси зразків.

Бібліографічний список

1. **Острик, П. Н.** Металлургия губчатых и порошковых лигатур [Текст] / П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. Д. Пирог. – Киев : Техника, 1992. – 126 с. – Библиогр.: с.119-126. – 300 экз. – ISBN 5-335-00604-8.
2. **Ожогин, В. В.** Использование нетрадиционных восстановителей в производстве металлизированных брикетов [Текст] / В. В. Ожогин, О. В. Жерлицина, А. П. Бочек и др. // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 96-99. – Библиогр.: с. 99.
3. **Григорьев, С. М.** Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого ферромolibдена [Текст] / С. М. Григорьев, В. П. Коляда // Сталь. – 1996. – № 12. – С. 32-36. – Библиогр.: с. 36.
4. **Григорьев, С. М.** Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама [Текст] / С. М. Григорьев, Д. С. Григорьев, М. С. Карпунина // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55. – Библиогр.: с. 55.
5. **Петрищев, А. С.** Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної металооксидної сировини [Текст] / А. С. Петрищев, С. М. Григор'єв // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 109-113. – Библиогр.: с. 113.
6. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – 2-е изд. перераб. – М. : Металлургия, 1970. – 366 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 9500 экз.
7. **Миркин, Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с. – Библиогр.: с. 851-859. – 11000 экз.
8. **Нарита, К.** Кристаллическая структура неметаллических включений в стали [Текст] / К. Нарита. – М. : Металлургия, 1969. – 166 с. – Библиогр.: с. 162-166. – 3700 экз.
9. **Гоулдстейн, Дж.** Практическая растровая электронная микроскопия [Текст] / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица. – М. : Мир, 1978. – 656 с. – Библиогр.: с. 645-654. – 4500 экз.
10. **Григорьев, С. М.** Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов [Текст] / С. М. Григорьев, П. Н. Острик, Л. Н. Игнатов и др. // Сталь. – 1987. – № 10. – С. 87-90. – Библиогр.: с. 90.
11. **Елютин, В. П.,** Взаимодействие окислов металлов с углеродом [Текст] / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шеболдаев. – М. : Металлургия, 1976. – 360 с. – 3000 экз. – Библиогр.: с. 348-359.
12. **Казенас, Е. К.** Термодинамика испарения оксидов [Текст] / Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков. – М. : Изд-во ЛКИ, 2008. – 480 с. – Библиогр.: с. 406-474. – 500 экз. – ISBN 978-5-382-00540-9.
13. **Григорьев, С. М.** Повышение эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей [Текст] / С. М. Григорьев // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2001. – Вып. 4. – С. 32-36. – Библиогр.: с. 36.

Стаття надійшла до редакції 22.10.2014 р.
Рецензент, проф. Е.І. Цивірко