

УДК 621.761.27

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-66-71

*Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, А. Е. Агеева***ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО НИКЕЛЯ
ЭЛЕКТРОЭРОЗИЕЙ МЕТАЛЛООТХОДОВ В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ****Юго-Западный государственный университет**

e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Представлены результаты исследования порошкового никеля, полученного электроэрозией металлоотходов в изопропиловом спирте. Экспериментально установлено, что полученный порошок имеет следующие свойства: состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и агломератов из мелких частиц, размеры от 0,45 до 100 мкм; никеля (99,97 %); кремния (0,01 %) и небольшого количества примесей (0,02 %); включает в себя фазы никеля (Ni) – 99,7 % и оксида никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

Ключевые слова: отходы никеля, электроэрозионное диспергирование, спирт, частицы порошка, свойства

*E. V. Ageeva, N. M. Khoryakova, A. E. Ageeva***PREPARATION AND INVESTIGATION OF POWDERED NICKEL
BY ELECTROEROSION OF METAL WASTE IN ISOPROPYL ALCOHOL****South-West State University**

The results of a study of powdered nickel obtained by electroerosion of metal waste in isopropyl alcohol are presented. It has been experimentally established that the resulting powder has the following properties: it consists of particles of regular spherical or elliptical shape and agglomerates of small particles; sizes from 0.45 to 100 microns; consists of nickel (99,97 %), silicon (0,01 %) and a small amount of impurities (0,02 %); includes phases of nickel (Ni) – 99,7 % and nickel (II) oxide (NiO) – 0,3 %.

Keywords: nickel waste, electroerosive dispersion, alcohol, powder particles, properties

Введение

В настоящее время никелевый порошок нашел широкое применение в порошковой металлургии, производстве сварочных электродов, магнитов, электроконтактов, как легирующий компонент в производстве твердых композиционных сплавов и псевдосплавов, для изготовления порошковых сплавов для напыления и наплавки поверхностей; в гальванотехнике для нанесения износостойких, защитных и ремонтных покрытий. Помимо того, продукция на основе никелевого порошка находит широкое применение в оборонной, атомной и химической промышленности, авиамоторостроении, машиностроении, электронной технике, производстве специальных сталей и сплавов, химических источников тока и др. [1, 2].

В России производятся следующие никелевые порошки [3–6]: порошок никелевый карбонильный (ПНК), порошок никелевый электролитический (ПНЭ), порошок никелевый распыленный, порошок никелевый восстановленный [7–11]. Карбонильным способом изготавливают порядка 95 % никелевых порошков, технические условия на которые приведены в ГОСТ 9722-2023.

Карбонильный процесс включает три основные стадии: синтез тетракарбонила никеля (ТКН) из твердого никельсодержащего сырья, ректификационную очистку карбонила «сырца» от примесей сопутствующих элементов, разложение паров карбонила никеля с получением порошков никеля. Карбонильный способ получения порошков никеля связан с большими материальными и энергетическими затратами на рафинирование никеля, требует применения высокого давления в синтезе ТКН, отличается низкой экологичностью [3].

В связи с бурным развитием сектора электроники и возобновляемых источников энергии потребность в никелевых порошках постоянно возрастает, поэтому вторичная переработка отходов никеля может обеспечить ответственное потребление и производство, лежащие в основе экономики замкнутого цикла, основанной на возобновляемых ресурсах.

Перспективным экологически чистым методом переработки отходов металлов, сплавов и псевдосплавов, в том числе никеля, в порошки представляется метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД), заключающийся в том, что в рабочей жидкости, под действием кратко-

временных электрических разрядов между электродами, происходит разрушение металлических отходов с образованием порошка различной дисперсности и химического состава [12–15]. Однако в современной научно-технической литературе отсутствуют полноценные сведения о свойствах порошкового никеля, полученного данным методом.

Целью данного исследования являлось получение никелевого порошка электроэрозионным диспергированием никелевых отходов в изопропиловом спирте, а также исследование физико-химических свойств полученного порошка.

Материалы и методы проведения исследований

ЭЭД никелевых отходов проводили на экспериментальной установке для диспергирования токопроводящих материалов (патент РФ № 2449859). Для проведения электроэрозионного диспергирования использовались: диспергируемый материал, электроды, рабочая жидкость.

В данной работе в качестве исходного диспергируемого материала применяли отходы никеля в виде пластин толщиной 7 мм; чистотой 99,9 %; марки Н-0 по ГОСТ 849-2008. Отходы массой 100 г измельчали на отрезки примерно 3–4 см длиной и помещали в реактор. Реактором выступал эксикатор с пластиковой перегородкой. В качестве рабочей жидкости использовался изопропиловый спирт, соответствующий ГОСТ 9805-84.

Основными регулируемыми параметрами процесса диспергирования являются напряжение, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов. Электроэрозионный порошковый никель получали при следующих параметрах установки: напряжение 220 В; емкость 50 мкФ и частота следования импульсов 110 Гц.

При включении в сеть установки ЭЭД между электродами и отходами никеля, находящимися в рабочей жидкости – изопропиловом спирте – образуются электрические разряды, под действием которых происходит разрушение (электроэрозия) металлических отходов никеля и электродов с образованием высокодисперсного порошка никеля (рис. 1). Образовавшиеся более крупные частицы порошка оседают на дно реактора; в рабочей жидкости остаются взвешенные мелкодисперсные частицы,

поэтому рабочая жидкость отстаивается для осаждения взвешенных частиц и центрифугируется.

Порошковый никель, полученный электроэрозией отходов никелевого листа в изопропиловом спирте, исследовали различными методами.

Исследование микроструктуры и элементного состава электроэрозионных никелевых порошков было проведено методом растровой электронной микроскопии с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG» в режиме обратно-рассеянных электронов.

Исследование гранулометрического состава электроэрозионных никелевых порошков проводили методом диспергирования в жидкости с ультразвуком на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec plus». Образец исследуемого порошка никеля объемом 3 г помещали в модуль для диспергирования в жидкости объемом 500 мл. Измерение по методу Фраунгофера в диапазоне 0,08–2000,00 мкм начиналось автоматически при достижении значения абсорбции указанной величины.

Исследование фазового состава электроэрозионных никелевых порошков проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV в излучении Cu-K α (длина волны $\lambda = 0,154178$ нм) с использованием щелей Соллера.

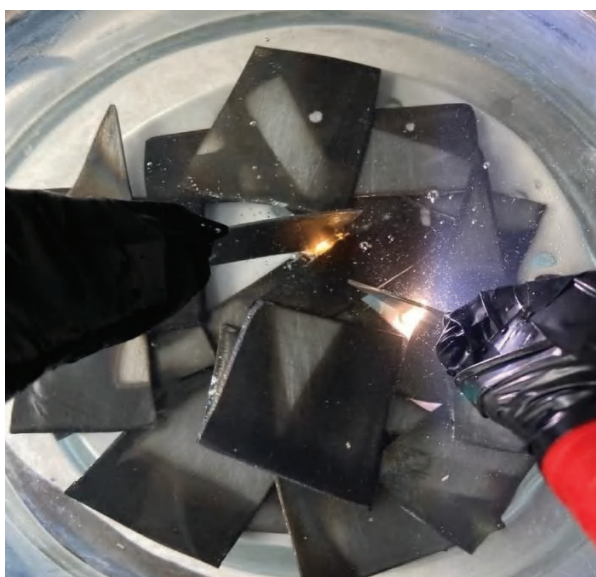
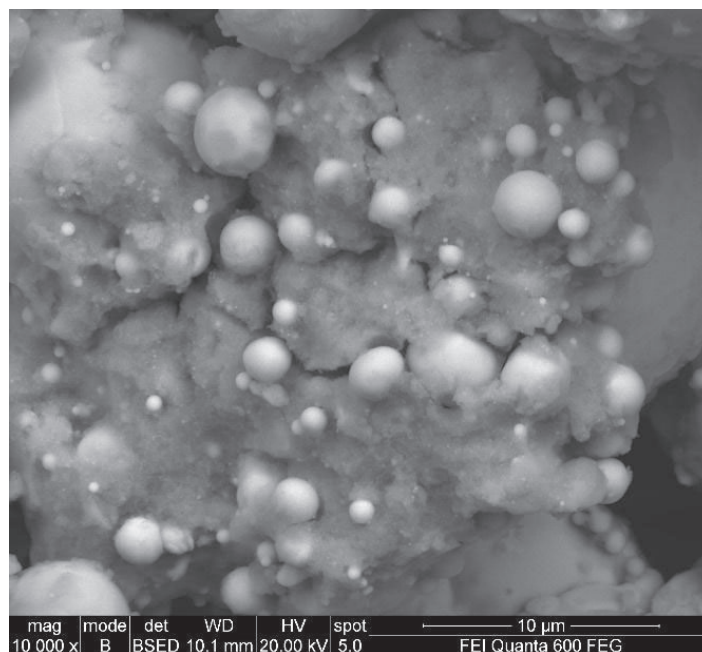


Рис. 1. Электроэрозионное диспергирование никелевых отходов в изопропиловом спирте

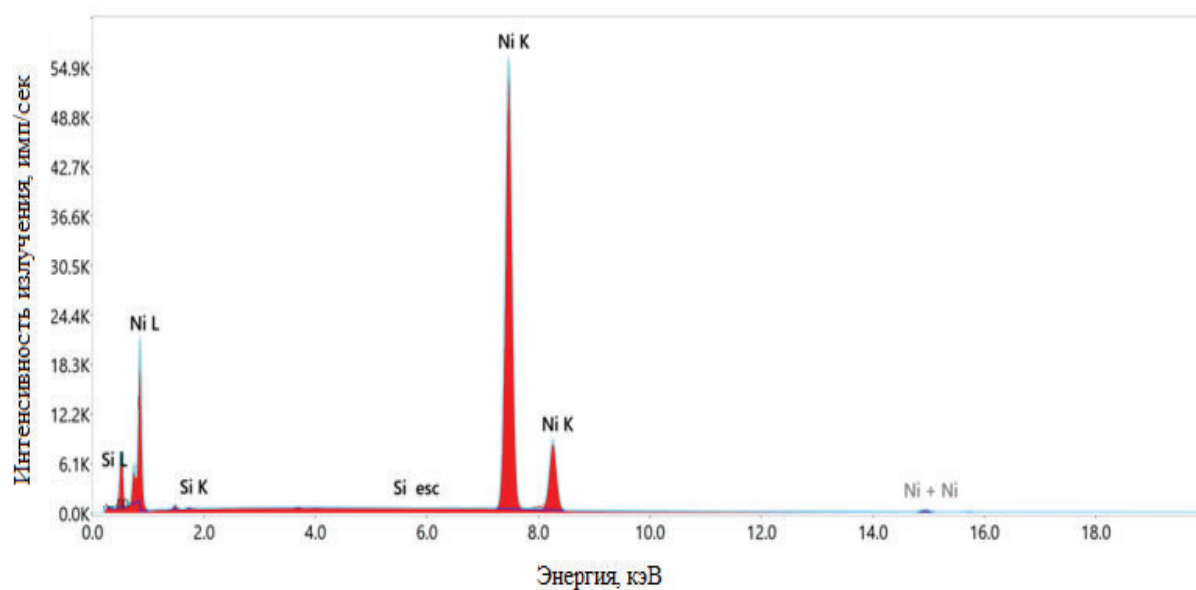
Результаты исследований

Результаты исследования морфологии и элементного состава электроэрозионного никелевого порошка, полученные с помощью энерго-

дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», приведены на рис. 2.



a



б

Рис. 2. Электроэрозионный никелевый порошок:
a – морфология; *б* – элементный состав

Экспериментально установлено, что электроэрозионный никелевый порошок, полученный в изопропиловом спирте, состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы, образовавшихся в результате быстрой кристаллизации и закалывания расплавленного материала, который выбрасывается

в рабочую жидкость из канала разряда в жидком состоянии (жидкая фаза). Мелкодисперсные частицы агломерируются друг с другом и на поверхности более крупных частиц, что подтверждается рисунком. Эти мелкодисперсные частицы образуются при кристаллизации кипящего материала (паровая фаза), имеют

размер на порядок меньше частиц, образующихся из жидкой фазы, и образуют конгломераты мелкодисперсных частиц как сферической, так и неправильной формы.

С целью установления элементного состава с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности электроэрозионного никелевого порошка (рис. 2, б). Установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием в изопропиловом спирте, состоит

из следующих элементов: никель (99,97 %); кремний (0,01 %) и небольшое количество примесей (0,02 %), что по ГОСТ 9722-2023 соответствует промышленно изготавливаемым порошкам.

Результаты определения гранулометрического состава электроэрозионного никелевого порошка, полученного с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес plus», приведены на рис. 3 и в табл. 1. Каждая точка на интегральной кривой 1 (левая шкала) показывает, сколько процентов образца имеет размер частиц меньше либо равный данному. Гистограмма 2 (правая шкала) показывает количество образца с данным размером частиц.

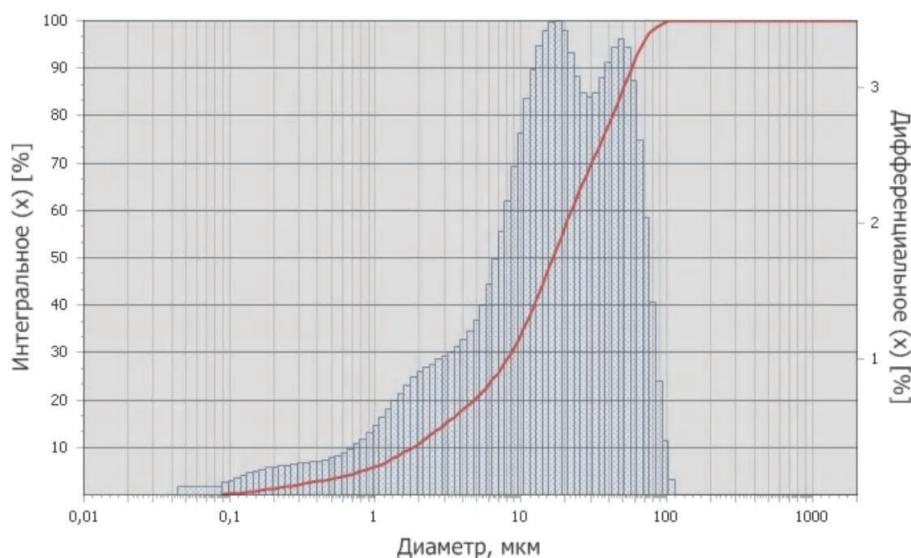


Рис. 3. Распределение по размерам частиц никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте

Таблица 1

Распределение по размерам частиц никелевого порошка

Параметр	Величина параметра
D5 (5 % частиц), мкм	0,81
D10 (10 % частиц), мкм	1,80
D25 (25 % частиц), мкм	6,68
D50 (50 % частиц), мкм	16,54
D75 (75 % частиц), мкм	26,28
D90 (90 % частиц), мкм	57,34
D95 (95 % частиц), мкм	68,37
D99 (99 % частиц), мкм	87,67
Объемный средний диаметр, мкм	23,70
Модальный диаметр, мкм	17,33
Размах (d90–d10)/d50	3,36
Удельная поверхность, см ² /см ³	18755

Экспериментально установлено, что частицы никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в изопропиловом спирте, имеют размеры от 0,45 до 100 мкм; средний размер частиц равен 16,54 мкм; сред-

ний объемный диаметр – 23,7 мкм; удельная площадь поверхности – 18 755 см²/см³. Коэффициент элонгации частиц размером 16,54 мкм составляет 1,112, что подтверждает преобладание в порошке части сферической формы.

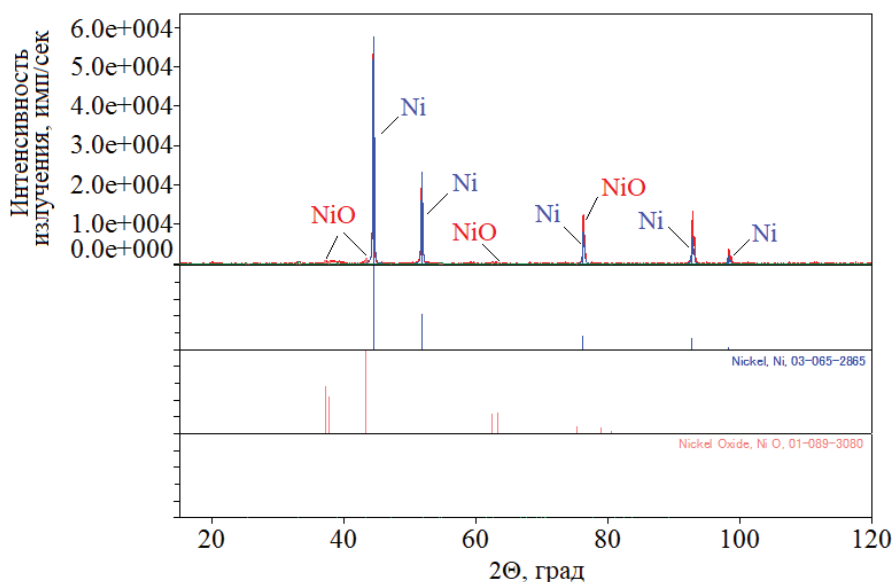


Рис. 4. Дифрактограмма никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте

Таблица 2

Фазовый состав электроэрозионного никелевого порошка

Фаза			
Ni		NiO	
Периоды решеток, Å	Тип решетки	Периоды решеток, Å	Тип решетки
a = b = c = 3,528159	Кубическая кристаллическая	a = b = 5,941006; c = 7,145961	Гексагональная кристаллическая

На основании анализа дифрактограммы (рис. 4), полученной методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV, а также данных табл. 2 установлено, что основной фазой в образце электроэрозионного никелевого порошка, полученного в изопропиловом спирте, никелевого порошка является никель (Ni) – 99,7 %; также присутствует фаза оксида никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

Выводы

1. В ходе проведенного исследования электроэрозионным диспергированием отходов никелевых пластин в изопропиловом спирте, получен новый никелевый порошок, а также исследованы его физико-химические свойства.

2. Экспериментально установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте, имеет следующие свойства:

морфология – состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и агломератов из мелких частиц сферической или неправильной формы;

гранулометрический состав – порошок имеет размеры от 0,45 до 100 мкм;

средний размер частиц – 16,54 мкм;

средний объемный диаметр – 23,7 мкм;

удельная площадь поверхности – 18755 см²/см³;

коэффициент элонгации частиц размером 16,54 мкм составляет 1,112.

элементный состав – никель (99,97 %); кремний (0,01 %) и небольшое количество примесей (0,02 %);

фазовый состав – никель (Ni) – 99,7 % и оксид никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

3. Установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте, не ус-

тупает промышленно изготавливаемым никелевым порошкам по ГОСТ 9722-2023.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Скобелев, Д. О. Энциклопедия технологий 2.0: Производство металлов. Москва-Санкт-Петербург: Реноме, 2022. – 378 с.
2. Серегин, П.С. Методы получения никелевого порошка / П. С. Серегин, С. Г. Беседовский // Записки Горного института. – 2005. – № 165. – С. 155–156.
3. Козырев, В. Ф. Синтез карбонила никеля среднего давления / В. Ф. Козырев, Б. М. Семенов, Р. А. Шварцман // Записки Горного института. – 2005. – № 165. – С. 104–106.
4. Li Y.D., Li L.Q., Liao H.W., Wang H.R. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – No. 9. – Pp. 2675–2677.
5. Влияние свойств никелевых электролитических порошков на характеристики таллопорошкового электрода электрохимического конденсатора / М. С. Липкин, Д. М. Кузнецов, В. М. Липкин, Д. Н. Кузнецов, А. В. Семенкова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – № 2. – С. 84–88.
6. Влияние параметров импульсных режимов поляризации на гранулометрический состав порошков никеля / М. С. Липкин, С. М. Липкин, И. С. Гуляев, Ю. Г. Москалев, В. М. Липкин, Д. Н. Кузнецов, Е. В. Корбова, А. Н. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2022. – № 1(213). – С. 37–42.
7. Lapsina P., Popova A., Vladimirov A., Kagakin E., Sachkov V. Effect of synthesis conditions on size characteristics of nickel and cobalt nanostructured powders // Key Engineering Materials. – 2016. – No. 683. – Pp. 181–186.
8. Разработка технологии получения активных никелевых порошков методом твердофазного восстановления оксида никеля полуантрацитом / О. В. Большакова, И. А. Белоголовкин, Е. В. Салимжанова, А. Н. Масловский // Цветные металлы. – 2015. – № 6(870). – С. 39–43.
9. Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов, Р. В. Борисов, А. М. Жижаев, Е. В. Томашевич // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2023. – № 29(5). – С. 15–24.
10. Belousov O.V., Borisov R.V., Romanchenko A.S., Belousova N.V., Zeer G.M. Autoclave synthesis of finely divided nickel powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – No. 66(10). – С. 463–468.
11. Khokhlacheva N.M., Lyushinskii A.V., Paderno V.N., Khokhlacheva T.G., Gryunval'd M.P., Bel'chikova M.E. Preparation of the mixtures of ultrafine powders of nickel, cobalt, and copper // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1992. – No. 31(7). – Pp. 555–558.
12. Latypov R.A., Ageev E.V., Altukhov A.Y., Ageeva E.V. Effect of Temperature on the Porosity of the Additive Products Made of the Dispersed Wastes of Cobalt–Chromium Alloys // Russian Metallurgy (Metally), 2019. – Vol. 2019(12). – Pp. 1300–1303.
13. Ageeva E.V., Ageev E.V., Latypov R.A. Properties of the VNZH Pseudoalloy Sintered from Spark Erosion Powders Fabricated in Distilled Water // Russian Metallurgy (Metally), 2021. – Vol. 6. – Pp. 119–123.
14. Ageev E.V., Ageeva E.V., Khoryakova N.M. X-Ray methods for studying the surface of powder obtained by electroerosion dispersion of the waste of W–Ni–Fe 95 pseudoalloy in kerosene // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2021. – Vol. 15. – No. 4. – Pp. 723–727.
15. Ageev E.V., Ageeva E.V. Wear Resistance of Hardened Components Produced from Electrosark Cobalt–Chromium Powder by Additive Manufacturing // Russian Engineering Research, 2021. – Vol. 41. – No. 8. – Pp. 731–733.