

Химия

УДК 536.46:669.15

С. Э. МАТИНЯН, Л. С. АБОВЯН, С. Л. ХАРАТЯН

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ И СВ-СИНТЕЗ ЛИТЫХ ФЕРРОХРОМОВ

В работе исследована возможность синтеза литых феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома из соответствующих оксидов в режиме горения с использованием алюминия в качестве восстановителя. Изучены закономерности горения модельной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ , микроструктуры полученных металлических и оксидных фаз, определены состав и плотность конечных продуктов. Выявлены характерные особенности синтеза феррохромовых сплавов и основные факторы, влияющие на закономерности горения, полноту фазоразделения, плотность, микроструктуру, состав конечных продуктов. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно регулировать изменениями соотношения оксидов железа и хрома, количества восстановителя в исходной смеси.

В настоящее время метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) применяется для получения различных тугоплавких неорганических веществ, компактных и литых материалов и изделий [1–5]. Среди широко исследуемых в настоящее время многокомпонентных систем типа *оксид металла–оксид неметалла (или оксид другого металла)–восстановитель* перспективными считаются системы на базе термитных составов, в которых реализуется СВС с восстановительной стадией типа металлотермии (так называемая СВС-металлургия). В частности, в результате горения систем типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MeO--Al}$  при обеспечении необходимых условий могут быть синтезированы различные ферросплавы, твердые оксидные растворы с равномерным или градиентным распределением восстановленных металлов.

Для выплавки феррохромов различного типа (углеродистые, безуглеродные и азотсодержащие) и чистого хрома из хромитовых минералов обычно используют следующие способы: карботермический, алюминотермический, электросиликотермический, алюмосиликотермический или электролитический [6, 7]. Все эти процессы, в основе которых лежат восстановительные реакции с применением разных восстановителей, проводят в электрических печах, специальных ваннах или плавильных шахтах различной конструкции.

В работе [8] осуществлен синтез твердых растворов корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и оксида хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) в режиме горения из смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}$  (в

стехиометрическую смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Al}$  вводили оксид хрома). Было показано, что с ростом содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси полнота восстановления оксида железа и оксида хрома в двух конкурирующих реакциях ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ) снижается.

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что в литературе отсутствуют данные по закономерностям горения стехиометрических смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}\text{Al}$ . Заметим, что в отличие от горения смесей с недостатком восстановителя (нестехиометрические исходные смеси), основным продуктом которого являются твердые растворы оксидов [8], при использовании стехиометрических смесей предполагается получить в качестве основного продукта феррохромовые сплавы. Отметим также, что эти исследования представляют интерес и для нахождения оптимальных путей переработки хромовых руд с использованием процессов горения.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения литых феррохромов из оксидов в режиме горения с применением в качестве восстановителя алюминия, а также определение оптимальных условий синтеза феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома на основе предварительного термодинамического анализа исследуемой системы (определение адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов при вариации основных параметров исходной смеси и условий проведения процесса).

**Методика эксперимента.** Эксперименты проводились в реакторе, представляющем собой открытую металлическую емкость, наполненную кварцевым песком. В опытах использовались порошкообразные оксид хрома, оксид железа, алюминий марки АСД-4 с размерами частиц менее 0,05; 0,025 и 0,015 мм соответственно. Из исходных смесей стехиометрического состава ( $\text{Cr}_2\text{O}_3+n\text{Fe}_2\text{O}_3+2(n+1)\text{Al}$ ) изготавливались цилиндрические образцы диаметром в 20–50 мм и высотой в 75–80 мм, которые сжигались при атмосферном давлении путем инициирования волны горения с помощью нагретой электрическим током вольфрамовой спирали (с верхнего торца образца). Относительная плотность образцов составляла 0,1–0,28 (свободная засыпка).

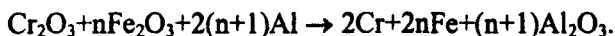
Для измерения температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения использовалась вольфрам-ренийевая термопара диаметром в 0,2 мм. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью персонального компьютера, подключенного к установке.

Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому (на дифрактометре ДРОН-3,0) и химическому (определялось содержание железа и свободного кремния) анализам. Микроструктуры изломов образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа BS-300. Весовым и гидростатическим методами определялись полнота перехода металла в слиток и плотность слитка.

#### **Экспериментальные результаты и их обсуждение.**

*Термодинамический анализ системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Al}$ .* Предварительный термодинамический анализ осуществлялся с применением компьютерной программы THERMO, разработанной в ИСМАН РФ. Расчеты проводились для стехиометрических составов исходных смесей. Относительные

содержания компонентов в исходной смеси изменялись согласно стехиометрии следующей реакции:



Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения ( $T_{\text{ад}}$ ) и равновесного состава продуктов сгорания ( $m$ ) при  $P_{\text{г.г.}}=0,1 \text{ МПа}$  представлены на рис. 1, где параметр  $n$  представляет собой отношение молей оксидов железа и хрома в исходной смеси.

Как видно из приведенных данных, в исследованном интервале изменения параметра  $n$  продукты горения

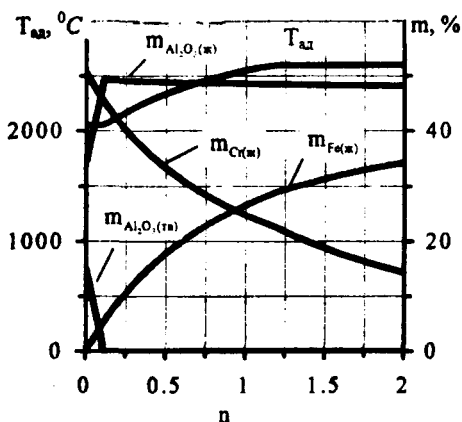


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения ( $T_{\text{ад}}$ ) и равновесных концентраций конечных продуктов ( $m$ ) от параметра  $n$  для смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2(n+1)\text{Al}$ .

могут образовываться в различных агрегатных состояниях. Для значений  $n$  в интервале от 0 до 0,1 с увеличением относительного количества оксида железа в исходной смеси  $T_{\text{ад}}$  не превышает температуру плавления оксида алюминия ( $T_{\text{пл}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2054^\circ\text{C}$ ). В этом случае конечные продукты образуются в твердом и жидком состояниях: ( $\text{Cr}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ ). Дальнейшее увеличение относительного количества оксида железа в исходной смеси ( $n=0,11-1,2$ ) приводит к возрастанию  $T_{\text{ад}}$  выше  $T_{\text{пл}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ( $2055^\circ\text{C} \leq T_{\text{ад}} < 2600^\circ\text{C}$ ) и к образованию продуктов ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) только в жидком состоянии, а при  $n > 1,25$  (соответственно  $T_{\text{ад}} \sim 2600^\circ\text{C}$ ) продукты образуются в жидком и газообразном состояниях:  $\text{Cr}_{(\text{г})}$ ,  $\text{Cr}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{г})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ . Отметим, что кривые изменения количеств газообразных продуктов на рис. 1 не представлены, чтобы не загромождать картину.

Следует заметить, что в СВС-металлургии наибольший интерес представляют интервалы изменения параметров, обеспечивающие необходимый состав конечных продуктов и сравнительно высокие адиабатические температуры горения, при которых все конечные продукты образуются в жидком состоянии. Представленные результаты термодинамического анализа подтверждают возможность получения феррохромовых сплавов в режиме горения и позволяют выбирать термодинамически оптимальные условия синтеза слитков при образовании конечных продуктов в жидком состоянии.

**Горение в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ .** В экспериментах по горению выбор условий процесса и интервалов изменения параметров основывался на результатах термодинамического анализа. Эксперименты проводились при варьировании таких параметров, как состав исходной смеси, избыток восстановителя и т.д. Получены зависимости температуры и скорости горения от этих параметров, определены химический и фазовый составы продуктов сгорания, а также микроструктуры конечных продуктов.

Особое внимание уделялось определению условий получения литых

феррохромов при различных соотношениях оксидов в исходной смеси. Результаты анализа влияния величины параметра  $n$  на закономерности восстановления в режиме горения представлены на рис. 2, а и б.

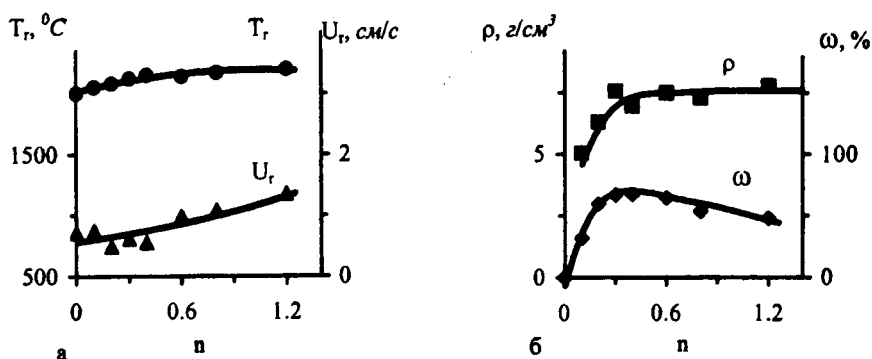


Рис. 2. Зависимости температуры  $T_r$  и скорости  $U_r$  горения (а), выхода феррохромового слитка  $\omega$  и его плотности  $\rho$  (б) от параметра  $n$ .

Наиболее подробно был изучен промежуток изменения относительного количества оксида железа в исходной смеси ( $n=0-1,2$ ), включающий оптимальный интервал, при котором, согласно термодинамическому анализу, все конечные продукты образуются в жидком состоянии и обеспечиваются достаточные условия для реализации фазоразделения. Из экспериментальных результатов следует (рис. 2, а), что с ростом величины  $n$  температура и скорость горения монотонно увеличиваются. Последнее обстоятельство обусловлено увеличением в суммарном процессе: а) доли реакции  $Fe_2O_3+2Al$ , имеющей сравнительно высокую экзотермичность; б) доли жидкой фазы, т.к.

развиваемая в волне горения температура превышает значение  $T_{пл}^{Al_2O_3}$ . Более низкие значения экспериментально измеренных  $T_r$  (рис. 2, а) по сравнению с расчетными данными (рис. 1) можно объяснить не только возможными теплопотерями, но и трудностью регистрации температур горения в условиях, когда в волне горения имеет место интенсивный перенос реакционной массы, из-за чего вольфрам-рениевые термопары часто обрываются. Визуальный анализ размеров и вида сгоревших образцов, а также электронно-микроскопические исследования микроструктур косвенно свидетельствуют, что максимальные температуры в волне горения значительно превышают температуры плавления конечных продуктов.

Из кривых зависимостей плотности ( $\rho$ ) и выхода ( $\omega$ ) слитка (рис. 2, б) следует, что рост относительного содержания  $Fe_2O_3$  в исходной смеси приводит к увеличению плотности слитка, а в случае смесей, богатых  $Cr_2O_3$ , полное слияние металлических капель и уплотнение слитка не наблюдаются. Следует отметить, что здесь речь идет об эффективной плотности слитка, которая при одинаковом химическом составе зависит от степени уплотнения и может отличаться (в сторону снижения) от плотности вещества или сплава. Максимальный выход слитка наблюдается в интервале  $n=0,3-0,4$  и представляет собой феррохромовый сплав, содержащий 70–75% хрома (подтверж-

дено химическим и рентгенофазовым анализами). Дальнейшее увеличение  $n$ , как видно из рисунка, приводит к уменьшению выхода слитка, что, по всей вероятности, обусловлено увеличением теплопотерь и выбросами реакционной массы за счет интенсификации газовой выделению. Отметим, что в интервале изменения  $n=0,25-0,50$  (высокие значения выхода слитка) содержание хрома в сплавах меняется в том же интервале (60–70%), что и при выплавке традиционными методами в производственных масштабах.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что в продуктах горения металлическая фаза (слиток) представляет собой феррохромовый сплав (рис. 3, а), а шлак – в основном оксидная фаза (оксид металла восстановителя), содержащая также малые количества восстановленных металлов, которые не перешли в слиток (рис. 3, б).

Следует отметить, что в результате горения смеси, не содержащей  $Fe_2O_3$ , из-за относительно низких температур горения отделение метал-

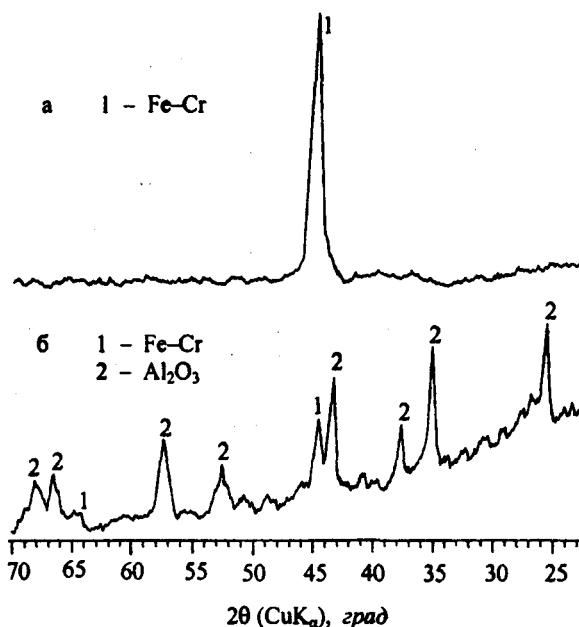


Рис. 3. Рентгенограммы слитка (а) и шлака (б), полученные при горении смеси  $Cr_2O_3-0,3Fe_2O_3-2,6Al$ .

лической фазы (чистого хрома) от оксидной не происходит. При этом конечный продукт представляет собой кермет состава  $Cr-Al_2O_3$ , что было доказано рентгенофазовым анализом.

С целью увеличения выхода и плотности феррохромовых слитков для их оптимального состава ( $n=0,4$ ) были проведены исследования влияния избытка восстановителя (алюминия) на параметры горения и состав конечных продуктов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при избытке алюминия до 10% изменение плотности и выхода слитка практически не наблюдается, а для больших значений (до 60%) выход слитка растет. По данным рентгенофазового анализа в последнем случае металлическая фаза представляет собой железохромовый сплав и интерметаллическое соединение алюминия с хромом.

Электронно-микроскопические исследования продуктов сгорания свидетельствуют о том, что микроstructures металлической (рис. 4, а и в) и оксидной (рис. 4, б и г) фаз при любых значениях параметра  $n$  сильно отличаются. При этом наблюдается также существенное различие в микроstructures шлаков, получаемых при различных значениях параметра  $n$  (рис. 4, б и г).

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить характерные особенности СВ-синтеза феррохромовых сплавов с различным содер-

жанием хрома и основные факторы, влияющие на закономерности горения, полноту фазоразделения и т.д. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно контролировать изменениями соотношения оксидов, количества восстановителя в исходной смеси. Определено оптимальное количество избытка восстановителя в исходной смеси при проведении процесса с  $n=0,4$ .

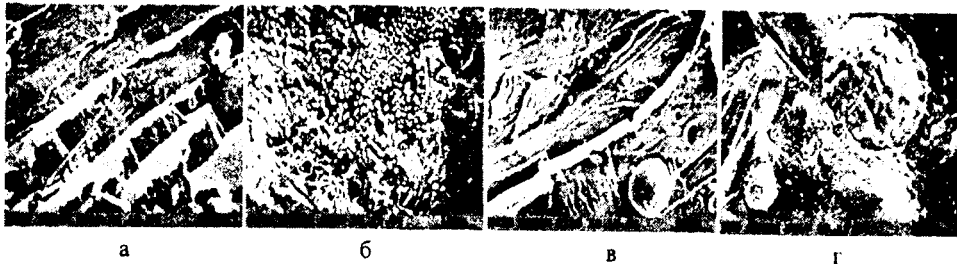


Рис. 4. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смесей  $Cr_2O_3-0,3Fe_2O_3-2,6Al$  (а, б) и  $Cr_2O_3-1,2Fe_2O_3-4,4Al$  (в, г); (а) и (в) – слиток; (б) и (г) – шлак.

Установлено, что более высокие выходы феррохромового слитка наблюдаются при синтезе феррохромов со сравнительно высоким (60–70%) содержанием хрома ( $n=0,25-0,50$ ), а в результате горения смеси  $Cr_2O_3-2Al$  (отсутствие оксида железа) получается высокотемпературный кермет.

В заключение отметим, что результаты по горению модельной системы  $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Al$  представляют интерес для получения феррохромов из хромовых руд с низким содержанием оксида хрома.

Кафедра химической физики ЕГУ,  
лаборатория кинетики СВС-процессов ИХФ НАН РА

Поступила 12.12.2005

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Merzhanov A.G. – *Ceramics International*, 1995, v. 21, p. 371–379.
2. Yi H.C., Moore J.J. – *Journal of Materials Science*, 1990, v. 25, p. 1159–165.
3. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. – *Mater. Sci. Reports*, 1989, v. 69, № 7–8, p. 277–365.
4. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. – Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 1, с. 120–124.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика. Черногловка: Территория, 2001.
6. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1975.
7. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. М.: Металлургия, 1976.
8. Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И. Тезисы докладов второй всероссийской школы-семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых. Черногловка, 2004, с.26–27.

Ս. Է. ՄՍՏԻՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ, Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

$Cr_2O_3-Fe_2O_3-Al$  ՄՈԴԵԼԱՅԻՆ ՀՍԱՄԱՐԳԻ ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒ-  
ԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՉՈՒԼԱԾՈ ՖԵՐՈՔՐՈՄՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ամփոփում

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է այրման ռեժիմում քրոմի տարրեր պարունակությամբ երկաթ-քրոմային համաձուլվածքների ստացման հնարա-

վորությունը համապատասխան օքսիդներից՝ որպես վերականգնիչ այլումինի օգտագործումով: Հետազոտվել են  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  մոդելային համակարգի այրման օրինաչափությունները, ստացված մետաղական և օքսիդային ֆազերի միկրոկառուցվածքները, որոշվել են վերջանյութերի բաղադրությունն ու խտությունը: Բացահայտվել են երկաթ-քրոմային համաձուլվածքների սինթեզի բնութագրական առանձնահատկությունները և այրման օրինաչափությունների, ֆազաբաժանման լրիվության, վերջանյութերի բաղադրության, խտության ու միկրոկառուցվածքի վրա ազդող հիմնական գործոնները: Ցույց է տրվել, որ երկաթ-քրոմային ձուլակտորների բաղադրությունն ու ելքը կարելի է կարգավորել ելային խառնուրդում երկաթի և քրոմի հարաբերակցության, ինչպես նաև վերականգնիչի քանակության փոփոխությամբ:

S. E. MATINYAN, L. S. ABOVYAN, S. L. KHARATYAN

## COMBUSTION LAWS IN $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ MODEL SYSTEM AND SH-SYNTHESIS OF CAST FERROCHROME ALLOYS

### Summary

In the work the possibility to synthesize cast ferrochrome alloys with different contents of chromium under the combustion mode is studied using aluminum as a reducer. Combustion laws in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  model system, microstructures of obtained phases are studied, composition and density of products are determined. Characteristic features of synthesizing ferrochromes, and main factors influencing on combustion laws, phase separation, density, microstructure and composition of products are revealed. It is established that composition and yield of ferrochrome ingot may be regulated by the ratio of iron and chromium oxides, quantity of reducer.