

УДК 669.27

Д.-М.Я. Брускова ⁽¹⁾, доцент, к.х.н.В.А. Косенко ⁽¹⁾, доцент, к.х.н.В.В. Шаповал ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.Н.Ф. Кущевська ⁽¹⁾, професор, д.т.н.В.В. Малишев ^(1,2), професор, д.т.н.А.І. Габ ^(1,2), ст. научн. сотр., к.х.н.Ле Тхі Май Хионг ⁽³⁾, к.х.н.

НАНОПОРОШКИ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ: ХІМІКО-МЕТАЛУРГІЙНИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

⁽¹⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,⁽²⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАНУ, м. Київ,⁽³⁾ Інститут хімії природних сполук ВАН і Т, м. Ханой, В'єтнам

Разработан комбинированный химико-металлургический метод получения легированных нанопорошков на основе вольфрама. Отработаны режимы синтеза, позволяющие получать нанопорошки на основе вольфрама с заданным комплексом свойств. Изучены химический и фазовый состав, а также размеры наночастиц и агломератов легированных нанопорошков на основе вольфрама. Ключевые слова: нанопорошки, вольфрам, синтез, химико-металлургический метод, легирование

Розроблено комбінований хіміко-металургійний метод одержання легованих нанопорошків на основі вольфраму. Відпрацьовано режими синтезу, що дозволяють одержувати нанопорошки на основі вольфраму із заданим комплексом властивостей. Вивчено хімічний і фазовий склад, а також розміри наночасточок та агломератів легованих нанопорошків на основі вольфраму.

Ключові слова: нанопорошки, вольфрам, синтез, хіміко-металургійний метод, легування

The combined chemico-metallurgical method for obtaining of alloyed nanopowders on the basis of tungsten has been elaborated. Synthesis regimes allowing to obtain nanopowders on the basis of tungsten with the given complex of properties have been worked out. Chemical and phase composition and also sizes of nanoparticles and agglomerates of alloyed nanopowders on the basis of tungsten have been studied.

Keywords: nanopowders, tungsten, synthesis, chemical and metallurgical method, alloying

Вступ. Використання порошкових наноматеріалів у техніці є одним із перспективних напрямів сучасного матеріалознавства. Протягом останніх років виконуються інтенсивні дослідження щодо створення важких вольфрамових сплавів з підвищеним вмістом вольфраму та із матрицями, які забезпечують високу здатність до локалізації адіабатичного зсування, що дозволяє покращувати спеціальні властивості сплавів [1-4]. Одним із способів одержання таких сплавів є високотемпературний електрохімічний синтез [5-7]. Проте, високі температури процесу (1173...1223 К) обмежують можливості його практичного застосування.

На сьогодні, для одержання нанопорошків на основі вольфраму застосовують нижчеперелічені методи: метод дугового розряду в термічній плазмі [8], плазмохімічний синтез [9], метод хімічної конденсації [10-11], метод термолізу карбонілатів [12] і синтез у водних розчинах [13]. Зазначені та інші методи класифіковано у роботі [14]. Перспектив-

ними є роботи щодо одержання нанорозмірних порошків на основі вольфраму з вольфрамівмісних відходів [15-17]. Останнім часом, велика увага приділяється одержанню нанорозмірних порошків вольфраму водневим відновленням, практична реалізація якого докладно описано у роботах [18-23]. Для застосування нанопорошків вирішальне значення мають їх стійкість до окиснення [24-25] та гранулометричний склад [26].

Метою даної роботи є розробка низькотемпературних методів, що дозволяють у ході виготовлення нанопорошків регулювати структуру та властивості одержаних кінцевих матеріалів.

Матеріали та методика експерименту. У роботі для синтезу нанопорошків заданого складу на основі вольфраму використовували комбінований хіміко-металургійний метод, що поєднує осадження гідроксидів металів із розчинів відповідних солей з наступним водневим відновленням одержаного проміжного продукту. Проміжний продукт для порошків одержували двома способами: механічним змішуванням гідроксидів нікелю, заліза та кобальту з вольфраматною кислотою й обробкою вольфраматної кислоти водними розчинами солей

нікелю, заліза, кобальту з випарюванням суміші під час безперервного перемішування до сухого залишку та промиванням ацетоном або спиртом для видалення аніонів хлору. Як результат одержували напівпродукт: порошок на основі вольфраму, – який за даними рентгенофазового аналізу є сумішшю оксидів.

За першим способом важко контролювати хімічний склад нанопорошків, оскільки у процесі їх одержання відбувається забруднення продукту домішками. Окрім того, процес є багатостадійним, що може призводити до нестабільності характеристик кінцевого легованого нанопорошку вольфраму.

Другий спосіб відрізняється технологічною простотою та гнучкістю, не потребує використання спеціального технологічного обладнання. Спостерігається висока відтворюваність результатів, тому подальші дослідження порошоків проводили за такою методикою.

Початковими матеріалами для одержання проміжного продукту були: вольфраматна кислота, хлориди заліза, кобальту та нікелю.

Для аналізу матеріалів використовували відповідні методи:

- вміст нікелю, заліза та кобальту вивчали методами атомно-адсорбційної спектроскопії (ААС) й атомно-емісійної спектроскопії з індукційною плазмою (АЕС і ІНП); використовували плазмовий спектрометр «Ультима-2» (фірми «Жобен Івон», Франція) та атомно-адсорбційний спектрометр фірми «ААС-3» (Німеччина);

- вміст хлору визначали титриметрично;

- фазовий склад порошоків визначали методом рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі «ДРОН-3» з математичною обробкою одержаних результатів та використанням інформації каталогу даних ASTM;

- питому поверхню порошоків визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на установці ГХ-1.

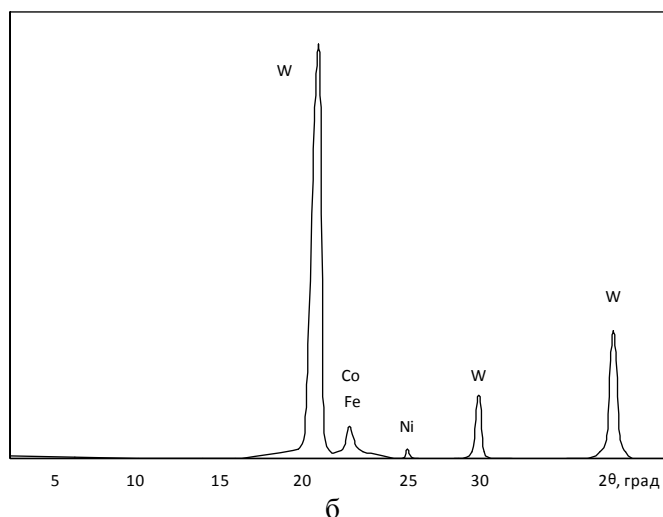
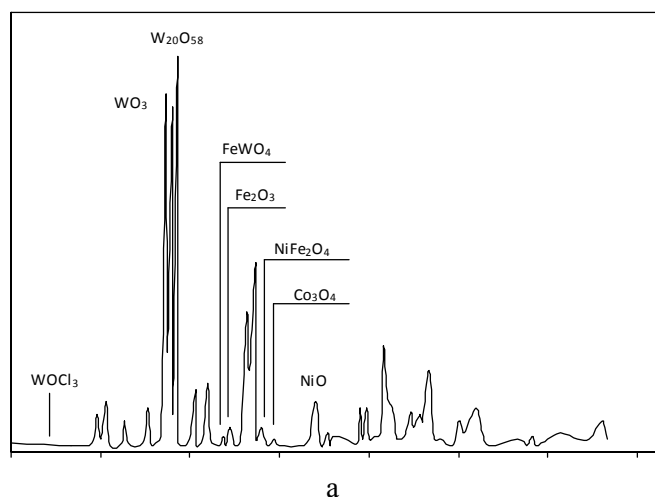
Основні етапи металізації одержаного проміжного продукту на основі вольфраму здійснювали на установці «Setaram Tag 24» в інтервалі температур 20...900 °С. Електронно-мікроскопічні дослідження розміру та морфології часток порошоків виконували на скануючому електронному мікроскопі «Leo-430i».

Результати та їх обговорення. Визначено умови взаємодії твердої вольфраматної кислоти з розчинами солей заліза, нікелю та кобальту. Встановлено, що найточніші результати щодо хімічного складу наноконпозицій на основі вольфраму можна одержати, якщо концентрації розчинів знаходяться в інтервалі 5...75 г/л. Коли брати розчини більшої концентрації, то вірогідність помилки щодо хімічного складу значно зростає через похибки приладів

під час визначення концентрації розчинів. Якщо, навпаки, концентрації розчинів зменшити, то доведеться переробляти великі їх об'єми, що значно подовжить тривалість синтезу та позначиться на якості кінцевого продукту. В табл. 1 і на рис. 1, а подано результати рентгенофазового аналізу та фрагменти рентгенограми одержаного продукту на основі вольфраму відповідно.

Таблиця 1 – Фазовий склад проміжного продукту на основі вольфраму

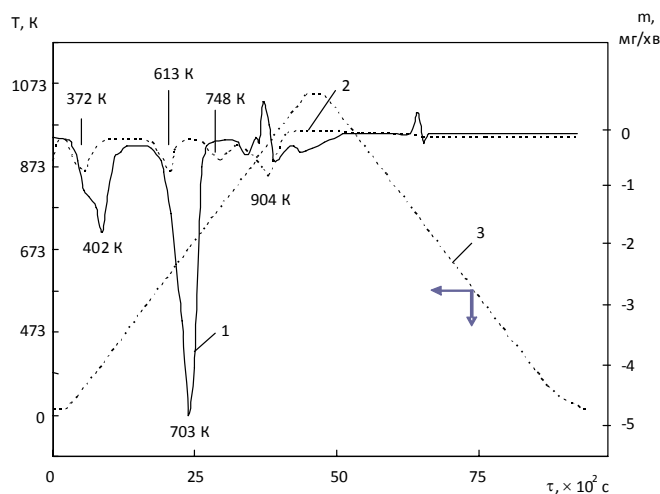
Фаза	WO_3	$W_{20}O_{58}$	Fe_2O_3	$NiFe_2O_4$	Co_3O_4	NiO	$FeWO_4$	$WOCl_3$
Вміст, об. %	64,12	21,98	3,72	3,36	2,54	2,02	1,92	0,34



а - проміжний продукт; б - відновлений порошок сплаву
Рисунок 1 – Рентгенограми продуктів на основі вольфраму

На рис. 2 наведено термогравіметричні дані щодо проміжного продукту, які одержано у двох середовищах: водні та гелії. Як видно з поданих даних, металізація хімічної суміші відбувається у декілька етапів і в різних температурних інтервалах. Проте температурні інтервали та температурні максимуми, що характеризують відновлення як фе-

румової, нікелевої та кобальтової, так і вольфрамової складових у суміші, зміщено у більш низькотемпературну область. Аналіз одержаних експериментальних даних фазового аналізу дозволяє припустити, що механізм взаємного впливу одного компонента на інший є різним. Зниження температури металізації оксидів заліза, нікелю, кобальту пов'язано, мабуть, із зменшенням площі взаємних контактів окремих часточок цих фаз, а також із зниженням парціального тиску води в об'ємі відновлюваної шихти в даному температурному діапазоні (200...500 °C) через присутність оксиду вольфраму.



1 - залежність швидкості змінювання маси m зразка проміжного продукту на основі вольфраму під час нагрівання у середовищі гелію від тривалості процесу; 2 - залежність швидкості змінювання маси m зразка проміжного продукту на основі вольфраму під час нагрівання у середовищі водню від тривалості процесу; 3 - крива змінювання температури

Рисунок 2 – Термогравіметричні криві

Окрім того, вольфрамова оксигеновмісна складова мабуть є перешкодою для укрупнення часточок заліза, нікелю й кобальту, що також може призводити до зниження температури відновлення залізної, нікелевої та кобальтової складових. Останні, в свою чергу, за даними роботи [27] можуть впливати на електронну структуру початкової оксидної системи вольфраму, скорочуючи індукційний період утворення зародків і прискорюючи процес металізації оксиду вольфраму. При цьому на відновлення оксиду вольфраму впливають не оксиди заліза, нікелю та кобальту, а їх відновлені фази. Збільшення кількості центрів утворення зародків на поверхні кристалітів оксиду вольфраму, якими слугують відновлені часточки заліза, нікелю та кобальту, прискорює процес металізації оксиду вольфраму.

В експерименті випробувано декілька температурних режимів водневого відновлення для синтезу порошків складу 7,2 % вольфраму; 1,9 % кобальту; 1,8 % нікелю та 1,0 % заліза. Такі параметри відновлення, як температура та тривалість зазначеного

процесу, варіювали у діапазоні 923...1173 K протягом 1...2 годин. Було досліджено структуру, фазовий склад і дисперсність синтезованих порошків, які впливають на механізм консолідації та властивості масивних зразків. На рис. 1,б наведено рентгенограму відновленого нанопорошку на основі вольфраму.

Рентгеновським аналізом встановлено наступний фазовий склад відновленого нанопорошку сплаву на основі вольфраму, об. %: W - 87,72; Ni - 6,14; $\gamma-Fe$ - 2,63; $Fe-Ni$ - 0,88; Co - 0,88. Хімічний склад відновленого нанопорошку сплаву на основі вольфраму характеризувався наявністю 89,9 % вольфраму, 7,2 % нікелю, 1,8 % заліза та 1,1 % кобальту.

З результатів фазового та хімічного аналізів відновленого порошку випливає, що оксидні й інтерметалідні фази у зразках є відсутніми, а хімічний склад порошку відповідає заданому.

На рис. 3 подано мікрофотографію нанопорошків легованого сплаву на основі вольфраму. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що матеріал представляється щільними агломератами, середній розмір яких становить 300...400 нм із розміром окремих часточок 100 нм.

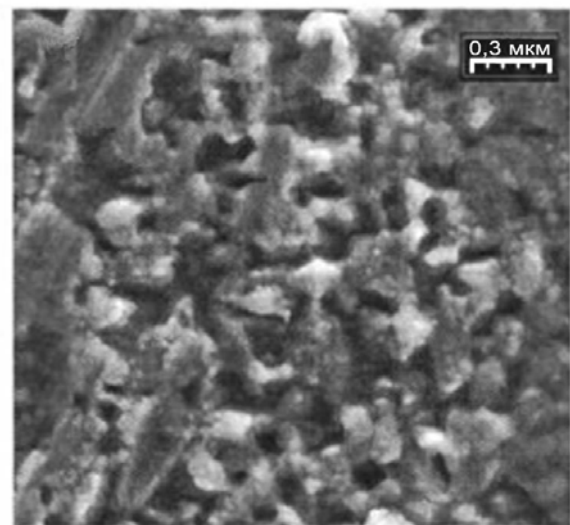


Рисунок 3 – Електронно-мікроскопічна фотографія порошку сплаву на основі вольфраму

Висновки. Запропоновано режими синтезу порошків, що дозволяють з використанням хіміко-металургійного методу одержати нанопорошкові сплави на основі вольфраму із заданими хімічним складом і фізико-хімічними властивостями. На основі встановлених закономірностей розроблено підходи до управління властивостями нанопорошків на основі вольфраму на стадії їх формування.

Дана робота була частково профінансована в рамках програми українсько-в'єтнамського співробітництва (проект № М/39-2013).

Бібліографічний список

1. **Debata, M.** Effect of boron addition on sintering of tungsten based alloys [Text] / M. Debata, A. Upadhyaya // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 2539-2541. – Bibliog.: p. 2541.
2. **Rittel, D.** Dynamic fracture of tungsten base heavy alloys [Text] / D. Rittel, G. Weisbrod // *Intern. J. Fract.* – 2001. – Vol. 112. – P. 87-98. – Bibliog.: p. 97-98.
3. **Eroglu, S.** Surface hardening of tungsten heavy alloys [Text] / S. Eroglu, H. Erken, T. Baykara // *Scripta materialia.* – 1998. – Vol. 38, No 1. – P. 131-136. – Bibliog.: p. 136.
4. **Zhigang, Wei.** Influence of microstructure on adiabatic shear localization of pretwisted tungsten heavy alloys [Text] / Wei Zhigang // *Intern. J. Impact Eng.* – 2000. – Vol. 24. – P. 747-758. – Bibliog.: p. 757-758.
5. **Малишев, В. В.** Електрохімічний синтез інтерметалідів нікель (кобальт) – молибден (вольфрам) [Текст] / В. В. Малишев, А. І. Габ // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2005. – № 5. – С. 61-68. – Библиогр.: с. 68.
6. **Мальшев, В. В.** Электрохимическое поведение кобальта и электроосаждение кобальт-молибденовых (вольфрамовых) сплавов в оксидных расплавах [Текст] / В. В. Мальшев // *Защита металлов.* – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 607-612. – Библиогр.: с. 612.
7. **Мальшев, В. В.** Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлами VIA группы из ионных расплавов [Текст] / В. В. Мальшев // *Физико-химия поверхности и защита металлов.* – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 339-357. – Библиогр.: с. 356-357.
8. **Фадеев, А. А.** Получение композитных нанопорошков W-Ni-Fe в термической плазме дугового разряда [Текст] / А. А. Фадеев, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* – 2013. – Т. 2, № 2. – С. 66-71. – Библиогр.: с. 71.
9. **Ryu, T.** Plasma Synthesis of tungsten carbide nanopowder from tungsten hexachloride [Text] / T. Ryu, H. Y. Sohn, K. S. Hwang and etc. // *Hightemperature materials and processes.* – 2008. – Vol. 27. – P. 91-96. – Bibliog.: p. 96.
10. **Kim, J. C.** Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process [Text] / J. C. Kim, B. K. Kim // *Scripta materialia.* – 2004. – Vol. 50. – P. 969-972. – Bibliog.: p. 972.
11. **Su, C.-Y.** Tungsten oxide nanopowders and nanorods prepared by a modified plasma arc gas condensation technique [Text] / C.-Y. Su, H.-C. Lin, T.-K. Yang etc. // *Materials Transactions.* – 2009. – Vol. 50, No 11. – P. 2593-2597. – Bibliog.: p. 2597.
12. **Sahoo, P. K.** Chemical, structural, and morphological characterization of tungsten nanoparticles synthesized by a facile chemical route [Text] / P. K. Sahoo, S. Srinivas, K. Kamal etc. // *Journal of materials research.* – 2011. – Vol. 26, No 5. – P. 652-657. – Bibliog.: p. 657.
13. **Chen L.** Synthesis of thermochromic W-doped VO₂ (M/R) nanopowders by a simple solution-based process [Text] / L. Chen, C. Huang, G. Xu etc. // *Journal of nanomaterials.* – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 491051. – 8 p.p.
14. **Madadi, A.** A new approach for the synthesis of tungsten nanopowders [Text] / A. Madadi. – Dissertation No 1451113. – University of Nevada, Reno, USA, 2007. – 67 p. – Bibliog.: p. 67.
15. **Баранов, Г. А.** Получение наноразмерных порошков при переработке отходов на основе вольфрамосодержащих сплавов, исследование их гранулометрического состава [Текст] / Г. А. Баранов, М. В. Гавриш, Д. Д. Санникович // *Вісник КПІ. Сер. Машинобудування.* – 2011. – № 63. – С. 42-46. – Библиогр.: с. 46.
16. **Малишев, В. В.** Розділення кобальту та карбиду вольфраму анодним розчиненням твердих сплавів у розчинах фосфорної кислоти [Текст] / В. В. Малишев, А. І. Габ // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 109-111. – Библиогр.: с. 111.
17. **Малишев, В. В.** Ресурсозберігаючі способи переробки відходів твердих сплавів «карбід вольфраму-кобальт» та екстракції вольфраму з вольфрамових концентратів [Текст] / В. В. Малишев, А. І. Габ // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – Запоріжжя : РВВ ЗДІА. – 2008. – Вип. 18. – С. 84-92. – Библиогр.: с. 91-92.
18. **Hara, Y.** New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications [Text] / Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, H. Itagaki // *Applied Catalysis A: General.* – 2007. – Vol. 332, Iss. 2. – P. 289-296. – Bibliog.: p. 296.
19. **Wu, X.** Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature [Text] / X. Wu, J. Luo, B. Lu etc. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2009. – Vol. 19, Suppl. 3. – P. 785-789. – Bibliog.: p. 789.
20. **Schulmeyer, W. V.** Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides [Text] / W. V. Schulmeyer, H. M. Ortner // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2002. – Vol. 20, Iss. 4. – P. 261-269. – Bibliog.: p. 269.
21. **Корж, А. Ф.** Установка для осаждения материалов из газовой фазы [Текст] / А. Ф. Корж, Ю. Ф. Лонин, Ю. О. Пилипец и др. // *Физическая инженерия поверхности.* – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 98-100. – Библиогр.: с. 100.
22. **Гостищев, В. В.** Особенности металлотермического восстановления оксида вольфрама в ионных расплавах [Текст] / В. В. Гостищев, С. Н. Химухин, М. А. Теслина, И. А. Астапов // *Вестник ТОГУ.* – 2012. – № 4 (27). – С. 101-106. – Библиогр.: с. 106.
23. **Альмов, М. И.** Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами [Текст] / М. И. Альмов, И. В. Трегубова, К. Б. Поварова и др. // *Металлы.* – 2006. – № 3. – С. 37-40. – Библиогр.: с. 40.

24. **Gromov, A.** Interaction of tungsten nanopowders with air under different conditions [Text] / A. Gromov, Y.-S. Kwon, P.-P. Choi // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52, No 5. – P. 375-380. – Bibliog.: p. 380.
25. **Kwon, Y. S.** Features of passivation, oxidation and combustion of tungsten nanopowders by air [Text] / Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin etc. // International journal of refractory metals and hard materials. – 2004. – Vol. 22, No 6. – P. 235-241. – Bibliog.: p. 241.
26. **Tolochko, O. V.** Effects of tungsten nanoparticles additions on the densification of micron size tungsten powder [Text] / O. V. Tolochko, O. G. Klimova, S. S. Ordanian etc. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 21. – P. 192-199. – Bibliog.: p. 199.
27. **Скороход, В. В.** Дисперсные порошки тугоплавких металлов [Текст] / В. В. Скороход, В. В. Паничкина, Ю. М. Солонин, И. В. Уваров. – Киев : Наукова думка, 1979. – 172 с. – Библиогр.: с. 160-169. – 1150 экз.

Стаття надійшла до редакції 10.07.2014 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>