

冶炼钨钼复合铁合金的新工艺

曹永仙 徐永香

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

[摘要] 简单介绍了钨钼在合金钢中的使用情况,阐述了用三相交流工频等离子技术冶炼钨钼复合铁合金的机理及使用由钨精矿和钼精矿组成混合炉料直接制取钨钼复合铁合金的扩大量试验和分析结果。钨钼复合铁合金的 Mo/W 质量比为 0.05~0.50,钨和钼的直收率高于 90%,能满足冶炼合金钢的要求,为钨钼共生矿资源的利用,探索了新的冶炼工艺。

[关键词] 钨精矿 钼精矿 混合炉料 等离子冶炼 钨钼复合铁合金

1 钨钼在合金钢中的作用

钢铁工业是国民经济的基础。钢的品种、产量和使用情况是衡量一个国家经济实力和科学技术发展水平的重要标志之一,而合金钢在钢中又占有主导地位。合金钢种类繁多,其中含钨和钼量高的主要有高速工具钢、合金工模具钢、耐磨钢和弹簧钢等。钢中加入钨钼;生成共晶的碳化物,颗粒细化,均匀地分布在钢的金相组织中,故能提高钢的高温强度和硬度,增加钢的韧性、热塑性和耐磨性。尤其是在进行回火处理时,能防止钢变脆,提高钢的稳定性。

我国钨、钼资源丰富,钨的储量、产量和出口量均占世界第一位。钼的储量、产量和出口量在世界也均占有重要地位。我国具有发展钨钼系列合金钢的优越条件,当前我国约有 70% 的合金工具钢中含钨和钼,其含量范围为钨 0.8%~8.0%,钼 0.4%~5.0%;所有的高速钢都含有钨或钨钼,其含量情况为钨 2%~18%,钼 0~9%,且高速钢正由钨系过渡到钨钼复合系;耐热钢中约有 57% 的钢号含有钨、钼;耐磨钢、弹簧钢和轴承钢也都含有不同量的钨和钼^[1]。随着合金钢种类和产量的增加,钨钼的用量也相应增加,用途

也更加广泛。

2 钨钼复合铁合金的应用概况

根据钢的性能要求和配比计算,在合金钢冶炼时加入一定量的钨和钼,通常分别以钨铁、钨酸钙、钼铁、氧化钼或含钨钼的废钢等形式加入。由于钨铁密度大、熔点高,而钼铁则相反,故需要长时间搅拌钢液,才能加速钨铁熔化,达到均匀分布的目的。尽管如此,在合金钢的成分中,仍然存在着钨钼偏析现象,影响钢的性能。在操作上也增加了工序和劳动量,使生产成本提高。对于含钨钼量高的钢种,在冶炼时若直接加入较多的白钨精矿和钼焙砂,将会产生渣量过大和有害杂质增多等缺点,对合金钢质量带来较大影响。而若用一定配比的钨钼复合铁合金(简称钨钼铁合金)做为添加剂,使钢达到合金化,则能使上述问题得到解决。

钨和钼均为高熔点金属,钨熔点为 3 683 K,密度为 19.3 g/cm³;钼熔点为 2 883 K,密度为 10.2 g/cm³。将钨和钼冶炼成复合铁合金,可使其熔点降低,密度下降,有利于合金钢的冶炼。如铁合金中钨钼含量的质量分数为 66%,且 Mo/W(质量比,下同)=0.83 时,其密度为 9.84 g/cm³,熔化温度为 2 099

K^[2]。采用钨钼铁合金为添加剂,钨钼在合金钢中吸收率高,能均匀地分布在金相组织里,能更有效地提高合金钢的性能,并使钢合金化的配料简化,减少冶炼工序,降低生产成本。

钨和钼在元素周期表中同属第Ⅵ族副族,其性质相似,在有些矿中为共生。依据钨矿含钼量不同,可有不同的用途,但当含钼量大于1%时,通常要增加除钼工序,使钼含量降下来。当前的除钼工艺还没有取得重大的突破^[3],故使选矿工艺增加了复杂性。采取钨钼分离的措施,不仅增加生产成本,而且造成大量钨、钼资源的浪费。以我国柿竹园钨矿为例,白钨矿中含有较高的钼,Mo/WO₃为1.5%~2.0%左右,若年处理1 000 t精矿,就有15 t左右钼被当作废料排放,并且在除钼过程中,还有大体相同量的钨损失,导致收率降低约2%^[4],这是极不经济的。对这种高钼钨矿,按照钢种的要求,若用含钼量少的钨矿来调整矿的成分或补充适量的钼矿,经过冶炼,得到钨钼铁合金,可把视为有害杂质的钼变成有用元素,使钼得到很好的利用。

当前冶炼钨铁主要用铝热法和碳热法。由于冶炼工艺的限制,对钨矿中有害杂质含量要求很严,对钼含量通常要求不大于0.1%,主要原因是钼以MoS₂形式存在,冶炼时不能有效地去掉硫,使钨铁产品中的含硫量达不到小于0.15%的标准要求。

采用三相交流工频等离子技术能使钨矿和钼矿冶炼成钨钼铁合金,并且也能使钨钼共生矿得到很好的利用,对保护和合理利用钨钼矿产资源具有重要意义。

3 等离子冶炼钨钼铁合金

3.1 基本原理

等离子体是一种电离的高温气体,三相交流工频等离子体属于等离子体的一种。工业上应用的低温等离子体温度为3 000~25 000 K。等离子体温度可按要求加以控制,

并且温度允许范围很大。钨和钼的熔点相差较大,钨的冶炼温度高于钼;钼精矿和钨精矿的分解和还原温度也各不相同,只有等离子技术才能满足温度变化大的要求。等离子体气氛可根据冶炼的要求加以改变,钨精矿和钼精矿除了分解外,还需要有还原的气氛,在本试验中使用氢等离子高温气体,对还原更为直接和有效。

三相交流工频等离子体的特点是能自激起弧,产生连续等离子体,不依赖于矿料的导电性;加进炉内的功率不取决于矿料的性质和配料的情况,能准确地加入和控制。钨精矿和钼精矿由多元素组成,是非导电的化合物,故等离子体适合于钨矿和钼矿的冶炼。

此外,钨和钼为同族元素,系体心立方结构,能相互熔融,形成互熔体。在高温条件下没有互熔比例的限制,通常要求 Mo/W=0.05~10^[5]。当 Mo/W<0.05 时,铁合金主要表现钨的特性;Mo/W>10 是没有意义的,因钨钼在合金钢中具有比例范围,不会超过这个极限值。

由辉钼精矿和黑钨精矿组成的混合炉料,在氢等离子体气氛中,首先是辉钼精矿中的MoS₂分解,并被氢和碳还原;其次是黑钨精矿分解出铁和锰氧化物及WO₃,再分别经氢和碳还原,还原的大部分锰和少量的铁挥发,余下的铁与还原的钨和钼组成钨钼铁合金。其中有少量的钼和钨生成碳化钨和碳化钼,也渗入到钨钼铁合金中。

3.2 原料

本扩大量试验所用混合炉由黑钨精矿和辉钼精矿所组成,其具体成分如表1所列。

由表1可知,黑钨精矿中锡含量严重超标,钨含量低于标准,杂质钼、铜和硅等含量也未达标准;辉钼精矿中铜含量大大超标。但以这两种矿物为原料,仍可满足本试验要求。

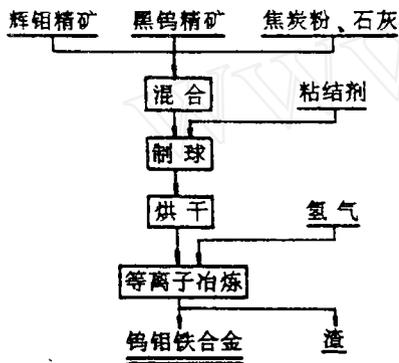
3.3 设备与工艺

冶炼扩大量试验在功率为150 kW的三相交流工频等离子炉中进行。所采用的冶炼

工艺流程如附图所示。

表 1 混合炉料成分含量及对照标准 (%)

类别	WO ₃	Mo	SiO ₂	CaO	Fe	Sn	Cu	Mn	As	P	S
黑钨精矿	57	1.01	6.10	0.33	20.95	6.10	0.68	1.85	0.07	0.03	0.20
钨精矿标准 (GB2825-81)	≥65	≤0.05	≤5.00	≤4.20	—	≤0.20	≤0.25	—	≤0.10	≤0.10	≤0.70
辉钼精矿	—	46	12.97	1.79	5.05	0.01	2.92	1.52	0.01	0.04	—
钼精矿标准 (GB3200-82)	—	≥45	≤13.00	≤2.00	—	≤0.06	≤0.30	—	≤0.06	≤0.04	—



附图 等离子冶炼钨钼铁合金工艺流程

黑钨精矿和辉钼精矿以及辅助配料的加入量是依据钨钼铁合金的要求来进行配方计算的。制成的炉料球投入炉膛内,氢气通过炉内电极间的电弧区,产生氢等离子体,载着热量对炉料球进行加热。温度升到 1 500 K 时,钼精矿开始分解,炉料中的配炭也参与反应;温度升高到 1 700 K 时,钨精矿开始分解,在

2 300 K 时生成的 WO₃ 很容易被氢和碳还原^[6]。为了使钨、钼和铁更好地生成互熔体、减少杂质和顺利地排出钨钼铁合金,将炉温继续升高到 2 600~2 800 K,炉料中的杂质大部分挥发,余下的随着铁合金流到炉外,浮在铁合金溶液上面,形成渣,冷却后很容易去掉。

3.4 试验结果及讨论

本扩大量冶炼试验,所得到的钨钼铁合金为 Mo/W=0.05~0.50,成分中除了碳有些超标外,其余杂质含量都达到了标准要求。以所得用途较广的两种钨钼铁合金为例,具体情况参见表 2~3。

表 2 钨钼铁合金的有关指标

编号	钼钨含量比		质量分数/%				直收率/%	
	要求	实际	Mo	W	Mo+W	S	Mo	W
1	1/10	1/9.97	7.25	72.25	79.50	0.06	93.49	95.19
2	1/5	1/4.90	13.92	68.14	82.06	0.08	92.82	96.09

表 3 钨钼铁合金中的杂质含量 (%)

类别	Cu	Mn	Sb	Sn	As	P	C	S
1,2 号合金	0.05~0.15	0.10~0.95	<0.01	<0.02	<0.02	0.01~0.02	1.00~1.88	0.06~0.08
国家标准 (GB3648-38)	≤0.20	≤0.40	≤0.05	≤0.10	≤0.08	≤0.05	≤0.30	≤0.15

由表 2~3 可知,用等离子技术冶炼的钨钼铁合金中,钨钼比是符合要求的,钨和钼的直收率都高于 90%,其原因是在高温时钨和钼均得到较好的分解和还原。还原的单质钨和钼的蒸气压低,熔点和沸点高,不易挥发,并且在任何温度下,钨和钼与氢不发生反应,

不会生成含钨和钼的新渣^[8]。碳与少量的钨和钼生成的碳化物也仍停留在铁合金中。在冶炼过程中,等离子炉膛内外处于正压封闭状况,钼不会与外界空气中的氧作用生成极易挥发的 MoO₃,即使炉内有少量的 MoO₃,由于炉内充满着高温氢气,也会被还原。钨与钼

相类似,很难逃逸炉外。

高温冶炼时,非标准的钨精矿和钼精矿中所含有的大量杂质均可挥发掉,余留在铁合金中的杂质很少。因此钨钼铁合金中的杂质含量是极少或微量的,达到了标准的要求。

温度为 2 600~2 800 K 时,钨钼铁合金处于完全熔融状态,流动性很好,相互渗透很均匀,为采用不停机的堵放技术提供了有利条件,只要打开出铁口,钨钼铁合金很容易流到炉外。同时在排放过程中使钨、钼和铁又进行了混合搅拌,所以得到的钨钼铁合金成分均匀,没有偏析。在合金钢冶炼中使用钨钼铁合金,完全能满足用户要求,且其效果优于分别加入钨和钼的方法。

按照已取得的试验结果,参照当时矿料和铁合金的价格进行了估算。结果表明,在合金钢的冶炼中,用添加钨钼铁合金的方法取代原分别添加钨和钼的方法,可大大降低生产成本,提高经济效益。

4 结 语

(1)用三相交流工频等离子体一步法冶炼钨、钼混合精矿制取钨钼铁合金,工艺可行,流程简单。采用此工艺技术具有明显经济效益。在国内外已发表的资料中,尚未见此种

工艺的报道。

(2)利用非标准的钨精矿和钼精矿,能冶炼出 Mo/W (质量比) $=0.05\sim0.5$ 的钨钼铁合金。其钨和钼的直收率均高于 90%,并且所得到的铁合金能完全满足冶炼合金钢的要求。

(3)该工艺对所用矿料的品位、粒度等没有严格要求,故为保护矿产资源和利用钨钼共生矿资源,开创了一条新的途径。

(4)可对高熔点钨钼铁合金采用不停机的堵放技术,而且所排放出的钨钼铁合金性能良好,从而改变了高熔点金属不能排放的观点。

(5)产生三相交流工频等离子体的设备简单,投资少,操作容易。

参 考 文 献

- 1 赵先存等. 中国钨业,1989,(11):8
- 2 孙善长等. 铁合金,1993,(4):32
- 3 唐绍基. 中国钨业,1994,(5):14
- 4 李洪桂. 中国钨业,1995,(4):3
- 5 三宅雅也等. 国外稀有金属,1988,(6):31
- 6 叶姆林等. 电热过程手册. 北京:冶金工业出版社,1984:190

(收稿日期 1996-04-22)

A New Technological Process for Smelting Ferro-Tungsten-Molybdenum

Cao Yongxian Xu Yongxiang

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: The paper introduces the use of W and Mo in alloy steel, describes the mechanism of ferro-tungsten-molybdenum smelting in three-phase AC working frequency plasma furnace directly with mixed charge of W and Mo concentrates and gives the pilot experiment results. The ferro-tungsten-molybdenum, obtained with Mo/W of $0.05\sim0.5$ at recovery of Mo and $W>90\%$ respectively, is applicable to smelting alloy steel. This new technological route is open to utilization of the W-Mo intergrowth mineral resource.

Keywords: W concentrate, Mo concentrate, plasma smelting, ferro-tungsten-molybdenum, new technology