

С.М. Григорьев ⁽¹⁾, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

А.С. Петрищев ⁽²⁾, аспирант

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

⁽¹⁾ Запорожский национальный университет,

⁽²⁾ Запорожский национальный технический университет

Досліджено фазові перетворення у процесі вуглецевотермічного відновлення оксиду ніобію Nb_2O_5 . Виявлено високу ймовірність паралельного карбідоутворення наряду з металізацією. Фрактограми та результати рентгенівського мікроаналізу підтвердили й уточнили картину фазових перетворень. На основі комплексу досліджень розроблено та випробувано експрес-метод визначення ступеня відновлення ніобійвмісної оксидної сировини, що забезпечує підвищення продуктивності у 10...12 разів порівняно з відомими аналітичними способами та задовольняє вимогам експрес-аналізу.

Исследованы фазовые превращения в процессе углеродотермического восстановления оксида ниобия Nb_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 ниобийсодержащего оксидного сырья, обеспечивающий повышение производительности в 10...12 раз по сравнению с известными аналитическими способами и удовлетворяющий требованиям экспресс-анализа.

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

Накопленный опыт свидетельствует о высокой эффективности применения восстановительных процессов при переработке металлооксидных техногенных отходов и рудных концентратов для последующего использования полученного вторичного сырья в качестве лигатуры [4,5].

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

Постановка задачи. Цель работы заключалась в оптимизации технологических параметров производства губчатых тугоплавких легирующих материалов на основе техногенных отходов и рудных концентратов, а конкретной задачей настоящих исследований была разработка экспрес-метода контроля степени восстановления применительно к технологии углеродотермического восстановления оксидов ниобия, содержащихся в металлооксидных ниобийсодержащих техногенных отходах и рудных концентратах.

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073...1473 К в течение одного часа. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид ниобия Nb_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 содержание сопутствующих оксидных примесей, присутствующих в рудном сырье. Одним из таковых является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003).

Фазовый состав ниобийсодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, изложенным в работе [6]. Режим сканирования: 40 кВ, 20 мА. Качественный и количественный 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*», оснащенным системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСМА) «*JED 2200*» производства японской фирмы «*Jeol*» по описанной в работе [9] методике. Работу выполняли 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 осуществляли 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 ниобийсодержащего оксидного сырья от изменения температурных показателей тепловой обработки.

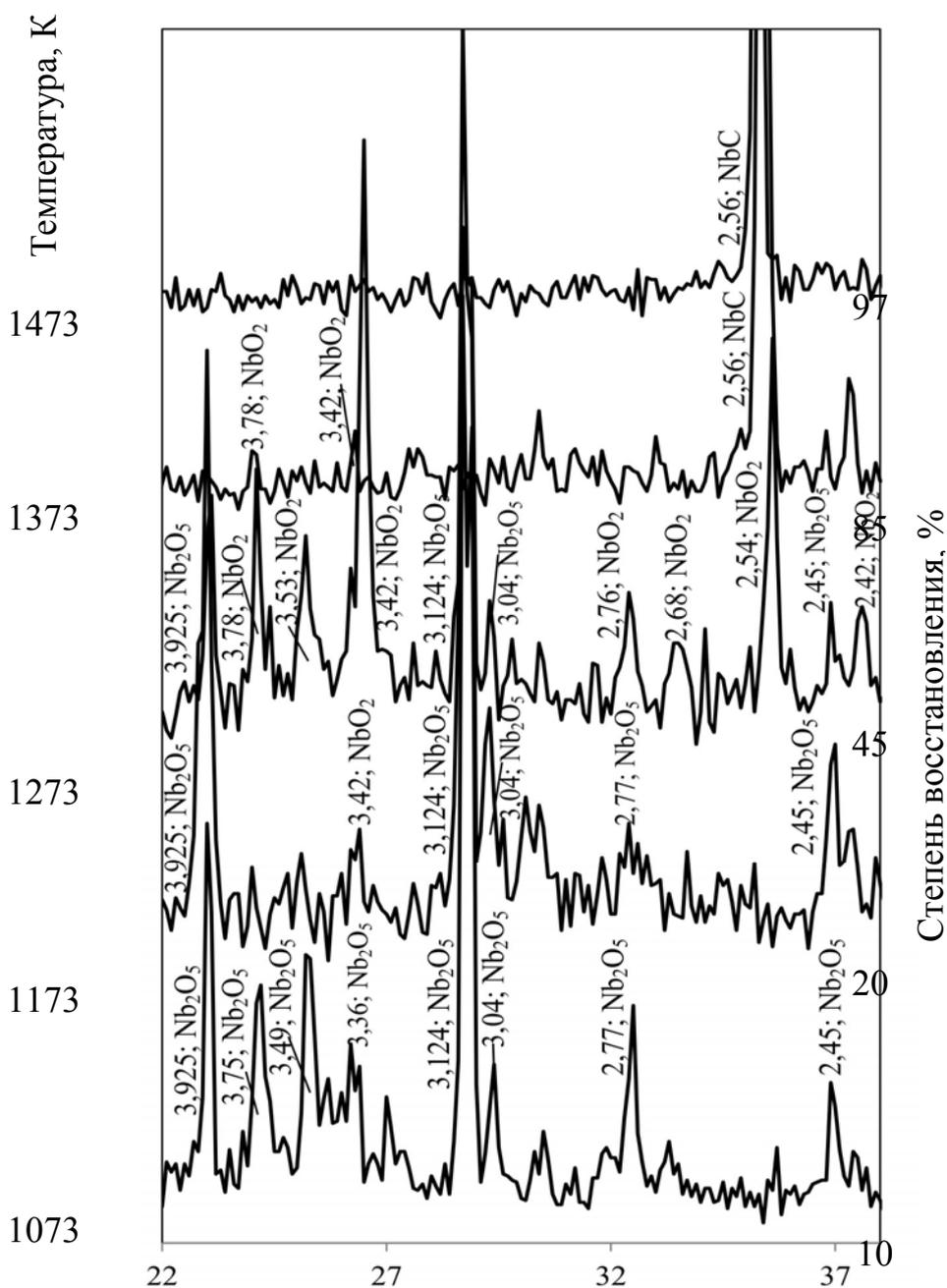


Рисунок 1 – Участок дифрактограмм ниобийсодержащих таблеток на основе Nb_2O_5 после углеродотермического восстановления при различных температурах

Из дифрактограмм на рис. 1 и табл. 1 с результатами количественного анализа образца, восстановленного при температуре 1073 К, видно, что полученный продукт состоит в основном из оксида Nb_2O_5 . С повышением температуры восстановления до 1173 К в образце после тепловой обработки, помимо Nb_2O_5 , обнаружен оксид NbO_2 в количестве 9,2 %, что свидетельствует о достижении необходимого температурного значения для протекания реакции восстановления Nb_2O_5 до NbO_2 . Повышение температуры до 1273 К приводит к повышению содержания NbO_2 в продукте восстановления до 43,6 % одновременно с соответствующим уменьшением интенсивности пиков Nb_2O_5 . В интервале температур тепловой обработки 1073...1273 К карбиды ниобия обнаружены не были.

Повышение температуры процесса до 1373 К приводит к исчезновению пиков, характеризующих Nb_2O_5 , и появлению в образцах карбида ниобия NbC в количестве 91,7

%. Вместе с этим содержание NbO_2 носит остаточный характер и составляет 8,3 %. Углеродотермическое восстановление при температуре 1473 К позволяет получить карбидизированный продукт с практически полным переходом оксидов ниобия в карбид NbC . После тепловой обработки образцов при температурах от 1073 до 1473 К ниобий в свободном виде и карбид Nb_2C не были обнаружены. Результаты фазового анализа указывают на большую склонность оксидов ниобия к переходу в более низкие оксидные соединения и к карбидизации, чем к металлизации, и на более благоприятные условия образования карбида NbC , чем Nb_2C , при углеродотермическом восстановлении в исследуемом температурном интервале.

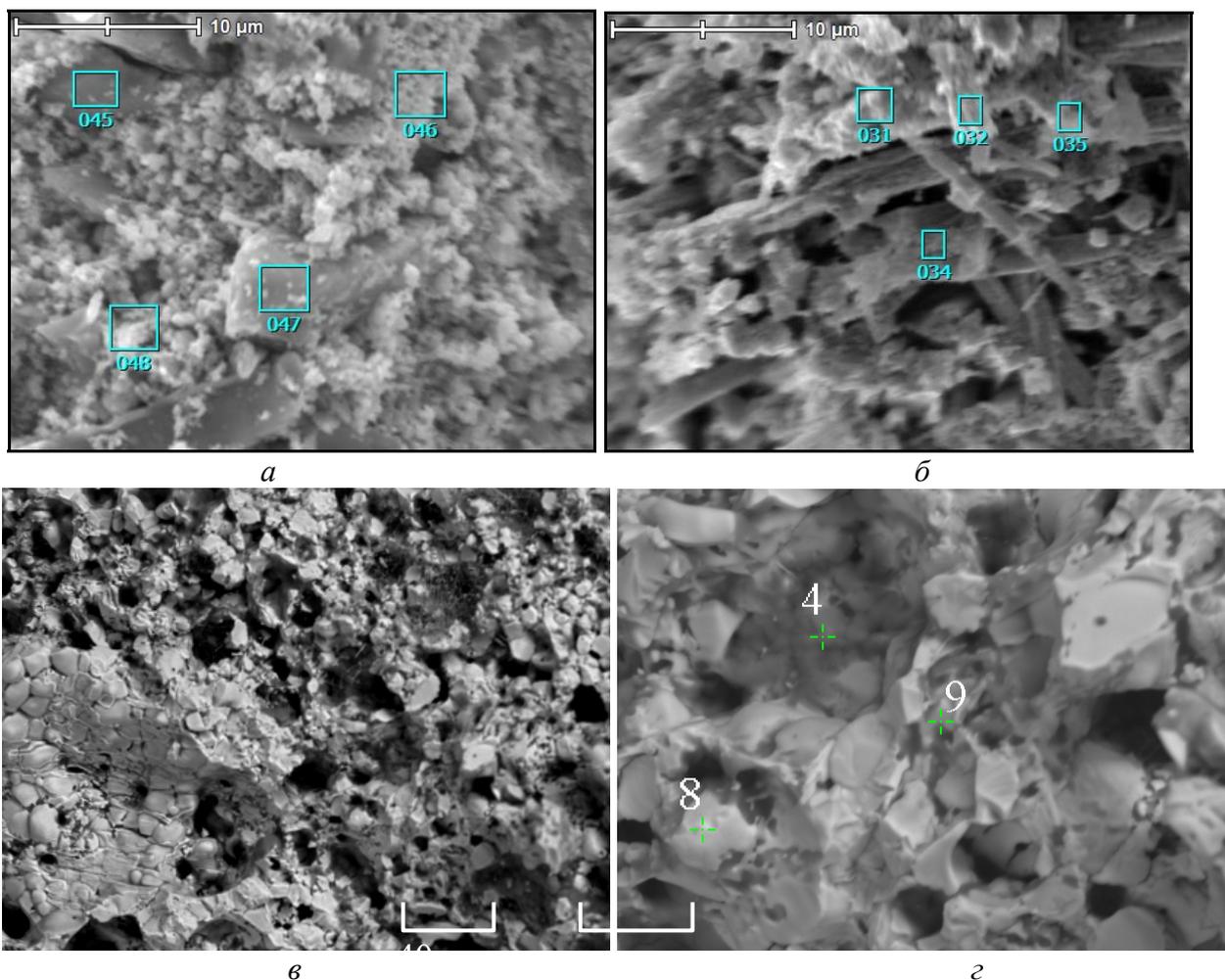
Таблица 1 – Количественное соотношение фаз: Nb_2O_5 , NbO_2 , NbC

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
Nb_2O_5	100	90,8	56,4	0	0
NbO_2	0	9,2	43,6	8,3	0
NbC	0	0	0	91,7	100

Фрактограммы и результаты рентгеновского микроанализа, полученные на растровом электронном микроскопе (рис. 2, табл. 2), подтверждают предыдущие исследования. Из рис. 2,а видно, что после восстановления при 1073 К структура образцов является слабоспеченной, состоящей из дисперсных разупорядочено расположенных частичек разной формы. Судя по полученным спектрам, более мелкодисперсные светлые частички являются недовосстановленной оксидной ниобийсодержащей фазой (области 46 и 48), а более крупные с четко обозначенными гранями частицы являются сопутствующими примесями (области 45 и 47).

С повышением температуры до 1273 К в исследованных спектрах выявлено меньшее количество кислорода (1,84...5,72 %), чем после тепловой обработки при 1073 К (4,37...17,86 %), что указывает на повышение степени восстановления. Вместе со светлыми дисперсными частицами в структуре были обнаружены продолговатые игольчатые образования толщиной около 2 мкм (рис. 2,б). Полученные спектры указывают на высокое (81,90...88,60 %) содержание ниобия в обнаруженных частицах. При этом наблюдается более высокая, чем в предыдущем случае, пористость образцов (рис. 2,б), что объясняется выработыванием при углеродотермии восстановителя и образованием на его месте пустот. Также в порообразовании участвуют газообразные продукты реакции, избыточное давление которых приводит к расширению пор.

С повышением температуры восстановления до 1473 К структура образцов представлена «зерновидными» частицами, закрепленными между собой, которые образуют высокопористую губчатую структуру (рис. 2,в,г). Рентгеновский микроанализ указывает на присутствие в полученном продукте восстановленных ниобийсодержащих частиц (т. 8) с содержанием кислорода 2,17 % и ниобия 93,88 %, а также сопутствующих примесей (т. 4).



a - 1073 К; *б* - 1273 К; *в, з* - 1473 К

Рисунок 2 – Фрактограммы изломов образцов с увеличением $\times 4000$ (*a*), $\times 4000$ (*б*), $\times 500$ (*в*), $\times 2000$ (*з*) восстановленных при температурах:

Таблица 2 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	C	O	Al	Si	Ca	Nb	Итого
1273 К							
045	0,88	4,37	0,45	72,64	1,25	20,41	100
046	0,17	17,86	0	3,88	11,90	66,20	100
047	0,94	5,22	0	86,33	0	7,51	100
048	0,11	14,54	0	8,50	0	70,25	100
1273 К							
031	0,14	5,72	0,23	10,50	1,49	81,90	100
032	0,50	5,00	0,57	8,58	1,29	84,10	100
034	0,41	1,84	0,47	6,99	1,75	88,60	100
035	0,11	4,35	0,42	9,26	2,50	83,40	100
1473 К							
4	0,27	5,81	0,44	65,71	2,14	25,63	100
8	2,56	2,17	0,11	0,45	0,83	93,88	100
9	1,74	3,81	0,24	1,43	10,18	83,60	100

Примечание: данные по углероду приведены в сравнительных целях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность линий Nb_2O_5 и NbC зависит от температуры обработки и, следовательно, от степени восстановления ниобийсодержащего оксидного сырья.

Основным технологическим критерием оценки качества ниобийсодержащего карбидизированного материала является остаточное содержание кислорода в продукте, то есть степень его восстановления. Наличие в материале 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 ниобийсодержащего легирующего материала необходимы данные о степени восстановления оксидов ниобия, определенные с высокой скоростью и достаточно надежной точностью. Для этого иногда требуется отбирать пробу непосредственно из печи по ходу процесса.

На основе проведенных исследований можно предложить метод контроля степени восстановления ниобийсодержащего 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 $d_{hkl} = 3,124 Nb_2O_5$ и с $d_{hkl} = 2,56 NbC$ (рис. 1). После чего необходимо построить градуировочную зависимость $I_{Nb_2O_5} / I_{NbC}$ от степени восстановления. После этого отбираются пробы контролируемого материала, подвергаются рентгенографированию и определяется отношение $I_{Nb_2O_5} / I_{NbC}$. Затем по градуировочной зависимости устанавливается степень восстановления проб. При одинаковой кристаллической структуре контролируемых проб, то есть 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 Nb_2O_5 и NbC , 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 металлооксидного ниобийсодержащего сырья, восстановленного углеродотермическим способом, отличаются высокой сходимостью с таковыми, полученными стандартным аналитическим способом [10,11].

Выводы

Выявлено, что восстановление Nb_2O_5 углеродом в температурном интервале 1073...1473 К сопровождается образованием оксида NbO_2 и карбида NbC . Целевой продукт состоит в основном из карбида NbC . 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 Nb_2O_5 , обеспечивающий повышение производительности в 10...12 раз по сравнению с известными аналитическими способами и удовлетворяющий требованиям экспресс-анализа.

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. Ковалев А. М. Некоторые физико-химические закономерности восстановления окислы прецизионного сплава 79МН / А. М. Ковалев, С. М. Григорьев // Черные металлы. – 2007. – № 10. – С. 8-10.
5. Григорьев С. М. Техничко-экономические показатели развития металлургии губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата / С. М. Григорьев // Черные металлы. – 2005. – № 3. – С. 26-29.
6. Горелик С. С. 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. ГОСТ 28657-90 (ИСО 4695-84). Руды железные. Метод определения восстановимости. Введ. 01.07.91. М.: Издательство стандартов, 1990. – 10 с.
11. А.с. 1469402 СССР, G 01 N 23/20. 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.

Стаття надійшла до редакції 03.06.2011 р.
Рецензент, проф. В.Г. Міщенко