

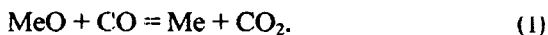
УДК 621.745.669.13

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
А.В. ШУЛЬГА (БНТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК

В промышленных условиях металлы и лигатуры получают с использованием восстановительных процессов. В качестве восстановителей используются газы и твердые вещества, такие как углерод либо металлы.

В общем виде процесс восстановления газами (косвенное восстановление) протекает по следующей реакции:



Для обеспечения полного восстановления металла необходимо определенное количество CO, но при этом состав газовой смеси должен быть восстановительным. Условию полного косвенного восстановления соответствует выражение для константы реакции (1):

$$K_1 = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = \frac{1}{n_{\min} - 1}; \quad (2)$$

$$n_{\min} = 1 + \frac{1}{K_1}, \quad (3)$$

где n_{\min} – минимальное количество молей восстановителя CO.

Анализ данного условия показывает, что методом косвенного восстановления можно получать металлы из оксидов первой и второй групп. Для третьей группы (трудновосстановимые) невозможно

создать условия для получения равновесного состава газовой фазы, которая содержала бы 100 % CO.

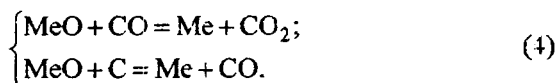
Были выполнены расчеты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления никеля и молибдена при температуре 1873 К (таблица 1).

Таблица 1 – Расчеты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления Ni и Mo

Восстановительная реакция	$\lg K = \frac{A}{T} + B$	$\lg K_1$	K_1	Количество восстановителя CO, %
$\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$	$\lg K_1 = -\frac{2254}{T}$	0,7	5,01	16
$\text{MoO}_3 + 3\text{CO} = \text{Mo} + 3\text{CO}_2$	$\lg K_2 = -\frac{5364}{T} + 0,01$	-2,87	$1,5 \cdot 10^{-3}$	99,8

Анализ полученных результатов свидетельствует, что никель относится к первой группе металлов, а молибден – к третьей. Это означает, что для восстановления молибдена косвенным методом в системе требуется обеспечить практически 100 % CO. В реальных условиях такой состав газовой фазы создать невозможно.

В металлургии широко используется процесс восстановления металлов твердым углеродом, который протекает через газовую фазу по следующим реакциям:



Температура, при которой реакции (4) находятся в равновесии, имеет строго определенное значение. Она называется температурой начала восстановления металла из оксида твердым углеродом. Один из методов расчета основан на том, что температура начала восстановления металла соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла и углерода к кислороду одинаковы. На рисунке 1 представлены результаты термодинамических расчетов, выполненных по методике, приведенной в работе

[1]. Видно, что температура начала восстановления никеля составляет 700 К, а молибдена в несколько раз выше – 1800 К. Полученные расчетные данные согласуются с результатами по косвенному восстановлению молибдена.

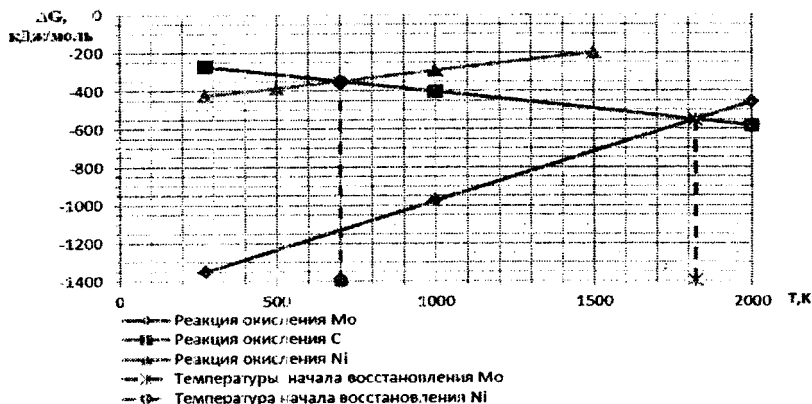


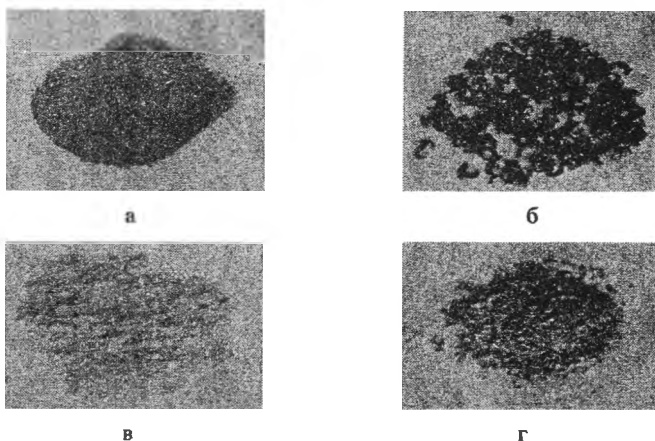
Рисунок 1 – Результаты расчета температуры начала восстановления молибдена и никеля твердым углеродом графическим методом

Одним из методов извлечения молибдена из соединения является металлотермическое восстановление. [2, 3]. В качестве восстановителей используются элементы, имеющие более высокое сродство к кислороду (алюминий, магний, кальций и др.). Процесс сопровождается выделением значительного количества тепла, за счет которого обеспечивается формирование слитка восстановленного металла либо сплава. Например, для успешного течения алюминотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход тепла составлял не менее 2300 Дж/г смеси. Расчеты показали, что термичность восстановительной смеси на основе оксида молибдена высокая и составляет 4700 Дж/г. Это означает, что при проведении данного процесса не требуется внешнего подогрева смеси.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ различных способов восстановления молибдена показал, что рациональной технологией получения лигатур на его основе является выпечная алюминотермия.

Эксперименты по алюмотермическому восстановлению молибдена проводили в лабораторных условиях по методике, описанной в работах [4, 5]. На первом этапе исследовали особенности восстановительной плавки лигатуры с использованием в составе смеси чистых компонентов (порошки оксида молибдена, алюминия, железа, оксида кальция). Установлено, что степень восстановления молибдена достаточно высокая и составляет 92–96 %, при этом реакция протекает активно без существенных выбросов за пределы тигля. Были получены образцы компактных слитков лигатуры с содержанием в них 50–55 % молибдена.

На следующем этапе отработывали технологию получения лигатуры с использованием в составе восстановительной смеси промышленных компонентов. Для этого на специальной лабораторной установке изготовили партию гранулированного алюминия (восстановителя). Взамен железного порошка использовали стальную стружку, просеянную на сите с размером ячейки 3 мм. С целью формирования жидкоподвижного шлака использовали известь в виде порошка. Концентрат молибденовый применяли аналогичный, как и в предыдущих опытах. На рисунке 2 приведены фотографии компонентов восстановительной смеси.



а – оксид молибдена; б – стальная стружка;
в – оксид кальция; г – гранулированный алюминий

Рисунок 2 – Общий вид компонентов смеси

Рассчитанное количество компонентов загрузили в специальный ковш-реактор, который устанавливали под вентиляционным зонтом. Смесь поджигали специальным запалом и вели наблюдение за ходом процесса. Реакция восстановления протекала активно с незначительными выбросами за пределы ковша. После полного охлаждения тигель выбивали, а полученный слиток и шлак взвешивали. Расчеты показали, что металлургический выход по лигатуре составил 83 %, при этом в шлаке обнаружены металлические корольки. С целью интенсификации процесса в смеси увеличили количество извести до 12 %, что позволило получить более высокий металлургический выход – 94 %.

Для промышленных испытаний по разработанной технологии изготовили опытную партию молибденсодержащей лигатуры. Результаты показали, что степень восстановления молибдена достаточно высокая и составляет более 97 % (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты плавки молибденсодержащей лигатуры

Лига-тура	Состав смеси, г				Количество лигатуры, г		Металлурги-ческий вы-ход, %	Ход про-цесса
	MoO ₃	Ст. стружка	Al гранули-рованный	CaO	расч.	факт.		
Fe-Mo 50-50 %	1200	700	700	400	1504	1460	97	Активно и стабильно

В качестве примера на рисунке 3 представлен общий вид полученной молибденсодержащей лигатуры.

Результаты химического анализа опытного образца лигатуры показали, что концентрация молибдена составляет 48–52 %. По разработанной технологии было изготовлено 250 кг лигатуры и поставлено на Солигорский литейный завод «УНИВЕРСАЛ-ЛИТ» для проведения испытаний. Опытные плавки стали 35ХМЛ проводились в дуговой электропечи емкостью 6 т с основной футеровкой. Расчетное количество лигатуры вводилось в состав металлозавалки с учетом доли легированного возврата. Всего было проведено десять плавок и изготовлено около 30 т отливок. Обобщенные результаты опытных плавок молибденсодержащей стали представлены на

рисунке 4. Установлено, что использование молибденсодержащей лигатуры, полученной по разработанной технологии, позволяет стабильно легировать сталь, при этом степень усвоения молибдена в зависимости от величины добавки лигатуры составляет 70–95 %.



Рисунок 3 – Общий вид полученной молибденсодержащей лигатуры

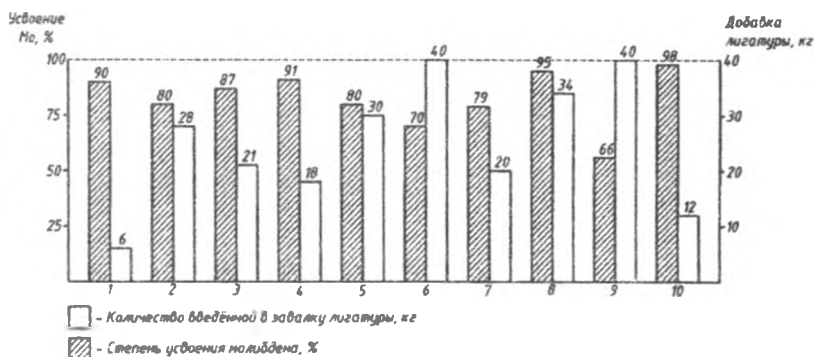


Рисунок 4 – Взаимосвязь величины добавки лигатуры и степени усвоения молибдена при выплавке сталей 35ХМЛ в дуговой печи

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали реальную возможность получать методом внепечной металлургии молибденсодержащую лигатуру. Ее применение при выплавке легированных сталей и чугунов для от-

ликов ответственного назначения позволяет отказаться от импорта ферросплавов.

Литература

1. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М. : Металлургия, 1988. – 288 с.
2. Соколов, И.П. Введение в металлотермию / И.П. Соколов, Н.Л. Пономарев. – М. : Металлургия, 1990. – 134 с.: ил.
3. Дубровин, А.С. Металлотермия специальных сплавов / А.С. Дубровин. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
4. Исследование процесса получения литых заготовок из специального сплава / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия : Респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2011. – Вып. 33, ч. 1. – С. 125–131.
5. Исследование особенностей выплавки безжелезистых лигатур методом внепечной металлотермии / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия : Респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2009. – Вып. 32. – С. 55–62.

УДК 621.746

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук,
Б.М. НЕМЕНЕНОК, д-р техн. наук,
А.В. АРАБЕЙ,
П.Е. ЛУЩИК,
А.С. ПАНАСЮГИН, канд. хим. наук (БНТУ)

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ АЛОМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $Al-SiO_2$ И $Al-SiC$, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Введение. В последние десятилетия значительный научный и практический интерес исследователей связан с разработками методов получения материалов, которые основаны на упрочнении металлов и сплавов с низкой плотностью керамическими наполнителями, прежде всего, волокнами или дисперсными частицами карбида кремния, оксидов алюминия,