

УДК 669.053.2

**В.Е. Роцин, А.В. Роцин**

Южно-Уральский государственный университет  
ООО «Центр перспективных металлургических технологий», г. Челябинск

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДОВ

**Аннотация.** Сокращение запасов богатых железных руд вызывает необходимость разработки технологий переработки бедных и комплексных руд. Использование таких руд в доменном процессе или известными альтернативными способами возможно только в ограниченных количествах. Разработан способ селективного восстановления и извлечения металлов из бедных и комплексных руд в кристаллической решетке оксидов без плавления. Проанализированы процессы переноса зарядов и массы по дефектам кристаллической решетки оксидов. Показано, что восстановление катионов осуществляется путем присоединения электронов, которые ассоциированы с анионными вакансиями. Вакансии и «лишние» электроны образуются при извлечении из решетки оксидов анионов кислорода в результате химической реакции с восстановителем.

**Ключевые слова:** твердофазное восстановление, кристаллическая решетка, анионная вакансия, электроперенос, массоперенос.

## METALS SELECTIVE REDUCTION IN COMPLEX OXIDES CRYSTAL LATTICE PHYSICAL FOUNDATION

**Abstract.** The depletion of high-quality ore deposits makes it necessary to develop technologies of processing of poor and complex ores such as sideropiezite, titanomagnetites and etc. Processing of these ores in a blast furnace or in well-known alternatives is only possible in limited quantities. The principle of selective reduction and extraction of metals from oxide crystalline lattice of lean and complex ores without melting has been developed. Processes of charge and mass transfer along defects of oxide crystalline lattice have been analyzed. It has been shown, that the reduction of cations is carried out by attachment of electrons associated with anion vacancies. The vacancies and “redundant” electrons form during extraction of oxygen anions, as a result of chemical reaction with reducing agent.

**Keywords:** solid phase reduction, crystalline lattice, anion vacancy, electro conductivity, mass transfer.

Восстановление металлов из кристаллических оксидов является одним из важнейших процессов металлургии. Оно предшествует плавлению при выплавке чугуна и ферросплавов, протекает при получении агломерата, металлургических брикетов и окатышей, а также металлизации руд другими процессами. Однако, несмотря на огромное практическое значение реакций твердофазного восстановления, они до сих пор остаются недостаточно изученными. Так, наблюдаемая на практике скорость восстановления металлов из твердых оксидов твердым углеродом при одинаковой температуре несоизмеримо больше скорости окисления и не соответствует чрезвычайно малой площади контакта твердых материалов, а также экспериментально определяемой скорости диффузии реагентов в твердых телах. Исходя из этого, еще в 1885 г. Л. Грюнером была выдвинута, а позже в трудах И.А. Соколова, А.А. Байкова, М.А. Павлова и других развита двухстадийная схема прямого восстановления.

Согласно этой схеме, разделяемой большинством современных исследователей, кинетические несоответствия восстановления углеродом преодолеваются участием в процессе газообразного монооксида углерода, образующегося при окислении твердого углерода и взаимодействующего непосредственно с оксидом металла. Поэтому к восстановлению металлов твердым

углеродом обычно применяют адсорбционно-каталитическую теорию Г.И. Чуфарова, дополняя ее диффузионно-кинетической теорией С.Т. Ростовцева. В тех же случаях, когда восстановление невозможно объяснить участием СО, роль газообразного реагента отводят разного рода соединениям, часто экзотическим, присутствие которых в незначительных количествах иногда обнаруживают в тех или иных условиях, парам восстанавливаемых оксидов или парам их низших оксидов, которые могут переносить восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя.

Вместе с тем, практически все модели механизма твердофазного восстановления – контактная, двухстадийная (адсорбционно-автокаталитическая или диссоциативно-адсорбционная), оксид-сублимационная, газокарбидная, газофазно-твердофазная, диссоциативная и другие, краткий обзор которых можно найти, например, в работе [1], рассматривают лишь внешние относительно восстанавливаемого объекта акты восстановительного процесса – способ доставки реагентов к поверхности реагирования, вид переносимого реагента, определение непосредственного восстановителя и т.п. При этом, как само собой разумеющееся, считается, что процессы окисления восстановителя и восстановления металла развиваются на поверхности их контакта, а реализуемая в конкретных условиях схема

доставки реагентов к поверхности реагирования отождествляется с механизмом восстановления. Из этого проистекает мнение о множественности механизмов углеродотермического восстановления и даже делается вывод о нецелесообразности поисков общего подхода к описанию механизма [2].

Кроме того, адсорбционно-каталитическая и другие восстановительные схемы исходят из того, что восстановление заключается в удалении из руды кислорода. В результате и в учебной, и в научной, и, тем более, в технической литературе часто используются словосочетания «восстановление оксидов», «восстановление руд», «рудовосстановительные агрегаты», а технологические процессы и агрегаты для извлечения металлов из руд ориентированы на «выплавку» металлов. Отсюда проистекают огромные энергетические затраты, обусловленные необходимостью проведения процессов с плавлением не только компонентов руды, но и большого количества балластных добавок, вводимых для формирования шлаков с необходимым комплексом свойств.

Следует также отметить, что современные технологии и агрегаты для извлечения железа из руд исторически ориентированы на переработку богатых монометалльных руд. Однако в ряде регионов с длительно развивавшимся металлургическим производством, например в Западной Европе, а в России в первую очередь на Южном Урале, запасы таких руд либо уже исчерпаны, либо близки к этому. В то же время вовлечение в переработку бедных, например сидеритовых, и комплексных, в частности титаномагнетитовых руд, запасы которых способны обеспечить устойчивую работу металлургического комплекса на протяжении многих десятилетий, требует значительных затрат на их подготовку. Но даже после сложной подготовки их использование в доменных печах возможно только в ограниченных количествах в качестве добавок к традиционному сырью.

Недостаточно успешные попытки переработки комплексных железных руд обусловлены, по мнению

авторов, стремлением включить новое сырье в традиционный технологический процесс. Делается это, как правило, на основе теоретических представлений о механизме восстановления железа, которые также сформировались применительно к процессам его извлечения из богатых руд. Вместе с тем, извлечение железа из комплексных руд, в которых оно находится в одной кристаллической решетке с другими, невосстанавливаемыми при доменной плавке металлами, имеет свои особенности, выявление которых позволит не только предложить рациональную технологическую схему переработки комплексных руд, но и уточнить механизм восстановления металлов в целом.

При этом необходимо обратить внимание, что из поля зрения исследователей фактически выпало важнейшее звено механизма твердофазного восстановления – изменения в кристаллической решетке оксида и ее превращение в кристаллическую решетку металла. По мнению авторов, именно в этом заключается суть восстановительного процесса, без которой невозможно представить механизм восстановления в целом. А как справедливо отмечали авторы работы [3], механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов. Выполненные авторами в последние годы исследования с использованием новых возможностей инструментального изучения промежуточных продуктов восстановления и привлечение известных положений физики твердого тела о дефектах реальных кристаллов позволяют в значительной мере устранить этот недостаток.

**Экспериментальные результаты восстановления металлов.** В комплексных рудах железо находится в составе химических соединений оксидов или в растворе оксидов железа с оксидами более трудно восстанавливаемых металлов – магния, хрома, титана (рис. 1). Во вкрапленных рудах рудные зерна, кроме того, разобщены прослойками пустой породы – преимущественно силикатами разного состава.

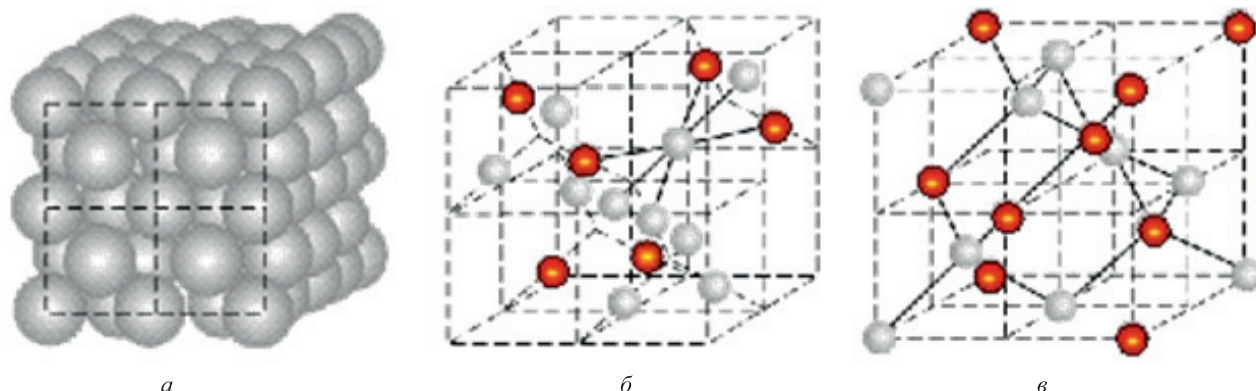


Рис. 1. Кристаллическая решетка шпинели феррихромпикатита ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$ : плотнейшая упаковка анионов (а), двухзарядные катионы в тетраэдрах (б) и трехзарядные катионы (в) в анионной подрешетке. Зачернены восстанавливаемые катионы железа и хрома

При твердофазном восстановлении металлов в таких рудах, в отличие от традиционного монометалльного железорудного сырья, непосредственный контакт восстанавливаемых катионов с восстановителем может играть лишь второстепенную роль, поскольку основная масса восстанавливаемых катионов отделена от восстановителя соединениями трудно восстанавливаемых металлов – кремния, алюминия и магния.

Эксперименты с такими рудами проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем в графитовых или корундовых тиглях. В тигли помещали несколько кусочков разных руд и засыпали графитом, молотым коксом или молотым энергетическим углем. Тигли помещали в рабочую зону печи, печь герметизировали, нагревали до температуры 900 – 1400 °С и выдерживали в течение 30 – 240 мин. Охлажденные образцы разрезали и шлифовали по плоскости разреза. Полученные аншлифы изучали на металлографических и рудных микроскопах методами минераграфии и петрографии в отраженном свете, а локально выделенные фазы – в проходящем свете в иммерсионных препаратах. Анализ химического состава исходных руд, металлических и оксидных новообразований металлизированных образцов проводили на сканирующих электронных растровых микроскопах Superprobe 733 с микрорентгено-спектральным анализатором и JSM-6460LV с волновым и энергодисперсионным анализаторами; фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-4 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

Помимо этого, иногда в одном эксперименте твердофазной металлизации подвергали одновременно несколько (до шести) образцов разных руд, восстанавливая металлы параллельно тремя разными восстановителями – твердым углеродом, жидким кремнием ферросилиция или газообразным оксидом углерода. Для этого в три корундовых тигля, поставленных один на другой, помещали по два образца от кусков разной руды. В одном тигле образцы засыпали порошком углерода, во втором – порошком ферросилиция, а в третьем образцы контактировали лишь с восстановительной ( $p_{CO} \approx 24$  кПа) атмосферой.

Из результатов экспериментов с разными рудами необходимо отметить, что лишь в одном случае не обнаружено следов восстановления металлов газообразным CO, а именно из хромовой руды. В то же время при контакте и этой руды с конденсированными восстановителями (углеродом или кремнием) железо и хром восстанавливались с достаточно высокой скоростью. Железо всех других руд восстанавливалось всеми опробованными восстановителями.

Независимо от типа и агрегатного состояния восстановителя – газообразного монооксида углерода, жидкого в условиях эксперимента кремния ферросилиция или твердого углерода выделения восстановленных металлов обнаруживали не только на поверхности, но и в глубине кусков руды. В то же время конденсированные продукты окисления восстановителя (диоксид кремния) были на поверхности куска руды. Это свидетельствует о том, что химическая реакция взаимодействия восстановителя с оксидом, включающая окисление восстановителя и восстановление металла, пространственно разделена: окисление восстановителя и образование продукта его окисления происходит на поверхности контакта с куском руды, а выделение металла происходит внутри кусков и рудных зерен. При этом во вкрапленных рудах восстановительный процесс наиболее быстро распространяется от поверхности вглубь куска по прожилкам силикатной фазы (рис. 2 и 3, а). И чем более развита сетка прослоек силикатной фазы, тем быстрее распространяется восстановительный процесс.

Следует особо обратить внимание, что выделение металлической фазы не привязано к порам в рудном материале – даже в чрезвычайно пористых кусках сидеритовой руды после разложения карбоната и выделения диоксида углерода металлические выделения никоим образом не связаны с порами. Более того, по мере развития восстановительного процесса размеры и количество пор уменьшаются, и к моменту полного восстановления поры исчезают (рис. 4).

Следует также отметить, что хотя все эксперименты выполнены при температуре существенно ниже температуры плавления железа и оксидной фазы, форма ме-

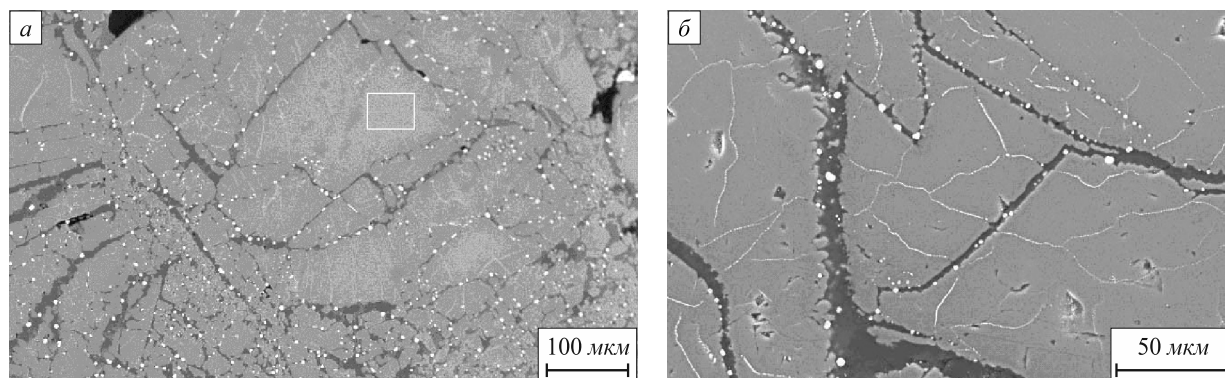


Рис. 2. Распространение восстановительного процесса по прожилкам силикатной фазы вглубь куска и во вкрапленные зерна хромита: а – отраженные электроны, б – вторичные электроны



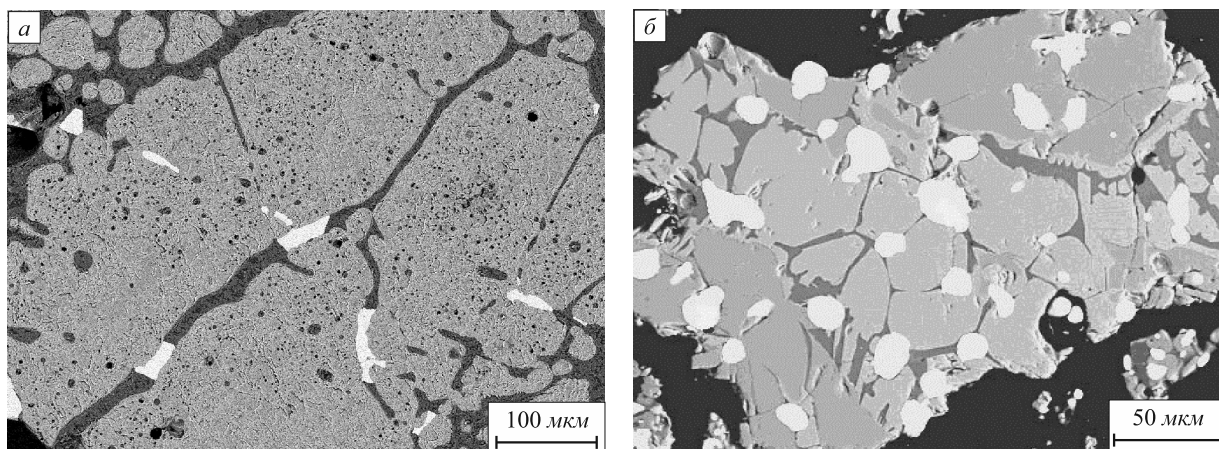


Рис. 3. Восстановление железа из вкрапленных зерен титаномagnetита:  
а – начало выделения в силикатных прослойках, б – выделения во вкрапленных зернах

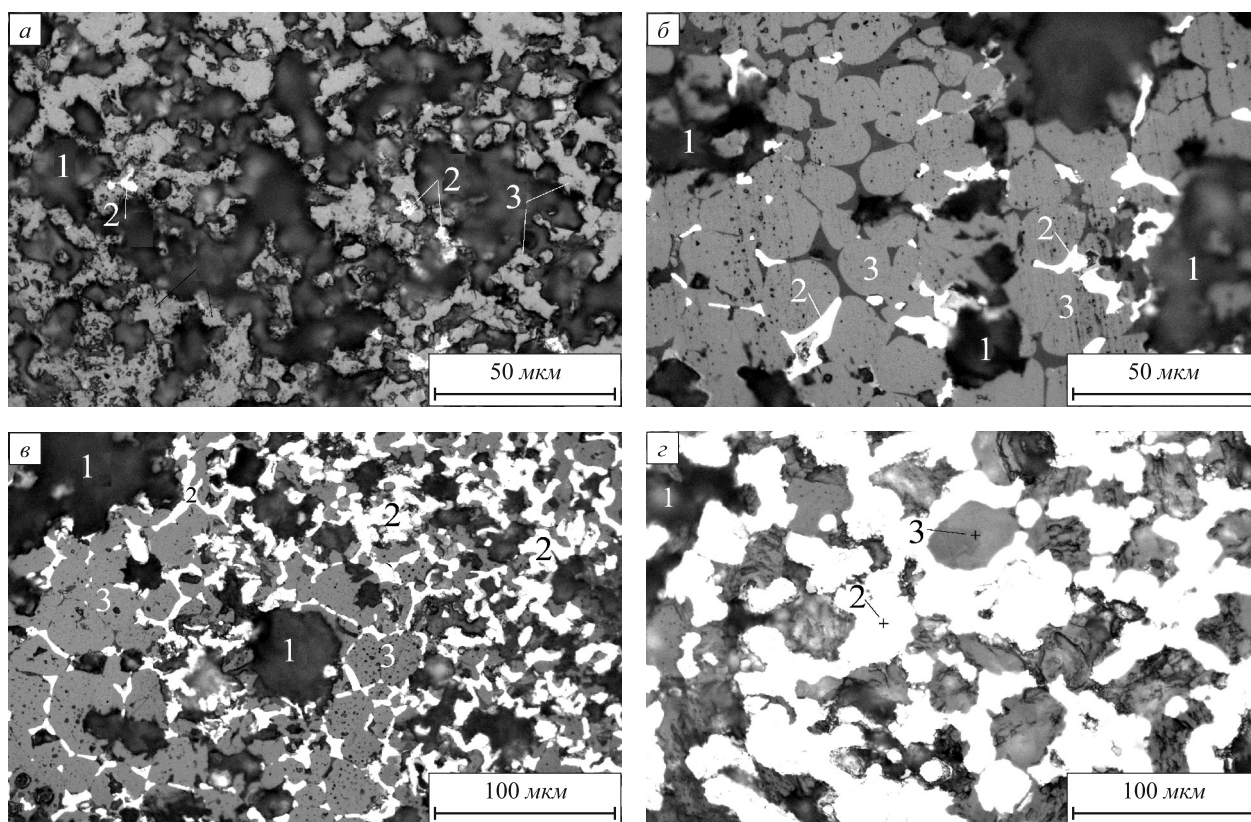


Рис. 4. Последовательность (а – г) выделения металлической фазы в пористой сидеритовой руде:  
1 – поры; 2 – металл (98,67 % Fe; 1,43 % Mn, анализ на поз. г); 3 – оксидная фаза (90,12 % MgO, 6,91 % MnO, 3,97 % FeO, анализ на поз. г)

таллических выделений свидетельствует об их практически незатрудненном росте. Металлические частицы в большинстве случаев приобретают округлую (как бы оплавленную) форму, а иногда (при медленном восстановлении) – форму четко ограненных монокристаллов, на поверхности которых проявляются даже следы послойного роста (рис. 5, б). При этом свободный рост кристаллов происходит лишь в объеме оксидной фазы, из которой формируется кристалл, в то время как поверхность кристалла, примыкающая к не принимающей участия в восстановительном процессе оксидной

фазе, испытывает сопротивление и «обрастает» такую фазу (рис. 5, а).

**Теоретический анализ результатов.** Вопреки широко распространенному мнению суть восстановления заключается не в удалении кислорода, а в возвращении катионам окисленных металлов утраченных ими электронов, которые в кристаллической решетке оксидов локализованы вблизи ионов кислорода [4]. Поэтому отвечающей сути процесса восстановления является не реакция  $MeO + C = Me + CO$ , а реакция  $Me^{2+} + 2e = Me^0$ , из которой следует электрохимическая природа про-

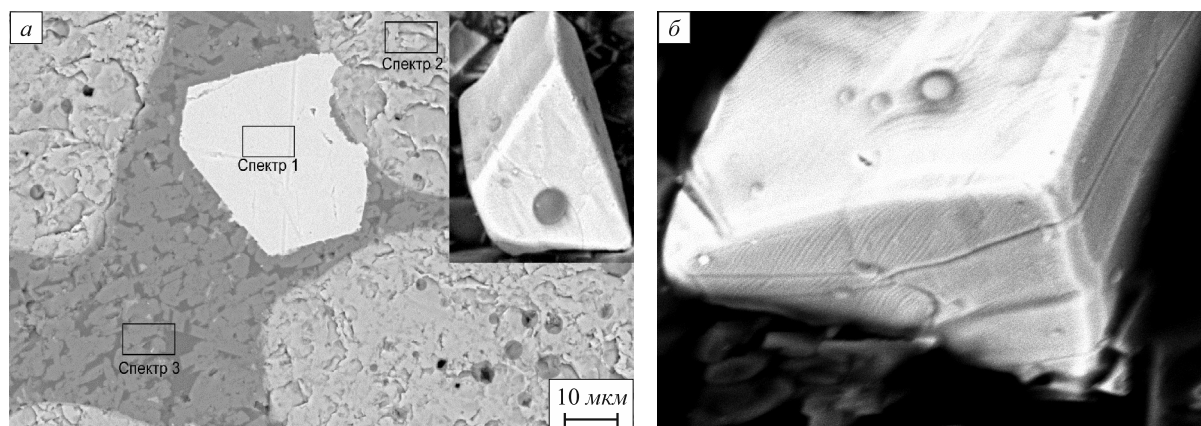


Рис. 5. Формирование идиоморфных монокристаллов железа при медленном восстановлении

цесса, допустимость пространственного разделения реакций восстановления металла и окисления восстановителя, возможность замыкания электрической цепи между окислителем и восстановителями потоком электронов, восстановления металлов в окружении анионов кислорода, т. е. внутри оксида, причем восстановление в конкретной точке внутри объема может происходить и без переноса туда реагентов. Для осуществления этого процесса происхождение электронов – отобраны они у кислорода руды, заимствованы у углерода, другого восстановителя или подведены из электрической сети, принципиального значения не имеет (рис. 6).

Таким образом, для образования металлической фазы в объеме куска руды или отдельного рудного зерна к месту ее выделения не требуется подводить восстановитель или даже катионы восстановленного на поверхности металла, а также отводить продукт реакции в виде  $\text{CO}_2$ . Единственное необходимое для этого условие – появление в этом месте «лишних» электронов, которые могут быть локализованы находящимися в этом месте катионами, что приведет к появлению атома металла.

Исходя из этого, для выяснения условий восстановления необходимо проанализировать движение в кристаллической решетке оксида «лишних» электронов и анионов кислорода.

Условия диффузии частиц, переноса электрических зарядов и массы в кристаллической решетке оксидов

существенно отличаются от аналогичных процессов в решетке металлов. Это обусловлено тем, что в отличие от металлов решетка оксидов образована ионами с противоположными зарядами, расположенными в определенном порядке. В решетке оксидов все электрические заряды скомпенсированы как в целом, так и в любом локальном объеме. Кроме того, в решетке оксидов нет свободных носителей зарядов – свободных электронов, а большая ширина запрещенной зоны (5 – 10 эВ) практически исключает возможность появления свободных электронов в результате термического возбуждения, поскольку согласно [5] при ширине запрещенной зоны более 2 эВ вероятность термического перехода электронов в зону проводимости исчезающе мала при всех доступных температурах. Количество электронов, которое может забрасываться в зону проводимости даже при температуре разложения оксидов, много меньше количества электронов, необходимого для протекания реакций с наблюдаемыми значениями скорости [6]. Поэтому перенос зарядов (электрическая проводимость) в оксидах может быть обусловлен только ионными смещениями.

Перемещение катионов и анионов (диффузия) в решетке оксидов должно происходить по иным, разным и более сложным траекториям по сравнению с перемещением катионов в решетке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а

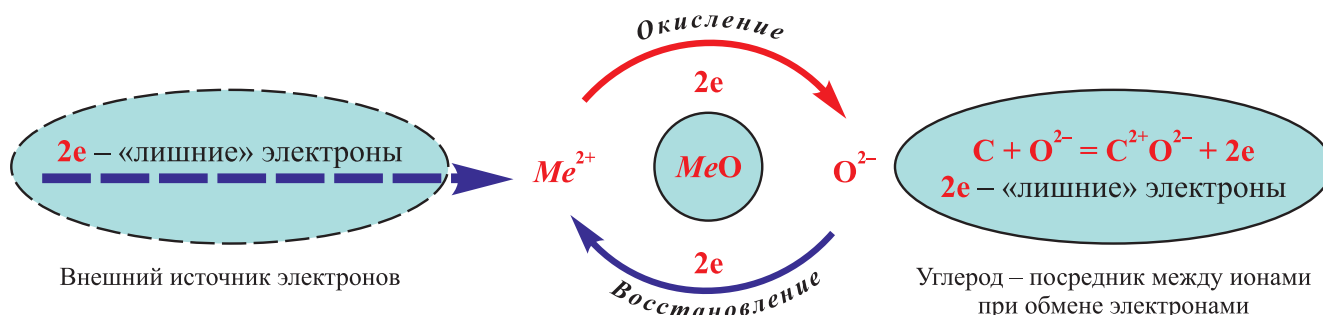


Рис. 6. Схема перераспределения электронов при окислении и карботермическом восстановлении металлов



также структуру электрического поля. При отсутствии дефектов в решетке оксидов диффузия сильно затруднена вследствие плотной упаковки анионов и наличия у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа катионных вакансий (см. рис. 1) диффундирующий катион должен проскакивать через узкое окно между анионами, размеры которого существенно меньше размеров катиона (рис. 7, б). Диффузия и анионов и катионов существенно облегчается при наличии анионных вакансий (рис. 7, в).

Обычная диффузия ионов в стехиометрических оксидах под действием теплового движения способствует лишь перемешиванию катионов или анионов, например изотопов, но не может привести к направленному перемещению ионов только одного сорта, так как в резуль-

тате был бы нарушен локальный баланс электрических зарядов. Поэтому диффузионное перемешивание не приводит к изменению ни локального, ни объемного балансов и не может быть обнаружено измерениями электрической проводимости. Скорость перемешивания изотопов возрастает при нагреве, однако это также не отражается на электрической проводимости стехиометрических оксидов, поскольку в решетке оксидов в целом и в любом локальном объеме сохраняется равенство зарядов.

По этой же причине в ионной решетке образуются только парные и потому нейтральные тепловые дефекты – междоузельные ионы и вакансии Френкеля, либо бивакансии Шоттки (рис. 8). Перемещение ионов по тепловым бивакансиям возможно только в виде парных

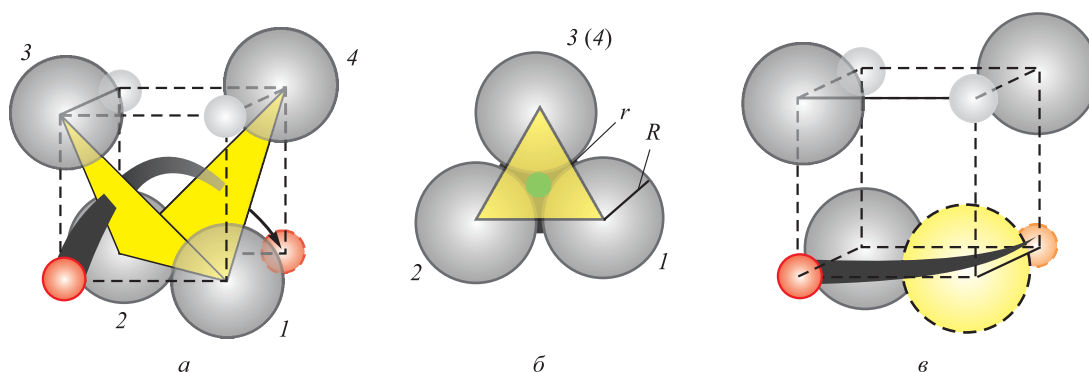


Рис. 7. Траектория перемещения катиона в вакантный узел:

а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решетки оксида  $MeO$  (параметры решетки увеличены); б – «узкое» ( $r = 0,15R$ ) окно в плоскости трех анионов; в – траектория перемещения катиона в катионную вакансию через анионную вакансию. Цифры – номера анионов

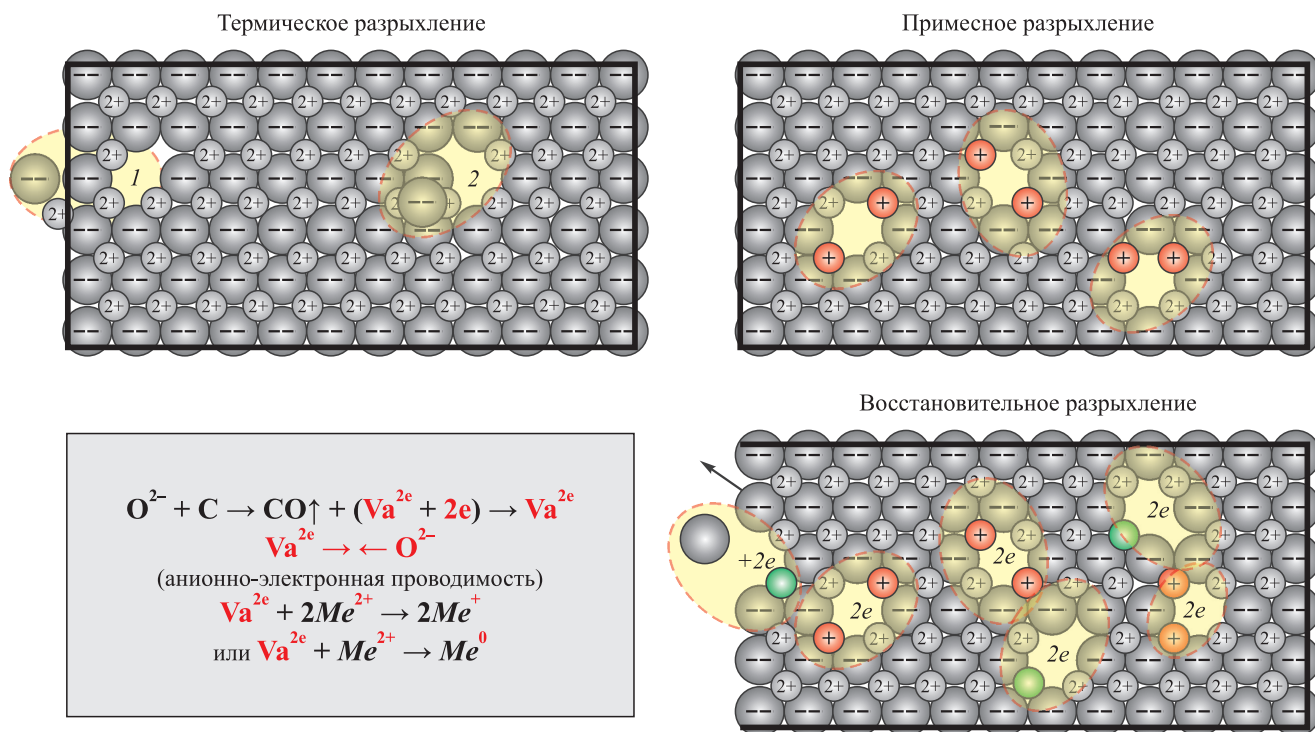


Рис. 8. Схема образования анионных вакансий (разрыхления анионной подрешетки) и появления анионно-электронной проводимости: 1 – бивакансия Шоттки; 2 – бивакансия Френкеля

нейтральных комплексов анион-катион и также не ведет к перемещению зарядов, не способно вызвать отток кислорода и не сказывается на электрической проводимости оксидов. Поэтому стехиометрические оксиды и при нагреве от абсолютного нуля до некоторой критической температуры остаются диэлектриками.

Проводимость стехиометрических оксидов возникает при наличии примеси гетеровалентных катионов. Катионы с более низким зарядом (по сравнению с кристаллообразующими катионами) электростатически связаны с анионными вакансиями, и в виде комплексного нейтрального дефекта «вакансия – катион (катионы) пониженного заряда» могут перемещаться в решетке оксида. Смещение примесного комплексного дефекта также не нарушает локального баланса зарядов, но вследствие неравенства зарядов этого комплекса зарядам замещающих его кристаллообразующих катионов и анионов ведет к перемещению зарядов в макрообъеме, поэтому может быть обнаружено по изменению электрической (примесной) проводимости.

Аналогичный механизм проводимости характерен и для нестехиометрических оксидов. Из условия нулевого баланса зарядов следует, что дефицит массы, например недостаток анионов, не должен нарушать баланса зарядов. Это означает, что анион не может просто покинуть решетку оксида – для компенсации зарядов он должен оставить на своем месте либо свои валентные электроны, либо электроны окислившегося восстановителя. Эти «лишние» электроны локализуются на ближайших к вакансии катионах. Таким образом, в нестехиометрических оксидах также существуют комплексы «вакансия – катион (катионы) с другим зарядом», а перемещение такого комплекса вызывает перенос зарядов аналогично механизму примесной проводимости. При этом перемещение комплекса (по существу, электронов) должно уравниваться встречным потоком анионов кислорода.

При углеродотермическом восстановлении (прямым или по двухстадийной схеме – принципиального значения не имеет) источником «лишних» электронов является химическая реакция извлечения кислорода на поверхности куска или рудного зерна. В результате удаления кислорода в анионной подрешетке оксида на поверхности по реакции образуется заряженная двумя электронами кислородная вакансия, что является обязательным для сохранения в решетке в целом и в локальном объеме вблизи вакансии равенства положительных и отрицательных зарядов. Поверхность оксида разрыхляется анионными вакансиями, а «лишние» электроны в анионной вакансии под действием заряда катионов смещаются и локализуются у катионов, понижая их заряд.

Отличие собственной проводимости нестехиометрических оксидов от примесной в стехиометрических оксидах заключается в том, что в нестехиометрических оксидах разнозаряженные катионы образованы одним и тем же элементом, т.е. обладают одинаковым сродством

к электрону. Поэтому перемещение комплекса не требует физического смещения катиона – перемещение вакансии может сопровождаться лишь перескоком электронов от одного катиона к другому. Вследствие этого подвижность такого комплекса выше, а собственная проводимость нестехиометрических оксидов больше примесной проводимости при одинаковой концентрации дефектов.

Нестехиометрия оксидов вызывается изменением окислительного потенциала среды, но чтобы произошло изменение состава оксида при изменении потенциала, необходима относительно высокая скорость перемещения кислорода в решетке оксида. Поэтому одного изменения парциального давления кислорода недостаточно для удаления кислорода из решетки, т.е. восстановления металла. Необходимы благоприятные кинетические условия, а именно достаточная подвижность ионов, которая наиболее легко достигается нагревом. С повышением температуры подвижность частиц возрастает по экспоненциальному закону, соответственно по такому же закону увеличивается концентрация тепловых дефектов Шоттки и Френкеля.

При нагреве до некоторой критической температуры концентрация вакансий достигает такой величины, при которой в ближайшем окружении каждого иона появляется хотя бы одна вакансия. При координационном числе плотнейшей упаковки 12 для появления в ближайшем окружении каждого аниона одной анионной вакансии должна отсутствовать 1/13 часть или примерно 8 % анионов. Именно такое количество анионных вакансий обеспечивается легированием твердоэлектrolитных материалов, например диоксида циркония или  $\beta$ -глинозема – оксидов четырех- или трехвалентных металлов оксидами одно-, двух- или трехзарядных элементов. При такой концентрации вакансий твердоэлектrolитные материалы обладают вполне устойчивой решеткой, хотя имеют протяженную сеть вакансий, так называемых каналов проводимости, и характеризуются высокой скоростью перемещения ионов – суперионной проводимостью [7].

При суммарной концентрации тепловых, примесных и окислительно-восстановительных вакансий больше критической величины образуется непрерывная цепь вакансий, аналогичная каналам проводимости в слоистых и каркасных структурах (рис. 9). При этом кристаллические оксиды переходят в состояние, при котором существует достаточно жесткий каркас, образованный катионами, а анионы подобно жидкости в губке или электронному газу в решетке металлов имеют возможность относительно легко перемещаться. Такое состояние можно характеризовать как псевдожидкое. Оксиды в псевдожидком состоянии должны обладать высокой проводимостью, соизмеримой с проводимостью суперионных проводников.

Отличие высокотемпературной проводимости оксидов от суперионной проводимости твердых электро-

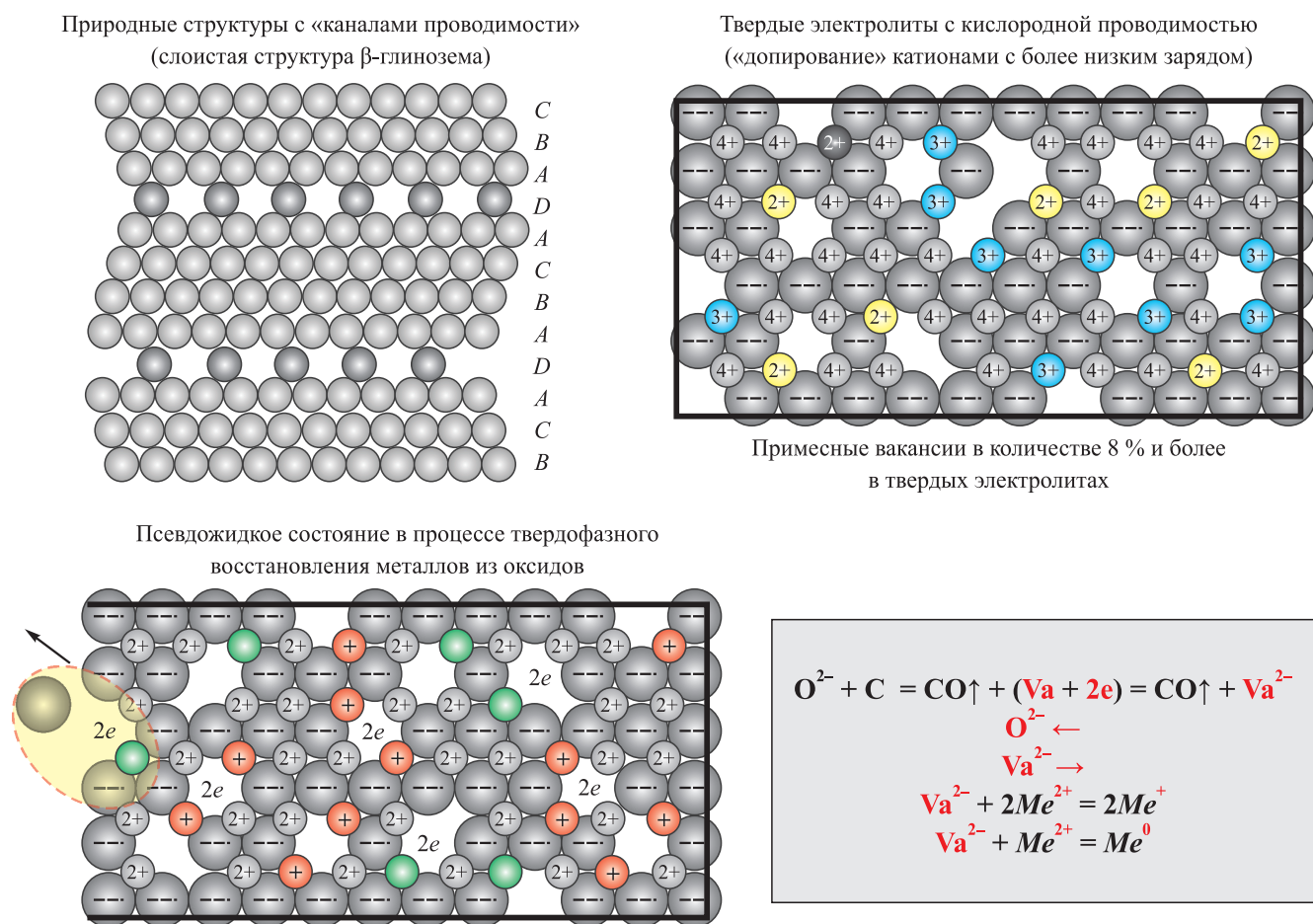


Рис. 9. Структура суперионных проводников со слоистой структурой, твердых электролитов и оксидов в псевдожидком состоянии при восстановлении металлов

литов заключается в быстром перемешивании частиц и вакансий вследствие развитого теплового движения частиц. Поэтому каналы высокотемпературной проводимости в оксидах являются короткоживущими и имеющими случайную ориентацию. В твердоэлектролитных материалах каналы проводимости формируются путем легирования, а потому стабильны в широком температурном диапазоне.

Измерения электрического сопротивления при нагреве индивидуальных чистых оксидов и природных руд [8] позволили установить температуру их перехода в псевдожидкое состояние, а нагрев оксидов при разном окислительно-восстановительном потенциале среды и в контакте с разными примесями – подтвердить влияние примесей и окислительного потенциала на температуру появления проводимости и перехода в псевдожидкое состояние (рис. 10).

Установлено, что температура появления проводимости практически точно соответствует теоретической температуре Таммана,  $(0,5 - 0,8)T_{пл}$ , температуре, при которой поверхностная диффузия переходит в объемную [9]. Сопоставление с литературными данными [10] показало, что именно при этой температуре начинается заметное взаимодействие оксидов с углеродом, т.е. это

одновременно и кинетическая температура начала восстановления металла из его оксида. Подтверждено снижение этой температуры при контакте оксида с углеродом и оксидами, образованными катионами с меньшим зарядом.

**Преобразование решетки оксида в решетку металла.** Из изложенного следует, что при нагреве в восстановительных условиях кристаллическая решетка оксида насыщена анионными вакансиями, часть которых содержит «лишние» (дефектные) электроны. Генератором таких (восстановительных) вакансий является восстановитель, который извлекает из решетки оксида кислород, отдавая ему свои валентные электроны, а ранее локализованные у аниона электроны удерживаются в решетке оксида электрическим полем и сохраняют нулевой баланс зарядов. «Лишние» электроны локализуются на катионах в ближайшем окружении вакансии, причем в первую очередь на катионах, обладающих наибольшим сродством к электрону.

Если в ближайшем окружении все катионы обладают равным сродством, то при перемещении вакансии электроны легко переходят от одного катиона к другому, сопровождая вакансию от места появления до места ее стока. Если же на пути перемещения вакансии



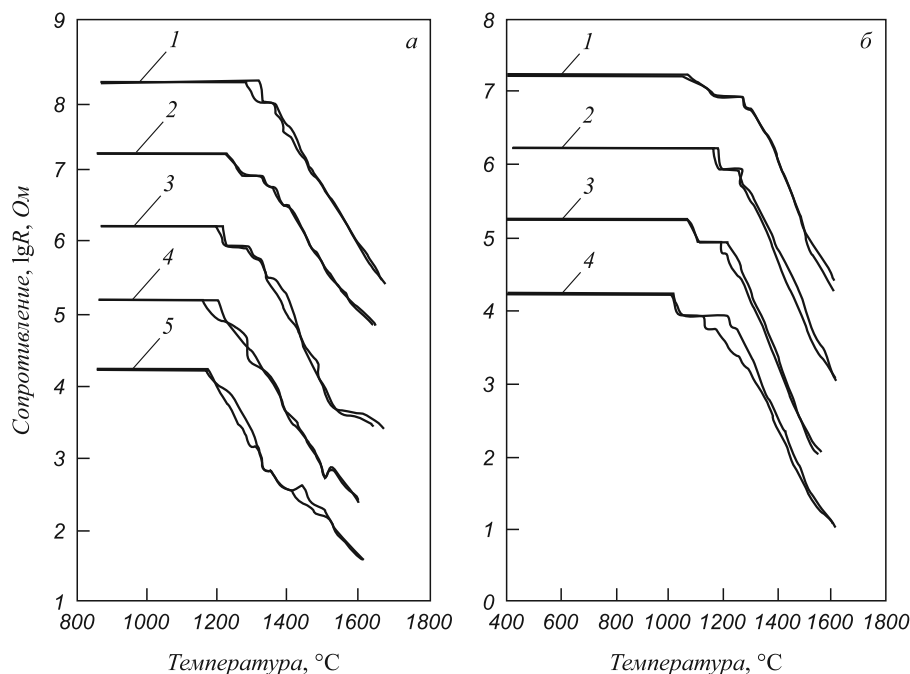


Рис. 10. Влияние температуры, примесных катионов и окислительного потенциала среды на электрическое сопротивление:  
 а –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1 – исходный образец, 2 – он же в контакте с  $\text{SiO}_2$ , 3 – в контакте с углеродом, 4 – в контакте с  $\text{CaO}$ , 5 – с  $\text{CaO} + \text{C}$ );  
 б – вкрапленной хромовой руды (1 – исходный образец, 2 – он же в контакте с  $\text{CaO}$ , 3 – с углеродом, 4 – с  $\text{CaO} + \text{C}$ )

встречается примесный катион, обладающий более высоким сродством к электрону, то возникает более прочная связь вакансии с таким катионом, и он увлекается перемещающейся вакансией. Эффект «буксировки» примесных ионов вакансиями известен и даже используется в технологии рафинирования полупроводников [11]. Результаты такой буксировки проявляются в концентрировании в металлических зародышах никеля и кобальта, рассеянных в оксидной матрице хромовой руды [12].

В местах стока, в качестве которых выступают дефекты кристаллической решетки оксида, вакансии

бесследно исчезают, а поступившие с ними «лишние» электроны остаются локализованными на катионах. Поэтому в местах стока вакансий накапливаются катионы с постепенно уменьшающимся вплоть до нуля зарядом, что в конечном итоге ведет к формированию в этом месте металлического зародыша (рис. 11).

В местах стока могут концентрироваться катионы не только с нулевым зарядом. Вполне вероятным является образование кластеров структуры, сформированных катионами с зарядом, отличным от нуля, но меньшим, чем у исходного оксида. Такие кластеры структуры низших оксидов могут образовываться и

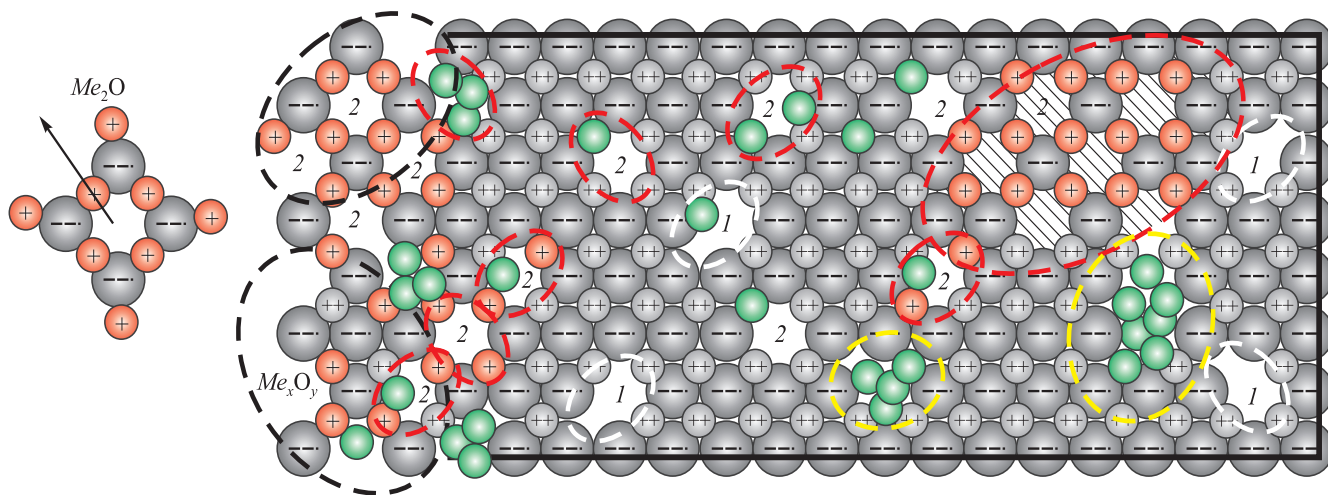


Рис. 11. Обобщенная схема формирования паров оксидов, низших оксидов и металлической фазы в решетке исходного оксида:  
 1 – нейтральные (парные) термические бивакансии (дефекты Шоттки);  
 2 – отрицательно заряженные (восстановительные) анионные вакансии

существовать в решетке исходного оксида одновременно с кластерами металла. Кроме того, в структуре исходного оксида одновременно может еще находиться и большое количество рассеянных анионных вакансий, связанных с катионами, имеющими уменьшенный заряд. Поэтому в условиях восстановления соотношение количества разнозаряженных катионов восстанавливаемого металла непрерывно изменяется. При этом непрерывно изменяется и брутто-состав исходного оксида вплоть до металла, причем не обязательно с обособлением (образованием поверхности раздела) всех возможных устойчивых фаз (дальтони-дов). В связи с этим оксиды в процессе восстановления металла следует рассматривать как соединения переменного состава – бертоллиды.

Если образующиеся на поверхности руды вакансии успевают рассеиваться в решетке оксида, то выделение металлических зародышей происходит внутри решетки оксида на некотором удалении от поверхности. Условием рассеивания вакансий является высокая подвижность при относительно малой скорости образования. Оно реализуется в случае восстановления металлов слабым восстановителем при высокой температуре. Высокая концентрация дефектных комплексов у поверхности взаимодействия и интенсивное тепловое движение частиц в решетке оксида могут в этом случае вызвать, кроме того, отрыв отдельных фрагментов и переход их из оксида в газовую фазу, т.е. сублимацию. При этом в газовой фазе могут оказаться фрагменты разных структур, состав которых соответствует составу промежуточных продуктов восстановления.

Если скорость образования вакансий превышает скорость их рассеивания в решетке оксида, то они сливаются там же, где образуются, т.е. на поверхности взаимодействия восстановителя с оксидом. Поэтому при интенсивном восстановлении у поверхности взаимодействия образуется слой продуктов, затрудняющий дальнейшее развитие процесса. Развитие процесса по такому сценарию ведет к фронтальному росту слоя продуктов восстановления, наиболее часто наблюдаемому в практике получения черных металлов.

**Выводы.** Восстановление – электрохимический процесс, протекающий согласно реакции  $Me^{2+} + 2e = Me$ . Восстановление заключается в возвращении катионам металлов электронов, локализованных в кристаллической решетке оксидов на анионах кислорода.

Для восстановления достаточно уменьшить общую концентрацию кислорода в решетке оксида, при этом место извлечения кислорода из решетки оксида и место образования металлической фазы могут не совпадать, а способ извлечения кислорода из решетки и происхождение необходимых для восстановления электронов не имеют принципиального значения.

Распространение восстановительного процесса по объему оксидной фазы осуществляется перемещением анионных вакансий, движение которых сопровождается

перемещением «лишних» электронов, необходимых для восстановления катионов. Движение вакансий обусловлено единичными перескоками ионов, поэтому осуществляется с многократно более высокой скоростью по сравнению с диффузией ионов.

Анионные вакансии вовлекают в движение катионы, обладающие наиболее высоким сродством к электрону. Парные (нейтральные) термические вакансии могут без нарушения баланса зарядов перемещать нейтральные атомы.

Скорость перемещения вакансий и распространения восстановительного процесса в решетке оксида возрастают с ростом концентрации вакансий. Наибольшей степенью разупорядоченности в рудах при температуре восстановления обладают силикатные фазы, в которых наряду с термическими и восстановительными вакансиями в большом количестве присутствуют примесные, обусловленные наличием в решетке кремнистых фаз катионов с более низким зарядом. Прожилки силикатных фаз являются каналами распространения восстановительного процесса в кусках руды, что делает руды с прожилками силикатных фаз «легковосстановимыми».

Бедные и комплексные руды являются более «восстановимыми» по сравнению с богатыми и монометалльными вследствие наличия в их составе оксидов трудно восстанавливаемых металлов. Это не позволяет образоваться сплошной металлической оболочке на поверхности и способствует распространению восстановительного процесса по остаточным оксидным фазам в объеме кусков руды.

Выделение металлической фазы внутри твердой оксидной исключает контакт металла с восстановителем и позволяет избежать науглероживания и загрязнения металла примесями.

Разное сродство катионов к электрону позволяет производить селективное восстановление металлов и обогащать оксидную фазу оксидами более трудно восстанавливаемых металлов, т.е. обособлять компоненты руды без плавления.

Выявленные особенности селективного восстановления металлов в кристаллической решетке сложных оксидов могут быть основой для освоения ресурсо- и энергосберегающих технологий их селективного извлечения из бедных и комплексных руд без плавления руды и при использовании низкосортного каменного угля в качестве восстановителя и энергоносителя.

Селективное восстановление и извлечение металлов из комплексной руды без ее плавления позволит решить несколько ключевых проблем металлургии:

- сырьевую – за счет вовлечения в переработку колоссальных запасов пока неиспользуемых комплексных руд;
- энергосбережения – за счет исключения процессов плавления руды и шлаков, сокращения технологического цикла от руды до изделий;

– ресурсосбережения – за счет резкого уменьшения расходования коксующегося угля, шлакообразующих материалов, огнеупоров;

– природоохранную – за счет резкого уменьшения количества отходов (шлаков и шлакоотвалов), уменьшения выбросов в коксохимическом, агломерационном, доменном, конвертерном, ферросплавном производствах;

– экономическую – за счет исключения коксохимического, агломерационного, конвертерного производств и, соответственно, их уникального и дорогого оборудования;

– кадровую – за счет резкого уменьшения числа переделов, количества работников и коренного улучшения условий труда.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
2. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом: Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.
3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
4. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. Ч. 1. – 671 с.
5. Стилбанс Л.С. Физика полупроводников. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.
6. Медвинский А.А., Болдырев В.В. Развитие представлений об электронных и ионных процессах при термическом распаде ионных кристаллов окислов. Физическая химия окислов. – М.: Наука, 1971. С. 39 – 54.
7. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
8. Рощин А.В., Рощин В.Е. // Металлы. 2003. № 2. С. 3 – 9.
9. Рощин В.Е., Рощин А.В., Рябухин А.Г. // Металлы. 2006. № 3. С. 8 – 16.
10. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия. – 1976. – 359 с.
11. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела – М.: Металлургия, 1995. Т. II. – 450 с.
12. Рощин В.Е., Рощин А.В., Рябухин А.Г., Гойхенберг Ю.Н. // Металлы. 2007. № 4. С. 3 – 10.

© 2013 г. В.Е. Рощин, А.В. Рощин  
Поступила 11 февраля 2013 г.

УДК [669.131.2:669.111.35]:621.78.08

**К.Н. Вдовин, Д.А. Горленко, А.Н. Завалищин**

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

## ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ОТПУСКА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФАЗ В БЕЛОМ КОМПЛЕКСНО ЛЕГИРОВАННОМ ЧУГУНЕ

**Аннотация.** Рассмотрены результаты лабораторных исследований химического состава металлической основы и карбидов в комплексно легированном чугуне как в литом состоянии, так и после термической обработки по промышленному режиму. Выявлены закономерности перераспределения химических элементов в металлической основе, эвтектических и вторичных карбидах.

**Ключевые слова:** Прокатные валки, промышленный отпуск, микроструктура, химический состав, эвтектические карбиды, вторичные карбиды, аустенит.

## EFFECT OF THE INDUSTRIAL LEAVE ON CHEMICAL COMPOSITION OF PHASES IN THE WHITE COMPLEX ALLOYED CAST IRON

**Abstract.** The article reviewed the results of laboratory analysis of chemical composition of the metal substrate and carbides in the complex alloyed cast iron, as in the cast state and after heat treatment of industrial mode. The regularities of the redistribution of the chemical elements in the metal substrate, eutectic carbides and secondary carbides, were revealed.

**Keywords:** Mill rolls, industrial leave, microstructure, chemical composition, eutectic carbides, secondary carbides, austenite.

Комплексно легированные Ti–V–Cr–Ni–Nb чугуны используются для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного износа при повышенных температурах, в том числе для валков горячей прокатки. После кристаллизации и охлаждения в отливках возникают значительные усадочные и термические напряжения, связанные с массивностью изделий и низкой теплопроводностью легированного чугуна, которые дополняются фазовым наклепом при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении. Для заклю-

чительной операции в производстве прокатных валков используют отпуск для снятия напряжений. Традиционной обработкой является однократный многочасовой среднетемпературный отпуск с замедленной скоростью нагрева и охлаждения для предотвращения трещинообразования [1]. В процессе отпуска происходит распад остаточного аустенита с образованием бейнита, который негативно влияет на эксплуатационные свойства [2]. При этом идет дополнительное выделение карби-