Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

УДК 544.65; 546.26-162; 546.261;
№ госрегистрации 01201174095
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Ректор КБГУ
_____ Б.С. Карамурзов
«03» августа 2012 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме «Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов» научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента»

Этап 4 «Обобщение и оценка результатов исследований»
(заключительный)
Шифр 2011-5.2-552-003-059»

Государственный контракт от«29» июля 2011г. № 16.552.11.7045
в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»
научно-исследовательские работы

Нач. УНИИД _____ В.М. Кузамышев

Руководитель темы _____ Х.Б. Кушхов

Нальчик 2012

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

Профессор, д.х.н.	03.08.12	Х.Б. Кушхов	Введение, раздел 1, 2, 4, 5, 7, 10, 11 выводы

Исполнители темы:

старший преподаватель, к.х.н.	03.08.12	М.Н. Адамокова	Раздел 1, 3, 8, 9, 10, 11
доцент, кх.х.н.	03.08.12	М.К. Виндижева	Раздел1, 3, 8, 11
Нач. УНИИД, к.х.н.	03.08.12	В.М. Кузамышев	Раздел 4, 5, 7
старший преподаватель, к.х.н.	03.08.12	Р.А. Мукожева	Раздел 1, 7, 8, 9, 10, 11
Преподаватель ООС ППС КБГУ, к.х.н.	03.08.12.	Е.Б. Барокова	Раздел 7, 8, 9, 10, 11
старший лаборант	03.08.12	М.Р. Тленкопачев	Раздел 1, 7, 8, 10
старший лаборант	03.08.12	М.Р. Нырова	Раздел 1, 3
инженер	03.08.12	Ф.Ю.Кучмезова	Раздел 1, 7, 4, 10
аспирант, по договору подряда	03.08.12	А.М. Асанов	Раздел 3, 5
аспирант, по договору подряда	03.08.12	В.А. Витошко	Раздел 1, 4
аспирант, по договору подряда	03.08.12	Р.А. Кучмезов	Раздел 1, 2, 5
аспирант, по договору подряда	03.08.12	М.Н. Нафонова	Раздел 2, 6, 10
инженер	03.08.12	А.Х. Абазова	Раздел 6, 7
аспирант, по договору подряда	03.08.12	М.М. Мурзаканова	Раздел 6, 7
профессор, д.х.н.	03.08.12	С.Ю. Хаширова	Раздел 6, 7
Патентовед	03.08.12	А.С. Виндижева	Раздел 6, 7
инженер	03.08.12	К.Р. Кожемова	Раздел 6

Реферат

Отчет 101 с., 1 ч., 22 рис., 5 табл. 0 источников.

Ключевые слова: Наноматериалы конструкционного и функционального назначения, электрохимические технологии, рекуперация алмазного инструмента, рентгеновская диагностика материалов.

Объектом исследования являются наноразмерные порошки на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, покрытия на сверхтвердые материалы; отработанные алмазные инструменты

Цель работы – проведение научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноразмерных порошков на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, нанесение покрытий на сверхтвердые материалы и рекуперации отработанного алмазного инструмента и получение значимых научных результатов.

В процессе выполнения работы:

разработан техпроцесс и техдокументация электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов;

разработан техпроцесс и техдокументация электрохимического способа нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы природных и синтетических алмазов;

разработан техпроцесс и техдокументация рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента анодным растворением твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве;

проведены обобщение результатов предыдущих этапов, оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;

разработаны рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках;

проведена оценка рыночного потенциала полученных результатов;

проведено испытание нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов;

составлен заключительный отчет.

Содержание

Введение **6**

Раздел 1. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов. **7**

1.1. Разработка техпроцесса электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов 7

1.2. Разработка техдокументации электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов 14

Раздел 2. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического способа нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы природных и синтетических алмазов **31**

Раздел 3. Разработка техпроцесса и техдокументации рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента анодным растворением твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве **34**

Раздел 4.Обобщение результатов предыдущих этапов. Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем **42**

Раздел 5. Разработка рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках **50**

Раздел 6. Проведение оценки рыночного потенциала полученных результатов **54**

6.1. Введение в проблематику исследований 54

6.2.Список основных предприятий вольфрамо-молибденового и твердосплавного производства РФ 56
6.3. Деятельность наиболее крупных предприятий вольфрамо-молибденового и твердосплавного производства РФ..... 61

Раздел 7. Проведение испытаний нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов70
7.1. Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках 70
Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на никелевой подложке 70
3. Исследован состав и морфологии полученных покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена. 73
7.2. Измерение толщины полученных покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках 73
Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на молибденовой подложке 75
Исследование состава, морфологии покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на стальной и медной подложке 78
Исследование фазового состава покрытий вольфрама и молибдена .. 79
7.3. Исследование фазового и химического состава наноразмерных порошков карбида вольфрама 83

Раздел 8. Перечень результатов интеллектуальной деятельности, полученных в ходе выполнения НИР 89

Раздел 9. Перечень организаций-пользователей 90

Раздел 10. Перечень публикаций 91

11. Перечень дипломных работ и диссертаций 93

Заключение 96

Введение

Выполнение заключительного этапа посвящено проведению обобщения и оценке результатов выполненных исследований.

Проводится обобщение последующим этапам работ:

1. Разработка теории и методики исследований.

2. Проведение теоретических и экспериментальных исследований.

3. Проведение дополнительных исследований.

Логическим заключением предыдущих работ является выполнение следующих работ: 1. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

2. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического способа нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы природных и синтетических алмазов.

3. Разработка техпроцесса и техдокументации рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента анодным растворением твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

4.Обобщение результатов предыдущих этапов. Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

5. Разработка рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.

6. Проведение оценки рыночного потенциала полученных результатов.

7. Проведение испытаний нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

8. Составление итогового отчета.

Раздел 1. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов

1.1. Разработка техпроцесса электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов

1. Общие положения

Настоящая инструкция является руководством для электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

2. Реактивы

Вольфрама (VI) оксид ТУ 6-09-397-75 «ч»

Натрий углекислый ГОСТ 83-79 «ч» или «чда»

Литий углекислый ТУ 6-09-3728-78 «ч» или «чда»

Соляная кислота ГОСТ 3118-77 «чда» или «хч»

Аммиак водный ГОСТ 3760-79 «ч»

3. Описание технологии производства

3.1 Приготовление корректирующей добавки

Корректирующая добавка готовится непосредственно перед электролизом в количестве 20-21 кг на один килограмм карбида вольфрама. Корректирующая добавка и рабочий электролит имеют один и тот же состав, %масс:

Вольфрама (VI) оксид - 68,2

Литий углекислый - 16,7

Натрий углекислый - 15,1

Навески лития и оксида вольфрама перемешивается в кювете и загружаются в никелевый тигель, помещенный в шахтную электропечь. Смесь в тигле нагревается до 700°с и выдерживается в течение 4-5 часов. После этого

вводят в тигель натрия углекислый порциями 100-150 г., причем каждая последующая порция вводится после того, как полностью прореагирует предыдущая. Реакция сопровождается газовыделением. Образовавшийся расплав нагревают до 800°С и выдерживают в течение часа, затем понижают температуру до 700°С и вычерпывают никелевым ковшом в кюветы из нержавеющей стали. После охлаждения плав измельчается.

Технологическая схема производства нанодисперсного порошка карбида вольфрама представлена на рис.1.

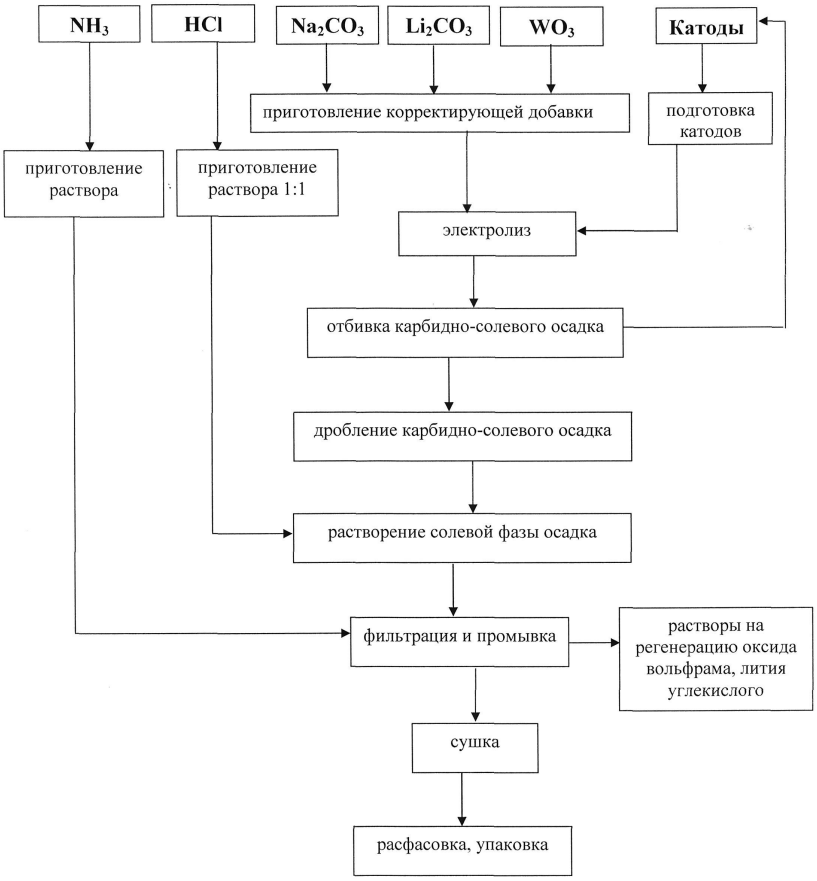

Рис.1 Технологическая схема производства нанодисперсного порошка карбида вольфрама

Примечание: масса полученного плава не будет равной массе использованных реактивов из-за выделения углекислого газа.

3.2 Подготовка электролита

Рабочий электролит готовится аналогично корректирующей добавке. Высота расплава зависит от глубины погружения никелевого катода. Масса электролита определяется умножением объема его на 4,00±0,09 г/см^3.

3.3 Подготовка катодов

Очистить наждачной бумагой рабочую поверхность катодов, промыть проточной водой и подвергнуть их электрохимической полировке в специальной ванне при токе 150-180 А и напряжении 10-12 В в течение 3-5 минут. После этого промыть протонной водой катоды, а затем поместить их в электрический сушильный шкаф.

3.4 Электролиз

Перед началом электролиза следует установить аноды так, чтобы расплав не покрывал полностью графитовый анод во избежание контакта расплава с токоподводом. Анод не должен касаться никелевого тигля. После установки анодов нужно определить высоту погруженной части никелевого катода. Для этого сухой катод погрузить в расплав, зафиксировав его на токоподводящих стойках, а затем извлечь катод и измерить высоту, смоченную расплавом. Это необходимо для определения рабочей площади катода.

Электролиз ведется при температуре расплава 850÷900°С и катодной плотности тока 1,25÷1,50 А/см^2 . Продолжительность электролиза - 1 час. Токовая нагрузка электролизера определяется умножением площади катода на плотность тока, она должна быть в пределах 400÷450 А. Если рассчитанный ток не отвечает требуемому значению, нужно о помощью катодных стоек подобрать необходимую глубину погружения катода.

В ходе электролиза образуется карбидно-солевой осадок на катоде. Поэтому часть электролита уносится вместе с осадком карбида вольфрама. Оп-

ределив массу карбидно-солевого осадка, взвешивают такую же массу корректирующей добавки и вводят в расплав. Поскольку убыль расплава возможна и за счет его испарения, то нужно время от времени замерять высоту расплавленного электролита и поддерживать ее на одном уровне, вводя дополнительно необходимое количество корректирующей добавки.

3.4.1. Ускоренный метод определения вольфрама с применением желатины

Применяемые реактивы и растворы

- кислота азотная концентрированная ГОСТ 4461 -77;

-кислота соляная ГОСТ 3118-77;

-желатина в растворе 1 % водный раствор;

-кислота азотная, 3 % водный раствор.

Анализ

К 4-6 мл исследуемого раствора прибавляют 3-5 мл $HN0_3$концентрированной и 30 мл HCI (1:1). После нагревания прибавить 5 мл 1 % раствора желатины, перемешать и разбавить горячей дистиллированной водой до 150 мл и снова перемещать. Раствору дают отстоять до полного просветления на теплой плитке. Осадок отфильтровывают и промывают 3 % раствором HNO_3доудаления Cl, позволяют и прокаливают в платиновой чашке при температуре не выше 800°С. Титр WO_3 определяют делением количества образовавшегося осадка на количество взятого раствора

$$\mathbf{T_{WO3} = \frac{A}{V}\ (г/л)}$$

3.4.2. Определение лития атомно-абсорбционным методом

Метод основан на селективном поглощении атомом лития резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой. Атомизация происходит при испарении аэрозоля раствора в пламени. Аэрозоль образуется при распылении анализируемого раствора сжатым воздухом в пламя смеси пропан-бутан. Резонансное излучение определяемого элемента, создаваемое спектральной лампой, пропускается через пламя, выделяется монохроматором и с помощью регистрирующей системы измеряется значение поглощения.

1 Приборы, реактивы и растворы

1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр AA6800 (Shimadzu) . Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., концентрированная и 2 н.раствор,

Литий хлористый по ТУ 6-09-3768-78, х.ч.

Литий углекислый по ТУ 6-09-3728-78, х.ч.

2 Приготовление анализируемых растворов

10 мл раствора, полученного при выщелачивании катодных осадков, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки деионизированной водой, перемешивают и отбирают 1 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

3 Приготовление растворов сравнения

Исходный эталонный раствор с концентрацией 1,000 мг/л готовят, растворяя 6,1090 г хлорида лития (LiCl) в 100 мл деионизированной воды с последующим разбавлением в мерной колбе до 1 л или растворяя 5,3240 г карбоната лития (Li_2C0_3) в 25 мл 2 н.раствора соляной кислоты и переводя деионизированной водой в мерную колбу емкостью 1 л. Хранить в полиэтиленовой посуде. Рабочие эталонные растворы готовят из исходного путем разбавления деионизированной водой.

4 Проведение анализа

Исследуемый раствор анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре АА6800. Определения проводят, эмиссионным методом. Оптимальные параметры определения лития; длина волны - 670,8 нм, спектральная ширина щели - 0,15 мм, положение горелки - перпендикулярно лучу, расход газа (ацетилен-воздух) – 1 л/мин., расход воздуха - 16 л/мин. Оптимальные концентрации лития - 1,0-10,0 мг/л.

Примечание: допускается определение лития пламенно-фотометрическим методом на приборе «ПАЖ-1».

3.5 Отбивка карбидно-солевого осадка

Отбивка молотком карбидно-солевого осадка производится после его остывания. Куски карбидно-солевого осадка собираются в кювете.

3.6 Дробление карбидно-солевого осадка

Дробление осадка производится на щековой дробилке до размеров зерна не более 3 мм.

3.7 Растворение солевой фазы карбидно-солевого осадка

Измельченный катодный осадок растворяют в горячей обессоленной воде из расчета 8 литров на 1 килограмм осадка, причем растворение нужно вести при перемешивании. Спустя 2-3 часа нужно в полученный раствор ввести раствор соляной кислоты 1:1 в количестве из расчета 9 л на 50 килограммов карбидно-солевого осадка. Затем продолжить нагрев и перемешивание раствора в течение 1-2 часов.

3.8 Фильтрование и промывка

Отделение карбида вольфрама от раствора солевой фазы производится на нутч-фильтре, после чего промывку карбида вольфрама ведут раствором аммиака 1:1 в количестве из расчета 50л на 1 кг продукта.

Затем продолжают отмывку 5% водным раствором аммиака до содержания натрия в промывном растворе не более 10^{-3} г/л.

3.9 Сушка карбида вольфрама

Осадок карбида вольфрама после промывки переносят в кюветы из нержавеющей стали, загружая последние таким образом, чтобы слой пасты не превышал 2-3 см.

Сушку карбида вольфрама производит в вакуумном сушильном шкафу при температуре не более 80°С до постоянного веса кюветы с продуктом.

3.10 Расфасовка и упаковка продукта

Расфасовка и упаковка продукта производится по Техническому заданию на карбид вольфрама электрохимический КВЭ-1.

1.2. Разработка техдокументации электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов

I. ТЕХНИЧЕСКТЕ УСЛОВИЯ.

Нанодисперсный порошок карбида вольфрама электрохимический

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на карбид вольфрама электрохимический предназначенный для конструкционной керамики, представляющий собой продукт совместного катодного восстановления ионов вольфрама и углерода при электролизе расплава.

Сокращенное обозначение продукции по настоящим ТУ - «карбид вольфрама электрохимический КВЭ-1».

1 Технические требования

1.1 КВЭ-1 должен соответствовать требованиям настоящих ТУ в производится по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

1.2 По физико-химическим показателям и содержанию примесей КВЭ-1 должен соответствовать нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1	Содержание вольфрама %, не менее	90,0
2	Содержание вольфрама %, не более	94,0
3	Содержание углерода С, %, не более	10,0
4	Содержание железа % не более	$5\cdot10^{-2}$
5	Содержание натрия, % не более	$5\cdot10^{-2}$
6	Содержание лития, % не более	$5\cdot10^{-2}$
7	Содержание никеля, % не более	$5\cdot10^{-2}$
8	Удельная поверхность, $м^2/г$ не менее	10,0
9	Размер частиц, нм, не более	200,0

2 Требования безопасности

2.1. Карбид вольфрама электрохимический представляет собой высокодисперсный, мелкопылящий порошок черного цвета. Карбид вольфрама является токсичным продуктом и относятся к 3 классу опасности (ГОСТ 12.1.007-76).

2.2 Карбид вольфрама вызывает изменения в легких. ПДК его в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 6 мг/м^3.

2.3 При работе с карбидом вольфрама следует применять индивидуальные средства защиты: респиратор "лепесток" и др., пылезащитные одежды, перчатки, очки. Необходимо тщательно соблюдать меры личной гигиены.

2.4 Помещения, в которых проводят работы с продуктом, должны бить оборудована общей приточной вытяжной вентиляцией.

Анализ продукта и все работы с ним следует проводить в вытяжном шкафу.

3 Правило приемки

3.1 Правила приемки по ГОСТ 3885-73.

4 Методы анализа

Пробы отбирают по ГОСТ 3885-73

Масса средней пробы должна быть не менее 20 г.

4.1 Определение содержание общего углерода

4.1.1 Применяемые реактивы, растворы и аппаратура: $KMnO_4$ по ГОСТ 2049-75, 5% раствор в 30 % растворе КОН; КОН, 30% раствор; $CaC1_2$ по ГОСТ 4460-77; 0_2 по ГОСТ 5583-68; NaOH по ГОСТ 4328-77, 30 % раствор; газоанализатор ГОУ-1.

4.1.2 Проведение анализа

Около 0,2 г продукта взвешивают о точностью до постоянной массы фарфоровую лодочку и сжигают в печи Марса в токе кислорода при 900 °С. Кислород из баллона предварительно проходит через систему очистительных

сосудов: склянку Тищенко, содержащую около 45 мл раствора КОН и 5 мл раствора $KMnO_4$, и две U- образование трубки, наполненные $CaCl_2$.

Скорость прохождения кислорода 2-3 пузырька в секунду. Выделившаяся при сгорании навески газовая смесь собирается в эвдиометре газоанализатора до установления уровня жидкости в нем на нулевом делении. Затем газ три раза перекачивается в поглотитель, наполненный раствором NaCl, поглощающий углекислый газ.

По уменьшении объема газа а эвдиометре после поглощения ядовитого газа определяют количество окислившегося углерода. Остаток после сжигания используют для определения вольфрама по пункту 4.2.

Содержание углерода вычисляют, используя графические зависимости которые приводятся в описании газоанализатора.

4.2 Определение содержания вольфрама

Лодочку о остатком после сжигания извлекают из печи Марса,охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г.

$$A = \frac{a * 0.7930 * 100\%}{b}$$

где: а - навеска прокаленного продукта, г.

b - навеска продукта, г.

0,7930 - коэффициент пересчета массы трехокиси вольфрама на вольфрам.

4.3 Определения содержания железа, меди, никеля

4.4 Определение содержания лития, натрия

5. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

5.1 Карбид вольфрама упаковывают в соответствии с ГОСТ 3886-73. Группа упаковки V, VI. Вид упаковки 2-4, 2-5. Дополнительная герметизация осуществляется парафинированием.

5.2 На каждую банку наклеивается этикетка в которой указывается:

- наименование предприятия изготовителя
- номер партии
- масса нетто

- дата изготовления

- штамп ОТК

- номер технических условий.

Кроме того, наклеивается дополнительная этикетка с надписью "токсично".

5.3 На каждую партию карбида вольфрама оформляется паспорт, форма паспорта приведена в приложении.

5.4 Банки с карбидом вольфрама должны быть упакованы в ячеистый ящик из фанеры по ГОСТ 5959-71. Масса брутто ящика должна быть не более ... кг.

В ящик укладывается упаковочный лист в котором указывается:

- наименование предприятия-изготовителя;

- наименование продукции;

- номер партии;

- дата упаковки;

- количество и масса нетто упакованных в ящике мест;

- фамилия упаковщика.

Но боковую стенку ящика темной краской наносят знаки .осторожно, хрупкое, верх, не кантовать.

На каждый ящик наклеивается этикетка, в которой указывается:

- наименование предприятия-изготовителя;

- наименование продукции;

- номера партий;

- количество упаковочных мест и масса нетто каждого места

- дата изготовления.

5.6 Карбид вольфрама в упаковке изготовителя перевозят всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов, действующие на данном виде транспорта.

6. Гарантии изготовителя

6.1 КВЭ-1 должен быть принят отделом технического контроля.

6.2 Изготовитель гарантирует соответствие КВЭ - 1 требованиям настоящим ТУ при соблюдении потребителями правил транспортирования и хранения, установленных техническими условиями.

6.3 Гарантийный срок хранения карбида вольфрама - 12 месяцев со дня изготовления. По истечении указанного срока продукт должен быть проверен на соответствие его показателей настоящих ТУ.

II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

Переработка растворов, образующихся при производстве нанодисперсных порошков карбида вольфрама, содержащих вольфрам и литий.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящая инструкция является руководством для переработки растворов, содержащих вольфрам и литий, образующихся при производстве карбида вольфрама электрохимического.

Переработка растворов производится в два этапа по схеме, представленной на рисунке 2.

2 РЕАКТИВЫ

Кислота соляная - ГОСТ 3118-77 "ч" или "чда".

Кислота азотная - ГОСТ 4461-77 "ч" или "чда", концентрированная.

Натрий углекислый - ГОСТ 83-79 "ч" или "чда".

Едкий натр - ГОСТ 4528-77 " ч" или "чда"

3. ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ

3.1 Анализ на содержание вольфрама (VI) окиси

Содержание вольфрама (VI) окиси определяют по методике» проведенной в приложении №1.

3.2 Упаривание раствора

Полнота выделения целевого продукта обеспечивается исходной концентрацией вольфрама (VI) окиси в перерабатываемом растворе. Таковой яв-

ляется для вольфрама (VI) окиси 120÷140 г/л. Концентрирование раствора производят упариванием в варочном котле.

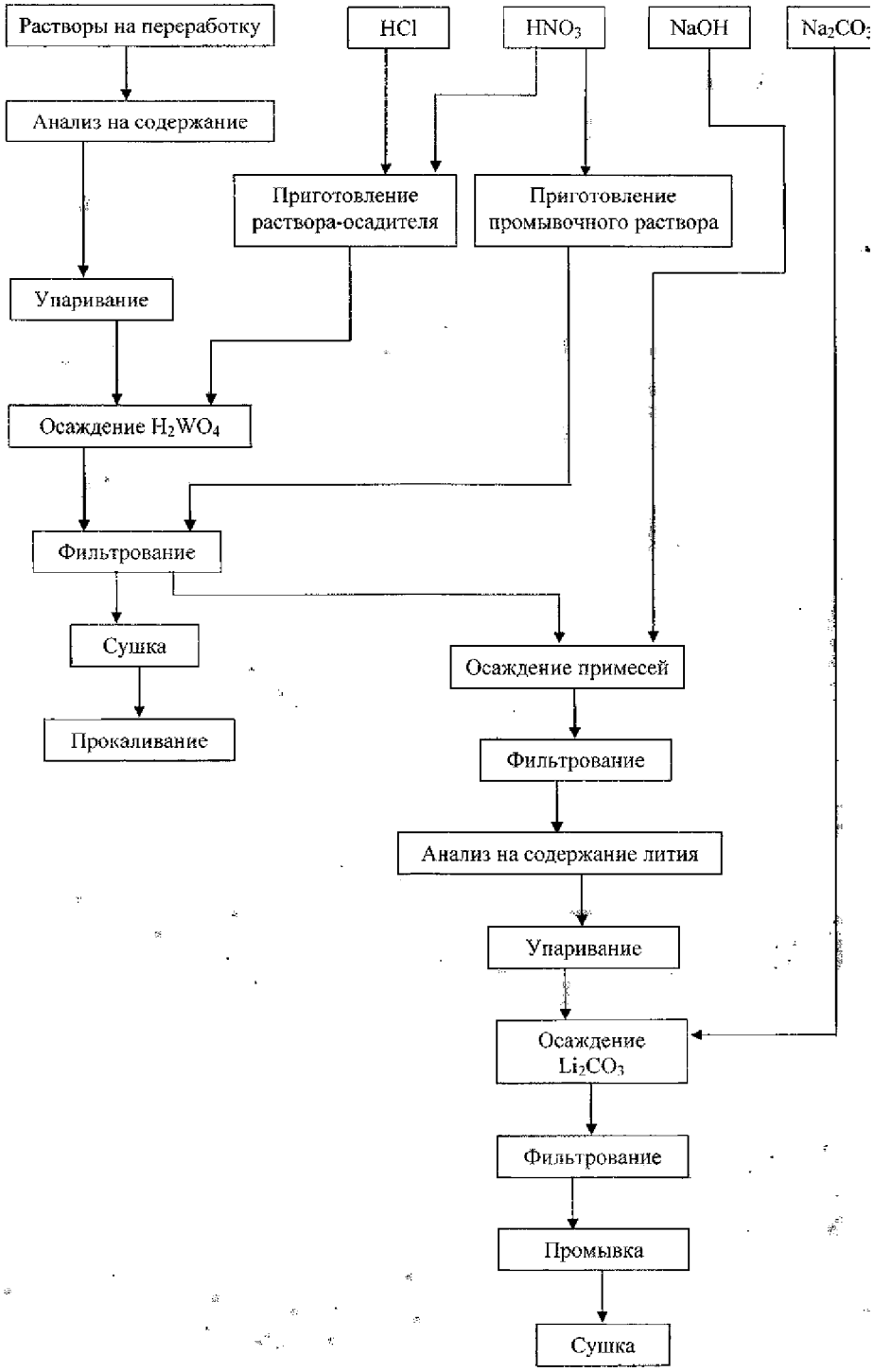

Рис. 2. Схема переработки растворов содержащих вольфрам и литий, образующихся при производстве карбида вольфрама электрохимического.

3.3 Приготовление раствора-осадителя для вольфрама (VI) окиси

Раствором-осадиталем окиси вольфрама является смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 20:1. Количество соляной кислоты для полного выделения вольфрама (VI) окиси рассчитывают по формуле (2):

$$V = \frac{V_{исх}(K_1\, T_{WO_3} + 100)}{10 \cdot B_{HCl} \cdot \rho_{HCl}} \text{ л}$$

где $K_1 = 2M_{HCl}/M_{WO3} = 0.315$-коэффициент соотношения молекулярных масс,вступающих во взаимодействие;

T_{WO3}- титр вольфрама (VI) окиси в исходном растворе;

B_{HCl}- содержание сухого HCI в 100 г реактива, численно равный процентной концентрации основного вещества в соляной кислоте;

ρ_{HCl}- плотность соляной кислоты (г/см).

Приготовление раствора-осадителя ведут в стеклянном или эмалированном реакторе, в котором впоследствии будут вести осаждение вольфрама (VI) окиси. Температура раствора-осадителя должна быть не ниже 70°С,

3.4 Осаждение оксида вольфрама (VI)

Горячий упаренный раствор переносится в реактор, в котором находится горячий раствор-осадатель, при этом происходит осаждение вольфрама (VI) окиси в виде его моногидрата. Введение раствора-осадителя производится при перемешивании. Образовавшуюся взвесь кипятят в течение 3-4 часов.

3.5 Фильтрование и промывка оксида вольфрама (VI)

3.5.1 Фильтрование

Разделение взвеси вольфрама (VI) окиси производится на нутч-фильтре, используя для этого фильтровальную бумагу и кислотостойкую ткань хлорин. Маточный раствор собирают в эмалированный реактор.

3.5.2 Приготовление раствора для промывки оксида вольфрама (VI)

Промывочный раствор представляет собой раствор азотной кислоты концентрацией около 2 % (весовых). Для его приготовления следует взять 1 объем концентрированной азотной кислоты на 20 объемов, обессоленой воды и подогреть раствор до температуры 50-ь60°С.

3.5.3 Промывка

Промывка осадка вольфрама (VI) окиси производится раствором, приготовленном по п.3.5.2. до отрицательной реакции на ион Cl^-. После этого образовавшийся осадок отжимают на фильтре и помешают в кварцевые или корундовые кюветы.

3.6 Сушка оксида вольфрама (VI)

Кюветы с продуктом помешают в цеховой сушильный шкаф и сушат при температуре 150-200°С.

3.7 Прокаливание оксида вольфрама (VI)

Просушенный продукт переносят в камерную электропечь и прокаливают при температуре 600°±50°С в течение 12 часов. Готовый продукт анализируют и упаковывают в соответствии с ТЗ. В дальнейшем оксид вольфрама (VI) может быть использована при электрохимическом синтезе карбида вольфрама.

3.8 Осаждение примесей тяжелых металлов

Маточный раствор, собранный в эмалированный реактор (см.п,3.5.1 нагревают до температуры 50-60°С.

Через люк реактора в разогретый раствор вводят гранулированный едкий натр, в количестве, необходимом для нейтрализации раствора и соосаждения примесей тяжелых металлов (Fe, Ni и т.д.). Полнота осаждения тяжелых металлов достигается при pH= 9-10. Контроль pH осуществляют индикаторной бумагой. После введения едкого натра раствор кипятят в течение 3-4 часов

3.9 Фильтрование

Разделение раствора производят на нутчфильтре, используя для этого фильтровальную бумагу и бязь. Фильтрат собирают в варочном котле.

3.10 Анализ на содержание лития

Титр лития определяют по методике, приведенной в приложении №2.

3.11 Упаривание

Полнота выделения лития в виде карбоната достигается при концентрации лития 10-12 г/л. Концентрирование раствора производят по п.3.2.

3.12 Осаждение карбоната лития

Осаждение карбоната лития производят из упаренного по п.2.21раствора натрием углекислым безводным при температуре 95-100°С при перемешивании. Количество натрия углекислого, необходимое для полного осаждения лития, рассчитывают по формуле (3):

$$A_{Na_2CO_3} = K_1 \bullet K_2 \frac{T_{Li} \bullet V_{p-pa}}{1000} \text{ кг}, \quad (3)$$

где: K_1= 7,637 - коэффициент соотношения молекулярных масс Na_2C0_3 и Li, вступающих во взаимодействие,

K_2=1.1 - коэффициент избытка; T_{Li} - титр лития в полученном после фильтрования растворе; $V_{P\cdot PA}$ объем раствора; A_{Na2CO3}- навеска натрия углекислого.

После ввода в разогретый раствор натрия углекислого продолжают разогрев и перемешивание в течение 1 часа.

3.13 Фильтрование и промывка

Разделение образовавшейся взвеси производят на нутч-фальтре, используя для этого фильтровальную бумагу и бязь. Промывку ведут кипящей обессоленной водой из расчета 5 л на 1 кг образовавшегося лития углекислого, количество которого рассчитывают по формуле (4):

$$A_{Li_2CO_3} = K_3 \bullet T_{Li} \bullet V_{исх} \quad (4)$$

A_{Li2CO3}- количество лития углекислого (кг); T_{Li} - титр лития в растворе (г/л); Vисх - объем перерабатываемого раствора (л).

Осадок после прохождения сквозь него рассчитанного количества воды отжимают на фильтре и переносят на кюветы нержавеющей стали.

3.14 Сушка

Кюветы с влажным продуктом помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 150°-200° С в цеховом сушильном шкафу. Готовый продукт анализируется и упаковывается в соответствии с ТЗ.

1.3. Разработка техпроцесса получения нанодисперсного порошка двойного карбида вольфрама и молибдена

1. Общие положения

Настоящая инструкция является руководством для получения нанодисперсного порошка двойного карбида вольфрама и молибдена.

2. Реактивы

Вольфрамат натрия, «хч»

Вольфрамат лития, «хч»

Молибдат лития, «хч» или «чда»

Карбонат лития, «хч»

Соляная кислота ГОСТ 3118-77 «чда» или «хч»

Аммиак водный ГОСТ 3760-79 «ч»

3. Описание технологии производства

3.1 Приготовление электролита для электролиза

Электролит содержит вольфрамовокислый натрий, молибдено-вокислый натрий, молибденовокислый литий, углекислый литий, при следующем соотношении компонентов, мол.%:

Вольфрамат натрия Na_2WO_4 40-47

Молибдат натрия Na_2MoO_4 40-47

Молибдат лития Li_2MoO_4 1-5

Карбонат лития Li_2CO_3 остальное.

Навески вольфраматов натрия, молибдата натрия и молибдата лития перемешивается в кювете и загружаются в никелевый тигель, помещенный в шахтную электропечь. Смесь в тигле нагревается до 700 °С и выдерживается в течение 4-5 часов. После этого вводят в тигель карбонат лития тремя равными порциями, причем каждая последующая порция вводится после того, как полностью прореагирует предыдущая. Реакция сопровождается газовыделением. Образовавшийся расплав нагревают до 800°С и выдерживают в течение часа, затем повышают температуру до 900°С.

Технологическая схема производства нанодисперсного порошка карбида вольфрама, двойного карбида вольфрама и молибдена представлена на рис.1.

Реакции, протекающие при электрохимическом синтезе, описываются следующими уравнениями:

1) электровосстановление ионов вольфрама катионизированных ионами лития можно представить уравнением (1):

$$xLi^+ + WO_4^{2-} \rightarrow \{La_{w4}\}^{x-2}$$

$$\{Li_xWO_4\}^{x-2} + 6\bar{e} \rightarrow W + x/2\ Li_2O + (4-x/2)\ O^{2-} \qquad (1)$$

2) аналогично для ионов молибдена можно записать:

$$xLi^+ + MoO_4^{2-} \rightarrow \{Li_xMoO_4\}^{x-2}$$

$$\{Li_xMoO_4\}^{x-2} + 6\bar{e} \rightarrow Mo + x/2\ Li_2O + (4-x/2)\ O^{2-} \qquad (2)$$

3) электровосстановление карбонат ионов в углерод описывается уравнением (3):

$$CO_3^{2-} + 4\bar{e} \rightarrow C^0 + 3O^{2-} \qquad (3)$$

4) взаимодействие W и C, Mo и C, а также образование двойных карбидов вольфрама и молибдена происходит на атомарном уровне:

$$2W + C \rightarrow W_2C \qquad (4)$$

$$2Mo + C \rightarrow Mo_2C \qquad (5)$$

$$W_2C + Mo_2C \rightarrow (W,Mo)_2C \qquad (6)$$

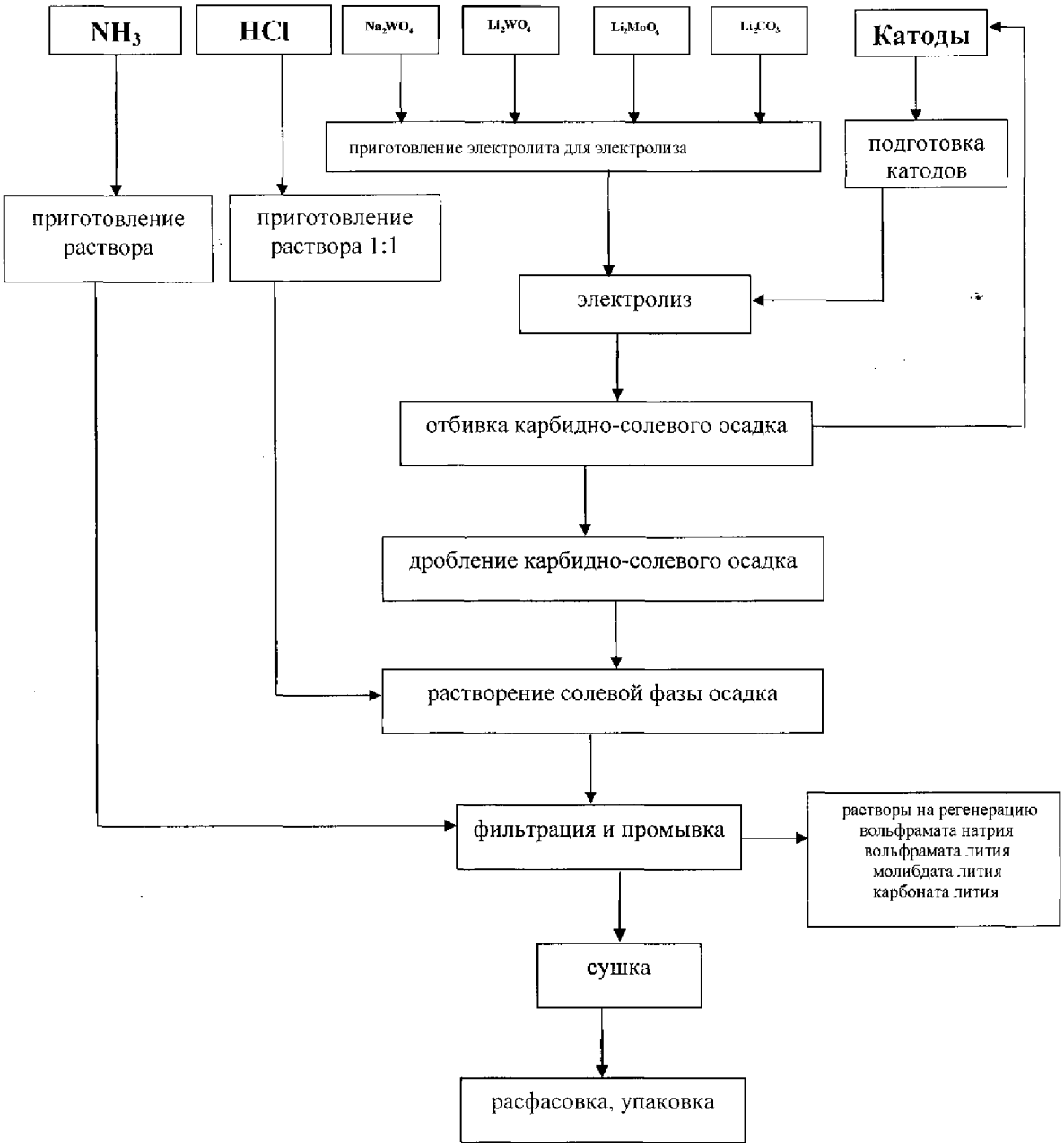

Рис.1 Технологическая схема производства нанодисперсного порошка двойного карбида вольфрама и молибдена.

Примечание: масса полученного плава не будет равной массе использованных реактивов из-за выделения углекислого газа.

3.2 Подготовка электролита

Высота расплава зависит от глубины погружения никелевого катода. Масса электролита определяется умножением объема его на 4,00±0,09 г/см^3.

3.3 Подготовка катодов

Очистить наждачной бумагой рабочую поверхность катодов, промыть проточной водой и подвергнуть их электрохимической полировке в специальной ванне при токе 150-180 А и напряжении 10-12 В в течение 3-5 минут. После этого промыть протонной водой катоды, а затем поместить их в электрический сушильный шкаф.

3.4 Электролиз

Перед началом электролиза следует установить аноды так, чтобы расплав не покрывал полностью графитовый анод во избежание контакта расплава с токоподводом. Анод не должен касаться никелевого тигля. После установки анодов нужно определить высоту погруженной части никелевого катода. Для этого сухой катод погрузить в расплав, зафиксировав его на токоподводящих стойках, а затем извлечь катод и измерить высоту, смоченную расплавом. Это необходимо для определения рабочей площади катода.

Электролиз ведется при температуре расплава 900 °С и катодной плотности тока 1,25÷1,50 А/см^2. Продолжительность электролиза - 1 час. Токовая нагрузка электролизера определяется умножением площади катода на плотность тока, она должна быть в пределах 400÷450 А. Если рассчитанный ток не отвечает требуемому значению, нужно с помощью катодных стоек подобрать необходимую глубину погружения катода.

В ходе электролиза образуется карбидно-солевой осадок на катоде. Поэтому часть электролита уносится вместе с катодным осадком. Определив массу карбидно-солевого осадка, взвешивают такую же массу кор-

ректирующей добавки и вводят в расплав. Поскольку убыль расплава возможна и за счет его испарения, то нужно время от времени замерять высоту расплавленного электролита и поддерживать ее на одном уровне, вводя дополнительно необходимое количество корректирующей добавки.

3.4.1. Ускоренный метод определения вольфрама и молибдена с применением желатины

Применяемые реактивы и растворы

- кислота азотная концентрированная ГОСТ 4461 -77;

-кислота соляная ГОСТ 3118-77;

-желатина в растворе 1 % водный раствор;

-кислота азотная, 3 % водный раствор.

Анализ

К 4-6 мл исследуемого раствора прибавляют 3-5 мл HNO_3концентрированной и 30 мл HCI (1:1). После нагревания прибавить 5 мл 1 % раствора желатины, перемешать и разбавить горячей дистиллированной водой до 150 мл и снова перемещать. Раствору дают отстоять до полного просветления на теплой плитке. Осадок отфильтровывают и промывают 3 % раствором HNO_3доудаления Cl, позволяют и прокаливают в платиновой чашке при температуре не выше 800°С. Титр WO_3 определяют делением количества образовавшегося осадка на количество взятого раствора

$$T_{WO3} = \frac{A}{V} \text{ (г/л)}$$

Анализ на содержание молибдена проводится по аналогии с методом определения вольфрама с применением желатины.

3.4.2. Определение лития атомно-абсорбционным методом

Метод основан на селективном поглощении атомом лития резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой. Атомизация происходит при испарении аэрозоля раствора в пламени. Аэрозоль образуется при распылении анализируемого раствора сжатым воздухом в пламя смеси пропан-бутан. Резонансное излучение определяемого элемента, создаваемое спектральной лампой, пропускается через пламя, выделяется монохроматором и с помощью регистрирующей системы измеряется значение поглощения.

1 Приборы, реактивы и растворы

1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр AA6800 (Shimadzu) . Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., концентрированная и 2 н раствор,

Литий хлористый по ТУ 6-09-3768-78, х.ч.

Литий углекислый по ТУ 6-09-3728-78, х.ч.

2 Приготовление анализируемых растворов

10 мл раствора, полученного при выщелачивании катодных осадков, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки деионизированной водой, перемешивают и отбирают 1 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

3 Приготовление растворов сравнения

Исходный эталонный раствор с концентрацией 1,000 мг/л готовят, растворяя 6,1090 г хлорида лития (LiCl) в 100 мл деионизированной воды с последующим разбавлением в мерной колбе до 1 л или растворяя 5,3240 г карбоната лития (Li_2CO_3) в 25 мл 2 н.раствора соляной кислоты и переводя деионизированной водой в мерную колбу емкостью 1 л. Хранить в полиэтиленовой посуде. Рабочие эталонные растворы готовят из исходного путем разбавления деионизированной водой.

4 Проведение анализа

Исследуемый раствор анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре АА6800. Определения проводят, эмиссионным методом. Оптимальные параметры определения лития; длина волны - 670,8 нм, спектральная ширина щели - 0,15 мм, положение горелки - перпендикулярно лучу, расход газа (ацетилен-воздух) – 1 л/мин., расход воздуха - 16 л/мин. Оптимальные концентрации лития - 1,0-10,0 мг/л.

Примечание: допускается определение лития пламенно-фотометрическим методом на приборе «ПАЖ-1».

3.5 Отбивка карбидно-солевого осадка

Отбивка молотком карбидно-солевого осадка производится после его остывания. Куски карбидно-солевого осадка собираются в кювете.

3.6 Дробление карбидно-солевого осадка

Дробление осадка производится на щековой дробилке до размеров зерна не более 3 мм.

3.7 Растворение солевой фазы карбидно-солевого осадка

Измельченный катодный осадок растворяют в горячей обессоленной воде из расчета 8 литров на 1 килограмм осадка, причем растворение нужно вести при перемешивании. Спустя 2-3 часа нужно в полученный раствор ввести раствор соляной кислоты 1:1 в количестве из расчета 9 л на 50 килограммов карбидно-солевого осадка. Затем продолжить нагрев и перемешивание раствора в течение 1-2 часов.

3.8 Фильтрование и промывка

Отделение катодного осадка от раствора солевой фазы производится на нутч-фильтре, после чего промывку катодного осадка ведут раствором аммиака 1:1 в количестве из расчета 50л на 1 кг продукта.

Затем продолжают отмывку 5% водным раствором аммиака до содержания натрия в промывном растворе не более 10^{-3} г/л.

3.9 Сушка катодного осадка

Катодный осадок после промывки переносят в кюветы из нержавеющей стали, загружая последние таким образом, чтобы слой пасты не превышал 2-3 см.

Сушку катодного осадка производит в вакуумном сушильном шкафу при температуре не более 80°С до постоянного веса кюветы с продуктом.

Раздел 2. Разработка техпроцесса и техдокументации электрохимического способа нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы природных и синтетических алмазов

1. Общие положения

Технология предназначена для нанесения нанокристаллических пленок и покрытий на кристаллы природных и синтетических алмазов с целью повышения износостойкости инструмента за счет упрочнения алмазных зерен.

Рекомендуется для применения в строительной, оптико-механической, электронной, машиностроительной областях промышленности.

В основу технологии положено явление поверхностной проводимости, возникающее при контакте кристаллов алмаза с ионным расплавом определенного состава, что позволит выступать кристаллам алмаза в качестве электропроводящей подложки и осуществлять гальванические процессы нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов (карбида молибдена, вольфрама) на порошки природных и искусственных алмазов, сверхтвердых материалов.

Технологический процесс нанесения нанокристаллических пленок и покрытий карбида молибдена вольфрама на алмазные подложки осуществляли путем электролиза вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов при температуре 800-850 °С и позволят в одну операцию синтезировать и наносить на поверхность покрытия на порошки алмаза. Технология позволяет получать прочносцепленные мелкокристаллические сплошные покрытия до 20 масс.% за 1 час. Применяемые электролиты не требуют защитной атмосферы, технологичны в работе, не дефицитны, не токсичны. Разработанная технология имеет ряд преимуществ: 1. Простота осуществления процесса; 2) доступность и дешевизна сырья; 3) непрерывность ведении процесса; 4) Упрощение процесса из-за отсутствия необходимости создания глубокого вакуума и инертной атмосферы; 5)

повышение качества продукции, не происходит их старения. Каждое зерно алмаза покрывается равномерно: 6) Снижение затрат электроэнергии.

Основными узлами технологической линии являются электролизер без конструктивных особенностей и отмывочное устройство. Отмывочное устройство представляет собой каскад ванн с переливом циркулирующей воды.

Технологическая линия нанесения покрытий карбида вольфрама и молибдена производительностью 2 млн.карат в год имеет следующие характеристики: производственная площадь – 20 $м^2$; расход электроэнергии до 10 Вт/карат; трудозатраты – 3 чел.в смену.

2. Реактивы

Натрий вольфрамовокислый марки «ч», «ч.д.а.»;

Калий вольфрамовокислый марки «ч», «ч.д.а.»;

Молибден оксид (VI) марки «ч», «ч.д.а.»;

Литий углекислый марки «ч», «ч.д.а.»

Описание технологического процесса

1. Подготовка электролита. Рабочий электролит для нанесения нанокристаллических покрытий карбида молибдена на порошки алмаза имеет следующий состав, моль.%:

Na_2WO_4 – 41,25

K_2WO_4 – 41,25

MoO_3 – 5,00

Li_2CO_3 – 12,5.

Электролит готовят в графитовом тигле марки МПГ-7 объемом 1,0 л из компонентов ванны в электропечи марки СШОЛ, нагретой до 750 °С. Сначала расплавляют Na_2WO_4-K_2WO_4, а затем небольшими порциями добавляют оксид молибдена и карбонат лития.

Затем расплав нагревают до рабочей температуры 800-850 °С.

2. Подготовка катодов.

Из никелевой сетки размером ячейки меньше чем размер кристаллов алмазов делают корзину цилиндрической формы в которую засыпают взвешенное количество порошков алмаза с определенной дисперсностью. Далее вставляют катодную штангу и герметизируют корзину.

3. Электролиз.

Перед началом электролиза следует установить катод так, чтобы никелевая корзина с алмазом была полностью погружена в расплав. Катод не должен касаться графитового тигля (анода).

Катод фиксируют на непроводящей стойке. Электролиз ведется при температуре расплава 800-850° С и катодной плотности тока 0,01-0,4 А/см^2. Продолжительность электролиза – 1 час. Токовая нагрузка электролизера определяется умножением площади порошков алмаза заданной дисперсности на плотность тока, она должна быть в пределах 20-50А. После окончания электролиза катод выгружается из электролизера и дают охладиться на воздухе.

4. Растворение солевой фазы и извлечение покрытых порошков алмаза.

Охлажденную катодную штангу погружают в емкость с горячей дистиллированной водой и кипятят в течении 0,5-1,0 часа. После этого корзину вскрывают и высыпают порошки алмаза в сосуд с дистиллированной водой и продолжают нагрев и перемешивание раствора в течении 0,5-1,0 часа. Покрытые алмазы отделяют декантацией.

5. Сушка

Сушка покрытых алмазов производят в сушильном шкафу при температуре 100-150 °С.

Раздел 3. Разработка техпроцесса и техдокументации рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента анодным растворением твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процесс рекуперации алмазного инструмента (извлечение алмазов из отработанного и бракованного инструмента) основан на электрохимическом анодном окислении карбида вольфрама и металлических компонентов твердосплавной матрицы в условиях, при которых практически не подвергается окислению алмазы и стальная основа инструмента. Эти условия обеспечиваются подбором соответствующей жидкой среды (электролита) рабочей температуры и плотности тока.

Наиболее подходящими электролитами с точки зрения протекания анодных реакций являются щелочные расплавы. Для осуществления технологического процесса выбран расплав NaOH (90 мас.%)- KCl (10 мас.%). Как природные, так и синтетические алмазы обладают достаточной и химической устойчивостью в этой среде в температурном интервале 400-600°С, приемлемом для эксплуатации расплавленных щелочей. В то время основа твердосплавной матрицы – карбид вольфрама подвергается анодному окислению. При этом вольфрам и углерод переходят высшие степени окисления и в виде вольфрамата и карбоната растворяются в щелочном расплаве, не образуя на поверхности анода защитных пленок твердого продукта. Несколько труднее, но с достаточной интенсивностью происходит анодное окисление меди, являющейся основным пропиточным материалом матрицы. Кобальт и никель весьма устойчивы в щелочных расплавах, но не определяют характера анодного процесса, поскольку входят в состав матрицы в небольших количествах. В то же время поверхность остальной основы алмазного инструмента пассивируется, покрываясь плотной защитной пленкой окислов железа.

Таким образом, анодная обработка алмазного инструмента в расплаве NaOH – KCl обеспечивает полное разрушение твердосплавной матрицы с медной, никелевой и кобальтовой пропиткой в достаточно интенсивном режиме и не оказывает существенного воздействия на алмазы и стальную основу инструмента. Алмазы оседают на дно ванны вместе с мелкодисперсным шламом, который затем легко отделяют путем мокрой сепарации. Шлам представляет собой смесь нерастворимых в расплаве продуктов анодного окисления и катодного восстановления (металлы и их окислы). Условия электролиза подобраны с таким расчетом, чтобы не допустить выделения на аноде значительных количеств щелочных металлов и вольфрамовых бронз.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗА ИЗ ОТРАБОТАННОГО ИНСТРУМЕНТА

Для извлечения алмазов и отработанного инструмента, в частности буровых коронок, последовательно осуществляют следующие операции

1. Крепление коронок в количестве 30-40 шт. на анодной подвеске, обеспечивающее надежный электрический контакт.
2. Предварительный нагрев для удаления возможных следов влаги с поверхностей, погруженных в расплав. Нагрев осуществляется над зеркалом в течение 3-5 мин.
3. Погружение коронок в расплав твердосплавной частью.
4. Анодная обработка в расплаве в течение 1,5 – 2,0 ч. при температуре 520-550 °С, напряжении до 5,0 В, тока до 1,4 кА. Первые 500-600 коронок рекомендуется обрабатывать при 520 °, а затем повысить рабочую температуру до 550 °.
5. Извлечение коронок из расплава и охлаждение на воздухе в течение 5-10 мин. До затвердевания смачивающей пленки расплава.
6. Промывка подвески с коронками в ванне с теплой / 30-40 °/ водой для удаления затвердевшей пленки солевого расплава.

7. Разгрузка анодной подвески.

После обработки в течение смены 3-4 садок коронок производят следующие операции:

8. Извлечение из расплава сетчатого поддона со шламом, содержащим алмазы.

9. Охлаждение поддона со шламом на воздухе в течении не менее 2 ч.

10. Отмывка шлама с поддонном в ванне с горячей / 80-90°/ водой от растворимой щелочно-солевой фазы в течение 1,5-2,0 ч.

11. Мокрая сепарация алмазов от дисперсных компонентов шлама на мелкой сетке в ванне с теплой водой.

12. Корректировка ванны расплава по уровню исходными компонентами. Реактивы загружают ванну сетчатым поддоном при температуре расплава 400-450 °.

13. Слив раствора из ванны горячей воды в емкость-отстойник.

14. Перелив раствора из ванны теплой воды в ванну горячей воды, корректировка уровня.

15. Заполнение ванны теплой водой.

В процессе анодного разложения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочном расплаве образуются следующие продукты:

1. Вольфрамат натрия (Na_2WO_4) и карбонат натрия (Na_2CO_3), хорошо растворимые в щелочном расплаве, причем их растворимость возрастает с повышением температуры.

2. Металлическая губка, состоящая из порошков меди (Cu), кобальта(Co), железа (Fe) и никеля (Ni), которая оседает в шламо-сборнике.

3. Освобожденные из матрицы алмаза, смешанные со шламом. Шлам занимает большой объем, пропитан расплавом. В процессе электролиза и особенно перед выгрузкой шлама его необходимо механически уплотнять, выдавливая из пор максимальное количество расплава. Чем лучше

уплотняется шлам, тем меньше требуется догружать в ванну свежих реактивов и тем меньше будет их расход.

В ходе работы расплав все больше и больше насыщается вольфраматом и карбонатом натрия, которые повышают температуру плавления электролита и его вязкость, поэтому приходится со временем повышать рабочую температуру расплава от 520 до 550°, а затем производить полную его замену. До полной замены расплава (при первичной загрузке 80-90кг) можно разрушить не менее 1000 коронок (точнее определится в ходе работы).

В электрохимической реакции разложения карбида вольфрама принимает участие кислород /из воздуха/и выделяется водяной пар:

$$WC + 4NaOH + 2^1/_2\, O_2 \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Скорость поглощения кислорода из воздуха щелочным расплавом уменьшается при снижении температуры. При температуре до 500° даже в свежем расплаве, не содержащем вольфрамата и карбоната, при больших плотностях тока из-за недостатка кислорода возможно образование на катоде (на стенках ванны) металлического натрия

$$4NaOH \rightarrow 4\, Na + O_2 + 2H_2O,$$

которой в виде мелких капель всплывает на поверхность расплава и воспламеняется при контакте с воздухом. Поэтому рекомендуется следующий режим электролиза /подобранный опытным путем для кассеты с 32 коронками 59/: Температура 520-550°, напряжение до 5В, сила тока до 1,4 кА, продолжительность электролиза 2. часа.

Извлеченный из расплава отжатый шлам охлаждают на воздухе, дробят и подвергают выщелачиванию горячей водой при интенсивном перемешивании. При этом солевая фаза ($NaOH$, KCl, Na_2WO_4, Na_2CO_3) переходит в водный раствор, металлическая губка (Cu, Co, Fe, Ni) измельчается до мелкодисперсного состояния. Фильтрованием образовавшейся суспензии получаем раствор, в котором содержится вольфрам осадок, состоящий из металлического порошка и алмазов.

Полученный раствор направляют на извлечение вольфрама в виде вольфрамовой кислоты.

Отделение алмазов от металлического порошка производится путем промывки водой на сите.

Алмазы, оставшиеся на сите, промывают смесью соляной кислоты с перекисью водорода для удаления металлических примесей.

Суспензия, прошедшая через сито, фильтруется. При этом на фильтре остается осадок, представляющий собой смесь металлических порошков (Cu, Co, Fe,Ni). Фильтрат сливается в канализацию.

Растворение затвердевшего и охлажденного отработанного расплава производится так же, как и выщелачивание шлама. Полученный раствор также направляется на извлечение вольфрама.

Рекомендуется растворять отработанный расплав не отдельной порцией, а добавлять по 2-3кг к каждой порции шлама.

3. Последовательность, режимы, длительность операций.

I. Приготовление свежего расплава.

В холодную или нагретую до 100-200° ванну загружают гидроокись натрия (NaOH) и хлористый калий (KCl) в соотнесении 9:1 из расчета на 80-90 кг. общей массы. В горячем состоянии, т.е. при рабочей температуре, уровень расплава должна быть 15-17 см. После расплавления смеси проводят нагрев до 450° С при открытой ванне и работающей вентиляции, поскольку в свежей щелочи содержится до 1,5% воды, которая при нагревании должна удалиться без сильного вспенивания расплава. В остальных случаях нагрев лучше производить при закрытой ванне, т.к. при этом меньше теплоотдача. Продолжительность разогрева ванны - около 4ч.

2. Разложение матриц на коронках.

Предварительный нагрев кассеты с коронками над расплавом - 5 мин.

Регулировка глубины погружения матрицы в расплав-5 мин. Электролиз при температуре 520-550 °С, Напряжении на ванне 4-5В, Токовой нагрузке 1,0- 1,4 кА в течении 2-х часов. Уплотнение шлама через 1

ч. после начала электролиза-5мин. Охлаждение кассеты с корпусами коронок на воздухе и повторное уплотнение шлама -15мин.

Промывка кассеты с корпусами в горячей (80-90°) воде в течении одного часа. Естественная сушка на воздухе -10 мин.

Предварительное механическое удаление грязи с резьбы коронок, монтаж и демонтаж коронок в кассете, промывка в воде и сушка совмещаются с электролизом с использованием второй кассеты.

3. Извлечение шлама

Производится после анодной обработки каждых 3-х кассет с коронками. В процессе извлечения шлама температуру расплава снижают до 450-470°. Это имеет значение для безопасности последующей операции корректировки ванны влажными реактивами. Шламосборник со шламом подвешивают над ванной на 15 мин. для стекания расплава затем устанавливают на площадке возле ванны и совком перегружают шлам в противень. Сетчатым черпаком выбирают из расплава шлам, прошедший мимо шламосборника. после естественного охлаждения шлама его выбивают из противня, дробят и складируют в плотно закрытой тарелкой шламосборник вновь устанавливают в ванну расплава.

4.Корректировка уровня расплава

Исходные компоненты (NaOH и KCl) в соотношении 9:1 (ориентировочно в количестве 10-12кг.) загружают в ванну после извлечения шлама с таким расчетом, чтобы поддержать прежний уровень расплава. Повышают температуру до рабочей.

Последовательное проведение операций 3 и 4 требует около 2ч. времени.

5.Полная замена расплава

Отработанный расплав, пересыщенный вольфраматом и карбонатом, охлаждают до 400-420° и сливают ковшом в противни /при более высокой температуре расплав "прикипает" к металлу и с трудом выбивается из

противней/. Длительность операции-2ч. Последующая загрузка ванны производится согласно п. I.

4.Экстремальные ситуации:

1. Протекание ванны расплава, /определяется по снижению уровня расплава и частичному иди полному выходу из строя донного нагревателя/ выгрузить шлам вычерпать расплав сменить ванну и нагреватель.

2. Вспышки на поверхности расплава в ходе электролиза.

Выключить постоянный ток повысить температуру в ванне на 20/30°. Очистить поверхность расплава/уплотнить шлам, удалить со стенок ванны корку затвердевших солей/. Продолжить электролиз.

3.Пожар на установке.

Обесточить установку.

Тушить углекислотным огнетушителем и хлористым калием (ни в коем случае не применять воду и песок).

5. Требования безопасности

На участке рекуперации алмазного инструмента соблюдается следующие основные меры по технике безопасности и охране труда:

I. Рабочий, обслуживающий установку, одет в спецодежду. При обслуживании ванны с расплавом надевать предохранительные очки или

лицевую маску.

2.При работе с расплавом запрещается пользоваться мокрым или влажным инструментом.

3.Все операции по приготовлению и корректировке расплава, разделке остывшего расплава (выбивка, уборка), все манипуляции в промывочных ваннах со щелочными растворами и разгрузку анодной подвески выполнять только в резиновых перчатках.

4. Участок рекуперации оборудован достаточной приточной и вытяжной вентиляцией, хорошим освещением.

5. Остатки щелочи, случайно попавшие на пол, установку, должны быть убраны.

6. Места обслуживания установки должны быть свободными для прохода, пол ровным.

7. Участок оборудуется раковиной с подводом холодной и теплой воды.

8. В случае попадания щелочи на кожу или в глаза работающего сразу же промыть пораженное место большим количеством холодной воды, либо слабым раствором борной или уксусной кислоты и обратится в медпункт.

9. Перед приемом пищи во время работы мыть руки с мылом.

10. На участке рекуперации соблюдается общее правило по технике безопасности при работе с термическими ваннами и печами, электрооборудованием.

Раздел 4.Обобщение результатов предыдущих этапов. Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований по предыдущим этапам 1-3 получены следующие результаты:

1. Составлен аналитический обзор и проведен анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента по трем направлениям:

-электрохимическому синтезу наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов

-электрохимии алмаза и модифицировании сверхтвердых материалов

-рекуперации отработанного алмазного инструмента

2. Проведен анализ объекта и предмета исследований.

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения, природные и синтетические алмазы, сверхтвердые алмазоподобные материалы, отработанные и бракованные алмазные инструменты. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков, нанесения покрытий карбидов на кристаллы искусственных и природных алмазов, утилизация и рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента, извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

3. Разработана общая методика проведения исследований и проведено обоснование их использования.

5. Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ 15.011.96.

6. Проведено теоретическое обоснование электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

7. Установлены основные закономерности электрохимического выделения тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах (отсутствие равновесного потенциала, заторможенность электрохимической стадии, влияние кислотно-основных свойств на кинетику электродного процесса).

8. Методами ab initio Хортри-Фока и теории MP2 рассчитаны структурные и энергетические характеристики хлоркомплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln= La или Lu , n=1-8) позволяющий детально представить стационарные (катион-анионные) взаимодействия на микроскопическом молекулярном уровне. Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роли комплексов $LnCl_6^3$ в локальной структуре галогенидов редкоземельных металлов.

9.Разработаны физико-химические основы электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

10. Установлены закономерности соосаждения металлов триады железа с вольфрамом, а также углерода, вольфрама, металлов триады железа в оксидном вольфраматном расплаве Na_2WO_4-Li_2WO_4.

11. На основе этих процессов реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций карбида вольфрама и металлов триады железа.

12. Установлен механизм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (иттрия, самария, лантана, неодима, празеодима) с фторборат ионами и ионами металлов триады железа.

13.Показано, что электросинтез боридных фаз редкоземельных металлов и интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа возможен в кинетическом режиме.

14. Разработаны основы технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной и функциональной керамики.

15. Реализованы процессы совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов.

16. Получены наноразмерные порошки двойных карбидов вольфрамов и молибдена.

17. Определены оптимальные концентрационные соотношения компонентов расплава для получения двойных карбидов вольфрама и молибдена.

18. Установлено, что существенное значение имеет не только абсолютное значение концентрации молибдата и карбоната лития в расплаве, но и их соотношения, а также плотность тока, количество пропущенного электричества.

19. Установлено, что на поверхности алмаза при контакте с ионным расплавом протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе алмаз - ионный расплав.

20. Показано, что потенциал алмазного электрода является функцией кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств расплава. Установлены закономерности электровосстановления диоксида углерода на межфазной границе алмаз – ионный расплав.

21. Разработан электрохимический способ нанесения нанокристаллических пленок и покрытий карбида молибдена на кристаллы природных и синтетических алмазов и на поликристаллические алмазные спеки.

22. Разработан процесс анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

23. Проведены исследования изменения состава электролита для синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама в процессе изотермического нагрева и длительного электролиза. Установлено влияние продолжительности изотермического нагрева рабочего электролита и продолжительности электролиза (количества пропущенного электричества) на состав электролизной ванны и катодного осадка.

24. Разработан состав корректирующей добавки позволяющий проводить длительный электролиз с получением однородного нанодисперсного порошка карбида вольфрама. Отработаны оптимальные параметры процесса синтеза и наработаны экспериментальные образцы нанодисперсных порошков тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

25. Исследованы морфология, структура, химические свойства порошков и покрытий тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов. Показано, что содержание в нанодисперсных порошках карбида вольфрама и молибдена примеси металлов (Li, Na - на уровне 10^{-3} масс.%, Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Si- на уровне 10^{-3}-10^{-4}масс. %). Удельная поверхность нанопорошков карбидов составляет 10-30 $м^2/г$. Установлено, что морфология наночастиц карбидов тугоплавких металлов зависит от режимов электролиза и представлена: а) монокристальными пластинчатыми дискообразными частицами; б) монокристальными одноосными частицами; в) монокристальными пластинчатыми частицами неправильной формы; г) поликристаллическими агрегатами монокристальных частиц.

26. Методом электроразрядного спекания под давлением 800-2500 $кг/см^2$ при температуре 1873-2073 К получены образцы керамического сплава из нанодисперсных порошков карбида вольфрама без металлической связи по свойствам не уступающим плавленому карбиду вольфрама.

27. Наработаны экспериментальные партии алмазных порошков разной природы с покрытиями тугоплавких металлов и их карбидов, из которых на ОАО «Терекалмаз» были изготовлены опытные партии алмазных инструментов. Износостойкость инструмента возросла в 1,5-2,0 раза в операциях грубого шлифования оптического стекла К-8.

28. Отработан процесс рекуперации отработанного алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве с извлечением алмаза и данных компонентов твердосплавной матрицы инструмента.

Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

Поставленные задачи выполнены в соответствии с требованиями ТЗ и календарного плана. Полученные результаты являются новыми, в частности, в проблемах решения получения нанодисперсных порошков карбидов тугоплавких металлов, получения покрытий вольфрама, молибдена, карбидов вольфрама, молибдена на алмазные порошки, проблемах консолидации боридов редкоземельных металлов и рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента.

Полученные результаты отличаются существенной новизной, отечественных и зарубежных аналогов не существуют и стимулируют дальнейшее развитие прикладных исследований и разработок в области электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения.

Полученные результаты, при определенных условиях, могут быть использованы для решения социальных вопросов и способствовать повышению экологической безопасности.

Достигнутые результаты.

Технология электрохимического синтеза наноматериалов.

Высокотемпературный электрохимический синтез позволяет снизить

энергозатраты в 2 раза по сравнению с твердофазным синтезом (существующий аналог), и, в отличие от твердофазного синтеза, получать наноразмерные порошки.

Нанодисперсные порошки, полученные электрохимическим методом можно прессовать и спекать без введения связующих добавок. Исключение цементирующих добавок приводит к повышению твердости получаемого керамического материала в 1,5 раза при сохранении его вязкости. Нанодисперсные порошки карбида вольфрама обладают высокой электрокаталитической активностью в реакциях электровыделения и электроокисления водорода соизмеримые с платиной и на порядок превосходят существующие промышленные образцы.

Технология модифицирования сверхтвердых материалов.

Технология позволяет получать прочносцепленные мелкокристаллические, сплошные покрытия до 20 масс.% за 1 час.

Нанесение покрытий карбида молибдена на порошки алмазов позволяет увеличить прочность зерна в 1,3-1,9 раза. Износостойкость инструмента повышается в 1,5-2,0 раза.

Разработанная технология имеет ряд преимуществ:

1. Простота осуществления процесса;

2. Доступность и дешевизна сырья;

3. Непрерывность ведения процесса;

4. Упрощение процесса из-за отсутствия необходимости создания глубокого вакуума и инертной атмосферы;

5. Снижение энергозатрат на 30-50%.

Технология рекуперации алмазных инструментов.

Высокая скорость процесса рекуперации алмазного инструмента на порядок превышает существующие промышленные технологии.

Технология экологически чистая и безотходная.

Возможность извлечения и повторного использования содержащихся ценных цветных металлов в отработанном и бракованном алмазном инструменте.

Влияние полученных результатов на энергозатраты производства и экологичность

Разработанные, в рамках настоящего контракта технологии:

1. Технология получения нанодисперсного порошка карбида вольфрама, двойного карбида вольфрама и молибдена.

2) Технология нанесения покрытий карбидов молибдена и вольфрама на кристаллы природных и искусственных алмазов.

Имеют ряд преимуществ:

1. Доступность и дешевизна сырья;

2. Снижение энергозатрат (процесс проводят при температурах до 900°С, тогда как известные промышленные способы используют температуру не ниже 1300°С);

3. Используемые электролиты (расплавы солей) малолетучи, неагрессивны, нетоксичны.

4. Возможность корректировки электролита по расходным компонентам и его регенерации обеспечивают непрерывность, безотходность и экологическую безопасность.

Разработанная, в рамках настоящего контракта:

- методика процесса рекуперации отработанного алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве с извлечением алмазов и ценных компонентов твердосплавной матрицы имеет ряд преимуществ:

1. Высокая скорость процесса рекуперации алмазного инструмента на порядок превышающий существующие промышленные технологии.

2. Экологически чистая и безотходная (используемые электролиты малолетучи, неагрессивны, нетоксичны).

3. Дешевизна и доступность используемых материалов.

Технологический процесс рекуперации алмазного инструмента, используемый в современной промышленности сопровождается серьезными экологическими последствиями (выбросом диоксида азота и фтороводорода в атмосферу и кислотными стоками в водный бассейн реки Терека, ОАО «Терекалмаз» (КБР)). Предприятие ОАО «Терекалмаз» (КБР) производит переработку отходов отобранного алмазного инструмента практически со всех предприятий-пользователей алмазного инструмента РФ. Соответственно не трудно представить меру экологических последствий и объемы потерь дорогостоящих дефицитных компонентов твердых сплавов (вольфрама, кобальта, меди). Решение этой проблемы имеет не только региональное, но и отраслевое значение.

Разработанная в рамках настоящего контракта методика рекуперации алмазного инструмента (извлечение алмазов из отработанного и бракованного инструмента) основана на электрохимическим окислением карбида вольфрама и металлических компонентов твердосплавной матрицы в условиях, при которых практически не подвергаются окислению алмазы и стальная основа инструмента.

Раздел 5. Разработка рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках

Создание производства по выпуску нанокристаллического, ультрадисперсного и субмикронного порошка карбида вольфрама позволит обеспечить развитие основных горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, значительно увеличить объем выпускаемой продукции и соответственно увеличить потребление необходимых их материалов и ресурсов, что приведет к стимулированию всей производственной и сырьевой цепочки.

Реализация данного проекта позволит создать новые рабочие места непосредственно на вновь создаваемом производстве по выпуску нанокристаллического, ультрадисперсного и субмикронного порошка карбида вольфрама и обеспечить полную занятость уже созданных рабочих мест (или создать новые рабочих места) на вышеперечисленных предприятиях и у поставщиков сырья, и у потребителей порошка карбида вольфрама, и у потребителей твердосплавной продукции (металлообработка и т.д.).

В регионе находятся три основных предприятия вольрамо-молибденовой промышленности:

1. ОАО «Терекалмаз»
2. ОАО «Победит»
3. ОАО «Гидрометаллург»,

где могут быть задействованы кадры, подготовленные в рамках выполнения данного проекта:

1. Магистры по направлению «электрохимия» - 12 чел.
2. Кадры высшей квалификации – (к.х.н., д.х.н.) - 4 чел.

Разработанная технология производства нанокристаллического и ультрадисперсного порошка карбида вольфрама на базе принципиально

новой электрохимической технологии позволит создать высокотехнологичное, компактное, экологически чистое, высокорентабельное производство.

Основным достоинством данной технологии является низкое потребление электроэнергии и тепла. Одним из основных достоинств разработанной технологии также является – экологическая чистота производства. Данный фактор имеет большое значение и является преимуществом по сравнению с другими технологиями.

При производстве нанокристаллического и ультрадисперсного порошка карбида вольфрама по данной технологии в окружающую среду выброс вредных веществ в газовой, жидкой и твердой фазе - не производится. Все технологические растворы – перерабатываются и утилизируются с получением товарных продуктов и жидких отходов с содержанием вредных примесей, не превышающих ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Выделяющиеся в процессе производства технологические газы – дожигаются в специальных устройствах-утилизаторах, с получением в виде выбросов – воды и углекислого газа. Все твердые вещества, побочные продукты, получающиеся в процессе производства или при утилизации технологических растворов, – являются товарными продуктами и не содержат вредных примесей. Конечный товарный продукт - нанокристаллический и ультрадисперсный порошок карбида вольфрама не содержат вредных примесей.

Спрос на высококачественные вольфрамосодержащие композитные материалы, несмотря на кризис в мире не падает, и для России, обладающей большими запасами вольфрамовых руд, восстановление и дальнейшее развитие вольфрамовой отрасли представляется одним из условий выхода из экономического кризиса.

При дефиците инвестиций первоочередный интерес вызывают объекты с относительно коротким сроком возврата капитала. В металлургической промышленности – это применение новых технологий по производству

высококачественных твердых сплавов и тугоплавких материалов необходимые в первую очередь для нефтяной, газовой, горнодобывающей отраслей и оборонного комплекса страны.

Реализация проекта получения порошка карбида вольфрама высокотемпературным электрохимическим синтезом позволит в короткие сроки организовать в России высокоэффективное промышленное производство, выпускающее важную продукцию высокого качества, имеющую возрастающий спрос, как на внутреннем, так и на внешнем рынках вольфрама, является стратегически значимой для национальной экономики России.

Освоение электрохимической технологии получения карбида вольфрама позволит стать лидером вольфрамовой отрасли национальной экономики России по поставкам на внутренний рынок и экспорт, высококачественного и конкурентоспособного нанокристаллического, ультрадисперсного и субмикронного порошка карбида вольфрама. Иметь полный технологический цикл от сырья до инструмента, создав собственную сырьевую базу и твердосплавное производство высококачественного инструмента. Продолжить традиционно инновационный подход общества к производству, основанного на собственной научно-производственной базе, с целью опережения рынка вольфрамосодержащих композитных материалов и ставить, своей целью производить гарантированно более качественный продукт, чем у конкурентов. Уникальность и универсальность запатентованных технологии позволяет обществу производить ряд других диверсифицированных высококачественных мелкодисперсных порошков, что позволит обществу иметь хороший запас прочности на рынке. Конкурировать по качеству продукта с лучшими мировыми производителями, тем самым поднять имидж отечественного рынка, в том числе помочь улучшить качество Российскому производителю инструмента.

По результатам проведенных испытаний (исследования проведены совместно с ОАО «Терекалмаз», Кабардино-Балкарская республика, г.Терек), полученных покрытий карбидов молибдена и вольфрама на кристаллы алмазов нанесение покрытий обеспечивает:

-увеличение прочности зерна в 1,5-1,9 раз,

-увеличения капиллярности зерен в 2,35-3,35 раза,

-увеличения износостойкости инструмента в 1,5-2,0 раза,

-получение прочносцепленных, мелкокристаллических, сплошных покрытий до 20 мас.% привеса за 1 час.

Раздел 6. Проведение оценки рыночного потенциала полученных результатов

6.1. Введение в проблематику исследований

В настоящий момент в России нет производства по выпуску нанокристаллических, ультрадисперсных и субмикронных порошков карбида вольфрама. Создание такого производства, обеспечение и насыщение рынка высококачественным и недорогим сырьем для производства твердых сплавов позволит решить важную стратегическую задачу – импортозамещение. Это позволит обеспечить сырьевую независимость российской твердосплавной промышленности и обеспечить выход с конкурентоспособной продукцией (инструментом из твердого сплава, комплектующие и детали из твердого сплава для нефтехимической промышленности и т.д.) на внешние рынки.

Обеспечение отечественного производителей твердого сплава российским высококачественным и дешевым сырьем для производства твердых сплавов - нанокристаллическим, ультрадисперсным и субмикронным порошком карбида вольфрама позволит дать дополнительный мощный стимул для развития твердосплавной, инструментальной и металлообрабатывающей, химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Позволит обеспечить конкурентоспособность российского твердосплавного инструмента по отношению к импортному твердосплавному инструменту.

В России в настоящий момент ограничено производство современных нанокристаллических, ультрадисперсных и субмикронных твердых сплавов, хотя они являются высоко востребованным продуктом. Без них невозможна обработка новых и перспективных материалов: - жаропрочных никелевых сплавов, титановых и легких, коррозионностойких сталей и т.д. Развитие производства нанокристаллических, ультрадисперсных и субмикронных твердых сплавов сдерживается тем, что такие твердые сплавы изготавливаются из дорогого и дефицитного импортного сырья -

нанокристаллических, ультрадисперсных и субмикронных порошков карбида вольфрама, и в силу этого отечественные твердые сплавы практически не могут экономически конкурировать с зарубежными твердыми сплавами. Комментарием к этому могут послужить последние экономические шаги основного поставщика вольфрамового ангидрида в мире – Китая. Китай в последние два года резко увеличил цены, ограничил экспорт и ввел квоты на вольфрамосодержащее сырье (вольфрамовый концентрат, вольфрамовый ангидрид и продукты их переработки – порошки вольфрама и карбида вольфрама) – а в то же время резко расширил поставки конечного твердого сплава и инструмента. А в Китае присутствуют и бурно развиваются заводы (производство) практически всех основных Европейских и американских производителей нанокристаллических, ультрадисперсных и субмикронных порошков карбида вольфрама и твердых сплавов, продукция которых затем поставляется в Россию.

В мире, исключая Китай, в 2000г было произведено 30000 т твердых сплавов, из них 12 000 т субмикронных твердых сплавов. Например, если в 1985г из субмикронных твердых сплавов с размером зерна 1,2 мкм выпускали 140 т микросверл, то в 2000г из ультрадисперсных сплавов с величиной зерна 0,4 мкм выпускали уже 570 т. Основные области применения субмикронных твердых сплавов приведен в таблице 2.

Таблица 2.

Основные области применения субмикронных твердых сплавов

Доля, %	Инструмент
60	Вращающийся инструмент: сверла, прокатные волки и др.
18	Износостойкие детали: ножницы по метлу, отрезные вставки, вставки вырубленных штампов, формообразующий инструмент, фрезы для стоматологии и др.
13	Микро-сверла и другой инструмент для электронной промышленности
5	Металлообрабатывающий инструмент
4	Деревообрабатывающий инструмент

В настоящее время Российская промышленность потребляет около 3000 т твердых сплавов (примерно 10% мирового потребления). Треть этого количества приобретается за рубежом. Кировоградский завод твердых сплавов (Свердловская область) производит 1200 т/год, 3000 т – завод Победит (г. Владикавказ), 1000 т – фирма «АЛГ», остальные другие мелкие производители.

В связи с отсутствием производства наноразмерных порошков карбида вольфрама на территории России есть возможность захватить 80-100% рынка производства твердых сплавов.

В настоящее время нанокристаллические, ультрадисперсные и субмикронные порошки карбида вольфрама в зависимости от дисперсности стоят 200 - 500 долл. США за 1 килограмм. При объеме потребления в РФ около 3000 т в год твердых сплавов рынок инструмента из нанокристаллических порошков карбида вольфрама в целом оценивается в 60-150 млн. долл. США.

6.2.Список основных предприятий вольфрамо-молибденового и твердосплавного производства РФ

№	Наименование предприятия	Местонахождение	Виды деятельности
1.	**ДОАО «Ижевский инструментальный завод»**	426006 Россия, Удмуртия, г.Ижевск, проезд Дерябина, 2.	Нестандартная и стандартизованная технологическая оснастка для изготовления изделий из металла, твердой резины и пластмасс, ремонт технологической оснастки, сложная резка металла, реализация металла специальных марок малыми партиями.
2.	**ООО «АльянсМеталл»**	Подольск 142100,Московская обл, г. Подольск,ул.Парковая, 42	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство. Прочие предприятия цветмета. Предприятития переработки цветного лома (Вторцветметы). Закупка и переработка ломов цветных металлов. Переработка ломов кабеля, проводов.
3.	**ООО «Ардмет»**	620075 г. Екатеринбург, ул. Пушкина 8.	Прочие предприятия цветмета. Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство.

			Предприятия переработки цветного лома (Вторцветметы)
4.	**ООО «Балтийская мануфактура НПФ»**	199178, г. Санкт-Петербург, В.О., Линия 17-я, д. 40.	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство. Импорт / экспорт (кроме заводов). Поставщики полуфабрикатов и сырья НПФ "Балтийская Мануфактура» - ведущий производитель соединений кобальта, никеля, молибдена, марганца, цинка. В 2006 году предприятие прошло сертификацию по системе менеджмента качества ИСО 9001:2000 и получило соответствующий сертификат.
5.	**ООО «Белметаллтранс»**	308036 г Белгород, улЩорса, д 42,	Алюминиевые заводы и сырьевые предприятия. Предприятия переработки цветного лома (Вторцветметы). Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство продадим балоны ,пропановые кислородные переатестованные, лом цвет и чер металлов.
6.	**ООО «Бизнес Металл Групп»**	113035, г. Москва, ул. Садовническая, д. 14, стр. 9	Предприятия переработки цветного лома (Вторцветметы). Производство прочих легких металлов и сплавов Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство
7.	**ОАО «Гидрометаллург»**	360024, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Головко, 105	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство ОАО "Гидрометаллург" основан на базе "Нальчинский гидрометаллургический завод" Год основания: 30 июня 1962 года. Основная продукция: вольфрамовый ангидрид - WO3 (WO3-99,98%); паравольфрамат аммония - ПВА (АРТ)(WO_3>88,5%); Молибденовый концентрат КМГ-2 по ГОСТ 212-76 ОАО "Гидрометаллург" основан на базе "Нальчинский гидрометаллургический завод" Год основания: 30 июня 1962 года. Основная продукция: вольфрамовый ангидрид - WO_3 (WO_3-99,98%); паравольфрамат аммония - ПВА (АРТ)(WO_3>88,5%); Молибденовый концентрат КМГ-2 по ГОСТ 212-76.
8.	**ОАО**	423807 Республика	Основными видами деятельности

	«Камазинструментспецмаш»	Татарстан (Татарстан), г. Набережные Челны, ПроспДжалиля д. 29	ОАО «Камазинструментспецмаш»являются: - производство инструмента, оснастки и различного оборудования; - оказание производственных, маркетинговых, лизинговых, трастовых услуг; - осуществление торговли.
9.	**ОАО «Канашский завод резцов»**	429300, Россия, Чувашия, г.Канаш, ул.Железнодорожная, 211.	Производственные процессы, технологии и оборудование предприятия, предназначенные для дозагрузки и производственной кооперации, а также услуги: металлообработка, штамповка, гальванопокрытие.
10.	**О А О «Киржачский инструментальный завод»**	601010, Россия, Владимирская обл., Киржач, ул. Серегина, 18	Производство / Продажа: фрезы из быстрорежущей стали отрезные; пилы сегментные; инструмент деревообрабатывающий; инструмент для деревообрабатывающих станков твердосплавный; пилы циркулярные; резцы токарные сборные с механическим креплением клин-прихватом многогранных твердосплавных пластин с отверстием; топорики-секачи; фрезы отрезные и прорезные диаметром от 25 до 125 мм; лезвия, резцы для строгальных станков для деревообработки; резцы токарные напайные; пилы круглые сегментные из быстрорежущей стали; пилы сегментные и сегменты к ним диаметром от 250 до 710 мм; резцы твердосплавные напайные токарные проходные; фрезы из быстрорежущей стали прорезные; пилы круглые плоские для распиловки древесины; резцы твердосплавные цельные расточные; инструмент металлорежущий; станки круглопильные переносные для деревообработки.
11.	**ОАО «Кировградский завод твердых сплавов»**	624140, Свердловская область г.Кировград, Свердлова ул., 26А	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство. Выпускаемая продукция: волоки-заготовки из твердых спеченных сплавов; вольфрам порошкообразный; карбид вольфрама порошкообразный; пластины твердосплавные напаиваемые; смеси твердосплавные порошковые.

12.	**ООО «Мерком»**	117042, г. Москва, пр. Чечерский, д. 92, пом. 5	Предприятия редкометаллической промышленности. Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство ООО "Мерком" специализируется на производстве ртути и ее соединений, оксида вольфрама, ферровольфрама, оксида сурьмы. Перерабатывает отходы металлического вольфрама. Принимает на утилизацию ртутьсодержащие отходы (Ртуть вторичную, люминесцентные лампы, ДРЛ, ДНаТ, приборы с ртутным наполнением, твердые и жидкие ртутьсодержащие отходы.
13.	**ОАО «Московский Комбинат Твердых Сплавов»**	127018, ул.Полковая, 13, г.Москва, Московская обл..	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство Выпускаемая продукция: инструмент режущий твердосплавный; пластины твердосплавные многогранные для металлообработки.
14.	**ООО «НПП «Альфа-Мет»**	620908, Екатеринбург, п. ШувакишПривокзальная, д. 50	Предприятия переработки цветного лома (Вторцветметы). Поставщики полуфабрикатов и сырья Предприятия по производству спецсталей и сплавов Ферросплавные предприятия, Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство. Ферросплавы, дробь стальная, дробь чугунная. Алюминиевые сплавы.
15.	**ООО «НПП Инмет»**	115230, г. Москва, 2-й Нагатинский проезд, д.6Б	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство Твердосплавные пластины и изделия со склада и под заказ. Сплавы ВНЖ. Сплавы ВМ.
16.	**ЗАО «Оксихим»**	620095, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 98а	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство,6.5 Сырье для металлургии Производство концентрата молибдена, переработка молибденсодержащих и молибденово-никелевых катализаторов.
17.	**ОАО «Победит»**	362001, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Заводская, 1а	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство Вольфрамовые,-молибденовые прутки, проволока, электроды. Твердосплавное производство: сплавы ВК, ТК различныхформоразмеров, смеси, карбиды W.
18.	**ЗАО «ПТП РЕЗОНАНС»**	620026, г.Екатеринбург,	Сырье для металлургии Ферросплавные предприятия

		ул.Восточная, д.92	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство Триоксид молибдена, триоксид вольфрама, молибдат кальция, ферросплавы.
19.	**ЗАО «Саратовское предприятие промышленной электроники и энергетик»**	410040, Саратов, пр-т 50 лет Октября, 108, корп. 50А	Производство материалов электронной промышленности. Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство.
20.	**ОАО «Серпуховский инструментальный завод «Твинтос»**	142211, Россия, Московская обл., Серпухов, ул. Сольца, 1	Компания осуществляет свою деятельность в сфере Металлообрабатывающее оборудование, инструмент, материалы, технологии; Металлообрабатывающее оборудование, инструмент, технологии
21.	**ОАО «Скопинский металлургический комбинат Металлург»**	119180 г. Москва, 1-й Голутвинский пер. д. 6, этаж 9	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство Проиводство дисульфида молибдена, марок ДМИ-7 и ДМС-140 ТУ 48-19-133-90 изм. 1,2.
22.	**ООО «Старательская артель "Кварц"**	672000, г. Чита, ул. Журавлева, 40	Горнорудные и обогатительные предприятия. Добыча и производство драгоценных металлов. Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство производство вольфрамового концентрата марки КВГт, гравитационный и флотоконцентраты плавикового шпата, добыча золота и угля.
23.	**ОАО «Терекалмаз»**	361200, г. Терек, ул. Татуева, 1, КБР, Россия	Производство бурового инструмента. Производство алмазного правящего, прецизионного и шлифовального инструмента. Производство синтетических алмазов. Производство камнеобрабатывающего инструмента. Производство огранки алмазов.
24.	**ООО «Торговый Дом Тугоплавкие металлы»**	620017 г. Екатеринбург ул . Старых большевиков 2а, корп 2. оф. 54	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство.
25.	**ОАО «ХК ОАО НЭВЗ-Союз»**	630049, Россия, г.Новосибирск-49, Красный проспект,220	Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство. Производство материалов электронной промышленности.

6.3. Деятельность наиболее крупных предприятий вольфрамо-молибденового и твердосплавного производства РФ

6.3. Деятельность наиболее крупных предприятий вольфрамо-молибденового и твердосплавного производства РФ

Наименование:

ДОАО «Ижевский инструментальный завод»

Официальный сайт:

http://www.koround.ru/root/about/partners/izhevskii-instrumentalnii-zavod

Выпускаемая продукция:

Металлорежущий инструмент

Протяжки и Прошивки:

протяжки и прошивки L до 700 мм, d до 100 мм.

Резцы:

Резцы токарные проходные отогнутые ГОСТ 18877-73;

Резцы токарные проходные прямые ГОСТ 18878-73;

Резцы токарные проходные упорные прямые ГОСТ 18879-73;

Резцы токарные проходные упорные отогнутые ГОСТ 18879-73;

Резцы токарные подрезные отогнутые ГОСТ 18880-73;

Резцы токарные расточные для обработки сквозных отверстий ГОСТ 18882-73;

Резцы токарные расточные для обработки глухих отверстий ГОСТ 18883-73;

Резцы токарные отрезные прямые ГОСТ 18884-73;

Резцы токарные резьбовые для внутренней резьбы ГОСТ 18885-73;

Резцы токарные резьбовые для наружной резьбы ГОСТ 18885-73.

Резцы строгальные проходные изогнутые ГОСТ 18887-73;

Резцы строгальные прямые – ГОСТ 18891-73;

Резцы строгальные подрезные изогнутые, прямые – ГОСТ 18889-73.

Резцы автоматные и револьверные: подрезные, проходные и отрезные.

Метчики:

Метчики машинно-ручные для метрической резьбы ГОСТ 3266-81;

Метчики гаечные для метрической резьбы, прямые ГОСТ 1604-71;

Метчики для трубной цилиндрической резьбы ГОСТ 3266-81;

Метчики для дюймовой цилиндрической резьбы ОСТ НКТП 1260;

Метчики для трубной конической резьбы, для конической дюймовой резбы, ГОСТ 6227-80;

Плашки:

Плашки круглые для метрической резьбы ГОСТ 9740-71;

Плашки для трубной цилиндрической резьбы ГОСТ 9740-71;

Плашки для дюймовой цилиндрической резьбы, ОСТ НКТП 1260;

Плашки для трубной конической резьбы, конической дюймовой резьбы ГОСТ 6228-80.

Сверла:

Сверла с цилиндрическим хвостовиком средняя серии ГОСТ 10902-77,

Сверла с цилиндрическим хвостовиком длинная серии ГОСТ 886-77,

Сверла с коническим хвостовиком средняя серия ГОСТ 10903-77,

Сверла с коническим хвостовиком удлиненная серия ГОСТ 2092-77,

Сверла центровочные ГОСТ 14952-75.

Фрезы:

Фрезы концевые с коническим хвостовиком ГОСТ 17026-71;

Фрезы концевые с цилиндрическим хвостовиком ГОСТ 17025-71;

Фрезы дисковые ГОСТ 28527-90;

Фрезы цилиндрические ГОСТ 29092-91;

Фрезы отрезные и прорезные ГОСТ 2679-93;

Фрезы торцевые;

Фрезы червячные цельные для нарезания зубьев-звездочек к приводным роликовым и втулочным цепям ГОСТ 15127-83;

Фрезы червячные чистовые для шлицевых валов с эвольвентным профилем ГОСТ 6637-80;

Фрезы червячные чистовые однозаходные для цилиндрических зубчатых колёс с эвольвентным профилем кл. А, В ГОСТ 9324-80, ГОСТ 8027-86.

Основные направления деятельности:

Изготовление, как правило, нестандартных средств технологического оснащения производства (инструмент металлообрабатывающий —

ручной и машинный, технологические приспособления, штампы,

прессформы, инструмент мерительный и резьбонарезной).

Продукция изготавливается по чертежам и спецификациям заказчика. Возможно конструирование оснастки по образцу изделия.

Наименование:

ОАО «Гидрометаллург»

Официальный сайт:

http://www.hidromet.ru/russian/uc_59.html

Выпускаемая продукция:

Вольфрамовый ангидрид

Молибдат кальция

Кобальт (в кобальтовомкеке)

Никель (в никелевомкеке)

Основные направления деятельности:

Металлургическое производство.

Производство прочих цветных металлов.

Оптовая продажа цветных металлов.

Наименование:

ОАО «Киржачский инструментальный завод»

Официальный сайт:

http://oaokiz.ru/gosty

Выпускаемая продукция:

Резцы долбежные

Резцы с пластинами из твердого сплава

Резцы из быстрорежущей стали

Резцы малого сечения для малогабаритных станков

Пластины из быстрорежущей стали к резцам

Пилы сегментные

Фрезы отрезные

Ножовочные полотна

Пилы для резки труб

Штампы, литьевые формы

Инструмент и оснастка по чертежам

Услуги термообработки быстрорежущих сталей

Основные направления деятельности:

Разработка и производство металлорежущего и металлообрабатывающего инструмента: резцы токарные напайные, отрезные и прорезные фрезы, пилы круглые сегментные и сегменты к ним, дисковые пилы для отрезки труб и гнутых профилей, машинные ножовочные полотна, инструменты по чертежам заказчика.

Наименование:

ОАО «Кировградский завод твердых сплавов»

Официальный сайт:

http://www.kzts.ru/

Выпускаемая продукция:

Сменные многогранные пластины

Напаиваемые пластины

Изделия для монолитного инструмента

Изделия для обработки металлов давлением

Изделия для бурения

Изделия специального назначения

Инструмент горный, дорожный и строительный

Порошкообразные полуфабрикат

Основные направления деятельности:

Производство твердых сплавов, порошковых материалов и триоксида вольфрама.

Производство около 6000 типов маркоформоразмеров твердосплавной продукции, которая охватывает практически все области применения твердых сплавов:

- обработка металлов, неметаллических материалов и труднообрабатываемых сплавов резанием,
- бурение горных пород,
- бесстружковаяобработка металлов волочением, давлением, штамповкой.

Наименование:

ОАО «Московский Комбинат Твердых Сплавов»

Официальный сайт:

http://www.sandvik.com/

Выпускаемая продукция:

инструмент для точения, фрезерования и сверления инструмент режущий твердосплавный

пластины твердосплавные многогранные для металлообработки

инструмент твердосплавный для металлообработки пластины сменные многогранные для точения, фрезерования и сверления широкий выбор сменных многогранных пластин и инструмента для точения, фрезерования и сверления

разработка и производство нестандартного инструмента и твердосплавных изделий по индивидуальным заказам

производство и поставка продукции из нержавеющих сталей и никелевых сплавов

Основные направления деятельности:

Производство цветной металлургии.

Вольфрамо-молибденовое и твердосплавное производство.

Наименование:

ОАО «Победит»

Официальный сайт:

http://oao-pobedit.ru/

Выпускаемая продукция:

Тугоплавкие металлы:

Вольфрамовые и молибденовые порошки

Вольфрамовые и молибденовые штабики

Вольфрамовый и молибденовый прокат (прутки, проволока)

Рений, металлический в виде порошка и штабиков

Карбиды вольфрама

Твердые сплавы:

Пластины напаиваемые для режущего инструмента

Пластины сменные многогранные

Пластины для дереворежущих фрез и сверл

Пластины для оснащения горного инструмента

Вставки-заготовки для высадочного инструмента

Вставки для разделительных и гибочных штампов

Волоки-заготовки для волочения проволоки и прутков круглого сечения

Волоки-заготовки для волочения шестигранных прутков и труб круглого сечения

Нестандартные изделия изготовляемые по чертежам заказчика

Основные направления деятельности:

Разработкаи освоение новых марок тяжелых сплавов.

Расширение производства серийной продукцииновых марок тяжелых сплавов.

Наименование:

ОАО «Терекалмаз»

Официальный сайт:

http://www.terekalmaz.ru/

Выпускаемая продукция:

Алмазный инструмент для машиностроения

Алмазные буровые коронки и расширители

Алмазный строительный инструмент и инструмент для камнеобработки

Товары народного потребления

Синтетические алмазы и порошки

Бриллианты

Основные направления деятельности:

Производствоинструментов с применением природных и синтетических алмазов, номенклатурный ряд которого составляет 14 тысяч типоразмеров.

Раздел 7. Проведение испытаний нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов

7.1. Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках

Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на никелевой подложке

Количественный анализ флуоресцентным методом при анализе покрытий затруднен, так как довольно сложно построить калибровочные зависимости, приготовить стандартные образцы покрытий содержащих вольфрам и молибден. Влияние концентрации на элементный состав покрытий более четко прослеживается при получении покрытий на никелевую подложку. Поэтому количественную интерпретацию мы попытались провести на образцах, с никелевой подложкой приготовленных при одинаковых условиях (плотность тока, площадь, температура) и отличающихся только концентрацией Li_2MoO_4 в расплаве Рис 3- 6.

40mV 3.99mA 0.080c LiF200(1) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1244.1	WLB2	1250.3
1281.4	**W LB1**	**1959.9**
1502.7	Ni KB	22365.5
1662.1	Ni KA	103946.2

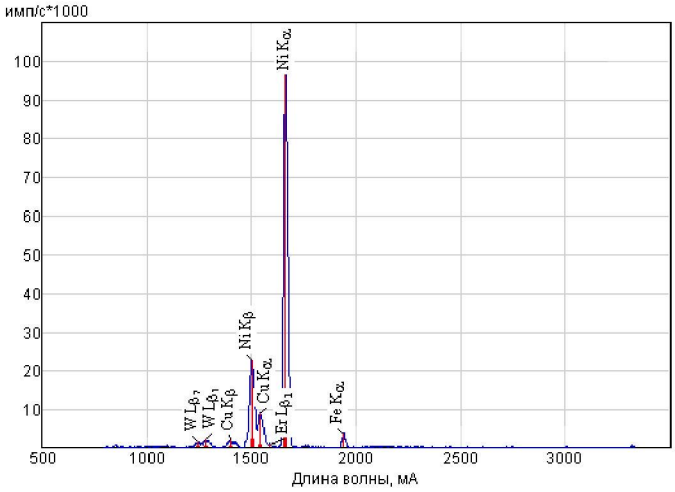

Рис. 3. Анализ покрытия, полученного из расплава (мол.%): Na_2WO_4(47,0)–Na_2MoO_4(47,0)–Li_2MoO_4 (1,0)–Li_2CO_3(5,0) на никелевой подложке.

40mV 3.99mA 0.156c LiF200(2) 801..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1267.7	Mo KB	1655.3
1425.0	**Mo KA**	**10157.3**
2564.1	W LB1	215.7
3002.2	Ni KB	1862.6
3317.4	Ni KA	3880.0

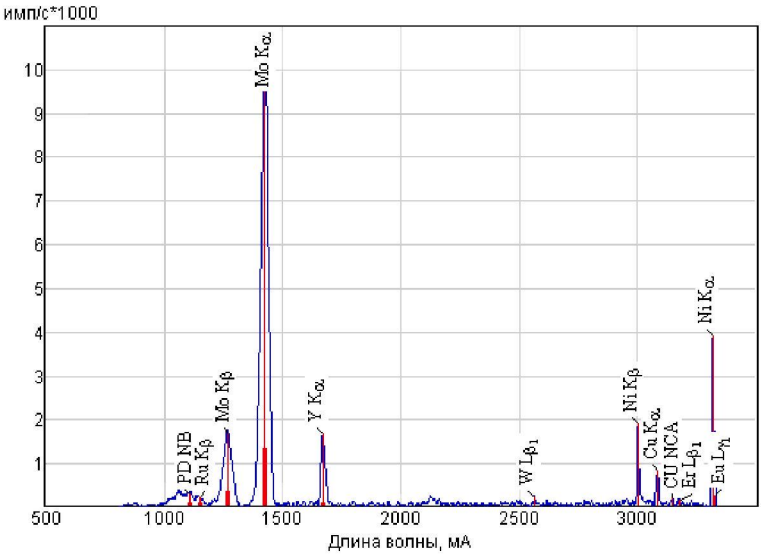

Рис. 4. Анализ покрытия, полученного из расплава (мол.%): Na_2WO_4(47,0)–Na_2MoO_4(47,0)–Li_2MoO_4 (1,0)–Li_2CO_3(5,0) на никелевой подложке.

40mV 3.99mA 0.080c LiF200(1) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1089.8	W LG1	3031.3
1240.1	W LB2	3075.1
1279.2	**W LB1**	**10725.9**
1501.8	Ni KB	237270.3
1664.6	Ni KA	749754.7

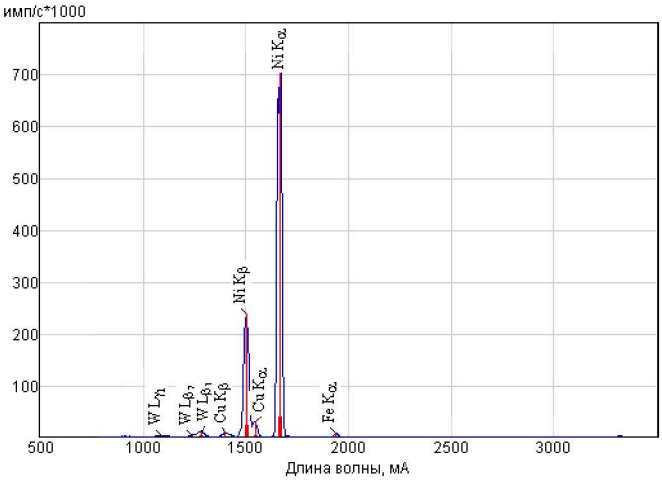

Рис. 5. Анализ покрытия, полученного из расплава: Na_2WO_4(45,0)-Na_2MoO_4(45,0)–Li_2MoO_4 (5,0)–Li_2CO_3(5,0) на никелевой подложке.

40mV 3.99mA 0.156cLiF200(2) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1263.3	Mo KB	8646.5
1422.5	**Mo KA**	**55633.4**
2567.2	W LB1	773.3
2955.7	W LA1	920.5

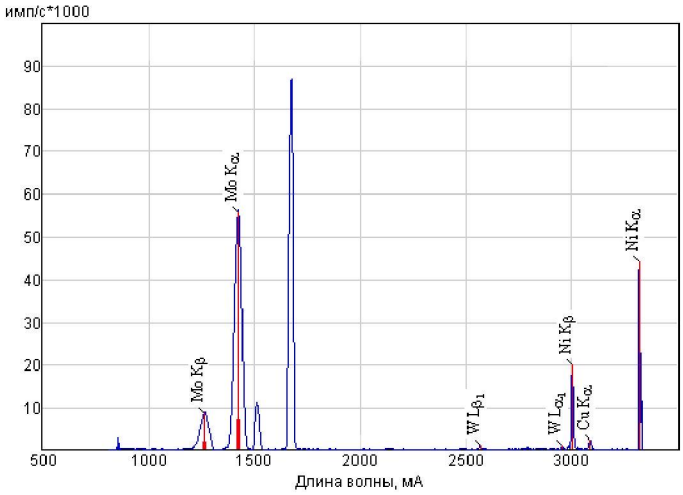

Рис. 6. Анализ покрытия, полученного из расплава: Na_2WO_4(45,0)-Na_2MoO_4(45,0)–Li_2MoO_4 (5,0)–Li_2CO_3(5,0) на никелевой подложке.

Как видно из сравнения интенсивностей по аналитической линии вольфрама WLB1 при увеличении концентрации Li_2MoO_4 в 5 раз интенсивность WLB1 уменьшается в 5,47 раз, а интенсивность линии молибдена увеличивается в 5,47 раз Таблица 3.

Таблица 3.

Зависимость интенсивностей аналитических линии вольфрама и молибденаот концентрации Li_2MoO_4

C (Li_2MoO_4), моль.%	Интенсивность аналитической линии вольфрама WLB1	Интенсивность аналитической линии молибдена MoKA
1,0	10725,9	10157,3
5,0	1959,9	55633,4

Таким образом, проведенные исследования по влиянию концентрации молибдата лития на состав получаемых осадков показали, что оптимальной концентрацией для получения покрытия состава $(W,Mo)_2C$ с содержанием вольфрама и молибдена 1:1 (1 моль W : 1 моль Mo) является концентрация 2,5 моль% Li_2MoO_4.

Выводы к разделу 7.1.

1. Впервые получены покрытия двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках методом электрохимического синтеза из ионных расплавов;

2. Найдены оптимальные условия получения нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе двойных карбидов вольфрама и молибдена;

3. Исследован состав и морфологии полученных покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена.

7.2. Измерение толщины полученных покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках

Мы проводили также определение толщины получаемых покрытий карбидов вольфрама и молибдена на никелевой подложке (Рис 7 -14).

Толщина покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена полученного при следующих условиях:

состав электролита, моль %: Na_2WO_4 (47,0) –Na_2MoO_4 (47,0) –Li_2MoO_4 (1,0) –Li_2CO_3(5,0)

плотность тока - 0,075 А/см^2

температура – 900 °С

составила: 10-15 мкм

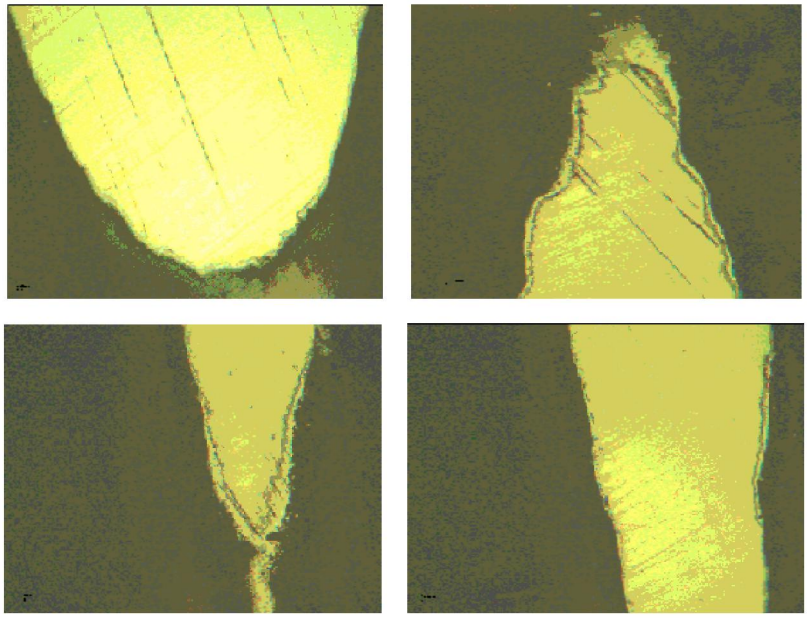

Рис. 7. Снимки срезов образцов покрытий полученных из расплава (моль%) Na_2WO_4 (47,0) –Na_2MoO_4 (47,0) –Li_2MoO_4 (1,0) –Li_2CO_3 (5,0) на никелевой подложке.

Толщина покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена полученного при следующих условиях:

состав электролита, моль % : Na_2WO_4 (45,0) –Na_2MoO_4 (45,0) –Li_2MoO_4 (5,0) –Li_2CO_3 (5,0)

плотность тока - 0,075 А/см^2

температура – 900 °С

составила: 20-25 мкм.

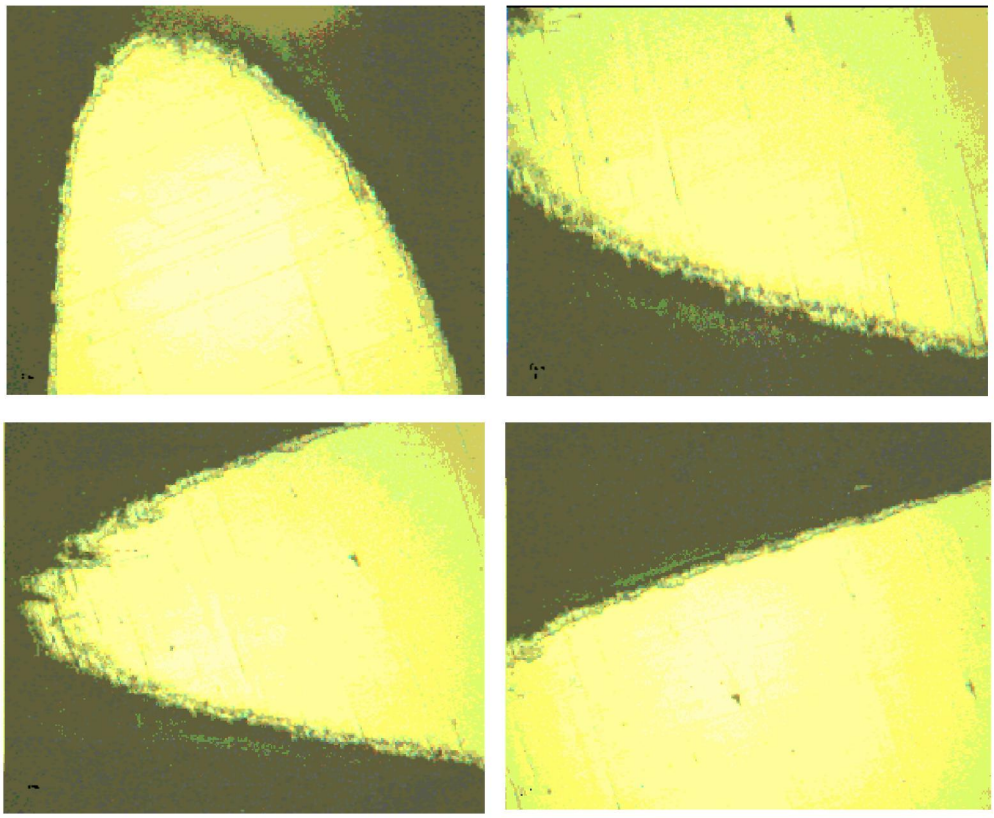

Рис. 8. Снимки срезов образцов покрытий полученных из расплава (моль%) Na_2WO_4 (45,0) –Na_2MoO_4 (45,0) –Li_2MoO_4 (5,0) –Li_2CO_3 (5,0) на никелевой подложке.

Исследование состава, морфологии получаемых покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на молибденовой подложке

Влияние концентрации на элементный состав покрытий также четко, как и в случае с никелевыми подложками проявляется при получении покрытий на молибденовую подложку. Для образцов с молибденовой подложкой был проведен рентгенофлюоресцентный элементный анализ, результаты которого приведены ниже.

40mV 3.99mA 0.080c LiF200(1) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1098.0	W LG1	21652.1
1237.3	W LB2	6859.8
1278.5	W LB1	13287.9
1480.4	**WLA1**	**24389.2**

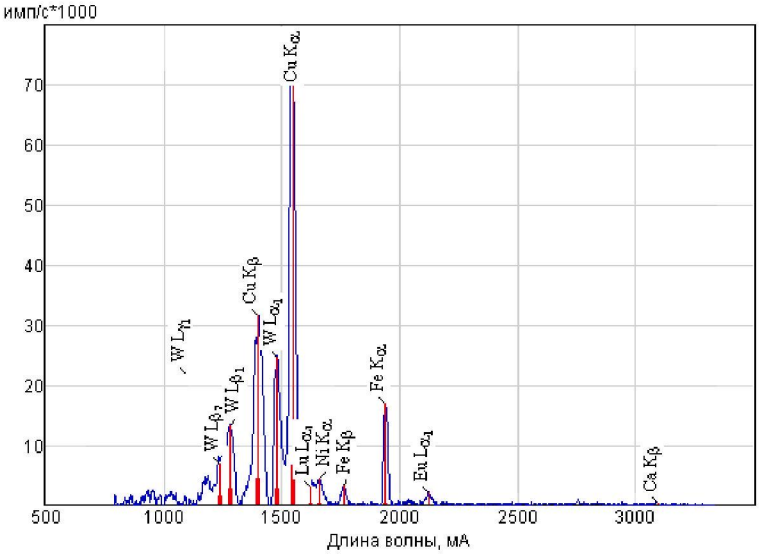

Рис. 9. Анализ покрытия, полученного из расплава (моль%): Na_2WO_4 (47,0) –Na_2MoO_4 (47,0) –Li_2MoO_4 (1,0) –Li_2CO_3 (5,0) на молибденовой подложке.

40mV 3.99mA 0.156c LiF200(2) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1239.0	W LB2	5335.4
1276.3	W LB1	12393.0
1479.3	**W LA1**	**18028.8**
1664.5	W LL	2663.3

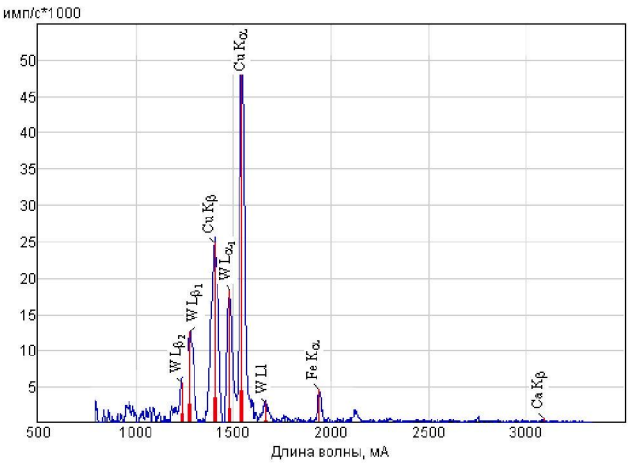

Рис. 10. Анализ покрытия, полученного из расплава (моль%): Na_2WO_4 (46,25) –Na_2MoO_4 (46,25) –Li_2MoO_4 (2,5) –Li_2CO_3 (5,0) на молибденовой подложке.

40mV 3.99mA 0.156c LiF200(2) 786..3334 шаг 2<60,30>

M,mA	Аналитическая линия	I,инт/с
1093.0	W LG1	7175.2
1239.2	W LB2	14897.4
1279.5	W LB1	45469.3
1479.0	**WLA1**	**71321.7**

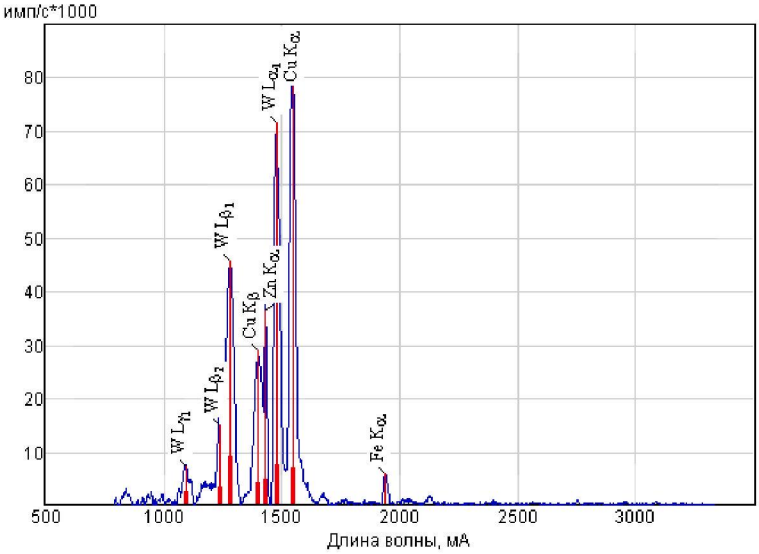

Рис. 11. Анализ покрытия, полученного из расплава (моль%): Na_2WO_4 (45,0) –Na_2MoO_4 (45,0) –Li_2MoO_4 (5,0) –Li_2CO_3 (5,0) на молибденовой подложке.

Как видно из сравнения интенсивностей по аналитической линии вольфрама **WLA1** при увеличении концентрации Li_2MoO_4 в 5 раз интенсивность **WLA1** уменьшается в 3,4 раза (Таблица 4).

Таблица 4.

Зависимость интенсивностей аналитических линии вольфрама от концентрации Li_2MoO_4

C (Li_2MoO_4), моль.%	Интенсивность аналитической линии вольфрама **WLA1**
1,0	24389.2
2,5	18028.8
5,0	71321.7

Также проводили определение толщины получаемых покрытий карбидов вольфрама и молибдена на молибденовой подложке.

Толщина покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена полученного при следующих условиях:

состав электролита, моль % :Na_2WO_4 (47,0) –Na_2MoO_4 (47,0) –Li_2MoO_4 (1,0)–Li_2CO_3 (5,0).

плотность тока - 0,075 А/см^2

температура – 900 °С

составила: 9,0-10,0 мкм

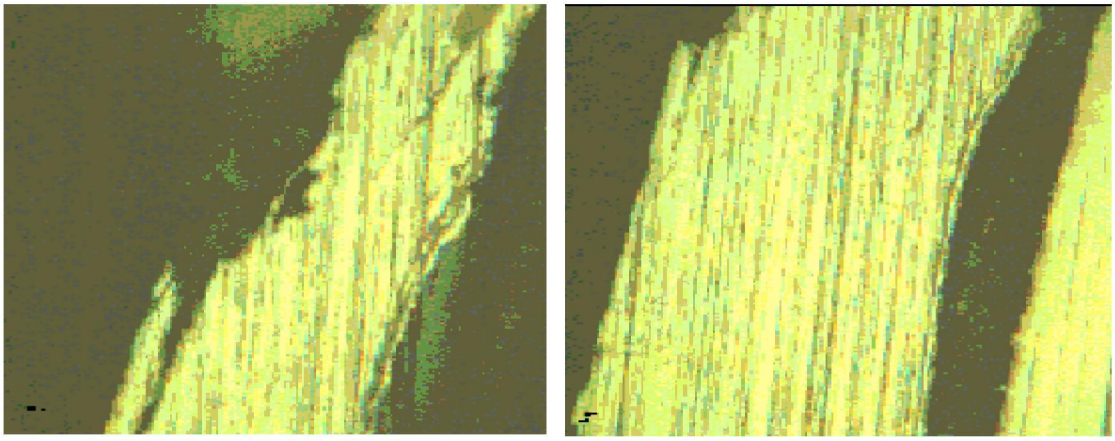

Рис. 12. Снимки срезов образцов покрытий полученных из расплава (моль%): Na_2WO_4 (47,0) – Na_2MoO_4 (47,0) – Li_2MoO_4 (1,0) – Li_2CO_3 (5,0) на молибденовой подложке.

Исследование состава, морфологии покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на стальной и медной подложке

На стальной, на медной подложках были получены прочно сцепленные покрытия со следующими толщинам:

Cu – 8-10мкм;

Сталь –11-13мкм.

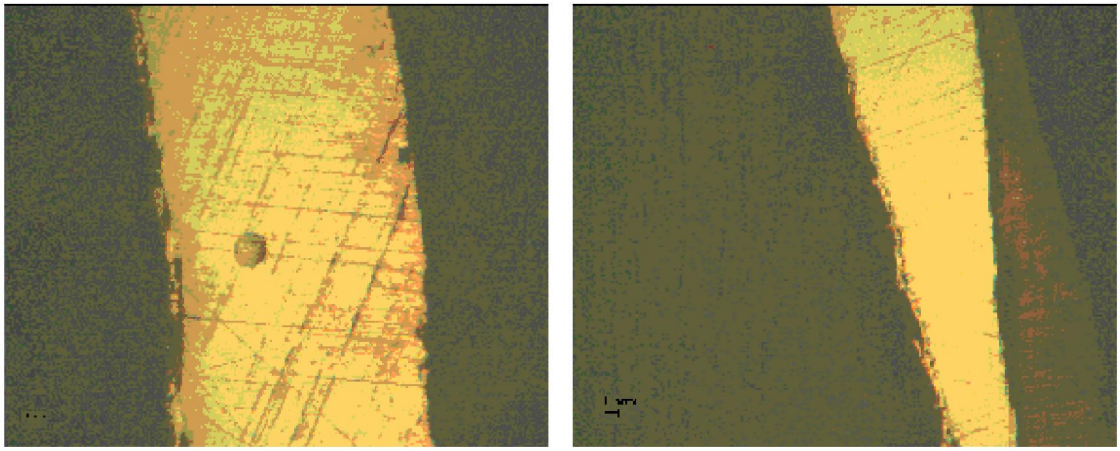

Рис. 13. Снимки срезов образцов покрытий полученных из расплава (моль%): Na_2WO_4 (46,25) –Na_2MoO_4 (46,25) –Li_2MoO_4 (2,5) –Li_2CO_3 (5,0) на медной подложке.

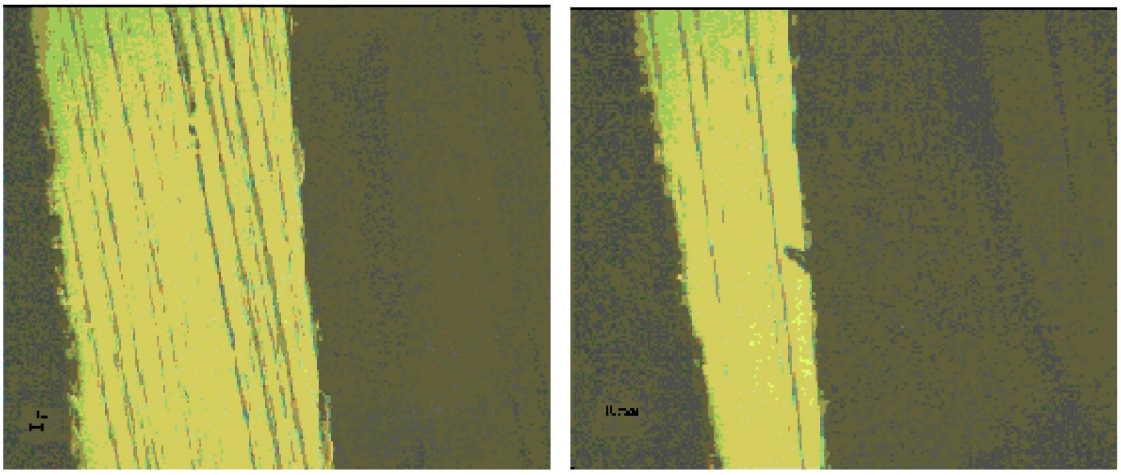

Рис. 14. Снимки срезов образцов покрытий полученных из расплава (моль%) Na_2WO_4 (45,0)–Na_2MoO_4 (45,0) –Li_2MoO_4 (5,0) –Li_2CO_3 (5,0) на стальной подложке.

Зависимости состава покрытия от состава электролита для данных подложек аналогичны, зависимостям, установленным для покрытий на никелевых и молибденовых подложках: с увеличением концентрации Li_2MoO_4 наблюдается уменьшение содержание вольфрама и увеличивается содержание молибдена.

Исследование фазового состава покрытий вольфрама и молибдена

Методом рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав полученных покрытий на различных подложках, результаты которых приведены ниже (Рис. 15-19).

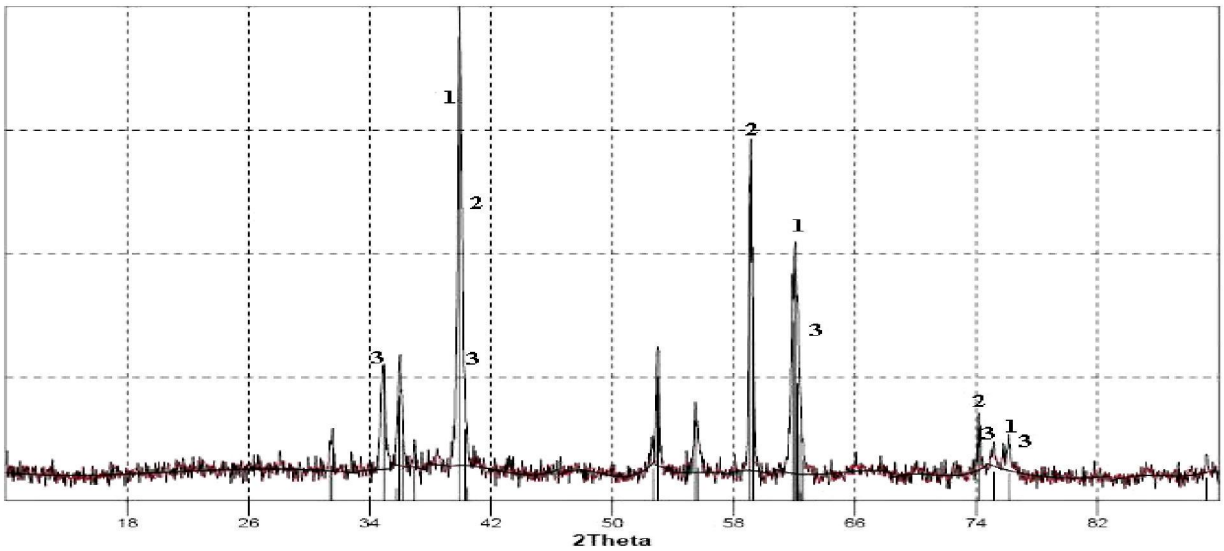

Рис.15. Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на молибденовой подложке: 1-стандартные линии Mo_2C, 2-стандартные линии W_2C, 3-стандартные линии Mo.

.

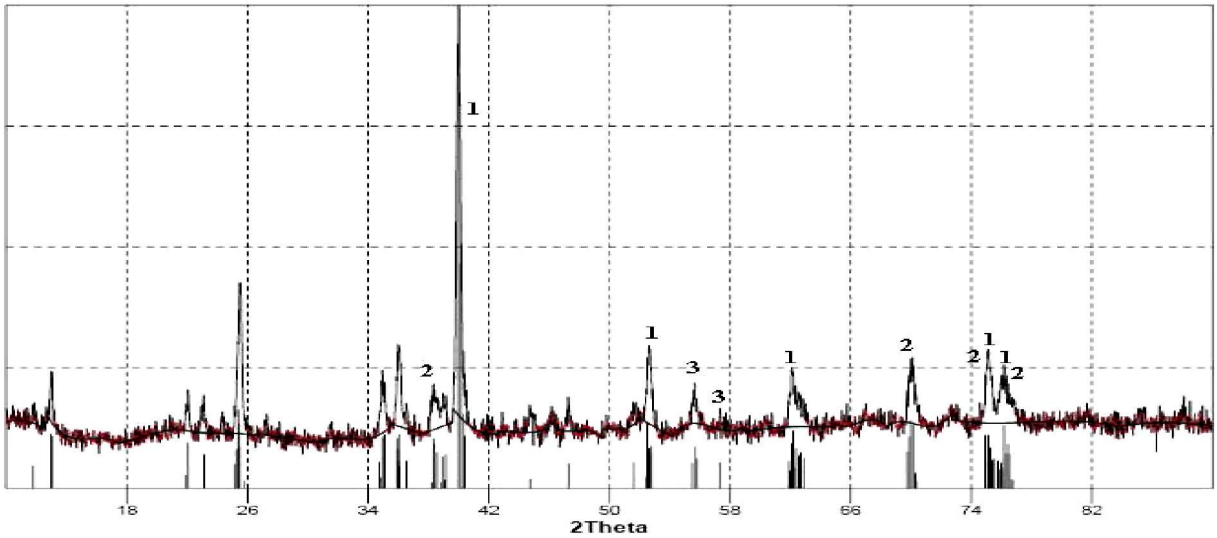

Рис.16. Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на никелевой подложке: 1-стандартные линии W_2C, 2-стандартные линии Mo_2C, 3-стандартные линии Ni.

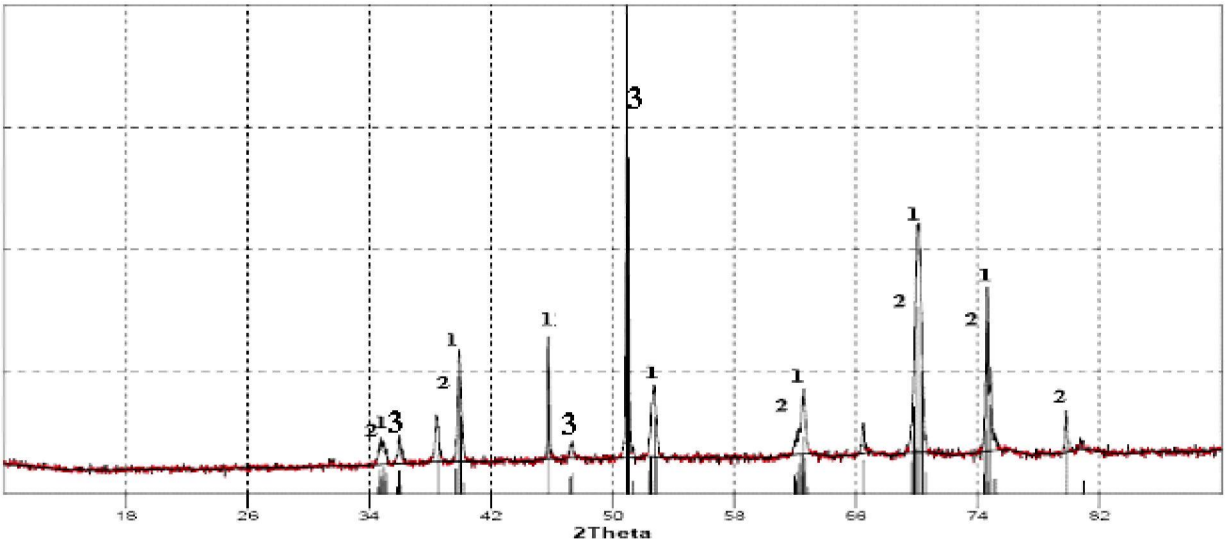

Рис. 17. Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на медной подложке: 1-стандартные линии W_2C, 2-стандартные линии Mo_2C, 3-стандартные линии Cu.

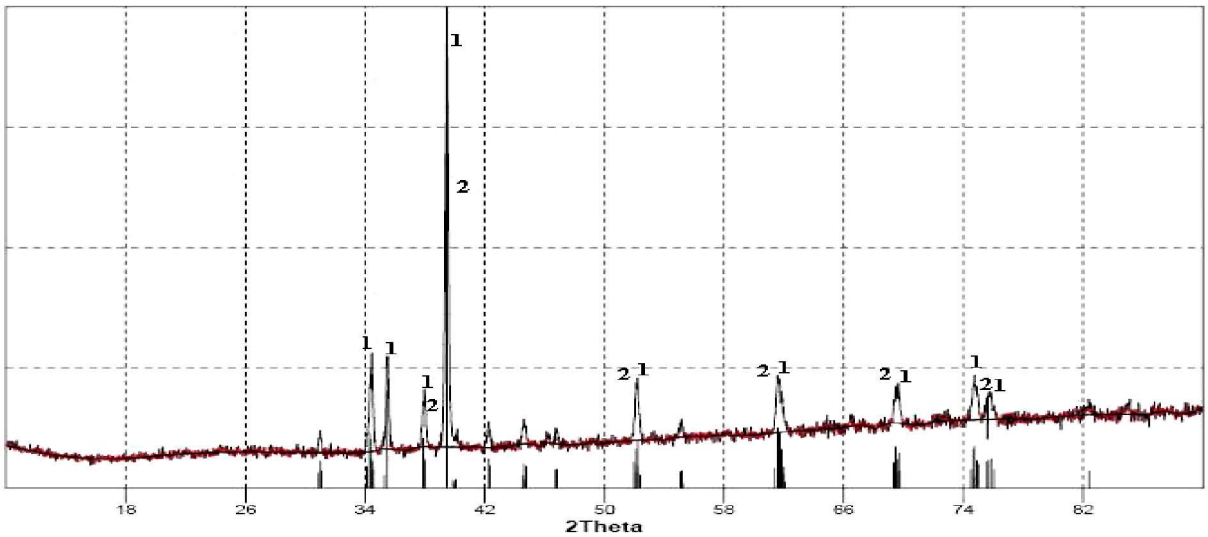

Рис.18. Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на стальной подложке: 1-стандартные линии Mo_2C, 2-стандартные лини W_2C.

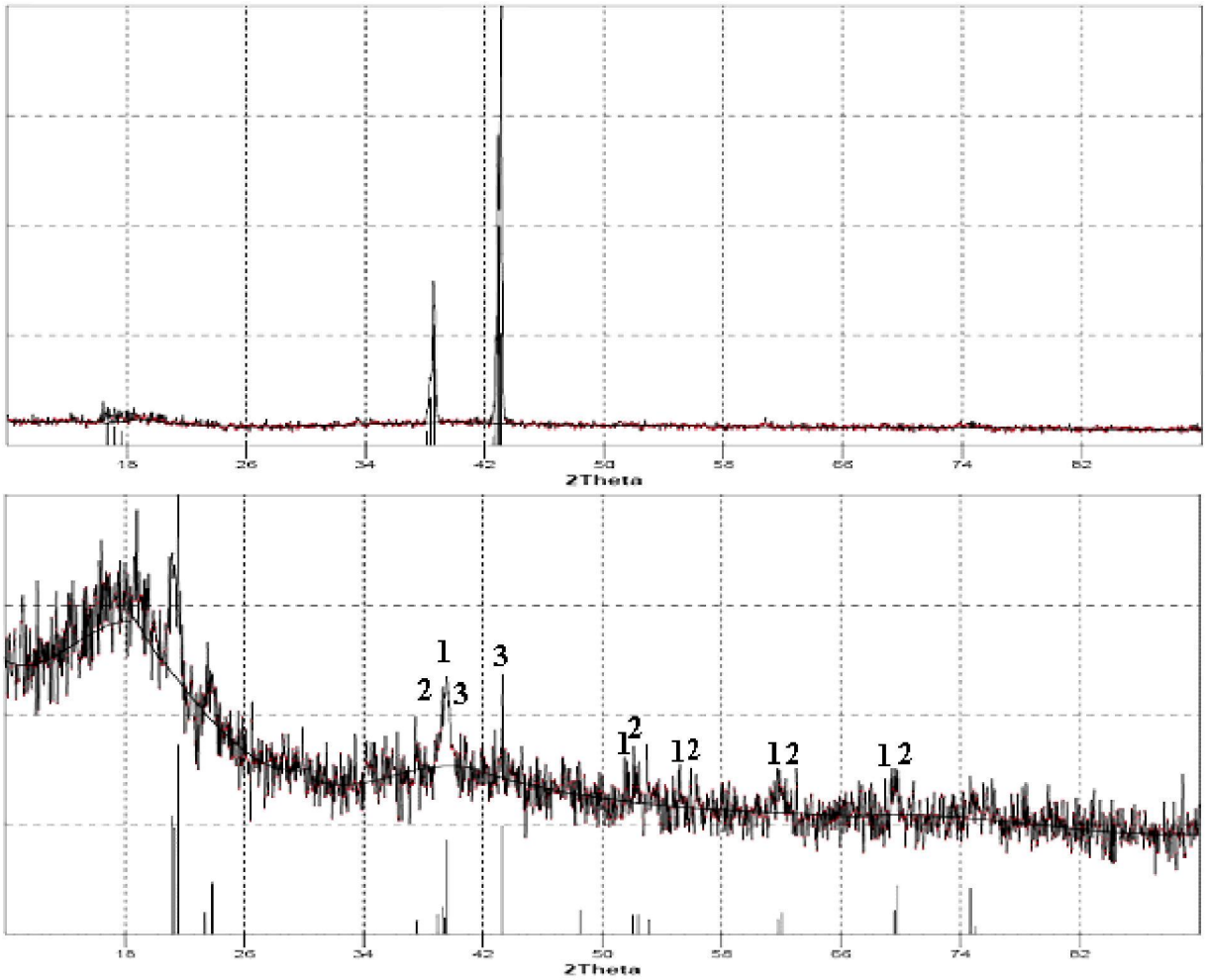

Рис. 19. Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на алмазной подложке: 1-стандартные линии W_2C, 2-стандартные линии Mo_2C, 3-стандартные линии алмаза.

Выводы к разделу 7.2.

1. Проведены исследования по изучению толщины полученных покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на никелевой, молибденовой, медной, стальной подложках.

2. Изучена зависимость состава покрытия от состава электролита и установлено, что с увеличением концентрации Li_2MoO_4 наблюдается уменьшение содержание вольфрама и увеличивается содержание молибдена.

3. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в состав покрытий входят двойные карбиды вольфрама и молибдена (W_2C, Mo_2C).

7.3. Исследование фазового и химического состава наноразмерных порошков карбида вольфрама

Для проведения исследований фазового и химического состава наноразмерных порошков карбида вольфрама были наработаны экспериментальные партии наноразмерных порошков карбида вольфрама по отработанным оптимальным составам расплава и режимам электросинтеза. По данным рентгенофазового анализа продуктами потенциостатического электролиза расплавленных вольфраматно-карбонатных систем Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3 (15,0 моль.%) являемся монокарбид вольфрама (рис 20).

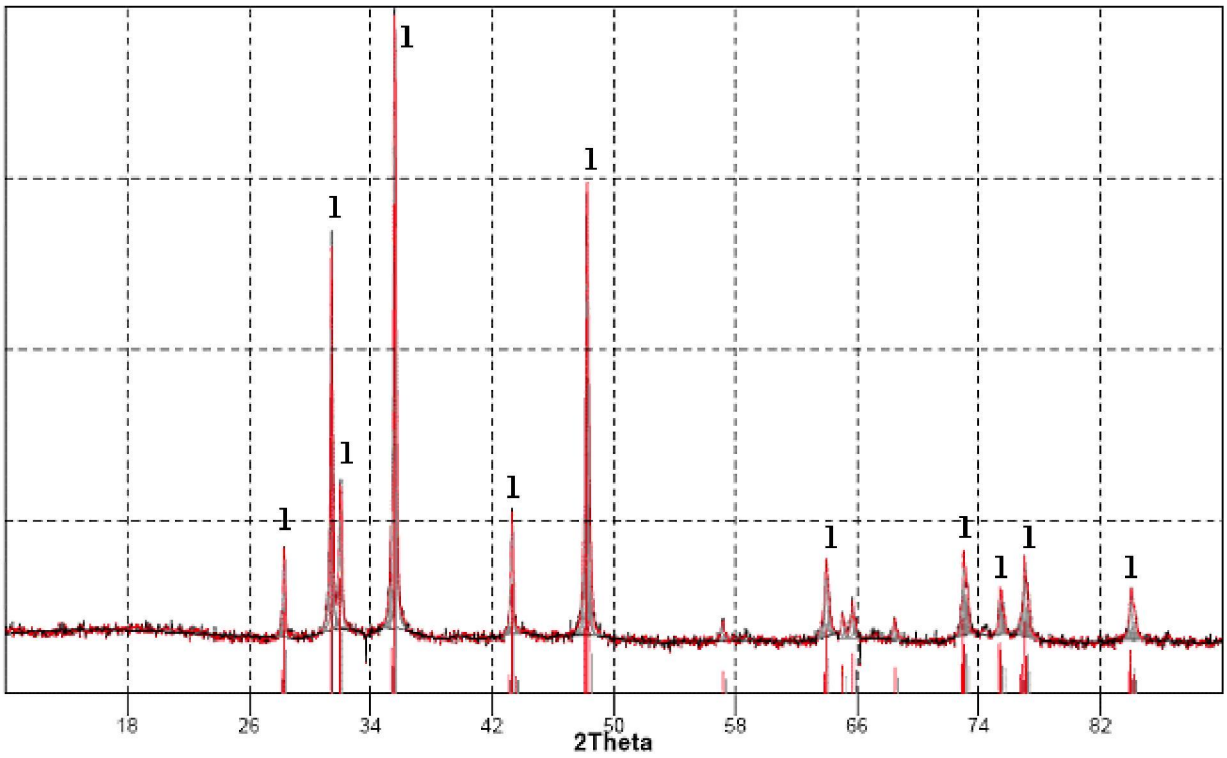

Рис.20 Рентгенограмма катодного осадка, полученного гальваностатическим электролизом из расплава Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3-(15,0 моль.%), катод – никелевый стержень. S=3,4 см^2.T=900° C. Плотность тока 1,0÷8,0 А/см^2. 1 – стандартные линии WC.

Для количественного элементного анализа полученных наноразмерных порошков карбида вольфрама строили калибровочную кривую. Для этого вольфрам высокой чистоты расплавляем в смеси нитрата натрия (95,0 мас. %) – гидроксид натрия (5,0 мас. %). Из полученногоплава, содержащего вольфрам готовим калибровочные образцы.Для этого изготавливали таблетку

из полученного расплава следующим образом: алюминиевый прободержатель в форме цилиндра наполняли расплавом. Остывший плав (таблетку) анализировали рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на содержание вольфрама. Из данных по значению интенсивностей и соответствующих концентраций строили калибровочный график. Выводили среднюю линию калибровочного графика и рассчитываем соответствующее ему линейное уравнение (рис. 21).

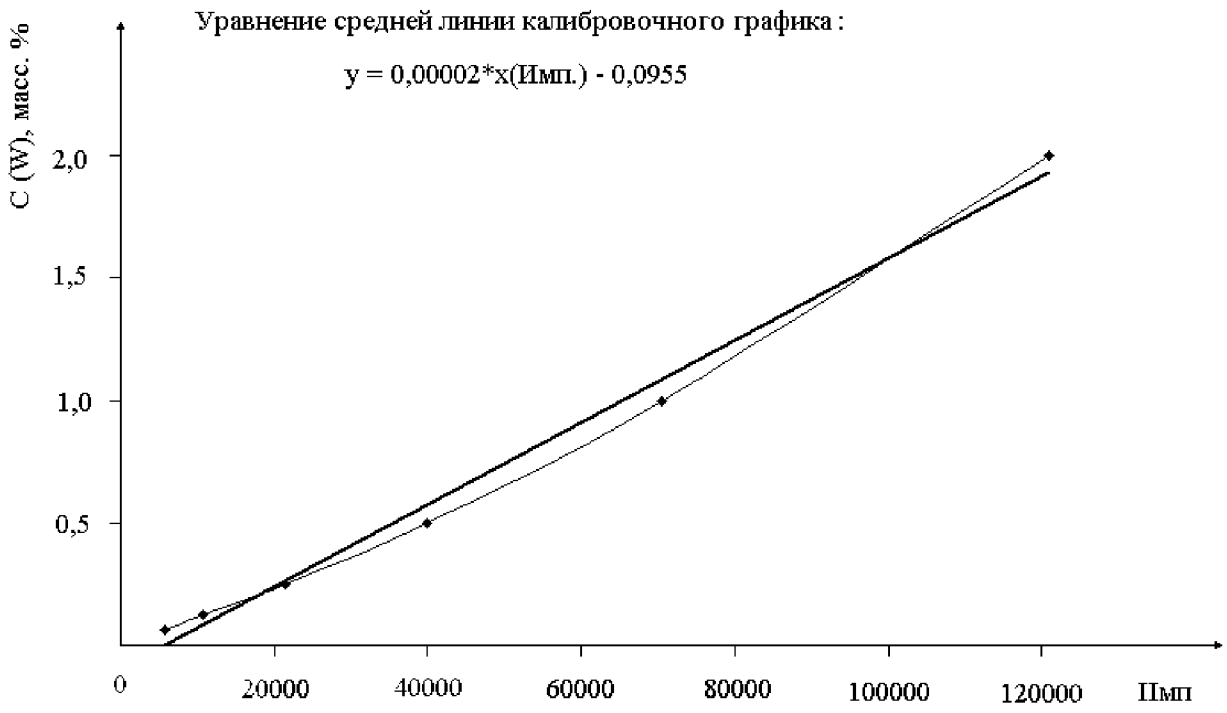

Рис. 21. Калибровочная зависимость: концентрация вольфрама (в плавленом электролите) (масс.%) – Импульс.

Навеску карбида вольфрама массой 0,2 г. переносили в стеклоуглеродный тигель, объемом 50 мл. Добавляли19,0 г. нитрата натрия и 1,0 г. гидроксида натрия. Полученную смесь нагревали до 350°С в течение 20-30 мин. – до растворения карбида вольфрама.

После растворения карбида готовили таблетку из полученного расплава. Для этого алюминиевый прободержатель в форме цилиндра наполняли расплавом. Остывший плав (таблетку) анализировали рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на содержание вольфрама. По калибровочной кривой определили содержание вольфрама, которое в

анализируемых образцах составило 91,5-93,4% от массы навески отобранной для анализа.

Проведены анализ на содержания общего углерода образцов полученных в результате гальваностатического электролиза в расплавленных системах Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%) при плотности тока 1,0÷8,0 А/см^2 на анализаторе multi EA 2000 с модулем CS. Анализатор представляет собой специализированную систему, позволяющую совместно или раздельно определять общее содержание углерода в твердых, пастообразных и жидких образцах, путем высокотемпературного окисления в потоке кислорода. Для этого навеску массой 0,2 г перенесли в керамический тигель и досылали в камеру высокотемпературного окисления с помощью автодозатора. Общее содержание углерода в анализируемых образцах составило 7,4-8,5 % от общей массы.

Выводы к разделу 7.3.

1. Проведены исследования по изучению фазового и химического состава наноразмерных порошков карбида вольфрама.

2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продуктами потенциостатического электролиза расплавленных вольфраматно-карбонатных систем Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3 (15,0 моль.%) являемся монокарбид вольфрама -WC.

3. Установлено, что содержание вольфрама, образцах составило 91,5-93,4%.

7.4. Исследование электрокаталитической активности наноразмерных порошков карбида вольфрама

Каталитическая активность порошков карбида вольфрама изучалась в реакциях электровыделения и электрорастворения водорода в 1Н растворе H_2SO_4 при 20°С. Результаты испытаний для монокарбида вольфрама показали, что на большинстве образцов достаточно хорошо устанавливается стационарный потенциал, величина которого в условиях эксперимента близка к нулю. Электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода (табл.5) во всем интервале потенциалов достигает 60-80 % от активности эталона (карбида вольфрама, полученного газофазовым методом).

Активность в реакции электроокисления водорода в интервале 0÷0,2 В достигает также 60-80 % активности эталона, а в интервале 0,25÷0,35 В превышает ее.

Таблица 5.

Результаты поляризационных измерений на модельном электроде с карбидом вольфрама в 1Н растворе H_2SO_4. Т = 293 К

-Е (В, отн. Н.В.Э.)	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
i_1^* (mA/см^2)	10,0	32,0	82,0	155,0	230,0
i_2(mA/см^2)	0,85	1,70	4,0	9,5	19,1
i_3(mA/см^2)	14,0	60,0	124,0	190,0	270,0
i_4(mA/см^2)	0,20	0,40	0,76	1,3	2,1
i_1^* - WC – электрохимический, i_2 - WC – промышленный, i_3 – WC – из газовой фазы, i_4 – пирографит					

Полученные данные показывают, что электрохимически синтезированный карбид вольфрама по своим электрокаталитическим свойствам находится на уровне продуктов, полученных газофазовым методом, и значительно превосходит существующие промышленные образцы.

Нами также изучались электрокаталитические свойства WCв контакте с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) МФ-4СК и оценивалась возможность использования WC в качестве катодного материала в системах ТПЭ (Рис.22).

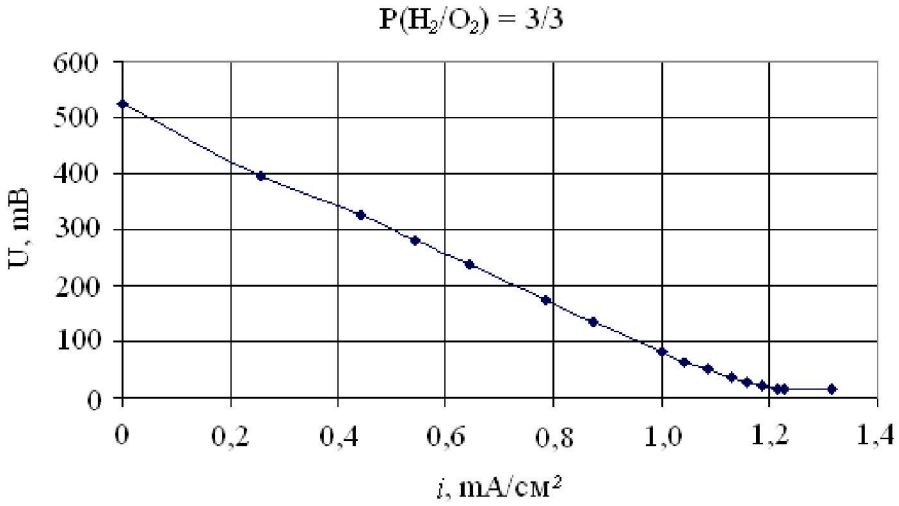

Рис. 22. Вольтамперные характеристики топливного элемента с ТПЭ. Анод: WC (электрохимический) – 140 мг, Лак МФ4-СК(12,5%) – 32 мг. Катод: Pt40/V10- 16 мг, Лак МФ4-СК(12,5%) – 15%.

В области потенциалов до - 250 мВ зависимости *lgi-E* линейны и характеризуются тафелевским наклоном *b* = 100 мВ. При потенциалах отрицательнее - 0,25 В с ростом плотности тока линейная зависимость *lgi-E* нарушается. При сравнении WC-электрода с электродом из платиновой черни (*b* = 50 мВ) становится очевидным, что при росте плотности тока увеличивается разница в перенапряжении катодного процесса на карбиде вольфрама и платине, что обусловлено различным наклоном тафелевских зависимостей. Вместе с тем, очевиден и другой факт: активность исследуемого карбида вольфрама наиболее близка к активности платины по сравнению с другими электродными материалами на основе неблагородных металлов, в особенности при малых плотностях тока. Дополнительная очистка образца карбида вольфрама от оксидных фаз от свободного углерода позволила реализовать электрокаталитическую активность электрохимического карбида вольфрама на уровне платины.

Эти результаты создают заманчивую перспективу перехода на неплатиновые электрокатализаторы в системах с ТПЭ, но это требует

тщательного исследования вопросов коррозионной стойкости WC при различных режимах работы электролизера.

На основании потенциостатических и потенциодинамических измерений установлено, что одной из основных причин снижения электрокаталитической активности WC как при хранении, так и при эксплуатации является окисление поверхности, которое начинается при потенциалах положительнее + 0,2 В и становится доминирующим при потенциалах + 0,5 ÷ 0,7 В, причем окисление WC в контакте мембранной МФ-4СК носит необратимый характер. Разработаны режимы эксплуатации и хранения WC, обеспечивающие сохранение его каталитической активности. Предотвратить окисление можно путем подачи в катодную камеру смеси газавосстановителя, а в анодную газа - восстановителя или инертного газа (например, H_2+N_2, N_2, Ar) и это обеспечивает требуемые значения потенциала карбида вольфрама. Данные ресурсных испытаний показали, что при реализации предлагаемого режима ресурс прерывной эксплуатации составляет более 500 часов при 50 циклах включение-выключение электролизера. В то время, как без применения специальных мер предосторожности, ресурс составил 200 часов.

Выводы к разделу 7.4.

1. Проведены исследования по изучению электрокаталитической активности наноразмерных порошков карбида вольфрама и установлено, что активность в реакции электроокисления водорода в интервале потенциалов 0÷0,2 В достигает также 60-80 % активности эталона, а в интервале потенциалов 0,25÷0,35 В превышает ее.

2. Установлено, что активность полученного карбида вольфрама наиболее близка к активности платины по сравнению с другими электродными материалами на основе неблагородных металлов, в особенности при малых плотностях тока.

Раздел 8. Перечень результатов интеллектуальной деятельности, полученных в ходе выполнения НИР

В ходе выполнения НИР получены результаты интеллектуальной деятельности, по которым подана заявка на изобретение:

Способ получения композиций карбида вольфрама с платиной.

Авторы: Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Маржохова М.Х.

Получено: Уведомление о поступлении и регистрации заявки, № 2011137726, Дата 13.09.2011.

На данном этапе проходит экспертиза по существу.

В приложении 1: копия заявления о выдаче патента Российской Федерации на изобретении

Раздел 9. Перечень организаций-пользователей

За период выполнения настоящего госконтракта заключены договора и выполнены работы со следующими организациями-пользователями уникальных стендов, установок и объектов научной инфраструктуры:

2011 год:

1. Государственное образовательное учреждение дополнительного образования детей «Республиканский детский эколого-биологический центр».
2. ОАО «Терекалмаз».
3. ООО «П.Г.С.К.Э.П.».
4. Закрытое акционерное общество «Кабельный завод «Кавказкабель».
5. Общество с ограниченной ответственностью «Пик Европы».
6. Общество с ограниченной ответственностью «Полимерные композиты».
7. Общество с ограниченной ответственностью «ТерекКрахмал».
8. Общество с ограниченной ответственностью «Прогресс-5».
9. ОАО «Гидрометаллург».
10. МОУ СОШ №1 с.Куркужин.
11. ОАО «Нальчикский завод высоковольтной аппаратуры».
12. Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия имени В.М. Кокова.
13. ФБУ «Кабардино-Балкарский ЦСМ».

2012 год:

1. Общество с ограниченной ответственностью «П.Г.С.К.Э.П.».
2. Общество с ограниченной ответственностью «Прогресс-5».
3. Общество с ограниченной ответственностью «Пик Европы».
4. Открытое акционерное общество «Телемеханика».
5. МКОУ СОШ №2 с.п. Кахун.
6. Общество с ограниченной ответственностью «ТерекКрахмал».
7. ЗАО кабельный завод «Кавказкабель».
8. Открытое акционерное общество «Нальчикский завод высоковольтной аппаратуры».
9. Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия имени В.М. Кокова.
10. Общество с ограниченной ответственностью «Поликом».
11. АНО «Региональный учебный центр ИНФО».
12. Общество с ограниченной ответственностью «МагМа».
13. Государственное бюджетное учреждение «Инновационный-технологический центр материаловедения».
14. Общество с ограниченной ответственностью НИЦ «Биоэкоинтех».

Раздел 10. Перечень публикаций

2011 год:

1. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. «Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при Т= 823К».
2. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Кчмезова Ф.Ю., Мамхегова Р.М «Капсулирование порошков двойных карбидов молибдена и вольфрама, полученных электрохимическим синтезом из ионных расплавов в оболочку из металлического никеля и кобальта»
3. Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Казадаева Е.В., Куликаускас В.С. « Исследование Структуры пленок TiN, полученных вакуумно-дуговым методом».
4. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А, Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. «Электрохимический синтез функциональных порошков на основе лантана и бора из галогенидных расплавов».
5. Кушхова Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А, Тленкопачев М.Р. Высокотемпературный электрохимический синтез тугоплавких соединений на основе самария и бора в галогенидных расплавах.
6. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Аппаева Е.Ю., Кучмезова Ф.Ю. «Капсулирование нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и молибдена пленками металлического никеля и кобальта методом химического осаждения».
7. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Битохова М.А., Кучмезова Ф.Ю. «Электрохимический синтез нанопорошковполукарбида вольфрама».
8. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К, Мукожева Р.А., Бала В.В. Электровосстановление ионов лантана на углеродных материалах.
9. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Гашаева Ф.А., Квашин В.А. Получение и свойства полифениленэфиркетоноксимата.
10. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Салех М.М.А. «Исследование процесса электровосстановления ионов гадолиния в хлоридно-фторидных расплавах при 823 К».
11. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегова Р.М. «Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с кислородсодержащими соединениями элементов IV-VI групп при высоких температурах».
12. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегова Р.М. «Электрохимическое получение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические и алмазные подложки».

2012.

1. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Аппаева Е.Ю., Кучмезова Ф.Ю. «Электрохимическое получение углеродных нанотрубок в расплаве KCl-NaCl под избыточным давлением диоксида углерода».
2. Кушхов Х.Б., Квашин В.А., Адамокова М.Н., Карданов А.Л.

«Высокотемпературный электрохимический синтез как технология получения твердосплавной композиционной смеси WC-Co».
3. Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Микитаев А.К. «Разработка новых рецептур кабельных пластикатов пониженной горючести».
4. Мурзаканова М.М. Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Микитаев А.К. «Эффективные системы стабилизаторов для ПЭВП».
5. Кушхов Х.Б. Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Абазова А.Х. «Электровосстановление ионов церия (III) на серебряном электроде в хлоридном расплаве при 823 К».
6. Кушхов Х.Б. Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю. «Изучение структуры и устойчивости хлорокомплексовPu (III) и Pu (IV) методом DFT».
7. Кушхов Х.Б. Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю. «Изучение структуры и устойчивости комплексов $AcF_n^{(3-n)+}$ (n=1-7)».
8. Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Микитаев А.К. «Слоистосиликатныенанокомпозиты на основе поливинилхлоридного пластиката и карбамидсодержащейорганоглины: синтез, структура, свойства».
9. Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. «Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью».
10. Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю. «Совместное электровосстановление ионов вольфрама и кремния в ионных расплавах».
11. Кушхова Х.Б., Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегова Р.М., Мацухова Т.В. Электрохимическая рекуперация алмазных инструментов в ионных расплавах.
12. Кушхов Х.Б., Узденова А.С.,Кахтан А.А.К., Узденова Л.А. «Механизм электровосстановления ионов диспрозия в хлоридном расплаве на различных электродах».
13. Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю. «Электрохимический синтез тугоплавких соединений молибдена в ионных расплавах».

Статьи этапа 4 вывешены также для обсуждения на сайте ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов»:

http://www.kbsu.ru/Info/cpk/gk_16.552.11.7045.pdf

11. Перечень дипломных работ и диссертаций

Кандидатские диссертации

№	ФИО	НАИМЕНОВАНИЕ РАБОТЫ
1.	БесланееваЗераЛионовна	Новые органоглины и полиэтилен-слоистосиликатныенанокомпозиты
2.	Тленкопачев Мурат Рамазанович	Электрохимическое восстановление ионов самария и синтез соединений на его основе в галогенидных расплавах
3.	Квашин Виталий Анатольевич	Электрохимический синтез наноразмерных порошков карбида вольфрама и твердосплавных композиций на его основе
4.	Киржинова Инна Хадисовна	Синтез новых мономеров, полимеров и композитов на основе гианидина и аминогуанидина
5.	Акаева Мадинат Магомедовна	Влияние агрессивных сред на физико-химические свойства полибутилентерефталата, модифицированного полиэтиленом высокой плотности

Дипломные работы

№	ФИО	НАИМЕНОВАНИЕ РАБОТЫ
1.	ТемиркановаЗаираАслановна	Определение оптимальных условий высокотемпературного электрохимического синтеза гексаборида церия из галогенидных расплавов
2.	Мацухова Тамара Владимировна	Электрохимическая рекуперация алмазных инструментов в ионных расплавах
3.	Бала Болеслав Вячеславович	Электрохимический синтез гексаборида лантана
4.	Кушхова Лиана Султанова	Термодинамика и кинетика реакции карбонатов щелочноземельных металлов с изополивольфраматами щелочных металлов в расплавах и синтез на их основе вольфраматов кальция, стронция, бария и их твердых растворов
5.	МамхеговаРузана Мухамедовна	Получение нанодисперсных порошков металлического вольфрама и карбида вольфрама из хлоридно-оксидных расплавов
6.	ДодоховаЗалина Мухамедовна	Особенности взаимодействия компонентов в расплавах систем $[K_2Mo(W)O_4$ - $KCl]_{эвт}$-$Al_2(SO_4)_3$ и синтез на их основе молибдата (вольфрамата) алюминия
7.	Барышникова Наталья Александровна	Электрохимический синтез наноразмерных порошков гексаборида празеодима из хлоридно-фторидных расплавов
8.	КумышеваМарита Руслановна	Фазовые равновесия и синтез порошков ОВБ в расплавах тройных взаимных систем Na, Mg (Na,Ca; Na, Sr; Na, Ba)// PO_3, WO_4

№	ФИО	НАИМЕНОВАНИЕ РАБОТЫ
9.	Калмыкова Альбина Муаедовна	Исследования по разработке оптимизированной технологии получения высокочистыхвольфрамата свинца и молибдата свинца
10.	ШампароваРанетта Артуровна	Синтез нанодисперсных порошков интерметаллидов иттрия и алюминия
11.	Кулатова Карина Хамишевна	Исследование совместного электровосстановления ионов иттрия и ионов железа в хлоридных расплавах
12.	Заракушева Майя Заурбековна	Исследование влияния анионного состава на процесс электровосстановления ионов неодима
13.	Кушхова Джульетта Анатольевна	Исследование совместного электровосстановления ионов молибдена и кремния в хлоридно-фторидных расплавах
14.	Шокумова Милана Уматиевна	Разработка поливинилхлоридных композиций с повышенной огнестойкостью и низкимдымовыделнием
15.	Кужева Анжела Леонидовна	Получение и исследование свойств новых полиэфиров
16.	КамбачоковаАннетаБарасбиевна	Ингибиторная активность ксантогеновых эфиров тиофосфорной кислоты
17.	Кясова Эльза Хазретовна	Синтез и исследование свойств полиазометин-амидоэфиров с триалилметановыми фрагментами в основной цепи
18.	СараховаМадина Анатольевна	Разработка поливинилхлоридных композиций с пониженным выделением хлористого водорода при горении
19.	Кибишева Марьяна Вадимовна	Ароматические полиэфиры с повышенной огнестойкостью. Синтез и свойства
20.	Бесланеев Амир Артурович	Исследование комплексообразующих свойств поли-N, N-диаллиласпаргиновой кислоты на катион железа Fe^{3+} в вине
21.	Абазова Оксана Алексеевна	Разработка маточных концентратов наночастиц для модификации свойств полимеров
22.	Кумахов Тимур Лионович	Разработка новых рецептур для кабельных пластиков
23.	УнакафоваЗалинаАбубекировна	Фазовые равновесия и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-фосфатной системы $Na//B_4O_7$, PO_3 ,WO_4
24.	БжениковаЗалинаВолодевна	Термический фазовый анализ тройной фосфат-борат-оксидной системы $Na//B_4O_7$, PO_3 – WO_3
25.	БараковаАнетаАсланбиевна	Термический фазовый анализ тройной фосфат-борат-оксидной системы $Li//B_4O_7$, PO_3 – WO_3
26.	АбазоваЗалинаАслановна	Термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов в системе $CoSO_4$ – Na_2CO_3 – WO_3 и синтез на их основе вольфрамата кобальта
27.	Тлимахова Инна Аслановна	Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама и бора в хлоридно-фторидных расплавах

№	ФИО	НАИМЕНОВАНИЕ РАБОТЫ
28.	Тлихураева Милана Муаедовна	Термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов системы $Cr_2(SO_4)_3$ – Na_2CO_3 – WO_3 и синтез на их основе вольфрамата хрома
29.	Зихова Анжела Аслановна	Термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов системы $NiSO_4$ – Na_2CO_3 – WO_3 и синтез на их основе вольфрамата никеля
30.	Ахметова Бела Хусеновна	Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама и кремния в хлоридно-фторидных расплавах
31.	Озрокова Арина Джабраиловна	Электрохимический синтез интерметаллидов на основе празеодима и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов
32.	Цеев Рустам Ахъедович	Растворимость и физико-химические свойства растворов системы молибдат натрия-изобутиловый спирт-вода при 25°С
33.	Узденова Лилия Андреевна	Исследование электровосстановления ионов диспрозия на различных подложках и электрохимический синтез боридов диспрозия в галогенидных расплавах
34.	УнежеваЗалинаХачимовна	Термодинамика, кинетика реакции и фазовые равновесия в системах $[K_2W(Mo)O_4 - KCl]_{эвт}$ –$ZnSO_4$ и $ZnSO_4$ -Na_2CO_3 – $W(Mo)O_3$ и разработка на их основе оптимизированных способов синтеза молибдата и вольфрамата цинка в расплавах твердой фазе
35.	Мокаева Лаура Иссаевна	Термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов систем $[K_2W(Mo)O_4 - KCl]_{эвт}$ –$MnSO_4$ и $MnSO_4$ -Na_2CO_3 – $W(Mo)O_3$ и разработка на их основе рационального способа синтеза молибдата и вольфрамата марганца
36.	Огурлиев Аслан Амдулович	Получение покрытий вольфрама из хлоридно-фторидных расплавов
37.	АшабоковаЗаиратГалимовна	Исследование состава и свойств карбидов тугоплавких металлов
38.	МалкароваЖамиляАлиевна	Определение оптимальных условий электрохимического синтеза гексаборида церия из галогенидных расплавов
39.	КундетоваАльбина Мухамед-Гериевна	Растворимость и физико-химические свойства растворов системы молибдат аммония-изопропиловый спирт – вода при 25° С
40.	Саблиров Рустам Мухамедович	Исследование совместного электровосстановления ионов празеодима и металлов триады железа в хлоридно-фторидных расплавах и синтез соединений на их основе
41.	Хуранова Зарина Хазреталиевна	Растворимость и физико-химические свойства системы молибдат цезия-этиловый спирт – вода при 25 ° С

Заключение

В результате выполнения предыдущих этапов:

Проведен анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента по трем направлениям:

-электрохимическому синтезу наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов

-электрохимии алмаза и модифицировании сверхтвердых материалов

-рекуперации отработанного алмазного инструмента

Проведен анализ объекта и предмета исследований.

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения, природные и синтетические алмазы, сверхтвердые алмазоподобные материалы, отработанные и бракованные алмазные инструменты. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков, нанесения покрытий карбидов на кристаллы искусственных и природных алмазов, утилизация и рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента, извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

Разработана общая методика проведения исследований и проведено обоснование их использования. Для решения поставленных задач по разработке электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и

энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента будут использованы следующие методы и методики исследований:

- циклическая вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим);

-потенциостатическийи гальваностатический электролиз;

-рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;

-рентгенофлуоресцентный элементный анализ;

-трансмиссионная электронная микроскопия;

-атомно-абсорбционный анализ;

-анализ на содержание углерода.

Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ 15.011.96.

В результате проведения патентных исследований, включающих патентную информацию РФ, США, Германии на глубину 25 лет по было обнаружено 52 патента, по проблеме получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики -33, по проблеме получения сверхтвердых материалов -12, по проблеме рекуперации алмазов из отработанных алмазных инструментов - 7.В результате анализа патентной документации было установлено, что действие существующих патентов либо может прекратить свое действие, либо уже прекратило, что связано с истечением срока действия патентов, а также с техническим и моральным устареванием этих способов на современном уровне развития науки и техники.

Проведены экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок.

Проведено теоретическое обоснование электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

Установлены основные закономерности электрохимического выделения тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах (отсутствие равновесного потенциала, заторможенность электрохимической стадии, влияние кислотно-основных свойств на кинетику электродного процесса).

Проведены предварительные экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок.

Исследовано электрохимическое поведение расплавленной системы Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 на Pt, W и Ni рабочих электродах при температуре 1023÷1173 K.

Проведен рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза данных расплавленных систем.

Проведено исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах. Установлено, что совместное электровосстановление ионов вольфрама и молибдена возможно при концентрации Li_2MoO_4 в интервале 2,5-5,0 моль/см^3 при плотности тока 0,05-0,2 А/см^2.

Проведены исследования по установлению состава покрытий карбидов тугоплавких металлов в зависимости от концентрации молибдата лития. Установлено, что покрытия Mo_2C–W_2C образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1-5 моль.%, концентрация Li_2CO_3–5 моль.% в графитовом тигле. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получаются при 900°С. Плотность тока находится в пределах 0,06-0,075 А/см^2.

Методами abinitioХортри-Фока и теории MP2 рассчитаны структурные и энергетические характеристики хлоркомплексов$LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln= La или Lu , n=1-8) позволяющий детально представить стационарные (катион-анионные) взаимодействия на микроскопическом молекулярном уровне. Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роли комплексов $LnCl_6^3$ в

локальной структуре галогенидов редкоземельных металлов. Разработаны физико-химические основы электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов. Установлены закономерности соосаждения металлов триады железа с вольфрамом, а также углерода, вольфрама, металлов триады железа в оксидном вольфраматном расплаве Na_2WO_4-Li_2WO_4. На основе этих процессов реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций карбида вольфрама и металлов триады железа.

Установлен механизм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (иттрия, самария, лантана, неодима, празеодима) с фторборат ионами и ионами металлов триады железа. Показано, что электросинтез боридных фаз редкоземельных металлов и интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа возможен в кинетическом режиме. Разработаны основы технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной и функциональной керамики. Реализованы процессы совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Получены наноразмерные порошки двойных карбидов вольфрамов и молибдена. Определены оптимальные концентрационные соотношения компонентов расплава для получения двойных карбидов вольфрама и молибдена. Установлено, что существенное значение имеет не только абсолютное значение концентрации молибдата и карбоната лития в расплаве, но и их соотношения, а также плотность тока, количество пропущенного электричества.

Установлено, что на поверхности алмаза при контакте с ионным расплавом протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе алмаз - ионный

расплав. Показано, что потенциал алмазного электрода является функцией кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств расплава. Установлены закономерности электровосстановления диоксида углерода на межфазной границе алмаз – ионный расплав.

Разработан электрохимический способ нанесения нанокристаллических пленок и покрытий карбида молибдена на кристаллы природных и синтетических алмазов и на поликристаллические алмазные спеки.

Разработан процесс анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Проведены исследования изменения состава для синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама в процессе изотермического нагрева и длительного электролиза. Установлено влияние продолжительности изотермического нагрева рабочего электролита и продолжительности электролиза (количества пропущенного электричества) на состав электролизной ванны и катодного осадка. Разработан состав корректирующей добавки позволяющий проводить длительный электролиз с получением однородного нанодисперсного порошка карбида вольфрама. Отработаны оптимальные параметры процесса синтеза и наработаны экспериментальные образцы нанодисперсных порошков тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов. Исследованы морфология, структура, химические свойства порошков и покрытий тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

Показано, что содержание в нанодисперсных порошках карбида вольфрама и молибдена примеси металлов (Li, Na - на уровне 10^{-3}масс%,Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Si- на уровне 10^{-3}-10^{-4}мас%). Удельная поверхность нанопорошков карбидов составляет 10-30 $м^2$/г. Установлено, что морфология наночастиц карбидов тугоплавких металлов зависит от режимов электролиза и представлена: а)монокристальными пластинчатыми дискообразными частицами; б)монокристальными одноосными частицами; в)

монокристальными пластинчатыми частицами неправильной формы; г) поликристаллическими агрегатами монокристальных частиц.

Методом электроразрядного спекания под давлением 800-2500 кг/см^2 при температуре 1873-2073 К получены образцы керамического сплава из нанодисперсных порошков карбида вольфрама без металлической связи по свойствам не уступающим плавленому карбиду вольфрама.

Наработаны экспериментальные партии алмазных порошков разной природы с покрытиями тугоплавких металлов и их карбидов, из которых на ОАО «Терекалмаз» были изготовлены опытные партии алмазных инструментов. Износостойкость инструмента возросла в 1,5-2,0 раза в операциях грубого шлифования оптического стекла К-8.

Отработан процесс рекуперации отработанного алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве с извлечением алмаза и данных компонентов твердосплавной матрицы инструмента.

Разработан техпроцесс и техдокументация: электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов; электрохимического способа нанесения покрытий функциональных материалов на кристаллы природных и синтетических алмазов рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента анодным растворением матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Задачи, поставленные в проекте решены в полном соответствии с календарным планом и техническим заданием. Полученные научные и научно-технические результаты не имеют аналогов в РФ и превосходят мировой уровень.