

УДК 669.046.46

©Григорьев С.М.¹, Петрищев А.С.²

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Исследованы фазовые превращения в процессе углеродотермического восстановления оксида хрома Cr₂O₃. 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 хромосодержащего 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.

С.М. Григор'єв, А.С. Петрищев. Вдосконалення методу визначення ступеня відновлення хромовмісної оксидної сировини. Досліджено фазові перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксиду хрому Cr₂O₃. 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 хромовмісної 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.

S.M. Grygor'ev, A.S. Petryshev Perfection of the method of definition of degree of restoration of chromium – containing oxide raw materials. Phase transformations of the process of carbon-thermal of chromium oxide Cr₂O₃ were investigated. The high probability of parallel carbide-forming along with metallization was revealed. Fractographs and results of the x-ray microanalysis confirmed and specified the picture of phase transformations. On the basis of a complex of research an express method of definition of degree of restoration chromium –containing raw materials, providing productivity increase by 10-12 times, in comparison with known analytical ways and meeting express analysis requirements was developed and tested..

Keywords: probability of reactions, phase transformations, carbon-thermal, restoration, carbide-forming, an express method.

Постановка проблемы и анализ последних публикаций. Практика и накопленный опыт производства и использования тугоплавких губчатых легирующих материалов, полученных методами порошковой металлургии, подтверждают перспективность этого направления [1,2]. В отечественной металлургии получила развитие технология производства карбидизированных хромосодержащих брикетов, использование которых при выплавке специальных сталей отличается высокой эффективностью [3,4].

Поэтому 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 [5,6].

Цель работы заключалась в оптимизации технологических параметров производства

¹ д-р техн. наук, доцент, ЗНУ «Запорожский национальный университет», г. Запорожье

² аспирант, ЗНТУ, «Запорожский национальный технический университет», г. Запорожье

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 хромосодержащих техногенных отходов и рудных концентратов.

Изложение основного материала. Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473К в течении 1 часа. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид хрома Cr_2O_3 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 хромосодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанных в работе [7]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Качественный и количественный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [8, 9].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, оснащенного системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСМА) JED 2200, производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [10] 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.

В хромовой руде, а также в большинстве металлооксидных техногенных хромосодержащих отходах хром в основном сосредоточен в виде наиболее стабильного оксида хрома Cr_2O_3 . В случае присутствия высших оксидов хрома CrO_3 и CrO_2 , их углеродотермическое восстановление или распад с образованием Cr_2O_3 весьма вероятны уже на начальных стадиях тепловой обработки [11].

В процессе восстановления, проходящего в гетерогенной системе Cr-O-C, основная доля кислорода удаляется за счёт присутствующего в системе углерода и монооксида углерода, при этом неизбежен процесс карбидообразования [12].

На дифрактограммах рис.1 и соответствующей табл.1 с данными количественного анализа пред-

ставлены результаты углеродотермического восстановления хромосодержащих оксидных таблеток в температурном интервале 1073-1473К.

Видно, что образец, восстановленный при 1073К, в основном состоит из оксида Cr_2O_3 . С

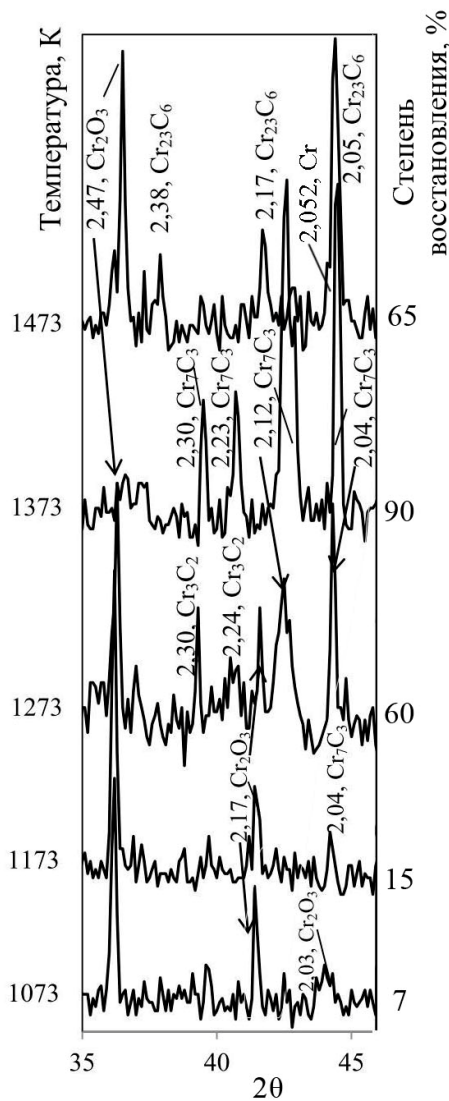


Рис. 1 - Участок дифрактограмм хромосодержащих таблеток на основе Cr_2O_3 с разной степенью восстановления после углеродотермического восстановления при различных температурах

Таблиця 1
 Количественное соотношение основных фаз Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Cr в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
Cr_2O_3	100	95,8	32,3	17,4	42,3
Cr_3C_2	0	0	20,3	0	0
Cr_7C_3	0	4,2	47,4	82,6	0
Cr_{23}C_6	0	0	0	0	45,1
Cr	0	0	0	0	12,6

Повышением температуры восстановления до 1473К в образце обнаружен карбид Cr_{23}C_6 (45,1%) и хром металлический в количестве 12,6%, а пики других карбидов не выявлены. Повышение остаточного содержания Cr_2O_3 до 42,3 %, относительно образцов, восстановленных при 1273К и 1373К, может объясняться плотной оплавленной структурой, что могло препятствовать газообмену в процессе восстановления с развитием явления импеданса [13].

Для более полного представления о фазовых и структурных превращениях, протекающих при углеродотермическом восстановлении металлооксидного хромосодержащего сырья, было проведено исследование микроструктуры образцов с применением рентгеновского микроанализа (рис.2, табл.2). Из рис. 2,а видно, что после восстановления при 1073К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек размерами до 10 мкм.

повышением температуры восстановления до 1173К наблюдается появление небольшого количества карбида Cr_7C_3 в количестве 4,2%.

Более активное карбидообразование отмечено лишь с повышением температуры до 1273К. В образцах выявлены вместе с Cr_2O_3 карбиды Cr_3C_2 и Cr_7C_3 в количестве 20,3% и 47,4% (табл.1). С повышением температуры до 1373К прослеживается дальнейшее уменьшение количества оксида хрома до 17,4%, с повышением содержания карбидной фазы до 82,6%. При этом выявлен лишь один карбид Cr_7C_3 . С

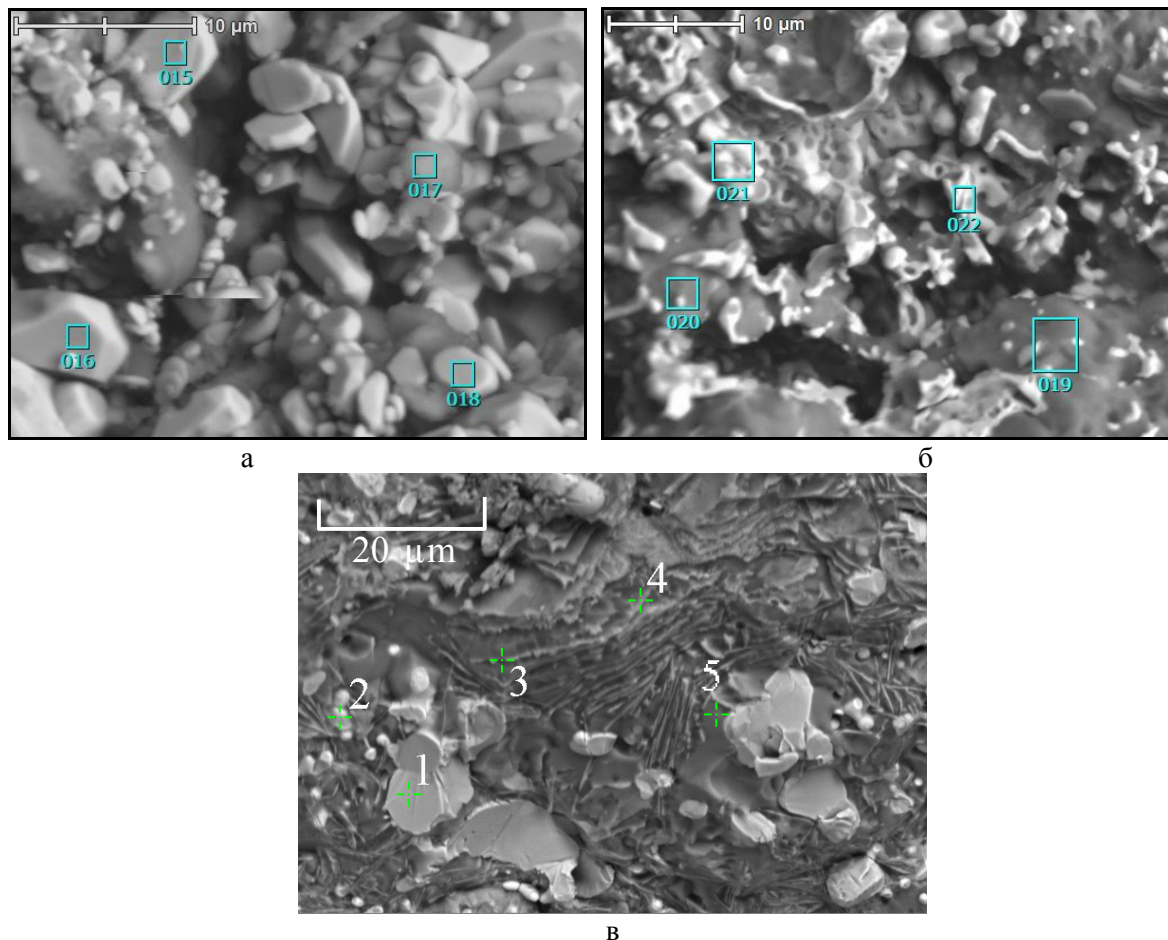


Рис. 2 - Фрактограммы изломов образцов с увеличением x4000 (а), x3000 (б), X2000 (в), восстановленных при температурах: а – 1073К; б – 1273К; в – 1473К

Спектрами 15,16 и 18 отмечены недовосстановленные частицы оксида хрома с небольшим содержанием сопутствующих примесей и с остаточным содержанием кислорода 9,99, 8,75 и 11,41% мас. соответственно. Спектр 17 указывает на частицу примеси с 58,65% мас. кремния.

С повышением температуры восстановления до 1273К в структуре излома образца наблюдаются светлые спеченные округлые частицы в более темной матрице (рис. 2, б). Результаты рентгеновского микроанализа свидетельствуют, что более светлые округлые частицы (спектры 21,22) содержат меньшее количество кислорода (2,50-2,86% мас.) и примесей Al, Si и Ca, чем матрица (спектры 19, 20). Основываясь на полученные данные с уверенностью можно предположить, что спектры 21 и 22 указывают на карбидные образования, а спектры 19 и 20 - на недовосстановленную хромосодержащую оксидную составляющую и примеси.

Таблица 2

Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	C	O	Al	Si	Ca	Cr	Итог
1073К							
015	0,92	9,99	0	1,58	0,4	87,11	100
016	0,75	8,75	0	1,88	0,48	88,14	100
017	3,54	17,02	0,28	58,65	1,61	18,90	100
018	0,73	11,41	0	1,50	0,46	85,90	100
1273К							
019	3,57	27,63	0,96	43,90	1,72	22,22	100
020	4,03	27,13	1,09	44,47	6,05	17,23	100
021	2,50	2,92	0,73	6,83	1,58	85,44	100
022	2,86	2,71	0,53	5,56	1,33	87,00	100
1473К							
1	0	5,32	0	0,46	0,49	93,73	100
2	3,45	19,39	0,06	1,55	0,47	75,08	100
3	2,90	62,25	0,82	8,14	1,40	24,49	100
4	0,40	27,83	0,79	8,45	21,41	41,12	100
5	6,38	40,02	2,47	9,12	26,54	15,47	100

* - Определение элемента F не выполнялось.

** - Данные по углероду приведены в сравнительных целях.

В образцах, восстановленных при температуре 1473К структура плотноспеченная (рис.2,в) с округлыми светлыми включениями с размерами до 15 мкм в темной, имеющей слоистое строение матрице. Излом с выраженным сколом как матрицы, так и округлых частиц, говорит о целостности и повышенной хрупкости структуры. Спектры 1-5 указывают, что наименьшее количество кислорода и примесей содержится в округлых включениях (т.1), что может указывать на карбидную или металлическую природу данной фазы. В т.2 выявлено большее содержание кислорода, чем в т.1 (19,39% мас.). Это также может быть карбидная или окси-карбидная фаза. В точках 3-5 выявлено повышенное содержание кислорода, Al, Si и Ca, что характерно для комплекса недовосстановленного оксида хрома вместе с сопутствующими примесями.

Проведенные исследования микроструктуры с использованием рентгеновского микроанализа хорошо согласовываются с фазовым анализом и также указывают на активное карбидообразование, проходящее с повышением температуры в процессе углеродотермического восстановления оксидного хромосодержащего сырья.

При этом из рис.1 четко прослеживается закономерность того, что интегральная интенсивность линий Cr₂O₃ и Cr₇C₃ или Cr₂₃C₆ зависит от температуры обработки и, следовательно, от степени восстановления хромосодержащего оксидного сырья.

Основным технологическим критерием оценки качества хромосодержащего карбидизи-

рованного 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 хромо-содержащего легирующего материала необходимы данные о степени восстановления оксида хрома, 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 хромо-содержащего 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 $d_{hkl} = 2,47 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ и с $d_{hkl} = 2,04 \text{ Cr}_7\text{C}_3$ или $d_{hkl} = 2,05 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6$ (рис.1). После чего необходимо построить градуировочную зависимость $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/I_{\text{Cr}_7\text{C}_3}(I_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6})$ от степени восстановления. В качестве альтернативного варианта можно выбрать линии с $d_{hkl} = 2,47 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ и с $d_{hkl} = 2,12 \text{ Cr}_7\text{C}_3$ или $d_{hkl} = 2,17 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6$. После этого отбираются пробы контролируемого материала, подвернутся рентгенографированию и определяется отношение $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/I_{\text{Cr}_7\text{C}_3}(I_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6})$. 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 был обнаружен хотя бы один из карбидов Cr_7C_3 или Cr_{23}C_6 , что и определяет эффективность применения предлагаемого метода.

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

Приведенные результаты определения степени восстановления металлоксидного хромо-содержащего сырья, восстановленного углеродотермическим способом, отличаются высокой сходимостью с таковыми, полученными стандартным аналитическим способом [14,15].

Выводы

Выявлено, что восстановление Cr_2O_3 углеродом в температурном интервале 1073-1473К сопровождается образованием карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Cr. Целевой продукт состоит в основном из карбидов, хрома и остаточного Cr_2O_3 . Экспериментально подтверждено, что восстановительный процесс протекает через карбидообразование и металлизацию. 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 Cr_2O_3 , обеспечивающий повышение производительности в 10-12 раз по сравнению с известными аналитическими способами и удовлетворяющий требованиям экспресс-анализа.

Список использованных источников:

1. Ожогин В.В. Использование нетрадиционных восстановителей в производстве металлургических брикетов / Ожогин В.В., Жерлицина О.В., Бочек А.П. [и др.] // Сталь. - 2007. - №1. - С. 96-99.
2. Ковалев А.М. Некоторые физико-химические закономерности восстановления окислы прецизионного сплава 79МН / Ковалев А.М., Григорьев С.М. // Черные металлы. - 2007. - №10. - С. 8-10.
3. Григорьев С.М. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстанов-

- лени хромовой руды / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко, М.С. Карпунина [и др.] / Изв. вузов. Черная металлургия. - 2000. - №3. - С. 29-31.
4. Григорьев С.М. Экономическая эффективность снижения себестоимости выплавки коррозионностойкой стали с использованием хромосодержащих брикетов / Григорьев С.М., Зезюлин А.С. // Черные металлы. - 2004. - №6. - С. 16-19.
5. Х.Ю. Керкхофф. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х.Ю. Керкхофф // Черные металлы. - 2010. - №10. - С. 61-66.
6. Лейтман М.С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России / Лейтман М.С. // Сталь. - 2008. - №3. - С. 47-50.
7. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ/ С.С.Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Металлургия. – 1970. – 366с.
8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л. И. Миркин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. - 1961. – 863с.
9. Нарита. К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита - М.: Металлургия, 1969. - 166 с.
10. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. Ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
11. Петрищев А.С. Анализ и построение диаграммы термодинамического равновесия в системе Cr-O-C применительно к технологии металлизации хромосодержащего оксидного сырья / Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія “Металургія”. - 2010.- № 12.- С. 39-45.
12. Петрищев А.С. Термодинамический анализ применительно к технологии получения хромосодержащей лигатуры/ Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія “Металургія”. - 2010.- № 12.- С. 237-241.
13. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Металлургия, 1976. - 360с.
14. ГОСТ 28657-90 (ИСО 4695-84). Руды железные. Метод определения восстановимости; Введ. 01.07.91. - М.: Издательство стандартов, 1990. – 10 с.
15. А.с. 1469402 СССР, G01N23/20. Способ контроля степени восстановления молибденового концентрата / В.И. Бабенко, С.М. Григорьев, О.В. Утенкова, В.П. Бражевский. Заявл. 22.04.87. – №4233654/23–25. – Оpubл. 30.03.89. Бюл. 12. – 6 с.

Bibliography:

1. Ozhogin V.V. Use of nonconventional reducers in manufacture metallized cakes / Ozhogin V. V, Zherlitsina O. V, Bochek A.P. [etc.]// Steel. - 2007. - №1. - p. 96-99. (Rus.)
2. Kovalev A.M. Some physical and chemical regularity of restoration of a calx of precision alloy 79MH / Kovalev A.M., Grigorev S.M.// Ferrous metals. - 2007. - №10. - P. 8-10. (Rus.)
3. Grigoriev S.M. Phase and material transformations at carbothermic restoration of chromic ore / S.M.Grigoriev, A.S.Moskalenko, M.S.Karpunina [etc.] / Proceedings high schools. Ferrous metallurgy. - 2000. - №3. - P. 29-31. (Rus.)
4. Grigoriev S.M. Economic efficienc of decrease in the cost price of smelting corrosionproof steels with use chrome-bearing cakes / Grigorev S.M., Zezjulin A.S.//Black metally. - 2004.№6. - P. 16-19. (Rus.)
5. H.J.Kerkhoff. Explosion of the prices for raw materials - threat to economic lifting / H.J.Kerkhoff//Ferrous metals. - 2010. - №10. - P. 61-66. (Rus.)
6. Lejtman M. S. Refractory metals: a condition of the market and an application prospect in Russia / Lejtman M. S // Steel. - 2008. - №3. - P. 47-50. (Rus.)
7. Gorelik S.S. Radiographic and electron-optic analysis. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov J.A. / - M: Metallurgy. - 1970. – 366 p. (Rus.)
8. Mirkin L.I. Spravochnik on X-ray crystal analysis of polycrystals / L.I.Mirkin. - M: the state publishing house of the physical and mathematical literature. - 1961. – 863 p. (Rus)
9. Narita. K. Kristallicheskaja struktura nonmetallic switched on in steels / K.Narita - M: metallurgy, 1969. - 166 p. (Rus.)
10. The Practical raster electronic microscopy / Under release. J. Goldstein, H.Jakovitsa. - M: the World, 1978. - 656 p. (Rus.)

11. Petrishchev A.S. Analys and construction of the diagramme of thermodynamic equilibrium in system Cr-O-C with reference to metallization production engineering chrome-bearing oxide raw materials / A.S. Petrishchev, S.M.Grigorev, I.V. Prus // Scientific works DonNTU. " Metallurgy ". - 2010. № 12. - P. 39-45. (Rus.)
12. Petrishchev A.S. Thermodynamic the analysis with reference to reception production engineering chrome-bearing foundry alloys/ A.S. Petrishchev, S.M.Grigorev, I.V. Prus. // Scientific works DonNTU. " Metallurgy ". - 2010. № 12. - P. 237-241. (Rus.)
13. Interacting of oxides of metals with carbon / V.P. Eljutin, Ju.A. Pavlov, V.P. Poljakov, B.M. Sheboldaev. - M: metallurgy, 1976. – 360 p. (Rus)
14. GOST 28657-90 (International Organization for Standardization 4695-84). Ores iron. A method of definition of reducibility; 01.07.91. - M: Standards Publishing House, 1990. - 10 p. (Rus.)
15. A.c. 1469402 USSR, G01N23/20. A way of control of extent of restoration molybdenum concentrate / V.I.Babenko, S.M.Grigoriev, O.V.Utenkova, V.P.Brazhevsky. 22.04.87. - №4233654/23-25. - Pubd. 30.03.89. Bulletin. 12. - 6 p. (Rus.)

Рецензент: В.Б. Волков,
д-р техн. наук, проф., ГБУЗ «Запорожский национальный университет»

Статья поступила 22.11.2011

УДК 669.28:519/87

©Петрищев А.С.¹, С.М. Григорьев²

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКАЛИНЫ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ

Выполнена разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимостей технико-экономических показателей металлизации окалины быстрорежущих сталей. Определены и исследованы оптимальные области технико-экономических показателей и расходных коэффициентов, в результате чего выявлена возможность повышения качества полученного материала с наиболее предпочтительным содержанием легирующих элементов в нем и снижение себестоимости выплавки стали с его использованием.

Ключевые слова: техногенные отходы, легирование, сталь, легирующие элементы, математическая модель, себестоимость, технико-экономические показатели.

Петрищев А.С., Григор'єв С.М. Математична модель оптимізації техніко-економічних показників металізації окалини швидкорізальних сталей. Виконано розробку та оптимізацію багатофункціональної системи залежностей техніко-економічних показників металізації окалини швидкорізальних сталей. Знайдено та досліджено оптимальні області техніко-економічних показників та витратних коефіцієнтів, в результаті чого виявлено можливість підвищення якості одержаної сировини з найбільш раціональним вмістом легувальних елементів в ній та зниження собівартості виплавки сталі з його використанням.

Ключові слова: техногенні відходи, легування, сталь, легувальні елементи, математична модель, собівартість, техніко-економічні показники.

¹ аспірант, ЗНТУ, «Запорожский национальный технический университет», г. Запорожье

² д-р техн. наук, доцент, ЗНУ «Запорожский национальный университет», г. Запорожье