



Электронное научное издание
«Ученые заметки ТОГУ»
2018, Том 9, № 2, С. 909 – 913

Свидетельство
Эл № ФС 77-39676 от 05.05.2010
[http://pnu.edu.ru/ru/ejournal/about/
ejournal@pnu.edu.ru](http://pnu.edu.ru/ru/ejournal/about/ejournal@pnu.edu.ru)

УДК 621.762.76

© 2018 г. **Е. Д. Ким,**
Хосен Ри, д-р техн. наук
Т. А. Свищева,
Е. А. Щекочихина

(Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск)

В. В. Гостищев, канд. техн. наук

(Институт Материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск)

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ЛИГАТУРЫ СЛОЖНОГО СОСТАВА АЛЮМОТЕРМИЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

При использовании алюмотермического восстановления шеелитового концентрата совместно с оксидами (Cr_2O_3 , MoO_3) получена лигатура, среднее содержание компонентов в которой составляет % мас. W – 50,6; Mo – 21,5; Cr – 14,3; V – 8,2. Проведенной термодинамической оценкой и термографическим анализом алюмотермических реакций показана возможность процесса восстановления оксидов. Экспериментально установлены концентрации составляющих исходной шихты, при которых обеспечивается выход металла в слиток в интервале от 82 до 87 % мас. При переменном содержании алюминия и фиксированном содержании флюсов максимум выхода металла соответствует избытку восстановителя (Al) ~12 % мас.

Ключевые слова: оксиды металлов.

Hosen Ri, E. D. Kim, V. V. Gostishchev, T.A. Svisheva, E. A. Schekochikhina FORMATION OF COMPLEX ALLOYS OF COMPLEX COMPOSITION WITH ALMATERIA OF METAL OXIDES

When using aluminothermic recovery of scheelite conc-TA, together with the oxides (Cr_2O_3 , MoO_3) received ligature, the average content of the components is wt%. W-50,6; Mo-21,5; SG-14,3; V-8,2. Thermodynamic evaluation and thermographic analysis of aluminothermal reactions have shown the possibility of the process of oxide reduction. The concentrations of the components of the initial charge were experimentally determined, at which the metal yield to the ingot was provided in the range from 82 to 87% by weight. At variable aluminum content and fixed flux content, the maximum metal yield corresponds to the excess of the reducing agent (Al) ~12% by weight.

Keywords: metal oxide.

Введение

Одним из приоритетных направлений современного машиностроения является разработка теоретических основ и создание технологий позволяющих повысить надежность и долговечности деталей машин и механизмов, работающих в сложных условиях эксплуатации. Решение указанной проблемы предусматривает применение металлов и сплавов обладающих комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств: прочность, ударная вязкость, пластичность, износостойкость, жаро- и коррозионностойкость и др. При этом давно наметившаяся тенденция использования комплексных по составу лигатур позволяет повысить эффективность промышленного производства всей продукции металлургии. Зачастую современные лигатуры в своем составе содержат элементы, предназначенные не только для собственно легирования, а и для модифицирования – влияния на свойства сплава без изменения его элементного состава [1]. Ученым и практикам металлургии давно известны уникальные модифицирующие возможности, которые обеспечивает введение в сплавы РЗМ содержащих лигатур [2], однако стоимость производства РЗМ зачастую сдерживала широкое их использование. Учитывая наблюдающееся в последнее время снижение стоимости РЗМ, производство РЗМ содержащих лигатур будет возрастать.

В настоящее время лигатуры в основном получают алюминотермическим, силикотермическим и углетермическим способом с использованием различных плавильных агрегатов. Эти способы широко применяются в традиционной металлургии и позволяют производить сплавы большинства конструкционных и инструментальных материалов [3, 4]. Менее распространен процесс получения лигатур методом внепечной алюминотермии, при котором химические реакции восстановления протекают за счет экзотермического тепла выделяющегося при взаимодействии алюминия с оксидами. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию этого метода для получения ферросплавов и лигатур, включая популярные в настоящее время современные интерметаллидные сплавы на основе никеля. Известны эксперименты с использованием для легирования никелидов алюминия лигатуры содержащей W, Mo, Cr [5].

Кроме этого в условиях Дальневосточного региона, обладающего большими запасами минерального сырья, работы направленные на создание сложных лигатур внепечным процессом при использовании рудных концентратов приобретают особую актуальность.

Цель настоящей работы заключается в получении комплексной лигатуры алюминотермическим совместным восстановлением рудного концентрата вольфрама, оксидов молибдена, хрома и ванадия для последующего использования ее в качестве основы РЗМ добавок.

Материалы и методика исследования

Исходным сырьем для получения сплавов служил шеелитовый концентрат (табл. 1) с добавками оксидов хрома Cr_2O_3 -98,6% , молибдена MoO_3 -98,5%, : ванадия V_2O_3 – 99,0. В качестве восстановителя применялся алюминиевый порошок (АП-1) с размером частиц 50 мкм. Термитной добавкой являлась натриевая селитра (NaNO_3) а плавиновый шпат использовался в качестве флюса (CaF_2).

Шихту готовили посредством смешивания компонентов в расчетных массовых соотношениях. Выплавку сплавов проводили в воздушной среде внепечным способом в футерованных металлических тиглях. Для иницирования реакции применяли электрозапал, что позволяет проводить поджиг дистанционно.

Таблица 1

Химический состав шеелитового концентрата

WO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
55,0	19,8	5,3	7,96	4,0	0,1	0,5

После окончания реакции и охлаждения слитки лигатуры извлекались из тигля и анализировались. Первоначальный контроль проводили визуально – оптическим методом с оценкой пористости, наличие оксидных плен и включений шлака. Термический анализ металлотермических систем осуществляли с помощью дериватографа марки Q-1500. Затем исследовали элементный и фазовый состав слитков. Для изучения структуры материала и распределения концентрации составляющих элементов методом микро-рентгеноспектрального анализа использовали растровый электронный микроскоп SU-70 Hitachi с соответствующими приставками (EDX и WDX). Изучение элементного состава исходных и полученных материалов проводили с использованием рентгеноспектрального анализатора Спектроскан МАКС – GV. Рентгеноструктурный анализ образцов производили на дифрактометре Дрон-7 по стандартной методике.

Результаты

Процесс получения комплексной лигатуры металлотермией шеелитового концентрата с добавками оксидов металлов может быть представлен в виде суммы частных реакций восстановления отдельных компонентов. Определены термодинамические характеристики реакций, лежащих в основе получения сплавов. Оценка термодинамических параметров показывает, что их значения лежат в области благоприятной для образования сплавов этих металлов.

Результаты определения температурной зависимости изобарного потенциала реакций восстановления оксидов хрома, ванадия, молибдена и вольфрама, показывают что значения потенциалов лежат в области благоприятной для образования сплавов этих металлов. При стехиометрическом соотношении Cr₂O₃ – Al в условиях внепечного процесса хром восстанавливается недостаточно полно, в отличие от вольфрама и молибдена.

Была установлена минимально необходимая дозировка алюминия - основного компонента шихты. Для успешного хода металлотермической реакции необходимо обеспечить определенный тепловой эффект, достаточный для расплавления компонентов шихты и получения продуктов восстановления. Практикой установлено, что лучшие результаты в алюминотермической реакции достигаются при величине удельного теплового эффекта около 3000 кДж/кг. Шихта, составленная на основании получения необходимого стехиометрического соотношения компонентов недостаточно термична: выделившееся в ходе металлотермического процесса тепло не обеспечивает достаточную температуру расплавления и расслаивания слитка на металлическую и шлаковую фазу.

При переменном содержании алюминия и фиксированном содержании флюсов максимум выхода металла соответствует избытку восстановителя ~12 % мас. В результате был найден состав шихты, при котором достигается максимальный выход металла (табл. 1). Продуктом алюминотермической плавки являлся многокомпонентный расплав, отчетливо разделенный на металлический слиток и находящийся на поверхности оксидный слой (шлак). Необходимо отметить, что полученный шлак обладает повышенной твердостью и может быть рекомендован к дальнейшему использованию в качестве абразивного материала для металлообработки.

Таблица 1

Результаты определения элементного состава полученных сплавов

Массовая доля составляющих металлотермической системы					Состав лигатуры, % мас.					
CaWO ₄	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Al	W	Mo	Cr	V	Al	Примеси
1	0,3	0,23	–	0,4	44,4	29,3	22,8	–	3,5	2,4
1	0,3	0,3	0,23	0,4	50,6	21,5	14,3	8,2	1,4	2,0

Таблица 2

Результаты анализа элементов в структурных составляющих сплавов W-Mo-Cr-V

№2 W-Mo-Cr-V					
Точки анализа	W	Mo	Cr	V	Примеси
1-3	84.2	6.1	3.8	4.5	1.4
4-6	58.3	10.6	15.4	9.9	5.8
7-9	40	16.6	25.6	12.8	5

Таким образом фазовый состав структурных составляющих слитков в различных участках не различается, изменяется только их соотношение.

Исходя из формы структурных составляющих, с большой степенью достоверности можно утверждать о первоначальном формировании структур светлой фазы.

Отдельно необходимо отметить наличие в слитках примесей в виде Si и P удаление которых необходимо предусмотреть в виде дополнительной обработки шеелитового концентрата перед проведением металлотермического процесса.

Заключение

1. Аллюминотермическим восстановлением шеелитового концентрата и оксидов (Cr₂O₃, MoO₃, V₂O₃) получена лигатура, среднее содержание компонентов в которой составляет % мас. W – 50,6; Mo – 21,5; Cr – 14,3, V – 8,2.

2. Проведена термодинамическая оценка и выполнен термографический анализ аллюминотермических реакций составляющих основу процесса восстановления для получения слитка лигатуры.

3. Установлен состав исходной шихты, при котором обеспечивается выход металла в слиток от 82 до 87 % мас.

4. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что все структурные составляющие лигатуры содержат W, Mo, Cr, V в различных соотношениях.

Список литературы

- [1] Кузнецов, М.А. Управление структурой и свойствами металлов методом модифицирования / М.А. Кузнецов, Д.Е. Колмогоров, Е.А. Зернин // Технология машиностроения. – 2012. – № 2. – С. 5–8.
- [2] Ри Э.Х. Влияние лигатуры с алюминидами Ni и PЗМ на структуру и свойства силумина и сплава Al-Cu/ Э.Х. Ри, ХосенРи, М.А. Калаушин, С.Н. Химухин, А.В. Гончаров //Металлургия машиностроения №6 – 2016. – с. 20-24.
- [3] Гостищев В.В. Получение легированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов / В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Середюк, ХосенРи, С.Н. Химухин // Известия ВУЗов: Цветная металлургия. – 2015. №6. С. 63 – 69.

- [4] Ри Хосен, Дзюба Г.С., Ермаков М.А., Мамонтова Е.С. Механизм и кинетика кристаллизации тригонального карбида в низкохромистых чугунах при комплексном модифицировании // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного техн. ун-та. Серия «Науки о природе и технике». -2015 г. №II-1(22). – С.74-81
- [5] Гостищев В.В. Высокотемпературный синтез композитов на основе алюминидов никеля / В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Середюк, С.Н. Химухин, Хосен Ри // Неорганические материалы. – Т.52, №4. – 2016. – с. 464–467