

钨钼铁复合合金的研制

赵锡群 武文斌 谢小华

(钢铁研究总院 北京 中国 100081)

摘要 叙述了以精矿为原料采用铝硅热还原法冶炼钨钼铁复合合金的试验过程和结果,讨论了影响钨、钼元素回收率的主要因素。

关键词 钨-钼-铁合金 铝-硅热还原法 回收率 精矿

中图分类号 TF652.4 TF643.4 文献标识码 B 文章编号 1001-1943(2003)05-0015-04

DEVELOPMENT OF W-Mo-Fe COMPLEX ALLOY

Zhao Xiqun Wu Wenbin Xie Xiaohua

(Beijing Central I&S Research Institute, Beijing, China,100081)

Abstract Test course and result of smelting W-Mo-Fe complex alloy with concentrates as raw material and using alumino-silico thermic process are described. The effect of main factors to recovery of tungsten and molybdenum are also discussed.

Keywords tungsten-molybdenum-ferroalloy, alumino silico-thermic process, recovery, concentrate

1 前言

钨钼铁复合合金,集钨、钼各元素的优点,以合金形式应用于冶金工业中。钨钼合金是高速切削钢、高速工具钢、模具钢、不锈钢、耐热钢、磁钢以及耐热合金钢和高温合金的合金添加剂。同时以钨钼铁合金的形式加入钢中,操作方便,利用率高。作为合金剂使用的钨钼合金能使钢的晶粒细化,具有均匀的微晶结构、降低钢的共晶分解温度,从而扩大钢的淬火、回火范围,提高钢的强度、弹性限度,抗磨及冲击强度^[1,2],并赋予合金钢必要的热硬度,提高高温切削效率,该合金的成功生产,填补了国内的空白。

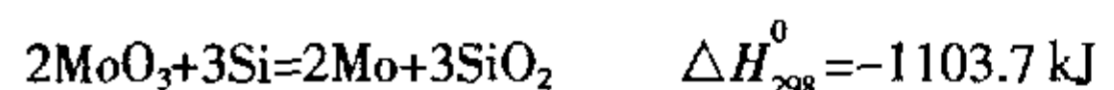
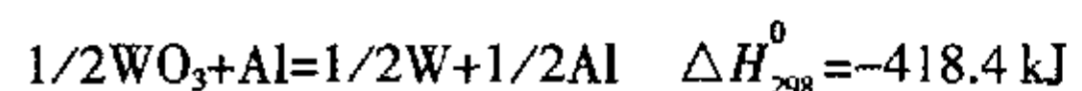
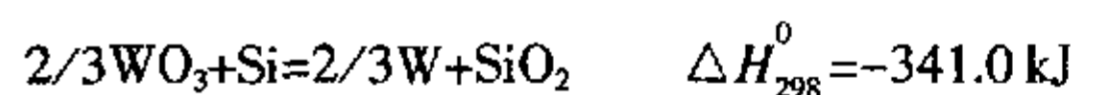
钨钼铁复合合金采用铝、硅热还原法生产,因而节约能源,提高金属回收率,是实施生产,降低成本,增加经济效益的重要环节。为此必须科学地控制各个工艺参数,以获得生产最优化及质量最好的产品。

2 理论依据

冶炼高熔点钨钼铁复合合金宜采用金属热还原法,因为:(1)金属热还原法适宜于冶炼高熔点金属合金;(2)该复合合金本是一个复杂的三元复相体

系,由于金属热还原反应过程很快,一般很难观察到反应炉内物料的相变化和化学变化。但是根据炉料的性能、配料和热量的计算,可以预测其大致的冶炼结果。

用金属铝和硅等活泼金属还原钨、钼氧化物为金属且放出大量的热,冶炼钨钼铁复合合金的基本化学反应^[3,4]如下:



铝和硅还原 WO_3 、 MoO_3 ,从其反应热来看,铝和硅是 WO_3 、 MoO_3 的优良还原剂,其反应的自由能负数较大,放出的热量很大,反应可以自发进行。

3 合金工艺设计

3.1 合金成分的设计

钨钼铁合金采用铝硅热还原法冶炼,以钨精矿、钼精矿和铁精矿为原料,金属铝和硅铁为还原剂,在炉外法熔炉中进行。根据用户的要求合金含 W 量

作者简介 赵锡群 女,1941 年出生,1965 年毕业于中南工学院冶金系水法冶金专业,教授级高级工程师。现从事科研工作。曾发表论文多篇。

收稿日期 2003-07-14

控制在 50% 以内，合金含 W40%~50%，Mo15%~20%、C~1.0%、P~0.04%、S~0.05%、Mn~0.25%，余量为铁。

3.2 原料成分(%)

3.2.1 钨精矿：白钨矿 WO₃ 66.79， P 0.039， S 0.40， Mo 0.015， FeO 4.2， MnO 7.5。

3.2.2 熟钼精矿：含 MoO₃ 67.5， S 0.08， P 0.05， Cu 0.2， C 0.05， SiO₂ 13.3， CaO 5.4， FeO 5.5。

3.2.3 巴西铁精矿：T_{Fe} 67.5，FeO 0.1，SiO₂ 0.84， MgO 0.04， Al₂O₃ 0.8， P 0.06， 烧损 1.1。

3.2.4 铝粒：Al 97.23， Cu 0.232。

3.2.5 硅铁：Si 74.8。

3.2.6 萤石：CaF₂≥80。

其它辅料：均为工业原料

3.3 工艺流程(见图 1)

4 试验及结果

4.1 设备

熔炼钨钼铁复合合金的熔炼炉筒，内衬耐火材料，炉筒高 300 mm，内径为 280 mm。

在砂基上用烘干了的镁砂做成半球形的砂窝。准备好的炉筒放在砂窝上，让炉筒和砂子紧密相接，然后装料。

4.2 试验

试验所采用的原料是白钨精矿、熟氧化钼矿和铁精矿。采用铝、硅铁热还原法进行冶炼，采用上部点火法。炉料必须烘干水分，进行准确的称量、配料和充分混合，混匀的炉料预热到 300~400℃，然后将炉料装入炉筒，加入引火剂进行点火。该熔炼过程进行得较为顺利。反应完毕后，由于该合金铁水的密度

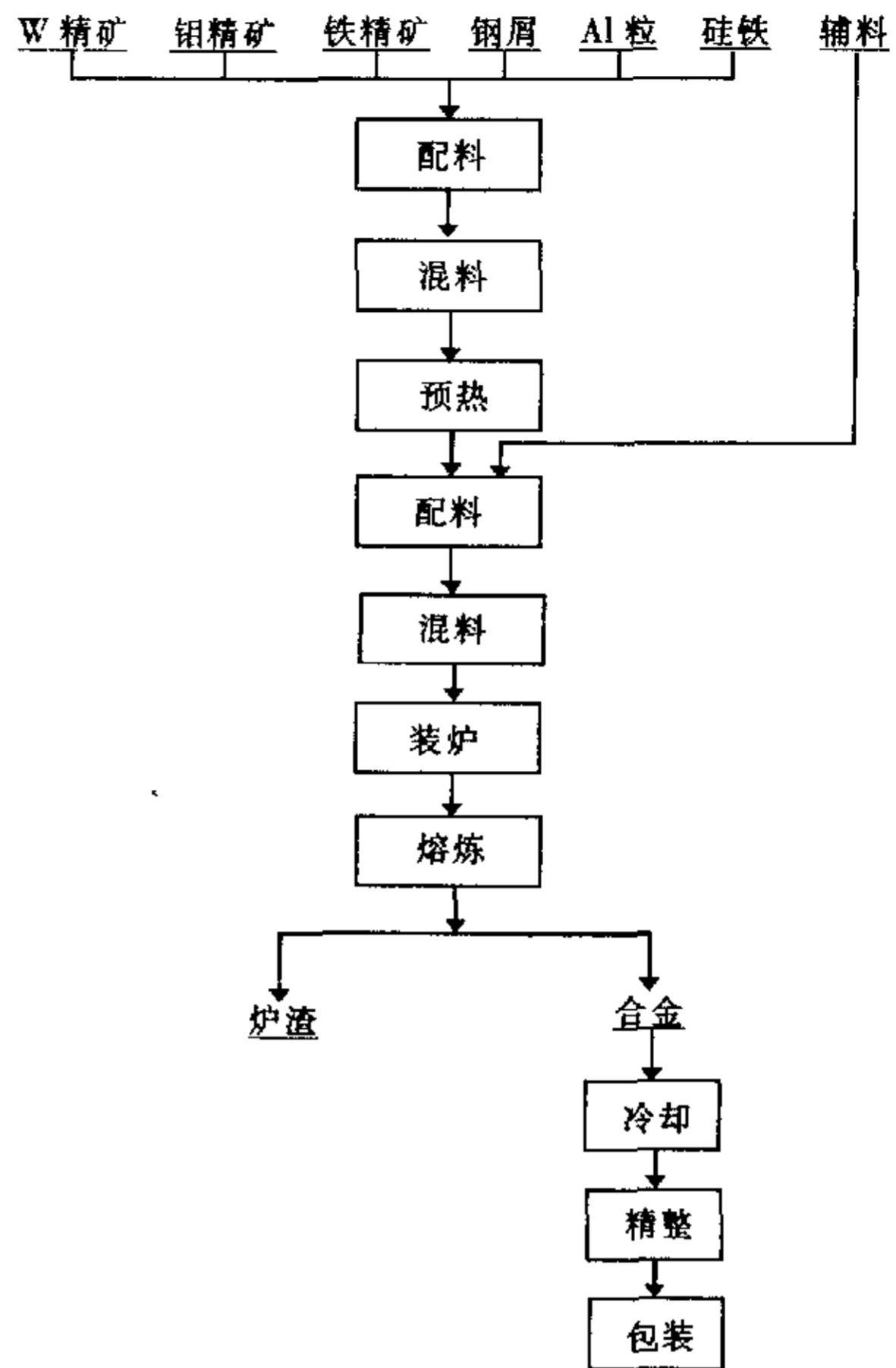


图 1 钨钼铁合金的生产流程

Fig.1 Flowsheet of producing W-Mo-Fe alloy

大，合金液滴会迅速从熔渣中沉降下来，待合金冷却 3~4 h 后，取出合金进行水淬和精整，即为产品。产品为外表光滑、断面非常致密的合金锭。

4.3 试验结果

产品一般含杂质较低，其合金及炉渣成分见表 1、表 2。

表 1 合金成分 %
Tab.1 Composition of the alloys . %

W	Mo	C	P	Al	S	Mn	Cu	余量
46.03~49.10	19.01~20.98	0.49	0.03	1.34	0.03	0.03	0.07	Fe

表 2 炉渣成分 %
Tab.2 Composition of the slags %

WO ₃	MoO ₃	TFe	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
5.8	0.6	5.67	1.42	10.32	30.45	44.45

4.4 合金的物理性能

钨钼铁合金的密度为 11.24 g/cm³，熔化温度 1 496 ~1 538℃，采用 X 射线衍射仪：Co 靶 30kV25mA 测定了其合金的相结构。钨钼铁均已互

溶，形成体心立方结构，参数为 0.2876 nm 相为 Fe₂(W-Mo)金属间化合物，尚有若干衍射线所对应的相未定。

5 冶炼钨钼铁复合合金的影响因素

铝、硅热还原法冶炼钨钼铁合金,影响技术指标的因素较复杂。经过实验室多次反复试验,取得钨的回收率为90%,钼的回收率为96%。

5.1 单位炉料热效应值的影响

为保证还原过程顺利进行,使炉料各组分之间完全熔化以达到充分还原、合金熔液和熔渣得到很好的分离,必须要有足够的单位炉料热量。从试验探索中得出单位炉料热量与合金中钨、钼金属回收率的关系。如图2所示。

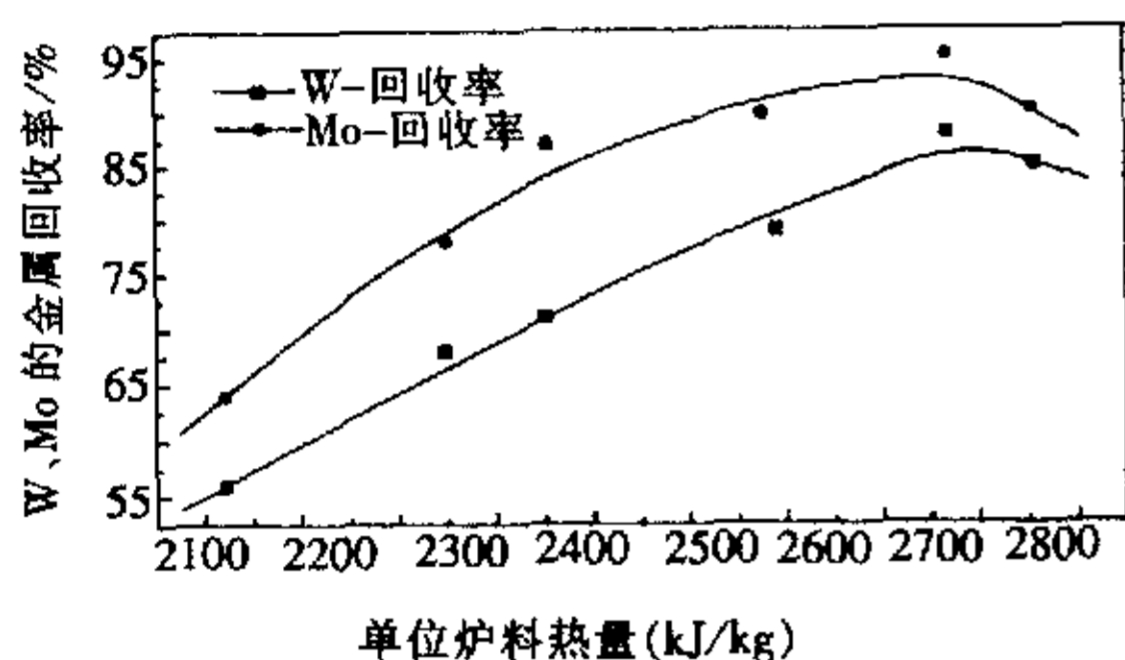


图2 单位炉料热量与W、Mo回收率的关系

Fig.2 Relation between thermal value per unit mix and recovery of W and Mo

从图2可以看出,用铝、硅热还原法冶炼钨钼铁复合合金,由于铝、硅还原 WO_3 、 MoO_3 两种氧化物的自由能负值很大,反应热量很大,所以两种元素的还原率都较高,钨达到90%,钼达到95%以上。单位炉料热量为2500~2800 kJ/kg炉料,钨、钼还原率升高较快,渣铁分离较好,合金致密,杂质含量少,符合用户要求。当单位炉料热量大于2800 kJ/kg炉料时,冶炼过程中炉料喷溅厉害,金属损失较大,合金的收得率低;当单位炉料热量低于2500 kJ/kg炉料时,反应速度慢,熔炼时间长、热量损失多,熔渣和合金液保持液态的时间短,不利于金属液滴的充分沉降,造成渣中含有较多的金属珠,渣铁分离不好,出铁量下降。特别是当单位炉料热量过低时,反应缓慢,冶炼过程延长,使 Fe_2O_3 、 $KClO_3$ 或 $NaNO_3$ 的分解失去其反应热的效果,渣铁分离很差,甚至渣铁不分。

5.2 还原剂的加入量

炉料中还原剂的配入量严重影响合金的技术经济指标。如配硅量与钨、钼还原率的关系,见图3。随着炉料中硅量的增加,W的还原率显著降低;炉料中铝量的增加,W、Mo的还原率增加。但还原剂铝的配入量过大时,反应热量太大,在熔炼过程中不仅炉料发生喷溅,金属回收率低,而且合金中的Al、Si杂

质含量增加,严重影响产品质量,生产成本也增加了。

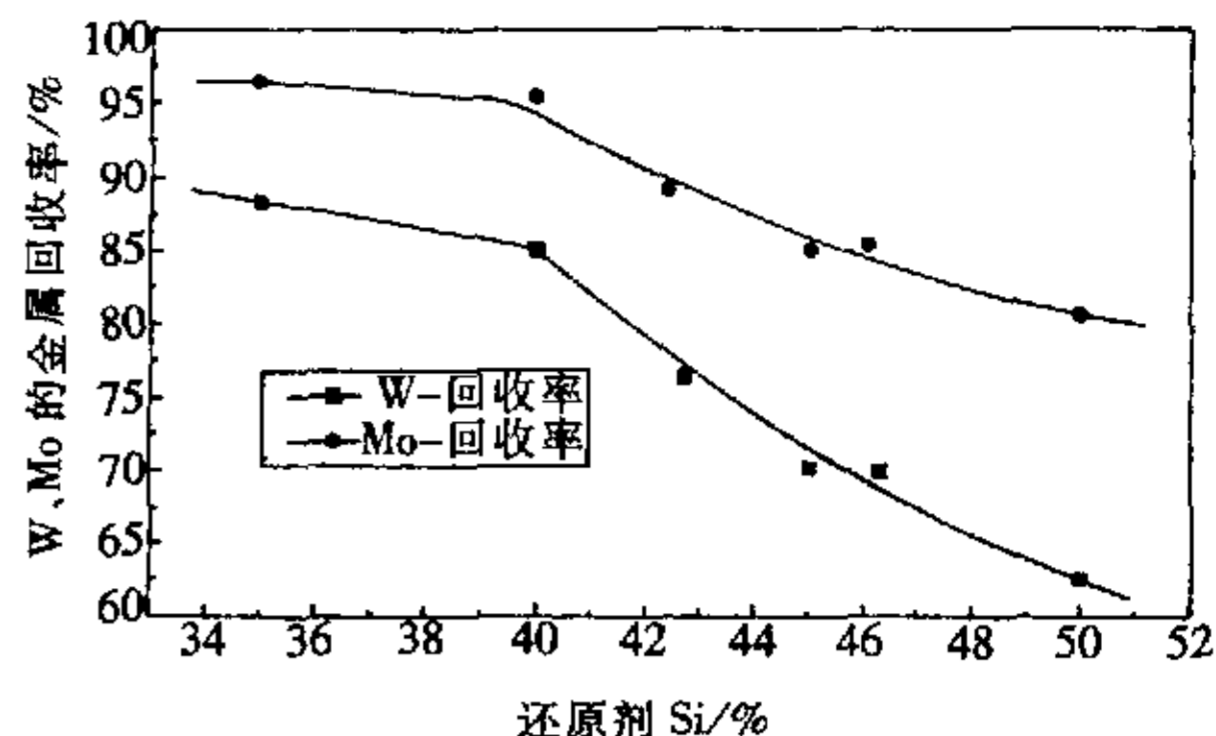


图3 还原剂Si加入量与W、Mo回收率的关系

Fig.3 Relation between amount of Si reductant and recovery of W and Mo

5.3 炉料粒度的影响

炉料粒度对金属热还原的反应过程能否顺利进行,起着相当重要的作用,炉料的料度细,比表面积大,在混料过程中,炉料容易混匀,使炉料中被还原的氧化物和还原剂的颗粒之间形成良好的接触,还原剂得到充分利用,热量可在短时间内集中放出,因而增加了反应速度,促使熔炼过程顺利进行。如果炉料粒度太粗则会引起相反作用。但粒度太细,在混料和装料过程中,飞扬损失严重,同样影响合金回收率。炉料的粒度组成,主料粒度在80~120目,辅料的粒度 $\leq 1mm$ 为宜。

5.4 炉渣碱度

炉渣碱度用石灰来调节,石灰作为熔剂加入炉料中,可降低炉渣熔点,使炉渣流动性变好,渣中的金属珠能充分地沉降下去,提高了金属的回收率。石灰的配入量是根据铝、硅热法的理论配硅量为准的,从探索试验中得出炉渣的碱度一定要控制在适当的范围,如图4所示。如果碱度太低则硅的还原能力下降,甚至Al还可以还原 SiO_2 ,削弱了铝的还原能力,炉渣成了硅胶体;碱度太高,加入的石灰要消耗热量,对冶炼反而有害。

6 结论

6.1 利用金属热还原法,还原钨精矿、熟钼精矿和铁精矿冶炼钨钼铁复合合金工艺是可行的,钨、钼的回收率为90%~95%。

6.2 合金主元素均是利用精矿氧化物为原料生产出的产品,杂质含量很低,完全符合用户要求。

6.3 用铝、硅热还原法生产该复合合金,产品含C量低,符合炼钢要求。

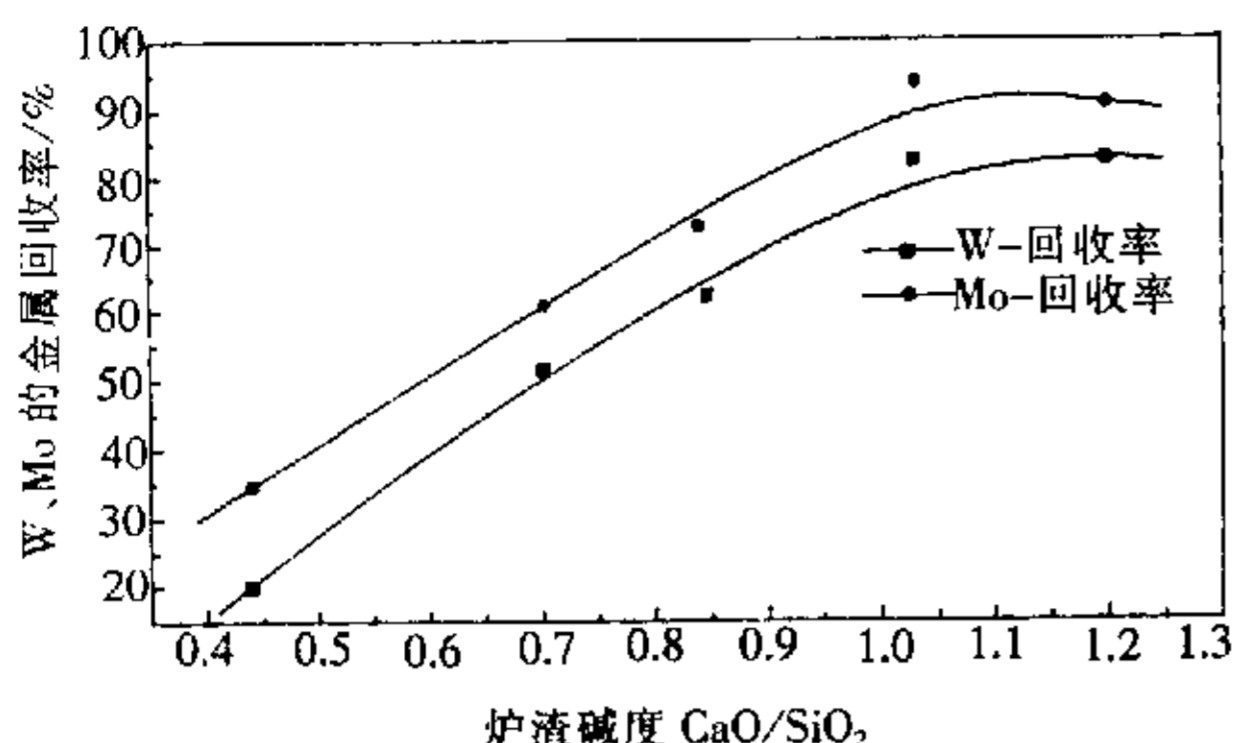


图4 炉渣碱度与W、Mo回收率的关系

Fig.4 Relation between slag basicity and recovery of W and Mo

行业信息

锰系铁合金市场货紧价扬

进口原矿受到限制 国内电力供应不足

在国内外市场上相对稳定了两个月的锰系铁合金价格,9月份呈现上升趋势。

9月15日,在国际市场上,中碳锰铁 FeMn80C1.5(FOB)最低价为881.8美元/吨,最高价为948.0美元/吨,比8月底平均上扬了22.1美元/吨。。高碳锰铁 FeMn80C7最低为462.6美元/吨,最高价为482.3美元/吨,比8月底平均上扬了17.3美元/吨。

9月份,国内市场上锰铁主要产地云贵等西南地区高碳锰铁 Mn65C<7.0的平均价格已上涨到3800-4000元/吨左右,部分地区如辽宁锦州已经出现严重缺货的情况,65°高碳锰铁的价格已涨到了4300元/吨,而且有价无货;硅锰 FeMn68Si18的价格也涨至4400元/吨,比8月底上扬了100元/吨。在华东地区,上海炉料市场除中碳锰铁 FeMn78C2.0价格为6200元/吨,与二季度末保持不变外,65°高碳锰铁的价格比8月份上涨了200元/吨,目产售价为3850元/吨;硅锰 FeMn65Si17的价格为4300元/吨,也比8月底上扬200元/吨,比4月份上扬300元/吨,比年初上扬450元/吨。无锡江阴地区65°高碳锰铁的价格为3900元/吨,比8月底上扬100元/吨,比二季度末上扬了450元/吨;硅锰 FeMn65Si17的价格为4300元/吨,比8月底上扬100元/吨。常州炉料市场云南产的65°高碳锰铁价格为3700元/吨,新余产的价格为3800元/吨,分别比8月底上扬了50元/吨。镇江炉料市场云南产的65°高碳锰铁价格为3750元/吨,比二季度末上扬50元/吨。

据业内人士分析,造成锰系铁合金价格上升的原因主要有以下几点:

一是国内锰系铁合金需求量增加,但由于生产成本增加,部分产能转移,造成资源供应偏紧。今年1-8月,全国累计产钢1.4亿吨,比去年同期增长21.05%。预计全年钢产量将突破2.1亿吨。按吨钢消耗锰系铁合金6千克计算(国际统计值),今年我国钢产量将增加3000万吨,锰系铁合金需求量将增加18万吨左右。但是,由于今年焦炭持续涨价,使锰铁生产成本大幅度上升,尤其是高炉锰铁生产需要消耗大量的焦炭作为还原剂,高炉锰铁生产企业不堪重负,纷纷停产或产能转移。康密劳铁合金有限公司远东上海代表处首席代表

6.4 采用铝、硅热还原法、应用氧化物为原料生产该复合合金,填补了国内空白。

参 考 文 献

- 1 [西德]C.福尔克特、K-D 弗兰克主编.铁合金冶金学.俞辉、顾镜清,译.上海科学技术出版社出版
- 2 合金钢手册.冶金部钢铁研究院主编.冶金工业出版社出版
- 3 铁合金生产.冶金生产技术丛书.冶金工业出版社出版.
- 4 李洪柱主编.稀有金属冶金学.中南工业大学.

英国保告诉记者。国内共有十来家高炉锰铁生产企业,由于受焦炭持续涨价的影响,现年产10万吨的绍兴康密劳铁合金有限公司已歇业解散。河北廊坊、河南信阳、江苏武进等地的3家高炉锰铁生产企业相继暂停生产。新余大量减产,3座锰铁高炉中有2座转产炼钢生铁,现该厂年产量仅5万吨左右。此外,年产3万吨硅锰合金的上海申佳铁合金有限公司606号炉,为与上海一钢公司的不锈钢冶炼工程配套热送铬铁水,也于6月底熄火停炉,进行为期半年的转产优质碳铬合金改造。

二是部分锰系铁合金生产企业因受电力供应的困扰,产量受到影响。今年国内电力需求增长之快出乎意料。由于水力发电量锐减,国内电力供应再度趋于紧张;其影响范围涉及很广。目前在贵州,据生产企业反映一天停电多达2-3次,严重影响了生产。西南部分电力公司实行电力竞价方式给企业供电,使得硅锰生产企业为了自身用电不得不增加电力成本,而一些小的生产厂家则因电力成本原因而停产。

三是由于海关23号公报改变了锰矿进料加工和来料加工的税收政策,使锰矿原矿进口和来料加工的比例减少,造成锰系铁合金资源紧张。我国锰系铁合金产量每年在200万吨以上,按每吨锰系铁合金矿耗2.5吨计算,每年至少需要500万吨。但由于我国锰矿品位低,不能完全使用国产矿进行生产,必须采用搭配一部分进口富矿的生产工艺,尤其在锰矿缺乏地区,进口矿配入比例都非常大,在中低碳锰铁的生产中几乎100%的依赖进口。去年,我国进口锰矿208万吨。来料、进料加工贸易占135万吨。两项合计占进口锰矿总量的65%。由于我国铁合金出口采用加工贸易方式比重大,国家海关多年来执行加工消耗定额标准,用控制进出口金属元素总量的办法来核销铁合金加工贸易出口。今年4月4日,国家海关总署发布23号公告,要求加工贸易项下出口应税商品,如部分使用进口料加工的产(成)品,则按海关核定的比例征收出口关税,2003年我国锰铁出口税率则是20%。由于进料加工和来料加工进口锰矿免出口税政策的改变,使得锰矿来料加工比例减少。此外,再加上国际矿石海运价的上涨,使锰矿价格不断攀升,原矿进口量也相应减少,造成进口矿紧张,部分锰系铁合金生产企业矿源供应不足,生产受到制约。

据业内人士预测,目前锰系铁合金的这种供不应求状况,年内将难以改变,后市价格仍有一定上升空间。