ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

<u>А.И. КОКОРИНА</u>

Национальный исследовательский Томский политехнический университет E-mail: aik48@tpu.ru

Физические свойства карбида вольфрама WC (высокая твердость, высокая температура плавления, высокие тепло- и электропроводность) перспективны в областях изготовления режущих инструментов и штампов, электронике, ядерной энергетике [1-2]. Помимо вышеперечисленного, для карбида вольфрама характерны коррозионная стойкость и стабильность в агрессивных средах. Установлено, что карбид вольфрама – перспективный носитель катализатора в реакциях получения водорода (например, электролиз) [3]. На данный момент, в большинстве лабораторных методов получения карбида вольфрама в качестве исходного реагента используют либо чистый вольфрам, либо триоксид вольфрама, но не вольфрамсодержащую руду. Промышленный способ синтеза карбида вольфрама из вольфрам содержащей руды характеризуется большим количеством стадий, затрачиваемых ресурсов и отходов [4]. В качестве решения поставленной проблемы предлагается электродуговой безвакуумный синтез, так как применение данного метода позволяет получить карбид вольфрама в одну из первых стадий [5].

Исходный материал – вольфрамовый рудный концентрат из Джидинского вольфраммолибденового комбината, основные фазы: ферберит FeWO4, гюбнерит MnWO4, шеелит CaWO_{4.} Порошки перемалывали в вибрационной мельнице, подвергали магнитной сепарации и высушивали в атмосферной печи. Источник углерода – сибунит (сибирский углеродный носитель). Исходные реагенты смешивали при соотношении масс сибунита и обработанной руды в различных соотношениях. Затем полученную смесь закладывали в графитовый тигель (катод). Анод был выполнен в форме цилиндрического стержня. Инициирование дугового разряда происходило при приближении анода к катоду. В рассматриваемой системе возможно реализовать электродуговой синтез без применения вакуумного оборудования в силу интенсивного выделения угарного и углекислого газов, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. По данным осциллографа были определены ток разрядного контура и напряжение дугового разряда. Синтез проводили в течение 45 с при токе разрядного контура 220 А, так как данные параметры обеспечивают ввод наибольшей энергии в систему. В результате рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s (λ =1,54060 Å, графитовый монохроматор) с использованием базы данных PDF4+ было установлено, что наибольшая доля карбида вольфрама была достигнута при соотношении масс сибунита и руды, равном 0,24. Затем были проведены серия экспериментов, в котором изменяли время синтеза (I = 220 A) и ток разрядного контура (t = 45 c) при соотношении масс сибунита и обработанной руды, определенном выше. Таким образом, были установлены параметры синтеза, при которых доля карбида вольфрама максимальна, а доля шеелита и гюбнерита близка к нулю.

По данным качественного рентгенофазового анализа образца с наибольшей долей карбида вольфрама, рисунок 1, было установлено, что полученный образец содержит карбиды вольфрама WC и W₂C (гексагональная фаза), а также графит, что характерно для электродугового синтеза в данной системе.



Рисунок 1 – Картина рентгеновской дифракции образца с наибольшей долей карбида вольфрама

Методом коррундовых чисел были определены массовые доли содержащихся в продукте синтеза фаз: 47,27 вес. % WC, 42,34 вес. % С и 10,31 вес. % W₂C.

Также была проведена сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой OXFORD X-Max, рисунок 2.



Рисунок 2 – Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза, полученные методом дифракции отраженных электронов (EBSD) при различном увеличении: a) x500; b) x5000; в) x10000

Установлено, что основную массу продукта синтеза составляют агломераты размерами до 150 мкм. В составе агломератов идентифицируются более мелкие частицы. При этом наблюдаются аморфные образования. Было установлено наличие углеродных структур и частиц карбида вольфрама, встроенных в углеродную матрицу. По данным энергодисперсионного анализа в составе продукта синтеза доминируют вольфрам (66,6 вес. %) и углерод (16,1 вес. %). Данные просвечивающей электронной микроскопии, рисунок 3, свидетельствуют о наличии карбида вольфрама в наноразмерной фазе.



Рисунок 3 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) светлопольное изображение кристалла карбида вольфрама; b) SAED - изображение

Методом БЭТ было установлено, что удельная площадь поверхности продукта синтеза составляет 6,34 м²/г, что в два раза выше, чем у коммерческого карбида вольфрама. Полученный материал мезопористый. Также было проведено исследование электрокаталитических свойств полученного порошка.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности синтеза частиц кристаллических фаз карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата. В сравнении с традиционными методами разрабатываемый метод не требует добавления дополнительных веществ к исходным материалам, не требует длительной выдержки материала при высоких температурах. В отличие от прямого аналога – электродугового метода в защитной газовой среде – рассматриваемый метод не требует расхода инертного газа.

Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания ВУЗам (проект № FSWW-2022-0018).

Список литературы

1. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide / H. Tripathy, C. Sudha, V. Thomas Paul, R. Thirumurugesan [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – V. 104. – P. 105804. Uhlmann E. Application of Additive Manufactured Tungsten Carbide Tool Electrodes in EDM // Procedia CIRP. – 2018. – V. 68 – P. 86–90.

2. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application - A comprehensive review / U. Sohail, E. Pervaiz, M. Ali, R. Khosa [et al.] // FlatChem. $-2022. - V. 35. - N_{2} 100404.$

Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // Minerals Engineering. – 2019. – V. 142. – №. 105934.
Toward Greener Synthesis of WC Powders for Cemented Tungsten Carbides Manufacturing / R. Polini, A. Marcucci, C. D'Ottavi, P. Nunziante [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – P. 8458 – 8466.

5. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2020. – V. 93. – №. 105343.