

УДК 621.762

Я.Г. Тимошенко, М.П. ГадзираІнститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ОСОБЛИВОСТІ ДИСПЕРГУВАННЯ СПЕЧЕНИХ ЗАЛІЗНИХ КОТУНІВ ТА ВЗАЄМОДІЯ ЇХ ІЗ НАНОРОЗМІРНИМ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМ КАРБІДОМ КРЕМНІЮ

Ключові слова: твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію, спечений концентрат залізної руди, диспергування, гомогенізація

Досліджено процеси диспергування спечених залізних котунів і взаємодію їх із нанодисперсним порошком твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію за високої температури. Вивчено фазовий склад та особливості мікроструктури отриманих продуктів.

Вступ

Технології виробництва губчастого заліза, або заліза прямого відновлення DRI (Direct Reduced Iron), переважно у вигляді металізованих котунів, і заліза гарячого брикетування HBI (Hot Briquetted Iron) належать до найперспективніших напрямів ефективного розвитку світової металургії. Використання губчастого заліза при виплавці сталі (здебільшого електродуговим способом, на відміну від доменного процесу) дає змогу виробляти високоякісний економічно вигідний (завдяки відносно низькій енергоємності) та екологічно чистий метал, який відповідає високим вимогам галузей машинобудування (авіа-, суднобудування й т. ін.) [1]. Усі ефективні методи прямого відновлення заліза базуються, власне кажучи, на одному процесі: багата залізорудна сировина – руда чи котуни зі вмістом заліза не менш ніж 70% відновлюються до вмісту заліза 85–90% спеціальною газовою сумішшю за високої температури. Нині розроблено багато нових технологій виробництва сталей спеціального складу або зі спеціальними властивостями. Ці процеси передбачають електродугову плавку у вакуумі, електронно-променевою плавку чи електрошлаковий процес [2]. Передільний або ливарний чавун і продукти з чорних металів, отриманих шляхом прямого відновлення (губчасте залізо), разом із металевими відходами та брухтом є вихідними матеріалами для виробництва сталі. До них додають шлакотвірні добавки, такі як негашене вапно, флюорит, розкиснювачі (феромарганець, феросиліцій, алюміній) і легувальні елементи (хром, кремній, алюміній, ванадій, молібден, вольфрам, титан, ніобій тощо). Інформація щодо взаємодії оксиду заліза чи збагаченої залізної руди з карбідами металів у доступній літературі досить обмежена; зазначений процес потребує шир-

© Я.Г. ТИМОШЕНКО,
М.П. ГАДЗИРА, 2011

шого дослідження у зв'язку з розвитком нанотехнології спеціальних лігатур.

Тому метою цієї роботи є вивчення особливостей диспергування спеченого концентрату залізної руди та його взаємодії з нанорозмірним порошком карбиду кремнію в широкому інтервалі температур.

Експериментальна частина

Для дослідження використовували порошок нанорозмірного нестехіометричного карбиду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію SiC-C) [3–5] і спечений концентрат залізної руди (СКЗР) Полтавського гірничо-збагачувального комбінату у вигляді котунів (ТУ 14-9-385-92). Сирі котуни у вигляді кульок діаметром до 20 мм (ТУ 14-9-385-92) формуються переважно з вологих високодисперсних (пилподібних) частинок оксиду заліза, вміст якого сягає до 90 мас.%. Диспергування та змішування вихідних компонентів здійснювали у планетарних млинах (установка «Санд» і двовалковий млин типу «рольганг») за масового співвідношення шихти до розмелювальних тіл 1:6. Отримані порошкові суміші масою 15 г брикетували у сталевій прес-формі й піддавали термічній обробці в сушильній шафі на повітрі та в індукційній печі в середовищі аргону.

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-УМ1 (CuK_α - випромінювання). Мікроструктуру продуктів взаємодії досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа «Superprobe-733». Питому поверхню визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту. Середній розмір частинок обчислювали за формулою $D = \frac{6}{\rho \cdot S}$, де D – середній розмір частинок порошку (нм), ρ – густина речовини порошку (г/см^3), S – питома поверхня речовини порошку ($\text{м}^2/\text{г}$).

Результати та обговорення їх

Диспергування попередньо подрібнених до 2 мм частинок спечених залізних котунів у двовалковому млині в металевому барабані, стінки

якого футеровано твердосплавними пластинками (WC-Co), що забезпечує лінійну швидкість при обертанні до 0,6 м/с, призводить до формування високодисперсного стану (рис. 1а). Подрібнення відбувалося в середовищі дистильованої води, маса твердосплавних кульок у шість разів перевищувала масу подрібненого СКЗР, що відповідає стандартним умовам подрібнення крихких матеріалів. Як видно з рисунка, середній розмір частинок зменшується протягом 72 год процесу. Подальша обробка суттєво не змінює розміру частинок, навпаки, він може зростати за рахунок агломерації їх. Слід зазначити, що досягнутий мінімальний розмір частинок – 100 нм – пов'язано з конструкційними особливостями використовуваного металевого барабану, швидкістю двовалкового млина, співвідношенням мас кульок і концентрату залізної руди, кількістю води та температурою середовища. Будь-яка зміна умов процесу подрібнення може вплинути на його результат. Наприклад, зміна швидкості млина, що забезпечує лінійну швидкість при обертанні до 3,3 м/с, чи діаметра металевого барабану призводить до формування дисперсного стану протягом меншого часу (рис. 1б). Хід кривих на рис. 1а та 1б ідентичний, проте у другому випадку такий самий розмір частинок досягається вже через 9 год. Слід зазначити, що за всіх умов мінімально досяжний середній розмір частинок становить 100–110 нм, а це може свідчити про структурні особливості СКЗР.

При сухому розмелюванні подрібнених частинок спеченого збагаченого концентрату залізної руди відбувається процес налипання порошку на стінки барабану вже протягом кількох годин, що перешкоджає формуванню високодисперсного стану.

При такій обробці порошкових сумішей нанорозмірного нестехіометричного карбиду кремнію та диспергованих частинок СКЗР утворюються однорідні високодисперсні системи, причому середній розмір частинок сформованих сумішей може знижуватися за певного співвідношення компонентів, що зумовлюється реалізацією схильного до подальшого руйнування агломерованого станів як нестехіометричного карбиду кремнію,

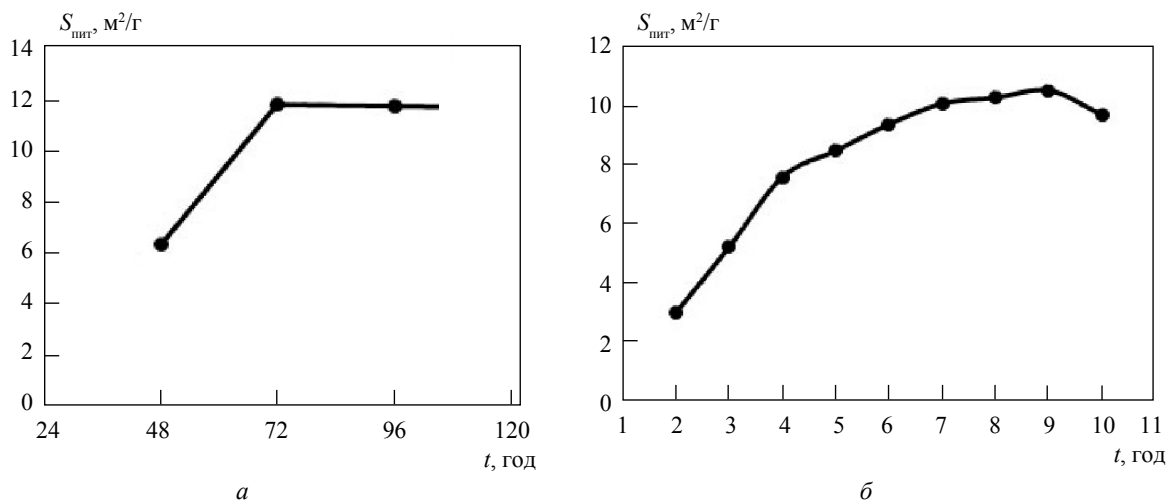


Рис. 1. Залежність питомої поверхні порошку СКЗР (котунів) від часу розмелювання у дистильованій воді на двовалковому млині (а) та на планетарному млині типу «Санд» (б)

так і СКЗР (див. таблицю). Варто зазначити, що відсутність закономірності у формуванні вискодисперсного стану сумішей можна пояснити складом СКЗР, до якого входять фази оксидів кремнію, алюмінію, кальцію, титану, марганцю та інших елементів; загальна кількість їх не перевищує 20% (ТУ 14-9-385-92). Найбільша частка домішкових оксидів припадає на оксид кремнію, поведінку якого варто брати до уваги в умовах формування сумішей у присутності води.

У процесі термообробки попередньо брикетованих порошкових сумішей вихідних компонентів упродовж 1 год в індукційній печі в середовищі проточного аргону фіксується зміна маси зразків (рис. 2). Збільшення маси спостерігається в деяких порошкових сумішах при 1100 та 1200 °С, що можна пояснити утворенням нових фаз зі вмістом азоту й кисню. Із підвищенням температури відбувається реакція оксиду заліза з карбідом кремнію. На ранніх стадіях взаємодії SiC-C окиснюється з утворенням діоксиду кремнію, який може реагувати з карбідом кремнію з утворенням газоподібних компонентів [6].

При всіх температурних режимах процеси, які відбуваються в реакційному об'ємі, мають різну швидкість; зокрема процеси відновлення домінують над процесами окиснення в області тем-

ператур 1300–1500 °С. Криву залежності зміни маси порошкових продуктів (рис. 2) можна умовно поділити на три температурні області. В інтервалі температур 800–1000 °С маса всіх порошкових сумішей відносно стала. Незначна зміна маси зразків свідчить про ймовірний перебіг процесу втрати зразками абсорбованої води (одночасно з окисненням). В області температур 1050–1300 °С спостерігається збільшення маси у зразках, що містять 90, 80, 70 мас.% SiC-C відповідно. За такої температури процес окиснення здійснюється найпомітніше. Ці результати добре узгоджуються з літературними даними [6],

Таблиця. Величина питомої поверхні порошкових сумішей після гомогенізації у дистильованій воді на двовалковому млині протягом однієї доби

№ зразка	Склад вихідних сумішей, мас.%	Питома поверхня порошку $S_{шт}$, м ² /г
1	90(SiC-C) – 10 СКЗР	19,22
2	80(SiC-C) – 20 СКЗР	23,75
3	70(SiC-C) – 30 СКЗР	25,06
4	60(SiC-C) – 40 СКЗР	17,12
5	50(SiC-C) – 50 СКЗР	13,95
6	40(SiC-C) – 60 СКЗР	19,25
7	30(SiC-C) – 70 СКЗР	17,03
8	20(SiC-C) – 80 СКЗР	16,49
9	10(SiC-C) – 90 СКЗР	16,94

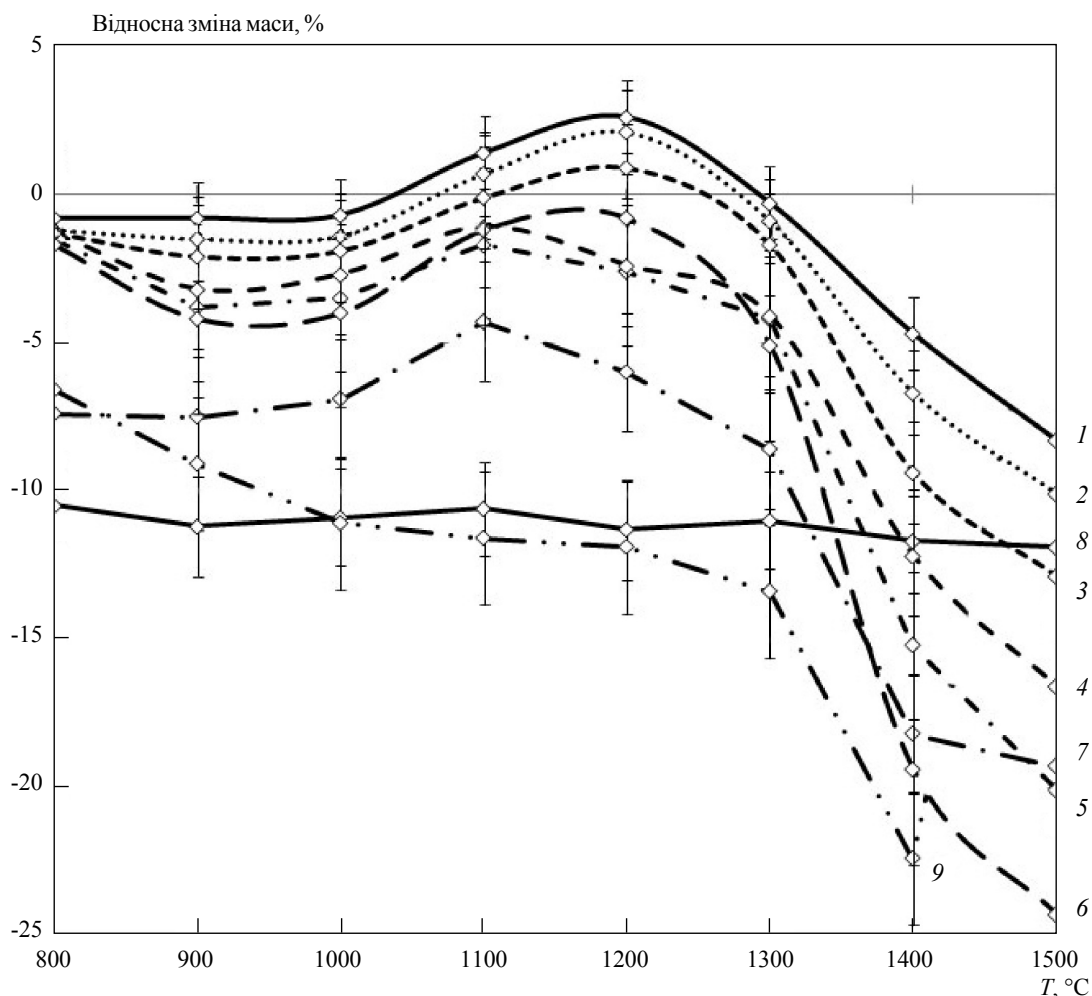
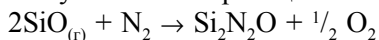


Рис. 2. Залежність зміни маси порошкового продукту від температури у процесі взаємодії в індукційній печі. Номери кривих відповідають номерам зразків

за якими окиснення карбиду кремнію інтенсивно відбувається при 1100–1200 °С.

Формування брикетів із порошкових сумішей провадили без попереднього вакуумування їх, тому в об’ємі пресованих зразків міститься певна кількість азоту. Як відомо, присутній у суміші оксид заліза є каталізатором адсорбції азоту. Одночасно з окисненням SiC-C імовірно також утворення нових фаз зі вмістом сорбованих молекул азоту й кисню за реакцією:



Найвиразніше збільшення маси фіксується у зразку 1 при 1200 °С й становить $\approx 2,6\%$. Для

решти зразків ці процеси відбуваються менш помітно через зниження масового вмісту порошку SiC-C. Область вищих температур 1300–1500 °С характеризується значною втратою маси порошкових продуктів (рис. 2). У зразку 6 зафіксовано найбільшу втрату маси, яка становить $24,3 \pm 2\%$. Це свідчить про перебіг відновлювального процесу, максимум активності якого припадає на температуру 1400 °С.

При підвищенні температури до 1500 °С всі порошкові суміші втрачають і далі масу, за винятком зразка 8, маса якого за всіх температурних режимів залишається сталою (рис. 2). Як

відомо [7], поверхня скла абсорбує воду з атмосфери з поступовим утворенням гідратної оболонки і вміст води у склі сягає 3,5 мас.%. Цей процес

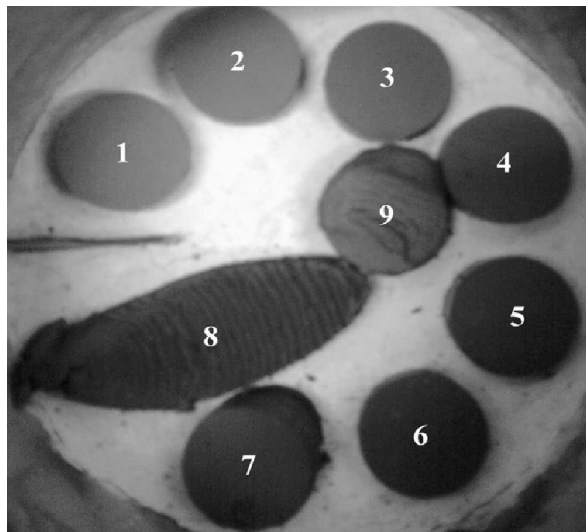


Рис. 3. Брикети порошкових сумішей системи SiC-C – СКЗР після термічної обробки при 1000 °С. Номери на рисунку відповідають номерам зразків

також може відбуватися у воді під час диспергування СКЗР, який містить певну кількість SiO_2 .

Як показано на рис. 3, зразок 8 при нагріванні збільшується в об'ємі за рахунок внутрішнього випаровування гідратної оболонки на ранніх стадіях нагрівання, причому таке явище відбувається при всіх температурних режимах.

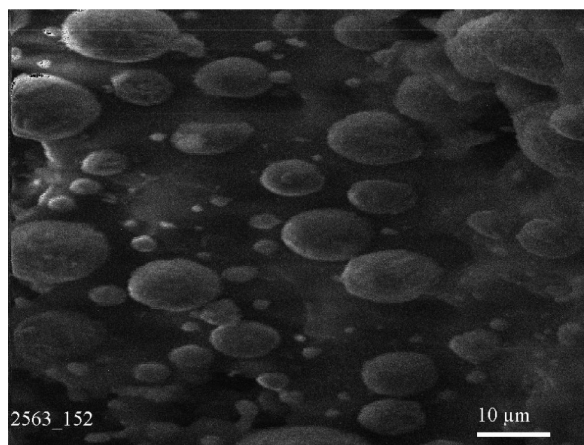


Рис. 4. Фрагмент мікроструктури продукту взаємодії при 1400 °С у зразку 8

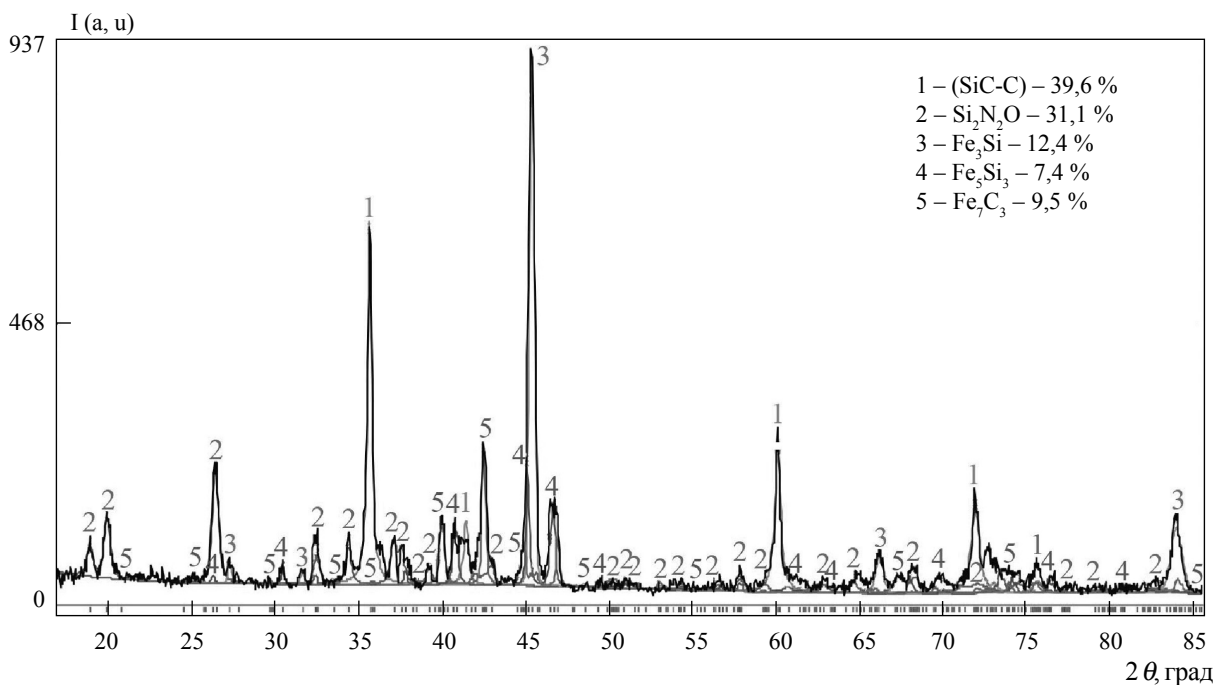


Рис. 5. Фрагмент рентгенограми продукту взаємодії при 1600 °С у зразку 4

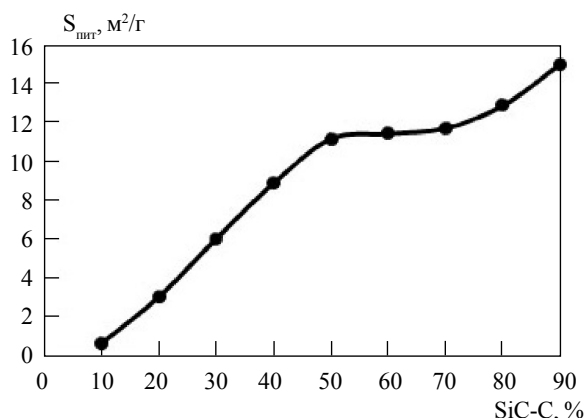


Рис. 6. Залежність питомої поверхні диспергованих частинок спечених порошкових продуктів при 1100 °С від вмісту SiC-C

На рис. 4 видно, що цей зразок має губчасту будову через наявність замкнених сферичних пор; в усьому дослідженому інтервалі температур суттєвих змін у структурі не відбувається. Наявні пори можна поділити на два класи: малі (1–2 мкм) та великі (10–15 мкм). Проміжних за розмірами пор дуже мало, що може свідчити про формування структури на початковій стадії нагрівання (до 800 °С).

При термічній обробці порошкових сумішей формується поліфазний склад системи SiC-C – СКЗР. При високотемпературній взаємодії протягом 30 хв у зразку 4 відбувається повне відновлення оксиду заліза (рис. 5); у ньому виявлено фази силіцидів заліза та високовуглецевого карбіду заліза.

Дисперсний стан продуктів взаємодії у зазначених системах формується при термічній обробці у планетарному млині (рис. 6). Як видно з рисунка, середній розмір частинок зменшується зі зростанням вмісту SiC-C до 50 мас.%. Це пов'язано з нанорозмірним станом частинок SiC-C, що призводить до утворення агломератів у процесі відновлення оксиду заліза.

Висновки

1. Встановлено, що в процесі диспергування СКЗР (котунів) формуються нанорозмірні частинки, середній розмір яких при гомогенізації з нанорозмірним порошком SiC-C зменшується.

2. Виявлено, що у процесі нагрівання порошкових сумішей SiC-C – СКЗР відбувається зміна маси зразків за рахунок процесів відновлення оксиду заліза й утворення фаз оксиду та оксинітриду кремнію.

3. Показано, що взаємодія нестехіометричного карбіду кремнію зі СКЗР може відбуватися з повним відновленням оксиду заліза й подальшим утворенням фаз силіцидів заліза Fe_3Si , Fe_5Si_3 та високовуглецевого карбіду заліза Fe_7C_3 .

Исследованы процессы диспергирования спеченных железных окатышей и взаимодействие их с нанодисперсным порошком твердого раствора углерода в карбиде кремния при высокой температуре. Изучены фазовый состав и особенности микроструктуры полученных продуктов.

Ключевые слова: твердый раствор углерода в карбиде кремния, спеченный концентрат железной руды, диспергирование, гомогенизация

The processes of dispersion sintered iron ore pellets and their interaction with nanodisperse powder solid, the phase composition and features microstructure obtained products were investigated.

Key words: solid solution of carbon in silicon carbide, sintered concentrate iron ore, dispersion, homogenizing

1. Рябов А.В., Чуманов И.В., Шишимиров М.В. Современные способы выплавки стали в дуговых печах: Учебное пособие. – М.: Теплотехник, 2007. – 192 с.
2. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. – Т. 3: Внепечная металлургия стали. – М.: Теплотехник, 2010. – 543 с.
3. О сверхстехиометрическом углероде в кристаллах карбида кремния / Гадзыра Н.Ф., Гнесин Г.Г., Андреев А.В. и др. // Неорганические материалы. – 1996. – 32, № 7. – С. 816–820.
4. Synthesis and Structural peculiarities of Nonstoichiometric v-SiC / М.Р. Gadzyra, G.G. Gnesin, O.O. Mykhaylyk, O.V. Andreyev // Diamonds and Related Materials. – 1998. – 7. – P. 1466–1470.
5. Гадзыра Н.Ф., Гнесин Г.Г., Михайлик А.А. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9–10. – С. 15–18.
6. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
7. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: Техносфера, 2006. – 576 с.