



УДК 669.583.9

© В. В. Гостищев, С. Н. Химухин, М. А. Теслина, И. А. Астапов, 2012

ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ ¹

Гостищев В. В. – канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: v-gostishev@mail.ru; *Химухин С. Н.* – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией, e-mail: ximuxin@yandex.ru; *Теслина М. А.* – канд. тех. наук, научный сотрудник, e-mail: mari_teslina@mail.ru; *Астапов И. А.* – канд. физ. - мат. наук, научный сотрудник, e-mail: immaterial_khv@mail.ru (Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН)

Рассмотрены особенности восстановления оксида вольфрама алюминием в среде расплавов карбоната и хлорида натрия. Дана термодинамическая оценка, термический анализ реакции восстановления. Получены порошки вольфрама с удельной поверхностью, составляющей величины $4,5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (Na_2CO_3) и $21,1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (NaCl).

Features of restoration of tungsten oxide by aluminum in the environment of melts of a carbonate and sodium chloride are observed. The thermodynamic estimation, a thermal analysis of reaction of restoration is given. Powders of tungsten with the specific surface making up magnitudes $4,5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (Na_2CO_3) and $21,1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (NaCl) are obtained.

Ключевые слова: ионные расплавы, порошки вольфрама, алюминий, гранулометрические характеристики.

Введение

Разработка физико-химических основ получения металлических порошков одно из приоритетных направлений современного материаловедения. Методы получения металлических порошков, в том числе вольфрама, весьма разнообразны, их различают на механические, физические, физико-химические. Наибольшее распространение в отечественной практике получил метод водородного восстановления оксида вольфрама, протекающий по схеме: $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$. Термодинамические условия образования вольфрама неблагоприятны ($\Delta G = -19 \text{ кДж/моль}$), что вызывает необходимость ~ 10 кратного избытка водорода. В целом процесс протекает медленно в не-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-98506)



сколько стадий, характеризуется низкой производительностью и большими затратами [1-3].

Растущая потребность вольфрама в специальных отраслях техники и недостатки традиционной технологии привели к интенсивному развитию новых методов получения вольфрама [4], в том числе с применением ионных расплавов.

Опыт применения ионных расплавов в качестве среды проведения неорганических реакций показывает, что в этих средах могут проходить реакции металлотермического восстановления оксидов металлов [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению условий получения тонкодисперсного порошка вольфрама восстановлением его кислородных соединений алюминием в расплавах карбоната и хлорида натрия.

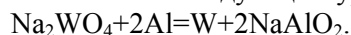
Методика и материалы

Исходными веществами служили оксид вольфрама чистотой 96%, порошок алюминия (99%), натрий углекислый и натрий хлористый марки «Ч». Фазовый состав продуктов восстановления исследован на дифрактометре ДРОН-7 (РФА), элементный анализ выполнен на спектрометре «Спектроскан МАКС-GV». Термический анализ проведен с применением дериватографа «Q-1000». Размер частиц порошков определен на лазерном анализаторе «Анализетте-22».

Результаты и обсуждение

Процесс получения порошка вольфрама состоит из высокотемпературного растворения исходного оксида вольфрама в расплаве карбоната или хлорида натрия, восстановления вольфрамата натрия алюминием в расплаве, отделения твердой фазы образовавшегося продукта от расплава и отмывки порошка водой.

Формирование твердой фазы вольфрама и ее осаждение на дно расплава завершается в течение 20 мин. Указанная реакция восстановления с определенной долей приближения описывается следующим уравнением:



Определены термодинамические характеристики реакции (табл.1) из которых следует, что вероятность её прохождения довольно высока. Восстановление сопровождается значительной убылью величины изобарного потенциала (ΔG) и протекает при весьма больших значениях константы равновесия (K_p). С ростом температуры отмечается характерное для экзотермических реакций уменьшение абсолютных величин ΔG и K_p . Однако это не исключает возможности относительно полного превращения исходных веществ в конечные продукты вследствие высокой скорости необратимых реакций, сопровождающихся выделением твердой фазы из среды реакции.

Металлотермическое восстановление оксида вольфрама на воздухе и в среде расплава охарактеризовано методом дифференциального термического



анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Определены температурные интервалы превращений в системах WO_3-Al , $WO_3-Al-NaCl$.

На кривой ДТА системы WO_3-Al отмечается эндотермический эффект при $660^\circ C$, отвечающий плавлению алюминия, далее на кривой наблюдается ассиметричный экзотермический эффект при $800-950^\circ C$. Это свидетельствует об интенсивном развитии взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом вольфрама. Анализ кривой ТГ показывает, что прирост массы в интервале $800-1000^\circ C$ соответствует окислению алюминия (рис. 1а). Взаимодействие оксида вольфрама с алюминием в среде хлорида натрия протекает менее интенсивно, а температура его начала понижена на $\sim 150^\circ C$ (рис. 1б).

Таблица 1

Термодинамические характеристики восстановления
вольфрамата натрия алюминием

| T, K | ΔH , кДж/моль | ΔG , кДж/моль | lgK_p |
|------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 298 | -797 | -756 | 132 |
| 898 | -956 | -596 | 34 |
| 1098 | -1051 | -504 | 22 |
| 1273 | -1094 | -414 | 17 |

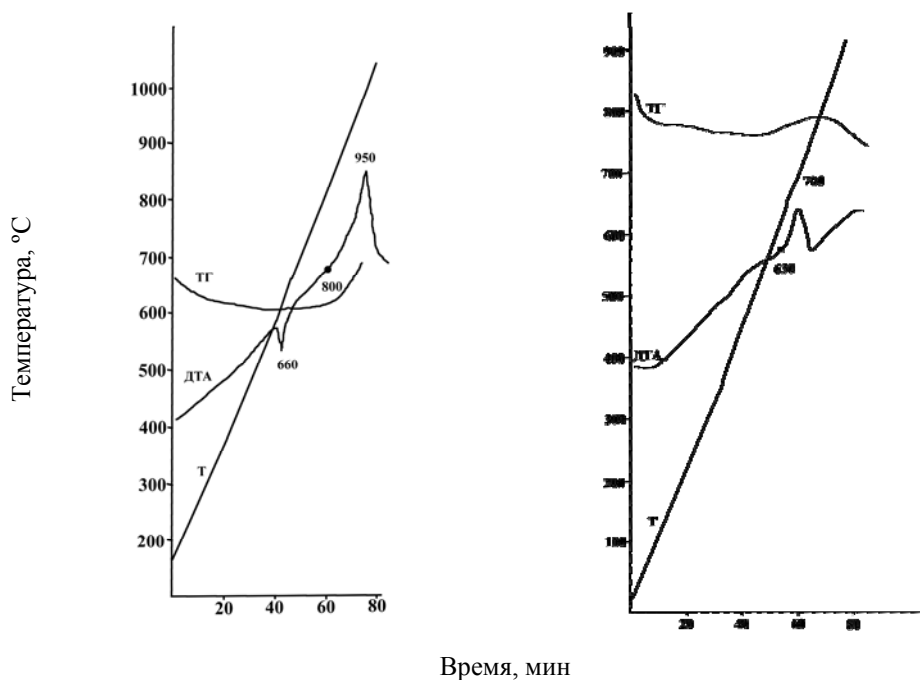


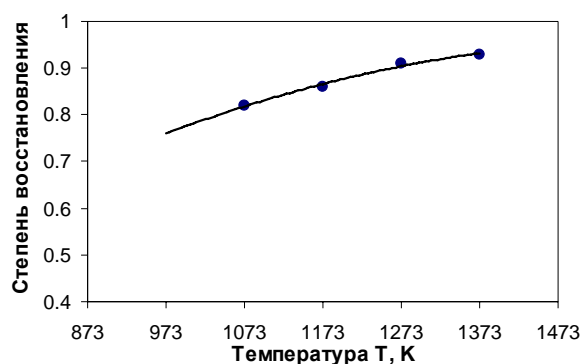
Рис. 1. Термограмма взаимодействия оксида вольфрама с алюминием:
а – WO_3-Al ; б – $WO_3-Al-NaCl$.

В ходе экспериментального определения параметров получения порошка вольфрама установлено, что восстановление исходных соединений вольфрама в относительно разбавленных растворах ($\text{WO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{WO}_3\text{-NaCl}$ равно 1:10) при стехиометрическом соотношении $\text{WO}_3\text{-Al}$ обеспечивает выход ~85% (масс) порошка вольфрама. Выход порошка повышается в результате введения в расплав избытка алюминия относительно расчетного и достигает 97% (масс) при использовании ~25% избытка восстановителя (табл.2). Необходимость избытка алюминия вероятно обусловлено прохождением побочных реакций в среде расплава. Наряду с этим, степень восстановления исходных соединений вольфрама зависит от температуры расплава. Так степень восстановления вольфрамата натрия в расплаве NaCl , найденная по массе выделенных из расплавов порошков вольфрама, составляет величину 0,82 при 1100 К и стехиометрическом соотношении $\text{WO}_3\text{-Al}$. Наблюдается тенденция к увеличению степени восстановления с повышением температуры расплавов. Так, при температуре расплава NaCl 1273 К степень восстановления возрастает до 0,91, а при 1373 до 0,93 (рис. 2).

Таблица 2

Условия получения порошков вольфрама

| Состав расплава, г | Температура Т, К | Содержание алюминия | | Выход вольфрама, % (масс) |
|--|------------------|---------------------|------------------------|---------------------------|
| | | г | % (масс) от расчетного | |
| Na_2CO_3 - 50 WO_3 - 5 | 1150 | 1,2 | 100 | 84 |
| Na_2CO_3 - 50 WO_3 - 5 | 1150 | 1,5 | 125 | 96 |
| NaCl - 50 WO_3 - 5 | 1150 | 1,2 | 100 | 87 |
| NaCl - 50 WO_3 - 5 | 1150 | 1,5 | 125 | 98 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ - 50 WO_3 - 5 | 1150 | 1,5 | 125 | 97 |


 Рис. 2. Зависимость степени восстановления Na_2WO_4 алюминием от температуры в расплаве NaCl



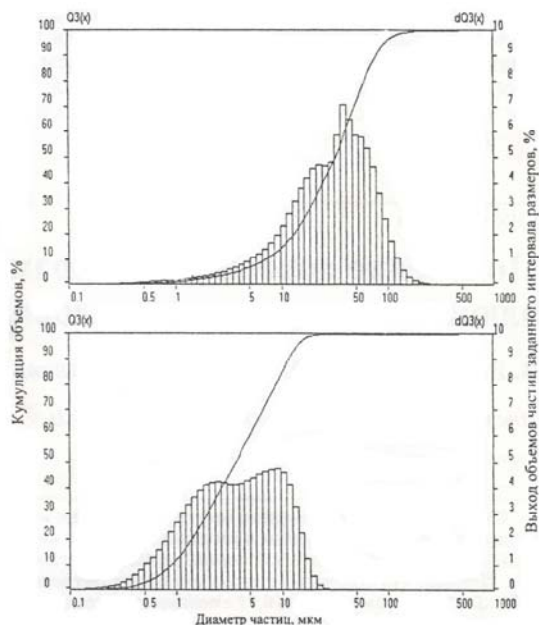
Методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами восстановления являются порошки вольфрама в металлической фазе. По данным элементного анализа концентрация примесных элементов в полученных порошках не превышает 1,5% (масс). Порошки содержат, % масс: W – 98,0-98,7; Fe – 0,3-0,4; Cu – 0,2-0,3; неметаллические примеси – 0,3-0,5.

Экспериментально с использованием дифракционного анализатора получено распределение объемов частиц порошков по интервалам диаметров. При обработке данных дифракционного анализа определена удельная поверхность (табл.3). Из данных следует, что порошки вольфрама с наибольшей удельной поверхностью образуются в расплаве хлорида натрия.

Таблица 3

Гранулометрические характеристики порошков вольфрама

| Состав расплава | Средний диаметр, мкм | Модальный диаметр, мкм | Медианный диаметр, мкм | Максимальный диаметр, мкм | Удельная поверхность, м ⁻¹ |
|---|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Na ₂ CO ₃ | 38,5 | 38,1 | 32,9 | 131,0 | 4,5·10 ³ |
| NaCl | 7,06 | 9,34 | 6,03 | 37,6 | 21,2·10 ³ |
| Na ₂ CO ₃ -NaCl (1:1) | 12,1 | 17,4 | 9,85 | 83,72 | 12,64·10 ³ |
| порошки химически диспергированные | | | | | |
| Na ₂ CO ₃ | 6,9 | 10,35 | 5,6 | 29,0 | 22,6·10 ³ |
| NaCl | 2,35 | 8,3 | 4,1 | 26,4 | 41,3·10 ³ |



а

б

Рис. 3. гистограмма порошков вольфрама из расплава Na₂CO₃: а) первоначальный; б) химически диспергированный



Полученный порошок вольфрама подвергали химическому диспергированию: обрабатывали раствором соляной кислоты в этиловом спирте ($\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:3$).

Установлено, что выдержка порошков в растворе в течение 1 суток приводит к существенному росту величины удельной поверхности (табл. 3, рис. 3).

Выводы

1. Показано, что восстановление кислородных соединений вольфрама алюминием в среде расплавов солей щелочных металлов при 1123-1273 К приводит к образованию металлических порошков вольфрама с большой удельной поверхностью.

2. Установлено, что выход годного продукта (порошка вольфрама) составляет 84 % до 98% в зависимости от состава ионного расплава.

Библиографические ссылки

1. *Панов В. С., Чувиллин А. М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС. 2001.
2. *Каламазов Р. У., Цветков Ю. В., Кальков А. А.* Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Metallurgia. 1988.
3. *Antony Leo, Reddy Ramana* Processes production of high purity metal powders. JOM. J. Mineral, Metals and material. 2003. 55. №3. p.14-18.
4. *Бутуханов В.Л.* Модель массопереноса при электрошлаковом переплаве с использованием шеелитового концентрата и графита в качестве компонента синтетического флюса/В.Л. Бутуханов, Е.В. Хромцова//Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2006. - №2. – С. 33-40.
5. *Пат. 2285586 (РФ)* Способ получения порошка молибдена и его композитов с вольфрамом / В.В. Гостищев, Э.Х. Ри. 2006.
6. *Гостищев В. В.* Получение порошков молибдена и вольфрама восстановлением их соединений магнием в расплаве хлорида натрия / В.В. Гостищев, В.Ф. Бойко // Химическая технология. – 2006.- №8. – С. 15-17.