

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 536.46:669.15

СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cr_2O_3 И Fe_2O_3 В РЕЖИМЕ
ГОРЕНИЯ И СВ-СИНТЕЗ ЛИТЫХ ФЕРРОХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

С. Э. МАТИНЯН, Л. С. АБОВЯН, А. Б. АРУТЮНЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 1 XI 2006

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исследована возможность получения литых феррохромов из соответствующих оксидов при использовании простых (Al, Si) или комбинированных (смеси Al и Si) восстановителей. Выявлены закономерности горения в модельных системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$. Изучены микроструктуры полученных металлических и оксидных фаз, определены плотность, химический и фазовый составы продуктов сгорания. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно регулировать изменением мольного соотношения оксидов и типа восстановителя в исходной смеси. Определены оптимальные условия проведения процесса при различных мольных соотношениях оксидов железа и хрома в исходной смеси, а также типа восстановителя и диаметра образца.

Рис. 7, библиограф. ссылок 7.

При исследовании возможностей применения метода СВС [1] для переработки хромовых руд (хромитов) в феррохромы, в первую очередь, необходимо выяснить возможность получения феррохромов из оксидов хрома и железа с использованием различных простых и комплексных восстановителей. Отметим, что очевидные преимущества и перспективность метода СВС послужили основой его широкого использования при получении различных тугоплавких неорганических веществ, компактных и литых материалов и изделий [1-3]. В работах [2,3] показано, что для многокомпонентных систем типа оксид металла–оксид неметалла (или оксид другого металла) – восстановитель перспективными считаются системы, в которых реализуется СВС с металлотермической стадией (так называемая «СВС-металлургия»).

В настоящее время при выплавке различных феррохромов и чистого хрома из хромитовых минералов обычно используют карботермический, алюминиотермический, электросиликотермический, алюмосиликотермический или электролитический способы [4,5]. Указанные процессы, в основе которых лежат восстановительные реакции, проводят в электрических печах, специальных ваннах или плавильных шахтах различной конструкции.

Недостатками традиционных методов переработки хромовых руд являются их дороговизна и сравнительно низкое качество получаемых продуктов (по чистоте), обусловленные использованием внешних источников тепла (электрические печи или другие нагревательные устройства), а также неполнотой протекания процесса. Применение метода СВС, отличающегося неоспоримыми преимуществами (простота оборудования и отсутствие внешних энергозатрат, высокие температуры, создаваемые за счет самой химической реакции, малые времена синтеза, возможность синтеза соединений высокой чистоты), для переработки хромитовых минералов направлено на устранение наиболее существенных недостатков, присущих традиционным методам.

В работе [6] для получения твердых растворов корунда (Al_2O_3) и оксида хрома (Cr_2O_3) в режиме горения использовали высокоэнергетические смеси термитного типа: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (в стехиометрическую смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2Al}$ вводили оксид хрома). Показано, что при увеличении содержания Cr_2O_3 в исходной смеси снижается полнота восстановления оксидов железа и хрома в конкурирующих реакциях $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+Al}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+Al}$ (во всех случаях более активно восстанавливается оксид железа).

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что в литературе практически отсутствуют данные по совместному восстановлению оксидов хрома и железа в режиме горения с целью получения феррохромовых сплавов. Это предполагает изучение закономерностей горения стехиометрических смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ (приводящие к образованию литых феррохромов), в то время как горение нестехиометрических смесей, согласно [6], сопровождается образованием твердых растворов оксидов.

Некоторые закономерности совместного восстановления оксидов хрома и железа в режиме горения с использованием простого восстановителя (алюминия) изучены нами для модельной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-nFe}_2\text{O}_3\text{-2(n+1)Al}$ [7]. Однако следует отметить, что с точки зрения получения феррохромов определенный интерес представляет также использование комбинированных восстановителей. Результаты по горению указанных стехиометрических смесей с использованием как алюминия, так и кремния, а также их смесей, представляют интерес и для нахождения оптимальных путей СВС-переработки хромовых руд с целью получения как литых феррохромовых сплавов, так и смеси оксидных фаз.

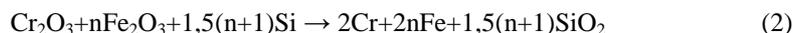
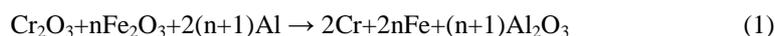
Цель настоящей работы – исследование закономерностей горения модельных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ и возможности

получения литых феррохромов, а также определение оптимальных условий СВС феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома.

Выбор эффективных восстановителей и оптимальных режимов реализации процесса проводился на основе предварительного термодинамического анализа исследуемых систем. При этом определялись адиабатические температуры горения и равновесного состава продуктов при вариации параметров исходной смеси и условий проведения процесса.

Термодинамический анализ систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$.

Предварительный термодинамический анализ систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ с использованием простых и комбинированных восстановителей осуществлялся с применением компьютерной программы THERMO, разработанной в ИСМАН РФ. Она позволяет рассчитать равновесный состав конденсированных и газообразных продуктов синтеза и адиабатическую температуру горения системы. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений и фаз системы с учетом их концентраций. Адиабатическая температура горения рассчитывается для равновесного состава, соответствующего минимальному значению термодинамического потенциала. Расчеты проводились для стехиометрических составов исходных смесей, в которых относительное содержание компонентов изменялось согласно нижеприведенным реакциям:



Результаты термодинамического анализа реакции (1) при различных значениях параметра, где n представляет собой отношение молей оксидов железа и хрома в исходной смеси, подробно представлены в [7]. Установлено, что величина параметра n определяет агрегатное состояние продуктов сгорания. Так, в интервале $n=0,11-1,2$ и $2055^\circ\text{C} \leq T_{\text{ад}} < 2600^\circ\text{C}$ продукты (Cr, Fe и Al_2O_3) образуются только в жидком состоянии. Вне пределов указанного интервала продукты получают либо в твердом и жидком ($n < 0,1$), либо жидком и газообразном состояниях ($n > 1,25$).

Согласно результатам термодинамического анализа для реакции (2), увеличение значения параметра n в интервале 0-5 приводит к росту $T_{\text{ад}}$ (рис. 1). При этом, в отличие от случая с применением алюминия, вместо двух наблюдаются три температурных стационарных участка, обусловленных фазовыми превращениями типа тв.(жидк. и жидк.(газ. По мере роста n количество твердого хрома в продуктах уменьшается за счет фазового превращения тв.(жидк. ($T_{\text{пл.}}^{\text{Cr}} = 1857^\circ\text{C}$). При $n > 4$ возможно также образование значительных количеств газообразных продуктов (Cr и SiO) за счет фазового

превращения жидк.(газ для Cr и протекания реакции $\text{SiO}_{2(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons 2\text{SiO}_{(\text{т})}$. Следует подчеркнуть, что данные для газообразных продуктов на рис.1 не представлены, чтобы не загромождать картину. Для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Si}$ образование продуктов только в жидком состоянии наблюдается при изменении параметра n в интервале от 1,2 до 4.

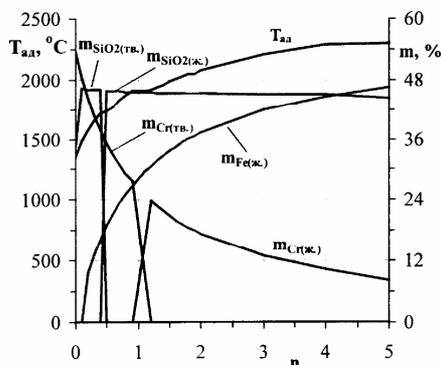
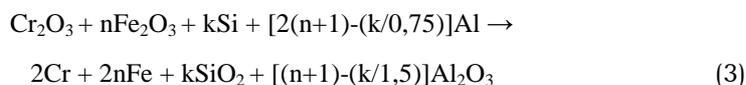


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (m) от параметра n для смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5(n+1)\text{Si}$.

Для определения оптимальных условий получения феррохромового сплава с определенным содержанием хрома представляют интерес также результаты термодинамического анализа системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ при различных значениях параметра n и соотношениях восстановителей (алюминия и кремния) согласно реакции (3):



Результаты такого анализа при $n=0,8$ в зависимости от относительного содержания кремния в исходной смеси (величины параметра k) представлены на рис.2.

Выбор значения параметра n обусловлен сравнительно высокой величиной $T_{ад}$ (2480°C) в случае использования алюминия и образованием всех конечных продуктов в жидком состоянии. При таком же значении n и использовании кремния вместо алюминия имеет место образование продуктов в твердом и жидком состояниях из-за недостаточно высокой $T_{ад}$ (1860°C).

В результате установлено, что в зависимости от того, количество какого восстановителя преобладает в исходной смеси, конечные продукты могут находиться в различных агрегатных состояниях. Так, увеличение относительного содержания кремния в исходной смеси в интервале $k=0,4\text{--}2,7$ приводит к уменьшению $T_{ад}$ от 2480 до 1860°C и образованию железа и оксида кремния в жидком, а хрома и оксида алюминия – в жидком и твердом

состояниях. В интервале $k=0$ ч0,6 наблюдается также образование небольших количеств газообразных продуктов (Cr, Fe и SiO). При изменении k в интервале 0,8ч1,6 образуются только жидкие продукты.

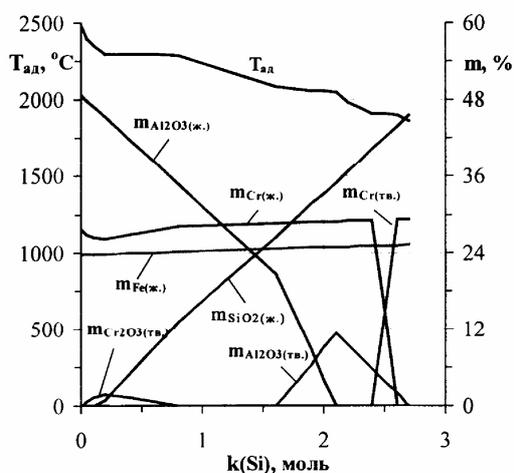


Рис. 2. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (m) от относительного содержания кремния в исходной смеси (k) для системы $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$.

Следует отметить, что с точки зрения получения литых материалов интерес представляют те интервалы параметров, при которых конечные продукты образуются в жидком состоянии. Представленные результаты термодинамического анализа подтверждают возможность получения литых феррохромовых сплавов в режиме горения и позволяют определить оптимальные условия синтеза слитков при образовании конечных продуктов в жидком состоянии.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе, представляющем из себя открытую металлическую емкость, наполненную кварцевым песком. В опытах использовались порошкообразный оксид хрома Cr_2O_3 , оксид железа Fe_2O_3 , алюминий марки АСД-4 и кремний марки Кр-1, с размерами частиц менее 0,05; 0,025; 0,015 и 0,05 мм, соответственно. Из исходных смесей стехиометрического состава (согласно уравнениям реакций (1) и (2)) изготавливались цилиндрические образцы диаметром (d) 20-50 мм и высотой 75-80 мм. Последние поджигались при атмосферном давлении путем инициирования с помощью нагретой электрическим током вольфрамовой спирали с верхнего торца образца. Относительная плотность образцов (ρ) составляла 0,1-0,28 (свободная засыпка).

Для измерения параметров процесса горения (температуры и скорости) использовалась термопарная методика с применением вольфрам-ренийевых термопар диаметром 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». С помощью весового и гидростатического методов определялись полнота перехода металла в слиток и плотность слитка.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Горение в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$. В экспериментах по горению выбор условий процесса и интервалов изменения параметров основывался на результатах термодинамического анализа указанных систем. Эксперименты проводились при варьировании таких параметров, как состав исходной смеси, тип восстановителя, плотность и диаметр исходных образцов и т.д. Получены зависимости температуры (T_f) и скорости (U_f) горения от этих параметров, определены химические и фазовые составы продуктов сгорания, а также микроструктуры конечных продуктов.

Особое внимание уделялось определению условий получения литых феррохромов, а также установлению пределов горения по соотношению оксидов в исходной смеси, плотности и состава слитка.

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Значительная часть полученных результатов для этой модельной системы приведена и обсуждена в [7]. Следует отметить, что для смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3+n\text{Fe}_2\text{O}_3+2(n+1)\text{Al}$ наиболее подробно был изучен интервал изменения параметра $n=0-1,2$, включающий тот оптимальный интервал, при

котором все конечные продукты находятся в жидком состоянии, тем самым обеспечивая достаточные условия для реализации фазоразделения. При больших значениях параметра n ($n > 1,2$) наблюдалось увеличение теплотеря за счет интенсификации газовой выделению и выброса реакционной массы.

Следует также отметить, что рост относительного содержания Fe_2O_3 в исходной смеси приводит к увеличению плотности слитка, а в случае смесей, богатых Cr_2O_3 ($n < 0,2$), полное слияние металлических капель и уплотнение слитка не наблюдаются. Заметим, что здесь и в дальнейшем речь идет об эффективной плотности слитка, которая при одинаковом химическом составе зависит от степени уплотнения и может отличаться от плотности вещества или сплава. Максимальный выход слитка, представляющего собой феррохромовый сплав с 70-75% содержанием хрома (подтверждено химическим и рентгенофазовым анализами), наблюдается в интервале $n = 0,3-0,4$.

В результате горения смеси, не содержащей Fe_2O_3 , из-за относительно низких температур отделение металлической 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 в системе $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ для оптимального состава (при $n = 0,4$) были проведены исследования по влиянию избытка восстановителя и диаметра образца на параметры горения и состав конечных продуктов. Результаты по влиянию количества восстановителя в исходной смеси свидетельствуют о том [7], что при избытке алюминия до 10% изменение плотности и выхода слитка практически не наблюдается, а для больших значений (до 60%) выход растет (рис.3б). По данным рентгенофазового анализа, в последнем случае металлическая фаза представляет собой железохромовый сплав и интерметаллическое соединение алюминия с хромом (вероятнее всего, $AlCr_2$). Температура горения в изученном интервале избытка алюминия практически не меняется, а скорость горения растет в интервале $0,55-1,35$ см/с (рис.3а).

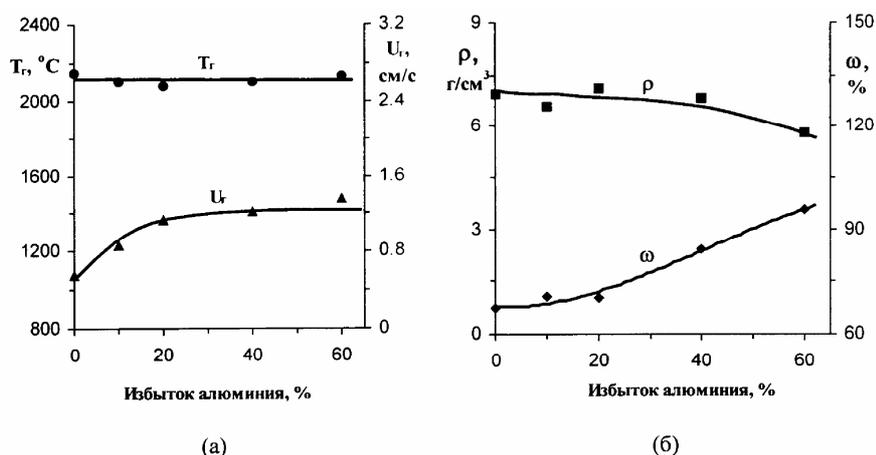


Рис. 3. Зависимости температуры (T_g) и скорости (U_g) горения, выхода феррохромового слитка (ρ) и его плотности (ω) от избытка алюминия в исходной смеси в системе $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ при $n=0,4$.

Изменение диаметра исходного образца в интервале 20-50 мм (при $n=0,4$) приводит к значительному увеличению скорости горения (от 0,26 до 0,67 см/с) и небольшому уменьшению выхода слитка (от 68 до 61%). Последнее можно объяснить тем, что увеличение скорости горения, сопровождающееся интенсификацией газовой выделением и выбросами реакционной массы, не способствует полному разделению фаз, а также слиянию капель жидкости. Опыты показали, что диаметр образца не оказывает существенного влияния на температуру горения и плотность слитка.

Система $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Si$. Эксперименты показали, что самораспространяющийся процесс в системе $Cr_2O_3-nFe_2O_3-1,5(n+1)Si$ имеет место только при определенном содержании оксида железа ($n \geq 4$). При этом разделение металлической и оксидной фаз не наблюдается даже для смесей, содержащих значительные количества оксида железа (до $n=7$). Более того, вследствие недогорания в продуктах иногда обнаруживаются непрореагировавший кремний и исходные оксиды.

Система $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Al-Si$. Одновременное использование простых восстановителей предполагает возможность образования легкоплавкой эвтектики Al-Si. При содержании 12,2 ат.% кремния эвтектика характеризуется минимальной температурой плавления – 577°C, что значительно ниже температур плавления отдельных компонентов. Следовательно, при совместном использовании указанных восстановителей (алюминия и кремния) следовало ожидать проявления синергического эффекта.

Совместное действие простых восстановителей на закономерности процесса и сопутствующие эффекты изучалось в зависимости от их относительного содержания в исходной смеси. Исследования проводились для смесей $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$ (рис.4). Выбор подобного состава

обусловлен двумя факторами: а) сравнительно низкий выход слитка при использовании в качестве восстановителя только алюминия; б) невозможность реализации совместного восстановления оксидов хрома и железа в режиме горения в случае применения кремния в качестве простого восстановителя.

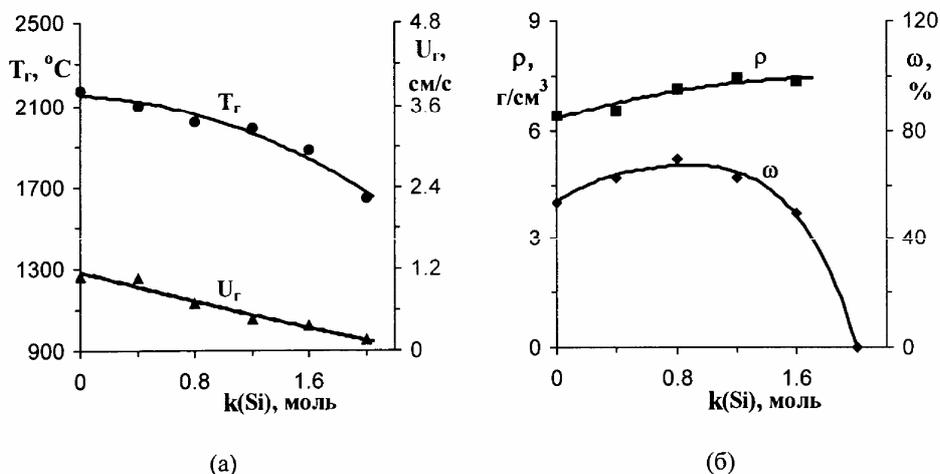


Рис. 4. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, выхода феррохромового слитка (ω) и его плотности (ρ) от относительного содержания кремния (k) в исходной смеси для системы $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$.

Из рис. 4а видно, что увеличение величины параметра k сопровождается снижением температуры и скорости горения. Подобная зависимость может быть объяснена тем, что суммарный тепловой эффект процесса уменьшается за счет более низкой экзотермичности восстановительного процесса с участием кремния, по сравнению с таковым с участием алюминия. Из зависимостей для плотности и выхода слитка от k (рис.4б) следует, что плотность слитка растет с увеличением k , а максимальный выход соответствует значению $k=0,8$. При больших значениях k фазоразделение протекает частично из-за сравнительно низких температур горения. Вследствие этого выход слитка снижается, а при $k \geq 2$ фазоразделение отсутствует, и образование слитка вовсе не наблюдается.

При сравнении результатов по выходу слитка и его плотности при горении смесей $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-3,6Al$ (приведены в [7]) и $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$ (рис.4, при $k=0,8$) можно констатировать, что комбинирование восстановителей обеспечивает более “мягкие условия” проведения процесса, т.е. снижаются температура и скорость горения. При этом получают более плотные (плотность растет от $6,4 \text{ г/см}^3$ при $k=0$ до $7,2 \text{ г/см}^3$ при $k=0,8$) феррохромовые слитки с высоким выходом (увеличение выхода от 53,7% при $k=0$ до 69,2% при $k=0,8$). Результаты свидетельствуют также, что для получения литых феррохромов при сравнительно высоких значениях параметра k целесообразно применять смесь восстановителей, а для получения феррохромов с высоким содержанием хрома – только алюминий. Кроме того, совместное применение

восстановителей обеспечивает как расширение пределов горения в сторону низких значений параметра n , так и получение литых феррохромов. Следует подчеркнуть однако, что для малых n высокий выход обеспечивается только при использовании алюминия.

Таким образом, установлено, что в исследованных условиях при горении систем $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ и $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$, в отличие от системы $Cr_2O_3-nFe_2O_3-1,5(n+1)Si$, процесс сопровождается фазоразделением. Последнее, в зависимости от условий проведения процесса, происходит с различной степенью. Приведенные на рис.5 фотографии продуктов показывают наличие перехода металлической фазы в слиток (рис.5а, б) и отсутствие фазоразделения (рис.5в). На рисунке представлены также фотографии слитков (рис.5г, д, е), полученные при горении образцов различного состава и диаметра.

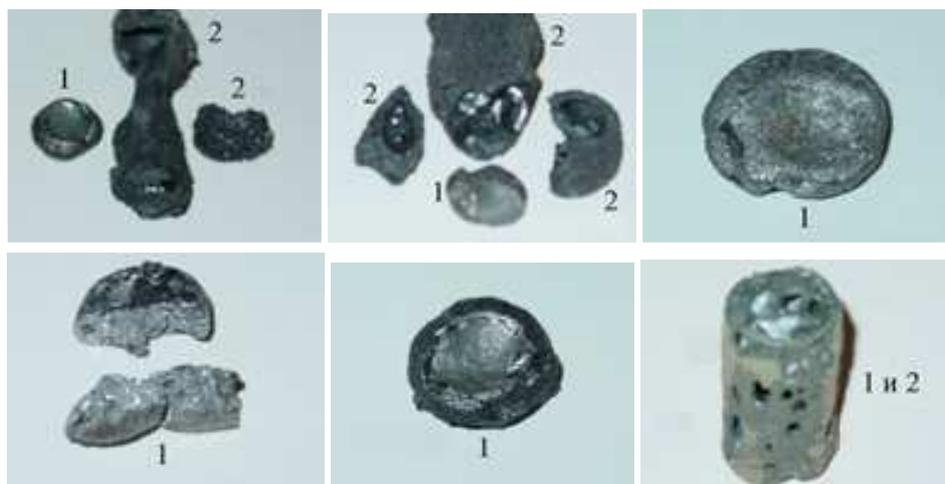


Рис. 5. Фотографии конечных продуктов сгорания систем $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ (а, б, г, д) и $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$ (в, е) при различных значениях n и k : (а) - $n=0,4$, $d=20$ мм; (б) - $n=0,6$, $d=30$ мм; (в) - $k=2$ моля, $d=30$ мм; (г) - $n=0,4$, $d=30$ мм; (д) - $n=0,8$, $d=40$ мм; (е) - $k=0,4$ моля, $d=30$ мм; (1) – слиток, (2) – шлак.

Результатами рентгенофазового анализа показано, что в продуктах горения системы $Cr_2O_3-0,4Fe_2O_3-2,8Al$ слиток (металлическая фаза) представляет собой феррохромовый сплав (рис.6а), а шлак – в основном оксидную фазу (оксид металла восстановителя). Кроме того, шлак содержит также небольшие количества не переходящих в слиток металлов (рис. 6б). На рис. 6 для сравнения приведены также рентгенограммы кермета состава $Cr-Al_2O_3$ (рис.6в), полученного при полном отсутствии фазоразделения, а также слитка, полученного при горении смеси с 60% избытком алюминия (рис. 6г). Последний, по всей вероятности, представляет собой твердый раствор феррохромового сплава и $AlCr_2$ (максимальный пик отражений вещества $AlCr_2$ наблюдается при $2\theta=43,25^\circ$). Отметим, что в продуктах сгорания системы $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$ присутствует также фаза SiO_2 .

По данным химического анализа, при использовании в качестве восстановителя смеси кремния и алюминия продукты сгорания содержат также незначительные количества свободного кремния (0,4-0,7% в слитке и 1,1-1,7% в шлаке).

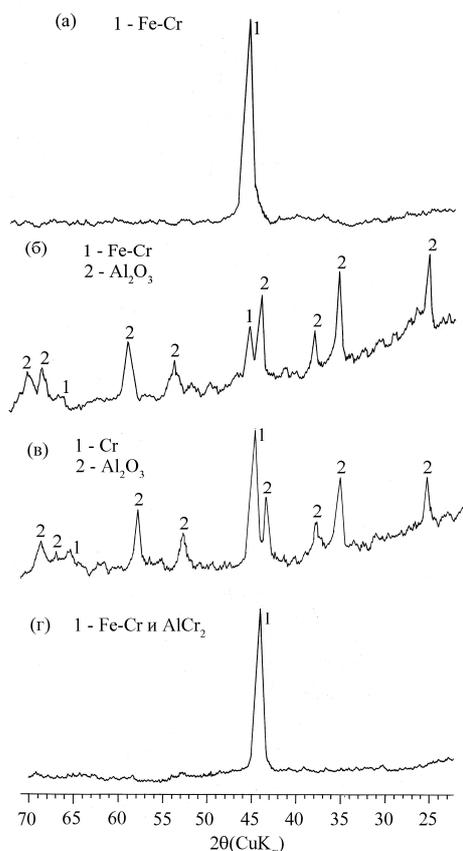


Рис. 6. Рентгенограммы слитка (а), шлака (б), смеси металлической и оксидной фаз (в) и металлической фазы слитка (г), полученные при горении смесей: а,б - Cr₂O₃-0,4Fe₂O₃-2,8Al; в - Cr₂O₃-2Al; г - Cr₂O₃-0,4Fe₂O₃-2,8Al с 60% избытком алюминия.

Электронно-микроскопические исследования продуктов сгорания свидетельствуют о том, что микроstructures металлической фазы (рис.7, в-з) сильно зависят от состава исходной смеси. Наблюдается также существенное различие в микроstructures конечных продуктов: смеси металлической и оксидной фаз (рис. 7а и б) при отсутствии фазоразделения, и слитка (рис. 7, в-з) при наличии фазоразделения.

Проведенные исследования позволили выявить характерные особенности синтеза феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома в режиме горения и основные факторы, влияющие на закономерности горения, полноту фазоразделения и т.д. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно контролировать изменением соотношения оксидов и типа восстановителя в исходной смеси. Определены оптимальные условия

проведения процесса при различных соотношениях оксидов железа и хрома в исходной смеси (при $n=0,4$ и $0,8$).

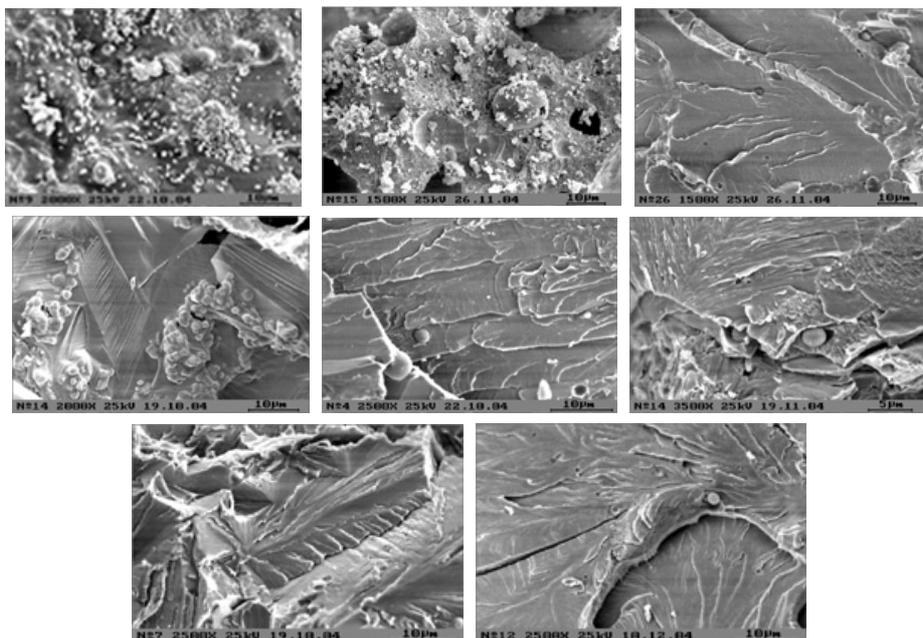


Рис. 7. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смесей: $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ (а, в, г, д, е), $Cr_2O_3+nFe_2O_3+1,5(n+1)Si$ (б) и $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$ (ж, з) при различных значениях n, k : (а) – $n=0$; (б) – $n=4$; (в) – $n=0,2$; (г) – $n=0,4$; (д) – $n=0,4$, с 10% избытком алюминия; (е) – $n=0,8$; (ж) – $n=0,8, k=0,8$ моля; (з) – $n=0,8, k=1,6$ моля. (в)-(з) – слиток; (а) и б) – смесь металлической и оксидной фаз.

Установлено, что получение литых феррохромов из оксидов железа и хрома в режиме горения можно осуществить с помощью как простого, так и комплексного восстановителей. Для синтеза феррохромов с высоким содержанием хрома целесообразнее использовать в качестве восстановителя алюминий. Причем в результате горения смеси Cr_2O_3-2Al получается высокотемпературный кермет. При горении системы $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Si$, как и в предыдущем случае, отделение металлической фазы от шлака не происходит, (т.е. отсутствует фазоразделение). Этот процесс можно использовать только для получения керамических материалов, содержащих оксид кремния, железо и хром.

В заключение отметим, что результаты по горению модельных систем $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Al(Si)$ и $Cr_2O_3-Fe_2O_3-Al-Si$ могут представлять определенный интерес для СВС-переработки хромовых руд с целью получения феррохромов с использованием в качестве активной добавки оксида хрома или смеси вышеприведенных оксидов.

Cr₂O₃-ի և Fe₂O₃-ի ՀԱՄԱՏԵՂ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ԵՎ ԵՐԿԱԹ-ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ս. Է. ՄԱՏԻՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ, Ա. Բ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պարզ (Al, Si) և կոմբինացված (Al-ի և Si-ի խառնուրդներ) վերականգնիչների օգտագործումով ձուլածո ֆերոքրոմների ստացման հնարավորությունը համապատասխան օքսիդներից բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով: Բացահայտվել են Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al(Si) և Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al-Si մոդելային համակարգերի այրման օրինաչափությունները: Հետազոտվել են ստացված մետաղական և օքսիդային ֆազերի միկրոկառուցվածքները, որոշվել են վերջանյութերի քիմիական և ֆազային բաղադրություններն ու խտությունը: Ցույց է տրվել, որ երկաթ-քրոմային ձուլակտորների բաղադրությունն ու ելքը կարելի է կարգավորել ելային խառնուրդում օքսիդների մոլային հարաբերակցության և վերականգնիչի տեսակի փոփոխությամբ: Որոշվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները երկաթի ու քրոմի օքսիդների տարբեր մոլային հարաբերակցությամբ ելային խառնուրդների, ինչպես նաև վերականգնիչի բնույթի և նմուշի տրամագծի համար:

CO-REDUCING OF Cr₂O₃ AND Fe₂O₃ UNDER THE COMBUSTION MODE AND SHS OF CAST FERROCHROME ALLOYS

S. E. MATINYAN, L. S. ABOVYAN, A. B. HARUTYUNYAN and S. L. KHARATYAN

Possibilities of synthesizing cast ferrochromes from appropriate oxides using simple (Al, Si) or combined (mixtures of Al and Si) reducers have been studied by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Combustion characteristics in the model Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al(Si), Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al-Si systems were revealed. Microstructure of obtained metallic and oxide phases were examined, and the density, chemical and phase composition of combustion products were determined. It was established that the composition and the yield of the ferrochrome ingot may be controlled by the molar ratio of oxides and the type of the reducer in the initial mixture. Optimum conditions for different molar ratios of iron and chromium oxides in the initial mixture, as well as by the type of reducers and sample diameter have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Merzhanov A.G.* // *Ceramics International*, 1995, v. 21, p. 371.
- [2] *Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* // *ДАН СССР*, 1980, т. 255, №1, с.120.
- [3] *Юхвид В.И.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / под ред. А.Е. Сычева. Черногловка, Территория, 2001, с.252.
- [4] *Рысс М.А.* Производство ферросплавов. М., Металлургия, 1975, с. 435.
- [5] *Дуррер Р., Фолькерт Г.* Металлургия ферросплавов. М., Металлургия, 1976, с.479.
- [6] *Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И.* // Тезисы докладов Второй всероссийской школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых. Черногловка, 2004, с.26.
- [7] *Матинян С.Э., Абовян Л.С., Харатян С.Л.* // Ученые записки ЕГУ, 2006, №2, с.84.