

III ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ОБРОБКИ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 669.28:66.012.1

Д. С. Григорьев

Национальный технический университет, г. Запорожье

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Применительно к технологии получения губчатого вольфрама методом порошковой металлургии разработан способ определения степени восстановления вольфрамового концентрата. Сущность метода заключается в рентгенографировании проб-эталонных, исследовании образцов и нахождении отношения интегральных интенсивностей интерференционных линий. Он обеспечивает определение концентрации вольфрама в несколько раз быстрее по сравнению с аналитическими методами и может использоваться в качестве экспресс-анализа в технологии производства губчатого вольфрама.

Ключевые слова: вольфрам, концентрат, восстановление, исследование, метод порошковой металлургии, интегральная интенсивность.

Введение

Быстроразвивающееся направление производства и использования губчатых легирующих материалов на основе тугоплавких и редких элементов, полученных методами порошковой металлургии, подтверждают перспективность этих технологий и востребованность специальной металлургией этих материалов с качественно новыми технологическими свойствами [1–8]. Вместе с тем, это требует совершенствования аппаратного оснащения для контроля и регулирования технологических параметров для выдерживания технико-экономических показателей производства и качества выпускаемой продукции. Одним из главных показателей качества губчатого вольфрама является степень восстановления его ведущего элемента из рудного концентрата.

Методика исследований

Отклонения от заданной скорости продвижения шихты влечет за собой изменение требуемого температурного режима восстановления, а соответственно, к изменению остаточного содержания кислорода и углерода в металлизированном продукте. Изменение давления в печи связано с изменением состава отходящей газовой фазы, а вместе с тем и с потерями высших оксидных соединений WO_3 -и/или MoO_3 за счет их высокой скорости сублимации. Производительность печных агрегатов также связана с качеством производимой продукции.

Главным технологическим параметром получения губчатых легирующих материалов является степень

восстановления ведущих элементов из их оксидных соединений, требующая непрерывного контроля в течение всего технологического цикла. Известные аналитические методы контроля степени восстановления тугоплавких легирующих элементов достаточно трудоемкие и требуют для их проведения длительного времени, что исключает возможность эффективного регулирования и управления технологическим процессом [2, 3, 9]. С учетом длительности технологического процесса, протекающего в шахтных печах восстановления, и инерционности регулирования основных его параметров определение степени восстановления вольфрамового концентрата должно проводиться с достаточно высокой точностью.

Экспериментальным путем было определено, что интегральная интенсивность линий W_2C , W_2O_3 зависит от степени восстановления вольфрамового концентрата. При рентгенографировании регистрируют интерференционные линии W_2O_3 с межплоскостным расстоянием $d = 2,179$ нм и W_2C с $d = 2,27$ нм. Эти линии выбраны для контроля, так как имеют большую интенсивность, малочувствительны к микронапряжениям, которые могут появляться, и их брегговские углы отличаются на несколько градусов, что сокращает время рентгенографирования. Целесообразно определять интегральные интенсивности линий, а затем – их отношение, то есть $I_{W_2O_3}/I_{W_2C}$, но при этом одинаковой кристаллической структуре контролируемых проб. При незначительном различии физического уширения интерференционных линий вместо отношения $I_{W_2O_3}/I_{W_2C}$ можно использовать отношение макси-

мальних интенсивностей этих же соединений.

Устанавливают зависимость отношения $I_{W_2O_3}/I_{W_2C}$ от степени восстановления концентрата, определенной при химическом анализе, и строят градировочную зависимость $I_{W_2O_3}/I_{W_2C}$ от степени восстановления концентрата.

Для проведения контроля степени восстановления проб отбирают непосредственно из нижней части муфеля печи по ходу процесса. Затем их охлаждают до комнатной температуры, измельчают и запрессовывают в кювету, которую устанавливают в держатель гониометра рентгеновского аппарата и рентгенографируют линии W_2O_3 и W_2C . Измерив интегральные интенсивности этих линий и найдя их отношение по градуировочной зависимости отношения $I_{W_2O_3}/I_{W_2C}$ от степени восстановления концентрата, устанавливают степень восстановления образца на данном этапе технологического цикла.

Изготовленные пробы с различной степенью восстановления вольфрамсодержащего концентрата подвергают анализу стандартным способом и устанавливают степень восстановления вольфрама из концентрата. Пробы измельчают, запрессовывают в кювету и рентгенографируют. В вольфрамовом концентрате обнаружены различные оксиды вольфрама. При степени восстановления вольфрама из концентрата выше 20 % практически все оксиды переходят в оксид W_2O_3 и появляется карбид вольфрама W_2C .

Предложенные варианты технологии получения металлизированного вольфрамсодержащего концентрата различаются, прежде всего, использованием различных видов восстановителей твердых и газообразных. Во всех исследованных случаях процесс осуществляется в гетерогенных системах без появления жидких фаз. Кинетические кривые восстановления вольфрамового концентрата различными восстановителями приведены на рис. 1.

Для воспроизводства предложенного метода изготовлены пробы и химическим способом установлена в них степень восстановления концентрата. Затем пробы измельчали, запрессовывали в кюветы и помещали на рентгеновский дифрактометр типа ДРОН-УМ1. В излучении медного анода регистрировали интерференционные линии с $d = 2,62$ нм W_2O_3 и с $d = 2,27$ нм W_2C , которые расположены в интервале брегговских углов $2\theta = 14-26$.

Полученные результаты дают возможность получить градуировочные зависимости для каждого вида: шеелитовый, вольфрамитовый и др. и марки концентрата (КШИ-1, КШИ-2 и др.), которые служат для определения степени восстановления в технологическом процессе производства губчатого вольфрама.

На рис. 2 и 3 приведены дифрактограммы проб с различной степенью восстановления шеелитового концентрата, определенных предложенным способом, и микрофотографии изломов образцов с различной степенью восстановления.

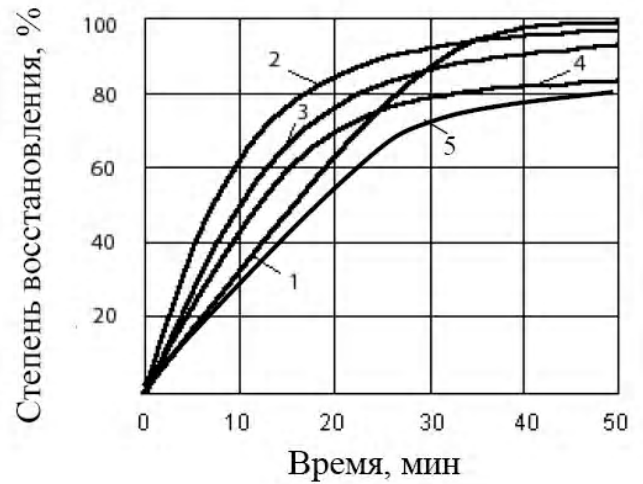


Рис. 1. Кинетика восстановления шеелитового концентрата: 1 – водородом; 2 – древесным углем; 3 – ламповой сажей ТГМ-33; 4 – циклонной пылью углеграфитного производства; 5 – конвертированным природным газом с содержанием водорода 77 % объема.

Температура восстановления – 1523 К; соотношение О/С в шихте – 1,33; расход осушенного водорода и конвертированного, природного газа– $15 \cdot 10^{-5}$ м³/мин; фракционный состав углеродистых восстановителей – $-010...+0056$ м $\cdot 10^{-3}$, сажи – ТГМ – 33 – 005 м $\cdot 10^{-3}$

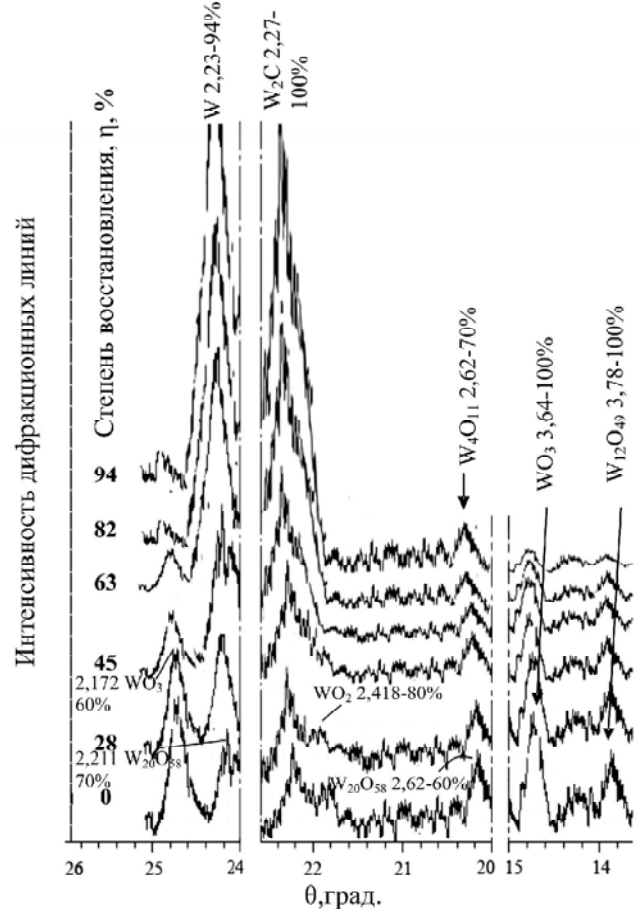


Рис. 2. Участки дифрактограмм исследованных проб шеелитового концентрата с различной степенью восстановления: цифры у кривых соответствуют степени восстановления

Во второй серии экспериментов ставилась задача установления влияния некоторых технологических параметров на степень изотермического восстановления шеелитового концентрата при стехиометрическом соотношении кислорода и углерода в шихте 1,33, результаты которых приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что характер повышения степени восстановления аналогичен характеру кривых углеродотермического восстановления оксидных молибденовых концентратов, кинетика восстановления которых описана в работе [5]. Однако температурный интервал при тех же результатах более, чем на 200 К выше.

Наиболее высокая степень восстановления (более 90 %) достигнута в течение процесса за 80 мин. при температуре 1573 К (кривая 4). Промежуточные значения занимают кривые 2 и 3, соответствующие режиму изотермического восстановления при температурах 1373 и 1423 К (более 78 и 83 %).

Выполнена оценка степени восстановления вольфрамового концентрата восстановительными различными углеродистыми восстановителями предложен-

ным методом, результаты которой отличаются высокой сходимостью с результатами, полученными традиционными стандартными аналитическими способами. При этом скорость определения степени восстановления новым методом примерно в 10–12 раз выше, чем достижение тех же результатов аналитическим способом. Такой метод может быть отнесен к экспресс-анализу технологического процесса [10, 11].

Выводы

Предложен метод определения степени восстановления вольфрамового концентрата применительно технологическим условиям производства губчатого вольфрама порошковой металлургией восстановления, обеспечивающей повышение производительности анализа в 10–12 раз выше по сравнению с аналитическими способами. Этот метод может быть рекомендован в качестве экспресс-анализа к технологии производства нового легирующего материала на основе вольфрама.

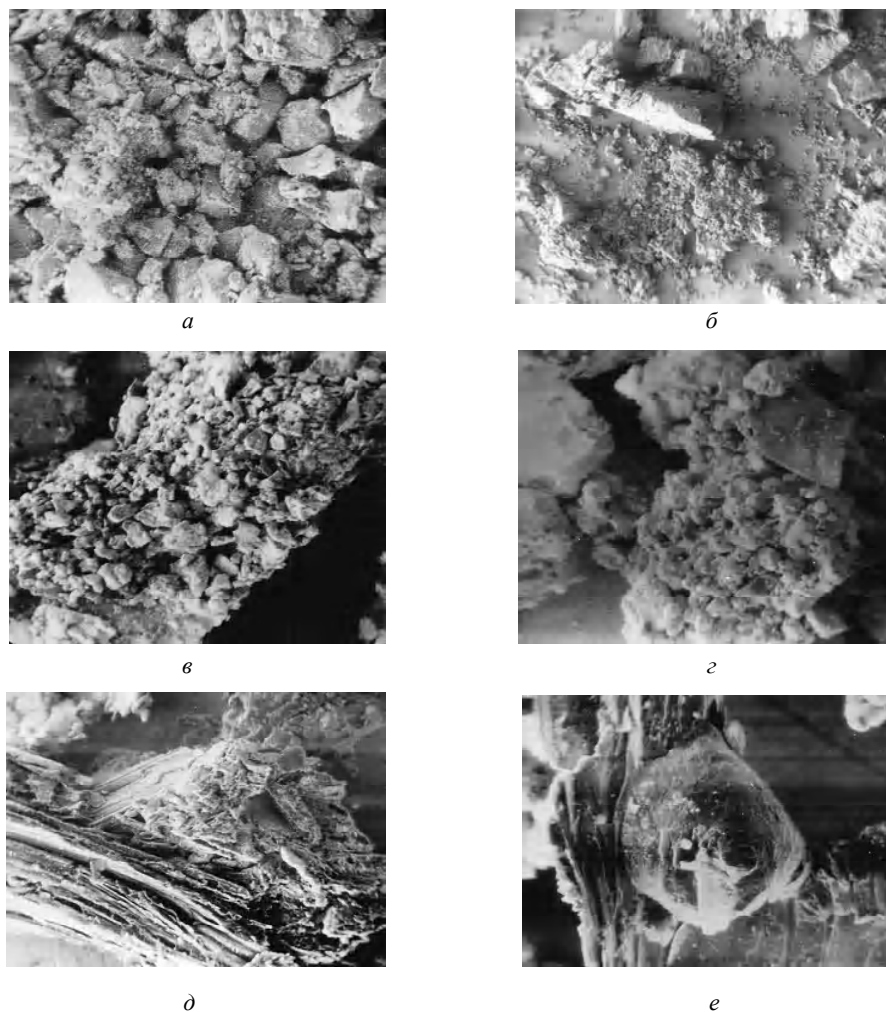


Рис. 3. Микрофотографии изломов образцов с различной степенью восстановления, снятых на растровом электронном микроскопе с увеличением в 1200 раз, степень восстановления, %:

a – 0 ; *б* – 28 ; *в* – 45 ; *г* – 63 ; *д* – 82 ; *е* – 94

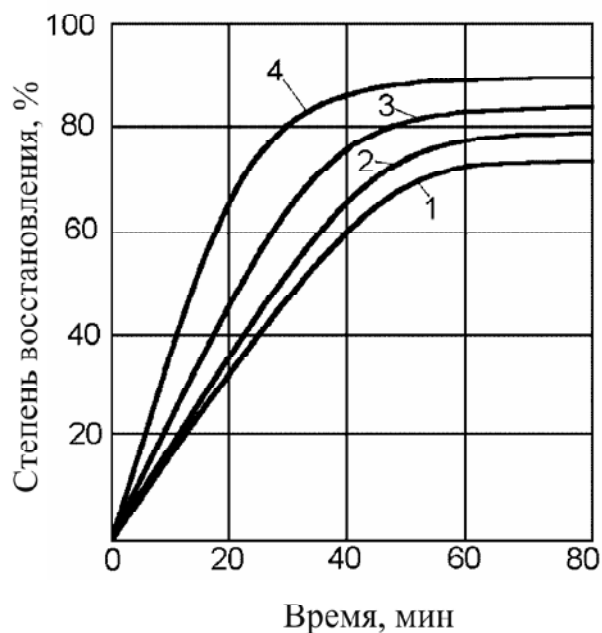


Рис. 4. Кинетика восстановления шеелитового концентрата углеродом при соотношении кислорода и углерода в шихте O/C – 1,33

Перечень ссылок

1. Острик П. Н. Металлургия губчатых и порошковых лигагур / П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. В. Пирог. – К.: Техника, 1992. – 128 с.
2. Григорьев С. М. Получение металлизированного молибденового концентрата из брикетированной шихты и его использование при выплавке сталей / С. М. Григорьев, П. Н. Острик, В. Б. Акименко и др. // Сталь. – 1983. – № 8. – С. 71–81.
3. Григорьев С. М. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов

в металлизированном молибденовом концентрате / С. М. Григорьев, А. Н. Пивень, П. Н. Острик и др. // Сталь. – 1986. – № 10. – С. 82–84.

4. Григорьев С. М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карпунина М. С. // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 49–55.
5. Григорьев С. М. Разработка ресурсосберегающей технологии получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / Григорьев С. М., Карпунина М. С., Москаленко А. С. // Сталь. – 1999. – № 9. – С. 32–35.
6. Григорьев С. М. Легирование стали Р6М5 молибденовым металлизированным концентратом / Григорьев С. М. // Сталь. – 2005. – № 7. – С. 55–56.
7. Григорьев С. М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого вольфрама / Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карпунина М. С. – В сб. «Металлургия», вып. 14. – Запорожье, труды ЗГИА. – 2006. – С. 104–109.
8. А. С. 977510 СССР, МКИ С22С 34/34. Способ получения металлизированных молибден – и/или вольфрамсодержащих концентратов / П. Н. Острик, А. А. Попов, С. М. Григорьев и др. – № 3312571/22-02; опубл. 30.11.82; Бюл. № 49. – 102 с.
9. Григорьев С. М. Шахтная печь с индукционным нагревом и ведущие параметры тепловой обработки брикетированной шихты / Григорьев С. М., Ревун М. П., Ковалев А. М. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – № 5. – С. 23–25.
10. СТПО-63-78. Губчатый ферромolibден. Методы определения молибдена. Днепропетровский алюминиевый завод (ДАЗ). – 1978. – 6 с.
11. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство / Миркин Л. И. – М.: Наука, 1970. – 243 с.

Одержано 25.03.2010

D. S. Grigoriev

TUNGSTEN CONCENTRATE RESTORATION DEGREE DEFINITION METHOD IMPROVEMENT

Стосовно технології отримання губчатого вольфраму методом порошкової металургії розроблений спосіб визначення ступеня відновлення вольфрамового концентрату. Суть методу полягає в рентгенографуванні проб-еталонів та дослідженні зразків і знаходженні відношення інтегральних інтенсивностей інтерференційних ліній. Він забезпечує визначення концентрації вольфраму в декілька разів швидше порівняно з аналітичними методами і може використовуватися як експрес-аналіз у технології виробництва губчатого вольфраму.

Ключові слова: вольфрам, концентрат, відновлення, дослідження, метод порошкової металургії, інтегральна інтенсивність.

The tungsten concentrate restoration extend definition way is developed due to spongy tungsten deriving techniques using powder metallurgical method. The essence of a method consists in samples-standards roentgenography, samples exploration and interference lines integrated intenceity ratio determination. This method ensures tungsten density definition several times faster in comparison with analytical methods and can be used as express analysis method for spongy tungsten manufacture techniques.

Key words: tungsten, concentrate, restoration, research, samples, metallurgical powder method, integrated intensity.