

УДК 669.046.46

А. С. Петрищев, С. М. Григорьев

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

Запорожский национальный университет, Запорожье

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C

Расширены представления о механизме углеродотермического восстановления тугоплавких элементов в системе (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C, выполнены термодинамический расчет и построение диаграмм равновесия, исследованы фазовые и структурные превращения, протекающие в данных системах, применительно к технологии получения металлизированных рудных концентратов и техногенных отходов.

Ключевые слова: тугоплавкие элементы, углеродотермическое восстановление, термодинамический анализ, диаграмма равновесия, фазовые превращения, микроструктура.

Розширено уявлення щодо механізму вуглецевотермічного відновлення тугоплавких елементів в системі (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C, виконано термодинамічний розрахунок і побудова діаграм рівноваги, досліджено фазові та структурні перетворення, що протікають в даних системах, стосовно технології одержання металізованих рудних концентратів і техногенних відходів.

Ключові слова: тугоплавкі елементи, вуглецевотермічне відновлення, термодинамічний аналіз, діаграма рівноваги, фазові перетворення, микроструктура.

Representations about the mechanism of carbothermic restoration of refractory elements in system (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C are expanded, is executed thermodynamic calculation and construction of equilibrium diagrammes, are investigated the phase and structural transformations proceeding in given systems, with reference to technology receptions of metallized raw materials and technogenic waste.

Keywords: refractory elements, carbothermic restoration, thermodynamic analysis, equilibrium diagramme, phase changes, microscopic structure.

В последние годы на мировом рынке повышается спрос на сталь, легированную редкими и тугоплавкими элементами [1]. Однако используемые для получения этих элементов сырьевые ресурсы имеют ограниченные запасы, а промышленно

значимые поставки редких металлов осуществляются из-за рубежа. Представителями данных элементов являются молибден, вольфрам, хром, ванадий, ниобий и др.

Традиционные технологии (углеродосилико- и алюмотермическая плавки) получения тугоплавких легирующих металлов трансформируются в методы порошковой металлургии, актуальность развития которых подтверждается современными требованиями специальной металлургии [2-4].

Цель работы – расширение представлений о механизме восстановления тугоплавких легирующих элементов в системе (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C применительно к технологии получения металлизированных рудных концентратов и техногенных отходов, расчет термодинамических закономерностей, анализ фазовых и структурных превращений, протекающих при углеродотермическом восстановлении оксидного сырья.

Исследования термодинамического равновесия реакций в системах Mo-O-C и W-O-C проводились авторами работ [5, 6]. В рамках развития данного направления и уточнения результатов, с расширением диапазона температур, количества учитываемых реакций и учетом изменения теплоемкости и полиморфных превращений компонентов реакций в температурном интервале 300-2000 К в настоящей работе проведено построение диаграмм равновесия в системах (Mo, W)-O-C (рис. 1). Данные диаграммы позволяют установить граничные пределы температур и парциальных давлений CO, которые определяют области сосуществования фаз и соединений. Аналогичные исследования в системах (Cr, V, Nb)-O-C представлены в работах [7-9].

В целом термодинамический анализ реакций в системе (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C указывает на снижение прочности оксидных соединений тугоплавких металлов с повышением температуры. При этом их высшие оксидные соединения с точки зрения термодинамики менее прочные, чем низшие. Прочность монооксида углерода с повышением температуры повышается по отношению к оксидам и карбидам металлов, диоксиду углерода. Отмечено смещение равновесия в сторону преобладания CO в продуктах реакций по отношению к CO₂ при температурах выше 1000 К.

В системе (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C вероятны реакции образования оксидов и карбидов металлов, металлов в металлическом состоянии, углерода, моно- и диоксида углерода. Оксиды тугоплавких металлов с повышением температуры склонны к восстановлению до металлов в металлическом состоянии как углеродом, так и продуктами их взаимодействия: монооксидом углерода и карбидами.

Наряду с реакциями восстановления оксидных соединений молибдена, вольфрама, хрома, ванадия и ниобия вероятны процессы карбидообразования. Смещение равновесия в сторону образования тех или иных продуктов реакции зависит от температуры и парциального давления CO.

Отмечена большая возможность параллельного протекания реакций карбидообразования при более низких температурах. С ростом температуры повышается вероятность восстановления до металлов. Повышение вероятности образования карбидных соединений подтверждается с ростом парциального давления CO в зоне реакции. Поэтому возможность получения безуглеродистого продукта в этих системах ничтожно мала.

Исследования качественного и количественного фазового состава и микроструктуры продуктов реакций с разной степенью восстановления дают дополнительные данные, необходимые для оптимизации технологических параметров получения металлизированных оксидных рудных концентратов и техногенных отходов.

На основе экспериментальных данных построены схемы фазовых и структурных превращений при углеродотермическом восстановлении Mo (рис. 2), W (рис. 3), Cr

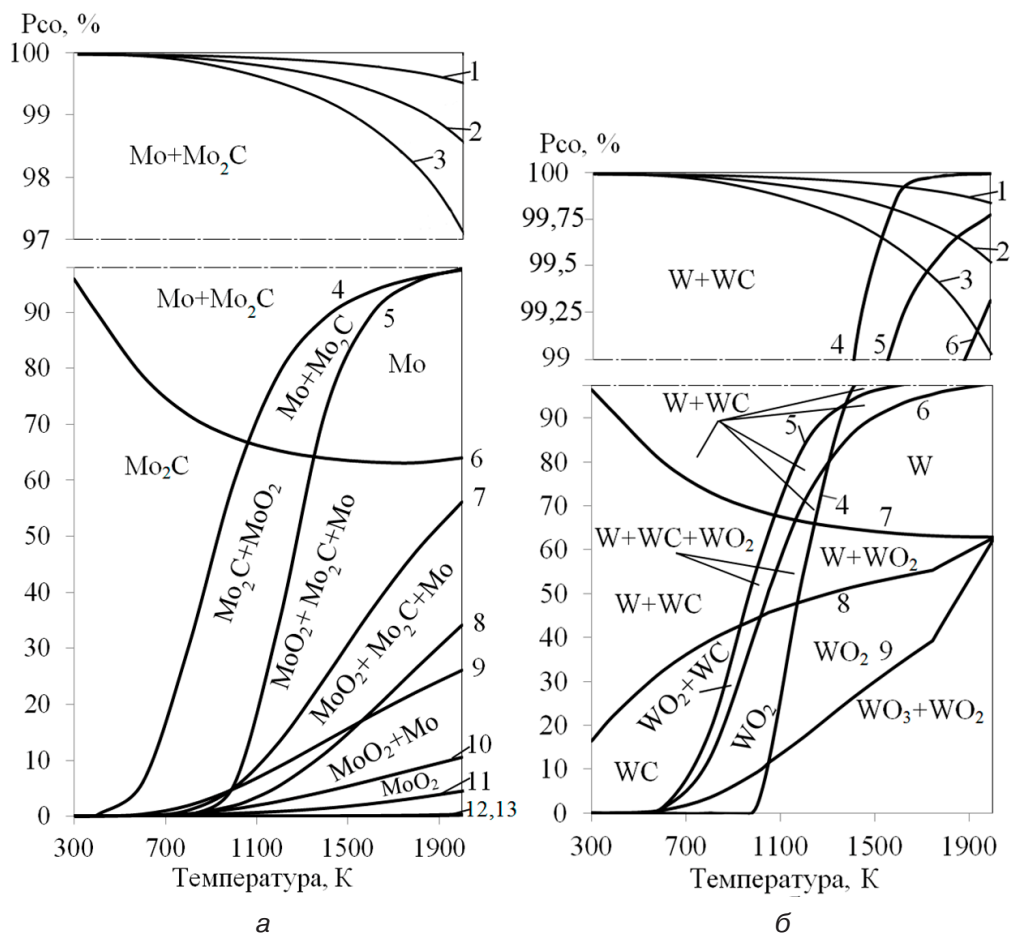


Рис. 1. Влияние температуры, парциального давления СО на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидных соединений молибдена (а): 1 – $1/3\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = 1/3\text{CaO} + 1/3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 2 – $1/4\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = 1/4\text{CaO} + 1/8\text{Mo}_2\text{C} + 7/8\text{CO}_2$; 3 – $\text{CaMoO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$; 4 – $1/3\text{MoO}_2 + \text{CO} = 1/6\text{Mo}_2\text{C} + 5/6\text{CO}_2$; 5 – $\text{Mo} + \text{CO} = 1/2\text{Mo}_2\text{C} + 1/2\text{CO}_2$; 6 – $1/2\text{MoO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{Mo} + \text{CO}$; 7 – $1/15\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 2/15\text{Mo}_2\text{C} + 13/15\text{CO}_2$; 8 – $1/4\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/8\text{Mo}_2\text{C} + 7/8\text{CO}_2$; 9 – $1/11\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 4/11\text{Mo} + \text{CO}_2$; 10 – $1/3\text{MoO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{Mo} + \text{CO}_2$; 11 – $1/3\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO} = 4/3\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$; 12 – $4\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{CO}_2$; 13 – $\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$; вольфрам (б): 1 – $1/3\text{CaWO}_4 + \text{CO} = 1/3\text{CaO} + 1/3\text{W} + \text{CO}_2$; 2 – $1/5\text{CaWO}_4 + \text{CO} = 1/5\text{CaO} + 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$; 3 – $\text{CaWO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{WO}_2 + \text{CO}_2$; 4 – $\text{W} + 2\text{CO} = \text{WC} + \text{CO}_2$; 5 – $1/4\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/4\text{WC} + 3/4\text{CO}_2$; 6 – $1/5\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$; 7 – $1/2\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{W} + \text{CO}_2$; 8 – $1/3\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{W} + \text{CO}_2$; 9 – $\text{WO}_3 + \text{CO} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$

[7], V [8], Nb [9] и определены общие закономерности при изменении температуры тепловой обработки в интервале 1073-1473 К и степени восстановления (таблица).

Определили, что при относительно низкой температуре тепловой обработки (1073 К) фазовый состав продуктов восстановления состоит в основном из оксидных соединений. В случае молибдено-, вольфрамо- и ванадийсодержащих материалов характерны реакции понижения высших оксидов MoO_3 , WO_3 и V_2O_5 до более низших MoO_2 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ и V_2O_3 . У продуктов восстановления наблюдается слабоспеченная неоднородная “рыхлая” структура.

Повышение температуры тепловой обработки до 1173 К ведет к дальнейшему развитию процессов понижения оксидов, активизации процессов карбидообразования, а в случае образцов на основе WO_3 – также к началу металлизации. Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки ведет к развитию процессов

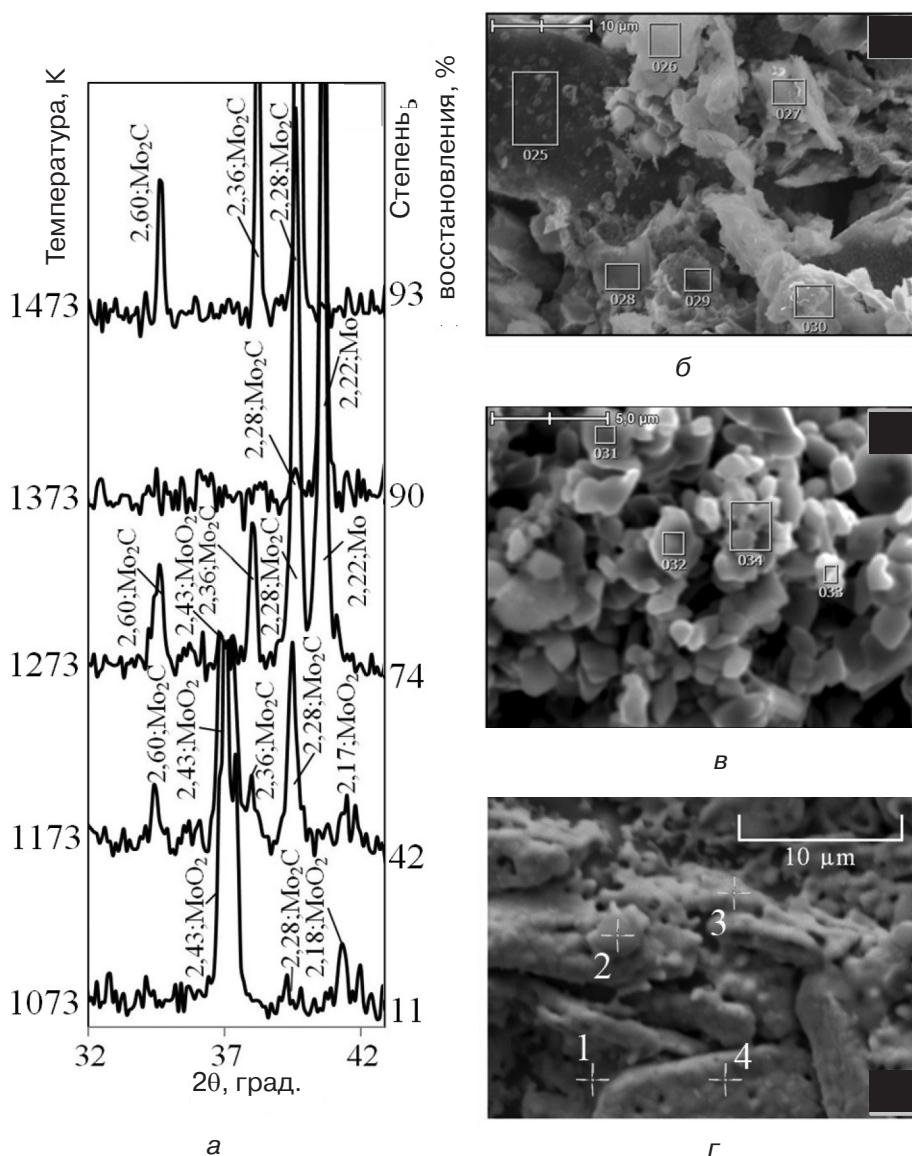


Рис. 2. Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе MoO₃ с увеличением 3000 (б), 7000 (в), 3000 (г) после тепловой обработки при температурах, К: 1073 (б); 1273 (в); 1473 (г)

карбидообразования и металлизации. Микроструктура продуктов восстановления губчатая, спеченная с проявлением частиц восстановленной фазы. После тепловой обработки при 1473 К продукты восстановления характеризуются высокой спеченностью структуры, что, по-видимому, вызывает явление импеданса с затруднением газообмена и повышением в реакционной зоне парциального давления CO, как продукта реакций, смещая равновесие в сторону карбидообразования. Эта закономерность отчетливо проявилась в случае восстановления молибдено- и вольфрамсодержащих компактированных образцов.

Следовательно, углеродотермическое восстановление оксидного молибдено-, вольфрам-, хромо-, ванадий- и ниобийсодержащего сырья в температурном интервале 1073-1473 К дает возможность перевести основную часть оксидов туго-

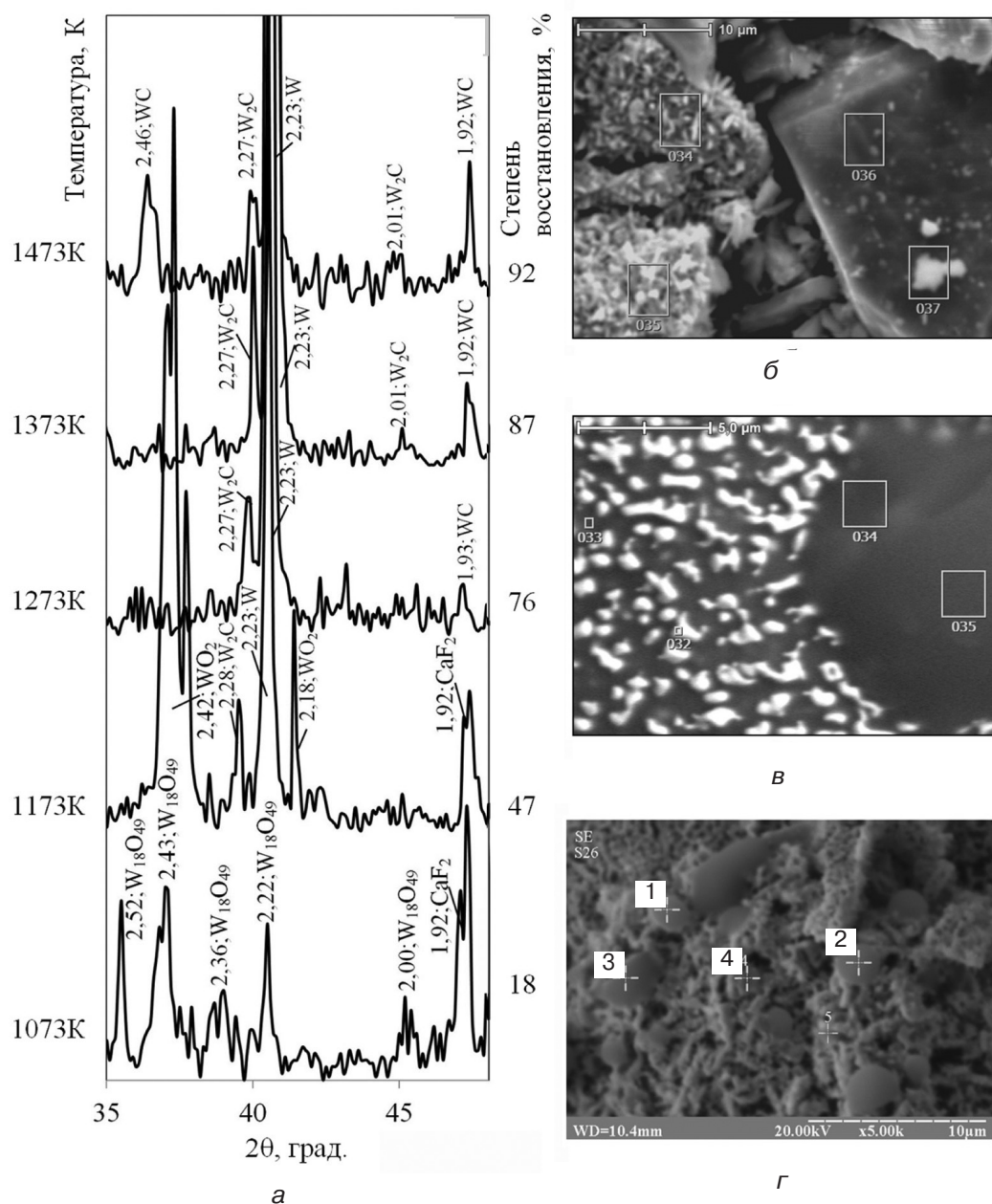


Рис. 3. Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе WO_3 с увеличением 4000 (б), 8000 (в), 5000 (г) после тепловой обработки при температурах, К: 1073 (б); 1273 (в); 1473 (г)

плавких элементов в карбидные соединения и металлы в металлическом состоянии, не склонных к сублимации. Присутствие остаточного углерода позволяет пройти довосстановление оксидной составляющей непосредственно в жидкой ванне в процессе легирования, обеспечивая при этом дополнительную защиту от вторичного окисления, в то время как губчатое строение полученного материала при использовании его в качестве легирующей добавки увеличивает поверхность контакта с жидким металлом, способствуя более быстрому растворению и снижению угара тугоплавких легирующих элементов [3, 4].

Получение и обработка расплавов

Зависимость степени восстановления, % (1), качественного и количественного фазового состава, % (2) образцов на основе MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , оксидного молибденового и шеелитового концентратов после углеродотермического восстановления при температурах 1073-1473 К

T, K		1073	1173	1273	1373	1473
MoO_3	1	11	42	74	90	93
	2	96 MoO_2 + +4 Mo_2C	81 MoO_2 + +19 Mo_2C	54 Mo + +40 Mo_2C + +6 MoO_2	97 Mo + + 3 Mo_2C	100 Mo_2C
WO_3	1	18	47	76	87	92
	2	100 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	69 WO_2 + +23 W + +8 W_2C	83 W + +6 WC + +11 W_2C	79 W + +8 WC + +13 W_2C	77 W + +14 WC + +9 W_2C
Cr_2O_3	1	7	15	60	90	65
	2	100 Cr_2O_3	95,8 Cr_2O_3 + +4,2 Cr_7C_3	32,3 Cr_2O_3 + + 20,3 Cr_3C_2 + +47,4+ Cr_7C_3	17,4 Cr_2O_3 + + 82,6 Cr_7C_3	42,3 Cr_2O_3 + +45,1 Cr_{23}C_6 + + 12,6 Cr
V_2O_5	1	20	40	70	90	97
	2	84,2 (Si,Ca) V_xO_z +5,3 C + +10,5 V_2O_3	66,1 (Si,Ca) V_xO_z +3,1 C + 25,6+ V_2O_3 + 5,2+ VC	85,2 VC +14,8 (Si,Ca) V_xO_z	100 VC	100 VC
Nb_2O_5	1	10	20	45	85	97
	2	100 Nb_2O_5	98 Nb_2O_5 + + 9,2 NbO_2	56,4 Nb_2O_5 + +43,6 NbO_2	91,7 NbC + +8,3 NbO_2	100 NbC
KMo	1	23	29	76	91	95
	2	93 MoO_2 + + 7 CaMoO_4	93 MoO_2 + +7 CaMoO_4	92 Mo + 8 Mo_2C	100 Mo	43 Mo + + 57 Mo_2C
КШИ	1	-	-	25	74	89
	2	-	-	100 CaWO_4	8 CaWO_4 + +89 WC + +3 W_2C	4 CaWO_4 + 91+ WC + +5 W_2C

Примечание: 1 – O/C в шихте составляло 1,33; 2 – шихта с ангидридами содержала 15 %мас. флюса марки АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003); 3 – КМо – оксидный молибденовый концентрат (ТУ 14-5-88-77); 4 – КШИ – шеелитовый концентрат (ОСТ 48-82-81)

Выводы

Исследованы термодинамические закономерности равновесия в системе (Mo, W, Cr, V, Nb)-O-C, предложены более совершенные диаграммы термодинамического равновесия, которые дают удовлетворительное представление об областях существования исследуемых фаз в зависимости от температуры и парциального давления CO. Определены температурные условия для повышения вероятности реакций образования элементов металлических и карбидов, которые имеют относительно невысокую упругость паров. Подтверждена высокая вероятность протекания реакций восстановления высших оксидов элементов, чем низших. При этом получение продуктов восстановления без карбидных фаз является маловероятным.

Уточнены схемы фазовых и структурных превращений при изменении температуры и степени восстановления компактированных технически чистых ангидридов молибдена, вольфрама, хрома, ванадия и ниобия в температурном интервале 1073-

1473 К. Выявлена закономерность влияния температуры углеродотермического восстановления на стадии понижения высших оксидных соединений до более низших с последующими карбидообразованием и металлизацией. Микроструктура образцов после тепловой обработки при 1073 К – слабоспеченная неоднородная “рыхлая”. С повышением температуры углеродотермического восстановления у образцов наблюдается формирование губчатого строения и повышение спеченности с проявлением частиц восстановленных фаз.

Результаты проведенных исследований представляют научный интерес в разработке технических решений по сокращению потерь тугоплавких легирующих элементов в результате их угара при разработке технологических параметров получения и применения металлизированных рудных концентратов и техногенных металлооксидных отходов.



Список литературы

1. Переработка стружки жаропрочной стали ЭП609-Ш способом компактирования под электрическим током с последующим электрошлаковым переплавом / В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашов, Ф. К. Биктагиров и др. // Современная электрометаллургия. – 2009. – № 3. – С. 43-45.
2. Metallurgy губчатых и порошковых лигатур / П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. Д. Пирог и др. – Киев: Техника, 1992. – 128 с.
3. Григорьев С. М. Легирование стали Р6М5 молибденовым металлизированным концентратом // Сталь. – 2005. – № 7. – С. 55-56.
4. Григорьев С. М., Карпунина М. С., Марков, О. В. Совершенствование технологии производства губчатого вольфрама // Там же. – 2000. – № 2. – С. 32-34.
5. Математическая модель термодинамического равновесия в системе Мо-О-С / С. М. Григорьев, В. П. Коляда, Т. А. Георгиева и др. // Там же. – 1997. – № 2. – С. 37-40.
6. Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карпунина М. С. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-О-С применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама // Чер. металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
7. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления хрома // Металл и литье Украины. – 2011. – № 11. – С. 14-20.
8. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ванадия // Там же. – 2011. – № 12. – С. 24-30.
9. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ниобия // Там же. – 2012. – № 1. – С. 26-32.

Поступила 11. 05.2012