

*Е.М. Баранов, Е.В. Шукин, А.С. Гребенников,
М.А. Колесников, Ри Хосен*

Дальневосточный государственный университет путей сообщения (г. Хабаровск)

СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗОМЕДНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ГРАФИТОВОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ СПОСОБОМ

Аннотация. Рассмотрен дуговой способ получения железомедных сплавов из отходов оловянной руды. Рассматриваемые вопросы согласуются с парадигмой И.П. Бардина по безотходной переработке минерального сырья. Исследованы технология получения, состав, микроструктура опытных сплавов. Результаты имеют практическую значимость, и их реализация в промышленности может внести существенный вклад в развитие ресурсосберегающих технологий.

Ключевые слова: дуговой способ, железомедные сплавы, ресурсосберегающие технологии.

THE COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND FEATURES OF Fe – Cu ALLOYS OBTAINED IN CARBON MOLD BY ARC

Abstract. This article describes the arc method of obtaining Fe – Cu alloys from tin ore wastes. The questions are discussed connected with Bardin's paradigm of waste-free processing of mineral raw materials. The technology of obtaining, composition and microstructure of alloys are investigated. The results have practical importance. It will be serious contribution into development of resource-saving technologies if results are implemented in industry.

Keywords: arc process, Fe – Cu alloys, resource-saving technologies.

В 60-х годах прошлого века за рубежом были проведены исследования, устанавливающие возможность плазменного рудовосстановительного процесса. Эти исследования навели на мысль о разработке электрохимических процессов восстановления тугоплавких металлов с использованием в качестве сырья рудных минералов Дальневосточного региона. Поиск был начат в 1991 г. на кафедре «Технология металлов» Дальневосточного государственного университета путей сообщения. Приводимые специалистами кафедры в последующих работах данные по электродуговому и электрошлаковому восстановлению вольфрама, титана, циркония, хрома и железа так или иначе связаны с процессом жидкофазного электрохимического восстановления тугоплавких металлов в металлическом кристаллизаторе [1] или на массивной металлической подложке.

Одновременно с этими исследованиями был проведен поиск эффектов восстановления тугоплавких и других металлов из оксидных и сульфидных расплавов в Тихоокеанском государственном техническом университете. Одним из аспектов поиска было исследование переработки отходов оловянной руды. Отходами оловоперерабатывающего производства являются железомедные сульфидные концентраты, содержащие 20 – 25 % Cu, 1,5 – 2,0 % Zn, 1,5 – 2,0 % Pb, 1,33 % As, 36,5 % Fe, 31,6 % S. Эти отходы можно использовать в качестве сырья для получения медных лигатур и желе-

зомедных сплавов на участках цветного литья; речь идет о полном металлургическом цикле переработки. Для получения таких сплавов оказалось достаточным осуществить обжиг концентрата с последующей дуговой плавкой в графитовом кристаллизаторе.

Структура этих сплавов очень напоминает литую и обладает рядом особенностей. Во-первых, в микроструктуре железомедных сплавов видны области расслоения компонентов, т. е. медь и железо перемешаны в виде мелких округлых включений, что свидетельствует о монотектическом характере кристаллизации железомедных сплавов (рис. 1). Во-вторых, помимо расслоения расплава на медь и железо, в структуре наблюдаются неметаллические включения – недиссоциированные сульфиды и оксиды. В-третьих, микрорентгеноструктурным анализом на установке MAP-3 показано наличие обогащенных медью (зона I) и железом (зона II) областей в мелкодисперсной смеси, а также зоны железомедных сплавов (зона III), состоящей из обогащенных железом и медью микрообластей (рис. 2). В-четвертых, микротвердость структурных составляющих твердых растворов (сплав Fe – Cu и сплав Cu – Fe) зависит от металлической основы.

Из данных таблицы следует, что в зоне I микротвердость α -твердого раствора ниже, чем микротвердость включений. Микротвердость твердого раствора на основе железа и включений (зона II) имеет более высокие

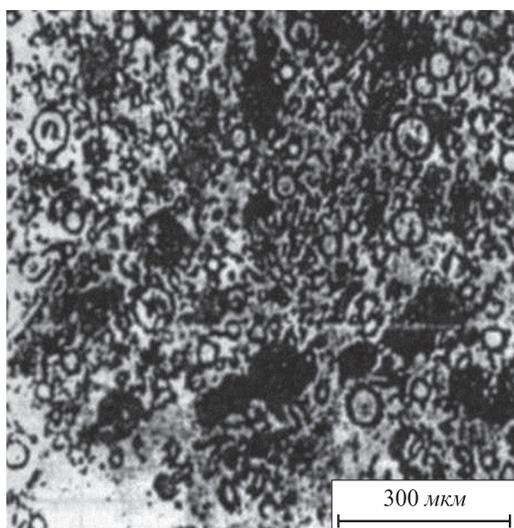


Рис. 1. Микроструктура железомедных сплавов

значения, чем микротвердость соответствующих фаз медной основы. В зоне III, в области скопления меди (медная основа) значения микротвердости твердого раствора и включений соответствуют микротвердости структурных составляющих зоны I, в области скопления железа (железная основа) микротвердость твердого раствора практически не изменяется, остается, как в зоне II, а микротвердость включений существенно снижается.

Прикладной аспект использования этих сплавов дает следующие направления:

- разделение меди и железа путем размол с последующей магнитной сепарацией и использование меди в синтезе бронз для художественного литья;
- использование лигатуры Fe – Cu при подшивке бронз;
- использование полученных сплавов для изготовления износостойких электропроводящих контактов.

Предлагаемые сплавы и технологию их получения можно рассматривать как один из возможных вариантов ресурсосберегающих технологий.

Микротвердость структурных составляющих железомедных сплавов

Зона	Металлическая основа	Среднее значение микротвердости HV ₅₀	
		включения	твердый раствор
I	Медная Cu – Fe	15,74	14,80
II	Железная Fe – Cu	50,19	61,66
III	Железомедная:		
	а – железная	19,42	57,48
	б – медная	16,45	13,56

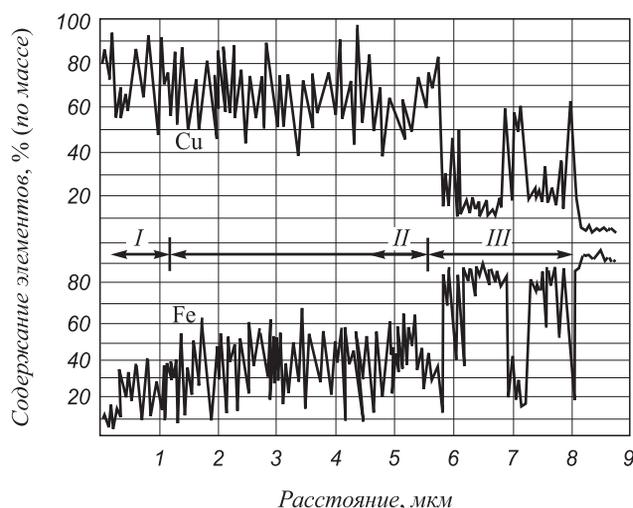


Рис. 2. Распределение компонентов в различных структурных составляющих сплава Cu – Fe

В практике литейного производства сложилась ситуация, когда медь становится все более дорогим и дефицитным материалом. Это заставляет искать новые нетрадиционные способы ее получения. В этом плане большой привлекательностью обладают касситеритовые концентраты предприятия ООО «Дальневосточная горнорудная компания», содержащие значительное количество меди и железа.

Очевидно, что на участках цветного литья невозможно организовать полный металлургический цикл получения меди, включающий конвертирование штейна и его окислительное рафинирование для получения черновой меди. Поэтому в настоящей работе исследована возможность разработки компактного, легко встраиваемого в любой участок цветного литья производства лигатур Fe – Cu. Предложен цикл переработки, включающий обжиг сульфидной руды дутьем, обогащенным кислородом, а также плавку обожженного концентрата в графитовом кристаллизаторе (тигле) электрической дугой прямого действия.

В ходе исследований делались попытки повысить степень окисления концентрата путем добавки в расплав окислителя Na₂CO₃. Однако они не увенчались успехом. Тем не менее, в структуре штейна наблюдались прожилки меди и железа, которые располагались в матрице окисных и сульфидных соединений.

Плавка в кристаллизаторе имеет ту особенность, что не позволяет осуществить полное расплавление восстановленных тугоплавких металлов [2, 3]. В частности, температура сульфидно-оксидной ванны не превышает 1200 °С, при этом температурный градиент может составлять до 50 К/см (323,15 °С/см). Все это говорит о затрудненности капельного переноса выделяющихся металлов. Однако опыт жидкофазного восстановления вольфрама и циркония из соответствующих концентратов (шеелита и бадделеита) говорит о возможности выделения тугоплавких металлов на дне кристаллизатора.

Поэтому в отношении сплавов Fe – Cu была опробована технология засыпки зеркала сульфидно-оксидного расплава специальным гарнисажем и замыкания верхнего электрода на гарнисажный слой. Этим, во-первых, снижали напряженность электрического поля на дуге, что позволяло снизить испарение меди; во-вторых, достигали более полного прогрева ванны.

Далее было установлено, что кислая футеровка стенок кристаллизатора тоже способствует выделению металлического слоя на дне кристаллизатора. В итоге получены железомедные сплавы. Структуры полученной лигатуры Fe – Cu приведены на рис. 3.

Темные пятна на шлифах в междендритных областях представлены неразложившимися сульфидами. Механизм переноса в ходе таких «холодных» плавок пока недостаточно выяснен. Но совокупность феноменов, родственных такому явлению, можно перечислить: термодиффузия и обратная ликвация меди при кристаллизации сплавов Ag – Cu, платиноидов при кристаллизации золота в аффинажном процессе, обратная ликвация кремния в силуминах, дрейф ионных меток вдоль межфазных границ, гетерогенный катализ, эффект Киркендейла.

Каким именно образом протекает «сеточный» перенос, судить пока сложно, но наличие сетки выделяющегося металла в затвердевающих шлаках и штейнах после такой обработки несомненно. Обращает на себя внимание сходство картины выделения металлов из штейна с картиной выделения жильных самородных месторождений золота, серебра и меди. Однако ясно, что подбор оптимальных технологических условий позволяет получать железомедные лигатуры. Их можно использовать для подшихтовки алюминиевых бронз, некоторых видов латуней, а также получения сплавов (керметов) для электропроводящих контакторов в реле.

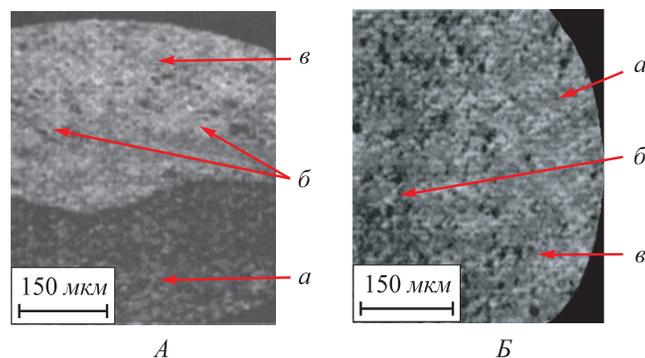


Рис. 3. Микроструктуры железомедного сплава (А) и железомедного сплава с неметаллическими включениями (Б): а – медная основа; б – неметаллические включения; в – железная основа

Выводы. Проведенными исследованиями подтверждена парадигма И.П. Бардина, согласно которой отходы одних производств должны являться сырьем для других.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабенко Э.Г., Кузьмичев Е.Н., Лукьянчук А.В., Лихачев Е.А. // Вестник института тяги и подвижного состава. 2007. Вып. 4. С. 140 – 143.
2. Ри Хосен, Баранов Е.М., Щукин Е.В., Гребенников А.С. – В кн.: Принципы и процессы создания неорганических материалов. Материалы международного симпозиума. – Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 181 – 183.
3. Ри Хосен, Баранов Е.М., Щукин Е.В., Гребенников А.С. – В кн.: Литейное производство сегодня и завтра. Тез. докладов 3-й Всероссийской научно-практ. конференции. – СПб.: Изд-во СПб политехн. ун-та, 2002. С. 79 – 81.

© 2013 г. Е.М. Баранов, Е.В. Щукин,
А.С. Гребенников, М.А. Колесников, Ри Хосен
Поступила 22 июня 2012 г.