

А. С. Петрищев

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

**ЗАВИСИМОСТЬ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ОТ РЕЖИМОВ ТЕПЛООВОЙ ОБРАБОТКИ И СОСТАВА ШИХТЫ**

Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углеродотермического восстановления пентаоксида ниобия. Изучено влияние некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе оксида Nb_2O_5 на степень их разбухания, а также причины, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

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

Досліджено фазові і структурні перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення п'ятиоксиду ніобію. Вивчено вплив деяких технологічних параметрів процесу вуглецевотермічного відновлення таблеток на основі оксиду Nb_2O_5 на ступінь їх розбухання, а також причини, що викликають це явище, для цілеспрямованого регулювання його в промислових умовах.

Ключові слова: п'ятиоксид ніобію, вуглецевотермічне відновлення, фазові перетворення, структурні перетворення, ступінь відновлення, розбухання.

Phase and structural transformations into process of carbothermic recoveries of niobium pentaoxide are investigated. It have been studied agency of some technological factors of process carbothermic recoveries of tablets on the basis of Nb_2O_5 on extent of their swelling, and also the reasons calling this phenomenon, for its purposeful regulating in industrial conditions is spent.

Keywords: niobium pentaoxide, carbothermic recoveries, phase changes, structural transformations, restoration extent, swelling.

Возрастающие потребности в высококачественном инструменте, способном эксплуатироваться при повышенных нагрузках и температурах, приводят к необходимости разработки и применения высоколегированных быстрорежущих сталей. Одним из способов повышения прочности и износостойкости является легирование ниобием [1]. Высокие цены на тугоплавкие легирующие материалы и их нестабильность повышают значимость ресурсо- и энергосбережения в металлургии специальных сталей [2, 3].

Анализ формирования безотходных технологий получения новых легирующих материалов из рудных концентратов и утилизации ценных элементов из техногенных отходов в отечественной и зарубежной практике свидетельствует об их высокой эффективности [4, 5].

Проблемы при создании экономически выгодных технологий в производстве легирующих материалов на основе ниобия с заданными свойствами остаются актуальными. В связи с этим исследования механизма фазовых превращений соединений ниобия необходимы и целесообразны для разработки оптимальных технологических параметров его восстановления и регулирования свойств целевого продукта.

Цель настоящей работы – разработка основных технологических параметров восстановления оксидных рудных концентратов и техногенных ниобийсодержащих отходов; конкретные задачи этого этапа исследований заключаются в изучении

влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе Nb_2O_5 на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473 К в течении 1 ч. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид ниобия Nb_2O_5 с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение О/С = 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). При восстановлении брикетов по заданному температурному режиму контролировали убыль веса образца и изменение его линейных размеров.

Фазовый состав ниобийсодержащих 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 представлений 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 определённых 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 решёткой, 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.

Плотность таблеток после тепловой обработки при 1073 К значительно ниже плотности исходных сырых образцов (рис. 1, а). В температурном интервале 1073-1273 К не выявлено резкого повышения плотности и потери массы таблеток. Это может быть объяснено достаточной активизацией восстановительных и диффузионных процессов лишь при температурах выше 1273 К, при которой отмечен переход Nb_2O_5 в NbO_2 .

Структура образцов после тепловой обработки при температурах 1073-1273 К (рис. 2, б, в) пористая и слабоспечённая. Образование же карбидов NbC выявлено лишь при 1373-1473 К. Структура образцов после тепловой обработки при 1473 К плотноспечённая (рис. 2, г). Активизация восстановительных процессов при тем-

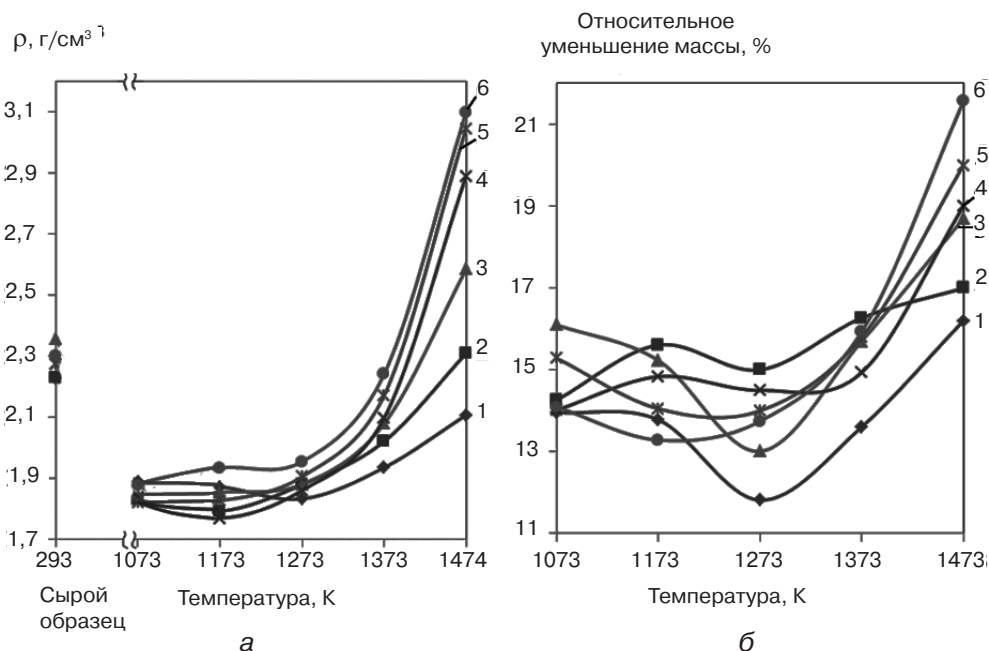


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и изменения массы (б) восстановленных углеродотермическим способом ниобийсодержащих таблеток на основе Nb_2O_5 от температуры процесса: (1) – добавка в шихту АН-295 – 5 %мас.; (2) – добавка в шихту АН-295 – 10; (3) – добавка в шихту АН-295 – 15; (4) – добавка в шихту АН-295 – 20; (5) – добавка в шихту АН-295 – 25; (6) – добавка в шихту АН-295 – 30

пературах 1373-1473 К приводит к повышению потери массы образцов. При этом чётко проявляется дифференциация образцов по плотности, которая повышается с повышением содержания АН-295. С повышением температуры восстановления до 1473 К отмеченная дифференциация становится более чёткой. Следовательно, при температурах близких к 1473 К более чётко отмечается закономерность изменения плотности и изменения массы с изменением содержания флюса в образцах.

Из рис. 1, а видно, что эффект разбухания в большей мере проявился в образцах с содержанием флюса 5-10 %. С повышением содержания АН-295 степень разбухания таблеток снизилась. Это может объясняться тем, что относительно низкое содержание АН-295 осуществляет препятствие спеканию отдельных образовавшихся однородных восстановленных фаз, при этом не образуя блок-слоёв, затрудняющих диффузионные процессы. 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-слоёв флюса с помещёнными между ними частицами восстановленных фаз. При этом затрудняются диффузионные процессы массопереноса и газообмена, сопутствующих разбуханию таблеток. Повышение плотности таблеток с одновременным повышением темпов потери массы указывает на развитие восстановительных процессов, что подтверждается фазовыми исследованиями (рис. 2, а). С повышением температуры до 1473 К отмечается тенденция более высокой потери массы 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 повышенных температурах добавки флюса более

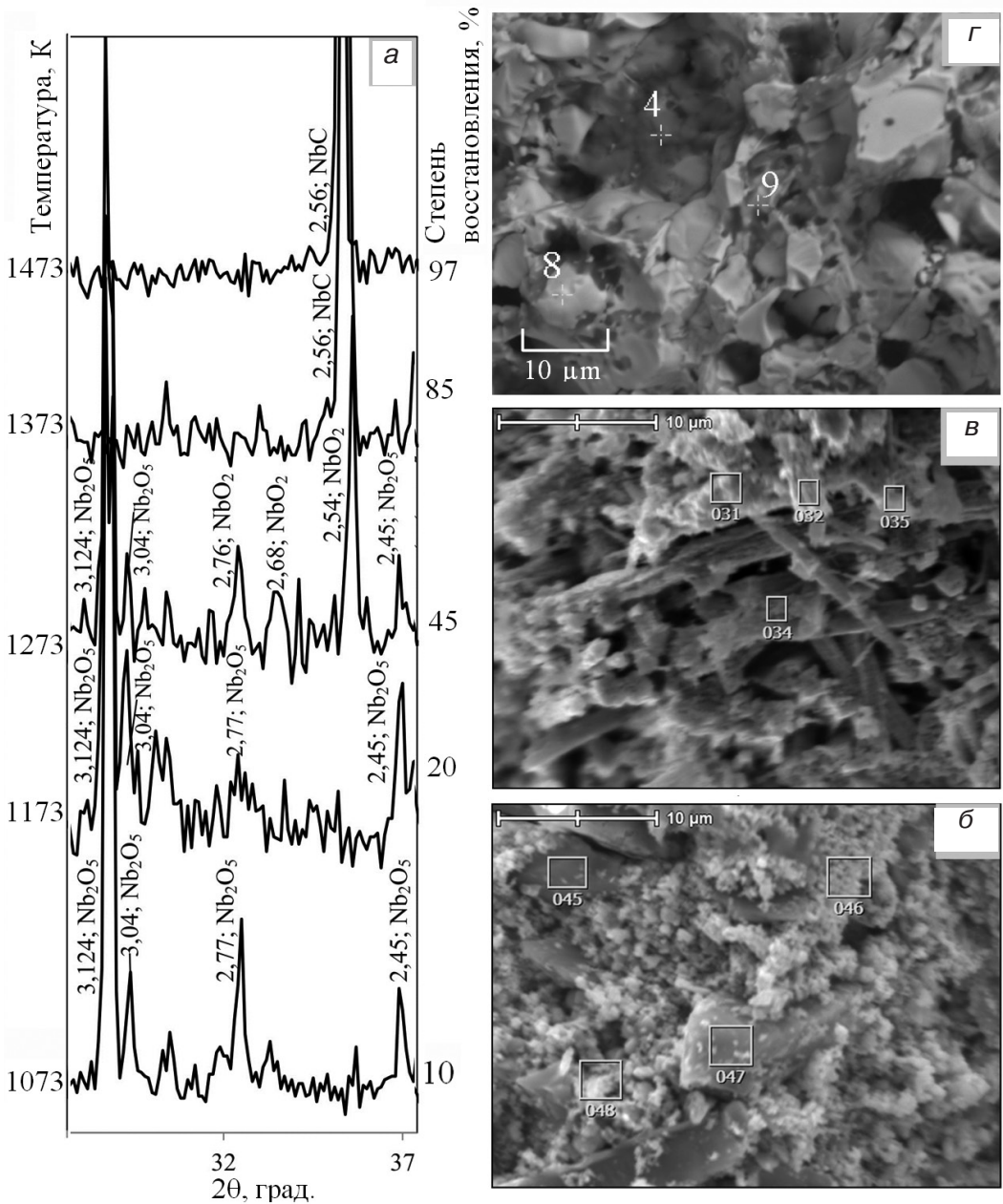


Рис. 2. Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы ниобийсодержащих таблеток на основе Nb_2O_5 с содержанием 15 %мас. флюса АН-295 после углеродотермического восстановления с увеличением $\times 4000$ (б-в), $\times 2000$ (г), восстановленных при температурах, К: б – 1073; в – 1273; г – 1473

5-10 % обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации CO и CO_2 и уменьшения массы образца.

Выводы

- Выявлена закономерность повышения плотности ниобийсодержащих таблеток с повышением содержания в них АН-295 в температурном интервале 1073-1473 К. Это объясняется участием флюса при концентрации 5-10 % как компонента, затрудняющего спекание восстановленных частиц, не усложняя диффузию газовой

фазы, а при концентрации выше 10-15 % 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 10-15 % обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации СО и СО₂ и уменьшения массы образца.

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



Список литературы

1. Геллер Ю. А. Инструментальные стали / Ю. А. Геллер. – М. Металлургия, 1968. – 568 с.
2. Керкхофф Х. Ю. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х. Ю. Керкхофф // Черные металлы. – 2010. – № 10. – С. 61-66.
3. Лейтман М. С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России / М. С. Лейтман // Сталь. – 2008. – № 3. – С. 47-50.
4. Ратцек У. Оптимизированные технологические процессы и улучшенная переработка вторичных материалов / У. Ратцек // Чёрные металлы. – 2009. – № 6. – С. 58-62.
5. Григор'ев С. М. Стратегічні й тактичні напрями ресурсо- та енергозбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей / С. М. Григор'ев // Держава та регіони. Серія: Економіка та підприємництво – Запоріжжя: КПУ. - 2009. – № 6. – С. 70-76.
6. 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. 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. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.

Поступила 27.04.2015