

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 61.72.S-, 81.07.Bc, 81.10.Dn, 81.70.Jb

Синтез ультрадисперсних порошків на основі вольфраму відновленням у водні

Н. Ф. Кущевська, М. Г. Залюбовський, В. В. Малишев

*Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»,
вул. Львівська, 23,
03115 Київ, Україна*

Розроблено метод одержання ультрадисперсних порошків на основі вольфраму. Встановлено режими синтезу, які дозволяють одержувати порошки на основі вольфраму із заданим комплексом властивостей. Одержано характеристики допованих порошків на основі вольфраму: хімічний і фазовий склади, розміри часток та їхніх агломератів.

Ключові слова: хімічне осадження, відновлення у водні, ультрадисперсні порошки вольфраму, хімічний склад, фазовий склад.

Method for obtaining ultrafine powders on the base of tungsten is developed. Synthesis regimes allowing to obtain the powders on the base of tungsten with a given set of properties are elaborated. For the synthesis of tungsten-based powders with a given composition, a method combining chemical deposition of metal hydroxides from solutions of the corresponding salts to obtain metal oxides with their subsequent reduction in hydrogen is used. An intermediate for the production of tungsten-based powders is obtained in two methods. According to the first method, the product is fabricated by mechanical mixing of nickel, iron, and cobalt hydroxides with tungstic acid. The second one is carried out by mixing tungstic acid with aqueous solutions of nickel, iron, and cobalt salts with the subsequent evaporation of the mixture to dryness with continuous stirring and washing with acetone or alcohol to remove chlorine anions. The following characteristics of doped powders on the

Corresponding author: Nina Fedorivna Kushchevska
E-mail: nina-1947@ukr.net

*Open International University of Human Development 'Ukraine',
23 Lvivska Str., UA-03115 Kyiv, Ukraine*

Citation: N. F. Kushchevska, M. G. Zaliubovskiy, and V. V. Malyshev, Synthesis of Ultrafine Tungsten-Based Powders by Reduction in Hydrogen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 2: 173–181 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.02.0173](https://doi.org/10.15407/mfint.43.02.0173).

base of tungsten are studied: chemical and phase compositions, distributions of sizes of particles and their agglomerates.

Key words: chemical deposition, reduction in hydrogen, ultrafine tungsten-based powders, chemical composition, phase composition.

(Отримано 27 травня 2020 р.; остаточн. варіант — 8 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

Використання ультрадисперсних порошкових матеріалів у техніці є одним із перспективних напрямів сучасного матеріалознавства. Останнім часом проводять інтенсивні дослідження щодо створення вольфрамових стопів із підвищеним вмістом Вольфраму та з матрицями, які забезпечують високу здатність до локалізації адіабатичного зсуву та дозволяють підвищувати спеціальні властивості стопів [1–4]. Одним із способів одержання таких стопів є високотемпературний електрохімічний синтез [5–7]. Проте, висока температура процесу (1173–1223 К) обмежує можливість його практичного застосування.

На сьогодні, для одержання ультрадисперсних порошоків на основі вольфраму застосовують такі методи: метод дугового розряду в термічній плазмі [8], плазмохімічний синтез [9], метод хімічної конденсації [10, 11], метод термолізу карбонілатів [12] і синтезу у водних розчинах [13]. Зазначені, а також інші методи класифіковано у роботі [14]. Перспективними є роботи щодо одержання порошоків на основі вольфраму з вольфрамовмісних відходів [15–17]. Останнім часом, велика увага приділяється одержанню порошоків вольфраму водневим відновленням, практичну реалізацію якого докладно описано у роботах [18–23]. Для застосування порошоків вирішальне значення мають їхня стійкість до окиснення [24, 25] та гранулометричний склад [26].

Метою роботи була розробка низькотемпературних методів, які дозволяють під час одержання ультрадисперсних порошоків регулювати структуру та властивості одержуваних кінцевих матеріалів.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі для синтезу ультрадисперсних порошоків заданого складу на основі вольфраму використано метод, який поєднує послідовно хімічне осадження гідроксидів металів із розчинів відповідних солей із одержанням оксидів металів з подальшим їх відновленням у середовищі водню. Проміжний продукт для одержання порошоків на основі вольфраму одержували двома способами. За першим способом одержання проводили механічним змішуванням гідрокси-

дів нікелю, заліза та кобальту з вольфрамовою кислотою. За другим способом одержання проводили змішуванням із вольфрамовою кислотою водних розчинів солей нікелю, заліза, кобальту з випаровуванням суміші і одночасним безперервним перемішуванням до сухого залишку та промиванням ацетоном або спиртом для видалення аніонів Хлору. Одержували напівпродукт — порошок на основі вольфраму, який за даними рентгенофазового аналізу є сумішшю оксидів.

За першим способом складно контролювати хімічний склад порошоків, оскільки, у процесі їх одержання до 10% мас. неконтрольовано збільшується вміст заліза в проміжному продукті, що призводить до зменшення вмісту основного компонента — Вольфраму.

Другий спосіб відрізняється технологічною простотою та гнучкістю, не вимагає використання спеціального технологічного устаткування. Спостерігається висока відтворюваність результатів, тому подальші дослідження порошоків проводили за такою методикою. Для одержання проміжного продукту використовували такі матеріали: вольфрамова кислота; хлориди заліза, кобальту та нікелю. Одержані у процесі розчини хлоридної кислоти повертають у процес у замкненому циклі для переведення оксидів металів у хлориди, що робить процес екологічно безпечним.

Аналіз матеріалів здійснювали такими методами. Вміст нікелю, заліза та кобальту визначали методами атомної адсорбційної спектроскопії (ААС) та атомно-емісійної спектроскопії з індукційною плазмою (АЕС і ІНП). Використовували плазмовий спектрометр «Ультіма-2» (фірма «Жобен Івон», Франція) і спектрометр атомної адсорбції «ААС-3» (Німеччина). Вміст Хлору визначали титриметрично. Фазовий склад порошоків визначали методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 (з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання $1,541781 \cdot 10^{-10}$ м) з математичною обробкою результатів і використанням інформації каталога даних ASTM. Питому поверхню порошоків визначали за низькотемпературною адсорбцією–десорбцією азоту на установці ГХ-1.

Водневе відновлення одержаного проміжного продукту на основі вольфраму виконували на установці Setaram Tag 24 в інтервалі температур 293–1073 К. Електронномікроскопічні дослідження розміру та морфології частинок порошоків виконували на сканувальному електронному мікроскопі «Leo-430i».

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

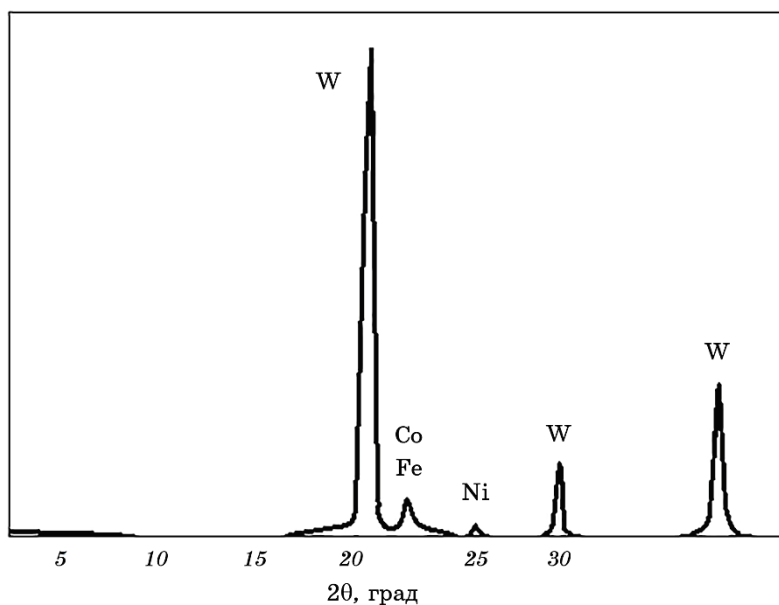
Визначено умови взаємодії твердої вольфрамової кислоти з розчинами солей заліза, нікелю та кобальту. Хімічний склад композицій на основі вольфраму оптимальний за концентрацій розчинів 5–75 г/л. У таблиці 1 наведено результати рентгенофазового аналізу

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад проміжного продукту на основі вольфраму.**TABLE 1.** Phase composition of the tungsten-based intermediate.

Фаза	WO ₃	W ₂₀ O ₅₈	NiO	NiFe ₂ O ₄	FeWO ₄	Fe ₂ O ₃	WOCl ₃	Co ₃ O ₄
Вміст, % мас.	64,22	22,43	1,98	3,38	1,98	3,69	0,66	1,66

одержаного продукту на основі вольфраму, а на рис. 1 — рентгенограму відновленого порошку на основі вольфраму.

На рисунку 2 наведено дериватограми проміжного продукту, одержаного у водні та гелії. Відповідно до експериментальних даних водневе відновлення суміші відбувається у декілька етапів і у різних температурних інтервалах. Проте, температурні інтервали та їхні максимуми, які характеризують відновлення як залізною, нікелевою і кобальтовою, так і вольфрамовою складовими у суміші, зміщені у більш низькотемпературний діапазон. Пониження температури водневого відновлення оксидів заліза, нікелю, кобальту пов'язано зі зменшенням площі взаємних контактів окремих частинок цих фаз та їх агломерації, а також зі зниженням парціального тиску води в об'ємі шихти, яка відновлюється у даному температурному діапазоні (473–773 К).

**Рис. 1.** Рентгенограма відновленого порошку на основі вольфраму.**Fig. 1.** X-ray of reduced tungsten-based powder.

У літературі наведено довідкові дані температур відновлення оксидів металів у водні. У роботах [27, 28] вказано на можливість відновлення дисперсних порошків оксиду нікелю в інтервалі температур 533–633 К та 543–773 К відповідно. Температурними інтервалами відновлення оксидів заліза є 287–697 К [29]. У роботі [30] температурний інтервал відновлення дисперсних порошків оксидів вольфраму у водні складає 773–873 К. Наведені у статті експериментальні дані практично співпадають з літературними.

Крім того, вольфрамова кисневмісна складова може бути перешкодою для збільшення частинок заліза, нікелю та кобальту, що також може призводити до зниження температури відновлення залізної, нікелевої та кобальтової складових. Останні, своєю чергою, за даними [8], можуть впливати на електронну структуру початкової оксидної системи вольфраму, сповільнюючи індукційний період зародкоутворення та пришвидшуючи процес відновлення оксиду вольфраму. До того ж, на відновлення оксиду вольфраму впливають не оксиди заліза, нікелю та кобальту, а їхні відновлені фази. Збільшення числа центрів зародкоутворення на поверхні кристалітів оксиду вольфраму, якими є відновлені частинки заліза, нікелю та кобальту, пришвидшує процес відновлення оксиду вольфраму.

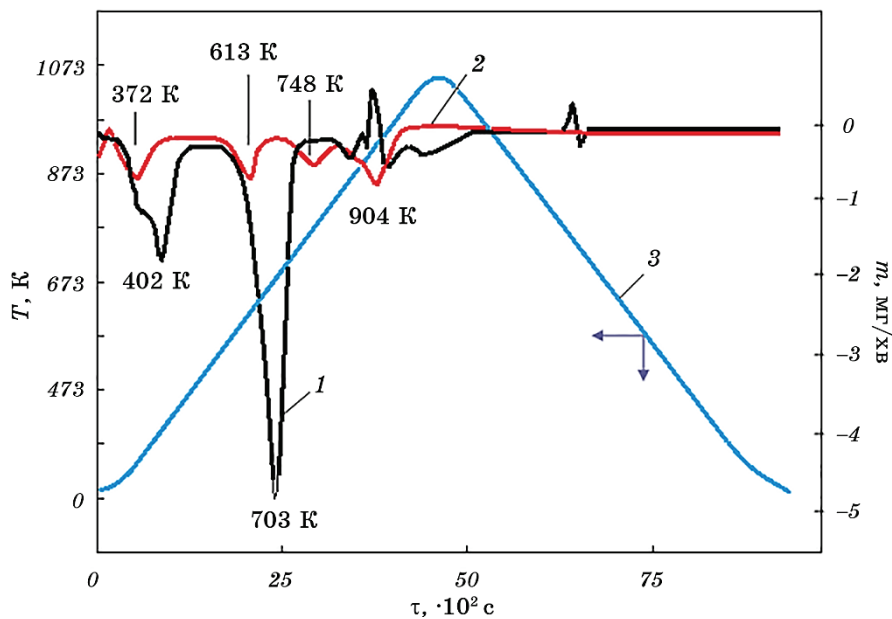


Рис. 2. Дериватограми проміжного продукту, одержаного у гелії (1), водні (2) та крива зміни температури (3).

Fig. 2. Derivatograms of the intermediate obtained in helium (1), hydrogen (2) and temperature curve (3).

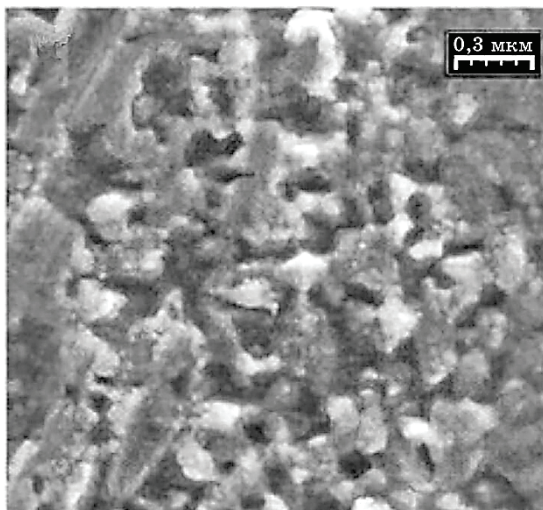


Рис. 3. Мікрофотографія ультрадисперсного порошку на основі вольфраму.

Fig. 3. Photomicrograph of ultrafine tungsten-based powder.

В експерименті випробувано декілька температурних режимів водневого відновлення для одержання порошків заданого складу. Такі параметри відновлення, як температура та тривалість відновлення, варіювали у діапазоні 923–1173 К впродовж 1–2 год. Досліджено структуру, фазовий склад і дисперсність синтезованих порошків, які впливають на механізм консолідації та властивості масивних зразків. На рисунку 1 наведено рентгенограму відновленого порошку на основі вольфраму. Рентгенівським аналізом встановлено фазовий склад відновленого порошку стопу на основі вольфраму, % мас.: W — 87,72; Fe — 3,09; Ni — 6,56; Co — 0,88. Хімічний склад відновленого порошку стопу на основі вольфраму складає, % мас.: Fe — 1,8; Ni — 7,2; Co — 1,1; W — решта.

На рисунку 3 наведено мікрофотографію ультрадисперсного порошку на основі вольфраму. Електронномікроскопічні дослідження показали, що порошок складається з частинок, які є щільними агломератами, середній розмір яких становить близько 300–400 нм. Питому поверхню порошку на основі вольфраму визначено методом БЕТ. Вона складає $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$, що відповідає середньому розміру частинок (за густини матеріалу $18,6 \text{ г}/\text{см}^3$) близько 300 нм.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано синтез ультрадисперсних порошків на основі вольфраму відновленням у водні. Встановлено, що у діапазоні темпера-

тур 923–1173 К упродовж 1–2 годин одержуються порошки з фазовим складом за вмістом Вольфраму близько 90% з середнім розміром частинок 300–400 нм з питомою поверхнею $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ за густини матеріалу $18,6 \text{ г}/\text{см}^3$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Debata and A. Upadhyaya, *J. Mater. Sci.*, **39**: 2539 (2004).
2. D. Rittel and G. Weisbrod, *J. Fract.*, **212**: 87 (2001).
3. S. Eroglu, H. Erken, and T. Baykara, *Scr. Mater.*, **38**, No. 1: 131 (1998).
4. Wei Zhigang, *J. Impact Eng.*, **24**: 747 (2000).
5. В. В. Малишев, А. І. Габ, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 5: 61 (2005).
6. В. В. Малышев, *Защита металлов*, **43**, № 6: 607 (2007).
7. В. В. Малышев, *Физико-химия поверхности и защита металлов*, **45**, № 4: 339 (2009).
8. А. А. Фадеев, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков, *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, **2**, № 2: 66 (2013).
9. T. Ryu, H. Y. Sohn, and K. S. Hwang, *High-Temperature Materials and Processes*, **27**: 91 (2008).
10. J. C. Kim and B. K. Kim, *Scr. Mater.*, **50**: 969 (2004).
11. Y. Su, H.-C. Lin, and T.-K. Yang, *Mater. Trans.*, **50**, No. 11: 2593 (2009).
12. P. K. Sahoo, S. Srinivas, and K. Kamal, *J. Mater. Res.*, **26**, No. 5: 652 (2011).
13. L. Chen, Ch. Huang, G. Xu, L. Miao, J. Shi, and X. Xiao, *J. Nanomaterials*, **2012**: Article No. 3 (2012).
14. S. Dine, S. Aïd, K. Ouaras, V. Malard, M. Odorico, N. Herlin-Boime, A. Habert, A. Gerbil-Margueron, Ch. Grisolia, J. Chêne, G. Pieters, B. Rousseau, and D. Vrel, *Advanced Powder Technology*, **26**, No. 5: 1300 (2015).
15. Г. А. Баранов, М. В. Гавриш, Д. Д. Санникович, *Вісник КПІ. Машинобудування*, № 63: 42 (2011).
16. В. В. Малишев, А. І. Габ, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **40**, № 4: 109 (2004).
17. В. В. Малишев, А. І. Габ, *Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії*, Вип. 18: 84 (2008).
18. Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, and H. Itagaki, *Appl. Catal., A*, **332**, Iss. 2: 289 (2007).
19. X.-wei Wu, J.-song Luo, B.-zhi Lu, Ch.-hui Xie, Zh.-ming Pi, M.-zong Hu, T. Xu, G.-gen Wu, Zh.-ming Yu, and D.-qing Yi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, Suppl. 3: 785 (2009).
20. W. V. Schulmeyer and H. M. Ortner, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **20**, Iss. 4: 261 (2002).
21. А. Ф. Корж, Ю. Ф. Лонин, Ю. О. Пилипец, *Физическая инженерия поверхности*, **5**, № 1–2: 98 (2007).
22. В. В. Гостищев, С. Н. Химухин, М. А. Теслина, И. А. Астапов, *Вестник ТОГУ*, № 4: 101 (2012).
23. М. И. Алымов, И. В. Трегубова, К. Б. Поварова, А. Б. Анкудинов, Е. В. Евстратов, *Металлы*, № 3: 37 (2006).
24. A. A. Gromov, Y.-S. Kwon, and P.-P. Choi, *Scr. Mater.*, **52**, No. 5: 375 (2005).

25. Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, A. A. Ditts, J. S. Kim, S. H. Park, and M. H. Hong, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **22**, No. 6: 235 (2004).
26. O. V. Tolochko, O. G. Klimova, and S. S. Ordanian, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **21**: 192 (2009).
27. M. Sokić, Ž. Kamberović, V. Nikolić, B. Marković, M. Korać, Z. Anđić, and M. Gavrilovski, *Scientific World Journal*, **2015**: 9 (2015).
28. K. V. Manukyan, A. G. Avetisyan, C. E. Shuck, H. A. Chatilyan, S. Rouvimov, S. L. Kharatyan, and A. S. Mukasyan, *J. Physical Chemistry C*, **119**, Iss. 28: 16131 (2015).
29. D. Wegner, O. Devisme, F. Patisson, and D. Abblitzen, *Sohn International Symposium (Aug. 27–31, 2006)* (San Diego: 2006), vol. 2, p. 111.
30. S. Dean and E. Brown, *Thermochim. Acta*, **285**, No. 2: 361 (1996).

REFERENCES

1. M. Debata and A. Upadhyaya, *J. Mater. Sci.*, **39**: 2539 (2004).
2. D. Rittel and G. Weisbrod, *J. Fract.*, **212**: 87 (2001).
3. S. Eroglu, H. Erken, and T. Baykara, *Scr. Mater.*, **38**, No. 1: 131 (1998).
4. Wei Zhigang, *J. Impact Eng.*, **24**: 747 (2000).
5. V. V. Malyshev and A. I. Hab, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 5: 61 (2005) (in Ukrainian).
6. V. V. Malyshev, *Zashchita Metallov*, **43**, No. 6: 607 (2007) (in Russian).
7. V. V. Malyshev, *Fiziko-Khimiya Poverkhnosti i Zashchita Metallov*, **45**, No. 4: 339 (2009) (in Russian).
8. A. A. Fadeev, A. V. Samokhin, N. V. Alekseev, and Yu. V. Tsvetkov, *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, **2**, No. 2: 66 (2013) (in Russian).
9. T. Ryu, H. Y. Sohn, and K. S. Hwang, *High-Temperature Materials and Processes*, **27**: 91 (2008).
10. J. C. Kim and B. K. Kim, *Scr. Mater.*, **50**: 969 (2004).
11. Y. Su, H.-C. Lin, and T.-K. Yang, *Mater. Trans.*, **50**, No. 11: 2593 (2009).
12. P. K. Sahoo, S. Srinivas, and K. Kamal, *J. Mater. Res.*, **26**, No. 5: 652 (2011).
13. L. Chen, Ch. Huang, G. Xu, L. Miao, J. Shi, and X. Xiao, *J. Nanomaterials*, **2012**: Article No. 3 (2012).
14. S. Dine, S. Aïd, K. Ouaras, V. Malard, M. Odorico, N. Herlin-Boime, A. Habert, A. Gerbil-Margueron, Ch. Grisolia, J. Chêne, G. Pieters, B. Rousseau, and D. Vrel, *Advanced Powder Technology*, **26**, No. 5: 1300 (2015).
15. H. A. Baranov, M. V. Havrysh, and D. D. Sanykovich, *Visnyk KPI. Mashynobuduvannya*, No. 63: 42 (2011) (in Russian).
16. V. V. Malyshev and A. I. Hab, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **40**, No. 4: 555 (2004) (in Ukrainian).
17. V. V. Malyshev and A. I. Hab, *Metalurhiya: Naukovi Pratsi Zaporiz'koyi Derzhavnoyi Inzhenernoyi Akademiyyi*, Iss. 18: 84 (2008) (in Ukrainian).
18. Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, and H. Itagaki, *Appl. Catal., A*, **332**, Iss. 2: 289 (2007).
19. X.-wei Wu, J.-song Luo, B.-zhi Lu, Ch.-hui Xie, Zh.-ming Pi, M.-zong Hu, T. Xu, G.-gen Wu, Zh.-ming Yu, and D.-qing Yi, *Transactions of Nonferrous*

- Metals Society of China*, **19**, Suppl. 3: 785 (2009).
20. W. V. Schulmeyer and H. M. Ortner, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **20**, Iss. 4: 261 (2002).
 21. A. F. Korzh, Yu. F. Lonin, and Yu. O. Pilipets, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, **5**, No. 1–2: 98 (2007) (in Russian).
 22. V. V. Gostishchev, S. N. Khimukhin, M. A. Teslina, and I. A. Astapov, *Vestnik TOGU*, No. 4: 101 (2012) (in Russian).
 23. M. I. Alymov, I. V. Tregubova, K. B. Povarova, A. B. Ankudinov, and E. V. Evstratov, *Russ. Metall.*, No. 3: 217 (2006) (in Russian).
 24. A. A. Gromov, Y.-S. Kwon, and P.-P. Choi, *Scr. Mater.*, **52**, No. 5: 375 (2005).
 25. Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, A. A. Ditts, J. S. Kim, S. H. Park, and M. H. Hong, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **22**, No. 6: 235 (2004).
 26. O. V. Tolochko, O. G. Klimova, and S. S. Ordanian, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **21**: 192 (2009).
 27. M. Sokić, Ž. Kamberović, V. Nikolić, B. Marković, M. Korać, Z. Anđić, and M. Gavrilovski, *Scientific World Journal*, **2015**: 9 (2015).
 28. K. V. Manukyan, A. G. Avetisyan, C. E. Shuck, H. A. Chatilyan, S. Rouvimov, S. L. Kharatyan, and A. S. Mukasyan, *J. Physical Chemistry C*, **119**, Iss. 28: 16131 (2015).
 29. D. Wegner, O. Devisme, F. Patisson, and D. Abblitzen, *Sohn International Symposium (Aug. 27–31, 2006)* (San Diego: 2006), vol. 2, p. 111.
 30. S. Dean and E. Brown, *Thermochim. Acta*, **285**, No. 2: 361 (1996).