

Одержання порошку ВН-4 із твердих сплавів на основі карбіду вольфраму

А. В. Срібна, В. М. Срібний, Ф. І. Цюпко,
М. М. Ларук, І. Б. Заморило

Державне підприємство “Аргентум”, Львів, Україна argentum@lviv.farlep.net

Для виробництва композиційних контактних матеріалів, що працюють у високовольтних і важконавантажених комутаційних апаратах, застосовують жаростійкі компоненти на основі суміші порошків вольфраму і 4% нікелю (ВН-4). Досліджено можливість електрохімічного перероблення вторинної сировини — застарілих серцевин бронебійних снарядів для одержання таких порошків.

Ключові слова: *електричні контакти, переробка вторинної сировини, тверді сплави, карбід вольфраму.*

Порошок ВН-4 складається із суміші вольфраму та 4% нікелю і його використовують для виготовлення електричних контактів, попередньо пресуючи пористі заготовки необхідної форми і в подальшому просочуючи розплавом міді або срібла [1]. Вихідними речовинами для одержання порошку ВН-4 є оксид вольфраму WO_3 та карбонат нікелю $NiCO_3$.

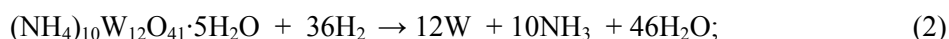
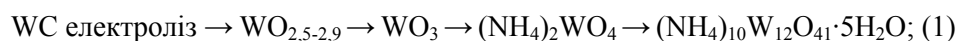
Вторинна сировина, що містить вольфрам та нікель, — це серцевини застарілих бронебійних снарядів, основним компонентом яких є карбід вольфраму, а в'язуча добавка — 7—8% нікелю. Такі матеріали називають псевдосплавами карбідного типу $WC-Ni$ (табл. 1).

Нами розроблений новий метод перероблення вольфрамвмісної сировини карбідного типу із застосуванням електролізу з активним анодом у розчинах сульфатної кислоти [2], який має значні економічні переваги. Цим методом можна здійснювати процес розчинення вторинної сировини з одержанням оксидів вольфраму, а із них — вольфрамату амонію і далі паравольфрамату амонію $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$

Т а б л и ц я 1. Хімічний склад вторинної сировини із сплавів $WC-Ni$

Вторинна сировина	Хімічний склад, % (мас.)			Вміст компонентів, % (мас.)	
	W	Ni	C	WC	Ni
Серцевини висотою 70 мм і діаметром 18 мм 28 мм	87,10	7,21	5,69	92,79	7,21
	87,12	7,20	5,68	92,80	7,20

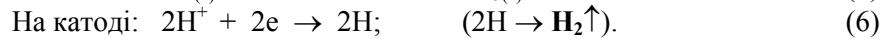
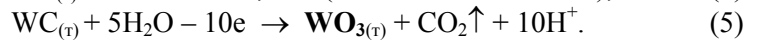
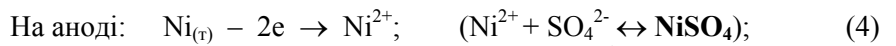
(схема 1), який є технологічно зручним напівпродуктом для виробництва високоякісного вольфраму (схема 2) чи карбіду вольфраму (схема 3):



Процес анодного окиснювального розчинення компонентів серцевин бронебійних снарядів у розчинах сульфатної кислоти здійснювали на укрупненій лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1. Основним апаратом установки був електролізер прямокутної форми таких розмірів: ширина 230, довжина 240, висота 380 мм. В електролізері розміщали два насипні аноди у вигляді спеціальних корзин, в які поміщали серцевини. Електролітом слугував розчин, що містив $(1-n)M H_2SO_4 + nM NiSO_4$ (де $n \leq 0,6$).

Мета досліджень — визначення технологічних умов, за яких можна одержувати високу інтенсивність процесу за низьких питомих енергозатратах.

Під час анодного сульфатнокислотного розчинення серцевин відбуваються такі основні процеси.



Встановлено, що під час анодного розчинення сердцевин напруга спочатку різко зростає (рис. 2, I). Це зумовлено утворенням на поверхні плівки, потім напруга зменшується (рис. 2, II), що можна пояснити появою мікропор на утвореній плівці, і, нарешті, напруга повільно зростає унаслідок формування товстого оксидного шару з тріщинами та кавернами. Зазначене свідчить, що забезпечити інтенсивний процес анодного розчинення практично неможливо без усунення з поверхні сердцевин оксидів.

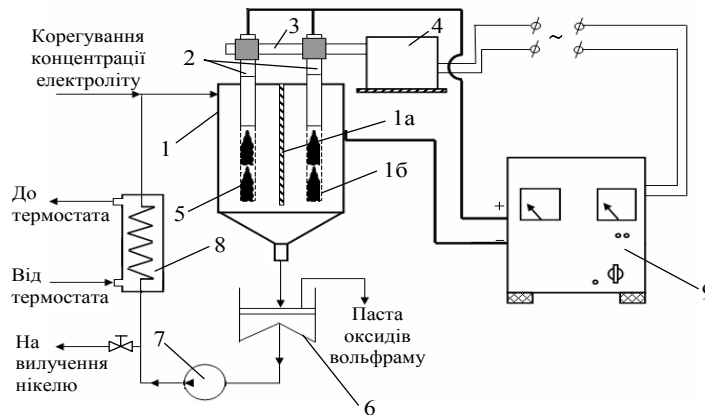


Рис. 1. Схема укрупненої лабораторної установки для дослідження окиснювального сульфатнокислотного розчинення сердцевин бронебійних снарядів: 1 — титанова ванна (катод); 1а — перегородка; 1б — анодна корзина; 2 — кріплення корзинок; 3 — консольні штанги; 4 — вібраційна установка; 5 — сердцевини; 6 — фільтр; 7 — насос; 8 — охолоджувач; 9 — живлення.

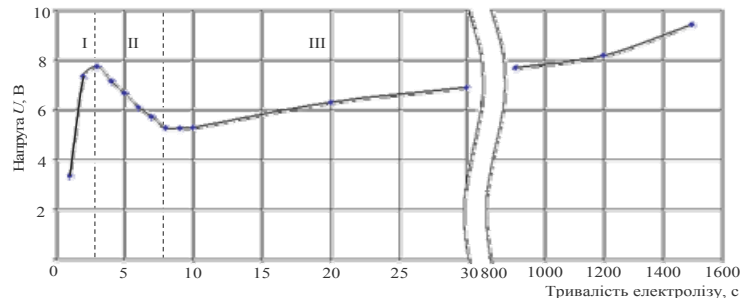


Рис. 2. Залежність напруги електролізу від часу перебігу процесу окиснювального розчинення сердцевини у розчині 1М сульфатної кислоти при 293 К та анодній густині струму 10 А/дм².

Показано, що вібрування анодних корзинок спричиняє звільнення поверхні сердцевин від оксидної плівки, а відтак сприяє зниженню напруги електролізу та підвищенню його інтенсивності. Встановлено, що найкращі показники можна одержати за частоти коливань 50 Гц та переривистого вібрування з тривалістю вібрація : пауза = 1 : 3 (хв).

Були визначені умови процесу, за яких можна забезпечити високу інтенсивність анодного розчинення за низьких питомих витрат енергії. Приведену густину струму змінювали у межах 7,5—50 А/дм². Узагальнені результати цих досліджень наведені у табл. 2 і на рис. 3.

Як видно на рис. 3, з підвищенням густини струму інтенсивність процесу спочатку збільшується прямо пропорційно, потім за густини струму ~25 А/дм² це зростання сповільнюється і за 50 А/дм² практично залишається незмінним. Питомі витрати енергії із збільшенням густини струму спочатку зростають дещо у меншій мірі (крива 2), а за густини струму приблизно 25 А/дм² і більш різко зростають, що можна пояснити перебігом за високих густин струму побічних процесів, зокрема виділення кисню.

Т а б л и ц я 2. Продуктивність Π та питомі витрати електроенергії W анодного окиснювального перероблення серцевин броньбійних снарядів в укрупненому лабораторному електролізері за температури 323 К та різних початкових приведених густин струму $i_{\text{пр}}$

m , кг		$i_{\text{пр}}$, А/м ²	W , кВт·год/кг		Π^* , кг/м ² ·год	
WC—Ni	WO ₃		WC—Ni	WO ₃	WC—Ni	WO ₃
0,0956	0,1086	750	3,22	2,83	0,43	0,49
0,1380	0,1518	1000	3,29	2,99	0,57	0,69
0,1597	0,1729	1250	4,05	3,99	0,71	0,78
0,2021	0,2223	1500	4,57	3,93	0,86	1,01
0,2308	0,2608	1750	5,02	4,12	1,00	1,18
0,2650	0,3048	2000	4,96	4,32	1,14	1,38
0,0476**	0,0533*	3000	7,44	26,55	1,71	1,93

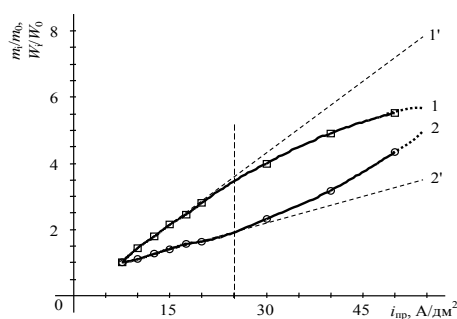
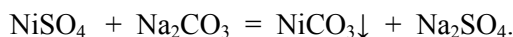


Рис. 3. Залежності зміни відносних маси m_i/m_0 прореагованих серцевин (1, 1') і питомих витрат електроенергії W_i/W_0 (2, 2') від приведеної густини струму $i_{\text{пр}}$, за температур 323 К (m_0 і W_0 — маса прореагованих серцевин і питомі витрати електроенергії за $i_{\text{пр}} = 7,5$ А/дм²).

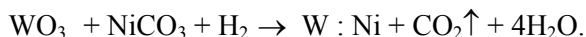
Таким чином, встановлено оптимальні умови процесу анодного розчинення серцевин броньбійних снарядів у розчинах сульфатної кислоти: концентрація електроліту — 1 моль/дм³ H₂SO₄ (вміст іонів нікелю до 0,6 М), температура — 323—328 К; переривиста вібрація анодних корзин за співвідношення вібрація : пауза = 1 : 3 (хв), частота вібрації — 50 Гц, густина струму — 25—30 А/дм². За таких параметрів питомі витрати енергії становлять близько 7,4 кВт·год/кг маси розчинених серцевин.

Порівняно низькі питомі витрати електроенергії на анодне розчинення псевдосплавів, висока ціна на вольфрам, а також додаткова можливість одержання нікелю дають підстави стверджувати про економічність запропонованого процесу.

Після завершення електролізу і фільтрування електроліту отримується розчин сульфату нікелю в розведеній сульфатній кислоті та пастоподібний осад оксидів вольфраму. З цього розчину осаджували карбонат нікелю за допомогою розчину соди, який після подальшого фільтрування, промивки водою і сушки використовували для виготовлення порошку ВН-4:



Осад оксидів вольфраму доокиснювали до WO₃ та очищали від домішок кип'ятінням у розчині нітратної кислоти, подальшим фільтруванням, промивкою водою і сушкою. Отриманий таким чином оксид вольфраму змішували з розрахованою кількістю карбонату нікелю і відновлювали суміш воднем з точкою роси не вище -62 °С в трубчатій печі при 800—900 °С за схемою



Одержаний порошок вольфраму, легованого нікелем (ВН-4), використовується для пресування заготовок контактів і подальшого просочення їх розплавом міді або срібла. Його дисперсність регулювали температурою і тривалістю відновлення. Чим нижче температура відновлення, тим менші розміри частинок. Для отримання порошку однорідної зернистості відновлення проводили в дві стадії. На першій стадії процес здійснювали при 600—650 °С до отримання в основному коричневого оксиду вольфраму (IV), а на другій — після змішування його з жовтим оксидом вольфраму (VI) завершували відновлення при вищій температурі (700—1000 °С).

Таким чином, вибрана технологічна схема, яка включає доокиснення нікелю на поверхні частинок вольфраму і відновлення його, що покращує змочування вольфраму міддю. Виявлено, що порошок вольфраму, легований нікелем, швидше відновлюється у водневій печі і має вищу стійкість до високотемпературної корозії.

1. *Срибный В. С.* Использование вторичного сырья при получении шихты для электрических контактов // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2001. — С. 99—102.
2. *Пат. 28793 України.* Спосіб перероблення вторинної сировини вольфраму / О. І. Кунтий, В. Р. Івашків, В. Т. Яворський, А. В. Срібна, І. П. Мерцало. — Опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.