

12. Технологическая инструкция 25000.20063. Приготовление раствора синтетического каучука в бензине. – К.: ИСМ АН УССР, 1979. – 11 с.
13. Технологическая инструкция 25000.20072. Замешивание твердосплавных смесей. – К.: ИСМ АН УССР, 1980. – 10 с.
14. Дымов А.М. Технический анализ (методы определения содержания элементов). – М.: Металлургия, 1964. – С. 31–51.

Надійшла 09.06.15

УДК 669.017.112:669.27

И. В. Андреев, канд. техн. наук, **И. А. Гнатенко**, **А. А. Матвейчук**;
В. П. Бондаренко, член-корр. НАН Украины

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Исследовано совмещенное восстановление смесей оксидов вольфрама, кобальта, никеля и меди. Показано, что добавки оксидов кобальта, никеля и меди при восстановлении оксида вольфрама, оказывают различное влияние на процесс роста частиц вольфрама в закрытом реакторе.

Ключевые слова: вольфрам, восстановление, закрытый реактор.

Как известно, композиционные материалы на основе вольфрама с кобальтом, никелем, медью, а также и другими металлами, широко используются в современной технике: в твердых сплавах типа WC-Co, WC-Ni; тяжелых сплавах типа W-Ni-Fe, W-Ni-Cu и других композиционных материалах [1–4].

В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины в последние годы выполнялись работы по совершенствованию процессов получения порошков вольфрама W различной зернистости (2–1000 мкм) [5–7]. При этом основное внимание уделялось исследованиям процессов получения особо крупных порошков W. Необходимым условием для обеспечения роста частиц вольфрама являлось применением в качестве активатора роста частиц вольфрама водородной газовой среды, насыщенной паром воды в закрытом реакционном пространстве [5].

В настоящей работе исследованы процессы совмещенного получения смесей порошков W с Co, Ni и Cu, с применением закрытого реакционного пространства.

Методика эксперимента

Для исследования совмещенного восстановления тугоплавких металлов в двойных и тройных системах были использованы порошки оксидов вольфрама (WO₃), никеля (NiO), кобальта (Co₃O₄) и меди (Cu₂O). Из этих порошков приготовлены смеси следующих составов: 94%W + 6%Ni, 94%W + 6%Co, 93%W + 6%Ni + 1%Cu, 93%W + 6%Co + 1%Cu. Восстановление смесей оксидов осуществляли с использованием закрытого реакционного пространства и водородной газовой среды, насыщенной парами воды. Наиболее полно принцип работы "закрытого реактора" описан в работе [5]. Процесс восстановления проводили при температуре 1100 °С и выдержке при указанной температуре 4 ч. На полученных продуктах определяли степень восстановления путем взвешивания контейнера с порошком до эксперимента и после его проведения. Морфологию полученных смесей тугоплавких металлов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа.

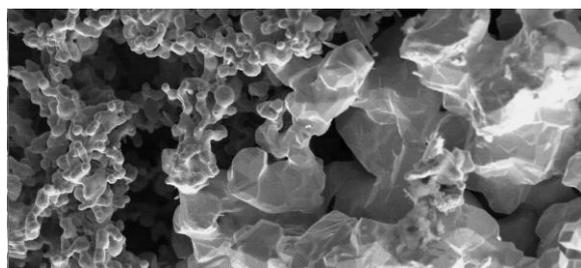
Результаты эксперимента и их обсуждение

Потеря массы при восстановлении смесей оксидов и степень восстановления их в закрытом реакторе приведены в таблице.

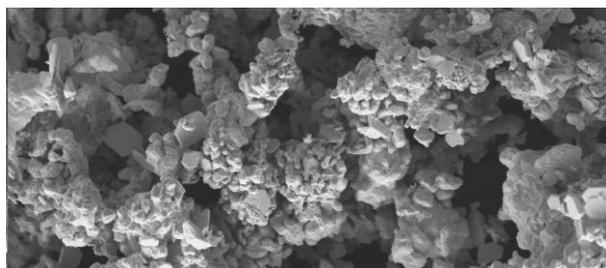
Результаты восстановления водородом оксидных систем в закрытом реакторе

Состав смеси, % (по массе)	Потеря массы при восстановлении, $\Delta m_{\text{эксп}}$, %	Расчетная потеря массы, $\Delta m_{\text{расч}}$, %	Степень восстановления, α , %
W(94%) + Ni(6%)	20,7	20,7	100,0
W(94%) + Co(6%)	22,0	21,3	103,2
W(93%) + Ni(6%) + Cu(1%)	20,6	20,6	100,0
W(84%) + Co(15%) + Cu(1%)	21,7	21,5	100,9

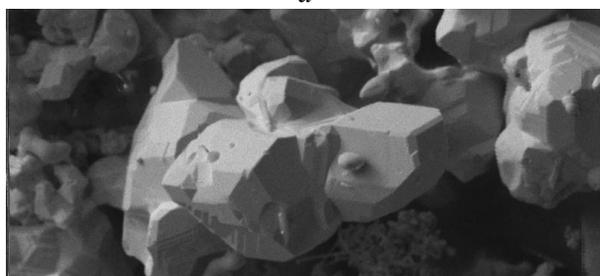
Как видно из табл. 1, во всех вариантах смесей происходит полное восстановление оксидов металлов. Значения степени восстановления смесей оксидов выше 100 % обусловлено некоторой потерей навески вследствие кристаллизации частиц вольфрама из газовой фазы вне контейнера [5; 6]. В то же время наличие в смеси с вольфрамом никеля или кобальта приводит к изменению размеров и формы частиц полученных порошков вольфрама по сравнению с процессом восстановления чистого WO_3 в закрытом реакторе (см. рисунок).



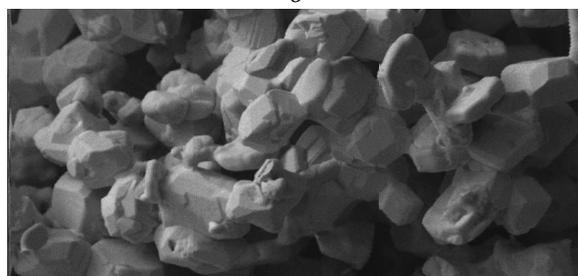
a



б



с



д

Общий вид восстановленных смесей порошков оксидов тугоплавких металлов в закрытом реакторе: а – W(94%) + Ni(6%); б – W(94%) + Co(6%); в – W(93%) + Ni(6%) + Cu(1%); г – W(84%) + Co(15%) + Cu(1%). Увеличение – 800

По результатам полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что восстановленные смеси порошков двойных и тройных смесей оксида вольфрама с порошками оксидов металлов-связки имеют различные морфологические характеристик в зависимости от используемого металла-связки. Так, при использовании в качестве металла-связки кобальта получается сыпучий продукт реакции (*б* на рисунке), состоящий из конгломератов диаметром 30–60 мкм, внутри которых содержатся частицы размером 1–5 мкм. Таким образом, происходит значительно измельчение получаемых частиц вольфрама, по сравнению с процессом восстановления чистого, без примесей оксида WO_3 . Это может быть обусловлено тем, что в процессе восстановления двойной системы оксидов $WO_3 + Co_3O_4$ происходит образование интерметаллидов Co_3W и Co_7W_6 [8], что в результате реакционной способности тормозит рост частиц вольфрама. Образование интерметаллидов подтверждается применением спектрального анализа, путем исследования продукта

реакции в различных характеристических излучениях. Несколько иным образом ведет себя система W–Ni (*a* на рисунке). В этом случае наблюдалось весьма значительное спекание порошка в процессе восстановления, в отличие от порошков системы W–Co. Спекание смеси W–Ni при восстановлении обусловлено тем, что происходит образование только одного интерметаллида Ni₄W (для системы W–Ni). Этот интерметаллид по составу близок к предельно насыщенному твердому раствору W в Ni. Далее, Ni₄W разлагается на твердый раствор и вольфрам при температуре ~970 °С. Образование широкой области твердых растворов W в Ni и Ni в W и приводит к повышенной спекаемости смеси W и Ni, получаемых при восстановлении их оксидов.

В тройных системах W–Co–Cu и W–Ni–Cu даже небольшое (1 мас. %) содержание Cu оказывает существенное влияние как на форму кристаллов W так и степень агломерирования порошков (*в, з* на рисунке). Отсутствие растворимости W в Cu и Cu в W, а также химического взаимодействия с образованием интерметаллидов, приводит к тому, что границы W приобретают заметную огранку. Однако скорость их роста существенно меньше, чем при восстановлении чистого WO₃. Поэтому можно считать, что наличие в смеси порошков меди препятствует осуществлению переноса W через газовую фазу за счет плакирования мелких частиц и части площади граней более крупных частиц.

Выводы

1. Применение оксида кобальта при совмещенном процессе восстановления оксидов вольфрама и кобальта приводит к существенному (2–3 раза) торможению процесса роста частиц вольфрама в закрытом реакторе. Вероятно, кобальт выступает в роли ингибитора роста частиц вольфрама. Такой эффект является весьма перспективным в условиях производства особомелкозернистых твердых сплавов или вольфрамовых материалов с мелкозернистой структурой.

2. Совмещенное восстановление смесей оксидов вольфрама и никеля, а также смесей оксидов вольфрама с никелем, кобальтом и медью оказывает меньшее влияние на процесс роста частиц вольфрама. Таким образом возможно получение крупнозернистых порошковых композиционных материалов на основе вольфрама.

Досліджено суміщене відновлення сумішей оксидів вольфраму, кобальту, нікелю та міді. Показано, що добавки оксидів кобальту, нікелю й міді при відновленні оксиду вольфраму, впливають на процес росту частинок вольфраму в закритому реакторі.

Ключові слова: вольфрам, відновлення, закритий реактор.

Investigations of the combined process of reduction of oxides of tungsten, cobalt, nickel and copper. It is shown that the addition of oxides of cobalt, nickel and copper in reduction process of tungsten oxide have different effects on the process of particle growth of tungsten in a closed reactor.

Keywords: tungsten, process of reduction, closed reactor.

Литература

1. German R.M. Critical developments in tungsten heavy alloys / R.M. German / in: A. Bose, R.J. Dowding (Eds.) // Tungsten and Tungsten Alloys, MPIF, Princeton, NJ. – 1992, – P. 3–13.
2. Бондаренко В.П. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно-контролируемой газовой среде / В.П. Бондаренко, Э.Г. Павлоцкая // – К.: Наук. Думка, 1995. – 204 с.
3. Панов В.С. Технологии и свойства спеченых твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилии, В.А. Фальковский // М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
4. Lassner E. Tungsten / E. Lassner, W.D. Schubert // N. Y.: Kluwer, 1999. – 422 p.
5. Особенности восстановления вольфрама из его оксида WO₃ в закрытом реакторе / В.П. Бондаренко, И.В. Андреев, И.В. Савчук, Л.М. Мартынова, А.Н. Ващенко // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 2. – С. 35–44.
6. Бондаренко В.П. Кинетический анализ реакций восстановления WO₃ водородом в закрытом реакторе / В.П. Бондаренко, И.В. Андреев // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 2. – С. 43–51.
7. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC / V.P. Bondarenko, I.V. Andreyev, I.V. Savchuk et al. // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – v. 39. – P. 18–31.
8. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко // в 2 т. – М.: Металлургия, 1962.

Поступила 01.06.15