

УДК 621. 762

В. П. Бондаренко¹, чл.–корр. НАН Украины; **А. А. Матвийчук**¹, **В. Ф. Мошкун**²,
Л. Л. Сотникова², **А. Г. Беляева**², инженеры

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

²ГНПП «Алкон-твердосплав», г. Киев, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ–КАРБИДИЗАЦИИ СМЕСИ ОКСИДОВ WO_3 – NiO СОСТАВА ВН8 В ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕЧИ

It is shown that carbon of a plate takes an active part in the reduction- carburization process. The CO oxide, which is formed by the interaction of WO_3 and NiO with graphite of a plate, diffuses upward in pores of a charge of an oxide mixture and assures carbonization of lower layers of a sintered compact even to a greater extent than methane of a methane-hydrogen mixture would do.

The most rational arrangement of graphite plates in a boat when carrying out the combined reduction-carburization process in an industrial furnace is put forward.

Производство твердосплавных смесей является энергоемким и материалоемким процессом, поэтому значительная часть исследований направлена на повышение эффективности использования имеющихся ресурсов или на оптимизацию процессов, происходящих при восстановлении–карбидизации в метановодородной газовой среде [1, 2].

По существующей технологии в лодочку укладываются три графитовые пластины с насыпанным на них порошком смеси оксидов WO_3 и NiO (рис. 1, а). Масса насыпки на одну пластину составляет приблизительно 800 г. При этом происходит выгорание средней части этих пластин и их хватает всего на 4–5 циклов совмещенного процесса. В дальнейшем остатки пластин идут на переработку.

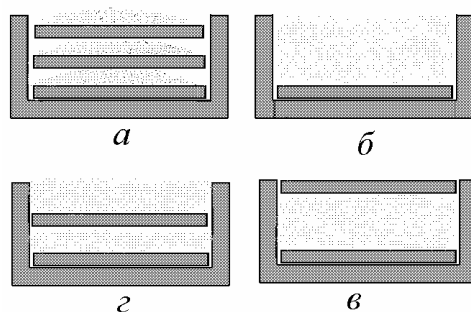


Рис. 1. Схема засыпки порошка смеси оксидов и укладки графитовых пластин в лодочки: принятая на ГНПП «Алкон-твердосплав» (а); одна пластина на дне лодочки (б); одна пластина на дне, вторая накрывает порошок (в); одна на дне вторая посередине (г).

Упаковка лодочки, приведенная на рис. 1, а, позволяет использовать лишь часть ее объема. При этом необходимость наличия незаполненного объема лодочки пока не имеет научного объяснения. Не выяснена также степень участия углерода графитовой оснастки в процессе науглероживания W до WC. Предполагается, что науглероживание W до WC осуществляется в основном за счет CH_4 , содержащегося в метановодородной среде. При этом совсем не учитывается роль оксида углерода CO, который может образовываться в результате взаимодействия оксидов WO_3 и NiO с графитовыми пластинами и лодочкой. Вышеизложенное и высокая стоимость пластин и лодочки, а также значительный их расход на единицу

продукции обуславливает поиск более рациональных способов использования графитовой оснастки. В связи с этим целью настоящей работы являлось создание такого способа засыпки смеси оксидов и укладки графитовых пластин в лодочки, при котором бы эффективно использовались имеющийся графит, объем лодочки и образующаяся окись углерода СО.

Методика эксперимента

Объектом исследований была порошковая смесь оксидов WO_3+NiO , полученная после окисления лома твердого сплава ВН8, которая в дальнейшем засыпалась в графитовую лодочку. На ее дне находилась графитовая пластина, защищающая дно лодочки от выгорания. Масса засыпаемого порошка составляла ≈ 6 кг.

После завершения совмещенного процесса восстановления–науглероживания спек извлекали и из него отбирали пробы для проведения химического анализа на общий углерод. Пробы брались по длине $\frac{1}{4}$ части лодочки, начиная от центра и послойно: с поверхности, середины и дна спека (место контакта порошка с графитом пластины). Расстояние между местами взятия проб составляло 25 мм, расстояние между слоями –20 мм.

Другие схемы упаковки лодочки, исследованные в настоящей работе, приведены на рис. 1, в–г, а результаты исследования распределения содержания общего углерода по сечениям лодочки – на рис. 2–5.

Опыты проводились в промышленной печи непрерывного действия. Температура в высокотемпературной зоне составляла 1075 °С, содержание метана в метановодородной среде ~ 2 % об., время прохождения лодочки через печь составляло 36 ч.

Экспериментальные результаты

Из рис. 2 следует, что при схеме упаковки лодочки, соответствующей рис. 1, б, наибольшее содержание углерода было в нижней части брикета, т. е. в местах контакта порошка с графитовой пластиной, и составляло $\sim 4,5$ – $5,4$ % (по массе). Очень малое количество углерода содержалось в средней части спека – $\sim 1,1$ % (по массе). Несколько больше – $\sim 2,5$ % (по массе) углерода содержалось в верхней части спека.

Анализируя эти данные, можно сделать вывод, что в совмещенном процессе восстановления–карбидизации проходит два процесса: 1 – карбидизация за счет углерода метана; 2 – карбидизация за счет углерода графитовой оснастки. Эти процессы можно условно представить в виде зависимостей, приведенных на рис. 3.

Высокая степень науглероживания нижнего слоя спека обусловлена тем, что к науглероживанию метаном добавляется науглероживание оксидом СО, образующимся за счет взаимодействия оксидов NiO и WO_3 с графитовыми подложками и стенками лодочки.

Посредине спека содержание углерода минимальное, так как в этом месте вклад обоих процессов в науглероживание небольшой.

Степень науглероживания углеродом метана, содержащегося в метановодородной смеси (верх спека) недостаточна для получения двухфазного сплава. Увеличивать концентрацию метана в H_2 нельзя, поскольку она станет выше равновесной и будет выделяться свободный углерод (сажа) в тех местах печи, где кислорода в смеси не осталось. Уменьшение скорости продвижки лодочки приведет к снижению производительности печи. Поэтому была применена схема упаковки лодочки, приведенная на рис. 1, в.

Использование нижней и верхней пластин (рис. 1, в) привело к незначительному повышению содержания углерода в верхнем слое $\sim 3,16$ % (по массе) (рис. 4). В средней и нижней частях спека при этом содержание углерода оставалось таким же, как и при упаковке по схеме в соответствии с рис. 1, б: $\sim 1,3$ и $4,75$ % (по массе). Из этого следует, что применение верхней пластины внесло незначительный вклад в процесс карбидизации.

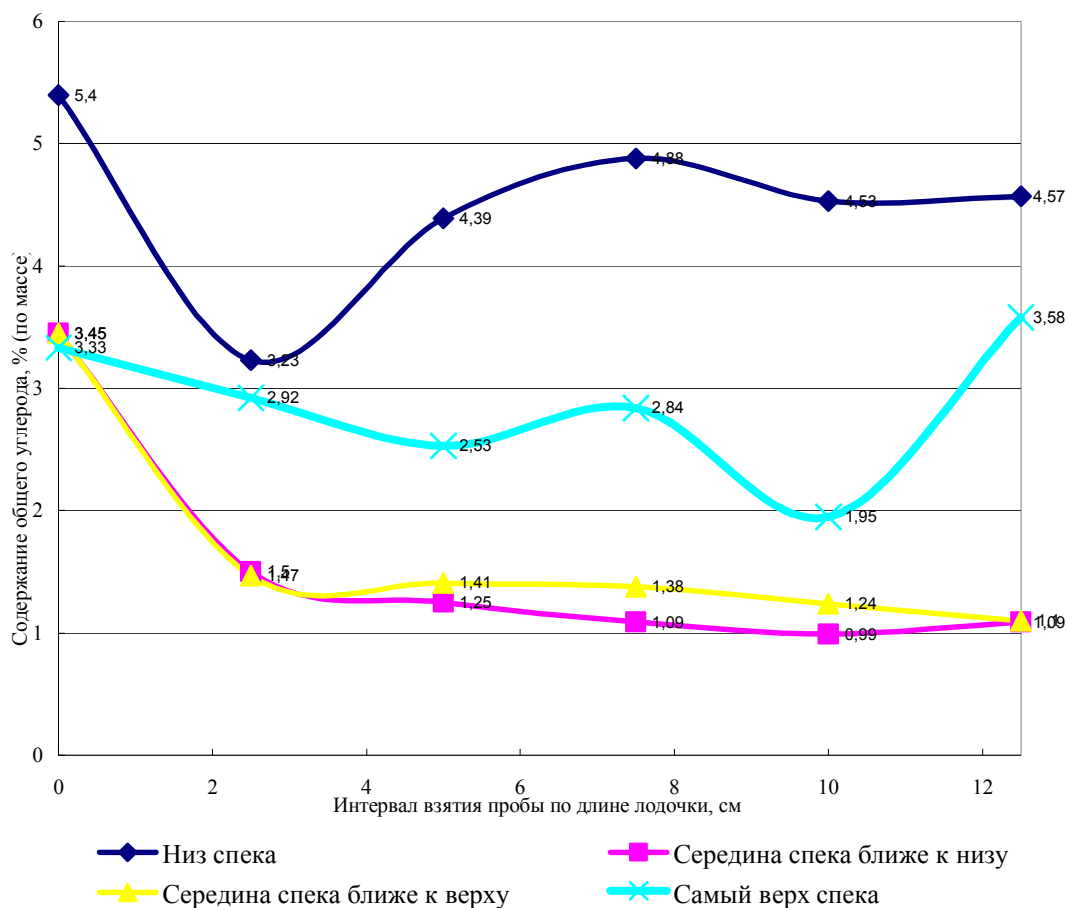


Рис. 2. Распределение общего углерода по сечению засыпки порошка при схеме упаковки лодочки, соответствующей рис. 1, б.

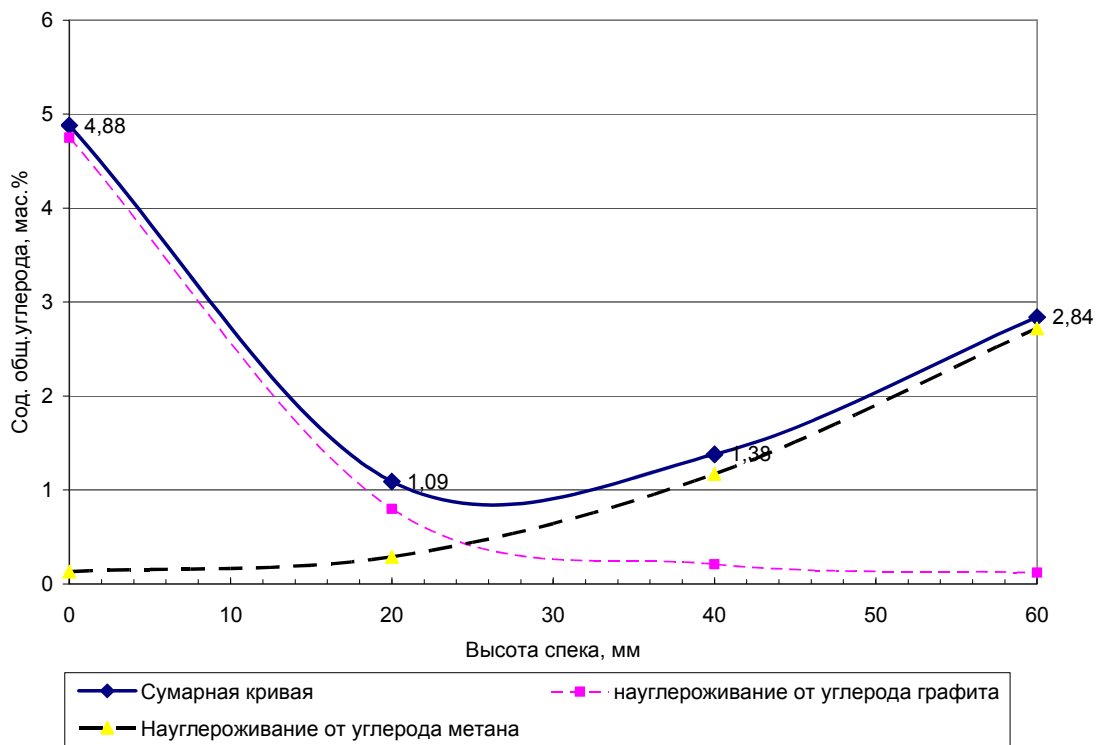


Рис. 3. Распределение общего углерода по высоте спека.

Оксид СО, который способствовал значительному повышению степени науглероживания при использовании нижней пластины, поднимался вверх и уносился потоком водорода, оказывая незначительное науглероживающее действие на порошок W. Исходя из этих результатов авторы отказались от использования верхней пластины, а вторую пластину расположили в середине засыпки порошка (см. рис. 1, з), чтобы в этом месте повысить содержание углерода за счет более рационального использования СО, образующегося в процессе взаимодействия средней пластины с оксидами.

Применение средней графитовой пластины привело к тому, что содержание углерода по всему сечению спека приблизились к теоретическому содержанию углерода для смеси состава ВН8 (рис. 5). Недостаточно науглероженым оказался верх спека. Небольшое смещение средней пластины вверх от предыдущего положения позволило устранить этот недостаток.

Таким образом, оптимальное использование потоков метановодородной смеси, СО и расположение графитовых пластин позволило сократить одну графитовую пластину в лодочке, что при объемах производства ГНПП «Алкон-твердосплав» составляет экономию около 50 тыс. грн в год.

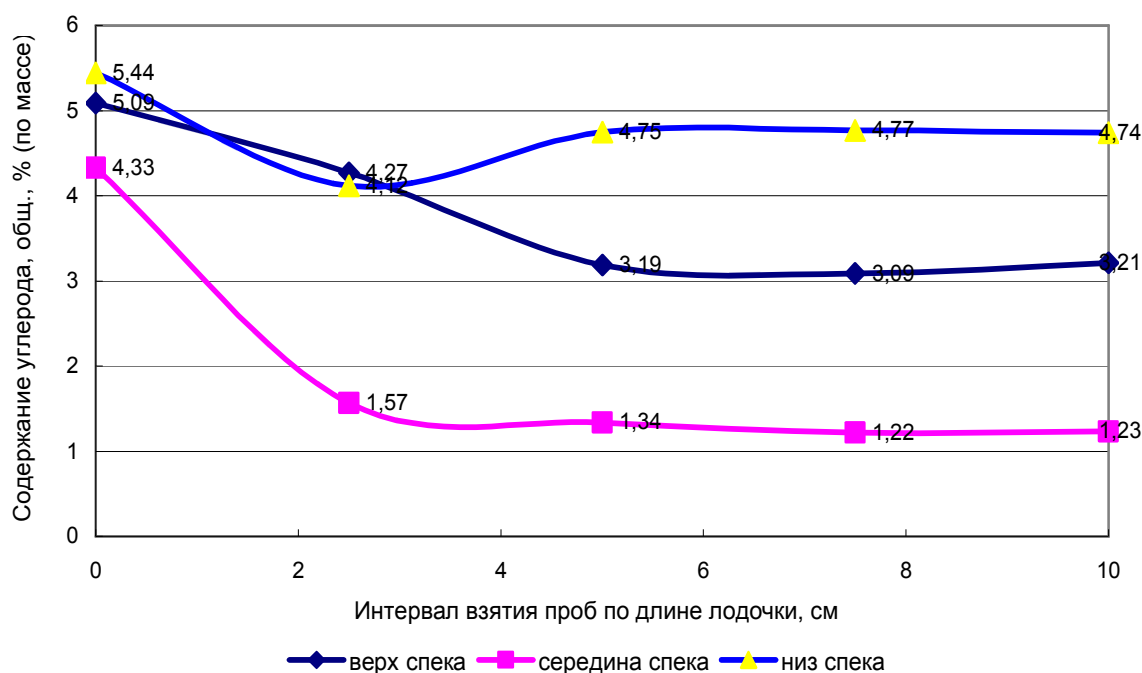


Рис. 4. Распределение общего углерода по сечению засыпки порошка при схеме упаковки лодочки, соответствующей рис. 1, в.

Вероятно, механизм влияния NiO на процесс карбидизации состоит в том, что он начинает восстанавливаться водородом при более низкой температуре. При этом WO₃ и образовавшиеся пары H₂O взаимодействуют с углеродом пластины с образованием СО. Поднимаясь вверх, СО ускоряет процесс восстановления WO₃ до W и науглероживания W до WC. Благодаря этому науглероживания смеси WO₃+NiO до содержания углерода, соответствующего смеси ВН8, значительно сокращается. При отсутствии NiO этот процесс не протекает и скорость науглероживания снижается.

Для более точного описания механизма карбидизации в совмещенном процессе необходимо провести дополнительные исследования.

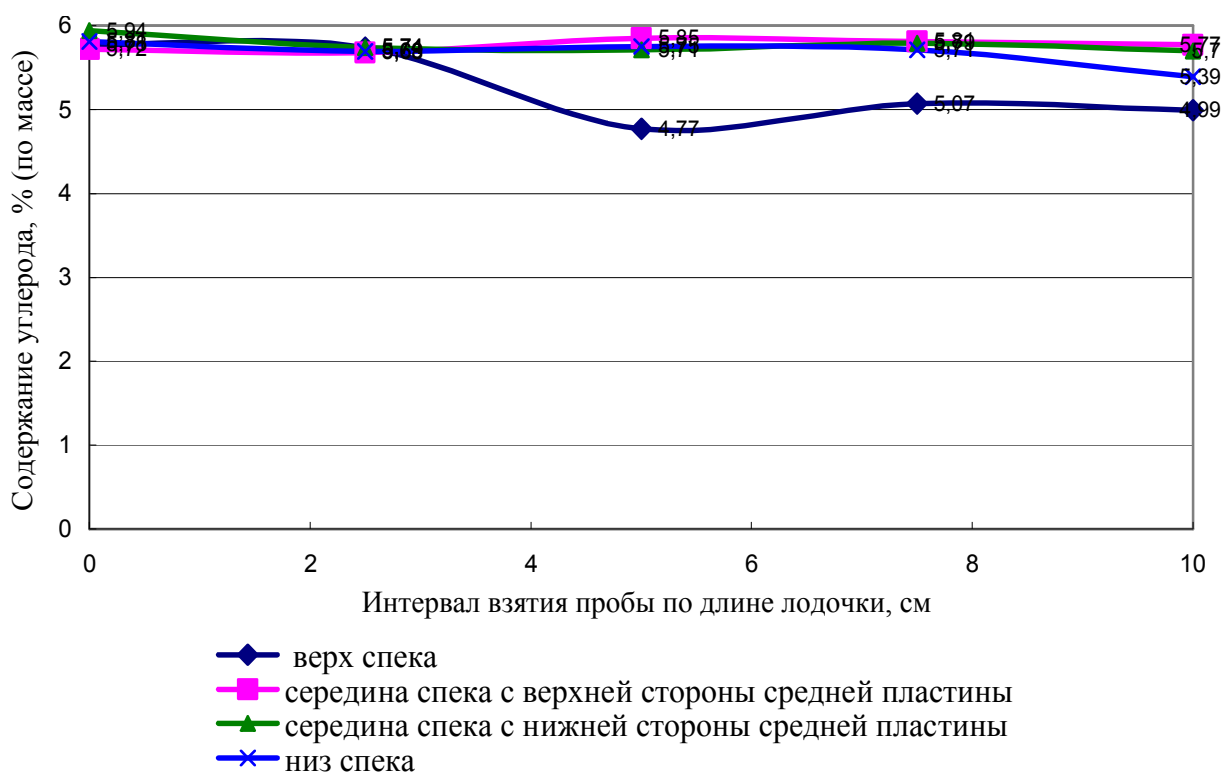


Рис. 5. Распределение общего углерода по сечению насыпки порошка при схеме укладки лодочки, соответствующей рис. 1, 2.

Выводы

Предложено наиболее рациональное расположение графитовых пластин в лодочке при осуществлении совмещенного процесса восстановления–карбидизации в промышленной печи.

Показано, что углерод пластины принимает активное участие в процессе восстановления–карбидизации. Образующийся в результате взаимодействия WO_3 и NiO с графитом пластины оксид CO диффундирует вверх по порам засыпки смеси оксидов и обеспечивает науглероживание нижних слоев спека даже в большей степени, чем метан, содержащийся в метановодородной смеси.

Литература

1. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – Киев: Наукова думка, 1995. – 201 с.
2. Термохимический способ регенерации отходов твердых сплавов с применением метановодородной газовой среды прецизионного состава / В. П. Бондаренко, Э. Г. Павлоцкая, Л. М. Мартынова, В. Ф. Мошкун // Прогрессивные методы и средства обеспечения качества изготовления деталей машин. – Нижний Новгород, 1992. – С. 108 – 109.

Поступила 063.07.2006 г.