УДК 621.785.3-032.41

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНО- ТА ТЕРМООБРОБКИ НА ПРОЦЕСИ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕМАТИТУ НА МАГНЕТИТ Г. П. Брехаря, д. фіз.-мат. н., проф., *Н. П. Бондарь, аспір.,

**Т. В. Гуляєва, ст. викл.

Інститут металофізики НАНУ, Київ, *Запорізький національний університет, **Запорізький національний технічний університет

Вступ

Відомо, що найпоширенішим способом зміни властивостей матеріалів є застосування термічної обробки, внаслідок якої можна отримувати необхідні фізичні властивості, зокрема за рахунок перебігу фазових перетворень [1; 2]. Останнім часом дуже актуальним є застосування відновлювальних середовищ при термообробці [3], а також механоактивації [4–6], що сприяє кращому перебігу фазових перетворень в матеріалі. Тому в даній роботі наведено результати досліджень щодо відновлення як чистого гематиту, так і гематиту, що входить до складу найпоширеніших залізовмісних матеріалів – гематитових руд – шляхом термообробки у вакуумі та середовищі молекулярного водню залежно від ступеня механообробки.

Матеріали і методи дослідження

Для досліджень використовували порошок чистого для аналізів (ЧДА) гематиту та Криворізьку гематитову руду, що піддавалась попередньому подрібненню у вібраційному млині протягом 70 годин, з них 30 годин на повітрі, 10 годин у воді та 30 годин у воді з додаванням порошку карбонільного заліза в пропорціях 1 : 10.

Вакуумна термообробка рудних порошків на різних стадіях механоактивації та порошку чистого гематиту проводилась за допомогою вакуумної печі СШВЕ-12.5/25-43 при температурі 600 °C та витримці протягом години.

Термообробка отриманого рудного порошку і синтезованого хімічним способом чистого гематиту в середовищі молекулярного водню проводилась в ІМФ НАНУ на установці ІВГМ-2М під тиском 0,6 МПа при температурах 300 та 400 °C протягом 30 хвилин та при 500 °C протягом 5 хвилин.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначався за допомогою рентгенофазового аналізу, що проводився на дифрактометрі ДРОН-ЗМ у фільтрованому мідному випромінюванні. Для уточнення хімічного складу проведено кількісний елементний аналіз порошків за допомогою енергодисперсійного методу на растровому мікроскопі PEM-106i.

Результати досліджень та їх обговорення

На рисунку 1 наведено результати рентгеноспектрального мікроаналізу порошку ЧДА гематиту. Як видно, порошок достатньо монодисперсний, а порошинки мають правильну кулеподібну форму, їх діаметр перебуває в межах від $0.5\div3$ мкм (рис.1).



а

		-
№ ділянки	0	Fe
002	13,09	86,91
003	14,88	85,12
004	15,62	84,38
005	13,15	86,85
006	14,25	85,75
007	13,1	86,9

б

Рис. 1. Порошок ЧДА гематиту: *a* – електронна мікрофотографія з відміченими ділянками РСМА; *б* – приблизний елементний склад відмічених ділянок

Результати рентгенофазових досліджень ЧДА гематиту після відпалу в вакуумі при витримці протягом 1 години при температурі 600 °С показали, що характерні для чистого гематиту лінії (фаза Fe₂O₃) і після відпалу наявні на дифрактограмі, проте поряд з ними з'явились лінії, що відповідають фазі Fe₃O₄ (рис. 2).



Рис. 2. Дифрактограма ЧДА гематиту після відпалу у вакуумі при T = 600 °C та витримці τ = 1 год

Вплив вакуумної термообробки на фазовий склад рудних порошків досліджували залежно від умов подрібнення гематитової руди у високоенергетичному вібраційному млині, а саме, вихідну гематитову руду, попередньо здавлену під пресом, подрібнювали протягом 30 годин на повітрі, 10 годин у воді та наступні 30 годин у воді з додаванням карбонільного заліза.

Згідно з результатами рентгенофазових досліджень до складу гематитової руди входять основні фази SiO_2 і Fe_2O_3 . Проте після 70 годин подрібнення у зв'язку з присутністю в порошку карбонільного заліза на дифрактограмі присутні лінії фази чистого заліза.



Рис. 3. Залежність середнього розміру частинок порошку гематитової руди від часу подрібнення



Рис. 4. Дифрактограми порошків гематитової руди після відпалу у вакуумі при 600 °С, витримці 1 година, попередньо подрібненої у вібраційному млині: *a* – 10 годин на повітрі; *б* – 30 годин на повітрі та 10 годин у воді; *в* – 30 годин на повітрі, 10 годин у воді та 30 годин у воді з додаванням карбонільного заліза

Порівняльний аналіз дифрактограм гематитової руди після вакуумної термообробки (T = 600 °C, $\tau_{\text{витр.}} = 1$ год.) показує, що інтенсивність ліній залізовмісних фаз неоднакова залежно від ступеня попереднього подрібнення:

чим довше подрібнювалась руда, тим більш інтенсивними є лінії магнетиту після відпалу рудного порошку у вакуумі (рис.4).

Суттєвий вклад у процеси відновлення гематиту до магнетиту вносить карбонільне залізо, що додавалось до рудного порошку під час подрібнення. Як видно з рисунка 5, додавання карбонільного заліза до гематитової руди викликає накопичення в матеріалі вуглецю, який після вакуумної термообробки в рудному порошку не виявлений.

Fe

70

Fe



Рис. 5. Результати РСМА гематитової руди, подрібненої 70 годин до (а) та після (б) вакуумної термообробки при T = 600 °C, $\tau_{\text{витр.}}$ = 1 год

Таким чином, вакуумний відпал сприяє фазовим перетворенням гематиту до магнетиту, але має обмежений характер. Тому останнім часом дуже поширеним є використання при термообробці різноманітних середовищ, які в ряді випадків дозволяють змінювати структуру, фазовий склад матеріалу. Розглянемо вплив молекулярного водню як відновника при термообробці ЧДА гематиту та гематитової руди.

Результати рентгенофазових досліджень ЧДА гематиту після відпалу в середовищі молекулярного водню при T = 500 °C і тиску 0,6 МПа $(\tau_{\text{витр}} = 5 \text{ xb.})$ наведені на рисунку 6, згідно з якими на дифрактограмі замість ліній фази Fe₂O₃ спостерігаються лінії, що належать фазі Fe₃O₄, а також незначні піки фази чистого заліза, що свідчить про відновлення гематиту.

Відпал гематитової руди (т_{подр.} = 70 год.) в середовищі молекулярного водню проводили ізобарно при різних температурних режимах: 300 °C, 400 °C (т_{витр.} = 30 хв.) та 500 °С (т_{витр.} = 5 хв.). Згідно з результатами рентгенофазових досліджень (рис. 7) термообробка рудного порошку в середовищі

молекулярного водню викликає фазові перетворення гематиту на магнетит, про що свідчить зменшення інтенсивності ліній Fe₂O₃ та поява ліній Fe₃O₄. Треба зазначити, що суттєві зміни фазового складу рудного порошку спостерігаються після відпалу при температурі вище 300 °C.



Рис. 6. Дифрактограма порошку ЧДА гематиту після відпалу в середовищі водню при T = 500 °C, р = 0,6 МПа та $\tau_{витр.}$ = 5 хв

Результати рентгенофазових досліджень добре погоджуються з даними РСМА (рис. 8), які свідчать про те, що після термообробки в середовищі молекулярного водню при T = 300 °С елементний склад рудного порошку не змінюється, проте підвищення температури відпалу до 400 °С призводе до повної декарбонації.

Результати рентгенофазових досліджень (рис. 2) ЧДА гематиту свідчать про те, що внаслідок вакуумної термообробки при T = 600 °C, $\tau_{витр.}$ = 1 год. відбувається часткове перетворення гематиту на магнетит. Треба зазначити, що порошок ЧДА гематиту, який має руде забарвлення, після відпалу у вакуумі при заданих режимах відрізнявся від вихідного порошку наявністю верхнього прошарку темно-сірого кольору, притаманного магнетиту. Таким чином, відпал гематиту у вакуумі при температурі T = 600 °C та витримці τ = 1 год. Викликає часткове перетворення гематиту на магнетит у верхньому прошарку порошку.

Механізм перебігу фазових перетворень у верхньому прошарку можна пояснити тим, що при підвищенні температури до 600 °C зростає рухливість атомів та їх кінетична енергія. Найслабше зв'язані атоми кисню, що містяться на поверхні порошинок, за умови підтримання вакууму в печі можуть переходити до простору робочої камери. Гальмівним фактором процесу фазових перетворень у ЧДА гематиту по всьому об'єму є супутнє при нагріванні явище спікання, особливо у верхньому прошарку, де в першу чергу мають місце фазові перетворення гематит-магнетит.



Рис. 7. Дифрактограми порошків гематитової руди, подрібненої протягом 30 годин на повітрі, 10 годин у воді та 30 годин у воді з додаванням карбонільного заліза до відпалу (*a*) та після відпалу в середовищі водню (*б*-*г*): *б* – при T = 300 °C, p = 0,6 МПа та т_{витр.} = 30 хв; *в* – при T = 400 °C, p = 0,6 МПа та τ_{витр.} = 30 хв;

 $r = 0.6 \text{ MПа та } \tau_{витр} = 500 \text{ °C}, p = 0.6 \text{ MПа та } \tau_{витр} = 5 \text{ xb}$

Визначення фазового складу порошків гематитової руди з різним ступенем подрібнення (рис. 5–7) до та після вакуумної термообробки при зазначених вище режимах також свідчить про часткове відновлення гематиту до магнетиту. Причому, чим довше подрібнювався порошок перед термообробкою, тим краще перебігають фазові перетворення гематитмагнетит.

Отримані результати можна пояснити впливом попередньої механообробки: внаслідок тривалого подрібнення сировини відбувається збільшення дисперсності порошку та як результат збільшення питомої площі поверхні матеріалу, спостерігається накопичення дефектів та створення додаткових напруг, що при підвищенні температури сприяє вилученню слабко зв'язаних атомів кисню, що входять до складу гематиту, з рудного порошку.



№ точки	С	0	Si	Fe
002	23,04	24,52	43,11	9,33
003	18,17	10,76	1,07	70
004	18,02	27,73	43,41	10,84
005	28,98	25,98	39,98	5,06
006	21,24	16,27	21,24	41,25
007	26,14	17,43	18,06	38,37
№	0	Si	Cr	Fe
точки	Ŭ	51	0.	



N⁰	0	Si	Cr	Fe
точки	U	51	CI	10
002	21,04	26,08	1,56	51,32
003	39,94	50,25	-	9,81
004	20,8	27,18	3,18	48,84
005	13,59	0,89	-	85,52
006	32,61	60,8	-	6,59
007	28,41	49,53	-	22,06

б Рис. 8. Результати РСМА гематитової руди після термообробки в середовищі молекулярного водню при p = 0,6 МПа:

 $a - T = 300 \text{ °C}, \ \tau_{\text{витр.}} = 30 \text{ xB};$ $\delta - T = 400 \text{ °C}, \ \tau_{\text{витр.}} = 30 \text{ xB};$

Відомо, що до мінералогічного складу гематитових руд, окрім основних компонентів – кварцу та гематиту, належать й інші сполуки (гідроксиди – гетит чи лепідокрокіт FeO(OH), карбіди – сидерит FeCO₃, Fe₃C, сульфіди тощо), проте через їх малу кількість у сировині рентгенографічний аналіз ці фази не зареєстрував. Однак треба враховувати, що при нагріванні рудного порошку у вакуумній камері з цими складовими можуть відбуватися хімічні реакції розкладання:

$$2FeO(OH) \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O,$$

FeCO₃ \rightarrow FeO + CO₂,

або взаємодії складових руди.

Для рудного порошку, подрібненого у вібраційному млині 70 годин, суттєвим чинником, що поліпшує процеси відновлення гематиту, є присутність у порошку вуглецю, який вноситься в матеріал разом із карбонільним залізом. При вакуумній термообробці атоми карбону взаємодіють з атомами кисню, що входять до складу молекул гематиту, відновлюючи його до магнетиту, про що свідчить повна декарбонація матеріалу після відпалу.

Результати досліджень щодо впливу термообробки в середовищі молекулярного водню на фазовий склад ЧДА гематиту та гематитової руди показали, що використання відновлювального середовища при відпалі порошків сприяє кращому перетворенню гематиту на магнетит, навіть при невеликих температурах нагріву. Таке перетворення відбувається внаслідок того, що нагрівання сприяє перебігу хімічної реакції між молекулами сировини та відновника. А саме, при взаємодії молекулярного водню з поверхневим прошарком частинок порошку атоми заліза виступають як каталізатор та зумовлюють розщеплення молекули водню на атоми.

Атомарний водень має велику проникну здатність і тому може взаємодіяти з атомами матеріалу, що містяться не лише на поверхні, а й усередині. Нагрівання до високих температур у середовищі водню дає можливість отримання у структурі речовини металогідридних фаз. Утворення металогідридів супроводжується збільшенням об'єму від 10 до 15 %, що викликає окрихчування початкового матеріалу й збільшення дисперсності порошку. До того ж, розташування атомів водню поміж атомів вихідної речовини сприяє викривленню електронних оболонок сусідніх атомів і має розклинювальну дію.

Таким чином, відбувається часткове захоплення атомів кисню, що входять до складу молекули гематиту, атомами водню з утворенням молекул води (H₂O), які внаслідок високої температури потрапляють в газоподібне середовище молекулярного водню.

Отже, утворення магнетиту з гематиту в середовищі водню при нагріванні можна навести у вигляді хімічних реакцій, що відбуваються в такому порядку:

 $4Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + H_2O$ (часткове утворення магнетиту);

3 $Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2 Fe_3O_4 + H_2O$ (перетворення гематит — магнетит).

Враховуючи, що вже після 5 хвилин витримки при T = 500 °C та p = 0,6 МПа, згідно з результатами рентгенофазових досліджень, для чистого гематиту (рис. 36), разом з магнетитом утворюється чисте залізо, можна припустити, що подальший відпал у середовищі молекулярного водню сприятиме повному відновленню заліза з тривалентного оксиду Fe_2O_3 . Такий процес можна задати рівнянням:

 $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O_2$

Підвищення швидкості перетворень гематиту на магнетит при температурах 400, 500 °С порівняно з термообробкою при T = 300 °С (p = const) пояснюється тим, що вуглець починає реагувати з воднем із достатньою швидкістю при температурі вище 400 °С [7].

Треба зазначити, що внаслідок фазових перетворень з порошками відбуваються візуальні зміни кольору. Вихідні порошки ЧДА гематиту та гематитової руди, які мали руде забарвлення, після термообробки в середовищі молекулярного водню мали темно-сірий, наближений до чорного, колір, притаманний магнетиту та залізу.

ВИСНОВКИ

1. Унаслідок вакуумної термообробки при T = 600 °C за умови підтримання вакууму в камері перетворення ЧДА гематиту на магнетит відбувається у верхньому прошарку порошку за рахунок підвищеної дифузійної здатності атомів матеріалу, що містяться на поверхні, та вилучення атомів кисню, що входять до складу гематиту, з вихідної сировини. Перетворення гематит-магнетит мають обмежений характер внаслідок побічного при нагріванні явища спікання.

2. Механізм відновлення гематиту, що входить до складу рудного порошку, в магнетит унаслідок вакуумної термообробки зумовлений дифузійними процесами, що підсилюються при підвищенні температури, мінералогічним складом рудного порошку, пов'язаного з присутністю у сировині гідроксидів, гідридів, карбідів тощо, наявністю карбонільного заліза та механоактивацією.

3. Відпал гематиту або рудного порошку, що містить гематит, у середовищі молекулярного водню при температурі T = 500 °C, тиску p = 0,6 МПа і витримці при даній температурі $\tau_{витр.} = 5$ хв сприяє відновленню гематиту до магнетиту або чистого заліза.

4. Додавання до рудного порошку в процесі подрібнення у вібраційному млині карбонільного заліза сприяє відновленню гематиту до магнетиту за рахунок дегазації, пов'язаної з наявністю вуглецю в матеріалі, а також із прискоренням реакцій дисоціації молекулярного водню на атомах заліза, які виступають у ролі каталізатора.

5. Метод отримання магнетиту із слабомагнітного гематиту внаслідок термообробки на первинному етапі обробки можна використовувати в металургійній промисловості для поліпшення етапу збагачення гематитових руд або відходів металургійного виробництва.

Література

1. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин. – М. : Металлургия, 1983. – 400 с.

2. Гзогян С. Р. Влияние термических воздействий на сульфиды и оксиды железа / С. Р. Гзогян, Е. Л. Чантурия // Горный информационноаналитический бюлетень. – № 5. – 2010. – С. 63–69.

3. Gaviria J. P. Hematite to magnetite reduction monitored by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction / J. P. Gaviria, A. Bohe, A. Pasquevichc, D. M. Pasquevichc // Physica. – B 389, 2007, pp. 198–201.

4. Козлов К. А. Фазовые превращения в системе «гематит-металл» при механоактивации / К. А. Козлов, В. А. Шабашов, А. В. Литвинов, В. В. Сагарадзе // Физика металлов и металловедение, 2009. – Т.107, № 4. – С. 411–421.

5. Sahebary M. Inception of transformation of hematite to magnetite during mechanical activation: a thermodynamical approach / M. Sahebary, S. Raygan, S. A. Seyed Ebrahimi, H. Abdizadeh // Iranian Journal of Science & Technology, 2009. – Vol. 33, № B5. – PP. 415–424.

6. Новиков С. И. Распределение катионов железа в механосинтезированном магнетите / С. И. Новиков, Е. М. Лебедева, А. К. Штольц и др. // Физика твёрдого тела, 2002. – Т. 44, № 1. – С. 119–127.

7. Волков В. Л. Карбонильное железо / В. Л. Волков, В. Г. Сыркин, И. С. Толмасский. – М. : Металлургия, 1969. – 256 с.