

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: пентаксид ванадия, углетермическое восстановление, фазовые и структурные преобразования, степень восстановления, плотность

Досліджено фазові та структурні перетворення у процесі вуглетермічного відновлення пентакису 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: пентаксид ванадію, вуглетермічне відновлення, фазові та структурні перетворення, ступінь відновлення, щільність

Phase and structural transformations at the process of carbothermic recovery of vanadium pentaoxide (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 pentaoxide, 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 заздалегідь металізованих брикетів відрізняється високою ефективністю та підтверджує перспективність вибраного напрямку [1,2]. Деякі аналогії під час відновлення оксидів молибдену та вольфраму вуглем 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 пентаоксида ванадію (V_2O_5) на змінювання їх щільності.

Виклад основного матеріалу. Зразки на основі пентаоксида ванадію піддавали ізотермічній тепловій обробці за температури 1073...1473 К протягом 1,0 год. Як початковий матеріал використовували технічно чистий пентаксид 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]. Мікροструктуру 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 пентаоксиду ванадію (V_2O_5) на його триоксид (V_2O_3).

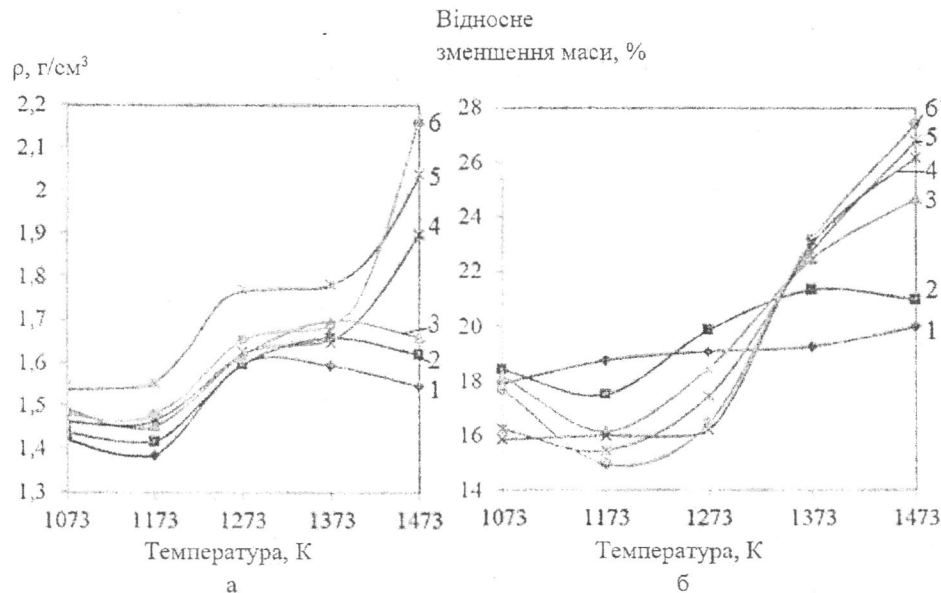


Рисунок 1 – Залежність щільності (а) та змінювання маси (б) відновлених вуглетермічним способом зразків, що містять ванадій, на основі V_2O_5 від температури процесу з додаванням АН-295: 1 - 5 %; 2 - 10 %; 3 - 15 %; 4 - 20 %; 5 - 25 %; 6 - 30 %

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 карбїду 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 оксикарбїдів і карбїдів.

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 активізацію дифузійних процесів з переважанням спікання й ущіль-

нення 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 карбїдизації 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 виявлено 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 спек-

лися, та супроводжується гальмуванням процесів перенесення газу та маси.

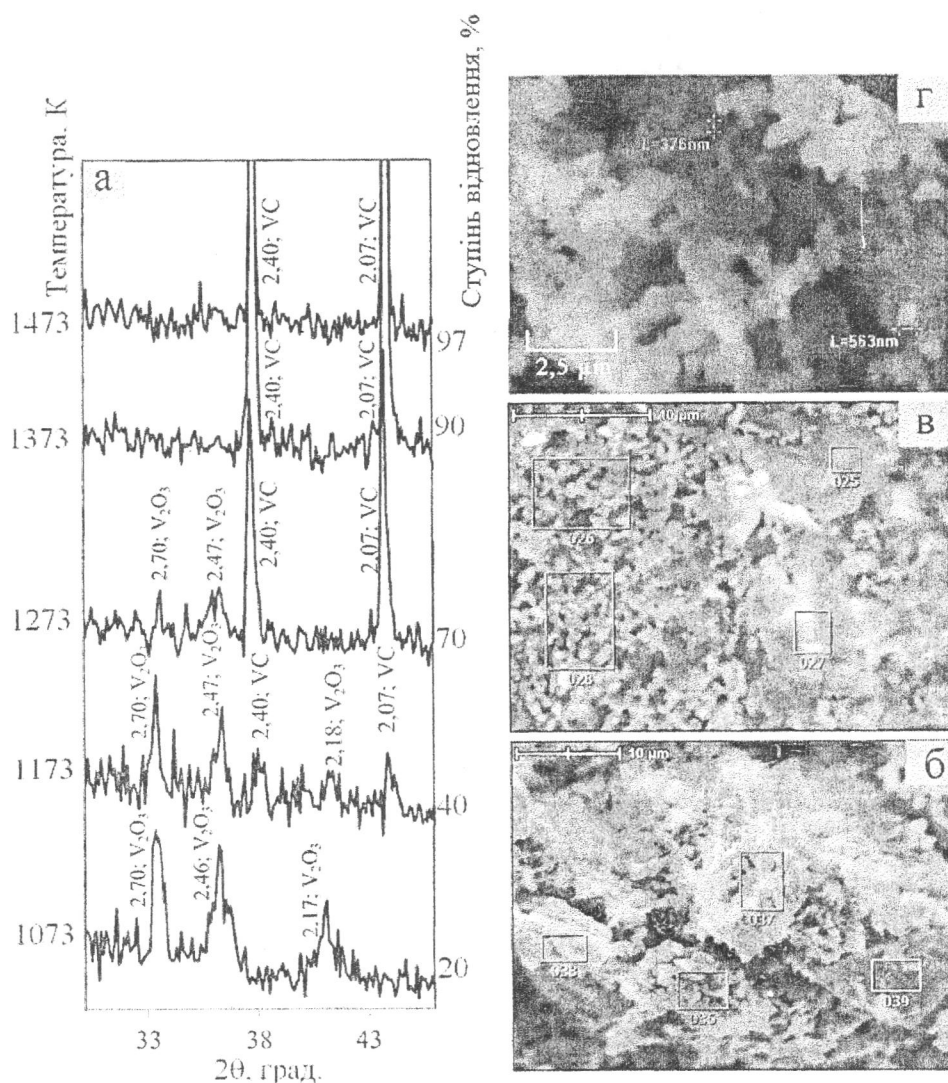


Рисунок 2 – Ділянка дифрактограм (а) і фрактограми зразків, що містять ванадій, на основі V_2O_5 із вмістом 15 % мас. флюсу АН 295 після вуглетермічного відновлення за температури, К: б - 1073; в - 1273; г - 1473 із збільшенням $\times 3000$ (б), $\times 4000$ (в), $\times 5000$ (г)

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

яснити 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 сприятливіші 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 присадкування 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 %.

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. забезпечується щільніша структура продуктів відновлення за рахунок кращого контакту між часточками 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 ферромолибдена* [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

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>