

Разработка и получение порошковых материалов с использованием вольфрамсодержащего минерального сырья

Т. Б. Ершова, А. Д. Верхотуров, В. Л. Бутуханов, Л. Л. Бару

На основе термодинамических и кинетических особенностей твердофазного восстановления вольфраматов кальция, натрия, железа, марганца и оксида вольфрама — основы вольфрамсодержащего минерального сырья и промпродуктов, предложено оптимальное использование вольфрамовых концентратов для получения порошков карбида вольфрама. Разработан и экспериментально подтвержден механизм и условия получения порошков карбида вольфрама контролируемого состава и гранулометрии при взаимодействии вольфрамата кальция с твердым углеродом. Показаны области применения разработанных композиционных порошков на основе тугоплавких соединений вольфрама.

Ключевые слова: минеральное сырье, кинетические исследования, гетерофазные порошковые материалы, тугоплавкие соединения, карбид вольфрама.

On the base of thermodynamic and kinetics features of solid-phase reduction of calcium, sodium, iron, manganese and tungsten oxide tungstates, which are the basis of tungsten minerals and industrial products, it is proposed optimal use of tungsten concentrates, for tungsten carbide powders obtaining. Conditions of tungsten carbide powders obtaining are developed and experimentally confirmed. The conditions allow to control composition and particle size under interaction of calcium tungstate with solid carbon. The areas of application of developed composite powders on refractory components base are considered.

Keywords: minerals, kinetics, heterophase powders, refractory compounds, tungsten carbide.

Введение

Развитие современной науки и техники тесно связано с разработкой и получением новых материалов, улучшением их свойств, снижением стоимости их промышленного производства, возможности их многократной утилизации и регенерации, особенно в условиях истощения невозобновляемых источников сырья, в частности вольфрамового сырья. Значительная доля его приходится на производство твердых сплавов, быстрорежущих сталей, легированных сталей, покрытий. Принцип композиционности в получении порошковых и компактных материалов дает возможность использовать для получения тугоплавких порошков и компактных

материалов из них минерального сырья, содержащего в своем составе вещества (в виде примесей), соответствующие вводимым в материал добавкам [1].

Поэтому с материаловедческими задачами тесно связаны проблемы разработки ресурсосберегающих процессов комплексной переработки минерального сырья, позволяющие получать целевой продукт или промпродукт на малых дробных предприятиях в одну-две технологические операции. При этом важнейшая задача — сокращение (или замена) сложных, энергоемких, экологически опасных процессов пирометаллургии при обработке минерального сырья. Этой задаче в полной мере отвечают твердофазные методы получения высокодисперсных порошков тугоплавких соединений и объемных

материалов, которые предпочтительны как в плане экологии производств и безотходности, так и возможности управления процессом.

Определенные перспективы в достижении высокой дисперсности и гомогенности составов тугоплавких соединений (карбидов, боридов и др.) вольфрама имеет использование в качестве исходных реагентов вольфраматов металлов — аналогов природных минералов, а также минерального сырья вольфрама. Существенно упростить технологическую схему их получения до одностадийного температурного режима можно при участии твердого восстановителя — углерода, бора как восстановителя и как карбоборирующего реагента. Процессы восстановления сложных оксидных систем, солей существенно отличаются от восстановления отдельных оксидов и их смесей. Кроме того, сходные оксидные соединения могут восстанавливаться по различным схемам: избирательно, с селективным выделением одного из металлов, и изостехиометрически, с образованием биметаллических соединений [2, 3]. Большинство процессов цветной металлургии и восстановления неметаллических оксидов, в которых помимо твердых участвуют еще жидкие и газообразные фазы, также протекают по различным схемам [3, 4].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования из сырьевых ресурсов использовали вольфрамсодержащие концентраты (шеелитовый, гюбнеритовый), датолитовый концентрат, в качестве модельных соединений — оксиды вольфрама WO_3 , бора B_2O_3 , кремния SiO_2 , вольфраматы кальция, железа, марганца марки ХЧ в кристаллической форме, представляющие собой порошки размером 50–75 мкм. Кинетические исследования, исследования микроструктуры и микромеханических свойств, идентификацию фазового, химического составов исходных и конечных продуктов, гранулометрический состав порошков проводили методами термического анализа, оптической, электронной растровой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, химическим фазовым анализом, спектральным, методами газовой адсорбции, лазерной дифрактометрии.

Результаты и обсуждения

При разработке и получении целевых продуктов на основе многокомпонентных минеральных ассоциаций методически был использован поэтапный подход, основанный на рассмотрении минерального

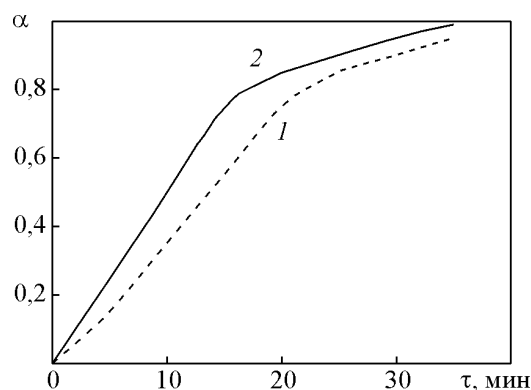
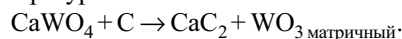


Рис. 1. Квазиизотермические кривые восстановления $CaWO_4$ углеродом при температуре 1273 К, рассчитанные по механизму “сжимающаяся сфера”: 1 — теоретическая, 2 — экспериментальная.

сырья как многокомпонентной системы с выделением и исследованием модельных систем и перенесением общих закономерностей, полученных на простых системах, на более сложные. Поэтапный анализ существенно упрощает задачу исследования сложных систем и позволяет получать уравнения, по которым можно рассчитывать параметры и наметить пути совершенствования технологических процессов. Показаны отличия при восстановлении твердым углеродом триоксида вольфрама, вольфрамата кальция и механической смеси триоксида вольфрама и оксида кальция, заключающийся в избирательном восстановлении вольфрама. Предложен, экспериментально подтвержден механизм и условия получения порошков карбида вольфрама контролируемого состава и гранулометрии при взаимодействии вольфрамата кальция с твердым углеродом. Модельные зависимости степени превращения α от времени достаточно хорошо совпадают с экспериментальными квазиизотермическими кривыми восстановления (рис. 1), что подтверждает соответствие экспериментальных данных выбранному механизму восстановления, описываемому уравнением “сжимающейся сферы” $1 - (1 - \alpha)^{1-n} = K\tau$.

Восстановление $CaWO_4$ заметно начинается с температуры 1123 К:



Образующийся карбид кальция при 1173 К разлагается по реакции: $CaC_2 \rightarrow Ca_T + 2C_T$. При этом суммарное давление паров и скорость испарения при увеличении температуры резко возрастают $\ln P = (7,91 \pm 0,1) - (10710 \pm 200)T^{-1}$. Так, до термообработки содержание кальция — 11,68, масс. %; при $T = 1273$ К — 8,60; при $T = 1473$ К — 1,20. Проведение процесса в вакууме сдвигает равновесие в сторону образования продуктов реакции. При

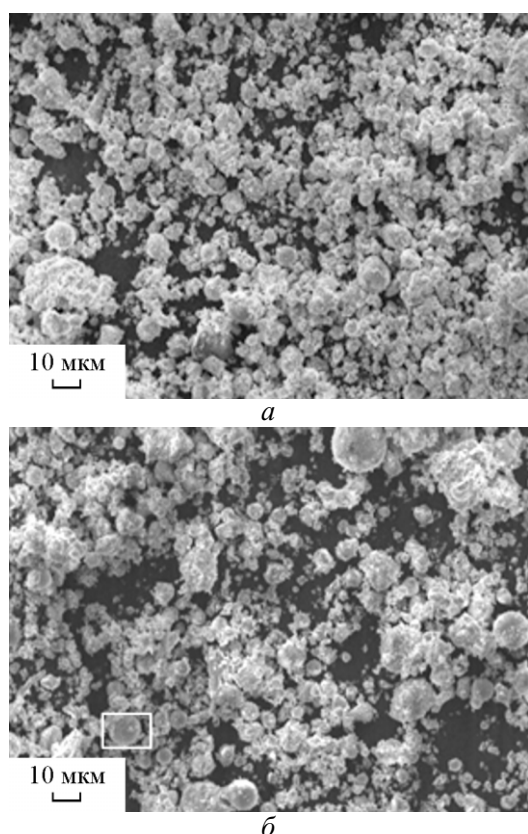


Рис. 2. Микроструктура порошка, полученного при карбидизации CaWO_4 при разных режимах: *a* — низкотемпературное восстановление, *б* — высокотемпературное восстановление.

температуре 1373 К при степени превращения $\alpha = 0,6$ в продуктах синтеза обнаруживаются непрореагировавший WO_3 и вольфрам, который образуется при восстановлении WO_3 оксидом углерода по реакции газификации углерода, развивающейся при температуре ≥ 973 К: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. Появление газообразного восстановителя CO , который способен проникать в поры и трещины зерен матричного оксида, приводит к разрыхлению и увеличению реакционной поверхности, соответственно, возрастает и интенсивность взаимодействия $\text{WO}_3 + 3\text{CO} \rightarrow \text{W} + 3\text{CO}_2$.

Получение карбидов вольфрама при взаимодействии вольфраматов с твердым углеродом при достаточно низких температурах (> 973 К) свидетельствует об их образовании в процессе химического взаимодействия $\text{WO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C}$, WC , в то время как при высокой температуре карбиды вольфрама образуются диффузионным насыщением вольфрама.

Низкотемпературное восстановление вольфрамата кальция твердым углеродом приводит к получению порошков с высокой удельной поверхностью (рис. 2*a*), с последующим их укрупнением при повышении температуры (рис. 2*б*). При температуре

1673 К продукты синтеза содержат карбид вольфрама WC . При восстановлении механической смеси триоксида вольфрама и оксида кальция продукты восстановления содержат в виде примеси кальций, который требует более высокой температуры восстановления.

Предварительное механическое активирование реакционных смесей является интенсифицирующим фактором, снижающим энергию активации процесса восстановления вследствие генерации различного рода структурных дефектов в объеме и активных состояний на поверхности кристалла, и увеличивающим скорость реакции за счет получения веществ в мелкодисперсном состоянии и многократного увеличения площади их контакта. Так, предварительная механоактивация увеличивает удельную поверхность дисперсного шеелита до $10,6 \text{ м}^2/\text{г}$ против $3,9 \text{ м}^2/\text{г}$ при времени обработки 30 мин. Кинетические уравнения для реакций восстановления вольфрамата кальция углеродом имеют следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2,41 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{165}{RT}\right) \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] -$$

без механоактивации,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1,98 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{146}{RT}\right) \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] -$$

с механоактивацией.

На основании результатов по изучению термодинамических, кинетических, кристаллохимических особенностей взаимодействия кислородсодержащих солей вольфрама (аналогом природных минералов вольфрама) с углеродом предложено оптимальное использование вольфрамовых концентратов для получения тугоплавких соединений на основе вольфрама [4]. Для получения чистого карбида вольфрама можно использовать шеелит CaWO_4 или вольфрамат натрия Na_2WO_4 . Использование гюбнерита MnWO_4 тоже приводит к получению чистого WC , однако, связано с потерей марганца. Ферберит FeWO_4 дает интерметаллиды Fe_xW_y , а затем сложные карбиды $\text{Fe}_x\text{W}_y\text{C}$, которые можно использовать в качестве легирующих компонентов (табл. 1).

Для получения гетерофазных порошковых материалов, включающих карбиды и бориды, проведено прямое углеборотермическое восстановление вольфрамсодержащего сырья, где в качестве борированного реагента используется B_2O_3 и концентрат борной руды, содержащий датолит (общей формулой $\text{CaB}[\text{SiO}_4]\text{OH}$). Применение датолита по сравнению с применением чистого B_2O_3 , уменьшает потери бора, связанные с большой летучестью борного ангидрида, позволяет рационально использовать состав сырья,

Таблица 1

Фазовый состав и степень превращения α (карбид вольфрама)

Система	Температура, К							
	1373		1473		1573		1673	
	фаза	α	фаза	α	фаза	α	фаза	α
CaWO ₄ + C	WO ₃ , W, W ₂ C, WC	0,60	WC, W ₂ C	0,90	WC, W	0,95	WC	0,97
Na ₂ WO ₄ + C	WO ₃ , W, WC	0,70	W, W ₂ C, WC	0,89	WC	0,94	WC	0,96
FeWO ₄ + C	WO ₃ , Fe _x W _y , Fe ₃ W ₃ C	0,52	Fe ₃ W ₃ C	0,68	Fe ₃ , W ₃ C – Fe ₄ W ₂ C	0,74	Fe ₃ W ₃ C – Fe ₄ W ₂ C	0,82
MnWO ₄ + C	WO ₃ , W, WC	0,62	W, W ₂ C, WC	0,85	W ₂ C, WC	0,90	WC	0,95

Таблица 2

Фазовый и химический состав порошков

Система	Фазы, масс. %					Остальное
	W ₂ B ₅ , WB	WC	W ₅ Si ₃	SiC	C _{ост}	
Вакуум						
CaWO ₄ – B ₂ O ₃ – C 1:2:7 (мол.)	94,0	4,5	—	—	1,2	Следы B ₄ C
Шеелит-Датолит-С 1:2 (вес.)	15,2	следы	43,3	23,4	7,8	Силикаты, следы B ₄ C
Аргон						
CaWO ₄ – B ₂ O ₃ – SiO ₂ – C	82,6	4,5	—	следы	1,1	Силикатная фаза, следы B ₄ C
Шеелит-С	—	91,7	—	2,3	5,3	Силикаты
Шеелит-Датолит-С 1:1 (вес.)	43,0	10,2	—	27,4	8,3	Силикаты, следы B ₄ C, CaB ₆
Шеелит-2Датолит-С 1:2 (вес.)	43,9	15,3	—	12,0	12,0	Силикаты, следы B ₄ C, CaB ₆

Таблица 3

Характеристика ЭИЛ покрытий

Порошковый материал	Микротвердость покрытий, ГПа	Толщина покрытий, мкм	Микротвердость переходной зоны, ГПа	Микротвердость основы, ГПа
WC, SiC	8,65 ± 1,13	35 ± 14	6,67 ± 0,30	7,60 ± 1,41
W ₅ Si ₃ , WB, SiC	9,61 ± 1,77	32 ± 13	6,60 ± 0,35	7,51 ± 0,96
Подложка (сталь У10)	—	—	—	7,60 ± 1,25

избежать некоторых экологических проблем. На модельных системах, включающих CaWO₄, углерод, оксиды кремния и бора, изучены кинетика и последовательность превращений при термообработке. Минеральные добавки (например, B₂O₃, SiO₂, присутствующие в качестве компонентов в минеральном сырье) увеличивают температуру начала восстановления вольфрама углеродом.

Термодинамически и экспериментально подтверждено, что образование боридов идет через стадию синтеза WC. Преимущественное образование фазы W₂B₅ по сравнению с другими боридными фазами объясняется недостаточной донорной способностью вольфрама в связи с высокой степенью устойчивости *d*-конфигураций атомов металла. Незначительные количества в продуктах синтеза B₄C, который образуется при углетермическом восстановлении B₂O₃, объясняется его ролью в дальнейшем в качестве борированного реагента, причем борокарбидное восстановление термодинамически предпочтительнее, чем восстановление оксидом бора.

Изменяя технологические параметры (давление в реакторе, состав среды, температуру и соотношение

компонентов в шихте), можно изменять фазовый состав и соотношение компонентов в порошковых материалах (табл. 2).

Гетерофазные порошки, полученные непосредственным карбо- и боротермическим восстановлением вольфрамсодержащих концентратов, представляют собой мелкодисперсную (10–20 мкм) смесь карбида, боридов и силицида вольфрама, карбида кремния, отдельные компоненты которой характеризуются высокими значениями твердости, температуры плавления, жаростойкости, химической стойкости в ряде минеральных кислот. Области применения этих соединений во многом перекрываются, но имеются и индивидуальные особенности, позволяющие использовать их для специфических целей. Однако выделение отдельных компонентов из смеси представляет значительные трудности и не всегда экономически целесообразно, что ставит задачу поиска оптимальных областей применения таких порошков. Важную роль играет экономическая сторона вопроса, соотношение цена/качество таких материалов.

Полученные композиционные порошки можно использовать в качестве электродного материала и

Химический состав порошков и покрытий (лазерная наплавка)

Объект	Концентрация элементов, масс.%									
	Fe	W	Co	Mn	Cr	V	Si	Mg	O	C
Основа Х12Ф1	85			0,3	12	0,8	0,3			0,1
WC + Co	<0,1	85	8	<0,1	—	—	<0,1	<0,1	0,6	6
Композиционные порошки	8	49	4,5	<0,1	—	—	19	4	2	8
Покрытие I	43	38	2,7	<0,1	2,7	0,3	3,8	<0,1	1	7
Покрытие II	45	39	1,5	0,3	3,2	0,1	42	—	1,5	2

порошков для покрытий при электроискровом легировании (ЭИЛ) (табл. 3) и лазерной наплавке (табл. 4), где не предъявляют высокие требования к исходным материалам, а также в качестве промпродуктов с целью их дальнейшей переработки на целевой продукт.

Химический состав порошков и покрытий, полученных в процессе лазерной наплавки, представлен в табл. 4. В зоне оплавления исследуемые материалы имеют удовлетворительную однородность по составу и структуре. Наибольшая микротвердость, превышала микротвердость основы в 1,5 раза (микротвердость стали Х12Ф1 5,6 ГПа).

Выводы

1. Предложены рациональные схемы использования вольфрамовых концентратов для получения тугоплавких соединений на основе вольфрама: чистый карбид вольфрама образуется из шеелита или вольфрамата натрия. Гюбнерит тоже приводит к получению чистого WC, однако, теряется марганец. Ферберит дает интерметаллиды Fe_xW_y , а затем сложные карбиды Fe_xW_yC , которые можно применить в качестве легирующих компонентов.

2. Разработан и экспериментально подтвержден механизм получения карбида вольфрама при взаимодействии вольфрамата кальция с твердым углеродом, заключающийся в избирательном восстановлении вольфрама.

3. Установлена последовательность и температурно-временные режимы термообработки сырья, приводящие к получению гетерофазных порошков определенного состава, включающих карбиды, бориды и силициды вольфрама и карбид кремния, и других материалов (промпродуктов).

Литература

1. Верхотуров А.Д., Фадеев В.С. Некоторые вопросы современного состояния и перспективы развития материаловедения. Ч.1. Владивосток: Дальнаука, 2004, 320 с.
2. Реакции твердых тел. Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1983, 317 с.
3. Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н. Физико-химические основы процессов восстановления окислов. М.: Наука, 1978, 132 с.
4. Верхотуров А.Д., Бутуханов В.Л., Ершова Т.Б., Лебухова Н.В. Физико-химические основы получения порошковых материалов из вольфрам- и борсодержащего минерального сырья. Владивосток: Дальнаука, 2001, 105 с.

Ершова Татьяна Борисовна — Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск), кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе. Специалист в области физикохимии неорганических материалов и порошковой металлургии. E-mail:secretar@im.febras.net.

Верхотуров Анатолий Демьянович — Институт водных и экологических проблем ДВО РАН (г. Хабаровск), доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области физикохимии неорганических материалов и порошковой металлургии. E-mail:secretar@im.febras.net.

Бутуханов Владимир Лаврентьевич — Государственная академия экономики и права (г. Хабаровск), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физической химии. E-mail:secretar@im.febras.net.

Бару Любовь Лазаревна — Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск), ученый секретарь, специалист в области физикохимии неорганических материалов. E-mail:secretar@im.febras.net.