

Исследование влияния температуры тепловой обработки, состава шихты на плотность металлизированного вольфрамсодержащего материала

Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углеродотермического восстановления триоксида вольфрама. Проведено изучение влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе WO_3 на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, углеродотермическое восстановление, фазовые превращения, структурные превращения, степень восстановления, разбухание

В последние годы на мировом рынке повышается спрос на сталь, легированную редкими и тугоплавкими элементами [1]. Однако используемые для получения этих элементов сырьевые ресурсы имеют ограниченные запасы, а промышленно значимые поставки редких металлов осуществляются из-за рубежа. Одним из представителей данных элементов является вольфрам.

Традиционные технологии (углеродосилико- и алюмотермическая плавки) получения легирующих металлов на основе вольфрама трансформируются в современные методы порошковой металлургии и имеют дальнейшее развитие [2-4]. Получаемые продукты того же назначения обладают качественно новыми потребительскими свойствами [5]. Совершенствуются технологические параметры получения губчатых вольфрамсодержащих легирующих материалов и их качественные характеристики [6]. Их высокая экономическая эффективность получения и использования подтверждены при производстве специальных сталей [7], что свидетельствует о необходимости развития данного направления в металлургии редких и тугоплавких легирующих материалов.

Целью настоящей работы является разработка основных технологических параметров восстановления оксидных рудных концентратов и техногенных вольфрамсодержащих отходов. А конкретные задачи этого этапа исследований заключаются в изучении влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе WO_3 на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473 К в течение 1 часа. В качестве исходного материала для образцов использовали технически чистый оксид вольфрама WO_3 с добавками графита в виде циклонной пыли (соотношение О/С = 1,33). С целью приближения состава образцов к химическому и минералогическому составу рудного сырья разработан состав шихтовых компонентов, который позволя-

ет регулировать сопутствующие оксидные примеси, присутствующие в рудном сырье. Одним из таковых является флюс АН-295 (ТУ 5929-004-05764417-2003). При восстановлении таблеток по заданному температурному режиму контролировали убыль веса образцов и изменение их линейных размеров.

Фазовый состав вольфрамсодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [8]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin2.0 и дополнительной справочной литературы [9, 10].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA, производства японской фирмы «JEOL» по описанной методике [11]. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

Угар легирующих элементов при выплавке стали, как расходная статья, может осуществляться переходом их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и, как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Промышленное опробование углеродотермического и комбинированного восстановления шихтовых брикетов показало, что разбухание брикетов полезно лишь в определенных пределах, отвечающих требованиям технологического процесса и полноте усвоения элементов из полученного материала [12]. При этом необходимо учитывать снижение теплопроводности навески и спекания частиц восстанавливаемого материала.

Восстановление оксидов металлов – сложный физико-химический процесс, включающий доставку восстановителя к оксиду, химическую реакцию восстановителя с кислородом оксида, кристаллохимическое

превращение – образование новой фазы со свойственной ей кристаллической решёткой, диффузионное перемещение частиц через слой продуктов реакции, химические реакции на границах раздела старой и новой фаз [13]. Поэтому механизм роста таблеток необходимо рассматривать в тесной связи с процессами восстановления.

Вольфрамсодержащие таблетки, подвергнутые углеродотермическому восстановлению при 1073 К, имеют меньшую плотность, по сравнению с исходными сырыми образцами (рис. 1). Снижение плотности продолжается при повышении температуры тепловой обработки до 1173 К. Это объясняется газификацией связующего и части углерода. Восстановительные процессы при данной температуре ещё недостаточно развиты (рис. 2), и основной фазой в образцах, восстановленных при 1073 и 1173 К, выступают оксиды $W_{18}O_{49}$ и WO_2 соответственно. При этом повышение упругости паров WO_3 как компонента «сырых» таблеток при нагревании может также сопутствовать разрыхлению образцов и повышению потери их массы (рис. 1, б) [14]. С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К плотность таблеток увеличивается в сравнении с предыдущим случаем с повышением темпов потери массы (рис. 1). Это, по-видимому, вызвано активизацией процессов восстановления и карбидообразования. Большая часть оксидных соединений вольфрама переходит в вольфрам металлический и карбиды (рис. 2), активизируются процессы диффузии, спекания и уплотнения таблеток с образованием однородной матрицы из примесных соединений флюса с расположенными в ней частичками

восстановленных вольфрамсодержащих соединений (рис. 2, б, в).

Повышение температуры тепловой обработки таблеток до 1373 К, а после до 1473 К, приводит к снижению темпов повышения их плотности. Более ярко выраженное снижение плотности проявляется в образцах с пониженным содержанием АН-295. А рост темпов потери массы наиболее высокий в таблетках с повышенным содержанием флюса (рис. 1). Это объясняется дальнейшей интенсификацией диффузии и восстановительных процессов с образованием вольфрама металлического и его карбидов (рис. 2) с выделением газообразных продуктов реакции. В температурном интервале 1273-1473 К отмечено повышение разности в плотности образцов с разным содержанием в них флюса АН-295. Одной из причин проявления разбухания таблеток может быть оплавление некоторых участков образцов с образованием структуры, затрудняющей проникновение газообразных продуктов реакции. Это приводит к образованию множества микрообъёмов с повышенным парциальным давлением газов, стремящихся к расширению данных микрообъёмов («пузырей»). При повышенной диффузии и достаточной подвижности атомов происходит расширение данных микрообъёмов, а не разрыв их стенок, приводя к увеличению объёма всего образца, его разбуханию.

Полученная закономерность повышения плотности таблеток с повышением содержания флюса в них, по-видимому, связана с тем, что относительно низкое содержание АН-295 препятствует спеканию отдельных образовавшихся однородных восстановленных фаз. При этом, образуется меньшее количество блок-слоёв, затрудняющих

диффузионные процессы. С повышением содержания АН-295 в таблетках также затруднены спекание и уплотнение восстановленных частиц, однако повышается количество мест контакта частиц флюса, приводя к их спеканию. Происходит образование спекшихся блок-слоёв флюса с помещёнными между ними частицами восстановленных фаз. При этом затрудняются диффузионные процессы массопереноса и газообмена, сопутствующих разбуханию таблеток.

Из рис.1, б видна закономерность более интенсивного уменьшения массы при температурах 1073-1273 К в образцах с более низким содержанием АН-295. С повышением температуры выше 1273 К более высокая потеря массы выявлена в образцах с высоким содержанием флюса. Это объясняется тем, что добавки флюса при низких температурах служат дополнительными препятствиями на пути продуктов газификации

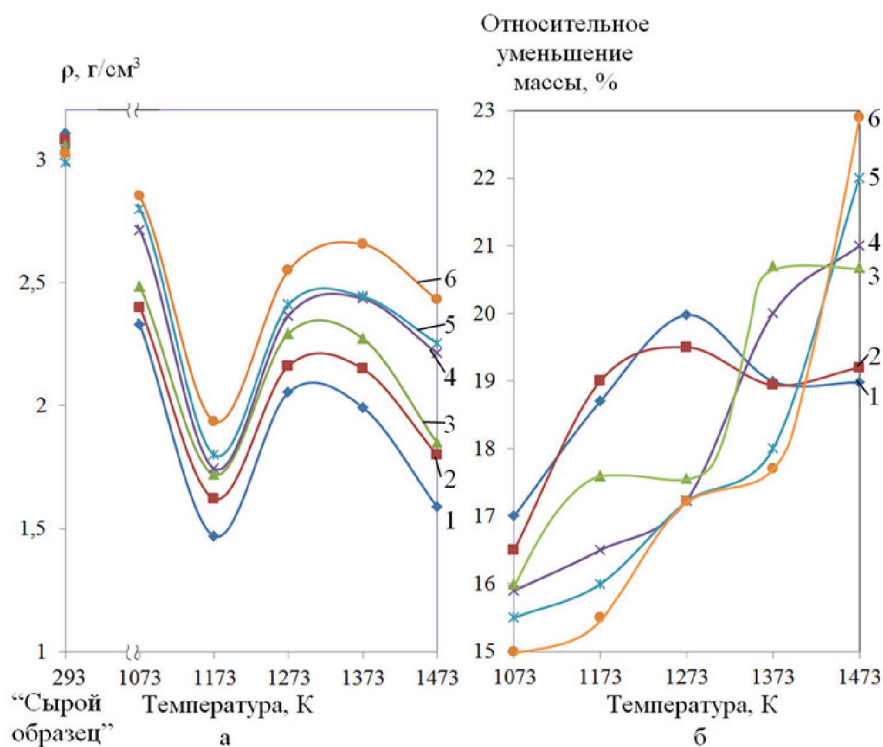


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и изменения массы (б) восстановленных углеродотермическим способом вольфрамсодержащих таблеток на основе WO_3 от температуры процесса с добавкой АН-295 (соответственно условным обозначениям) в количестве, %мас.: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6)

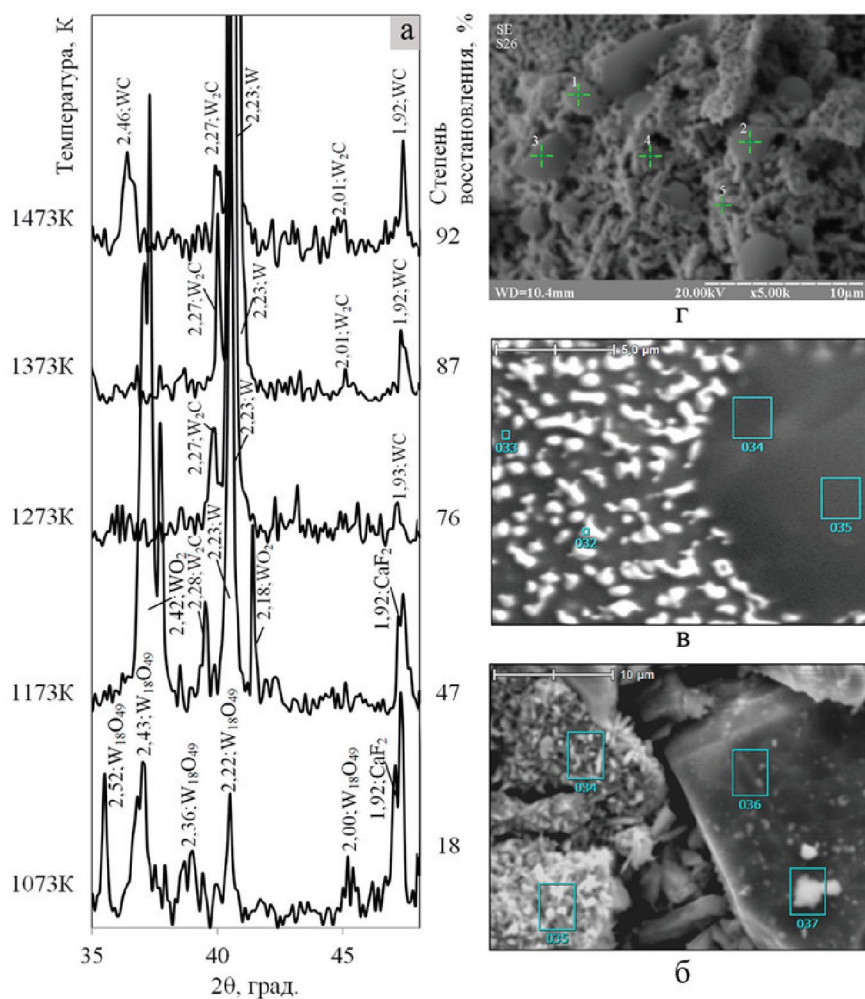


Рис. 2. Участок дифрактограмм (а) и фотографии микроструктуры вольфрамсодержащих таблеток на основе WO_3 с содержанием 15 %мас. флюса АН-295 после углеродотермического восстановления с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 8000$ (в), $\times 5000$ (г), восстановленных при температурах, К: 1073 (б); 1273 (в); 1473 (г)

углерода и связующего, снижая темпы потери массы. А при повышенных температурах добавки флюса более 10 % обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации CO и CO_2 и уменьшения массы образца. Одной из причин потери массы образцов на всём исследуемом температурном интервале при нагревании «сырых» таблеток выступает сублимация триоксида вольфрама, имеющего в данных условиях высокую упругость паров [14].

С целью снижения потерь вольфрама первая стадия восстановления брикетированного шеелитового концентрата осуществлялась при относительно низких температурах (973-1223 К) в течение 4-9 ч. Для достижения требуемой степени восстановления вторую стадию проводили при тепловой обработке брикетов в интервале температур 1273-1723 К в течение 2-6 ч с последующим охлаждением в сре-

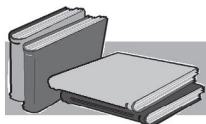
де защитного газа до 273-303 К. В состав шихты для регулирования содержания ведущего элемента в целевом продукте, кроме углеродистого восстановителя, вводили измельченные добавки железа в количестве 4,51-25,71 % от массы шихты. Такой способ легирования обеспечил снижение угара легирующих элементов. Применение металлized концентрата для легирования вольфрамом стали Р6М5К5 в дуговой печи ДСП-18 повысило усваиваемость вольфрама на 4-7 % за счёт сокращения времени его растворения в расплаве металла до 25-40 мин. Уменьшение длительности плавки позволило снизить также угар и других элементов в расплаве (молибдена, хрома и ванадия) на 4-10 % [5].

Выводы

Выявлена закономерность повышения плотности продуктов углеродотермического восстановления WO_3 с повышением содержания в них АН-295 в температурном интервале 1073-1473 К. Это объясняется участием флюса при концентрации 5-10 % как компонента, затрудняющего спекание восстановленных частиц, не усложняя диффузию газовой фазы, а при концентрации выше 10 % происходит торможение процессов газо- и массопереноса. Добав-

ки флюса при низких температурах служат дополнительными препятствиями на пути продуктов газификации углерода и связующего, снижая темпы потери массы. А при повышенных температурах добавки АН-295 более 10 % обеспечивают более плотную структуру, лучший контакт между частицами и теплопроводность, что приводит к активизации реакций восстановления, регенерации CO и CO_2 и уменьшению массы образцов. Одной из причин потери массы при нагревании «сырых» вольфрамсодержащих таблеток на основе WO_3 выступает сублимация триоксида вольфрама.

Результаты проведённых исследований являются важным этапом в разработке решений по сокращению потерь вольфрама и других легирующих элементов в результате угара при разработке технологических параметров получения и применения металлized вольфрамсодержащих рудных концентратов и техногенных металлооксидных отходов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка стружки жаропрочной стали ЭП609-Ш способом компактирования под электрическим током с последующим электрошлаковым переплавом / В. А. Шаповалов, В. Р. Бурнашов, Ф. К. Биктагиров [и др.] // Современная электрометаллургия. – 2009. – № 3. – С. 43-45.
2. Гасик М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / М. И. Гасик, Н.П. Лякишев – М.: СП Интермет Инжиниринг. – 1999. – 764с.
3. Острик П. Н. Metallurgy губчатых и порошковых лигатур / П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. Д. Пирог. – К.: Техника. – 1992. – 128 с.
4. Дуррер Р. Metallurgy ферросплавов: Пер. с нем. / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. – М.: Metallurgy. – 1976. – 480 с.
5. Григорьев С. М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С. М. Григорьев, Д. С. Григорьев, М. С. Карпунина // Чёрные металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
6. Григорьев С. М. Совершенствование технологии производства губчатого вольфрама / С. М. Григорьев, М. С. Карпунина, О. В. Марков // Сталь. – 2000. – № 2. – С. 32-34.
7. Григор'єв С. М. Економічна доцільність інноваційного розвитку виробництва губчастого ферровольфраму у вітчизняній металургії / С. М. Григор'єв // Держава та регіони. – Запоріжжя: КПУ. – 2010. – № 3. – С. 32-34.
8. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков – М.: Metallurgy. – 1970. – 366 с.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961. – 863 с.
10. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита - М.: Metallurgy, 1969. – 166 с.
11. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. Ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
12. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / С. М. Григорьев, П. Н. Острик, Л. Н. Игнатов [и др.] // Сталь. – 1987. – № 10. – С. 87-90.
13. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шеболдаев. – М.: Metallurgy. – 1976. – 360 с.
14. Казенас Е. К. Термодинамика испарения оксидов / Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков – М.: Издательство ЛКИ. – 2008. – 480 с.

Анотація

Петрищев А. С.

Дослідження впливу температури теплової обробки, вмісту шихти на щільність металізованого вольфрамвмісного матеріалу

Досліджено фазові та структурні перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення триоксиду вольфраму. Проведено вивчення впливу деяких технологічних параметрів процесу вуглецевотермічного відновлення таблеток на основі WO_3 на ступінь їх розбухання, а також причин, що викликають це явище, для цілеспрямованого регулювання його в промислових умовах.

Ключові слова

триоксид вольфраму, вуглецевотермічне відновлення, фазові перетворення, структурні перетворення, ступінь відновлення, розбухання

Summary

Petryshchev A.

Research of agency of thermal processing temperature, charge composition on density of metallized tungsten-contain material

Phase and structural transformations in the process of carbothermic recoveries of tungsten trioxide are investigated. Studying of agency of some technological factors of process carbothermic recoveries of tablets on a basis WO_3 on extent of their swelling, and also the reasons calling this phenomenon, for its purposeful regulating in industrial conditions is spent.

Keywords

tungsten trioxide, carbothermic restoration, phase changes, structural transformations, restoration extent, swelling

Поступила 24.04.2015