

ВАНАДИЙ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Подготовил: Чапала Ю. И.
Верстка: Горелик Н.Е.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4	4.2.2. Получение катализаторов	23
Добыча и потребление ванадия.....	4	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	24
ГЛАВА 1. ВАНАДИЙ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА	5	ИСТОЧНИКИ.....	25
1.1. Определение, положение в Периодической таблице.....	5	ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ.....	25
1.2. Физические свойства.....	5	БИБЛИОГРАФИЯ.....	27
1.3. Химические свойства.....	5		
1.4. Технологические свойства	6		
1.5. Биологический аспект	6		
ГЛАВА 2. АКТУАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ.....	7		
2.1 Сплавы ванадия	7		
2.2. Соединения «V-O» (оксиды ванадия)	7		
2.2.1 Пятиокись (пентаоксид) ванадия	8		
2.2.1.1. Промышленное получение пентаоксида ванадия.....	9		
2.2.2. Двуокись (диоксид) ванадия (IV) VO ₂	11		
2.3. Карбид ванадия VC.....	12		
2.4. Другие соединения ванадия.....	12		
ГЛАВА 3. ВАНАДИЙ – АКТУАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ВЫПУСКА.....	13		
3.1. Нормативная база.....	13		
3.2. Ванадиевый порошок электролитический	13		
3.3. Ванадий в слитках.....	14		
3.4. Ванадиевый прутки и круг	15		
3.5. Ванадиевая проволока.....	16		
3.6. Плоский ванадиевый прокат: лист, полоса, лента, фольга	17		
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В МЕТАЛЛУРГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	19		
4.1. Ванадий в металлургии.....	19		
4.1.1. Легирование сталей и чугунов.....	19		
4.1.2. Цветная металлургия.....	21		
4.2. Ванадий и химическая промышленность.....	22		
4.2.1. Производство красителей.....	22		

Добыча и потребление ванадия
 Ванадий – металл, относимый к категории рассеянных элементов. В природе в чистом виде он не встречается. Массовая доля в коре Земли составляет $1,6 \cdot 10^{-2} \%$, в воде мирового океана – $3 \cdot 10^{-7} \%$. Ванадий в тех или иных порциях содержат более 60 природных минералов, первенство среди которых по промышленной значимости принадлежит патрониту, карнотиту, роскоэли-ту, моттрамиту, дуклузиту, ванадиниту. В данном отношении можно отметить и некоторые из минералов титана в виде титаномагнетита, рутила, ильменита и др., а также разновидности слюд и гранатов, которые отличает повышенная изоморфная ёмкость в сравнении с ванадием. Основным же ванадийсодержащим сырьем являются агломераты железной, урановой, титаномагнетитовой, медно-свинцово-цинковой руд. К очень богатым причисляют руды, содержащие $> 1\%$ ванадия, однако рентабельным для обогащения является даже то рудное сырье, в котором содержится $> 0,1\%$ ванадия.

В последние годы в ряде стран предпринимается успешные попытки использовать для извлечения ванадия в промышленных масштабах такие морские организмы, как асцидии, голотурии и другие простейшие беспозвоночные, в белковых клетках которых массовое содержание ванадия достигает 9%.

Ванадий принадлежит к числу металлов, являющихся наиболее актуальными для множества сфер человеческой жизнедеятельности. Общегодовой объем его потребления превышает 50 000 тонн. До 80% этого количества используется для легирования чугунов и сталей. Около 8% вводится как легирующая добавка в состав конструкционных сплавов титана и алюминия для ядерной и аэрокосмической промышленности. Оставшаяся доля приходится на химическую, автомобильную, электротехническую, электронную, медицинскую и другие жизненно важные отрасли.

1.1. Определение, положение в Периодической таблице

Ванадий — металл серебристого оттенка, внешне напоминающий сталь.



Рисунок 1. Ванадий

Вана́дий (хим. формула V от лат. Vanadium) — один из элементов Периодической таблицы, атомный № 23, расположен в 4 периоде (группа VB), имеет атомную массу 50,9415 а. е. м. В природном виде представляет собой сочетание 2-х нуклидов – это стабильный ^{51}V (массовая доля 99,76%) и слаборадиоактивный ^{50}V (0,24%).

1.2. Физические свойства

V характеризуется высокой твердостью, превосходя по данному параметру сталь (индекс тв. по Бринеллю – 600 МПа). Имеет кубическую объемноцентрированную кристаллическую решетку $a=3,024 \text{ \AA}$, $z=2$. В нормальных условиях отличается пластичностью и ковкостью, легко поддается обработке давлением. Однако при нагреве в воздушной среде

до $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ проявляет хрупкость. Присутствие O, H и N существенно снижают пластичность V, повышая при этом степень твердости и хрупкости. T° плавления – 1920°C , кипения – 3400°C . Термический коэф. линейного расширения – $8,98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Показатель теплопроводности – $1,0 \text{ Вт/(м}^\circ\text{K)}$ (293 K). V парамагнитен, магнитовосприимчивость массового образца – $5,48 \cdot 10^{-9}$.

Основные характеристики ванадия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические характеристики ванадия

Атомная масса	50,94
Плотность г/см ³	6.12
Радиус атома нм	0.133
Радиус пятивалентного иона нм	0,041
Электросопротивление Ом/см	$0,6 \cdot 10^{-4}$
$T^\circ\text{C}$ плавления	1922
$T^\circ\text{C}$ кипения	3410

1.3. Химические свойства

В химическом отношении металл весьма инертен, проявляя устойчивость к коррозии, в частности, в морской воде растворах щелочей и кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Однако в расплавах щелочей он постепенно растворяется с образованием солей ванадиевой кислоты HVO₃.

Охлажденный V растворяется в царской водке и концентрированной HNO₃. Концентрированные H₂SO₄ и HF начинают растворять ванадий лишь по мере нагревания.

Ванадий в порошковом состоянии при нагреве вступает в активное взаимодействие с H, O, N, Cl и C. Степень окисления в кислородных соединениях – от +2 до +5, причем последние являются наиболее стойкими и типичными. При взаимодействии V(V) с O на металлической поверхности образуется прочная пентаоксидная пленка V₂O₅, обуславливающая высокую степень коррозионной стойкости вплоть до температуры 675°C – точке плавления пентаоксида ванадия. При превышении этого порога пленка V₂O₅ плавится и утрачивает свои защитные свойства. Низкая T° плавления пентаоксида ванадия обуславливает ограничения в сфере практического использования данного соединения.

1.4. Технологические свойства

В чистом нелегированном виде V является мягким металлом, легко поддающимся пластической деформации. Предельная суммарная масса примесей N и O, при которой V сохраняет свои пластические свойства при обработке давлением, не должна превышать 0,22 %.

Оптимального показателя упрочнения ванадия путем холодной пластической деформации удается достичь при обжиге до степени ≤15 %. Превышение этого предела влечет за собой снижение степени прочности обжигаемой заготовки.

Начальная температура рекристаллизации высококчистого V колеблется, в зависимости от степени чистоты, в диапазоне 700-800 °C. Введение легирующих добавок Nb, Hf, Ti и др. тугоплавких металлов позволяет повысить T° рекристаллизации до 985-1110 °C. Процессковки/прессования осуществляют в температурном диапазоне 1000-1455 °C.

Горячую обработку проводят в среде аргона (Ar) и др. инертных газов. Эффективно противостоять окислению и охрупчиванию V в высокотемпературных газовых средах позволяет использование защитных гальванических покрытий пленками Ni и Si.

Ванадиевые заготовки после предварительного деформационного обжима охлаждают, а затем подвергают финишному форматированию путем прокатки, волочения или с применением иных методов холодной обработки давлением.

1.5. Биологический аспект

Ванадий и его производные токсичны и способны вызвать тяжелое отравление вплоть до летального исхода! Все работы с ними требуют неукоснительного соблюдения мер предосторожности! Наиболее опасны в данном отношении соединения пентавалентного ванадия, особенно пентаоксид V₂O₅.

Тем не менее, в гомеопатических дозах V и его производные являются сильными антиоксидантами, оказывающими позитивное воздействие на состояние

организма человека. Этим фактором обусловлено их широкое применение в составе медикаментов для профилактики и лечения сердечно-сосудистых за-

болеваний, сахарного диабета, артериальной гипертензии, других серьезных недугов.

ГЛАВА 2. АКТУАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

Ванадий образует широкий спектр различных соединений. Двухвалентный V(II) в составе растворов является неустойчивым и обладает способностью к восстановлению даже водородных ионов. Трехвалентный V(III) также проявляет восстановительные свойства. Пятивалентный V(V) – мощный окислитель но лишь в среде кислых растворов В щелочных же средах V(V) весьма устойчив. Растворы солей V(II) имеют темно-лиловый окрас, V(III) – изумрудный, V(IV) – лазурный, V(V) – охристый.

2.1 Сплавы ванадия

V перспективен для создания сплавов, способных функционировать в режиме более высоких температур, чем жаростойкие сплавы никеля и кобальта. Содержание в составе стали всего 0,1 – 0,3% V обеспечивает значительное повышение ее прочности и упругости, снижая чувствительность к ударным деформациям.

Номенклатура и свойства сплавов V регламентируются ГОСТ 26473.13-85 «Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Метод спектрального анализа». Ванадиевые сплавы используются, по преимуществу, в виде легирующих компонентов в сталелитейном производстве. Наиболее потребляемым в черной металлургической отрасли сплавом легирующего назначения является феррованадий FeV 80% (ГОСТ 27130-94 Феррованадий). Технические требования и условия поставки).

Помимо Fe, рецептура сплавов и лигатур ванадия предусматривает наличие таких легирующих элементов, как Al, Cr, Ni, W, Mo, Ti, Ta, Nb, Zr. При этом добавки W, Ta и Nb способствуют снижению пластичности сплавов V. Ванадий-ниобиевые сплавы имеют низкую степень пластичности даже в режиме очень высоких температур. Наиболее же пластичными являются сплавы типа V – Ti и V – Zr.

2.2. Соединения «V-O» (оксиды ванадия)

Кислородные соединения V представляют собой ряд оксидов: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅. Оранжево-коричневый пентаоксид V₂O₅ имеет кислотный генезис, сине-фиолетовый диоксид VO₂

— амфотерный, прочие оксиды V — основные.

Соединения V со степенями окисления +2(II) и +3(III) проявляют свойства восстановителей, со степенью +5(V) являются окислителями. Во всех степенях окисления V чаще всего имеет коорди-

национное число 6. В степенях окисления +4(IV) и +5(V) возможно также образование соединений с к.ч. 4 (напр., в ди-, орто- и метаванадатах), а также 5 и 8.

Некоторые характеристики оксидов ванадия приведены в табл. 2.

Таблица 2. Оксиды ванадия и их основные характеристики.

Название	Формула	Плотность	T° плавления	T° Кипения	Цвет
Оксид ванадия(II)	VO	5,76 г/см ³	~1830 °C	3100 °C	Черный
Оксид ванадия(III)	V ₂ O ₃	4,87 г/см ³	1967 °C	3000 °C	Черный
Оксид ванадия(IV)	VO ₂	4,65 г/см ³	1542 °C	2700 °C	Темно-синий
Оксид ванадия(V)	V ₂ O ₅	3,357 г/см ³	670 °C	2030 °C	Красно-желтый

Оксиды ванадия широко применяются как промышленные катализаторы в таких сферах, как производство кислот, органический синтез, стекольное производство, текстильная и резинотехническая промышленность, иных хозяйственных отраслях.



Рисунок 2. Пятиокись (пентаоксид) ванадия

- химическая формула – V₂O₅;
- молекулярная масса – 181,877;
- насыпная масса г/см³ – 0,8 – 0,9;
- плотность г/см³ – 3,36;
- T °C плавления – 675.

Пентаоксид V₂O₅ имеет кислотный характер. При температуре свыше 700°C диссоциирует. Является диамагнетиком. Практически нерастворим в H₂O. Взаимодействуя в щелочных растворах с линейкой основных оксидов, образует ряд соответствующих ванадатов — солей ванадиевой кислоты HVO₃.

2.2.1.1. Промышленное получение пентаоксида ванадия

Порошковый пентаоксид ванадия являет собой завершающую фазу промышленной переработки ванадийсодержащего сырья (рис. 3).



Рисунок 3. Промышленные установки для получения V₂O₅. (ОАО «Чусовской металлургический завод»).

Важнейшими технологическими циклами промышленного выпуска V₂O₅ являются:

- подготовка ванадийсодержащей шихты;
- этап окислительного обжига;
- этап выщелачивания;
- осаждение готового V₂O₅.

В металлургическом производстве применяется пентаоксид ванадия марок ВНО-1 и ВНО-2, получаемый согласно ТУ 48-4-429-82 (Ванадия пятиокись для металлургических целей. Технические условия).

V₂O₅ данных марок используют в процессе выпуска феррованадия (80%, ГОСТ 27130-94 Феррованадий. Технические требования и условия поставки), а также при изготовлении сплавов с Ti и другими цветными металлами.

Показатели допустимых пределов содержания основного компонента и контролируемых примесей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Технические условия на пентаоксид ванадия марок ВнО-1 и ВнО-2 (ТУ 48-4-429-82)

Наименование показателя	Массовая доля элемента, в %	
	ВнО-1	ВнО-2
Содержание основного вещества	98.5	97
Пятиокись ванадия V_2O_5, \geq	1.3	2
Четырехокись ванадия V_2O_4, \leq	0.2	0.3
Нерастворимый остаток, \leq	0.05	0.15
Железо (Fe), \leq	0.05	0.1
Кремний (Si), \leq	0.04	0.1
Марганец (Mn), \leq	0.02	0.07
Хром (Cr), \leq	0.005	0.01
Сера (S), \leq	0.01	0.01
Фосфор (P), \leq	0.01	0.02
Хлор (Cl), \leq	0.1	0.3
Щелочные металлы (Na + K), \leq	0.2	0.3
Мышьяк (As), \leq	0.003	0.01
Примечание: Допустимо включение частиц твердого V_2O_5 $\varnothing \leq 3$ мм.		

Значительная доля промышленного выпуска V_2O_5 осуществляется также согласно ТУ 14-5-92-90 (Ванадия пятиокись техническая. Технические условия). Распространяются на техническую пятиокись ванадия, используемую как исходный материал для производства

анодного компонента мощных литиевых аккумуляторных батарей, при производстве широкого сортамента катализаторов для химической промышленности (в т. ч. при получении H_2SO_4), а также предназначенный для введения в состав стекла и люминофоров.

Таблица 4. Технические условия на пентаоксид ванадия, ТУ 15-5-92-90

Характеристика	
Пентаоксид ванадия, $\geq, \%$	90,00
Фосфор (P), $\leq, \%$	0,04
Марганца оксид, $\leq, \%$	4,00
Внешний вид	Пластины ≤ 100 мм в наибольшем измерении
Примечание: По целевым заявкам возможно изготовление V_2O_5 с содержанием основного компонента $\geq 94,0 \%$ и оксида марганца в диапазоне 0,5 - 1,0 %	

2.2.2. Двуокись (диоксид) ванадия (IV) VO_2

Двуокись (диоксид) ванадия (IV) VO_2 – кристаллы темно-синего цвета (рис. 4).



Рисунок 4. Диоксид ванадия(IV) VO_2

Диоксид VO_2 существует в 2-х кристаллических модификациях: α и β . При $68^\circ C$ α форма, в которой VO_2 проявляет себя как диэлектрик, переходит в β фазу тетрагональной сингонии, в которой VO_2 ведет себя уже как проводник. Примечательно, что такой межфазовый переход осуществляется практически мгновенно, в течение одной наносекунды. Это позволяет использовать данное свойство при создании быстродействующих инновационных компонентов современной электроники, в частности, для нейроморфных процессоров и аэрокосмической отрасли (рис. 4).

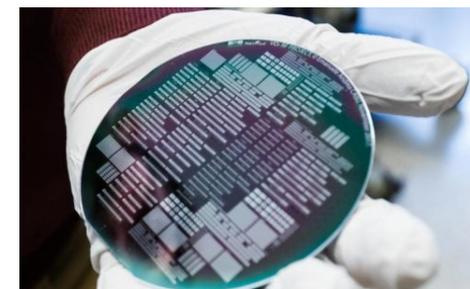


Рисунок 5. Одно из электронных устройств на основе свойств VO_2

В α форме VO_2 является антиферромагнетиком. Не растворяется в H_2O . Характеризуется гигроскопичностью.

VO_2 имеет амфотерный генезис. В растворах кислот образует катион ванадила VO_2^+ (имеет лазурный окрас). В щелочах образует ванадаты(IV) в виде солей изополиванадиевой(IV) кислоты $H_2V_4O_9$. Является сильным восстановителем, в воздушной среде окисляется.

Получение возможно тремя способами:

- методом сплавления пентаоксида V_2O_5 с $C_2H_2O_4$ (щавелевая к-та);
- нагревом в вакууме микса $V_2O_3 + V_2O_5$;
- путем окисления V_2O_3 .

Применение: для производства разновидностей ванадиевой бронзы и латуни, в качестве полупроводникового материала при изготовлении компонентов различных электронных устройств.

2.3. Карбид ванадия VC

Карбид ванадия VC — бинарное неорганическое тугоплавкое соединение ванадия с углеродом. Серовато-чёрные кристаллы, нерастворимые в H₂O (рис. 6).



Рисунок 6. Карбид ванадия.

Вещество регламентируется согласно ТУ 6-09-03-5-75 (Ванадия монокарбид. Технические условия). Имеет кубическую кристаллическую решетку.

Основные характеристики:

- теоретическое содержание C – 19,08 %;
- плотность – 5,41 г/см³;
- T °C плавления - 2800;

- T °C кипения - 3900.

Основная доля промышленного использования – в качестве легирующего компонента износ-коррозионностойких сталей и сплавов, способных функционировать в агрессивных средах, в т.ч. при высоких температурах.

2.4. Другие соединения ванадия

К прочим соединениям V, актуальным для промышленного применения, можно отнести:

- сульфиды VS, V₂S₃ и V₂S₅;
- нитриды VN, V₂N;
- галогениды (фториды – VF, VF₄, VF₅, VF₃-3H₂O; хлориды – VCl₂, VCl₃, VCl₄, VOCl, VOCl₃; йодиды – VI₂, VI₃; бромиды – VBr₂, VBr₃).

Подробное описание, свойства, способы получения и сфера практического использования данных химических веществ – тема отдельной статьи.

ГЛАВА 3. ВАНАДИЙ – АКТУАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ВЫПУСКА

3.1. Нормативная база

В промышленности наиболее активно применяются следующие марки технического чистого ванадия:

- ВМ-0;
- ВМ-1;
- ВМ-2;
- ВВ-8;
- ВХ-8;
- ВН2А-1;
- ВМП-1;
- ВМПл-1,
- ВМПл-2.

Промышленностью технически чистый ванадий выпускается в виде следующих полуфабрикатов:

- порошка;
- слитков;
- листов, полос, ленты и фольги;
- прутков, кругов;
- проволоки;
- труб.

Большинство видов данной продукции (за исключением электролитического ванадиевого порошка) изготавливается с применением методов электронно-лучевой капельной плавки или

прокатки/протяжки и регламентируется, главным образом, следующими нормативными актами:

- ТУ 48-4-272-73 (Ванадий. Слитки);
- ТУ 1761-043-2587982-2002, ТУ 1761-037-2587982-2002 (Ванадий металлический. Ванадий в слитках);
- ТУ 48-4-373-76 (Полосы ванадиевые).

Рассмотрим каждую из названных форм более подробно.

3.2. Ванадиевый порошок электролитический

Порошок чистого ванадия получают путем электролиза расплавов предварительно подготовленного ванадийсодержащего сырья. Внешне продукт представляет собой смесь мелких кристаллов и дендритообразных сростков (рис. 7).



Рисунок 7. Порошок ванадия электролитический

Производство электролитического ванадиевого порошка осуществляется

согласно ТУ 48-4-335-86 (Ванадий электролитический).

Марки

Промышленностью выпускается порошковый ванадий трех марок с содержанием чистого металла соответственно:

- ВЭЛ-1 (99,9%);
- ВЭЛ-2 (99,7%);
- ВЭЛ-3 (99,5%).

Химический состав марок порошкового V регламентирован ТУ 14-22-124-99 Порошок ванадиевый восстановленный). Допустимое количество примесей в каждой из марок приведено в таблице 5.

Таблица 5. Массовая доля примесей в электролитических порошках ванадия

Элемент	ВЭЛ-1	ВЭЛ-2	ВЭЛ-3
Медь	0,01	0,01	0,01
Железо	0,01	0,1	0,1
Кремний	0,01	0,01	0,01
Никель	0,01	0,04	0,1
Сера	0,005	0,005	0,005
Углерод	0,01	0,01	0,01
Азот	0,05	0,04	0,05
Кислород	0,05	0,1	0,1

В готовом порошке не допускается наличие посторонних механических включений.

Применение

Порошкообразный ванадий используют для нужд порошковой металлургии, получения жаропрочных коррозионно-стойких сплавов, изготовления постоянных магнитов.

3.3. Ванадий в слитках

Слитки чистого ванадия изготавливаются методом электронно-лучевой плавки (рис. 8).



Рисунок 8. Слиток чистого ванадия

Базовый нормативный акт – ТУ 48-4-272-73 (Ванадий. Слитки). Большинство ванадиевых слитков, изготавливаемых согласно данному стандарту, имеет цилиндрическую форму с габаритами:

- длина – 20...80 см;
- \varnothing – 80, 100, 120 и 150 мм.

В зависимости от габаритных параметров масса слитка может варьироваться, соответственно, в диапазоне 8...80 кг.

Таблица 6. Массовая доля примесей в слитках чистого ванадия

Марки	Fe	Si	Al	C	N	O	H
ВнМ-0	0,06	0,15	0,1	0,02	0,01	0,02	0,001
ВнМ-1	0,15	0,2	0,2	0,03	0,01	0,03	0,001
ВнМ-2	0,25	0,3	0,3	0,04	0,02	0,05	0,001

Применение

Слитки V характеризуются высокой степенью пластичности (ковкости), жаропрочности и коррозионной стойкости в агрессивных средах. В холодном состоянии хорошо поддаются механической обработке давлением и резанием.

Ванадий в слитках используется как исходный материал для дальнейшего изготовления целого ряда актуальных полуфабрикатов.

3.4. Ванадиевый пруток и круг

Ванадиевые прутки и круги являются полуфабрикатами, из которых выпускают конечную продукцию в виде изделий круглого сечения (рис 9.).

Марки

По степени чистоты различают три марки ванадия в слитках:

- ВнМ-0 – 99,99;
- ВнМ-1 – 99,9;
- ВнМ-2 – 99,5.

Содержание примесей в слитках всех трех марок незначительно и колеблется в пределах нулевой погрешности. Их массовая доля соответствует значениям, приведенным в таблице 6.

Рисунок 9. Ванадиевые прутки



Прутки, \varnothing которых превышает 60 мм, в обиходе именуют кругами, хотя в тексте ГОСТ 25501-82 «Заготовки и полуфабрикаты из цветных металлов и сплавов. Термины и определения» понятие «круг» отсутствует.

Базовыми условиями для производства ванадиевого проката в виде прутков являются нормы ТУ 48–4-374–76.

Пруток и круг поставляются в виде брусков цилиндрической конфигурации.

Габаритные параметры:

- длина – 200...1500 мм;
- \varnothing – 10...160 мм.

Таблица 7. Массовая доля примесей в марках ванадия, применяемых для изготовления прутков

Марки	Fe	Al	Si	N	H	O	C
ВНП-1	0,15	0,2	0,2	0,01	0,001	0,03	0,03
ВНП-2	0,25	0,3	0,3	0,02	0,002	0,05	0,04

Применение

Прутки – одна из наиболее востребованных форм ванадиевого проката, удобная как для последующей механической обработки, так и для дозирования в литейном, сталепрокатном и химическом производстве (в частности, как компонент катализаторов).

3.5. Ванадиевая проволока

Проволока из ванадия – пластичного металла – изготавливается методом протяжки (волочения) согласно требованиям:

Марки

Основными марками V, применяемыми для изготовления прутков, являются:

- ВНП-1;
- ВНП-2.

Массовая доля примесей соответствует значениям, приведенным в таблице 7.

ТУ 48–4-374–76. Поставляется в виде бухт или на катушках-бобиных (рис. 10).



Рисунок 10. Ванадиевая проволока на бобинах

Выпускается в диапазоне диаметров 0,1...3 мм.

Марки

Сортамент марок ванадиевой проволоки включает в себя 3 позиции:

- ВНПр-0;
- ВНПр-1;
- ВНПр-2.

Их химический состав аналогичен соответствующим маркам ванадия в слитках.

Применение

Ванадиевая проволока, в полной мере сохраняя набор таких полезных свойств ванадия, как жаропрочность, пластичность, гибкость и коррозионная стойкость в агрессивных средах, широко используется во множестве промышленных отраслей: приборостроительной, аэрокосмической, сталепрокатной, шинной, нефтехимической и др. Благодаря способности поглощать нейтроны данный полуфабрикат является востребованным также в сфере атомной энергетики.

3.6. Плоский ванадиевый прокат: лист, полоса, лента, фольга

Плоский ванадиевый прокат в виде листа, полосы, ленты и фольги изготавливается согласно ТУ 48–4-374–76.

Лист (рис. 11). Ванадиевый лист может быть тонко- и толстокатанным, различаясь по толщине, ширине и длине. В частности, его толщина может варьироваться в диапазоне 1-100 мм., а параметры длины и ширины определяются по согласованию с заказчиком.

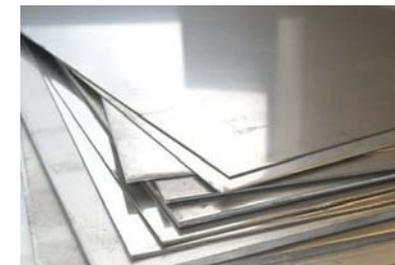


Рисунок 11. Ванадий листовой

Полоса (рис. 12) отличается от листа лишь ограниченной шириной – 50...480 мм.



Рисунок 12. Ванадиевая полоса

Лента – тонколистовое изделие с диапазоном толщин 0,1...0,3 мм. Ширина – 50...500 мм.



Рисунок 13. Ванадиевая лента

Фольга может иметь толщину 0,04...0.1 мм. При ширине 50...500 мм.



Рисунок 14. Ванадиевая фольга.

Марки

Основными марками исходного сырья для изготовления ванадиевого плоского проката являются:

ВнПн-1;

ВнПл-2.

Химический состав аналогичен маркам ВнП-1 и ВнП-2.

Применение

Ванадиевый лист, полоса, лента и фольга благодаря сохранению всех эксплуатационных преимуществ V – незаменимые материалы для металлургической, судостроительной, автомобильной, аэрокосмической, химической промышленности, ядерной энергетики, при изготовлении катализаторов, автономных источников электропитания, систем вентиляции и отопления, множества других изделий и устройств.

3.7. Ванадиевая труба

Ванадиевые трубы (рис. 15) – одна из востребованных разновидностей ванадиевой продукции благодаря присущей данному металлу прочности и устойчивости к агрессивным средам.



Рисунок 15. Трубы ванадиевые

Промышленностью выпускается трубная продукция следующих габаритных параметров:

\varnothing – 4...1000 мм;

толщина стенки – 0.1...30 мм;

длина – до 6000 мм.

Марки

Помимо труб из чистого V традиционных марок (ТУ 48–4-374–76), повышенным спросом пользуются не уступающие им по эксплуатационным характеристикам трубы из ванадиево-алюминиевого сплава марок ВнАл-1Д и ВнАл-2Д (ТУ 48-4-505-88 «Лигатуры ванадий-алюминий»). Важнейшее их преимущество – невысокая стоимость, сопоставимая со стальными и титановыми аналогами.

По химическому составу лигатуры ВнАл-1Д и ВнАл-2Д представляют соединения с содержанием V – 70-76%. Около 2% составляют микропримеси S, C, P, Si, Sn, Cr, Cu, O, H. Оставшаяся массовая доля приходится на Al.

Применение

Основная сфера применения ванадиевых труб заключается в создании

трубопроводов сложных конфигураций, назначение которых – перекачка агрессивных в химическом отношении жидкостей и газов. Способность ванадия активно поглощать нейтроны обуславливает применение ванадиевых труб и при изготовлении ТВЭЛов для ядерных атомно-водородных реакторов на быстрых нейтронах.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В МЕТАЛЛУРГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ванадий и его соединения находят применение во множестве промышленных отраслей, однако наибольший их объем востребован для нужд металлургической и химической промышленности.

4.1. Ванадий в металлургии

Основная доля мирового потребления ванадия – примерно 87% – приходится на металлургическую промышленность (80% + 7% – черная и цветная металлургия соответственно).

4.1.1. Легирование сталей и чугунов

Ванадий применяется в основном для легирования высококачественных конструкционных сталей с целью оптимизации их эксплуатационных характеристик. По данным статистики, в настоящее время ванадий является мировым лидером среди легирующих элементов. Наибольшее промышленное значение

для черной металлургии имеет ферро-ванадий (рис. 16).



Рисунок 16. Линия промышленного производства феррованадия (ОАО «Чусовской металлургический завод»).

Даже малое количество ванадия (0,15...0,25%), вводимого при варке нержавеющей, конструкционных и инструментальных сталей, значительно расширяет спектр их механических свойств, повышает предел текучести, устойчивость к коррозии в режиме высоких температур.

Введение ванадия в расплав стали приводит к его активному взаимодействию с нежелательными примесями N и O с образованием шлаковой пены, легко удаляемой в ходе плавки. Помимо этого, ванадий вступает в активную реакцию с углеродом. В результате происходит позитивное изменение структуры черного металла с крупнозернистой на мелкозернистую. Растворенный углерод заменяется nano включениями высокотвердого и жаростойкого карбида ванадия, в результате чего значительно повышается износостойкость, и усталостная прочность стали без утраты требуемой степени вязкости. В настоящее время производится около 250 марок сталей, включающих в свой состав ванадийсодержащие легирующие компоненты.

Одним из самых промышленно востребованных типов сталей, для легирования которых используют V и его соединения, являются конструкционные стали для крупно- и среднеразмерных изделий, эксплуатируемых в режиме знакопеременных нагрузок. Так, закаленная или отожженная хромованадиевая сталь с содержанием 1% Cr и 0,20% V, проявляет значительно большую степень прочности и пластичности в сравнении с близкой по химсоставу хромомолибденовой сталью. Ванадийсодержащие конструкционные стали – упругие, устойчивые к истиранию и деформации разрыва – используются в производстве шестерен редукторов, рессор, амортизационных пружин. Широко

применяются они также для производства коленчатых и распределительных валов ДВС (прежде всего судовых вследствие устойчивости к морской воде). В военной технике такие стали незаменимы при изготовлении брони, элементов торпед, сердечников броневой пули и снарядов, а в энергетической отрасли – компонентов ядерных реакторов и крупных постоянных магнитов.

Не меньшее значение имеют легированные ванадием инструментальные стали, прежде всего, быстрорежущие, в которых может содержаться до 2% V. Ценнейшее их качество – красностойкость, т.е. сохранение эксплуатационных свойств при нагреве до температуры красного каления (около 600°C), при том, что обычные инструментальные углеродистые стали утрачивают их уже при 250–350°C. Применение ванадийстых инструментальных сталей, в особенности быстрорежущих, с содержанием 2,5–5% V, очень выгодно в экономическом отношении. Изделия из них по эксплуатационным параметрам не уступают аналогам из сталей, легированных дефицитным дорогостоящим вольфрамом. Из ванадиевых инструментальных сталей изготавливают буры, долота, резцы, сверла, пилы, метчики, развертки, лерки, подшипники качения, штампы, матрицы, пуансоны, другие подобные изделия, к которым предъявляется требование сохранения твердости и прочих полезных свойств в

режиме экстремальных деформационных нагрузок и высоких температур.

Ванадий используют для легирования литейных чугунов с целью улучшения их механических свойств и недопущения графитообразования. Из ванадийстых чугунов отливают шестерни, цилиндры, втулки, буксы, валки, бронеплиты, другие изделия аналогичного назначения.

4.1.2. Цветная металлургия

Широко используется ванадий также для легирования цветных металлов и сплавов на их основе.

К цветным металлам, легируемым ванадием, следует, прежде всего, причислить Al, Ti, Cu, Ni.

Алюминий. Наибольшее распространение получил алюминиевый сплав марки «Вавилиом», содержащий 3% V. Сочетая в себе легкость и другие полезные качества базового металла (Al), он характеризуется высокой степенью твердости/прочности, стойкостью к воздействию атмосферной влаги, морской воды и прочих неблагоприятных сред. Из похожего сплава с двухпроцентным содержанием ванадия изготавливают музыкальные духовые инструменты.

Титан. В последние десятилетия значительная доля V используется для создания титано-ванадиевых сплавов-лигатур. Такие лигатуры с содержанием 5–20 % Ti, применяют для изготовления листа, прутков, труб и другой продукции. Сплавы V, содержащие до 45 %

Ti и незначительные примеси других элементов особенно перспективны для применения в аэрокосмической и судостроительной отраслях.

Медь. Cu с добавкой до 10% V служит базовым сырьем для создания конструкционных сплавов в виде ванадиевых латуней и бронз, по механическим свойствам сравнимым со сталью и одновременно не подверженных коррозии (рис. 17.).



Рисунок 17. Образцы первичной продукции из ванадиевой латуни и бронзы

Из ванадийсодержащих бронз и латуней, в свою очередь, производят детали разнообразного оборудования.

Никель. Сплавы Ni с V (до 22%) характеризуются высокой коррозионной стойкостью к воздействию кислот и щелочей. Благодаря инертности по отношению к агрессивным средам, соизмеримой с аналогичным свойством благородных металлов, они являются перспективным сырьем для использования в химическом машиностроении, изготовления специальных контрольно-измерительных приборов и лабораторной посуды.

Практикуется легирование ванадием и целого ряда благородных металлов. Так, добавки V в Au многократно повы-

шают степень твердости и износостойкости последнего.

Ванадий также используют в составе сплавов, характеризующихся сверхпроводимостью и набором других специальных свойств.

4.2. Ванадий и химическая промышленность

Ванадию присуща высокая химическая активность, определяющая возможность его применения в различных промышленных отраслях, включая химическую. Для нужд химической промышленности используется множество

соединений этого металла, прежде всего, соли ванадиевых кислот (ванадаты), оксиды и карбиды ванадия.

4.2.1. Производство красителей

Использование ванадия в промышленной химии началось именно с производства красителей. Предпосылкой к этому послужила яркая цветная окраска многих его соединений (рис. 18). С данным свойством тесно связано даже само название химического элемента №23: Vanadís (Ванадис) – древнескандинавский вариант имени богини крас-соты Фрей.



Сульфат ванадила
 $VOSO_4$



Ванадинит
 $Pb_5(VO_4)_3Cl$



Фольбортит
 $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$



Карнотит
 $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$



Деклуазит
 $(Pb,Zn)_2VO_4OH$

Рисунок 18. Некоторые соединения V, используемые для изготовления красителей

Сегодня ванадиевые красители особенно широко используются в текстильном и стекльно-керамическом производстве.

4.2.2. Получение катализаторов

С начала XX века – эпохи двух кровопролитных мировых войн – военная промышленность стала испытывать острую потребность в больших объемах серной кислоты, необходимой для получения нитроцеллюлозы, являющейся, в свою очередь, базовой основой боевых порохов и многих других взрывчатых веществ.

Серную кислоту (H_2SO_4) в промышленных масштабах получают, в основном, т. наз. контактным методом, путем окислительного восстановления сернистого ангидрида (SO_2) до серного ангидрида SO_3 с последующим добавлением воды (H_2O). При этом для достаточно быстрого протекания реакции необходимо введение катализатора, в качестве которого долгое время использовались дорогостоящие соединения платины (Pt).

В условиях стремительно растущей потребности в наращивании объемов производства использование платиновых катализаторов стало экономически нецелесообразным, обусловив необходимость поиска эффективных недорогих

аналогов. Самым практичным решением стала разработка катализаторов на основе пентаоксида ванадия V_2O_5 и некоторых солей ванадиевых кислот, в частности, Ag_3VO_4 . Помимо приемлемой себестоимости, преимущество ванадиевых катализаторов заключается в гораздо меньшей удельной потребности по сравнению с платиной, а также инертности по отношению к контактным ядам, оказывающим на платиновые катализаторы разрушительное воздействие.

Использование ванадиевых катализаторов в технологии производства H_2SO_4 актуально по сегодняшний день (рис. 19).



Рисунок 19. Сульфо-ванадато-диатомовый катализатор окисления сернистого ангидрида в производстве H_2SO_4

Не менее востребованы они для крекинга нефти, производства уксусной кислоты способом окисления спиртов, многих других химических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С упором на перспективу

Начало нового тысячелетия отмечено интенсивным ростом производства ванадия и соединений на его основе – ценного сырья для общепромышленного применения. Данная тенденция напрямую связана с развитием инновационных технологий и, как следствие, увеличением потребительского спроса.

Особенности физико-химических свойств V обуславливают трудности его получения в чистом виде, и одним из самых перспективных векторов приложения сил является поиск оптимальных решений по преодолению этого препятствия.

Не менее интенсивно ведутся научно-прикладные исследования по получению новых сплавов и других производных ванадия, обладающих широким спектром полезных свойств.

Успехи российских ученых и инженеров в этом направлении позволяют утверждать, что ближайшие 5-10 лет станут переломными в истории применения ванадия на отечественных предприятиях всех сфер деятельности, знаменуя тем самым очередной прорыв нашей страны на пути к созданию независимой экономики.

ИСТОЧНИКИ

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://www.metotech.ru>
2. <https://specmetal.ru>
3. <http://www.metcomplect.ru/>
4. <http://wolframoff.com/product/metally/tantal>
5. <http://www.mif-ua.com/archive/article/27697>
6. <http://www.evek.org/vanadij.html>
7. <http://www.avglob.org/>
8. http://studbooks.net/2294288/matematika_himiya_fizika/primenenie_titana_tan_tala_medicsine
9. <http://kursovaya.sokolbank.ru/titan-i-titanovye-splavy-primenenie-v-medicine.html>
10. <http://www.evek.org/reference/titan-v-mediczine.html>
11. https://www.implants.ru/files/Science/articles_technology/38.pdf
12. <http://www.cniga.com.ua/index.files/tantalum.htm>
13. http://i-think.ru/wikimet/?type=metall§ion_id=372
14. <https://cyberleninka.ru/article/n/biosovmestimye-materialy-primenaemye-dlya-izgotovleniya-stentov-obzor>
15. <https://www.bsu.by/Cache/pdf/364223.pdf>
16. http://studbooks.net/2133852/matematika_himiya_fizika/primenenie_medicsine
17. <http://www.medicus.ru/stomatology/specialist/sravnitelnaya-harakteristika-titanov-ispolzuemyh-v-sovremennyh-dentalnyh-implantatah-25792.phtml>
18. <http://ximik.biz/himiya-i-medicina/59-splav-titana-primeneniye-v-medicine>
19. <http://titangalant.com.ua/titan-v-medicsine/>
20. <http://www.auremo.org/reference/titan-v-mediczine.html>
21. <http://steel-guide.ru/primenenie-stali/titan-i-ego-splavy-kak-biomaterialy.html>
22. <http://www.br.susu.ru/scan/Многопрофильная%20инженерная%20олимпиада%20%22Будущее%20России%22/Технологии%20материалов/к/Колупаева%20Мария%20Андреевна.pdf>
23. <https://aviatitan.net/109-primenenie-titana-v-medicine.html>
24. <https://www.dr.arut.ru/nauchnaya-rabota/diplomnie-proekty/osobennosti-primeneniya-titana-v-stomatologii/>
25. <https://tech.wikireading.ru/3163>

26. <http://stroyres.net/metallicheskie/vidyi/tsvetnyie/titan/ponyatie-osobennost.html#i-4>
27. <http://medbe.ru/materials/biomekhanika-i-biosovmestimost/ren.tv/novosti/2017-08-16/pautina-iz-titana-spaset-rossiyskih-pacientov>
29. <http://perelomu.net/stati/titanovye-plastiny-pri-perelomax.html>
30. <http://mst.ru/products/spine/body/tm/test/>
31. http://xn--90aw5c.xn--c1avg/index.php/%D0%9A%D0%9B%D0%98%D0%9F%D0%98%D0%30A0%D0%9E%D0%92%D0%90%D0%9D%D0%98%D0%95_%D0%A1%D0%9E%D0%A1%D0%A3%D0%94%D0%9E%D0%92

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии (том 2). М.: "Химия", 1973. - 688 с. Ъ
2. Дзнецладзе Ж.И. и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов Металлургия, 1978 г. – 264 с.
3. Косолапова Т.Я. (ред). Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание. М.: Металлургия 1986.- 928 с.
4. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.:Атомиздат,1970. - 304с.
5. В.С. Раковский, Г.В. Самсонов, И.И. Ольхов Основы производства твердых сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. 232с.
6. Н.И. Уткин Металлургия цветных металлов. М.: Металлургия, 1985. 432с.
7. С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П. И. Федоров Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС, 1999. - 464с.
8. Г.Г. Гонтарев и др. Микроволновое технологическое оборудование и приборы. М., 1992. - 274 с.
9. Пятиконнова А.М., Поздняков А.М., Саркитов Ш.С. ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВАНАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 9. – С. 120-120;
- 10.Химия пятивалентного ванадия в водных растворах, Свердловск, 1971 (Труды института Химии УНЦ АН СССР, в. 24); Борисенко Л.Ф., Ванадий (минералогия, геохимия и типы эндогенных месторождений), М., 1973;
- 11.Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., ч. 3, М., 1976, с. 3-37;
- 12.Коган Б.И., Редкие металлы. Состояние и перспективы, М., 1979, с. 168-202;
- 13.Слотвинский-Сидак Н. П., Андреев В. К., Ванадий в природе и технике, М., 1979;
- 14.Аналитическая химия ванадия, М., 1981.
- 15.Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. "Металлургия редких металлов", 1991
- 16.Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов [Текст] : учеб. / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с. – Библиогр. : с. 429-431. – ISBN 5-229-00743-5.
- 17.Пергамент А.Л., Кулдин Н.А., Стефанович Г.Б., Величко А.А. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЭНДВИЧ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ VO2 В СЕНСОРНОЙ ТЕХНИКЕ // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5.;
- 18.Никулин С. А., Вотинин С. Н., Рожнов А. Б. Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики 206 стр. НИТУ МИСиС 2014
- 19.«Ванадий и его сплавы» 0 Евгений Савицкий, Ефимов Ю.В., Барон В.В. 0.00
- 20.Издательство: Наука, 1969
- 21.Поляков А.Ю. Основы металлургии ванадия М.: Металлургиздат, 1959. — 140 с.

22. Швейкин Г.П. (отв. ред.). Химия пентавалентного ванадия в водных растворах
Тр2уды института химии УНЦ АН СССР, вып. 24, 1971.
23. Свердловск, 1971. – 192 с.
24. Волейник В.В. Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия
Алма-Ата: Наука, 1971. — 162 с.
25. Гунько, И. М. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия [Текст] / И. М. Гунько, И. Ф. Червоний, С. Г. Егоров //
Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 59-67.
26. Добровидов А. Н. Углерод, ванадий, вольфрам и хром в быстрорежущей стали /
А. Н. Добровидов, Н. А. Ерофеев // Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ]. — 1976. — Т. 209 : Механика и машиностроение. — [С. 65-86].
27. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Отв. ред. Швейкин Г.П. //
Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. Вып. 24. Свердловск: Уральский научный центр, 1971. 191 с.
28. Акулич, Н. Е. Исследование конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2017. - Т. 53, № 3. - С. 329-336. - Библиогр.: 28 назв. - ил., табл.
29. Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия и его соединений М.: Металлургия, 1968. — 173 с.
30. Волейник В.В. Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия
Алма-Ата: Наука, 1971. — 162 с.
31. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. Ванадий и его сплавы М.: Наука, 1969. — 254 с.