

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ВОЛЬФРАМА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ WO_3 Удалова Т.А.^{1,2}, Григорьева Т.Ф.¹, Восмерилов С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹, Ляхов Н.З.¹¹Институт Химии Твердого Тела и Механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
grig@solid.nsc.ru²Новосибирский Государственный Технический Университет, г. Новосибирск, Россия

Высокодисперсные порошки вольфрама применяют при получении широкого спектра материалов (в том числе композиционных) с необходимыми физико-химическими характеристиками: повышенной пористостью (изготовление электродов аккумуляторов, топливных элементов, в фильтрах и адсорбентах); катализаторов, добавок при спекании микропорошков различного состава; модификации свойств полимерных матриц (повышение прочности, износостойкости, микротвердости); высокодисперсных систем с жидкой средой [1]. Существуют различные методы получения высокодисперсных металлов [2]. Механохимические реакции восстановления оксидов металлов активными металлами с $E^{\circ}_{298}(Me_{акт}^{n+}/Me_{акт}) < -0,7$ В, протекающие с большим экзотермическим эффектом, могут быть проведены в процессе одной только механической активации [3-5]. Процесс обладает экономическим потенциалом, отличается короткими временами синтеза, устранением целого ряда проблем экологического загрязнения окружающей среды, позволяет получать коммерчески полезные материалы, в том числе высокодисперсные порошки неорганических материалов монофазного состава с заданной стехиометрией. Механическая активация твердых смесей оксидов элементов с активным металлом приводит к увеличению площади контактной поверхности, ускорению массопереноса, и, как следствие, активации их механохимического взаимодействия с формированием композитов $(Me/(Me_{акт})_xO_y)$ – порошковых смесей высокодисперсных частиц восстановленных элементов и оксида активного металла. Наиболее целесообразное извлечение из механохимических композитов восстановленного элемента без нарушения его высокодисперсного состояния, связано с выбором растворителя оксида активного металла, одновременно инертного по отношению к восстановленному элементу. Наиболее перспективным активным металлом является магний, который имеет относительно низкую температуру плавления – 924 К, в процессе механической активации формирует фазу MgO, препятствующую существенному спеканию продуктов механической активации, при взаимодействии с HCl или H₂SO₄ оксид магния образует хорошо растворимые соединения [6]. Восстановление оксидов металлов магнием методом механической активации исследовалось в ряде работ [4–6]. Целью настоящей работы является исследование условий механохимического восстановления WO_3 магнием для формирования композитов состава W/MgO и отделения из механохимического композита высокодисперсного вольфрама растворением оксида магния разбавленными растворами серной кислоты.

В работе использованы реагенты: оксид вольфрама WO_3 ; магниевый порошок; серная кислота осч.; фтористоводородная кислота осч. Дифрактограммы исходных соединений, согласуются с данными базы PDF-2. Смеси оксида вольфрама (VI) и магния различных стехиометрических составов обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 или 1000 об/мин). Рентгенофазовые (РФА) исследования проведены на дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение) ($\lambda = 1,5418$ Å). Размеры частиц полученных образцов определены на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) OXFORD INSTRUMENT, (АНГЛИЯ) и Hitachi TM 1000.

Реакция восстановления оксида вольфрама (VI) магнием определяется величиной экзотермического эффекта реакции:



При стехиометрии близкой к (1:3) реакция сопровождается максимальным значением экзотермического эффекта. Методом рентгенофазового анализа исследованы условия механохимического восстановления (время активации, нагрузка, стехиометрия) оксида вольфрама магнием с формированием композитов W/MgO. Показано, что при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин. на дифрактограммах регистрируется снижение интенсивности рефлексов оксида вольфрама (рис. 1а, кривая 2) и появление рефлексов оксида магния слабой интенсивности. Рефлекса вольфрама при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 600 об/мин не регистрируются даже при времени активации более 20 мин. Механохимическое восстановление оксида вольфрама магнием достигается при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин. Однако процесс формирования механокомпозита W/MgO завершается только к 8 мин активации. При меньших временах активации (6 мин) на дифрактограммах регистрируются рефлексы слабой интенсивности оксидов вольфрама, магния и вольфрама (рис. 1а, кривые 3 и 4). Методом сканирующей электронной микроскопии проведена оценка формы и размеров частиц механокомпозита W/MgO (рис. 1б).

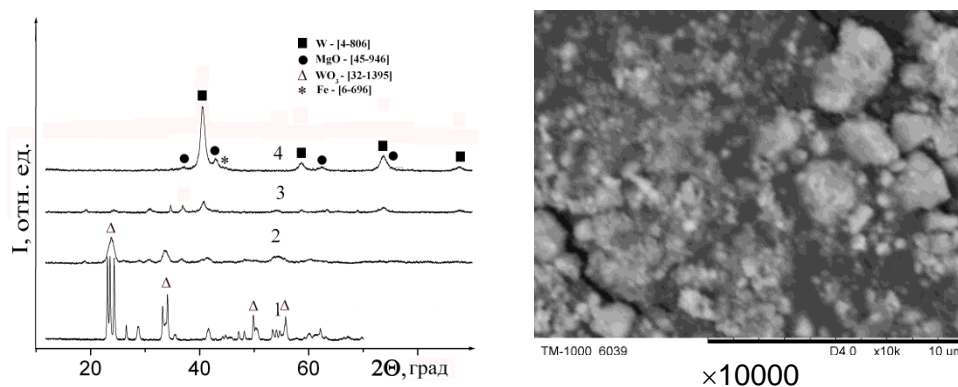


Рисунок 1а - Дифрактограммы образцов в системе $WO_3 + Mg$ (1:3,1):
 кривые: 1 - WO_3 до МА;
 2 - МА 20 мин, 600 об/мин;
 3 - МА 6 мин, 1000 об/мин;
 4- МА 8 мин, 1000 об/мин

Для отделения вольфрама из механокомпозита от MgO исследована обработка композитов (W/MgO) разбавленными (0,5 и 1M) растворами серной кислоты (рис. 2а, кривая 2). Согласно рентгенофазовому анализу образцов (рис. 2а, кривая 3), практически полное отделение оксида магния от вольфрама из механокомпозита удается провести 1,0M раствором серной кислоты (298 K) с последовательной обработкой дистиллированной водой и ацетоном, полученные образцы кроме основного компонента – вольфрама, содержат остаточные количества оксидов вольфрама (WO_3 и WO_2). Показано, что более полное удаление остаточных количеств оксидов вольфрама достигается последовательной обработкой 1M раствором серной, 4% раствором плавиковой кислот, H_2O и ацетоном.

Исследование полученного образца вольфрама методом СЭМ (рис. 2б) показало, что он состоит из первичных частиц почти сферической формы с размером ~50-100 нм, которые входят в состав вторичных частиц-агрегатов с размерами от 0,2 до 10 мкм.

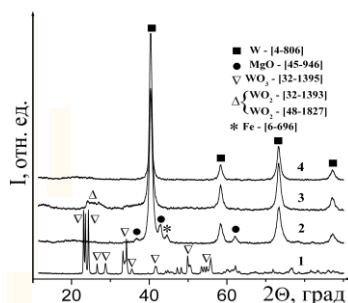


Рисунок 2а - Дифрактограммы образцов в системе $WO_3 + Mg$ (1:3,1):
 кривые: 1 - WO_3 до МА;
 2 - МА 8 мин; 3 - после обработки 1,0М H_2SO_4 , H_2O и ацетоном;
 4- после обработки 1,0М H_2SO_4 , 4% HF, H_2O и ацетоном

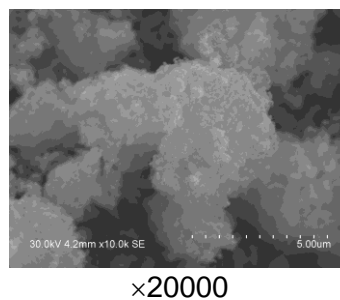


Рисунок 2б - СЭМ высокодисперсного вольфрама

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние условий механической активации и стехиометрии на состав продуктов восстановления вольфрама (VI) магнием. Механохимическое восстановление оксида вольфрама (VI) при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин завершается к 8 мин активации. Определены условия отделения вольфрама из композитов от побочных продуктов. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что высокодисперсные порошки вольфрама состоят из агрегированных первичных частиц, почти сферической формы с размерами $\sim 50 \div 100$ нм. Первичные частицы входят в состав вторичных частиц - агрегатов с размерами от 1 до 10 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416с.
2. Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-Propagating Exothermic Reactions: the Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, *Mater. Sci. Rep.* 1989, 3, 277-365.
3. Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. *Механохимический синтез в металлических системах*, Новосибирск: Параллель, 2008. 310с.
4. Schaffer G.B., McCormick P.G. Displacement reactions during mechanical alloying, *Metal. Trans. A.*, 1990, 21, 2789-2794.
5. Mulas G., Varga M., Bertoti I., Molnar A., Cocco G., Szepvolgyi J. $Cu_{40}Mg_{60}$ and $Cu-MgO$ powders prepared by ball-milling: characterization and catalytic tests, *Materials Science and Engineering A.*, 1999, 267(2), 193-199.
6. Raschman P., Fedorocková A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite, *Hydrometallurgy*, (2004). V. 71, P. 403-412.