

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

---

*Розроблено та описано спосіб утилізації та концентрування цінних компонентів, що містяться в брукхті відходів, які містять вольфрам, та металокерамічних композицій на основі карбідів твердих та тугоплавких металів з отриманням в якості продукту порошків вольфраму та сполучень, які містять вольфрам. Описана методика підготовки зразків для подальшого дослідження. Проведені морфологічні дослідження поверхні зразків за допомогою мультимікроскопу СММ-2000 в режимі скануючого тунельного мікроскопу. Дослідження зразків показали, що розмір отримуваних в результаті експериментів часток коливається від 7нм до 1мкм, причому 90% з них складає фракція до 400нм. Доведена практична можливість отримання розробленим методом нанорозмірних фракцій компонентів що добуваються.*

*The way of recycling and concentration of valuable components which are found in a fragments of a scrap containing tungsten and of cermet compositions on the basis of carbides of firm and refractory metals with obtaining of powders of tungsten and compounds containing tungsten in the capacity of products was developed and characterized. The method of preparation of samples for the further research was described. By means of multimicroscope СММ-2000 morphological researches of a surface of samples were conducted in a mode of a scanning tunnel microscope. Researches of samples showed that the size of particles received as a result of experiments fluctuates from 7 nanometers to 1 micron, and 90 % of them are made by fraction up to 400 nanometers. Practical possibility of obtaining of nanodimensional fractions of extracted components by the developed method was proved.*

---

### **Введение.**

Одно из важнейших направлений нанотехнологии - это получение наночастиц (нанопорошков) и их применение в практике. По мнению экспертов в области нанотехнологий и инвестиций применение нанопорошков позволит существенно улучшить параметры существующих технологических процессов и создать новые технологии и материалы с новыми уникальными свойствами. Например, нанопорошки нитрида вольфрама активно используются в производстве режущего инструмента, а применение нанопленок карбида вольфрама позволяет повысить износостойкость покрытий деталей машин в среднем на 15-20%. [1].

Анализ исследовательских работ в области применения твердых сплавов показывает, что большинство из них связано с вопросом экономии содержащегося в них вольфрама. Этот вопрос имеет весьма актуальное значение в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением области применения вольфрама и сплавов на его основе. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов вольфрамсодержащих спеченных твердых сплавов получаемых, например, после утилизации изделий электронной промышленности и военно-промышленного комплекса, а это значительно повышает практический интерес получения нанопорошков в процессе переработки отходов [2]. Около 30 % мирового потребления вольфрама обеспечивается за счет переработки вторичного сырья.

В настоящее время в отечественной и зарубежной промышленности существует ряд способов переработки отходов вольфрамсодержащих спеченных твердых сплавов с целью получения порошков и дальнейшего их использования (как правило, для повторного производства спеченных твердых сплавов). Все эти способы характеризуются крупнотоннажностью, энергоёмкостью, большими производственными площадями, малой производительностью, а также, зачастую, экологическими проблемами (сточные воды, вредные выбросы) [3]. В то же время производство высокочистых нанопорошков металлов относится к сфере высоких технологий и требует наличия сложного технического оборудования для их получения и контроля качества, поэтому необходимо уделять большое внимание совершенствованию имеющихся и разработке новых экономичных и экологически безопасных способов получения высокочистых порошковых металлов.

### **Анализ последних исследований.**

Разработанные к настоящему времени методы получения нанопорошков весьма разнообразны. В литературе приводится около десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам [4].

Наиболее высокой эффективностью и экологической чистотой обладают "сухие технологии, не требующие вообще (или минимизирующие использование) растворителей для проведения химических реакций. Этим требованиям отвечают механикохимические процессы, основанные на механической активации твердофазных реакций, протекающих в ходе помола исходного сырья в шаровых или планетарных мельницах (дезинтеграторах). При этом подводимая механическая энергия нередко индуцирует химическое взаимодействие.

Однако прямое механическое измельчение твердого тела, как правило, не позволяет получить наночастицы достаточно малых размеров, так как механическая активация приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепло, и температура в зоне удара может заметно повышаться. Все это благоприятствует протеканию процессов рекристаллизации вещества и залечивания дефектов, препятствующих дальнейшему измельчению.

В связи с этим более перспективными для получения наночастиц являются процессы механической активации гетерогенных смесей. На первой стадии активации вещество, обладающее большей твердостью (и поверхностной энергией), действует в качестве измельчителя, что интенсифицирует процесс измельчения более мягкого компонента. На более глубоких стадиях может произойти более глубокое диспергирование, причиной которого может стать межфазное поверхностное взаимодействие между компонентами: мягкий компонент будет играть роль поверхностно-активного вещества способствовать измельчению более жесткого компонента за счет эффекта Ребиндера [5]. При этом размер получаемых частиц нанокмполитов может измеряться десятками нанометров. При необходимости нанокмполиты могут, в свою очередь, быть разделены на составляющие элементы.

Интересен процесс электроэрозионного диспергирования, который представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами и (или) частицами сплава (электрическая эрозия материала). В зоне разряда под действием высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение материала. Жидкий материал и парообразный материал выбрасывается в рабочую жидкость и застывает в ней с образованием отдельных частиц [6]. Метод отличается безвредностью и экологической чистотой, отсутствием механического износа оборудования, получением порошка непосредственно из кусков твердого сплава различной формы за одну операцию, получением частиц преимущественно сферической формы размером от нескольких нанометров до сотен микрон.

Однако применение этих методов для получения наноразмерных порошков при утилизации и переработке изделий из твердых сплавов на основе карбидов тугоплавких металлов типа вольфрама, титана, тантала не всегда эффективно в силу значительных временных затрат, быстрого изнашивания рабочих поверхностей дезинтегратора, а также загрязнения порошка материалом мельющих тел и относительно высокими энергетическими затратами.

**Целью исследования являются** разработка и обоснование сравнительно недорогого и производительного способа получения наноразмерных порошков при утилизации и переработке изделий из твердых сплавов и других карбидов тугоплавких металлов, исследование гранулометрического состава полученных порошков.

#### **Результаты исследования.**

В предлагаемом способе оптимизация условий получения и выделения наночастиц достигается за счет усовершенствования процесса механической обработки и применения диспергирующей жидкости, способствующей механической активации твердофазных реакций измельчаемого сырья, получению высокодисперсной фазы и последующей химической очистке от примесей [7]. Усовершенствование механической обработки заключается в изменении конструкции и режима работы дезинтегратора (рис. 1), отказе от измельчающих рабочих тел (жерновов, трущихся поверхностей планетарных мельниц и т.п.).

В дезинтеграторе происходят множественные непрерывные хаотические соударения фрагментов сырья, их истирание и постоянное удаление с их поверхности оксидной пленки, образующейся в процессе взаимодействия сырья и диспергирующей жидкости пассивирующей происходящие процессы.

После загрузки сырья для обработки и диспергирующей жидкости дезинтегратор выполняет и функции химического реактора, в котором происходят диспергирование, механохимические реакции, реакции химической очистки.

Диспергирующая жидкость представляет собой водный раствор трехвалентного сернистого железа, выполняющий функции растворителя и окислителя и являющийся средой обитания автотрофных тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* (далее *T.ferrooxidans*), способных аккумулировать катионы различных металлов, извлекая их из растворов [8].



Рис. 1. Дезинтегратор



Рис. 2. Исходное сырье и колба с диспергирующим раствором

Использование диспергирующей жидкости с высоким окислительным потенциалом меняет степень ионности химических связей, способствует разрыву связей, перегруппировке и миграции атомов и ионов, тем самым, способствуя механической активации твердофазных реакций, разрушению макрокристаллов и измельчению вещества.

При исследовании возможности получения наноразмерных порошков при утилизации и переработке изделий из твердых сплавов и карбидов тугоплавких металлов в качестве исходного сырья использовались сердечники утилизированных бронебойных снарядов из сплава ВНЖ, содержащие 90,06 % W, 6 % Ni, 3,94 % Fe, а также резцы

для токарного інструмента із сплава ВК 8, що містить 92 % WC і 8 % Co (рис. 2). Кожен вид сировини піддавався переробці в окремому реакторі. В обох випадках застосовувався один і той же технологічний процес.

При обробці сировини із сплава ВНЖ під дією диспергуючої рідини в процесі хімічних реакцій окислення заліза і нікеля (руйнування матриці) механічні властивості вольфраму змінюються, вольфрам стає «хладноломким», що сприяє прискоренню подрібнення сировини і переходу її в мелкодисперсну фазу.

Отримувана пульпа містить один або декілька очищених компонентів сплаву в вигляді наночастинок, далі відокремлюваних шляхом фільтрування, і побічних продуктів механохімічних і хімічних реакцій. На рис. 3 видно фрагменти броньованих сердечників, пульпа з диспергуючої рідини з наночастинами вольфраму і осадок нанопорошку вольфраму на дні сита. На рис. 4 зліва направо показані: колба з пульпою з диспергуючої рідини з наночастинами вольфраму, нанопорошок вольфраму, колба, що містить оброблений і відфільтрований диспергуючий розчин з розчиненим в ньому нікелем (розчин ізумрудно-зеленого кольору).

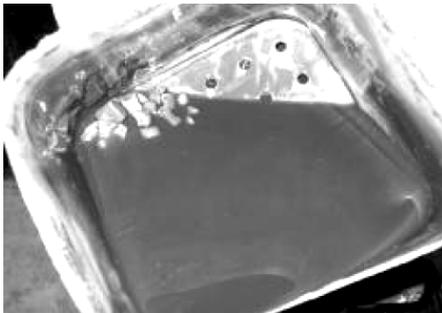


Рис. 3. Сировина в реакторі в процесі обробки

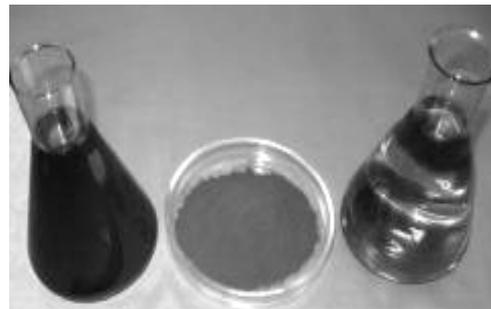
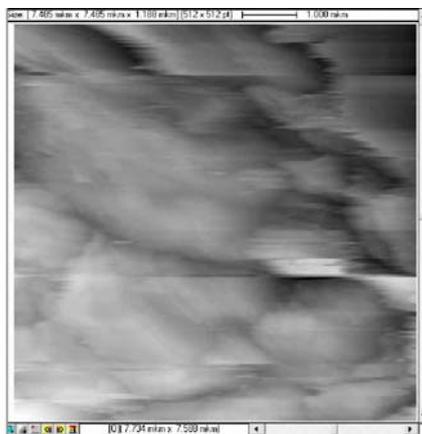


Рис. 4. Продукти переробки сплаву ВНЖ

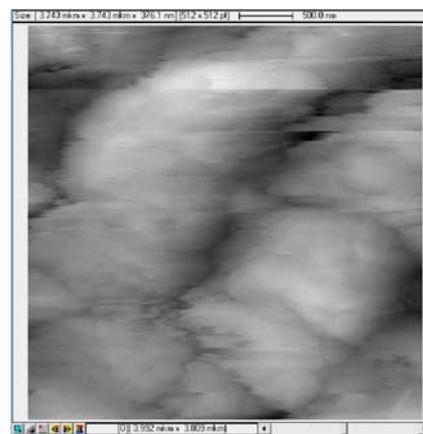
За результатами аналізу, виконаного дослідницькою лабораторією ЗАТ «Укргеолбудм», вміст вольфраму в отриманому порошку становить 99,95 %.

При обробці сировини із сплаву ВК8 окислювально-відновлювальні реакції, в яких бере участь кобальт, ідентичні реакціям, в які вступає нікель (сплав ВНЖ).

Оброблений розчин, втрапивши окислювальний потенціал, може бути підданий обробці з метою вилучення побічних продуктів механохімічних і хімічних реакцій, які також можуть представляти комерційний інтерес. Після відновлення окислювального потенціалу з використанням тионових бактерій розчин готовий до повторного застосування.



а



б

Рис. 5. а) Первинний кадр гарячепресованого зразка, б) Первинний кадр холоднотисненого зразка

Дослідження гранулометричного складу отриманого порошку вольфраму здійснювали шляхом вивчення морфології поверхні пресованих зразків на мультимікроскопі СММ-2000 виробництва ОАО «Протон-МІЕТ» г. Зеленоград [9]. Для отримання двох наноструктурованих компактних зразків вольфраму діаметром 10 мм і висотою 6 мм використовували попереднє холодне пресування нанопорошків в прес-формі з наступним компактуванням однієї заготовки методом гарячого пресування в камері високого тиснення в атмосфері інертного газу. Робоче тиснення при пресуванні становило 10 тонн, тривалість 3 хвилини, робоча температура при гарячому пресуванні 500°C.

З метою визначення методу дослідження на мультимікроскопі СММ-2000 зразки були вивчені на відображаючому металлографічному мікроскопі МІІ-4 при збільшенні в 800 раз. Дослідження показали наявність на поверхні обох зразків частинок розміром більше 200 нм. На гарячепресованому зразку виявлені рівномірно розподілені по діаметру мікротріщини, їх наявність можна пояснити наявністю газової фази в мікропорах утворених при холодному пресуванні і призведшим до мікротріщин в результаті гарячого пресування. Перевірка зразка міліметром (модель DT 830B) на електропровідність показала низьке електричне опір зразка, менше 10 Ом на відстані зондів близько 1 мм. Виходячи з вищезазначеного,

для дальнейшего исследования морфологии образцов был выбран режим сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), который дает наилучшее разрешение, но требует наличие низкого электрического сопротивления.

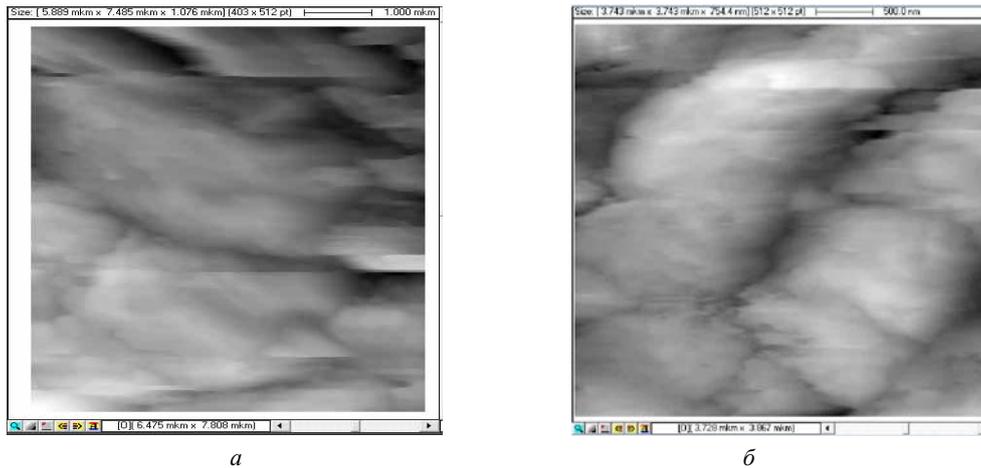


Рис. 6. Кадры после обработки медианной и меанной фильтрации 3x3. (*a* - для горячепрессованного образца и *б* - для холоднопрессованного образца)

Перед сканированием образцы были закреплены на держатель мультимикроскопа. Сканирование проводилось платиновой иглой, обрезанной прецизионными ножницами с разрывом. Для горячепрессованного образца сканирование проводилось при скорости 8,17 нм/с, чтобы получить разрешение в 150Å было выбрано увеличение в 7,5 мкм. Для холоднопрессованного образца сканирование проводилось при скорости 8 нм/с, и чтобы получить разрешение в 150Å было выбрано увеличение в 3,8 мкм.

Первичный кадр сканирования представлен на рис.5а для горячепрессованного образца и 5б для холоднопрессованного. На кадре есть помехи, что говорит о наличие на поверхности незакрепленных частиц. После применения медианной фильтрации матрицей 3x3 и меанной фильтрации 3x3 кадры принял вид, представленный на рис.6 (*a* - для горячепрессованного образца и *б* - для холоднопрессованного образца).

Представление кадров в трехмерном виде рис.7 показал более наглядную поверхность исследуемых образцов (*a* - для горячепрессованного образца и *б* - для холоднопрессованного).

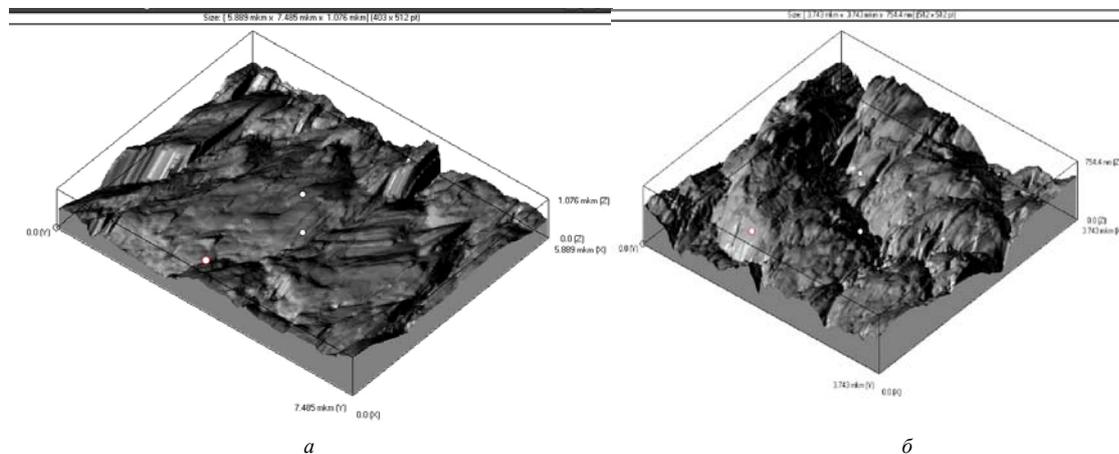


Рис. 7. Трехмерный вид кадров (*a* - для горячепрессованного образца и *б* - для холоднопрессованного)

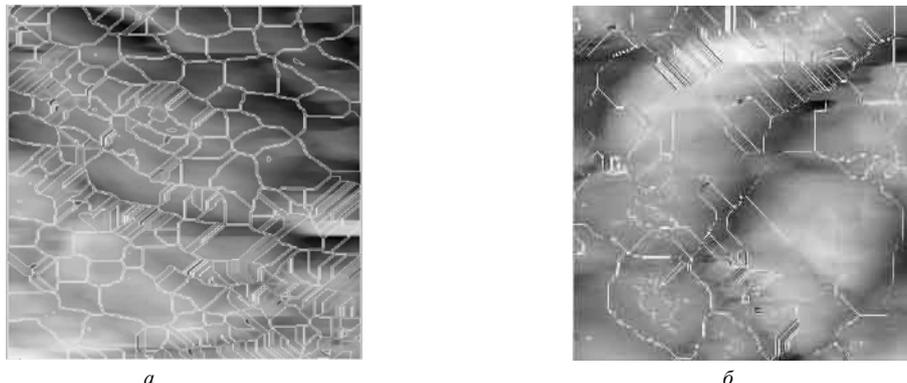


Рис. 8. Морфологический анализ кадров (*a* - для горячепрессованного образца и *б* - для холоднопрессованного)

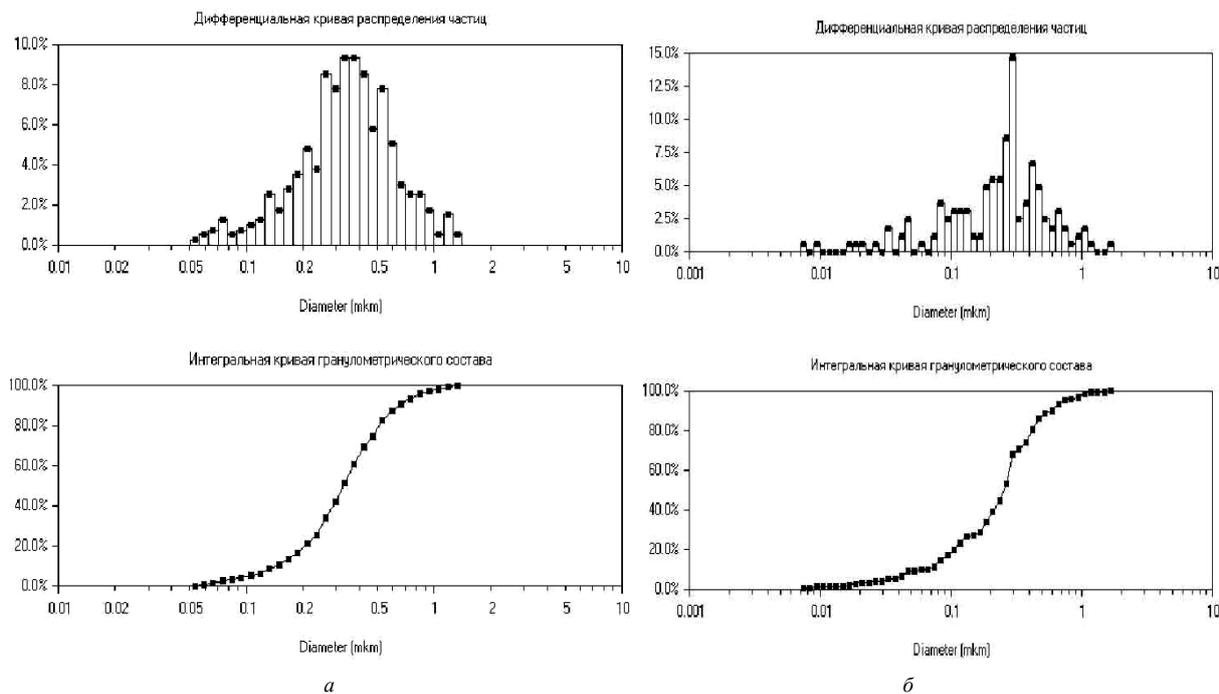


Рис. 9. Морфологический анализ кадров- графики распределения объектов по диаметрам. (а - для горячепрессованного образца и б - для холоднпрессованного)

Морфологический анализ (рис.8, 9) показал, что размеры зерен вольфрама составляет от 7 нм до 3 мкм.

#### Выводы.

Разработан сравнительно недорогой и производительный способа получения наноразмерных порошков вольфрама и карбида вольфрама, способ может найти широкое применение для утилизации различных отходов промышленности, военно-промышленного комплекса и металлургии. Обладая достаточной простотой и эффективностью, способ позволяет получать высокочистые порошковые металлы для создания новых высокотехнологичных материалов, в том числе новых антирадиационных полимерных и керамических покрытий и красок.

Разработана методика изготовления образцов для дальнейших исследований. Исследование морфологии поверхности образца из запрессованного порошка вольфрама показали численные размеры нанозёрен. Основной размер нанозёрен для горячепрессованного образца находится в пределе 200-500 нм, а для холоднпрессованного в пределе 100-300 нм. Незначительное расхождение по размерам зерен на образцах в сторону увеличения, скорее всего, вызвано рекристаллизацией зерен при горячем прессовании.

#### Список литературы.

1. Агеев Е.В., Семенихин Б.А., Латыпов Р.А. Получение нанопорошка на основе карбида вольфрама и применение для восстановления и упрочнения деталей машин. Известия Самарского научного центра РАН. Самара: Изд-во Самарского науч. центра РАН, 2010. – Т. 12 (32), № 1(2).– 273-275 с.
2. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учебное пособие для вузов. - М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
3. Семенихин, Б.А. Способы переработки отходов вольфрамосодержащих спеченных твердых сплавов. - Современные автомобильные материалы и технологии: сб. ст. I Междунар. науч.-тех. конф. - Курск: КурскГТУ, 2009. – 244-249 с.
4. 4 Бабич. Б.Н., Вершинина Е.В., Глебов В.А. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник. Под ред. Левинского Ю.В. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. - М. МГУ, 2003. – 288 с.
6. Агеев Е.В., Семенихин Б.А. Выбор метода получения порошковых материалов из отходов спеченных твердых сплавов. - Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск «Актуальные проблемы машиностроения», 2009. – 12-15 с.
7. Баранов Г.А., Гавриш М.В., Смирнов С.Б. Получение наноразмерных порошков при утилизации и переработке изделий из твердых сплавов на основе вольфрама и других карбидов тугоплавких металлов. - Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП вып. 3 (35). – Севастополь: СНУЯЭиП, 2010. - 168-173с.
8. Росси Дж., Агате А., Грудева С., Авакян З.А. Биоготехнология металлов: практич. руководство. Под ред.. Каравайко Г.И. - М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1989. – 375 с
9. Логинов Б.А. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия: работа на микроскопе СММ-2000. - М. МИФИ, 2008, - 234 с.