

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ РУД ПРИ НАПЛАВКЕ*

Козырев Н.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения,
 литейного и сварочного производства (kozyrev_na@mts.sibsiu.ru)

Шурупов В.М., старший преподаватель кафедры материаловедения, литейного
 и сварочного производства

Кушнаренко Н.Н., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного
 и сварочного производства

Козырева О.Е., соискатель кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства

Титов Д.А., аспирант кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства

Сибирский государственный индустриальный университет
 (654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования по наплавке под флюсом АН 26С порошковыми проволоками, изготовленными из вольфрамсодержащих составляющих (вольфрамовых руд, концентратов, отходов) пылевидных углеродфторсодержащих отходов алюминиевого производства. Проведенная исследовательская работа включает в себя изготовление порошковых проволок при различном соотношении вольфрамсодержащего и углеродсодержащих составляющих, выбор режимов наплавки, определение химического состава наплавленного металла, состава шлаков после наплавки, металлографическое исследование и испытания на износ. Исследования показали принципиальную возможность восстановления вольфрама непосредственно из вольфрамсодержащих оксидных материалов с использованием углеродсодержащего восстановителя, при этом степень восстановления вольфрама составила более 96 %. При наплавке по предложенной технологии в наплавленном слое получены карбиды вольфрама с размером в пределах 1 – 5 мкм.

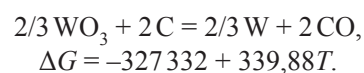
Ключевые слова: наплавка, порошковая проволока, оксид вольфрама, углеродфторсодержащий компонент, восстановление, химический состав, металлографическое исследование, износ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-8-567-571

Одной из актуальных задач современного производства является рациональное использование дорогостоящего вольфрама и его производных. Возможный вариант такого использования – восстановление вольфрама (минуя процесс получения ферросплавов) непосредственно из вольфрамсодержащих оксидных материалов.

В настоящей работе рассмотрены возможности восстановления оксидов вольфрама углеродистым восстановителем из порошковой проволоки при наплавке под флюсом. В опытах использовали вольфрамовый концентрат марки КШ-4 (по ГОСТ 213 – 83) производства ОАО «Горнорудная компания АИР», содержащий 54 % WO_3 ; руду, содержащую 0,372 % WO_3 ; «хвосты» после обогащения, содержащие 0,07 % WO_3 . В качестве углеродистого восстановителя использовали углеродфторсодержащие пылевидные отходы металлургического производства следующего химического состава: 21,00 – 43,27 % Al_2O_3 ; 18 – 27 % F; 8 – 13 % Na_2O ; 0,4 – 6,0 % K_2O ; 0,7 – 2,1 % CaO; 0,50 – 2,48 % SiO_2 ; 2,1 – 2,3 % Fe_2O_3 ; 12,5 – 28,2 % $C_{общ}$; 0,03 – 0,90 % MnO; 0,04 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,46 % S; 0,10 – 0,18 % P.

В ранее проведенных работах [1, 2] было показано, что эти углеродфторсодержащие пылевидные отходы металлургического производства позволяют: проводить удаление водорода за счет фторсодержащих соединений (типа Na_3AlF_6 , CF_x ($0 < x \leq 1$) и т.д.) с образованием газообразного соединения HF; осуществлять раскисление сварочной ванны углеродом за счет оксидов углерода CO и CO_2 , образующихся при взаимодействии фтористого углерода CF_x ($0 < x \leq 1$) с растворенным в стали кислородом; повышать устойчивость горения дуги за счет элементов, облегчающих ионизацию в столбе дуги (калия и натрия). Восстановление вольфрама углеродом (по данным работ [3 – 6]) может проходить по реакции прямого восстановления:



В последующих реакциях твердый углерод и углеродсодержащие газы (в данном случае CO и CO_2) при 800 – 1000 °С реагируют с вольфрамом с образованием карбидов W_2C и WC [7, 8].

Ниже приведены компонентные составы исследуемых шихт порошковых проволок, а также коэффициенты заполнения (λ) изготовленных проволок.

* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.

Проволока	Содержание компонентов*, % (по массе)				λ , %
	1	2	3	4	
111	48,54	51,46	–	–	12,37
112	31,85	68,15	–	–	9,36
331	66,67	33,33	–	–	12,86
441	25	75	–	–	10,76
551	–	50	50	–	8,72
661	–	50	–	50	10,95

* 1 – концентрат WO_3 ; 2 – углеродфторсодержащие пылевидные отходы металлургического производства; 3 – вольфрамовая руда; 4 – «хвосты» после обогащения вольфрамовых руд.

Соотношения содержаний компонентов приняты, исходя из стехиометрических расчетов с учетом полного восстановления углеродом, содержащимся в пылевидных отходах металлургического производства, оксидов вольфрама: 111 – по стехиометрическому расчету; 112 – с двухкратным избытком углерода; 331 – с двухкратным недостатком углерода; 441 – с трехкратным избытком углерода; 551 и 661 – по стехиометрическому расчету для руды и «хвостов».

Наплавку проводили под флюсом АН 26С с использованием сварочного трактора АСАВ-1250. Режимы наплавки (где I_n – ток наплавки; U_d – напряжение на дуге; V_n – скорость наплавки; l – количество наплавленных слоев) приведены ниже:

Проволока	I_n , А	U_d , В	V_n , м/ч	l
111	490	30	28	5
112	490	32	27	5
331	410	27	24	5
441	430	28	24	5
551	420	28	24	5
661	420	28	25	5

Химический состав наплавленного металла определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71. Замеры твердости проводили ультразвуковым твердомером УЗИТ-3.

Химический состав и твердость наплавленного металла (после наплавки (числитель) и после термической обработки (знаменатель)) приведены в табл. 1, химический состав шлака, полученного после наплавки, приведен в табл. 2.

Восстановление вольфрама произошло полностью во всех образцах проволок, за исключением пробы 331 – из-за недостатка восстановителя (извлечение составило 96,31 %).

Металлографические исследования микрошлифов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле (при различных увеличениях) после травления в спиртовом растворе азотной кислоты, а также в растворе плавиковой кислоты. Металлографический анализ наплавленных слоев выявил следующее. Образец 111 (рис. 1) – ярко выраженная видманштеттова структура с тонкими иглами, отходящими от ферритной сетки, расположенной по границам исходных аустенитных зерен. Размер зерен соответствует баллу 3 – 4.

Образец 112 (рис. 2) – видманштеттова структура с тонкими иглами, отходящими от ферритной сетки, расположенной по границам исходных аустенитных зерен. Размер зерен соответствует баллу 4.

Образец 331 (рис. 3) – зернистая феррито-карбидная структура. Размеры карбидов находятся в пределах 1 – 5 мкм.

Образец 441 (рис. 4) – видманштеттова структура со значительным количеством тонких игл внутри зерен. Размер зерен соответствует баллу 3.

Образец 551 (рис. 5) – структура, состоящая главным образом из феррита с небольшими участками перлита.

Т а б л и ц а 1

Химический состав и твердость наплавленного металла

Table 1. Chemical composition and solidity of weld metal

Проба	Содержание элементов, % (по массе)											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	W	V	Mo	Co	HRC
111	0,35	0,31	0,49	0,07	0,12	0,13	0,001	0,67	0,008	0,005	0,007	27,2
112	0,29	0,25	0,50	0,07	0,12	0,12	0,001	1,29	0	0,002	0,006	19,2
331	0,13	0,15	0,43	0,06	0,12	0,11	0,001	1,90	0,01	0,030	0,007	$\frac{30,4}{52,0}$
441	0,26	0,31	0,43	0,06	0,12	0,10	0,002	0,58	0,01	0,030	0,006	$\frac{26,2}{47,0}$
551	0,11	0,34	0,38	0,05	0,12	0,09	0,001	0,02	0,01	0,030	0,005	21,6
661	0,23	0,46	0,33	0,05	0,12	0,08	0,001	0,01	0,01	0,020	0,005	22,1

Химический состав шлаков, полученных после наплавки

Table 2. The chemical composition of the slag obtained after overlaying

Проба	Содержание элементов, % (по массе)												
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	C	S	P	WO ₃
111	2,82	3,64	14,24	28,40	18,86	18,29	0,62	0,09	11,37	<0,10	0,047	0,018	0
112	2,97	3,41	14,48	28,95	19,42	18,92	0,63	0	11,86	<0,10	0,048	0,017	0
331	3,39	4,03	13,63	27,44	18,11	17,80	0,67	0,01	11,71	<0,12	0,050	0,020	0,07
441	2,76	3,31	14,04	27,33	18,26	17,92	0,65	0	11,67	<0,12	0,050	0,020	0
551	2,22	3,00	13,77	26,90	16,87	16,46	0,52	0,04	10,39	<0,12	0,030	0,020	0
661	3,02	2,87	13,02	31,21	19,30	17,04	1,11	0,20	11,67	<0,12	0,070	0,020	0

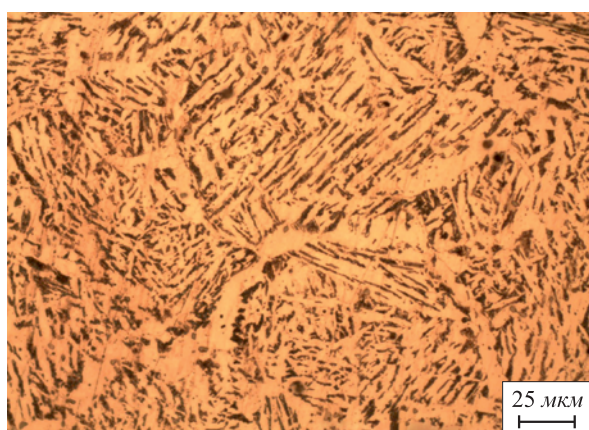


Рис. 1. Микроструктура образца 111

Fig. 1. The microstructure of the sample 111

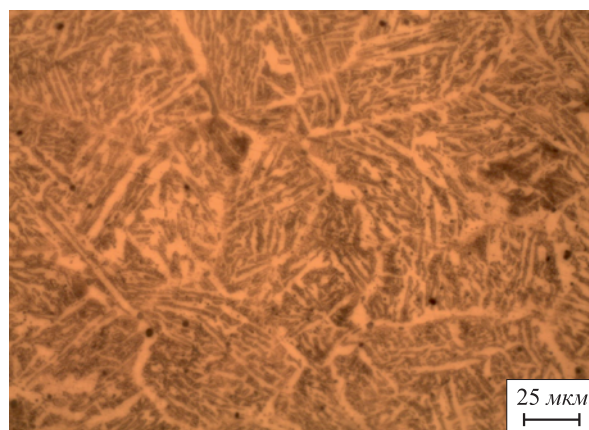


Рис. 2. Микроструктура образца 112

Fig. 2. The microstructure of the sample 112

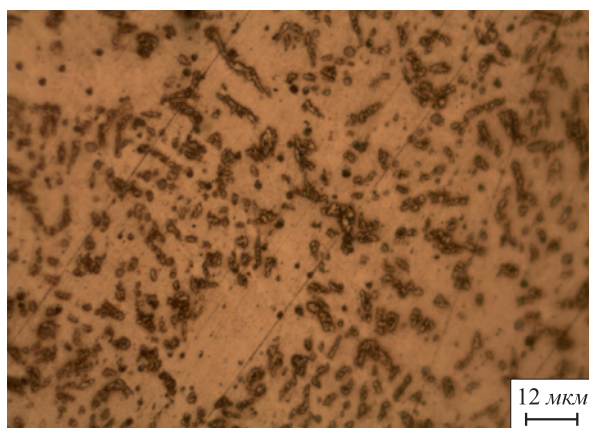


Рис. 3. Микроструктура образца 331

Fig. 3. The microstructure of the sample 331

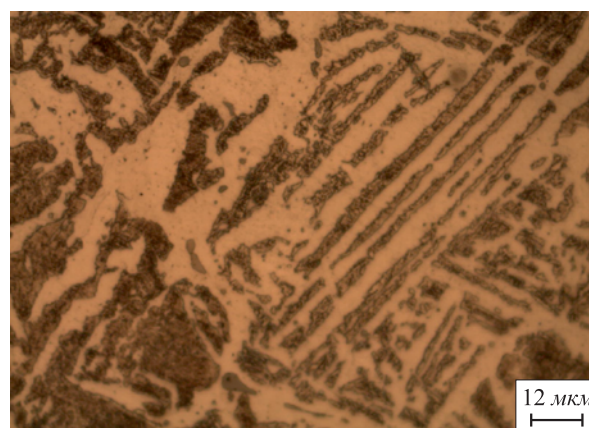


Рис. 4. Микроструктура образца 441

Fig. 4. The microstructure of the sample 441

Образец 661 (рис. 6) – видманштеттова структура с массивными иглами и толстой ферритной сеткой. Размер зерен соответствует баллу 3.

Все образцы подвергли испытаниям на износ по схеме диск – колодка на испытательной машине 2070 СМТ-1 в диапазоне нагрузки A ($75 - 750 \text{ мин}^{-1}$). Резуль-

таты (n – частота вращения; N – количество оборотов; A – нагрузка; m – масса до (числитель) и после (знаменатель) испытания; $v_{\text{из}}$ – скорость износа; τ – время испытания на износ) приведены в табл. 3.

Выводы. Исследования показали принципиальную возможность восстановления оксидов вольфрама из

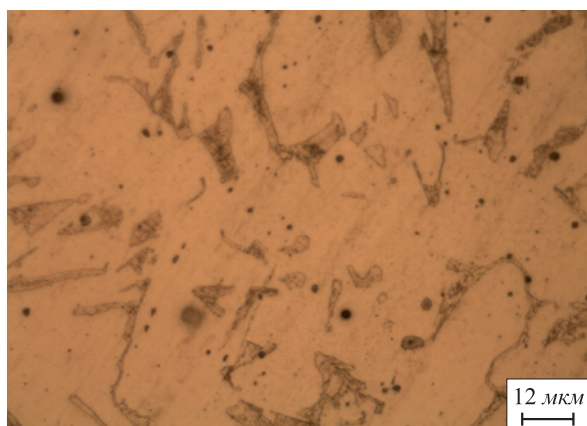


Рис. 5. Микроструктура образца 551

Fig. 5. The microstructure of the sample 551

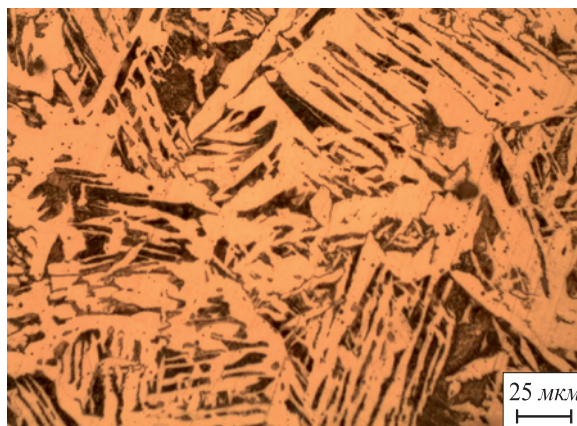


Рис. 6. Микроструктура образца 661

Fig. 6. The microstructure of the sample 661

Т а б л и ц а 3

Результаты испытаний на износ

Table 3. The results of the wear test

Образец	n, об./мин	N, об.	A, Н	Диапазоны		m, г	δ, г	v, г/мин	τ, мин
				вращения	нагрузки				
111	20	1689	20 (174)	A	I	111/100	11	0,1000	110
112	20	4101	20 (174)	A	I	121/92	29	0,0906	320
331	20	6970	40 (130)	A	I	120/118	2	0,0042	480
441	20	8029	30 (105)	A	I	145/143	2	0,0033	600
551	20	8108	30 (105)	A	I	132/129	3	0,0050	600
661	20	8167	30 (105)	A	I	118/116	2	0,0033	600

руд углеродсодержащим восстановителем и получения в наплавляемом слое карбидов вольфрама с размерами в пределах 1 – 5 мкм. Дальнейшие исследования будут продолжены в направлении замены восстановленных вольфрамсодержащих составляющих в порошковых проволоках на вольфрамсодержащие оксидные концентраты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Сварочное производство. 2013. № 5. С. 9 – 12.
2. Козырев Н.А., Крюков Н.Е., Крюков Р.Е. и др. // Сварочное производство. 2015. № 4. С. 43 – 47.

3. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1985. – 344 с.
4. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет инжиниринг, 1999. – 764 с.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Metallurgy, 1987. – 272 с.
6. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1988. – 784 с.
7. Энциклопедический словарь по металлургии. Справочное издание в 2-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: СП Интермет инжиниринг, 2000. – 764 с.
8. Свойства элементов / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Metallurgy, 1997. – 448 с.

Поступила 5 мая 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 8, pp. 567–571.

THE USAGE OF TUNGSTEN-CONTAINING ORES AT WELDING

Kozyrev N.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (kozyrev_na@mts.sibsiu.ru)
Shurupov V.M., Senior Lecturer of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”

Kuchnarenko N.N., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”
Kozyreva O.E., Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”

Titov D.A., Postgraduate of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The paper presents the results of the carried out experimental researches in welding under AH 26C flux (AN26S) with flux cored wires, produced from tungsten-containing components (tungsten ores, concentrates, waste) of powdered carbon-fluorine-containing waste of aluminum production. The carried out researches include the production of flux cored wires at different correlations of tungsten-containing and carbon-containing components, the choice of welding mode, the determination of the chemical analysis of the weld metal, the slag composition after welding, metallographic research and wear tests. The studies have shown the principal possibility to restore tungsten directly from tungsten-containing oxide material using a carbon-containing restorative; at the same time the degree of tungsten reduction is more than 96 %. When welding according to the supposed technology, in the weld layer tungsten carbides have been received; they have the dimensions in the range of 1 – 5 μm .

Keywords: welding, flux cored wire, tungsten oxide, carbon-fluorine-containing component, reduction, chemical composition, metallographic research, wear.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-8-567-571

REFERENCES

1. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Roor A.V., Koval'skii I.N. Development of additives for welding fluxes when welding low-alloyed steel. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2013, no. 5, pp. 9–12. (In Russ.).
2. Kozyrev N.A., Kryukov N.E., Kryukov R.E., Igushev V.F., Koval'skii I.N. Technological aspects of using a carbon-fluorine-containing additive when welding under flux. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2015, no. 4, pp. 43–47. (In Russ.).
3. Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrosplavov* [Ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1985. 344 p. (In Russ.).
4. Gasik M.I. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloy electrometallurgy]. Moscow: SP Internet inzhiniring, 1999. 764 p. (In Russ.).
5. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical basis of melting processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987. 272 p. (In Russ.).
6. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1988. 784 p. (In Russ.).
7. *Entsiklopedicheskii slovar' po metallurgii. Spravochnoe izdanie v 2-kh t.* [Metallurgical thesaurus. Reference book in 2 vols.]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: SP Internet inzhiniring, 2000. 764 p. (In Russ.).
8. *Svoistva elementov* [Properties of elements]. Drits M.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1997. 448 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed in SibSIU in the frameworks of the project part of the State task of the Ministry of Education and Science RF no. 11.1531.2014/k.

Received May 5, 2015