И Н Н О В А Ц И О Н Н А Я Д Е Я Т Е Л Ь Н О С Т Ь

УДК 542.06

И.В. Агарышев, И.В. Николаенко

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА И ОКСИДА ВАНАДИЯ

Центр довузовской подготовки
Уральский государственный медицинский университет
Екатеринбург, Россия

I.V. Agaryshev, I.V. Nikolaenko

RESEARCHING THE POSSIBILITY OF OBTAINING ULTRAFINE POWDERS CARBIDE AND VANADIUM OXIDE

Faculty Training Center
Ural State Medical University
Yekaterinburg, Russia

E-mail: iagarishev@mail.ru

Аннотация. Соединения ванадия являются одними из самых потребляемых человеческой цивилизацией материалов. В мире объем потребления ванадия достигает 45 тысяч тонн в год. Соединения ванадия используются в легировании сплавов, медицине (как дезинфицирующие и лечебные препараты), военной, химической (как катализаторы), резиновой, текстильной, лакокрасочной, стекольной, керамической промышленности, сельском хозяйстве и в изготовлении нитей ламп накаливания. В данной работе приведена новая возможность синтеза нано- и ультрадисперсных порошков карбида и оксида ванадия путем комбинирования двух методик: классического жидкофазного осаждения и низкотемпературного микроволнового обжига при достаточно простом аппаратурном оформлении эксперимента.

Annotation. Vanadium compounds are among the most consumed material of human civilization. The volume of world vanadium consumption reaches 45 thousand tonnes per year. Vanadium compounds are used in doping glory, medicine (as a disinfectant and therapeutic drugs), military, chemical (as catalysts), rubber, textile, paint, glass, ceramics industry, agriculture and in the manufacture of incandescent filaments. This paper provides a new opportunity to the synthesis of nano- and ultrafine carbide and vanadium oxide powders by combining two techniques: classical liquid-phase deposition and low-temperature microwave sintering sufficiently simple hardware design of the experiment.

Ключевые слова: наноматериалы; ультрадисперсные порошки; карбид ванадия; оксид ванадия; микроволновый обжиг.

Keywords: nanomaterials; ultrafine powders; vanadium carbide; vanadium

oxide; a microwave roasting.

Ванадий является одним из самых редких представителей черных металлов на Земле. Основная область применения данного металла – это производство марочных сталей, а также чугунов. Добавки ванадия способны обеспечить высокие характеристики титановым сплавам, что так важно в авиационной и космической промышленности. Основным потребителем ванадия, до 95% всего производимого металла, является черная металлургия. Ванадий используют при изготовлении быстрорежущей стали, её заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. Ничтожные добавки ванадия повышают упругость и прочность стали примерно на 50%.

В производстве вольфрамовых твердых сплавов используют различные ингибиторы (VC, Cr_3C_2, TaC и NbC) для блокирования роста зерна, но до сих пор среди них наиболее эффективным ингибитором считается карбид ванадия [6, 3]. Карбид ванадия, распределяясь в виде дисперсных включений, препятствует росту зерна и улучшает механические характеристики сплава: твердость, прочность и износостойкость [1-4]. Установлено, что всего 1 мас. % добавки карбида ванадия достаточно для достижения улучшенных характеристик сплава [5]. В этом заключается преимущество ванадия перед многими другими легирующими металлами.

В последнее десятилетие интерес к теме получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и сверхмелкозернистых материалов, предназначенных для различных областей техники, существенно возрос, так как обнаружилось, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. В последнее время появилось множество публикаций посвященных получению разнообразных нанодисперсных материалов с использованием микроволнового излучения. Использование сверхчастотного излучения в промышленности снижает энергетические затраты по сравнению с традиционными методами проведения химических процессов. Как известно, электромагнитное поле усиливает колебания атомов, что понижает энергию их активации и снижает температуру протекания реакций. Также микроволновое излучение позволяет достигать снижения среднего размера частиц. Разработанные ранее методы синтеза оксидов и карбида ванадия на основе соединений ванадия являются либо малопроизводительными технологиями, либо имеют сложное аппаратурное оформление. Методы получения ультрадисперсных порошков оксидов и карбида ванадия, сочетающие жидкофазное осаждение и низкотемпературную микроволновую обработку не известны. Изучение химических процессов, протекающих под действием СВЧ-излучения; продуктов реакций, образующихся в зависимости от температуры и продолжительности микроволновой обработки; а также изучение структуры и размера частиц получаемых веществ позволит выявить возможности

использования такого метода.

Цель исследования – разработка нового метода получения ультрадисперсных порошков оксидов и карбида ванадия на базе лаборатории фазового и структурного анализа института химии твердого тела УрО РАН города Екатеринбурга.

Материалы и методы исследования

Материалы: V2O5, NH3·H2O, сажа, HNO3, H2SO4, HCl

В работе были применены методы: осаждение (соосаждение) из растворов солей; микроволновая обработка; сканирование электронным микроскопом JEOLJSM-6390LA; дифракционный метод ShimadzuLabXXRD-6000.

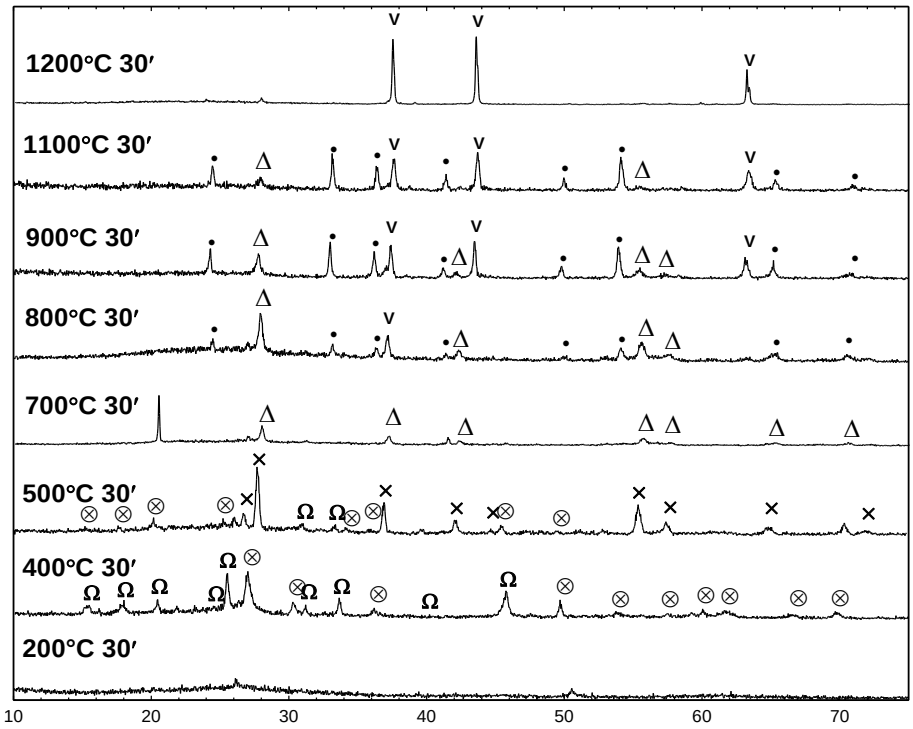
Результаты исследования и их обсуждение

Для синтеза ультрадисперсного порошка карбида ванадия использовали прекурсоры, полученные осаждением на углеродном носителе из ванадата аммония неорганическими кислотами (H2SO4, HNO3 и HCl) при pH в диапазоне от 0 до 4. Установлено, что полностью ванадий выпадает в осадок при pH 2,5 для HNO3 и HCl кислот, а для серной кислоты при pH 2,75.

Полученные порошки прекурсоров представляли собой тесную механическую смесь частиц сорбента шарообразной формы, оплетенных нитеобразными частицами оксигидратов ванадия с диаметром от 10 до 100 нм.

На осадках оксигидрата ванадия полученные осаждением HNO3 при pH 2,5 нам удалось увидеть, что частицы формируются *различной морфологии*. Было зафиксировано, что на поверхности колбы частицы гидратированной пятиокиси ванадия формируются в виде пластин, а в объеме раствора в виде нитей. Размер частиц в обоих случаях, толщина пластинок и диаметр нитей, находятся в одном диапазоне от 10 до 100 нм. Различие морфологии формируемых частиц, мы объясняем следующим: на начальной стадии осаждения, при малой концентрации пятиокиси ванадия в растворе, сначала зарождаются и формируются частицы на поверхности колбы в виде пластин, а по мере насыщения раствора пятиокисью ванадия происходит рост и формирование нитей уже в объем раствора.

Для термообработки прекурсоров использовали электромагнитное излучение. Во время действия электромагнитного излучения прекурсоры находились в токе аргона. Во время термолиза, восстановления и карбидицации прекурсоров были зафиксированы промежуточные соединения для ванадия в восстановительной среде. На начальной стадии при температурах 100-250°C протекает процесс дегидратации, который сопровождается разрушением нитеобразных частиц гидратированной пятиокиси ванадия с формированием кристаллитов оксида ванадия V_2O_5. Далее при повышении температуры от 300°C до 1100°C во время процесса восстановления были зафиксированы нестехиометричные оксиды V_6O_{13}, V_2O_4, VO_2 ,V_2O_3 (рис. 1). Процесс карбидизации закончился при температуре 1200°C формированием конечного продута карбида ванадия V_8C_7.



Ω - V_2O_5; ⊗ - V_6O_{13}; x - V_2O_4; Δ - VO_2; • - V_2O_3; **v** - V_8C_7

Рис. 1. Дифрактограммы процессов дегидратации, восстановления и карбидизации $V_2O_5 \cdot H_2O||7C$ до V_8C_7

Весь спектр полученных соединений для ванадия, зафиксированных в процессе синтеза от свежеосажденного гидратированного оксида ванадия до конечного продукта – ультрадисперсного порошка карбида ванадия, можно представить в виде цепочки:

$V_2O_5 \cdot H_2O||7C \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V_8C_7$

На рисунке 2 приведена блок-схема проведенных исследований.

Рис. 2. Блок-схема проведенных исследований

Выводы

1. В исследовании приведена новая возможность синтеза нано- и ультрадисперсных порошкообразных материалов путем комбинирования двух методик классического жидкофазного осаждения и низкотемпературного микроволнового обжига при достаточно простом аппаратурном оформлении эксперимента.

2. При осаждении прекурсоров обнаружено, что в зависимости от условий синтеза (pH раствора, количества углерода, на поверхности колбы или в объеме раствора) частицы гидратитрованного оксида ванадия имеют различную морфологию частиц.

3. Установлено, что порошки прекурсоров имеют незначительную микропористость, которая сохраняется после термообработки образцов в конечном продукте в следовых количествах.

4. В условиях электромагнитного поля в токе аргона синтезированы и исследованы на стадиях термолиза, восстановления и карбидизации промежуточные и конечный продукты ванадия на фазовый состав и структуру.

Литература

1. A. Bock, W.D. Schubert, B. Lux / Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides // Powder Metall Int. 1992. V. 24. P. 20

2. G.E. Spriggs / A history of fine grained materials // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. V. 13. P. 241-255

3. J. Weidow, S. Norgren, H.O. Andren / Effect of V, Cr and Mn additions on the microstructure of WC–Co // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. P. 817-822

4. L.E. McCandlish, B.H. Kear, B.K. Kim / Chemical processing of nanophase tungsten carbide-cobalt composite powders // Mater. Sci. Technol. 1991. V. 6. P. 953-957

5. N.G. Hashe, J.H. Neethling, H.O. Andren / A comparison of the microstructures of WC-VC-TiC-Co and WC-VC-Co cemented carbides // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2007. V. 25. P. 207-213

6. X.L. Shi, G.Q. Shao, X.L. Duan et al. / Characterizations of WC–10Co nanocomposite powders and subsequently sinterhip sintered cemented carbide // Mater. Charact. 2006. V. 57. P. 358-370

УДК 616-074

Г.А. Гаджиев, А.В. Коханов

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ ИНТОКСИКАЦИОННОГО СИНДРОМА

Кафедра биологической химии
Астраханский государственный медицинский университет
Астрахань, Россия