

**Bibliography:**

1. Filippov S.I. Theory of metallurgical processes / S.I. Filippov. – M. : Metallurgia, 1967. – 279 p.
2. Filippov S.I. Theory of critical concentrations / S.I. Filippov // Physical and chemical bases of processes of steelmaking. – M. : Nauka, 1979. – P. 79-87. (Rus.)
3. Sushchenko A.V. Perfection of the blast modes and devices of oxygen converters on the basis of research processes in a reactionary zone: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk : 05.16.02 / A.V. Sushchenko; Priaz. State Technical University. – Mariupol, 2002. – 202 p. (Rus.)
4. Kapustin E.A. Calculation of critical concentration of carbon in an oxygen converter with the ground blowing / E.A. Kapustin, A.V. Sushchenko // Izvestiya vuzov. Tshernaya metallurgia. – 1986. – № 5. – P. 145-146. (Rus.)
5. Kapustin E.A. Critical concentration of carbon and analysis of process of decarbonating in steel-smelting aggregates / E.A. Kapustin, A.V. Sushchenko // Izvestiya vuzov. Tshyornaya metallurgia. – 1988. – № 9. – P. 40-44. (Rus.)
6. Luzgin V.P. Gases in steel and quality of metal / V.P. Luzgin, V.I. Yavoyskii. – M. : Metallurgia, 1983. – 232 p. (Rus.)
7. Yavoyskii V.I. Theory of processes of steelmaking / V.I. Yavoyskii. – M. : Metallurgia, 1967. – 792 p. (Rus.)
8. Semyonov N.P. Some questions of decarbonating of fusions Fe-C / N.P. Semyonov, V.I. Yavoyskii, A.V. Geyneman // Izvestiya vuzov. Tshyornaya metallurgia. – 1972. – № 3. – P. 46-49. (Rus.)
9. Arsent'ev P.P. Converter process with the combined blowing / P.P. Arsent'ev, V.V. Yakovlev, S.V. Komarov. – M. : Metallurgia, 1991. – 176 p. (Rus.)
10. Babtizmanskii V.I. Converter processes of steelmaking. Theory, technology, construction of aggregates / V.I. Babtizmanskii, M.Ya. Medzhibozhskii, V.B. Ohotskii. – Kyiv, Donetsk : Vishcha shkola, 1984. – 343 p. (Rus.)
11. Kapustin E.A. About a gas jet outflowing in a liquid / E.A. Kapustin, V.E. Davidson, V.N. Yevchenko // Gidromekhanika i teoria uprugosti. – Dnepropetrovsk : DGU, 1981. – Vip. 27. – P. 89-95. (Rus.)
12. Davidson V.E. Research of ejection properties of blast streams / V.E. Davidson, V.N. Yevchenko // Gidromekhanika i teoria uprugosti. – Dnepropetrovsk : DGU, 1982. – Vip. 29. – S. 44-51. (Rus.)
13. Lukhtura F.I. One-dimensional theory of off-design supersonic gas jets / F.I. Lukhtura // Fluid Dynamics, 1993. – V. 28, № 1. – P. 35-40. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скребцов  
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 7.03.2012

УДК 669.046.46

©Петрищев А.С.<sup>1</sup>, Григорьев С.М.<sup>2</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ,  
СОСТАВА ШИХТЫ НА ПЛОТНОСТЬ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО  
ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА**

*Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углеродотермического восстановления пентаоксида ванадия. Проведено изучение влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе оксида  $V_2O_5$  на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.*

**Ключевые слова:** пентаоксид ванадия, углеродотермическое восстановление, фазовые превращения, структурные превращения, степень восстановления, разбухание.

<sup>1</sup> аспирант, ГВУЗ «Запорожский национальный технический университет», г. Запорожье

<sup>2</sup> д-р техн. наук, доцент, ГВУЗ «Запорожский национальный университет», г. Запорожье

*Петрищев А.С., Григор'єв С.М. Дослідження впливу температури теплової обробки, вмісту шихти на щільність металізованого ванадійвмісного матеріалу. Досліджено фазові і структурні перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення пентакису ванадію. Проведено вивчення впливу деяких технологічних параметрів процесу вуглецевотермічного відновлення таблеток на основі оксиду  $V_2O_5$  на ступінь їх розбухання, а також причин, що викликають це явище, для цілеспрямованого регулювання його в промислових умовах.*

**Ключові слова:** пентаксид ванадію, вуглецевотермічне відновлення, фазові перетворення, структурні перетворення, ступінь відновлення, розбухання.

*A.S. Petryshev, S.M. Grygoriev. Research of influence of temperature of thermal processing, charge composition on density of metallic material, containing vanadium. Phase and structural transformations in the process of carbothermic recoveries of vanadium pentaoxide were investigated. Studying of the influence of some technological factors of process carbothermic recoveries of tablets on the basis  $V_2O_5$  oxide on the extent of their swelling, and also the reasons causing this phenomenon, for its purposeful regulating in industrial conditions was carried out.*

**Keywords:** vanadium pentaoxide, carbothermic restoration, phase changes, structural transformations, restoration extent, swelling.

**Постановка проблеми и анализ последних публикаций.** Накопленный опыт утилизации тугоплавких элементов из металлооксидных техногенных отходов инструментальных легированных и быстрорежущих сталей в качестве шихтовой добавки предворительно металлизированных брикетов отличается высокой эффективностью и подтверждает перспективность выбранного направления [1, 2]. Некоторые аналогии при восстановлении оксидов молибдена и вольфрама углеродом в системах без появления жидких фаз прослеживается 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.

**Целью** настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления оксидных рудных концентратов и техногенных ванадийсодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в изучении влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе  $V_2O_5$  на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

**Изложение основного материала.** Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработки при температурах 1073-1473К в течении 1 часа. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид ванадия  $V_2O_5$  с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение О/С=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 ванадийсодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [6]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [7, 8].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [9] методике. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

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 представле-

ний о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, повышению 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. [10]. 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 [11]. Поэтому, механизм роста таблеток необходимо рассматривать в тесной связи с процессами восстановления.

Из рис. 1, а видно, что ванадийсодержащие таблетки, восстановленные при 1073К имеют меньшую плотность, чем исходные сыры образцы. Это также подтверждается графиками на рис.1, б, которые указывают на относительно высокий показатель уменьшения массы при 1073К по сравнению с температурами 1173К у части образцов. Восстановительные процессы при 1073К слабо активизированы и представлены, в основном, переходом  $V_2O_5$  в  $V_2O_3$ .

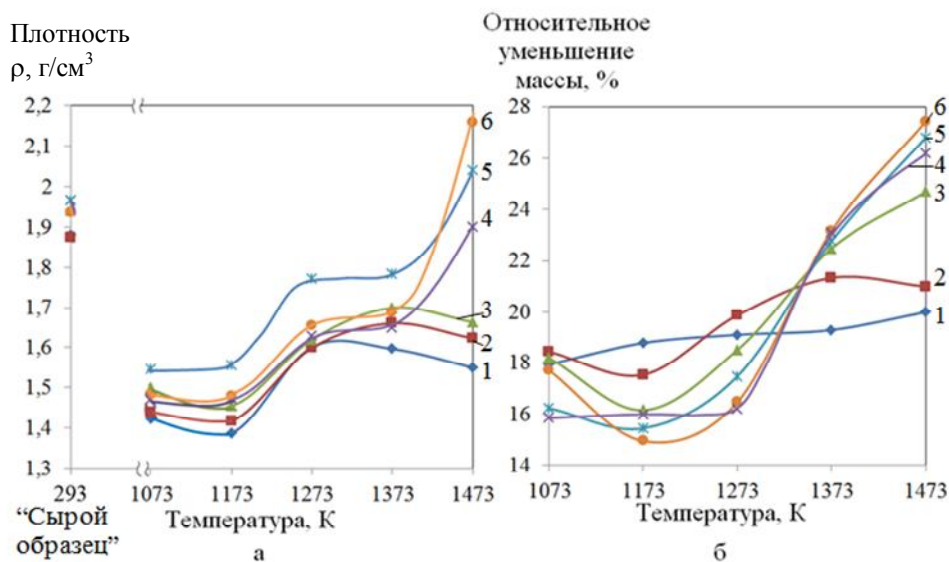


Рис. 1 – Зависимость плотности (а) и изменения массы (б) восстановленных углеродотермическим способом ванадийсодержащих таблеток на основе  $V_2O_5$  от температуры процесса с добавкой АН-295 (соответственно условным обозначениям) в количестве, % мас.: 5 – (1), 10 – (2), 15 – (3), 20 – (4), 25 – (5), 30 – (6)

Повышение температуры до 1173К приводит к дальнейшему понижению плотности большинства образцов о развитии процессов газификации связующего, углерода и восстановления  $V_2O_5$  до  $V_2O_3$  с появлением небольшой части VC. Судя по структуре восстановленного образца при 1073К, частицы оксидов имеют слоистое рыхлое строение, затрудняющее спекание, а диффузионные процессы еще не достигли достаточного значения (рис. 2, б). При этом наблюдается уменьшение темпов потери массы у некоторых образцов, что может быть объяснено образованием блок-слоев, закрывающих часть пор и затрудняя отвод газообразных продуктов реакции. Также это может быть объяснено начальными стадиями образования оксикарбидов и карбидов, что ведет к закреплению в них части углерода.

Повышение температуры до 1273К приводит к одновременному повышению плотности образцов и возрастанию темпов потери массы (рис. 1). Это с одной стороны свидетельствует об активации восстановительных процессов (рис. 2, а) с образованием VC. С другой стороны ука-

зывает на активизацию диффузионных процессов с преобладанием спекания и уплотнения над разбуханием таблеток с содержанием АН-295 5-30% мас.

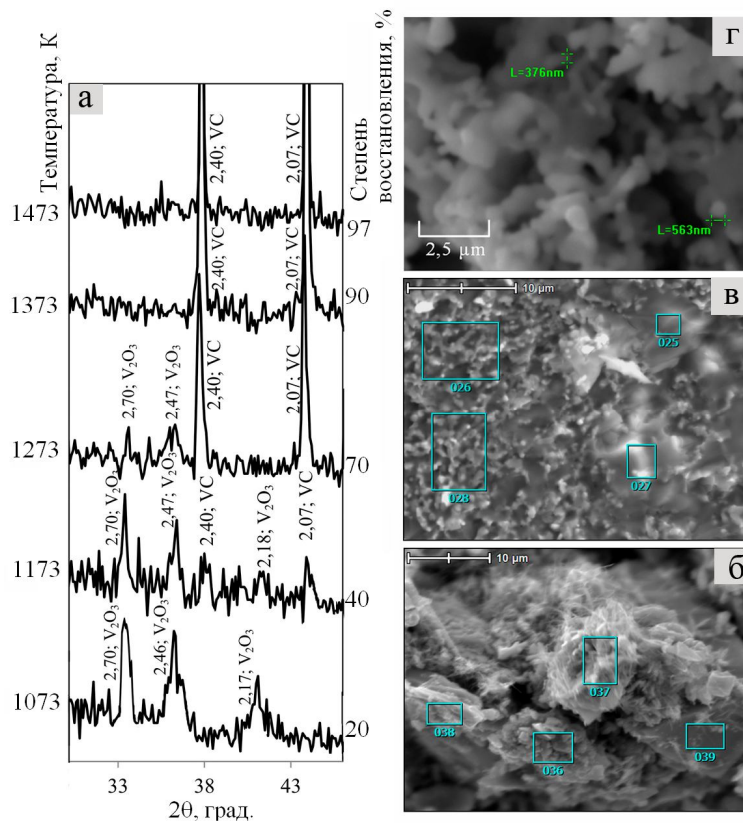


Рис. 2 – Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы ванадийсодержащих таблеток на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с содержанием 15% мас. флюса АН-295 после углеродотермического восстановления с увеличением ×3000 (б), ×4000 (в), 5000 (г) восстановленных при температурах: б – 1073К; в – 1273К; г – 1473К

С повышением температуры углеродотермического восстановления до 1373К выявлено снижение темпов уплотнения таблеток с одновременным значительным повышением потери массы образцов. В этих условиях выявлено развитие карбидизации с образованием VC (рис. 2, а).

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 5-15% мас. как активатора разбухания, затрудняющего спекание восстановленных частиц не затрудняя диффузию, а при концентрации выше 15% мас. происходит образование спекшихся блок-слоев самого АН-295, что приводит к торможению процессов газо- и массопереноса. Из рис.1 видна закономерность более интенсивного уменьшения массы при температурах 1073-1273К в образцах с более низким содержанием АН-295. С повышением температуры выше 1273К 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 высоких температурах добавки флюса более 15% мас. обеспечивают более плотную структуру, улучшая контакт между частицами, что приводит к активи-

зации реакций восстановления и уменьшения массы из-за образования газообразных продуктов реакции CO и CO<sub>2</sub>.

Особенностью изменения плотности ванадийсодержащих таблеток является положение кривой образца с содержанием АН-295 в количестве 25% мас. в температурном интервале 1073-1373К выше остальных кривых. Это может объясняться образованием совместного соединения оксидов ванадия и составляющих флюса. При этом добавление 25% мас. флюса дает возможность образования максимального количества данного соединения, которое, по-видимому, создает более подходящие условия спекания между частицами таблеток. Одной из причин потери массы образцов на всем исследуемом температурном интервале при нагревании «сырых» таблеток выступает сублимация V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, имеющего в данных условиях высокую упругость паров [12].

Проведенные исследования являются важным этапом в разработке решений по сокращению потерь ванадия и других легирующих элементов в результате угара. Так, при выплавке стали 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 – на 3...4%, вольфрама – на 30...36% и ванадия на 7...8% [13].

### Выводы

Выявлена закономерность повышения плотности ванадийсодержащих таблеток с повышением содержания в них АН-295 в температурном интервале 1073-1473К. Это объясняется участием флюса при концентрации 5-10% мас. как компонента, затрудняющего спекание восстановленных частиц не усложняя диффузию газовой фазы, а при концентрации выше 10% происходит торможение 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% мас. обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации CO и CO<sub>2</sub> и уменьшения массы образца.

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

### Список использованных источников:

1. Острик П.Н. 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 / В.В. Ожогин, О.В. Жерлицина, А.П. Бочек [и др.] // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 96-99.
3. Григорьев С.М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого ферромолибдена / С.М. Григорьев, В.П. Коляда // Сталь. – 1996. – № 12. – С. 32-36.
4. Григорьев С.М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев, М.С. Карпунина // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
5. Петрищев А.С. Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної металооксидної сировини / А.С. Петрищев, С.М. Григор'єв // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – №1. – С. 109-113.
6. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ/ С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия. – 1970. – 366 с.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М. : Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961. – 863 с.
8. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита. – М. : Металлургия, 1969. – 166 с.

9. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М. : Мир, 1978. – 656 с.
10. Григорьев С.М. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, Л.Н. Игнатов [и др.] // Сталь. – 1987. – №10. – С. 87-90.
11. Елютин В.П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. – М. : Metallurgy, 1976. – 360с.
12. Казенас Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М. : Издательство ЛКИ. – 2008. – 480с.
13. Григорьев С.М. Повышение эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей / С.М. Григорьев // Metallurgy. – Запорожье : ЗГИА. – 2001. – № 4. – С. 32-36.

**Bibliography:**

1. Ostriк P.N. Metallurgy of spongy and powdered foundry alloys / P.N. Ostriк, M.M. Gasik, V.D. Pirog. – К. : Technics, 1992. – 128 p. (Rus.)
2. Ozhogin V.V. Use of nonconventional reducers in manufacture metallized cakes / Ozhogin V.V, Zherlitsina O.V, Bochek A.P. [etc.] // the Steel. – 2007. – № 1. – P. 96-99. (Rus.)
3. Grygor'ev S.M. Thermodynamic the analysis and mathematical modelling with reference to production engineering of reception spongy ferromolybdenum / S.M. Grygor'ev, V.P. Koljada // the Steel. – 1996. – № 12. – P. 32-36. (Rus.)
4. Grygor'ev S.M. Thermodynamic of feature of restoration of tungsten and mathematical model in system W-O-C with reference to production engineering of reception of spongy ferrotungsten / S.M. Grygor'ev, D.S. Grygor'ev, M.S.Karpunina // Ferrous metals. – 2006. – № 2. – P. 49-55. (Rus.)
5. Petryshchev A.S. Thermodynamic equilibrium in metallization system V-O-C в vanadium- contain metal-oxide raw materials / A.S. Petryshchev, S.M. Grygor'ev // New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. – 2010. – № 1. – P. 109-113. (Ukr.)
6. Gorelik S.S. Radiographic and electron-optic analysis. / S.S. Gorelik, L.N. Rastorguev, J.A. Skakov. – М. : Metallurgy. – 1970. – 366 p. (Rus.)
7. Mirkin L.I. Referens book of X-ray crystal analysis of polycrystals / L.I. Mirkin. – М. : the state publishing house of the physical and mathematical literature. – 1961. – 863 p. (Rus.)
8. Narita K. Kristallicheskaja struktura nonmetallic switched on in steels / K. Narita. – М. : metallurgy, 1969. – 166 p. (Rus.)
9. The Practical raster electronic microscopy / Under release. J. Goldstein, H. Jakovitsa. – М. : the World, 1978. – 656 p. (Rus.)
10. Grygor'ev S.M. Kinetic of regularity of the combined restoration oxide molybdenum concentrates / S.M. Grygor'ev, P.N. Ostriк, L.N. Ignatov [etc.] // the Steel. – 1987. – № 10. – P. 87-90. (Rus.)
11. Eljutin V.P. Interacting of oxides of metals with carbon / V.P. Eljutin, J.A. Pavlov, V.P. Poljakov, B.M. Sheboldaev. – М. : metallurgy, 1976. – 360 p. (Rus)
12. Kazenas E.K. Thermodynamics of transpiration of oxides / E.K. Kazenas, J.V. Tsvetkov. – М. : Publishing house LKI. – 2008. – 480 p. (Rus.)
13. Grygor'ev S.M. Raise of efficiency of salvaging of alloying elements in manufacture of special steels / S.M. Grygor'ev // Metallurgy. – Zaporozhye : ZSIA. – 2001. – № 4. – P. 32-36. (Rus.)

Рецензент: В.П. Волков  
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ЗНУ»

Статья поступила 21.02.2012