

Д. х. н. **Р. А. Апакашев**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉)

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 662.997:[661.665.2:669.27

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Предложен энергосберегающий способ синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама, в котором в качестве исходного вольфрамсодержащего сырья использовали паравольфрамат аммония, спрессованный с углеродсодержащим материалом. Предложенный способ синтеза карбида вольфрама обеспечивает существенное энергосбережение вследствие снижения температуры и уменьшения длительности нагрева исходных реагентов. Показано преобладание в синтезированном материале частиц карбида вольфрама, соответствующих двум основным размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм. Для частиц микронного диапазона характерно наличие четкой огранки, отсутствующей у наноразмерных частиц.

Ключевые слова: огнеупорная керамика, карбид вольфрама, высокодисперсный порошок, синтез, энергосбережение.

В качестве компонентов огнеупорной керамики часто используются материалы, не содержащие в своем составе кислород. В связи с этим промышленное значение приобрели такие характеризующиеся высокотемпературной стойкостью карбиды, как WC, SiC, TaC, TiC [1]. Огнеупоры, изготовленные из этих материалов, обладают повышенными прочностью и коррозионной стойкостью, а также устойчивы к длительному действию высоких температур.

Распространенный способ получения керамики — спекание порошков. При этом имеет значение дисперсность исходного огнеупорного материала. Малый размер частиц спекаемого порошка способен существенно повысить эксплуатационные параметры огнеупорной керамики. Однако получение нано- и микродисперсных порошков различных материалов — энергозатратный процесс, что формирует их высокую стоимость.

Настоящая работа проведена с целью разработки энергосберегающего способа получения высокодисперсного порошка карбида вольфрама. Энергосбережение достигается вследствие снижения температуры и уменьшения длительности синтеза. При этом дополнительно уменьшаются материальные затраты за счет использования доступного вольфрамсодержащего сырья.

Известные способы получения карбидов тугоплавких металлов, как правило, основаны на восстановлении металлосодержащего окисленного сырья с одновременной карбидизацией. При получении карбидов исходят из соответствующих оксидов, которые карбидизируют углеродсодержащим материалом при температурах, составляющих 50–75 % температуры плавления карбидов. Карбид вольфрама удается получать в обычных печах при 1573–1673 К из смеси порошков металлического вольфрама и углеродсодержащего материала. Как правило, карбидизацию ведут в восстановительной (часто — водородной) атмосфере [2–4].

Существенно увеличивает как затраты энергии на получение конечного продукта, так и его себестоимость способ получения наноразмерного порошка карбида вольфрама, включающий нагрев смеси порошка вольфрама и графита в герметичном реакторе. При этом используют порошок вольфрама с размером частиц 10–200 нм, нагрев осуществляют в течение длительного времени (до 70 ч), постоянно вращая герметичный реактор [5].

Минимизировать отмеченные недостатки распространенных способов получения высокодисперсного порошка карбида вольфрама нам удалось, используя в качестве исходного сырья порошок паравольфрамата аммония, спрессованный с углеродсодержащим восстановителем. Использование паравольфрамата аммония обеспечивает существенное энергосбережение, обусловленное уменьшением общей длительности процесса, а также возможностью синтеза при температуре, не превышающей 1273 К. Использование вместо нанопорошка металлического вольфрама порошка параволь-



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

фрамата аммония дополнительно снижает себестоимость получаемого карбида вольфрама.

Паравольфрамат аммония является промежуточным продуктом в распространенном технологическом процессе получения металлического вольфрама из соответствующего концентрата. При нагревании паравольфрамата аммония первоначально происходит его разложение с образованием WO_3 . Затем оксид вольфрама (III) восстанавливают до металла. Товарный паравольфрамат аммония представляет собой рассыпчатый порошок белого цвета, не содержащий комков. Средний размер частиц порошка 25–50 мкм. В процессе термического разложения паравольфрамата размер частиц уменьшается.

Как отмечено выше, вольфрам карбидизируют в восстановительной водородной атмосфере. Однако высокая температура и повышенная концентрация водорода способствуют спеканию частиц. Поэтому полученный продукт подвергают механическому размолу для достижения необходимого размера частиц карбида вольфрама, например равного 4,0–9,0 мкм.

В предлагаемом способе синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама стадии разложения паравольфрамата аммония, восстановления оксида вольфрама (III) и последующей карбидизации металла совмещены. Прессование исходных реагентов способствует увеличению площади контакта поверхности частиц и активизирует химическое взаимодействие углеродсодержащего материала и металлического вольфрама, образующегося из паравольфрамата аммония.

Энергосберегающий синтез высокодисперсного порошка карбида вольфрама апробирован в лабораторных условиях (рис. 1).

Шихту готовили из паравольфрамата аммония и углеродсодержащего материала. Углеродсодержащий материал — порошок активированного угля брали в количестве, на 30–40 % превышающем его стехиометрическое количество для образования карбида вольфрама WC . Шихту помещали в форму для прессования и подвергали давлению не менее $1 \cdot 10^3$ МПа. Прессованные заготовки в форме брикетов помещали в герметичный реактор. Реактор соединяли с атмосферой через гидрозатвор, нагревали до 1273 К и выдерживали при этой температуре 3 ч.

Гидрозатвор (см. рис. 1), соединяющий внутренний объем реактора с атмосферой, обеспечивает повышенное давление восстановительной атмосферы оксида углерода (II) и водорода. Образованию оксида углерода (II) способствует избыток угля и недостаток кислорода в замкнутом пространстве реактора. Газообразный водород образуется при термическом разложении аммиака, выделяющегося при нагревании па-

равольфрамата аммония. Водородсодержащая восстановительная атмосфера обеспечивает полное восстановление металлического вольфрама (III) и его карбидизацию. Относительно невысокая температура в реакторе и малая продолжительность процесса синтеза минимизируют спекание и рост зерен за счет собирательной рекристаллизации получаемого карбида. Это обеспечивает получение высокодисперсного продукта. Важно, что разложение паравольфрамата аммония происходит с выделением газообразных продуктов, не загрязняющих синтезируемый карбид.

После высокотемпературной выдержки реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт извлекали из реактора и отмывали от свободного углеродсодержащего материала сначала водой, а затем этиловым спиртом. Максимальный выход WC составил 94,0 %.

Оптимальные значения давления прессования исходной шихты, соотношения количеств компонентов в шихте, а также объемов прессованных заготовок и внутреннего пространства реактора, температуры и времени получения (прокаливания) продукта установлены опытным путем. Отклонения от оптимальных параметров снижают выход продукта.

Морфологию и химический состав полученного высокодисперсного порошка карбида вольфрама исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Carl Zeiss EVO 40», оборудованного приставкой для химического микроанализа. По данным химического анализа, карбид вольфрама по содержанию углерода близок к стехиометрической формуле. Массовая доля углерода в карбиде не выходит за пределы 5,8–6,2 %. Кроме вольфрама и

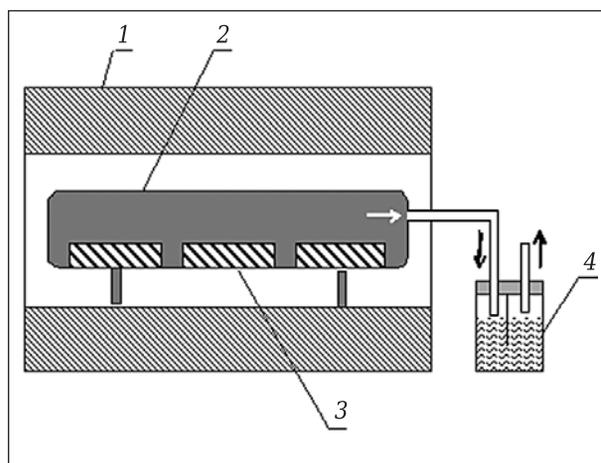


Рис. 1. Схема лабораторной установки для синтеза карбида вольфрама: 1 — нагревательная печь; 2 — реактор; 3 — брикеты из паравольфрамата аммония и активированного угля; 4 — гидрозатвор. Стрелками указано направление отвода избыточного давления реакционных газов

углерода, в карбиде установлено наличие кислорода, массовая доля которого в отдельных частицах достигает 2,1 %.

Характерная микроструктура порошка синтезированного карбида вольфрама, позволяющая оценить геометрию и линейные размеры его отдельных частиц, показана на рис. 2. В синтезированном материале отмечается количественное преобладание частиц карбида вольфрама, соответствующих двум размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм. В результате морфология полученного порошка WC представлена крупными частицами карбида вольфрама, окруженными мелкими частицами. При этом для частиц микронного диапазона характерно наличие четкой огранки, отсутствующей у наноразмерных частиц [6].

Таким образом, предложенный способ синтеза карбида вольфрама WC обеспечивает существенное энергосбережение за счет понижения температуры и уменьшения длительности нагрева реагентов. Использование паравольфрамата аммония в качестве исходного сырья также снижает материальные затраты на получение карбида вольфрама.

Способ позволяет получать высокодисперсный карбид вольфрама. В синтезированном

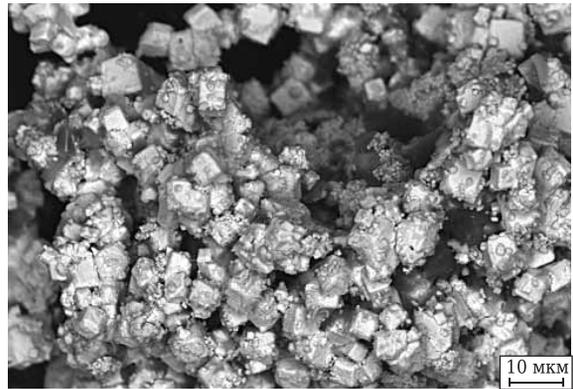


Рис. 2. Микроструктура синтезированного порошка карбида вольфрама WC

материале преобладают частицы карбида вольфрама, соответствующие двум основным размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм.

Результаты настоящей работы получены в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Библиографический список

1. **Ершова, Т. Б.** Разработка и получение порошковых материалов с использованием вольфрамсодержащего минерального сырья / Т. Б. Ершова, А. Д. Верхотуров, В. Л. Бутуханов // Перспективные материалы. — 2011. — № 4. — С. 86–91.
2. **Фальковский, В. А.** Твердые сплавы / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко. — М.: ИД «Руда и Металлы», 2005. — 416 с.
3. **Кучменова, М. К.** Анализ состояния и перспективы производства ультрадисперсных и нанокристаллических порошков карбида вольфрама / М. К. Кучменова // Российское предпринимательство. — 2010. — № 1. — С. 90–94.
4. **Курлов, А. С.** Фазовые равновесия в системе W – C и карбиды вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 7. — С. 687–708.

5. **Пат. 2414992 РФ.** Способ получения нанопорошка карбида вольфрама / Архипов В. А., Ворожцов А. Б., Ворожцов С. А. и др. — № 2009101478 ; заявл. 19.01.09 ; опубл. 27.03.10.
6. **Давыдов, С. Я.** Утилизация пыли печей кальцинации глинозема, содержащей наночастицы / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. Н. Корюков // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 10–13. ■

Получено 10.12.14

© Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

www.ccs-cicc.com/CICC-9

г. Гуйлинь, Китай