

На правах рукописи



Максимов Владимир Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ГИДРОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ
МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ
ОСНОВЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ВАКУУМНОЙ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ
ТЕХНИКИ**

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и химия» Калужского филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Шаталов Валерий Константинович

Официальные оппоненты: – **Пашков Игорь Николаевич**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национально исследовательский университет)», профессор

– **Дзидзигури Элла Леонтьевна**
доктор технических наук, ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
доцент

Ведущее предприятие: – ФГБУН Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «30» мая 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mati.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=101656

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.

С.В. Скворцова

ОБЩАЯ ХРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Композиционные материалы на основе тонкодисперсных частиц в различных матрицах и сочетаниях в настоящее время являются предметом активных фундаментальных и прикладных исследований. В целом ряде случаев они создаются на основе цветных и благородных металлов, сырьевая база которых весьма ограничена. Поэтому вопросам расширения сырьевой базы, доступности и качеству порошков цветных металлов, таких как медь и палладий, уделяется пристальное внимание как в России, так и за рубежом.

Одним из основных направлений развития электронной компонентной базы является переход на использование экологически чистых технологий, обеспечивающих снижение отходов перерабатываемых веществ, вовлечение в производство низкокачественных вторичных материалов, полученных из них. Современная технология получения меди и палладия должна включать переработку жидких концентратов цветных металлов различного качества наиболее экологичным методом, которому соответствует, например, процесс гидрокарбонильного (ГК) восстановления этих металлов из растворов.

В связи с этим актуальной проблемой является физико-химическое и технологическое обоснование эффективности ГК процессов переработки смешанных руд (концентратов, низкокачественных промпродуктов, отвалов и аффинажа) меди и палладия для получения высокочистых тонкодисперсных порошков этих металлов с максимальным выходом и контролируемым размером частиц.

Востребованность данной работы обусловлена также необходимостью создания источников электронов (электродов), обладающих длительной устойчивостью параметров в вакууме и стабильностью горения в тлеющем разряде, определяемой устойчивостью к распылению и высокими каталитическими свойствами применительно к смесям, применяемым в CO_2 -лазерах. Разработка технологий получения микропорошков для последующего создания композиционных лент, пленок и покрытий позволит разработать электроды с особыми вторично-эмиссионными и каталитическими свойствами.

Однако приведенные до настоящего времени теоретические и экспериментальные исследования технологий получения порошков меди и палладия не позволяют получать эти порошки с контролируемыми гранулометрическими параметрами и чистотой. Поэтому поиск новых технологических решений, разработка новых способов получения и

определение оптимальных параметров процессов получения высокочистых тонкодисперсных порошков из жидких отходов производства с низким их процентным содержанием является актуальной научной и практической задачей.

Целью диссертационной работы было установление физико-химических закономерностей гидрокарбонильных процессов получения высокочистых микроразмерных порошков меди и палладия из отходов промышленного производства, разработка на этой основе экологически чистой технологии получения порошковых и композиционных материалов для изделий вакуумной, газоразрядной и лазерной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

1. Установить механизм и кинетику ГК процесса получения порошков меди и палладия из жидких промышленных отходов с их низким процентным содержанием.

2. Разработать режимы ГК процессов для получения высокочистых порошков меди и палладия с размером частиц в диапазоне от 0,5 до 10 мкм, необходимых для изготовления композиционных материалов.

3. Разработать способы получения образцов композиционных материалов на основе вторичных высокодисперсных порошков меди и палладия для эмиттеров электронов изделий вакуумной и газоразрядной техники.

4. Оценить долговечность отобранных в процессе экспресс-испытаний перспективных источников электронов для применения их в малогабаритных вакуумных сверхвысокочастотных приборах (ЭВП СВЧ) и в CO₂-лазерах.

Научная новизна работы:

1. Предложено уравнение реакции гидрокарбонильного каталитического восстановления Cu(II) → Cu(I) и установлена зависимость кинетики реакции, формы и полноты восстановления Cu(I) от температуры процесса и концентрации ионов хлора. Показано, что механизм ГК каталитического восстановления Cu(II) → Cu(I) имеет два направления - каталитическое и автокаталитическое.

2. Установлено влияние концентрации палладия и соляной кислоты, а также температуры гидрокарбонильного процесса на размеры частиц, насыпную плотность, термическую устойчивость получаемых порошков палладия. Показано, что:

- получение устойчивых к окислению до температуры 500 °С порошков палладия с размером частиц более 2 мкм и насыпной плотностью до 2 г/см³ обеспечивает ГК процесс при температуре 80 °С с исходной концентрацией

палладия в растворе до 80 г/дм^3 , а соляной кислоты - 1 моль/дм^3 ;

- для получения порошков палладия, устойчивых к окислению до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, с размером частиц до 1 мкм и насыпной плотностью 1 г/см^3 необходимо проведение ГК процесса при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, содержании палладия в растворе до 40 г/дм^3 и концентрации соляной кислоты в растворе до 10 моль/дм^3 .

3. Предложен процесс гидрокарбонильного восстановления, приводящий к удалению из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы, до 95% меди. Процесс обеспечивает степень восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \geq 98\%$, степень осаждения $\text{Cu(I)} > 96\%$ и получение порошков с размером частиц в диапазоне $0,5 \dots 10 \text{ мкм}$.

Практическая значимость работы:

1. Проведена комплексная апробация и аттестация ГК технологии в применении ее к получению вторичных порошков меди и палладия заданного гранулометрического состава, что позволило определить оптимальные параметры, обеспечивающие степень извлечения этих металлов до 90% с возможной регенерацией исходного раствора, что в целом свидетельствуют о экологичности и практически безотходности данного процесса.

2. Получены из вторичных металлических порошков композиционные ленты для циклических вторично-эмиссионных катодов и каталитические покрытия на наружных поверхностях композиционных электродов на основе коллоидных высокодисперсных частиц и микропорошков меди и палладия, активность которых значительно выше выращенных на поверхности монометалла.

3. Получены впервые из вторичных металлических порошков палладия и меди источники электронов в виде катодов, катализаторов для ЭВП СВЧ и малогабаритных отпаянных CO_2 -лазеров. Применение катализаторов снижает степень диссоциации CO_2 , а применение регенератора из BaAl_4 - снижает степень диссоциации N_2 в молекулярных He- CO_2 - N_2 лазерах.

4. Теоретические и экспериментальные разработки и методики используются в учебном процессе КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих современных методов и аппаратуры, воспроизводимостью результатов на большом количестве образцов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Научные положения, выносимые на защиту:

2. Физико-химические и технологические особенности получения, и исследования вторичных порошков меди и палладия, механизм формирования частиц Cu и Pd.

2. Физико-химические свойства вторичных высокодисперсных порошков меди и палладия, извлекаемых из отходов производства применением ГК технологии.

3. Результаты экспериментальных исследований композиционных лент Pd₅Ba-Pd, цилиндрических катодов, спрессованных из композиций порошков и нанесенных покрытий из Cu-Cu₂O, полученных из вторичных порошков меди и палладия.

Личный вклад автора. Работа над диссертацией проводилась автором в период с 2010 по 2018 г. Постановка задач, определение направления исследований, обсуждение и анализ результатов выполнены автором совместно с научным руководителем, д.т.н., профессором Шаталовым В.К.

Изложенные в работе экспериментальные результаты и их интерпретация получены автором самостоятельно. Автором проведено моделирование и адаптация ГК процессов получения вторичных высокочистых порошков меди и палладия из отходов производства, исследовано комплексное влияние внешних факторов на размер частиц этих металлов и получение на их основе композиционных лент и покрытий цилиндрических источников электронов для изделий вакуумной и газоразрядной техники.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных, научно-практических, научно-технических конференциях, семинарах и симпозиумах: IX Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010 г.); XIV Международной научно-практической конференции «Наука и современность», VII Международной научно-практической конференции «Приоритетные научные направления: от теории к практике, XXIV Молодежной Международной научно-практической конференции «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания» (Новосибирск, 2011г., 2013г., 2014г.); Международных научно-практических конференциях «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути их развития» (Украина, Одесса, 2012 г., 2014 г.); Международных научно-практических конференциях «Наука XXI века: теория, практика и перспективы», «Теория и практика высоких технологий в промышленности», «Фундаментальные и прикладные научные исследования»

(Уфа, 2015г., 2015г. 2017г.); Третьей Всероссийской конференции с Международным участием «Химия в нехимическом ВУЗе» (Москва, 2015 г.), а также на НТС Министерства природных ресурсов и экологии Калужской области (Калуга, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 24 печатные работы, из которых 6 – в рецензируемых журналах перечня, рекомендованного ВАК РФ, в том числе входящих в Международную библиографическую и реферативную базу данных Chemical Abstracts Service.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем составляет 126 страниц, включая 46 рисунков, 21 таблицу и список литературы из 134 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определены цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературных источников, обобщение и анализ сведений о порошках меди и палладия, применении их в современной вакуумной и газоразрядной технике. Показано, что создание технологий получения высокодисперсных порошков заданных размеров и методов определения их физико-химических свойств может обеспечить разработку на их основе структур, долговременно и стабильно эмитирующих электроны в миниатюрных СВЧ ЭВП и CO₂-лазерах.

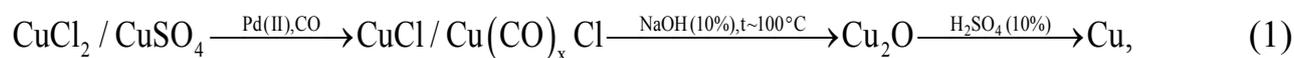
Дан обзор отечественных и зарубежных технологий, а также возможных методов получения порошков меди и палладия требуемого качества и гранулометрического состава. Сделан вывод о необходимости и перспективности разработки принципиально нового ГК метода, основанного на обработке металлсодержащих многокомпонентных растворов монооксидом углерода или содержащими его технологическими газами при атмосферном давлении. Этот метод обеспечивает выделение меди и палладия в виде тонкодисперсных порошков высокой чистоты и требуемого технологического состава. Сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе изложены результаты комплексного экспериментального исследования особенностей ГК технологии. Рассматривается влияние внешних условий на механизм и кинетику гидрокарбонильного процесса, а также его совершенствование для получения

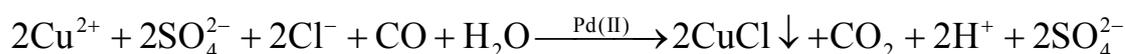
высокочистых тонкодисперсных порошков меди и палладия из жидких отходов производства.

Проанализирован механизм ГК процесса получения вторичных порошков меди из жидких отходов производства.

Предложена технологическая схема гидрокарбонильного процесса получения порошков меди выражена общим уравнением:



где постадийно, на первом этапе, при действии CO на отработанные электролиты электрорафинирования меди в присутствии ионов хлора и палладия(II) происходит каталитическое восстановление меди(II) до меди(I) и выделение последней в осадок в виде хлорида меди(I):

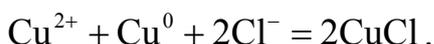


При протекании реакции (1) образующаяся Cu(I) может находиться в разных формах в зависимости от концентрации ионов хлора и температуры. Если $[\text{Cl}^-]$ недостаточна, то наблюдается образование осадка бесцветных пластинчатых кристаллов общего состава $\text{Cu}(\text{CO})_x \text{Cl}$, где $x \leq 1$. Экспериментально показано, что при $t = 40 - 60^\circ\text{C}$, $x < 1$, а при $t = 20^\circ\text{C}$, $x = 1$. Если $[\text{Cl}^-]$ велика, то Cu(I) остается в растворе, образуя достаточно прочный комплекс $[\text{CuCl}_2]^-$, который в присутствии CO трансформируется в карбонилхлоридный анион.

В хлоридной среде окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+$ оказывается вполне достаточным, чтобы окислять Pd-чернь до палладия(II) и таким образом провести регенерацию катализатора. Поэтому обработка осадка $\text{CuCl} + \text{Pd}$ свежим исходным раствором меди(II) с последующим его гидрокарбонилированием позволяет провести новый цикл восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ без введения дополнительного катализатора – Pd(II). В наших экспериментах взаимодействие ранее полученного осадка меди(I) со свежим раствором меди(II) вызывала ее быстрое восстановление:



Выделенные осадки CuCl не загрязняются целым рядом цветных металлов, а также мышьяком и кремнием. В то же время в этом процессе нельзя достичь полноты выделения меди в осадок – около 5% ее остается в виде меди(II) и меди(I). Однако это остаточное количество меди(II) можно удалить из раствора за счет хорошо известной реакции:



Результат полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что при гидрокарбонильном каталитическом восстановлении $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ в температурном интервале $t \approx 20 - 40^\circ\text{C}$ происходит образование осадка, состоящего из смеси продуктов реакции, хлорида меди(I), карбонилхлорида меди $\text{CuCOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На инфракрасном спектре (рис. 1), полученном посредством метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, присутствуют характеристические частоты карбонильных групп, координированных с атомами металла. При этом частота 2320 отвечает однокоординированной карбонильной группе, а частота 2360 – мостиковой. Это подтверждает образование кластеров $\text{Cu} - \text{CO} - \text{Cu}$, содержащих мостиковые CO группы.

Полосы 1380, 1460, 1600 соответствуют валентным колебаниям, обусловленным движением атомов вдоль осей связи $\text{Cu} - \text{Cl}$, а 2850, 2900, 2950 – обертонам колебаний связей $\text{Cu} - \text{Cl}$, возникающим при переходе молекулы из основного колебательного состояния на второй или вышележащий колебательный уровень. Интенсивный наплыв частот 3300-3600 соответствует колебаниям молекул кристаллизационной воды, что вполне может соответствовать смеси продуктов $\text{CuCOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuCl (или $[\text{CuCl}_2]^-$).

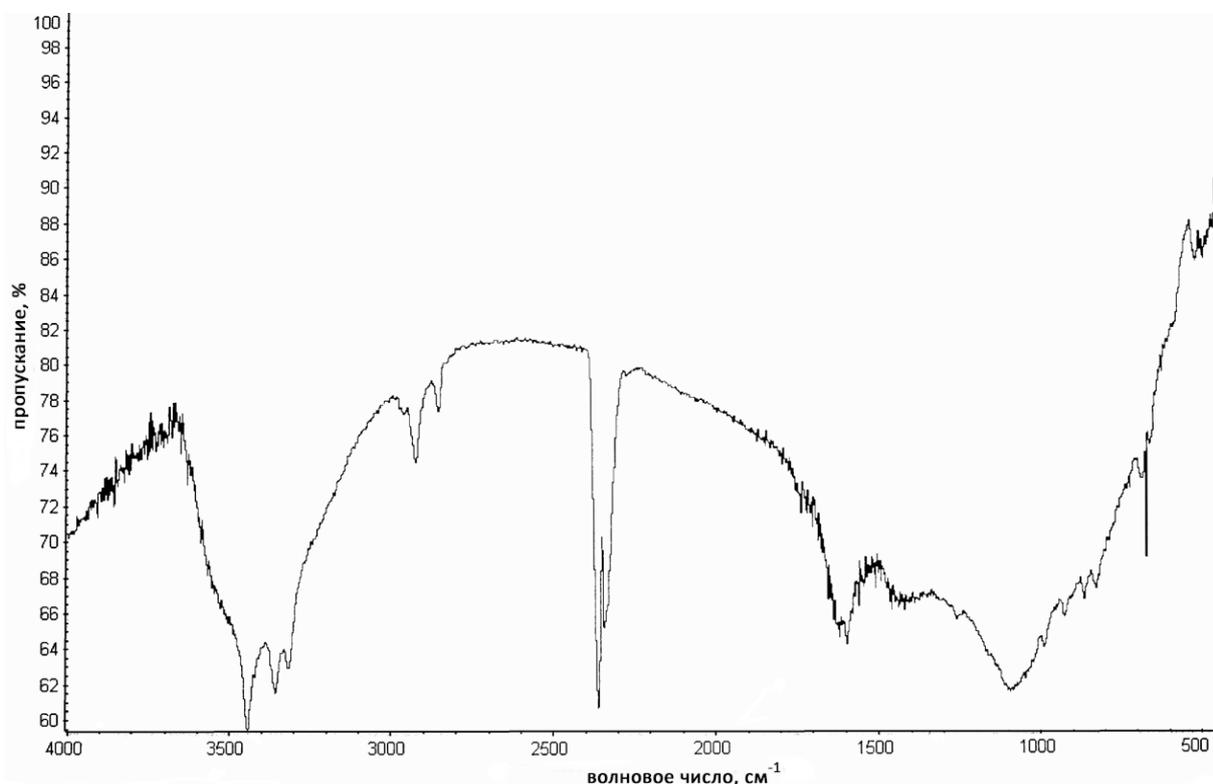


Рис.1. Инфракрасный спектр осадка, полученного гидрокарбонильным способом

На втором этапе чистый осадок CuCl подвергался щелочному гидролизу по реакции:



где остаточное содержание ионов хлора в оксиде меди(I) составило 0,085%.

На третьем этапе полученный оксид меди(I) растворился в серной кислоте:



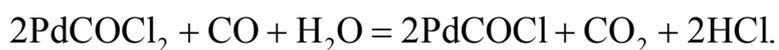
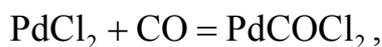
В процессе гидрокарбонилирования достигается степень восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \geq 98\%$, степень осаждения $\text{Cu(I)} > 96\%$, а степень обезмеживания раствора более 94%. Таким образом установлено, что сочетание процесса гидрокарбонилирования с операцией доводки путем обработки раствора порошком меди позволяет технологически полностью удалить медь из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие металлы. Причем по уровню лимитирующих примесей выделяемая из растворов медь соответствует марке M000.

Предложен способ получения высокодисперсного палладиевого порошка с контролируемыми параметрами посредством гидрокарбонильного метода, который заключается в восстановлении растворов хлорида палладия монооксидом углерода. Этот способ позволяет избежать введения дополнительных реагентов, загрязняющих поверхность образующихся частиц, а единственными побочными продуктами являются соляная кислота и диоксид углерода, которые легко удаляются. В известных пределах данный способ позволяет регулировать размер и форму частиц, влиять на размерное распределение частиц в образце порошка.

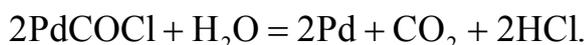
Суммарно процесс можно описать уравнением:



Постадийно:



Дальнейшее восстановление возможно только при увеличении концентрации воды по схеме:



Показано, что использование солянокислых водно-органических растворов карбонилхлорида палладия(I) позволяет влиять на скорость образования металлической фазы, размер и форму частиц, в том числе и

благодаря тому, что частицы палладия образуются исключительно в результате реакции редоксораспада карбонилхлоридного комплекса.

В соответствии с уравнением (2) уменьшение содержания воды в растворе уменьшает скорость восстановления палладия и влияет на физико-химические параметры получаемых порошков, в частности на размеры частиц металла. При проведении экспериментов были выбраны три основных фактора, влияющих на скорость восстановления палладия: концентрации Pd(II) и HCl, а также температура.

Установлено, что температура слабо влияет на процесс, и только при высокой исходной концентрации палладия 60-80 г/дм³ и низком содержании соляной кислоты до 1 моль/дм³ повышение температуры приводит к существенному увеличению крупности порошка с размером частиц более 2 мкм.

Увеличение концентрации соляной кислоты от 6 моль/дм³ в основном вызывает укрупнение частиц, но при высоких температурах и содержании палладия приводит к увеличению дисперсности порошков.

Увеличение концентрации палладия в исходном растворе либо почти не сказывается на размере частиц, либо вызывает как увеличение, так и уменьшение их величины.

Из приведенного анализа сделаны важные для совершенствования технологии получения порошков палладия выводы:

- для получения порошка с низкой насыпной плотностью 1 г/см³ и малым размером частиц в пределах 1 мкм и менее (порошка типа Pd-1) процесс следует вести при температуре 20°C;

- для получения порошка с большими значениями насыпной плотности до 2 г/см³ и размера частиц более 2 мкм (порошка типа Pd-2) температуру процесса следует поддерживать около 80°C.

Выделенный Pd-порошок адсорбирует ионы из раствора, поэтому его необходимо подвергнуть операции промывки, для чего используется обессоленная на ионообменных смолах вода. Как показал анализ, после промывки порошок палладия содержал следующие примеси, %: Na – $3 \cdot 10^{-3}$; Cl⁻ – $3 \cdot 10^{-3}$; Fe – $2 \cdot 10^{-2}$; Pb – $3 \cdot 10^{-3}$. Такой уровень примесей соответствует требованиям ТУ на порошки палладия, используемые для изготовления многослойных керамических конденсаторов.

На основе анализа полученных результатов сделан вывод об экологической чистоте и практически безотходности ГК процесса.

В третьей главе рассмотрены методы диагностики и исследован гранулометрический состав высокочистых тонкодисперсных порошков меди и палладия, полученных по разработанной ГК технологии переработки

сульфатно-хлоридных растворов (смешанных руд, концентратов, низкокачественных промпродуктов, отвалов и аффинажа).

Дан анализ следующих ГК процессов:

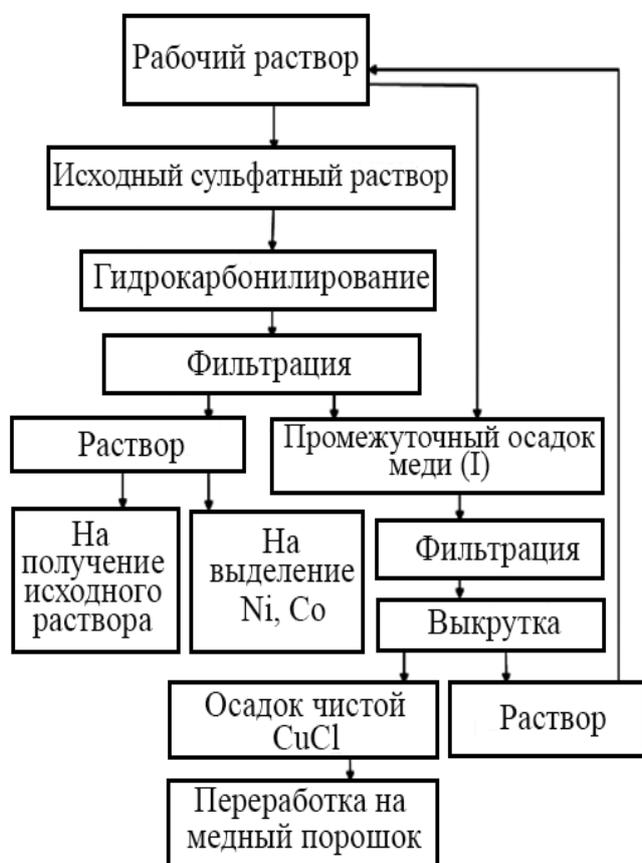


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема ГК процесса получения медного порошка из сульфатно-хлоридных растворов

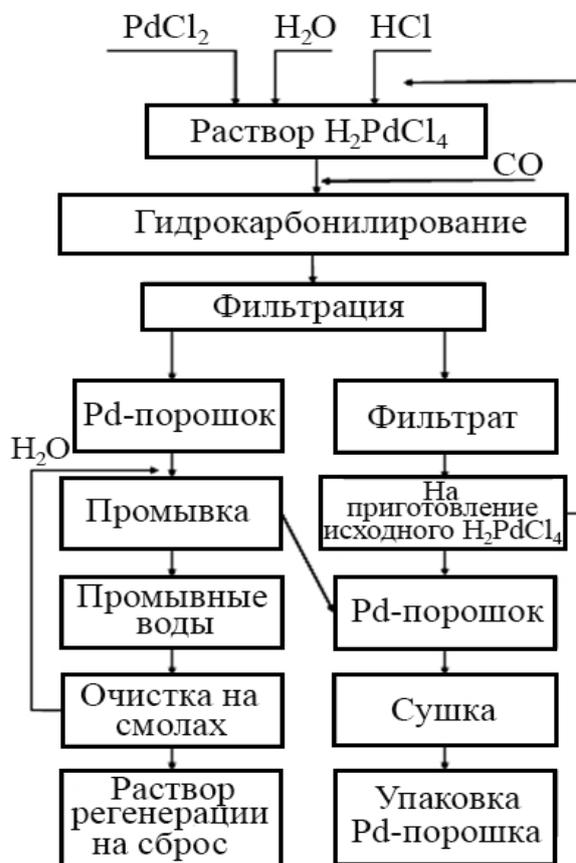


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема ГК процесса получения порошка палладия из раствора H_2PdCl_4

В технологическом процессе (рис. 2) указано выделение $CuCl$, как промежуточного осадка хлорида меди(I), переработка его на Cu_2O гидролитическим разложением в щелочных средах с дальнейшим диспропорционированием оксида меди(I) в серной кислой среде до порошка меди.

Осадок палладия, полученный по ГК схеме (рис. 3), отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили в вакууме при $80-90^{\circ}C$.

Общий принцип разработанных технологических схем получения порошков меди и палладия представлен и подробно описан в главе 2.

В качестве методов исследования композиций и исходных материалов были выбраны растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный анализ (РСМА) с катодолюминесцентной приставкой (КЛ), а также стандартные методы оптической микроскопии, спектрального и химического анализа.

Полученные порошки металлов исследовались на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К» с диапазоном измерений размеров частиц 1,0 - 50 мкм (рис. 4, 5).

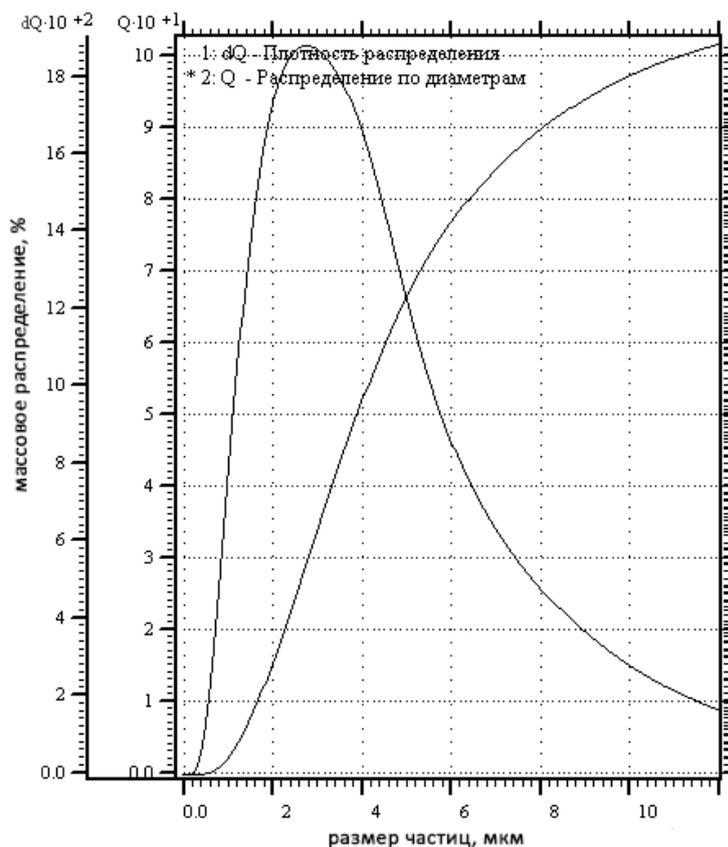


Рис. 4. Гранулометрические показатели порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К»

Функция суммарного объемного распределения Q частиц меди по размерам D выражается несколькими квантилями распределения – D_{10} , D_{25} , D_{50} , D_{75} , D_{90} с соответствующими им диаметрами частиц (рис. 4):

$D_{10} = 1,690$ - 10% частиц имеют диаметр не больше 1,690 мкм;

$D_{25} = 2,511$ - 25% - $\leq 2,511$ мкм;

$D_{50} = 3,927$ - 50% - $\leq 3,927$ мкм;

$D_{75} = 5,982$ - 75% - $\leq 5,982$ мкм;

$D_{90} = 8,950$ - 90% - $\leq 8,950$ мкм.

Средний диаметр частиц – 4,717 мкм, среднеквадратическое отклонение, согласно проведенным расчетам, составило 2,509.

Для подтверждения достоверности результатов эти же пробы порошков меди анализировались с помощью анализатора размеров частиц Microtrac Bluewave с технологией трех лазеров (Tri-laser), имеющего высокую разрешающую способность в диапазоне размеров от 0,01 до 2816 мкм при измерениях гранулометрического состава, особенно в субмикронном диапазоне.

Таким образом, полученный гидрокарбонильным способом порошок меди по размеру частиц лежит в диапазоне 0,5...10 мкм, который весьма востребован для изделий вакуумной и газоразрядной техники.

ГК схема получения порошков палладия обеспечивает получение частиц в диапазоне 1,7...2,7 мкм (рис.5). Полученный продукт востребован в качестве исходного материала для изготовления композитов состава Pd+Pd₅Ва для источников электронов современных малогабаритных вакуумных приборов.

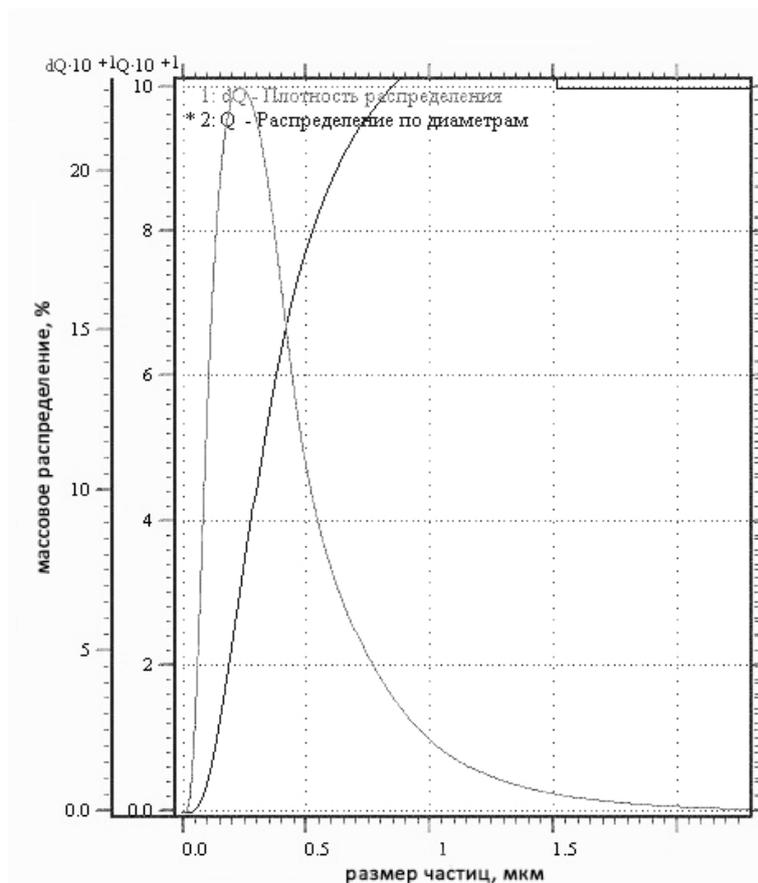


Рис. 5. Гранулометрические показатели порошка палладия, исследованного на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К»

Результаты расчета суммарного объемного распределения частиц палладия по размерам:

$D_{10} = 1,403$ - 10% частиц имеют диаметр не больше 1,403 мкм;

$D_{25} = 2,124$ - 25% - $\leq 2,124$ мкм;

$D_{50} = 3,299$ - 50% - $\leq 3,299$ мкм;

$D_{75} = 5,044$ - 75% - $\leq 5,044$ мкм;

$D_{90} = 7,509$ - 90% - $\leq 7,509$ мкм.

Средний диаметр частиц – 3,957 мкм, среднеквадратическое отклонение составило 2,841.

Полученные порошки палладия подвергали гравиметрическому анализу с помощью счётчика частиц «Coultronics» модели TA2, позволяющего измерять субмикронные частицы в диапазоне от 0,03 до 3 мкм.

Показано, что проведение реакции в водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворах карбонилхлорида палладия(I) в присутствии концентрированной HCl позволяет влиять на скорость образования металлической фазы, размер и форму частиц, в том числе, и благодаря тому, что частицы палладия образуются исключительно в результате реакции окислительно-восстановительного распада карбонилхлоридного комплекса.

Повышение содержания этанола в пределах 64-92% об. приводит к получению порошков с максимальным содержанием наиболее мелких частиц, а также получению порошков с максимальным суммарным содержанием частиц в пределах 1,7...2,7 мкм. Наибольшее влияние на распределение частиц палладия по размеру оказывает ацетон. В присутствии ацетона достигается наибольший выход мелкой фракции и наибольшая степень монодисперсности, а повышение его содержания в растворителе приводит к увеличению выхода наиболее мелкой фракции порошка. Увеличивая долю ацетона в растворе более чем на 50%, можно получать весьма мелкие порошки палладия размером меньше 1 мкм. Так, в нашем эксперименте действием CO на раствор в смеси 80% ацетона и 20% воды был получен порошок палладия, который не задерживается самым плотным фильтром и не отделяется центрифугированием.

Четвертая глава посвящена разработке технологии получения и изучению физических свойств изделий из вторичных порошков палладия и меди. Для целей вакуумной и газоразрядной техники из тонкодисперсных порошков были изготовлены образцы композиционных лент, покрытий цилиндрических катодов и электродов.

С применением полученных интерметаллических соединений Pd_5Ba получены образцы композиционных лент состава $Pd+2\%Pd_5Ba$. Исследование в растровом электронном микроскопе марки EVO-40 фирмы Zeiss, оснащённом

рентгеновским энергодисперсионным спектрометром модели CDDX Flash1106, показало, что в матрице из высокодисперсных порошков Pd частицы Pd₅Ba распределены довольно равномерно. Однако в снятых спектрах отмечена значительная концентрация Si, что связано с тем, что интерметаллид Pd₅Ba изготавливался сплавлением вторичных порошков Pd с Ba в кварцевых ампулах.

В отличие от известных лент палладия с 2% бария по массе, получаемых из стандартных порошков Pd в виде металлосплавных слитков Pd-Ba, исходными материалами в исследуемых композиционных лентах были вторичные порошки палладия высокой чистоты и дисперсности. Причем химическое соединение Pd₅Ba получали из тех же порошков палладия, выплавляя соединение с барием в вакууме. Химическое соединение размалывалось в порошок, а из приготовленной в заданных пропорциях смеси Pd и Pd₅Ba прессовали, спекали и прокатывали заготовку в валках открытой клетки стана в ленту требуемой толщины.

Из композиционной ленты двухфазного состава формировали методом глубокой вытяжки цилиндрические катоды. Часть образцов катодов получали путем крепления композиционной ленты к цилиндрическому керну методом диффузионной сварки. И третья серия образцов катодов изготавливалась путем холодного прессования смеси порошков Pd-2%Pd₅Ba в виде цилиндров с последующим спеканием.

Качественный спектральный анализ образцов из композиционной палладий-бариевой ленты показал, что в них, наряду с Si, наблюдаемом в количествах менее 0,005% по массе, остальные определяемые примеси составляли менее 0,001% по массе.

Исследования неотожженной и неактивированной композиционной ленты Pd-Pd₅Ba были проведены с участием автора в НИИ ПМТ, г. Москва.

Проведенные исследования показали, что палладиевая матрица имеет включения Pd₅Ba и дефекты несплошности композиционной ленты. По характеру дефекта можно судить о том, что примененный термомеханический режим прокатки порошков ленты пока не оптимален, и он должен быть уточнен на этапе предсерийного производства лент и полос из порошковой Pd+2%Pd₅Ba шихты.

На рис. 7 приведено изображение дефекта (точка Т.1). Параметры эксперимента приведены в нижней части рис. 6 и рис. 7

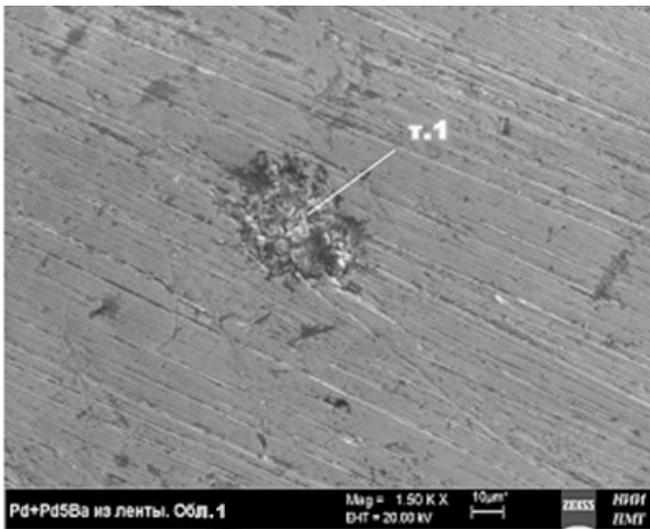


Рис. 6. Дефект на поверхности композиционной ленты при высоком разрешении

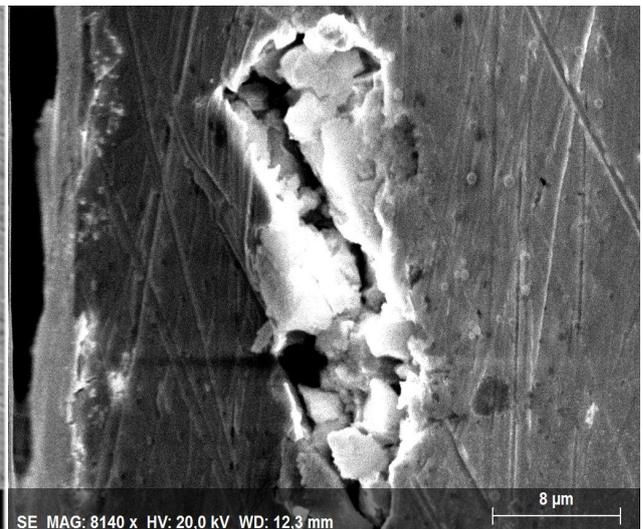


Рис. 7. Крупный дефект при съемке торца композиционной ленты Pd+2%Pd₅Ba

На рис. 8 приведен элементный состав области 1 Pd-Ba ленты в центре темного дефекта (точка Т.1). Видно, что наряду с ожидаемым Pd и Ba, а также Si, в спектре присутствует C и Cu.

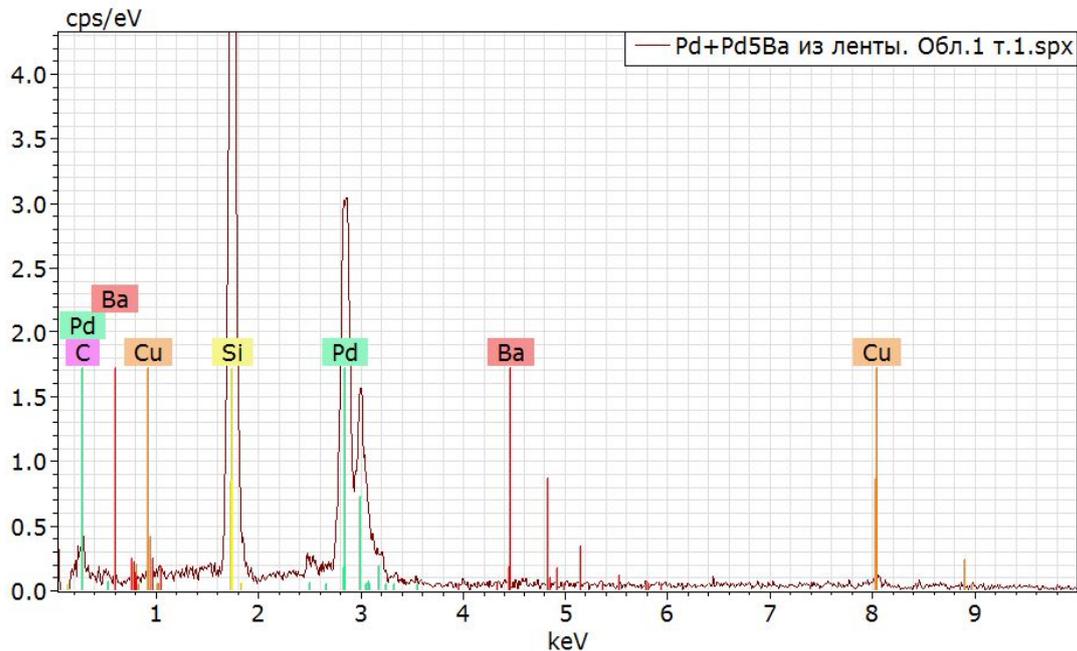


Рис. 8. Спектрограмма элементного состава Pd-Ba композиционной ленты, снятая в области 1 (точка Т.1, темное пятно на рис. 6).

В то же время спектрограмма, снятая с центра светлой точки (рис. 7), приведенная на рис. 9 показывает, что в таких точках сосредоточен

интерметаллид Pd₅Ba, поскольку наблюдаются четкие пики палладия и бария. Наличие в спектре углерода, как и в точке Т.1, позволяет утверждать, что «загрязнение» композиционной Pd-Ba ленты происходит на этапах термообработки и прокатки.

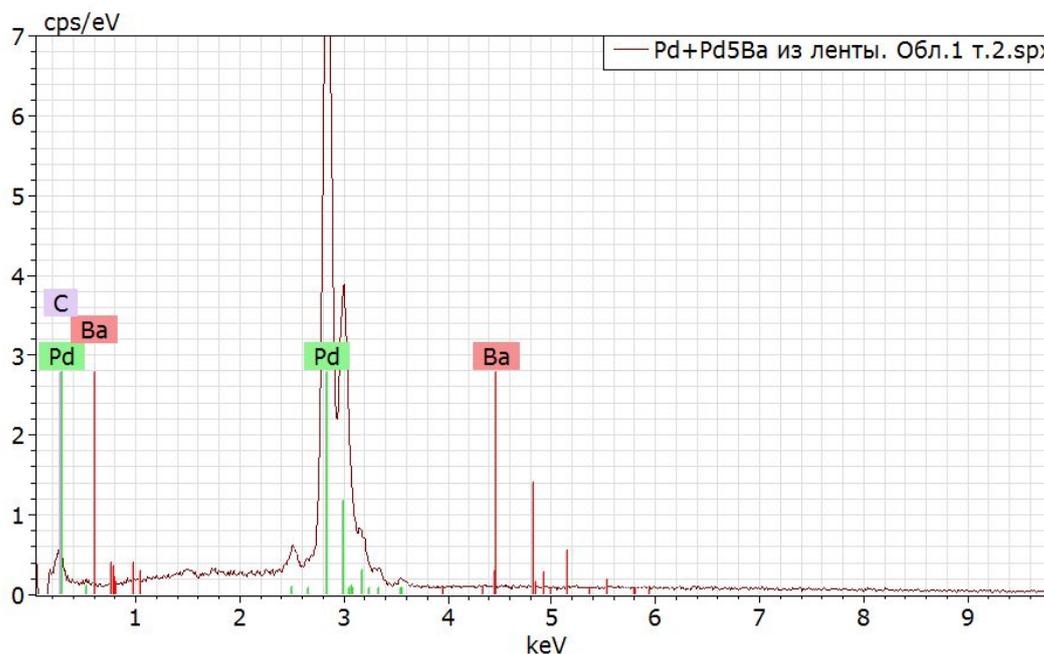


Рис.9. Спектрограмма элементного состава Pd-Ba композиционной ленты, снятая в области 1 (светлое пятно на рис. 7)

Катоды, изготовленные из композиционной ленты, при испытаниях в магнетронных приборах по своим вторично-эмиссионным свойствам не отличались от тех, которые наблюдались у классических металлосплавных палладий-бариевых катодов.

Из порошков меди были спрессованы наноструктурированные втулки (регенераторы CO₂), которые после окисления и получения на их поверхности закиси меди (Cu₂O) были армированы на поверхность цилиндрических электродов, изготовленных из палладиевой ленты. Образцы композиционных лент и изделий из вторичных порошков палладия и меди показаны на рис. 10.

Испытания на долговечность проведены в газоразрядных экспериментальных приборах в смеси CO₂:N₂:Xe:He=1:1:0,5:4 при общем ее давлении 20 мм. рт. ст. Парциальные давления компонентов газовой смеси в этих приборах не вышли за пределы требований, которые предъявляются к ним в отпаянных CO₂-лазерах.



Рис. 10. Различные типы образцов композиционных лент и источников электронов, изготовленных на основе вторичных тонкодисперсных порошков палладия и меди

Выводы по работе:

1. Предложен технологический процесс гидрокарбонильного восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, кинетика которого характеризуется наличием периода индукции ($\tau_{\text{инд.}}$) и участка с постоянной скоростью восстановления при значительных изменениях концентрации Cu(II) в растворе. Механизм ГК восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ имеет два направления - каталитическое и автокаталитическое, где в обоих случаях восстановителем являются координированные молекулы CO , которые находятся в активированном состоянии. Учитывая высокую скорость восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ даже при малой концентрации Pd(II) автоклавное каталитическое направление вносит основной вклад в протекание реакции ГКП.

2. Определены критерии выбора промышленных отходов, содержащих медь и палладий, позволяющие использовать гидрокарбонильный метод для максимального выделения из них порошков заданного гранулометрического состава и частоты апробацией разных технологических схем.

3. Предложены и исследованы варианты технологических процессов выделения меди и палладия из растворов с низким их процентным содержанием с применением гидрокарбонильного способа, а также поэтапная последовательность их осуществления, основанная на физико-химических свойствах участвующих реагентов. Установлены оптимальные параметры этих

процессов, обеспечивающие степень извлечения этих металлов до 90% с возможной регенерацией исходного раствора, что в целом свидетельствуют о экологичности и практически безотходности данного процесса.

4. Показано, что оптимизированные и адаптированные режимы каталитического гидрокарбонильного процесса восстановления позволяют получать высокочистые микроразмерные порошки меди, по размеру частиц лежащие в диапазоне 0,5...10 мкм, и палладия в диапазоне 1,7...2,7 мкм, что отвечает требованиям к исходным материалам для изготовления изделий вакуумной и газоразрядной техники.

5. Установлено, что полученные изделия из гидрокарбонильных порошков, обладают комплексом физических параметров, характерных для их аналогов, изготовленных из стандартных порошков, что подтверждают их всесторонние испытания в малогабаритных вакуумных СВЧ-приборах и CO₂-лазерах. Парциальные давления компонентов газовой смеси CO₂:N₂:Xe:He=1:1:0,5:4 в этих приборах не вышли за пределы требований, которые предъявляются к ним в отпаянных CO₂-лазерах.

6. Предложены и апробированы способы получения наноструктурированных электродов из вторичных тонкодисперсных порошков меди, композиционных лент и вторично-эмиссионных катодов из шихты Pd+2%Pd₅Va для миниатюрных магнетронов и CO₂-лазеров.

7. Разработанные физико-химические основы получения гидрокарбонильных порошков меди и палладия, а также техника создания на их основе композиционных изделий ЭКБ востребованы в производстве и внедрены в учебный процесс ВУЗа.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Федосеев И.В., Максимов В.В. Селективное выделение меди при гидрокарбонилировании сульфатно-хлоридных растворов цветных металлов // Цветные металлы. 2010. № 12. С. 39-40 (0,25 п.л. / 0,125 п.л.).

2. Федосеев И.В., Максимов В.В. Использование гидрокарбонильного процесса в совершенствовании технологии производства меди // Цветные металлы. 2012. № 9. С. 21-24 (0,25 п.л. / 0,125 п.л.).

3. Коржавый А.П., Максимов В.В., Федоров В.О. Получение исходных материалов для электронной компонентной базы радиоэлектронного производства // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21. № 1. С. 9-14 (0,63 п.л. / 0,21 п.л.).

4. Перспективные исходные материалы для получения наноструктур элементов изделий вакуумной и газоразрядной техники / Максимов В.В. [и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21. №3. С. 35-39 (0,63 п.л. / 0,16 п.л.).

5. Физико-технические особенности наноструктурированных электродов для вакуумных и газоразрядных приборов / Максимов В.В. [и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21. № 8. С. 64-68 (0,63 п.л. / 0,16 п.л.).

6. Шаталов В.К., Максимов В.В. Получение композиционных материалов на основе порошков меди и палладия для изделий вакуумной и газоразрядной техники // Научные технологии. 2018. Т. 18. № 11. С. 28-31 (0,63 п.л. / 0,16 п.л.).

7. Федосеев И.В., Максимов В.В. Механизм каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ под действием CO в присутствии хлорокомплекса Pd(II) // Высокие технологии, исследования, промышленность: Сборник трудов Девятой международной научно-практической конференции. Санкт-Петербург. 2010. Т. 1. С. 433-434 (0,13 п.л. / 0,065 п.л.).

8. Максимов В.В., Федосеев И.В. Использование гидрокарбонильного процесса в технологии получения меди // Наука и Современность: Сборник материалов XIV Международной научно-практической конференции. Новосибирск. 2011. С. 262-264 (0,19 п.л. / 0,095 п.л.).

9. Федосеев И.В., Максимов В.В., Логинова А.Ю. Механизм гидрокарбонильного процесса каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ // Сборник научных трудов Sworld. Одесса. 2012. Т. 32. № 3. С. 56-61 (0,26 п.л. / 0,087 п.л.).

10. Maksimov V.V., Chausov F.F. Determination of the composition of sediment in catalytic reduction by hydrocarbonil metod // Е-журнал. Research Bulletin SWorld «Modern scientific research and their practical application». Vol. J21416. P. 4-7. <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/e-journal/2227-6920/j214/23541-j21416> (дата обращения November 2014) (0,15 п.л. / 0,075 п.л.).

11. Максимов В.В., Чаусов Ф.Ф. Определение состава осадка при каталитическом восстановлении $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ гидрокарбонильным способом // Сборник научных трудов Sworld. Одесса. 2014. Т. 30. № 3. С. 10-12 (0,23 п.л. / 0,115 п.л.).

12. Максимов В.В., Матеров А.А., Мирзоев Э.Э. Определение выхода меди полученной гидрокарбонильным способом // Наука XXI века: Теория, Практика и Перспективы: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа. 2015. С. 23-25 (0,19 п.л. / 0,063 п.л.).

13. Максимов В.В., Николаева Т.С. Определение размера частиц порошков меди полученных гидрокарбонильным способом // Фундаментальные и прикладные научные исследования: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа. 2015. С. 11-13 (0,28 п.л. / 0,14 п.л.).

14. Определение состава осадка, выхода меди и размера частиц, полученных гидрокарбонильным методом / Максимов В.В. [и др.] // Химия в нехимическом вузе: Материалы Третьей Всероссийской конференции. Москва. 2016. С. 139-144 (0,21 п.л. / 0,053 п.л.).

15. Пчелинцева Н.И., Максимов В.В., Челенко А.В. Получение высокодисперсных порошков палладия и применение их в изделиях газоразрядной техники // Новая наука: История становления, современное состояние, перспективы развития: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа. 2017. Ч. 3. С. 3-5 (0,17 п.л. / 0,06 п.л.).

16. Пчелинцева Н.И., Максимов В.В., Челенко А.В. Испытания композитных рабочих поверхностей трубок малогабаритных СО₂-лазеров на долговечность // Теория и практика высоких технологий в промышленности: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа. 2017. С. 61-64 (0,26 п.л. / 0,087 п.л.).

17. Федоренко Е.И., Максимов В.В. // Особенности получения изделий ЭКБ из вторичных порошков меди. Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции. Калуга. 2018. Т. 3. С. 232-234