

*д.т.н. Григорьев С.М.,
Петрищев А.С.
(ЗНУ, ЗНТУ, г. Запорожье, Украина,
e-mail: kafedrales@ukr.net)*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

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 разработан и опробован экспресс-метод определения степени восстановления ванадийсодержащего оксидного сырья, обеспечивающий повышение производительности в 10-12 раз по сравнению с известными аналитическими способами и удовлетворяющий требованиям экспресс-анализа.

Ключевые слова: *вероятность реакций, фазовые превращения, углеродотермическое восстановление, карбидизация, экспресс-метод.*

Досліджено фазові перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксиду ванадію V_2O_5 . Виявлено високу вірогідність паралельного карбідоутворення наряду з металізацією. Фрактограми і результати рентгенівського мікроаналізу підтвердили і уточнили картину фазових перетворень. На основі комплексу досліджень розроблено і випробувано експрес-метод визначення ступеня відновлення ванадійвмісної оксидної сировини, що забезпечує підвищення продуктивності в 10-12 разів в порівнянні з відомими аналітичними способами і задовольняє вимогам експрес-аналізу.

Ключові слова: *вірогідність реакцій, фазові перетворення, вуглецевотермічне відновлення, карбідизація, експрес-метод.*

Ванадий используется для легирования широкого марочного состава выплавляемых специальных сталей. Расширяется марочный состав инструментальных легированных быстрорежущих сталей, в которых концентрация ванадия постоянно повышается и составляет 3-5% мас. [1].

Совершенствование технологий производства и повышения качества легирующих материалов и эффективности в металлургии специальных сталей представляет практический интерес. В период значительных колебаний цен на металлопродукцию на мировом рынке особую значимость приобрело направление ресурсо- и энергосбережения [2].

Углубление исследований технологических параметров углеродотермического восстановления ванадийсодержащего оксидного сырья направлено на повышение степени сквозного извлечения легирующего элемента и снижение безвозвратных потерь при производстве и использовании при выплавке сталей нового легированного материала.

Для прогнозирования свойств целевого продукта практический интерес представляет анализ условий образования карбидов и их участия в реакциях восстановления оксидов ванадия в системе V-O-C. Термодинамические расчеты показывают высокую вероятность того, что при получении тугоплавких металлов процесс карбидообразования сопутствует восстановлению оксидов углеродом, в результате чего образуется не чистый, а углеродистый продукт [3].

Цель работы заключалась в оптимизации технологических параметров производства губчатых тугоплавких легирующих материалов на основе техногенных отходов и рудных концентратов, а конкретной задачей настоящих исследований являлась разработка экспресс-метода контроля степени восстановления применительно к технологии углеродотермического восстановления металлооксидных ванадийсодержащих техногенных отходов и рудных концентратов.

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 O/C=1,33). 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).

Фазовый состав ванадийсодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанных в работе [4]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Качественный и количественный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [5].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, оснащенного системой рентгеноспектрально-

го энергодисперсионного микроанализа (РСМА) JED 2200, производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [6] методике. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм, при этом диаметр зоны возбуждения рентгеновского излучения составлял порядка 1 мкм. Определение состава фаз выполнили безэталонным методом расчета фундаментальных параметров: расчетом поправочных коэффициентов отражения электронов зонда, поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Определение химического состава фаз выполнено на участках, отмеченных соответствующими условными обозначениями.

Для разработки экспресс-метода контроля степени восстановления было исследовано изменение фазового состава и структуры ванадийсодержащего оксидного сырья от изменения температурных показателей тепловой обработки.

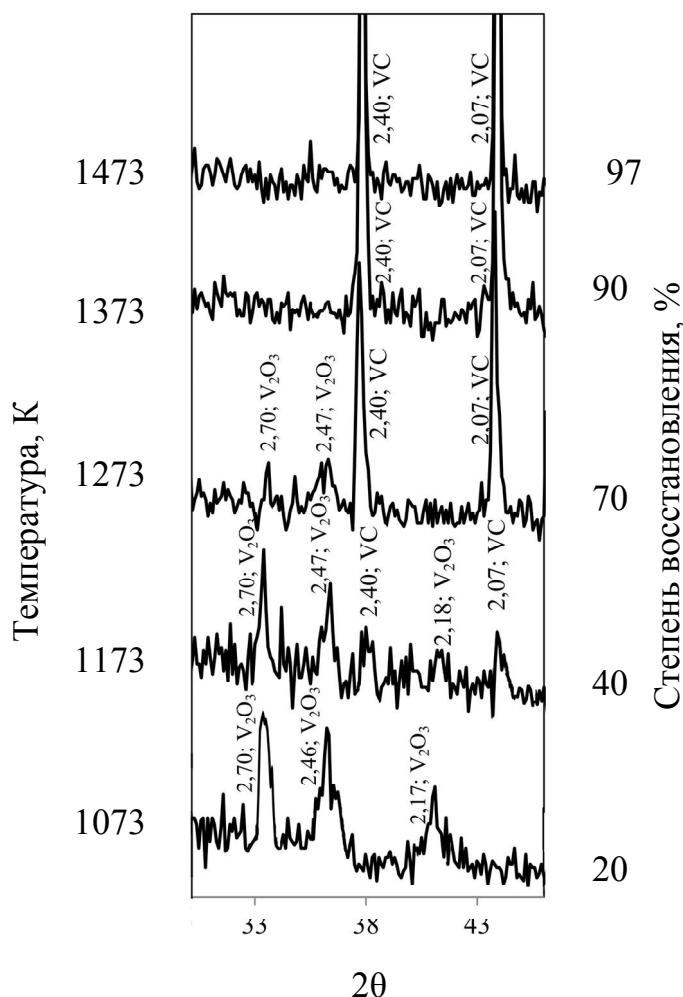


Рисунок 1 –Участок дифрактограмм ванадийсодержащих таблеток на основе V_2O_5 после углеродотермического восстановления при различных температурах

Из дифрактограммы на рисунке 1 с результатами фазового анализа образца, восстановленного при 1073К не выявлено присутствия V_2O_5 . Основой выступает V_2O_3 , что свидетельствует о достаточной температуре для протекания реакций восстановления V_2O_5 до V_2O_3 . С повышением температуры до 1173К наблюдается понижение содержания V_2O_3 в продуктах восстановления с появлением пиков VC. В большей мере карбидообразование активизируется при 1273К с повышением содержания в образцах карбида VC при уменьшении концентрации V_2O_3 . В образцах, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при 1373К и 1473К, прослеживается практически полный переход оксидов ванадия в карбид VC. После тепловой обработки образцов при температурах от 1073К до 1473К ванадий в несвязанном виде не был выявлен. Проведенный фазовый анализ подтверждает данные термодинамических расчетов и указывает на большую склонность оксидов ванадия к карбидизации чем к металлизации и более благоприятные условия образования карбида VC чем V_2C при углеродотермическом восстановлении в исследуемом температурном интервале.

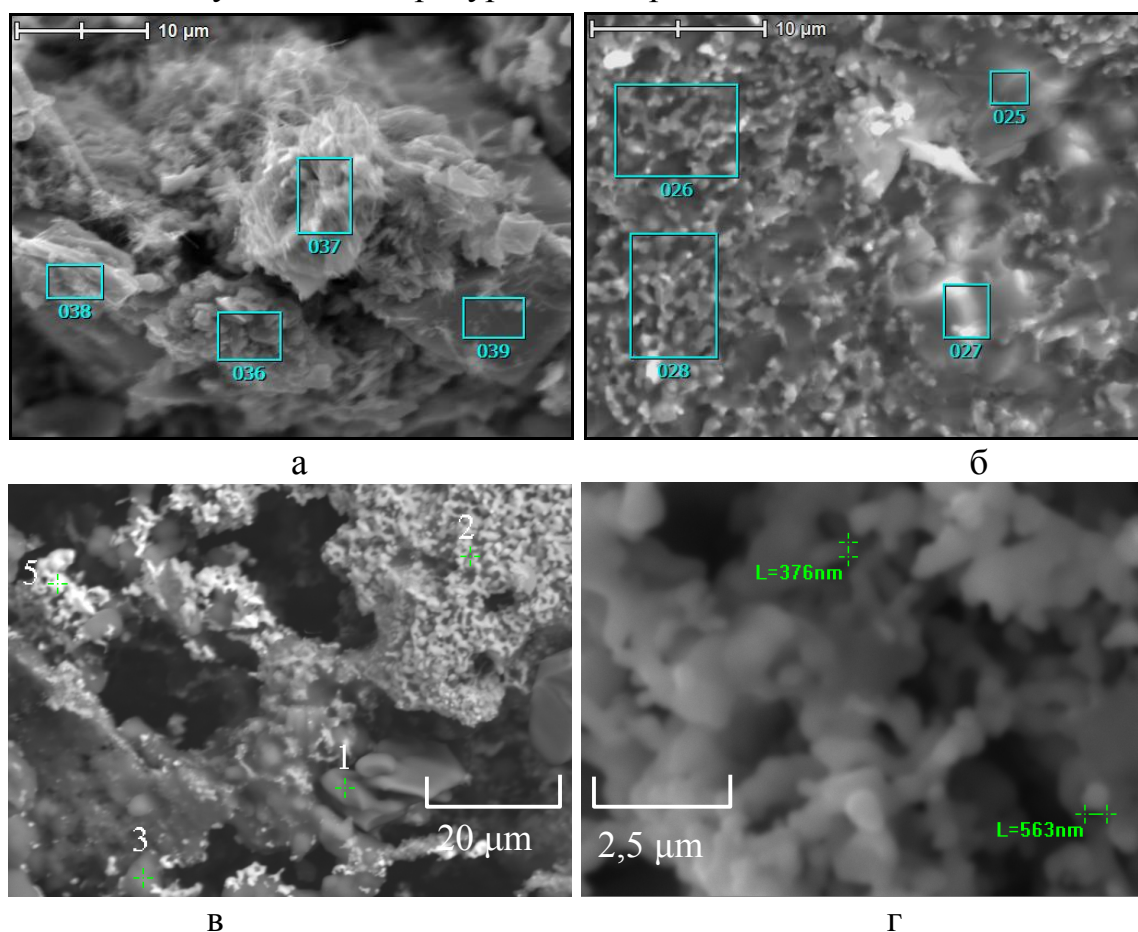


Рисунок 2 - Фрактограммы изломов образцов с увеличением x3000 (а), x4000 (б), X1000 (в), X5000 (г) восстановленных при температурах: а – 1073К; б – 1273К; в,г – 1473К

Фрактограммы и результаты рентгеновского микроанализа, полученные на растровом электронном микроскопе (рисунок 2, таблица 1) подтверждают вышеприведенные исследования. Из рисунка 2,а видно, что после восстановления при 1073К структура образцов слабоспеченная, состоящая 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 1273К (рисунок 2,б) свидетельствует о бóльшей степени спекания. Наблюдается начало зарождения округлых частичек восстановленной ванадийсодержащей фазы (области 26,28). Частицы примесей имеют размытые очертания, что вызвано их спеканием и образованием более плотной и однородной структуры.

Таблица 1 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

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

* - Данные по углероду приведены в сравнительных целях.

В образце, восстановленном при 1473К (рисунок 2,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 с увеличе-

нием X5000 (рисунок 2,г) позволяет более детально изучить геометрию структуры восстановленной фазы. Форма частиц – округлая, округло-продолговатая, 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 и 3).

Исследованиями установлено, что при углеродотермическом восстановлении оксидов ванадия реакции карбидообразования более вероятны, чем восстановления до ванадия металлического, а вероятность получения безуглеродистого продукта в гетерогенной системе в интервале 300-2000К ничтожно мала. С помощью фазового анализа выявлено присутствие карбидной фазы ванадия уже при 1173К и практически полный переход оксидной составляющей в карбид ванадия VC после тепловой обработке при 1373К и 1473К (рисунок 1).

Проведенные исследования микроструктуры с использованием рентгеновского микроанализа также указывают на прохождение карбидообразования и не исключают присутствия выделений ванадия металлического как самостоятельной фазы (рисунок 2, в; таблица 1, спектр 5).

Полученные данные дают возможность проследить закономерность, при которой интенсивность линий V_2O_3 и VC зависит от температуры обработки и, следовательно, от степени восстановления ванадийсодержащего оксидного сырья.

Основным технологическим критерием оценки качества ванадийсодержащего карбидизированного материала является остаточное содержание кислорода в продукте, т.е. степень его восстановления. Наличие повышенного содержания кислорода ограничивает сортамент сталей, которые можно выплавить с его применением, а повышение окислительного потенциала приводит к дополнительным потерям ценных легирующих элементов в результате угара. Поэтому для контроля основных технологических параметров производства карбидизированного ванадийсодержащего легирующего материала необходимы данные о степени восстановления оксидов ванадия, определённые с высокой скоростью и достаточно высокой точностью. Для этого иногда требуется отбирать пробу непосредственно из печи по ходу процесса.

На основе проведенных исследований можно предложить метод контроля степени восстановления ванадийсодержащего оксидного сырья, который заключается в изготовлении проб-эталонов с разной степенью восстановления, проведения их химического анализа, рентгенографирования и нахождения отношения интегральных интенсивностей интерференционных линий с $d_{hkl} = 2,47 V_2O_3$ и с $d_{hkl} = 2,40 VC$ (рисунок 1). После чего необходимо построить градуировочную зависимость IV_2O_3/IVC от степени восстановления. После этого отбираются пробы

контролируемого материала, подвергаются рентгенографированию и определяется отношение IV_2O_3/IVC . Затем по градуировочной зависимости устанавливается степень восстановления проб. При одинаковой кристаллической структуре контролируемых проб, т.е. при незначительном различии физического уширения интерференционных линий, вместо отношения интегральных интенсивностей можно аналогичным образом использовать максимальные интенсивности этих же линий.

Предложенные линии выбраны для контроля, так как имеют большую интенсивность, малочувствительны к микронапряжениям, которые появляются при измельчении проб, хорошо разделяются между собой, не совпадая при этом с линиями возможных железосодержащих оксидных и карбидных примесей, и их брегговские углы отличаются на несколько градусов, что сокращает время рентгенографирования. При этом после различных условиях тепловой обработки в продуктах с разной степенью восстановления было обнаружено хотя бы одно из соединений V_2O_3 и VC , что и определяет эффективность применения предлагаемого метода.

Использование данного метода дало достаточно точные результаты определения степени восстановления, которые хорошо согласуются с проведенным комплексом исследований и представлены на рис.1 в процентном выражении.

Приведенные результаты определения степени восстановления металлоксидного ванадийсодержащего сырья, восстановленного углеродотермическим способом, отличаются высокой сходимостью с таковыми, полученными стандартным аналитическим способом [7,8].

Выводы. Выявлено, что восстановление V_2O_5 углеродом в температурном интервале 1073-1473К сопровождается образованием оксида V_2O_3 и карбида VC . Целевой продукт состоит в основном из карбида VC . Получены дополнительные сведения о фазовых и структурных превращениях при тепловой обработке, которые подтверждены исследованиями микроструктуры и химического состава микровключений исследуемых образцов с разной степенью восстановления.

Предложен и опробован экспресс-метод определения степени восстановления V_2O_5 , обеспечивающий повышение производительности в 10-12 раз по сравнению с известными аналитическими способами и удовлетворяющий требованиям экспресс-анализа.

Библиографический список

1. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье: “Днепропецсталь”, 1990. – С.406.
2. Х.Ю. Керкхофф. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х.Ю. Керкхофф // Черные металлы. - 2010. - №10. - С. 61-66.
3. Петрищев А.С. Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної металооксидної сировини / Петрищев А.С., Григор'єв С.М. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2010. - №1 . - С. 109-113.
4. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. – М.: Металлургия. – 1970. – 366с.
5. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. - 1961. – 863с.
6. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. Ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
7. ГОСТ 28657-90 (ИСО 4695-84). Руды железные. Метод определения восстановимости; Введ. 01.07.91. М.: Издательство стандартов, 1990. – 10 с.
8. А.с. 1469402 СССР, G01N23/20. Способ контроля степени восстановления молибденового концентрата / В.И. Бабенко, С.М. Григорьев, О.В. Утенкова, В.П. Бражневский. – №4233654/23–25; заявл. 22.04.87; опубл. 30.03.89; Бюл. 12. – 6 с.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.