

УДК 544.558

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Пак Александр Яковлевич¹,
ayarak@tpu.ru

Якич Тамара Юрьевна¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Кокорина Александра Ивановна¹,
aik48@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлены растущим потреблением карбида вольфрама в связи с его применением в различных сферах: обрабатывающая промышленность, катализ, металлургия и др. Соответственно поиск новых малозатратных методов переработки вольфрамсодержащих руд является актуальной задачей.

Цель: определить параметры безвакуумного электродугового синтеза карбидов вольфрама в атмосферной плазме с использованием в качестве исходного сырья концентрата вольфрамсодержащей руды, которые обеспечивают эффект самопроизвольного экранирования реакционного объема от кислорода воздуха.

Объекты: синтез карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока из концентрата вольфрамсодержащей руды безвакуумным методом.

Методы: безвакуумный электродуговой метод синтеза, рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), электронная микроскопия, совмещенная с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой OXFORD X-Max 50 с Si/Li (TESCAN, Чехия).

Результаты. Проведена серия экспериментов по синтезу карбидов вольфрама в дуговом разряде постоянного тока из вольфрамового концентрата руды, в результате рентгенофазового анализа полученных образцов, растровой электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным анализом химического состава полученных из рудного концентрата образцов, было установлено, что в продуктах электродуговой переработки можно идентифицировать фазы карбида вольфрама WC и W₂C, при этом полная переработка исходного сырья наблюдается при длительности электродуговой обработки не менее 30 с (при энергии дуги не менее 95 кДж). Было установлено, что с увеличением времени синтеза доля W₂C убывает, при этом доля карбида вольфрама WC возрастает.

Ключевые слова:

Дуговой разряд, атмосферная плазма, безвакуумный синтез, вольфрамсодержащий рудный концентрат, шеелит, вольфрамит, карбид вольфрама.

Введение

Карбид вольфрама является сырьевой основой производства сверхтвердых элементов для различных инструментов [1]. Порошки и покрытия на основе карбида вольфрама получают различными методами: осаждение из газовой фазы [2], обработка поверхностей высокоинтенсивными электронными и ионными пучками [3], перемалывание исходных компонентов в шаровых мельницах [4], генерация плазменных пучков [5–7], карботермическое восстановление в резистивных, дуговых и иных печах [8, 9]. Все эти методы обычно реализуются с использованием чистого вольфрама или его оксида, которые извлекаются из вольфрамовой руды. Вопрос совершенствования технологий переработки руды, содержащей вольфрам, все еще актуален ввиду несовершенства существующих методов, в частности в отношении снижения количества отходов, повышения энергоэффективности, снижения объема сопутствующих переработке добавок, снижения количества промежуточных стадий обработки [10]. Среди вольфрам-содержащих минералов основными для производства вольфрама считаются вольфрамит (Fe, Mn(WO₄)) и шеелит CaWO₄. Процесс переработки включает помол до нужного грануло-

метрического состава, процесс флотации и магнитной сепарации на электродинамических и электростатических сепараторах, выделение в результате концентрата оксида вольфрама WO₃ [10, 11], который затем нужно восстановить. В целях совершенствования процессов переработки вольфрамовых руд в последние годы развивается подход, основанный на получении карбида вольфрама в одной из первых стадий обработки руды с последующим выделением полученной фракции [12–15]. Такие процессы реализуются методом карботермического восстановления исходного материала в присутствии активированного угля и магния с последующей очисткой продукта синтеза при помощи HCl и NaOH. Одним из возможных подходов к переработке руды может быть электродуговое воздействие, в результате которого можно получить материал, содержащий кристаллические фазы карбидов вольфрама [16, 17]. В последние годы развивается безвакуумный электродуговой метод синтеза углеродных наноматериалов и порошков карбидов металлов и неметаллов различной дисперсности [18, 19]. Метод отличается от традиционного электродугового реализацией в открытой воздушной среде, что возможно благодаря эффекту экранирования реакционной зоны газообразными оксидами углерода,

поток которых генерируется при горении дугового разряда между графитовыми электродами. Эти особенности позволяют снизить энергоемкость получаемого продукта, повысить производительность, существенно упростить схему дугового реактора [20, 21].

В данной работе представлены результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, в которых порошок концентрата вольфрамовой руды обрабатывался электродуговой плазмой безвакуумным методом; показана возможность получения карбида вольфрама в одностадийном процессе разрабатываемым методом.

Методы

В качестве исходного материала использовался вольфрамовый концентрат в виде порошка, по химическому составу соответствующий стандарту «ГОСТ 213-83». Данный концентрат содержит, согласно данным производителя, вольфрам до 42,0 масс. %, железо до 16,2 масс. %, марганец до 8,8 масс. %, кальций до 3 масс. %, кислород, а также другие элементы в незначительных количествах (алюминий, кремний, титан, цирконий, свинец, сера).

Экспериментальные исследования по обработке рудного концентрата проводились на электродуговом реакторе постоянного тока совмещенного типа [18]. Графитовые электроды подключались к однофазному источнику постоянного тока с максимальной мощностью 10 кВт. В полый катод в виде графитового стакана загружался концентрат вольфрамовой руды с добавлением 20 % масс порошка графита, общая масса загрузки составила 2 г. Источник настраивался на рабочую силу тока 165 А, разряд поджигался в полости катода и поддерживался заданное время – от 10 до 30 с – таким образом, чтобы через исходную смесь протекал ток разрядного контура. Диаметр катода подобран таким образом, чтобы размер катодного пятна был не меньше площади дна катода и, соответственно, не меньше площади, покрытой исходными реагентами. В ходе горения дугового разряда регистрировались вольтамперные характеристики дуги, фиксировалась температура внешней стенки катода.

Рентгенофазовый анализ исходного рудного концентрата и полученных материалов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием базы данных PDF4+. Эталонные рентгеновские дифрактограммы строились в программе PowderCell 2,4 по данным карточек базы данных PDF4+. Морфология частиц в составе порошков и их элементный состав анализировались с использованием сканирующего электронного микроскопа. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на базе растрового микроскопа марки TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДС) химического состава OXFORD X-Max (производитель TESCAN, Чехия. Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа было 20 кВ с интенсивностью тока зонда в пределах 4–11,5 нА. Локальный рентгеноспектральный анализ выполнялся

с предварительной калибровкой интенсивности зонда (11,4–11,5 нА), которая производилась по кобальтовому стандарту при рабочем (фокусном) расстоянии 15 мм. СЭМ фотографии накапливались для двух основных детекторов: вторичных электронов (SE – secondary electrons) и обратно-рассеянных электронов (BSE – backscattered electrons). Снимки, полученные при детекторе SE, отражают контраст рельефа поверхности (или топо-контраст), снимки при детекторе BSE – контраст состава поверхности (или фазовых контраст). Далее в подписи рисунка с СЭМ-снимками указывается соответствующий тип детектора.

Результаты и обсуждение

Согласно полученным осциллограммам тока и напряжения, средняя мощность дугового разряда составила не более 4,5–5,0 кВт, что обеспечило выделение энергии в дуговом разряде до 96,7 кДж при изменении времени поддержания разряда до 30 с. Масса катода практически не изменилась, а масса анода изменялась пропорционально количеству подведенной энергии в количестве 10 мг/кДж (это соответствует эрозии до ~1 г при поддержании дугового разряда в течение 30 с). Масса эрозии анода частично перенеслась в зону реакции в виде катодного депозита (твердого графитового образования) с массой до 0,8 г, который отделялся от продукта переработки механически. В каждом эксперименте собирался порошок массой до ~1 г (при массе исходной загрузки 2 г). Таким образом, можно констатировать факт потери массы в системе в первую очередь за счет эрозии анода и образования газообразных оксидов углерода, а также, вероятно, за счет испарения влаги в исходном вольфрамовом концентрате и потери кислорода в его составе в процессе реакции. Температура внешней поверхности катода составляла от 750 до 1250 °С в зависимости от количества подведенной энергии за счет изменения длительности поддержания дугового разряда.

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы исходного рудного концентрата и продуктов электродуговой переработки. По данным качественного рентгенофазового анализа в исходном вольфрамовом концентрате можно выделить три основные кристаллические фазы: шеелит CaWO_4 , а также ферберит $\text{Fe}(\text{WO}_4)$ и гюбнерит $\text{Mn}(\text{WO}_4)$, составляющие вольфрамит (Fe , $\text{Mn}(\text{WO}_4)$). При этом некоторые дифракционные максимумы не соответствуют данным фазам и могут принадлежать различным примесям в вольфрамовом концентрате, например оксидам железа, кремния, алюминия, титана, циркония, свинца и другим соединениям в малых количествах.

В типичных продуктах переработки можно также идентифицировать фазу графита gC, гексагональные фазы WC и W_2C . Наличие фазы графита является следствием его добавления в вольфрамовый концентрат на этапе подготовки исходного сырья, а также процесса эрозии анода с переносом части его массы на катод (соответственно, и в продукт переработки) [19]. Фазы карбида вольфрама WC и W_2C формиру-

ются в результате воздействия высоких температур, достигаемых при горении дугового разряда в присутствии углерода, согласно известным данным о параметрах диаграммы состояний в системе «вольфрам–углерод» [22]. Формирование нескольких кристаллических фаз карбида вольфрама типично для электродуговых методов его синтеза при использовании в качестве исходного материала как чистого вольфрама, его оксида [23], так и концентратов вольфрамовых руд, например шеелита [16, 17]. Причиной этой закономерности может быть высокий градиент температурного поля и неоднородность распределения вольфрама в реакционной зоне. Согласно литературным данным, в проведенных экспериментах, учитывая размеры электродов, в плазменном факеле вблизи по-

верхности катода температура может изменяться в диапазоне от 10000 до 2000 К вдоль радиуса. При этом интегрально температура катода повышается с увеличением продолжительности поддержания дугового разряда, что, вероятно, может влиять на фазовый состав продукта переработки. Следует отметить, что на картинах дифракции присутствуют и не идентифицированные малоинтенсивные дифракционные максимумы, которые могут принадлежать различным фазам, вероятность образования которых весьма велика. В первую очередь это фазы карбидов кальция, кремния, титана и других фаз, которые нередко образуются в процессе переработки вольфрамовых концентратов, в частности, с применением дуговых разрядов [15, 16].

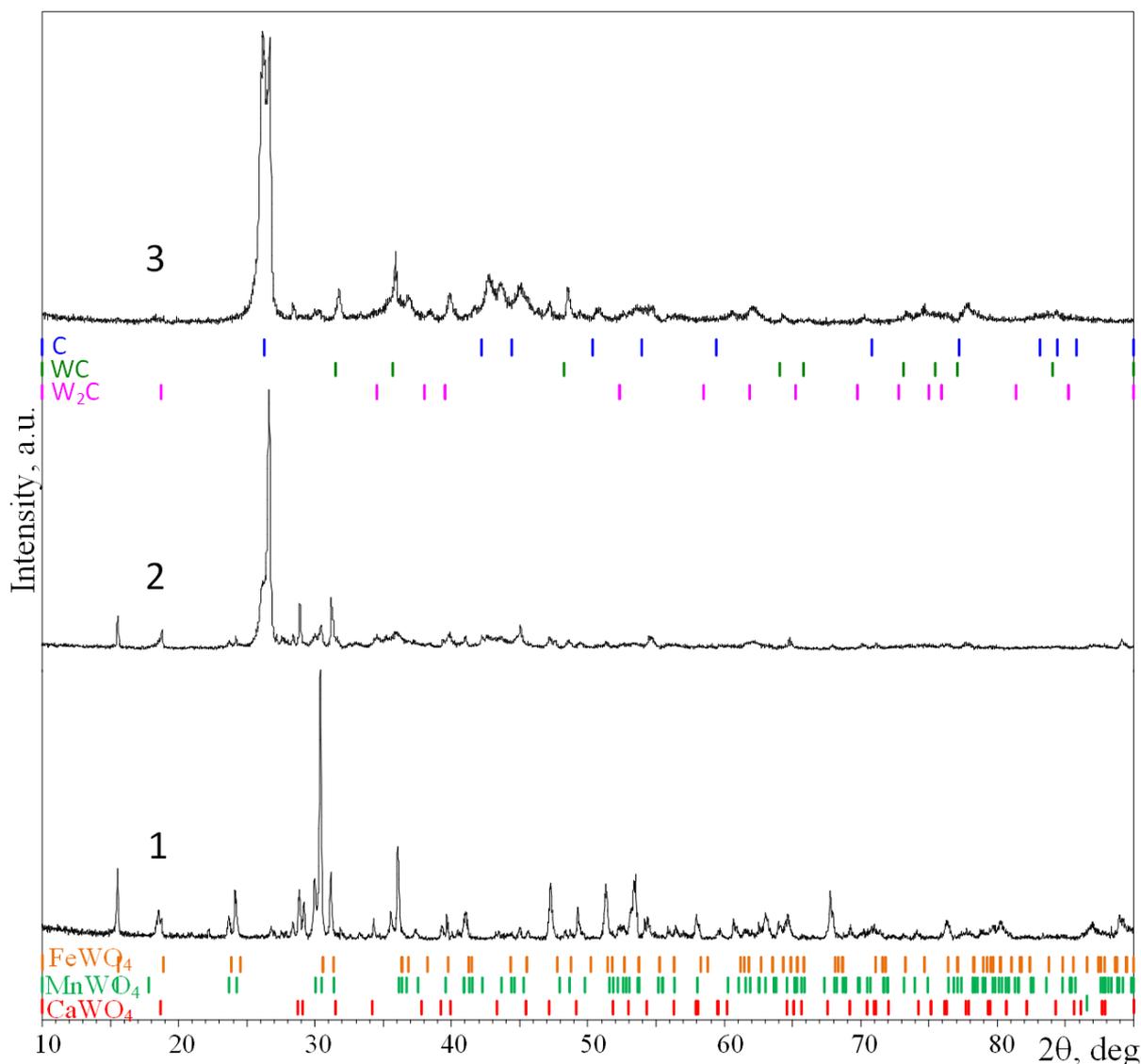


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы: 1 – исходного вольфрамового концентрата; 2 – продукта переработки, полученного с наименьшей энергией дугового разряда в серии экспериментов (~30 кДж, 10 с); 3 – продукта переработки, полученного с наибольшей энергией дугового разряда в серии экспериментов (более 95 кДж, 30 с)

Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of: 1 – the initial tungsten concentrate; 2 – the product of processing obtained with the lowest arc discharge energy in the series of experiments (~30 kJ, 10 s); 3 – the processed product obtained with the highest arc discharge energy in the series of experiments (more than 95 kJ, 30 s)

Проведение количественного рентгенофазового анализа в рассматриваемой системе с приемлемой точностью представляется практически невозможной задачей ввиду известных погрешностей, обусловленных наличием в материале элементов с существенно разной атомной массой. В связи с этим в данном случае можно рассмотреть соотношение относительных интенсивностей в серии экспериментов. На рис. 2 представлена данная зависимость. Видно, что в исходном вольфрамовом концентрате основной дифракционный максимум принадлежит фазе FeWO_4 , второй по интенсивности соответствует фазе MnWO_4 , и наименьшая интенсивность соответствует основному максимуму фазы CaWO_4 . Эти данные согласуются с известными сведениями об используемом вольфрамовом концентрате: массовая доля железа больше, чем марганца, а доля кальция из этих трех элементов наименьшая. Для всех картин рентгеновской дифракции переработанных материалов характерен основной дифракционный максимум, соответствующий графиту.

С увеличением продолжительности поддержания дугового разряда (от 10 до 30 с) видно, как интенсивности основных дифракционных максимумов фаз FeWO_4 , MnWO_4 , CaWO_4 снижаются, при этом растет относительная интенсивность фаз WC и W_2C . Эксперимент, в котором дуговой разряд поддерживался 30 с, отличается от предыдущих снижением интенсивности максимумов фазы W_2C и значительным ростом интенсивности основного дифракционного максимума фазы WC . Такой результат представляется закономерным, так как при более высоких температурах (и/или времени нахождения материала при более высоких температурах) выход фазы WC должен повышаться. Таким образом, согласно полученным результатам в отношении плазменной переработки рудных концентратов на основе вольфрама, можно сделать заключение о возможности получения фаз карбида вольфрама W_2C и WC электродуговым воздействием на вольфрамовый концентрат разрабатываемым безвакуумным методом.

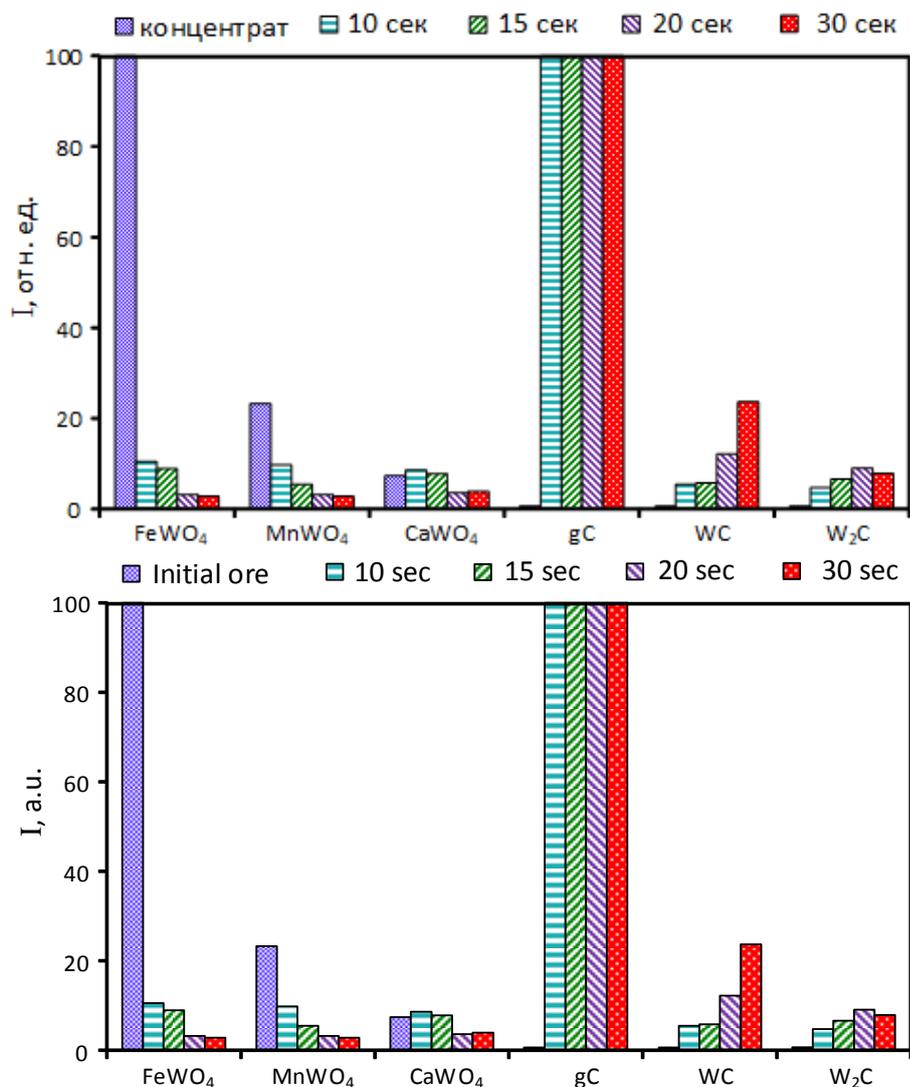


Рис. 2. Относительные интенсивности основных кристаллических фаз в исходном вольфрамовом концентрате и продуктах электродуговой переработки от времени поддержания дугового разряда

Fig. 2. Relative intensities of the main crystalline phases in the initial tungsten concentrate and the products of electric arc processing versus the time of the maintaining of the arc discharge

Исходный рудный концентрат до его плазменной обработки, по данным растровой электронной микроскопии, состоит как из отдельных кристаллов с правильными идиоморфными очертаниями при средней размерности около 100 мкм, так и из агломератов ча-

стиц с размерами до 500 мкм. В режиме фазового контраста видна неоднородность распределения наиболее тяжелого элемента – вольфрама. Внешний вид единичных кристаллов и агломератов типичен для вольфрамовых концентратов [12].

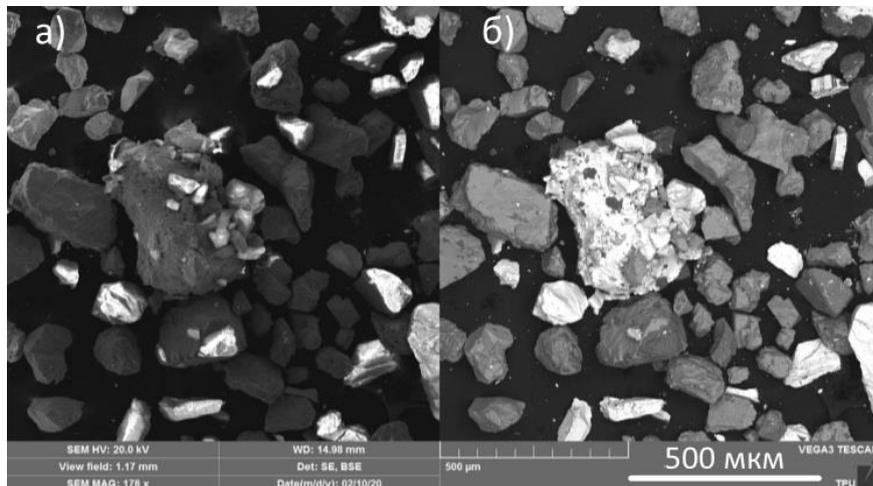


Рис. 3. Снимки с растрового электронного микроскопа типичного исходного вольфрамового концентрата: а) в режиме SE, б) в режиме фазового контраста (BSE)

Fig. 3. Pictures from a scanning electron microscope of a typical initial tungsten concentrate: a) in SE mode, б) in phase contrast mode (BSE)

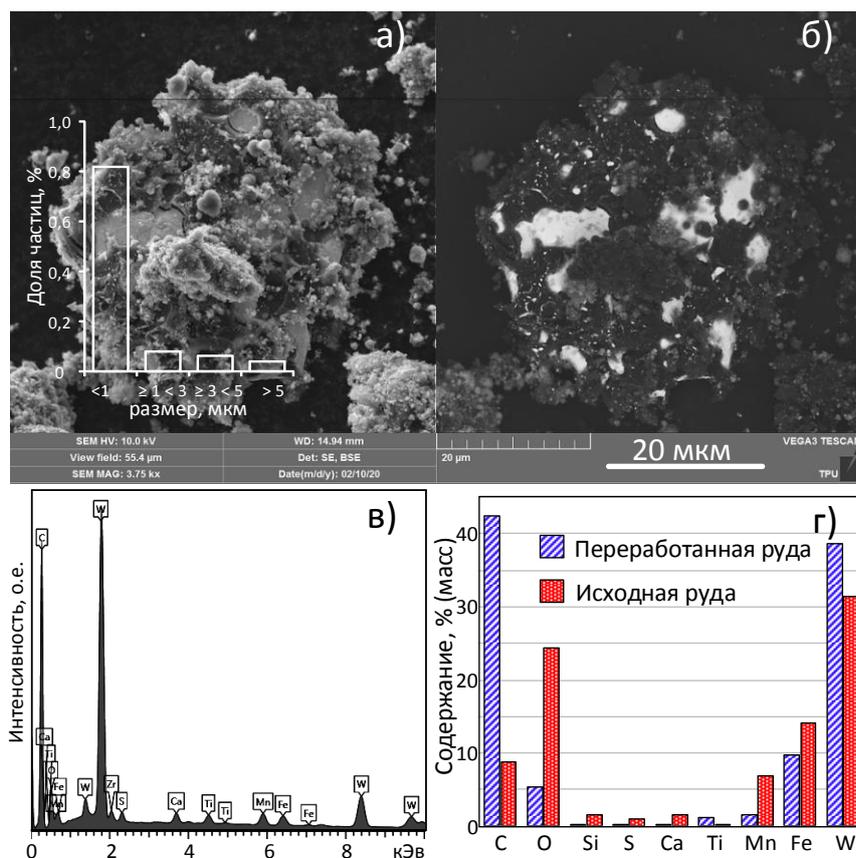


Рис. 4. Снимки с растрового электронного микроскопа: а) в SE детекторе; б) в BSE детекторе; в) типичный энергодисперсионный спектр полученного продукта синтеза; г) усредненные данные количественного анализа химического состава вольфрамового рудного концентрата (исходного материала) и продукта синтеза

Fig. 4. Images from a scanning electron microscope: а) in the SE detector; б) in the BSE detector; в) typical energy dispersive spectrum of the obtained synthesis product; г) averaged data of the quantitative analysis of the chemical composition of the initial ore concentrate and the synthesis product

По полученным данным растровой электронной микроскопии (рис. 4) типичного продукта переработки, полученный материал состоит из агрегатов с размерами порядка 25–50 мкм. Преимущественно наиболее плотный материал, содержащий вольфрам, погружен в наименее плотный материал, видимо, графит. Частицы фаз карбида вольфрама в новообразованных агрегатах характеризуются размерами преимущественно в диапазоне 1–5 мкм. По данным энергодисперсионного анализа, в исходном вольфрамовом концентрате содержатся следующие элементы: Ве, С, О, F, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr, Re, Pb. На рис. 4, з представлены гистограммы элементного состава исходного рудного концентрата и типичного продукта его переработки, полученные по результатам 37 измерений энергодисперсионного анализа. Образцы характеризуются значительной неоднородностью, поэтому полученные данные носят оценочный характер. Видно, что в исходном материале основную массу составляет вольфрам и кислород, в несколько меньшем количестве также содержится железо, марганец, кальций и углерод, что точно согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. В типичном переработанном материале основную массу порошка составляет углерод (свыше 40 мас. %) и вольфрам (свыше 35 мас. %). При этом можно заметить значительное уменьшение концентрации в рассматриваемых образцах кислорода с ~24 до 9 мас. %. Эти данные в отношении плазменной переработки рудных вольфрамовых концентратов косвенно подтверждают возможность успешной реализации процесса синтеза кристаллических фаз карбида вольфрама в виде порошка из оксидных фаз в составе используемого исходного рудного концентрата.

Заключение

Согласно представленным данным, можно сделать вывод о возможности синтеза субмикронных частиц кристаллических фаз карбида вольфрама безвакуумным электродуговым методом, используя в качестве

исходного сырья вольфрамовый рудный концентрат. При этом продукт электродуговой переработки загрязнен графитом и другими кристаллическими фазами, очевидно, остатками непрореагировавших исходных компонентов, и, вероятно, образовавшимися карбидами кальция, кремния, титана, железа. На текущей стадии экспериментальных исследований, к сожалению, не удалось выделить фазу карбида вольфрама как отдельный продукт. Обычно подобные процессы, в том числе электродуговые, являются частью технологической цепочки, включающей также стадии обработки продуктов HCl, NaOH, водой, просеивания, магнитной сепарации для разделения различных фаз [12, 13, 17]. В сравнении с традиционными методами, основанными на карботермическом восстановлении [13], разрабатываемый метод не требует добавления в исходный материал активированного угля и магния (в количестве 2 г активированного угля и 1 г магния на 1 г перерабатываемого концентрата), не требует длительной выдержки материала при высоких температурах (50 часов и более при температуре не менее 800 °С). В отличие от прямого аналога в виде электродуговой методики, основанной на обработке вольфрамового концентрата углеродной электродуговой плазмой в графитовой ванне (тигле), разрабатываемый метод не требует расхода инертного газа, в частности аргона, применяемого в работе [17]. Также в сравнении с прямым аналогом разрабатываемый метод реализуется при времени рабочего цикла до 0,5 мин (аналог 3–5 мин), при сравнимой электрической мощности дугового разряда и плотности энергии, отнесенной к обрабатываемой площади, на которой располагается исходное сырье. При этом продукт безвакуумной электродуговой переработки, как и полученный в рамках методов-аналогов, загрязнен графитом, другими примесями, требующими разработки методов обогащения продукта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект № 19-79-00086.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konyashin I., Klyachko L.I. History of cemented carbides in the Soviet Union // *Int. Journal of Refractory*. – 2015. – V. 49. – P. 9–26.
2. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes / V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin // *Materials Letters*. – 2018. – V. 228. – P. 164–167.
3. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam / G.E. Remnev, V.V. Ugllov, V.I. Shymanski, S.K. Pavlov, A.K. Kuleshov // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 310. – P. 204–209.
4. A simple route to produce tungsten carbide powders by high-energy ball milling and annealing / R.M.T. Fernique, S. Savoie, M. Gariépy, N. Braidry, R. Schulz // *Ceramics International*. – 2020. – V. 40. – № 2. – P. 1736–1742.
5. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder / R. Taegong, H.Y. Sohn, K.S. Hwang, Z. Fang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 481. – P. 274–277.
6. Dash T., Nayak B.B. Tungsten carbide-titanium carbide composite preparation by arc plasma melting and its characterization // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 4. – P. 4771–4780.
7. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC-10 % Co / Е.А. Ланцев, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, М.С. Болдин, Ю.В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, Н.В. Исаева, П.В. Андреев, К.Е. Сметанина // *Физика и химия обработки материалов*. – 2019. – № 6. – С. 36–51.
8. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction-carburization process / K.F. Wang, G.D. Sun, Y.D. Wu, G.H. Zhang // *Journal of Alloys and Compound*. – 2019. – V. 784. – P. 362–369.
9. Нанодисперсный карбид вольфрама (WC) и углеродсодержащие наноккомпозиты (WC:nC): синтез, морфология, микроструктура / В.Н. Красильников, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, М.В. Кузнецов, Н.В. Таракина // *Химия твердого тела и функциональные материалы: матер. XI семинара «Термодинамика и материаловедение»*. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 184–186.
10. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // *Minerals Engineering*. – 2019. – V. 142. – P. 105934.
11. Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores – a review // *Minerals Engineering*. – 2018. – V. 12. – P. 111–119.
12. Singh H., Pandey O.P. Direct synthesis of nanocrystalline tungsten carbide from scheelite ore by solid state reaction method // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – № 1. – P. 785–790.

13. Singh H., Pandey O.P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – № 6. – P. 6703–6706.
14. Балахонов Д.И. Исследование сплава системы W-C, полученного методом локального высокоэнергетического воздействия из шеелитового концентрата // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2020. – Т. 24. – № 1. – С. 195–207.
15. Получение карбида вольфрама воздействием плазмы на шеелитовый концентрат / Е.Н. Кузьмичев, С.В. Николенко, А.И. Евстигнеев, Д.И. Балахонов // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. – 2018. – Т. 1. – № 3. – С. 97–105.
16. Кузьмичев Е.Н., Балахонов Д.И. Получение функциональных материалов на основе вольфрамсодержащего многокомпонентного минерального сырья // *Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии*. – 2015. – № 3. – С. 39–44.
17. Kuzmichev E.N., Nikolenko S.V., Balakhonov D.I. Preparation of tungsten carbide from scheelite concentrate using concentrated energy fluxes // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2018. – V. 52. – № 4. – P. 619–623.
18. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / А.Я. Пак, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2020. – V. 93. – P. 105343.
19. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: comprehensive review // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – V. 50. – P. 135–150.
20. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge / Y. Su, H. Wei, T. Li, H. Geng, Y. Zhang // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 50. – P. 23–25.
21. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere / A.J. Berkman, M. Jagannatham, R.D. Reddy, P. Haridoss // *Diamond & Related Materials*. – 2015. – V. 55. – P. 12–15.
22. Predel B. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys // *C-W (Carbon-Tungsten)*. – 1992. – V. 5B. – P. 1–3.
23. Saito Ya., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 172. – P. 163–170.

Поступила 12.04.2021 г.

Информация об авторах

Пак А.Я., кандидат технических наук, научный сотрудник научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0» Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Якич Т.Ю., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кокорина А.И., студент Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 544.558

ELECTRIC ARC SYNTHESIS OF TUNGSTEN CARBIDE FROM ORE CONCENTRATES

Alexander Ya. Pak¹,
ayapak@tpu.ru

Tamara Yu. Yakich¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Aleksandra I. Kokorina¹,
aik48@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the study is related to the growing world consumption of tungsten carbide based materials and its possible application in many various fields: cutting tools manufacturing, powder, metallurgy catalysis, etc. In this case the search for new energy effective low-cost methods for tungsten ores processing is a well-known important topic.

The aim of the study is to carry out the research for finding out the operation parameters of vacuum-free arc plasma synthesis of tungsten carbides in atmospheric plasma using tungsten-containing ore concentrate as an initial material, which provide the spontaneous self-shielding effect of the reaction volume from atmospheric oxygen.

Objects: synthesis of tungsten carbide in a DC arc discharge plasma from a tungsten-containing ore concentrate by a non-vacuum method.

Methods: vacuum-free electric arc synthesis method, X-ray powder diffractometry on a Shimadzu XRD 7000s X-ray diffractometer ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), scanning electron microscopy using a TESCAN VEGA 3 SBU microscope (TESCAN, Czech Republic) equipped with an attachment for energy dispersive analysis (EDS) ODS Max 50 with Si/Li crystal detector.

Results. A series of experiments was carried out on the synthesis of tungsten carbides in a DC arc discharge from tungsten ore concentrate, as a result of X-ray diffraction data of several obtained samples, scanning electron microscopy and analysis, it was found that the phases of tungsten carbide WC and W₂C can be identified in the products of electric arc processing of ore concentrate, while complete processing of the initial material is observed with the duration of electric arc processing not less than 30 s (with an arc energy of not less than 95 kJ). According to the obtained data with an increase in the synthesis time, the proportion of W₂C decreases, while the proportion of tungsten carbide WC increases.

Key words:

Arc discharge, atmospheric plasma, vacuum free synthesis, tungsten ore concentrate, scheelite, wolframite, tungsten carbide

The research was carried out due to the grant of the Russian Science Foundation, project no. 19-79-00086.

REFERENCES

- Konyashin I., Klyachko L. I. History of cemented carbides in the Soviet Union. *Int. Journal of Refractory*, 2015, vol. 49, pp. 9–26.
- Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Lifshits V.O., Rybkina T.V., Kuzmin V.P. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes. *Materials Letters*, 2018, vol. 228, pp. 164–167.
- Remnev G.E., Uglov V.V., Shymanski V.I., Pavlov S.K., Kuleshov A.K. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 310, pp. 204–209.
- Fernique R.M.T., Savoie S., Gariépy M., Braidy N., Schulz R. A simple route to produce tungsten carbide powders by high-energy ball milling and annealing. *Ceramics International*, 2020, vol. 40, no. 2, pp. 1736–1742.
- Taegong R., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 481, pp. 274–277.
- Dash T., Nayak B.B. Tungsten carbide-titanium carbide composite preparation by arc plasma melting and its characterization. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 4, pp. 4771–4780.
- Lantsev E.A., Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Tsvetkov Yu.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Isaeva N.V., Andreev P.V., Smetanina K.E. Study of the kinetics of electric pulse plasma sintering of ultrafine-grained hard alloys WC-10 % Co. *Physics and Chemistry of Material Processing*, 2019, no. 6, pp. 36–51. In Rus.
- Wang K.F., Sun G.D., Wu Y.D., Zhang G.H. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction-carburization process. *Journal of Alloys and Compound*, 2019, vol. 784, pp. 362–369.
- Krasilnikov V.N., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Kuznetsov M.V., Tarakina N.V. Nanodispersnye karbid volframa (WC) i uglerodsoderzhashchie composity (WC:nC): sintez, morfologiya, mikrostruktura [Nanodispersed tungsten carbide (WC) and carbon-containing nanocomposites (WC:nC): synthesis, morphology, microstructure]. *XI seminar. Termodinamika i materialovedenie [XI seminar. Thermodynamics and Materials Science]*. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2016. pp. 184–186.
- Shen L., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, vol. 142, pp. 105934.
- Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores – a review. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 12, pp. 111–119.
- Singh H., Pandey O.P. Direct synthesis of nanocrystalline tungsten carbide from scheelite ore by solid state reaction method. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 785–790.
- Singh H., Pandey O.P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 6, pp. 6703–6706.
- Balakhonov D.I. Investigation of the alloy of the W-C system obtained by the method of local high-energy impact from scheelite concentrate. *Bulletin of the Irkutsk State Technical University*, 2020, vol. 24, no. 1, pp. 195–207. In Rus.
- Kuzmichev E.N., Nikolenko S.V., Evstigneev A.I., Balakhonov D.I. Obtaining tungsten carbide by plasma action on scheelite concentrate. *Scientific notes of Komsomolsk-on-Amur State Technical University*, 2018, vol. 1, no. 3, pp. 97–105. In Rus.

16. Kuzmichev E.N., Balakhonov D.I. Obtaining functional materials based on tungsten-containing multicomponent mineral raw materials. *Plasma, high-frequency, microwave and laser technologies*, 2015, no. 3, pp. 39–44. In Rus.
17. Kuzmichev E.N., Nikolenko S.V., Balakhonov D.I. Preparation of tungsten carbide from scheelite concentrate using concentrated energy fluxes. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 619–623.
18. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2020, vol. 93, pp. 105343.
19. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 2014, vol. 50, pp. 135–150.
20. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 50, pp. 23–25.
21. Berkman A.J., Jagannatham M., Reddy R.D., Haridoss P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond & Related Materials*, 2015, vol. 55, pp. 12–15.
22. Predel B. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. *C-W (Carbon-Tungsten)*, 1992, vol. 5B, pp. 1–3.
23. Saito Ya., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 172, pp. 163–170.

Received: 12 April 2021.

Information about the authors

Alexander Ya. Pak, Cand. Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Tamara Yu. Yakich, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksandra I. Kokorina, student, National Research Tomsk Polytechnic University.