

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКР И СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC<sub>1-x</sub>

Шатрова К.Н.  
E-mail: kns2@tpu.ru

*Научный руководитель: д.т.н., профессор, Сивков А.А., ТПУ ЭНИИ*

В течение последних двух десятилетий было предпринято немало попыток синтеза и спекания нанопорошка карбида вольфрама для получения материала с нанокристаллической структурой. Неподдельный интерес к карбиду вольфрама в нанокристаллическом состоянии обусловлен потенциальной возможностью улучшения его механических свойств. Это позволит увеличить срок эксплуатации и надежность инструментов, созданных из карбида вольфрама. К настоящему времени уже предлагается большое количество методов его получения от перемалывания порошков вольфрама и графита в шаровой мельнице до сложного химического процесса синтеза.

Известны попытки получения карбида вольфрама нагревом в солнечной печи непосредственно из смеси порошков графита и вольфрама [1]. Наночастицы карбида вольфрама синтезировали, используя в качестве исходных веществ метавольфрамат аммония и глюкозу [2]. Также известен способ получения WC из руды, содержащей вольфрам, путем ее смешивания с активированным углем и нагреванием в автоклаве [3].

Анализ результатов теоретических и экспериментальных данных показывает, что одним из возможных путей получения карбида вольфрама является реализация синтеза в газофазовой системе с использованием в качестве исходных веществ углерода и вольфрама. Требуемые P, t-параметры могут быть получены в головном скачке уплотнения ударно-волновой структуры гиперзвуковой (до 10 км/с) импульсной струи вольфрам-углеродной плазмы, истекающей в замкнутое пространство, заполненное аргоном (нормальные условия).

В эксперименте такая система взаимодействия реализуется с помощью импульсного (до 500 мкс) сильноточного (порядка 10<sup>5</sup> А) коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами [4] по методике, представленной в статье [5]. Исходный вольфрам и углерод (сажа) в виде порошков закладываются в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда типа Z-пинч, ускоряемого в коаксиальной системе. Электропитание ускорителя осуществляется от импульсного источника – генератора импульсов тока с максимальной запасаемой энергией до 360 кДж. Плазменный выстрел производится в герметичную камеру-реактор, заполненную технически чистым аргоном при нормальных давлении и температуре. Вскрытие камеры и сбор синтезированного порошкообразного продукта производились после естественного охлаждения и осаждения взвешенных частиц на стенках реактора. В результате получен темно-серый порошкообразный продукт. Синтезированный материал без какой-либо предварительно обработки исследовался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр Shimadzu XRD7000, CuK<sub>α</sub>-излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (электронные микроскопы Philips SM 12, JEOL JEM 2100F).

В представленной серии опытов было установлено зарядное напряжение 3 кВ, а емкость батареи конденсаторов составила 6 мФ, что соответствовало энергии W<sub>з</sub> = 27 кДж. Амплитуды напряжения U<sub>max</sub>, тока I<sub>max</sub>, мощности P<sub>max</sub> и выделяемая в процессе разряда энергия W для каждого из опытов представлены в таблице 1. Также в таблице представлены массы исходных смесей порошков вольфрама и углерода m<sub>исх</sub> и масса полученного порошка m<sub>п</sub>.

*Таблица 1. Параметры экспериментов*

№ опыта	1	2	3	4
W <sub>з</sub> , кДж	27	27	27	27
m <sub>исх</sub> , г	0,375	0,560	0,625	0,800
W/C (масс)	2	8,3	4	1,9
U <sub>max</sub> , кВ	1,310	1,338	1,264	1,140
I <sub>max</sub> , кА	118,864	111,872	117,116	118,864
P <sub>max</sub> , МВА	132,935	112,793	153,469	127,694
W, кДж	18,034	16,893	19,014	17,466
m <sub>п</sub> , г	0,210	0,365	0,400	0,445

На рисунке 1 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза, согласно которой полученный материал состоит из нескольких ультрадисперсных кристаллических фаз: вольфрама W, карбидов вольфрама  $W_2C$  и  $WC_{1-x}$  и графита gC. Качественный рентгенофазовый анализ продукта проведен с помощью базы структурных данных PDF 2+. Соотношение фаз в продукте синтеза было определено с помощью метода независимого эталона [6]. Результаты анализа приведены в таблице 2.

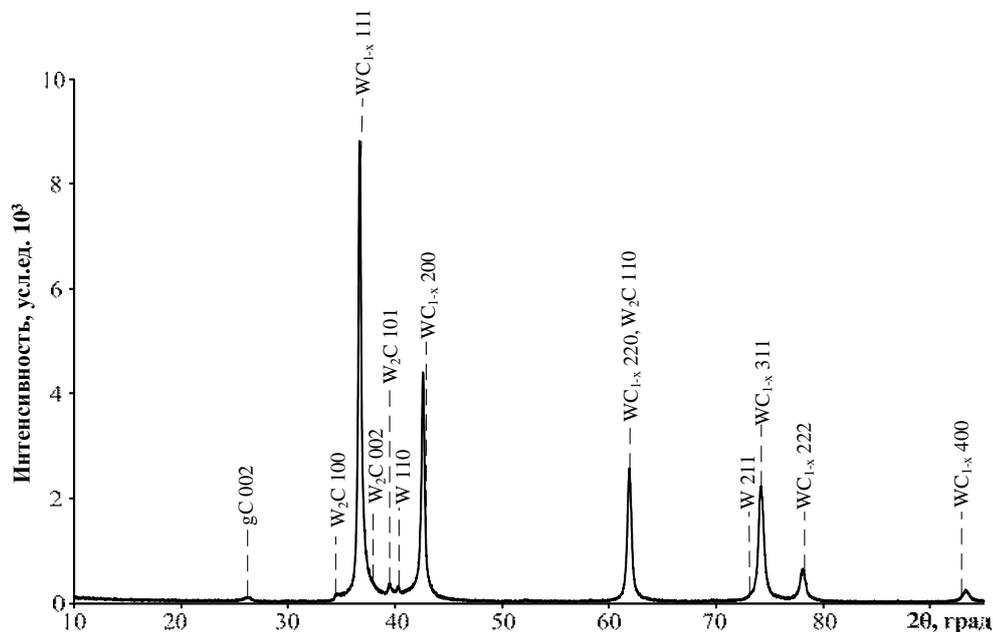


Рисунок 1. Типичная рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Таблица 2. Результаты количественного анализа

№ опыта	1	2	3	4
$WC_{1-x}$ , %	97,81	99,04	97,63	96,69
Остальные фазы, %	2,19	0,96	2,37	3,71
ОКР, нм	38	47	64	50

По формуле Дебая-Шеррера оценены ОКР для каждого из опытов. Рассчитанные значения приведены также в таблице 2.

На рисунке 2 представлены результаты электронной просвечивающей микроскопии продукта синтеза. Анализ микроэлектронных снимков показал, что полученный продукт состоит из двух типов объектов (рисунок 2а). Первый – округлые частицы размером до 500 нм, темные, не пробивающиеся электронным пучком, как видимо, соответствующие фазам карбида вольфрама. Второй – менее плотные объекты с неразличимой морфологией при данном разрешении. На картине дифракции электронов (рисунок 2б) можно идентифицировать 2 размытых кольца, как видимо, принадлежащие фазе ультрадисперсного графита, и отдельные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям фаз карбида вольфрама.

На рисунке 2в приведен HRTEM-снимок отдельной частицы карбида вольфрама размером около 30 нм. Объект имеет форму правильного многоугольника, который окружен оболочкой, предположительно, графитовой. Оболочка состоит из приблизительно 12-15 атомных слоев с межплоскостным расстоянием около 3,5 Å. Эта величина с учетом возможных погрешностей определения межплоскостного расстояния по HRTEM-снимку может быть отнесена к  $d_{002}=3,395$  Å фазы графита.

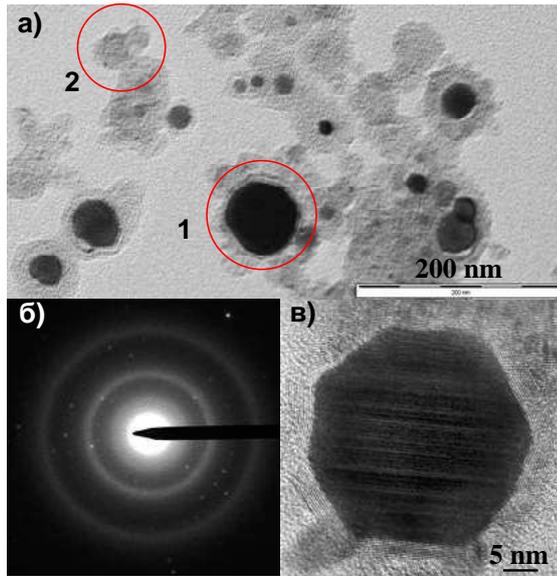


Рисунок 2. Типичные микроэлектронные снимки синтезированного продукта: а, в; картина дифракции электронов – б

По многочисленным ТЕМ-снимкам построены гистограммы распределения частиц по размерам. При этом учитывались объекты только первого типа (карбид вольфрама). Согласно гистограмме распределения частиц по размерам размер частиц практически не превышает 50 нм, а явно выраженный максимум распределения приходится на диапазон от 10 до 20 нм.

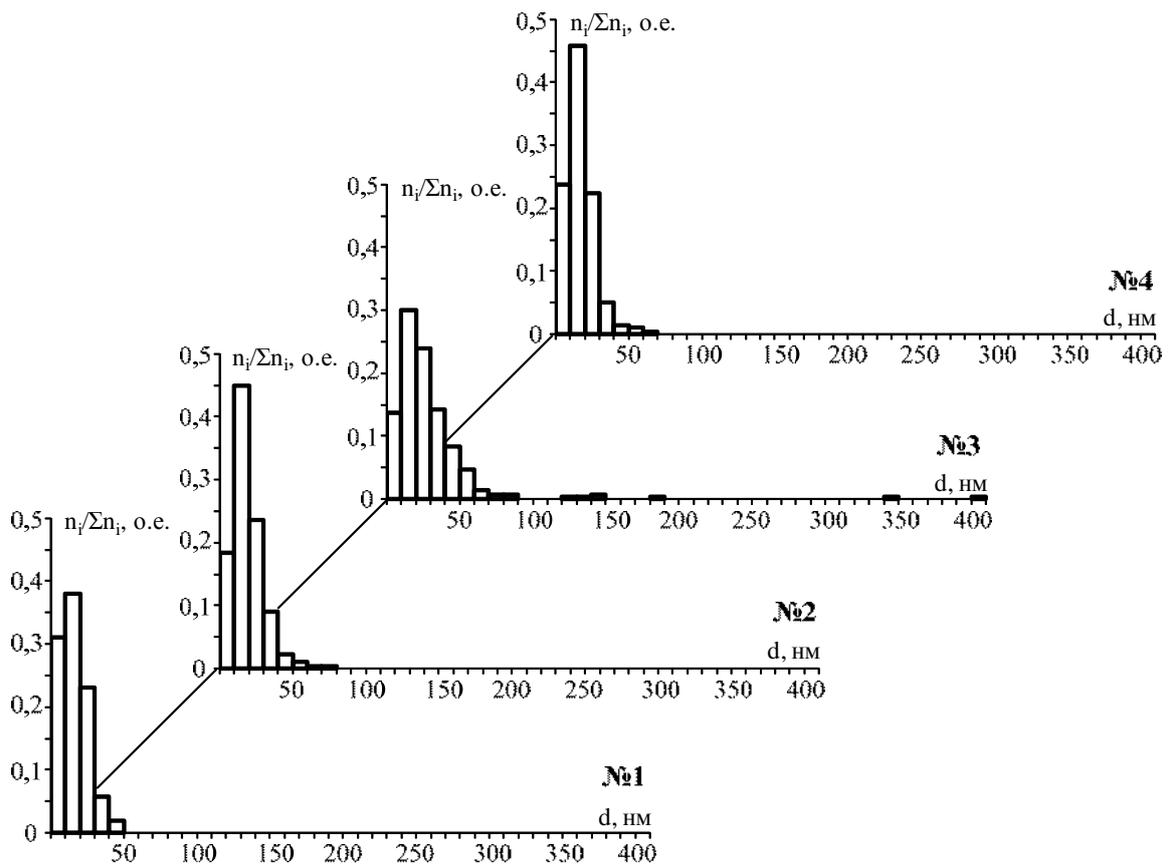


Рисунок 3. Гистограммы распределения частиц по размерам

В работе приведены результаты исследований продуктов плазмодинамического синтеза системы вольфрам-углерод для серии экспериментов. С помощью рентгеновской дифрактометрии

определены фазовые составы синтезируемых материалов: вольфрам W, карбиды вольфрама  $W_2C$  и  $WC_{1-x}$  и графит gC. Также рассчитаны количественные составы продуктов синтеза, согласно которым во всех опытах основную часть составляет нестехиометрическая фаза карбида вольфрама  $WC_{1-x}$  (более 96%). С помощью формулы Дебая-Шерера определены ОКР для каждого из опытов, которые находятся в диапазоне 38-64 нм. При этом согласно гистограммам распределения частиц по размерам явно выраженный максимум распределения приходится на диапазон от 10 до 20 нм. Так как в серии экспериментов размер ОКР превышает размеры частиц, формирующих максимум распределения, то можно утверждать, что средний размер частиц равен приблизительно равен ОКР.

#### Список литературы

1. Fernando Almeida Costa Oliveira, Bernard Granier, Jean-Marie Badie, Jorge Cruz Fernandes, Luis Gueerra Rosa, Nobumitsu Shohoji. Synthesis of tungsten sub-carbide  $W_2C$  from graphite/tungsten powder mixture by eruptive heating in a solar furnace// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- 2007.- N 25.- P. 351-357.
2. Yongzhong Jin, Dongliang Liu, Xinyue Li, Ruisong Yang. Synthesis of WC nanopowders from novel precursors// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.- 2011.- N 29.- P. 372-375.
3. Harjinder Singh, Pandey O. P. Single step synthesis of tungsten carbide (C) nanoparticles from scheelite ore// Ceramics International.- 2013.- N 39.- P. 6703-6706.
4. Патент № 2431947 РФ. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30.04.2010; Опубликовано 20.11.2011, Бюл. №29.
5. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодispersных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы// Нанотехника.- 2009. - N 2(18).- С. 38-44.
6. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Изд-во «Металлургия», 1970, 2-е изд., с. 366.
7. Курлов А.С., Гусев А.И. фазовые равновесия в системе W – C и карбиды вольфрама// Успехи химии. Т. 75.- 2006.- № 7.- С. 687-708.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ НА ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

Юнда Е.Н., Годымчук А.Ю.  
eny@tpu.ru

*Научный руководитель: доцент, Годымчук А.Ю., ТПУ*

### Введение

Стремительное увеличение производства нанопорошков обуславливает неизбежный контакт человека и наночастиц в рабочих условиях, а также попадание нанообъектов в окружающую среду. В г. Томске суммарное производство нанопорошков достигает 2 т. в год, большую часть из которых составляют нанопорошки металлов [1]. Поэтому актуальным становится вопрос определения токсических свойств металлических наночастиц.

В экотоксикологии при определении токсичности гидробионтов обязательной является стадия приготовления суспензий наночастиц. При этом условия пробоподготовки наночастиц оказывают влияние на их токсичность. Согласно теории ДЛВО при попадании в жидкую среду на поверхности наночастиц образуется двойной электрический слой [2], и любое воздействие на систему будет сказываться на их электроповерхностных свойствах, а, следовательно, возможно, и на токсичности.

Разнообразие постоянно синтезируемых материалов, развитие новых способов их получения, малый размер получаемых наночастиц, высокая поверхностная энергия – все это затрудняет предсказание изменения свойств наночастиц при изменении условий окружающей их среды и способа обработки этой среды. Поэтому накопление информации о свойствах подобных дисперсных систем является актуальной задачей нанотехнологий, токсикологии, экологии и медицины. Истинный заряд наночастиц в тестовой среде зависит от выбора растворителя, условий обработки суспензий и других параметров [3]. Поэтому целью настоящей работы являлось определение влияния условий приготовления водных суспензий на электрокинетический потенциал металлических частиц.