

# Наночастинки карбідів вольфраму – перспективний матеріал для модифікування і армування

Р. А. Сергієнко, кандидат технічних наук  
А. М. Верховлюк, доктор технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*Розроблено технологічні режими одержання наночастинок карбиду вольфраму, які інкапсульованих у графітові оболонки методом плазмового розряду в органічній рідині. За допомогою рентгеноструктурного аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії досліджено структуру вихідних і відпалених наночастинок. Встановлено, що відпалювання за температури 1173 К в атмосфері аргону призводить до трансформації високотемпературних карбідів  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  в гексагональний карбід  $WC$ , стабільний при кімнатній температурі. Вуглецеві нанокapsули з карбідними ядрами можуть бути використані в якості модифікуючих добавок і високотвердих армуючих фаз в композиційних матеріалах.*

Підвищений інтерес до наноматеріалів пов'язаний з перспективою створення нових унікальних матеріалів [1]. На даний час існуючі методики не дозволяють отримувати об'ємні наноструктурні зразки, але поєднання нано- і макроструктурних матеріалів є перспективним, зокрема при створенні композиційних матеріалів. В основі більшості композиційних матеріалів закладено ідею поєднання жароміцності тугоплавкого компонента з пластичністю більш легкоплавкого металу. Наряду з цим збільшення дисперсності структурних елементів відкриває можливості створення нових типів матеріалів, які об'єднують високу міцність і пластичність. Карбід вольфраму  $WC$  широко використовується при виробництві жароміцних матеріалів завдяки своїм унікальним фізичним властивостям (висока твердість, температура плавлення  $(3058 \pm 5 \text{ K})$ , зносостійкість та високий модуль пружності [2]. Авторами робіт [3, 4] показано, що композити, які містять наночастинки карбиду вольфраму у кобальтовій матриці, мають вищі механічні властивості, ніж матеріали з частинками мікронних розмірів.

Традиційний процес отримання наночастинок порошків карбиду вольфраму зводиться до розкладання сполук вольфраму з наступним його відновленням вуглецем [5, 6]. Прикладом може бути процес, що протікає в результаті хімічної реакції у паровій фазі між гексахлоридом вольфраму  $WCl_6$  і суміші газів  $CH_4/H_2$  [7]. В основному карбід вольфраму отримують прямою карбюризацією порошку вольфраму або оксиду вольфраму  $WO_3$  в потоці водню в інтервалі температур від 1573 К до 1973 К [7 – 9]. До методів механічного виробництва карбиду вольфраму належить високоенергетичне подрібнення

суміші порошків вольфраму та сажі у кульовому чи планетарному млині [10, 11]. Інший метод, який призводить до отримання наночастинок карбідів різних металів, які інкапсульовані у графітові оболонки (вуглецеві нанокapsули) – це одночасне випаровування та конденсація металу та вуглецю в плазмовому розряді. Так, наприклад, інкапсульовані наночастилки карбідів вольфраму з ядрами, які складаються з фаз  $W_2C$  та  $WC_{1-x}$ , були одержані за допомогою електричного розряду в рідкому органічному середовищі [12], а також дугового розряду в інертному газі [13, 14].

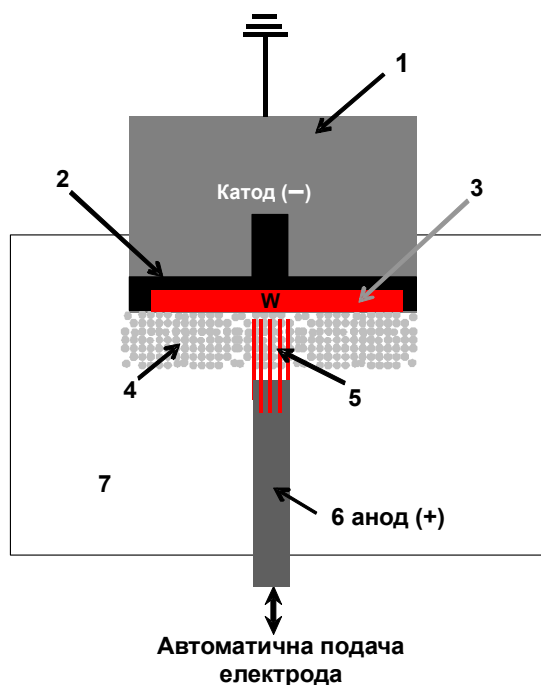


Рис. 1. Схема експериментальної установки. 1 – ультразвуковий титановий хвилевід, 2 – залізний наконечник, 3 – вольфрамова пластина, 4 – кавітаційне поле, 5 – набір вольфрамових дрітків діаметром 0,3 – 0,5 мм, 6 – залізний анод, 7 – скляний стакан з органічною рідиною.

розряді утворювались частинки карбідів вольфраму, які гартувались в рідкому органічному середовищі. Результати рентгенофазового аналізу зразків у вихідному стані та після відпалу за температури 1173 К представлено на рис. 2. Видно, що формування високотемпературних фаз  $WC_{1-x}$  та  $W_2C$  відбувається в процесі гартування наночастинок (рис. 2 а). Кристалічна структура  $W_2C$  являє собою спотворену гексагональну ґратку зі щільним пакуванням атомів вольфраму, в якій атоми вуглецю заповнюють половину октаедричних міжвузловин. Гранецентрована кубічна фаза  $WC_{1-x}$  стабільна за температури вище 2803 К, нижче якої відбувається евтектоїдне розпадання на фази  $W_2C$  та  $WC$  [2]. Фаза  $WC_{1-x}$  утворюється при великих швидкостях охолодження, що узгоджується з даними робіт [12 – 14]. У вихідному стані також фіксуються дифракційні піки невеликої інтенсивності від гексагональної фази  $WC$  (рис. 2 а). Дифракційна картина після відпалу за температури 1173 К протягом

В даній роботі наночастилки карбідів вольфраму, інкапсульовані у графітові оболонки, отримували за допомогою низьковольтного (55 В) електричного плазмового розряду в ультразвуковому кавітаційному полі рідкого етилового спирту (рис. 1). Під час появи вібруючих кавітаційних бульбашок з'являвся плазмовий розряд між анодом (набір вольфрамових дрітків чистотою 99,9 %, діаметром 0,3 – 0,5 мм, довжиною 10 – 15 мм) і нижньою поверхнею катодом. Кавітаційне поле збільшувало електричну провідність органічного середовища завдяки утворенню високоенергетичних частинок (радикалів, атомів, іонів) при розщепленні молекул газів всередині кавітаційних бульбашок.

Під час випаровування вольфрамового аноду і розкладання етилового спирту в плазмовому

години (рис. 2 б) ілюструє збільшення інтенсивності дифракційних піків від фази WC та зменшення інтенсивності піків від високотемпературних фаз WC<sub>1-x</sub> і W<sub>2</sub>C. Таким чином, при невисоких швидкостях нагріву, а потім охолодженні (5 – 10 К/хв) в атмосфері аргону, головним чином формується гексагональна фаза WC, стабільна при кімнатній температурі. За таких умов високотемпературні фази WC<sub>1-x</sub> та W<sub>2</sub>C розпадаються, що узгоджується з рівноважною діаграмою стану «вольфрам-вуглець» [2].

Морфологію вихідного порошку, отриманого за допомогою плазмового розряду, представлено на рис. 3 а. Зразок містить майже сферичні частинки карбідів вольфраму, аморфний вуглець і графітові частинки довільної форми (рис. 3 а, б). Що стосується частинок карбідів вольфраму, то вони мають широкий спектр розмірів. На низькороздільних зображеннях, отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопу, видно сферичні частинки карбідів діаметром від 70 до 1000 нм (рис. 3 а). При цьому досить часто трапляються скупчення наночастинок карбідів вольфраму в графітовій матриці (рис. 3 б). Високороздільні зображення дають можливість проаналізувати окремі наночастинки діаметром від 20 до 70 нм з середнім розміром приблизно 40 нм (рис. 3 г). В процесі відпалювання зразка при температурі 1173 К спостерігається спікання наночастинок і з'являються агломерати, що призводить до збільшення розміру окремих частинок.

Зображення, отримані за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу, дозволили виявити наночастинки діаметром менше, ніж 20 нм з середнім розміром приблизно 8 нм (рис. 4 а). Електронна дифрактограма наночастинок (рис. 4 б) підтвердила результати аналізу рентгенівської дифракції (рис. 2 а). Набір дифракційних кілець ((111), (200), (220), (311), (222)) свідчить про те, що вихідні частинки WC<sub>1-x</sub> мають кубічну структуру (рис. 4 б). Дифракційне кільце 002 з індексом «С» створено графітовими площинами вуглецевих оболонок наноканул і графітових листів. Одну з типових вуглецевих наноканул з ядром карбиду вольфраму наведено на рис. 4 в. Зображення з високим роздільним розкриває деталі вуглецевої оболонки (рис. 4 г). Відстань між графітовими шарами в оболонці складає приблизно 0,34 нм, що відповідає відстані між площинами (002) кристалічної ґратки у графіті. В даному випадку графітова оболонка повністю покриває ядро, а товщина оболонки майже однорідна по всій поверхні наночастинок.

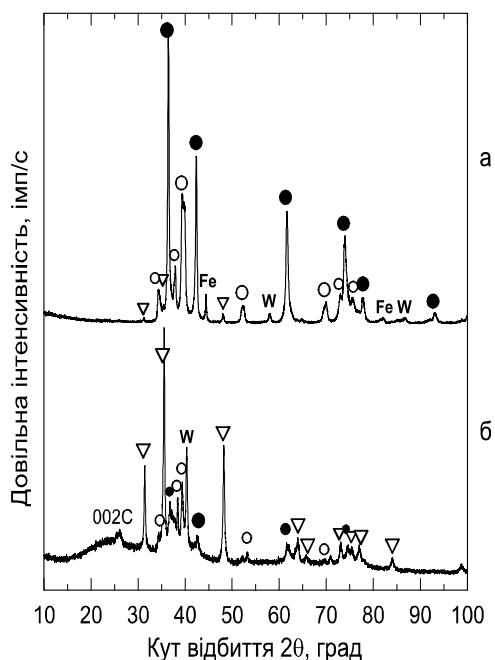


Рис. 2. Рентгенограми отриманих порошків (суміш наночастинок карбідів вольфраму з графітовими частинками). а – вихідний стан, б – після відпалювання за температури 1173 К в атмосфері аргону. ● – WC<sub>1-x</sub>, ▽ – WC, ○ – W<sub>2</sub>C.

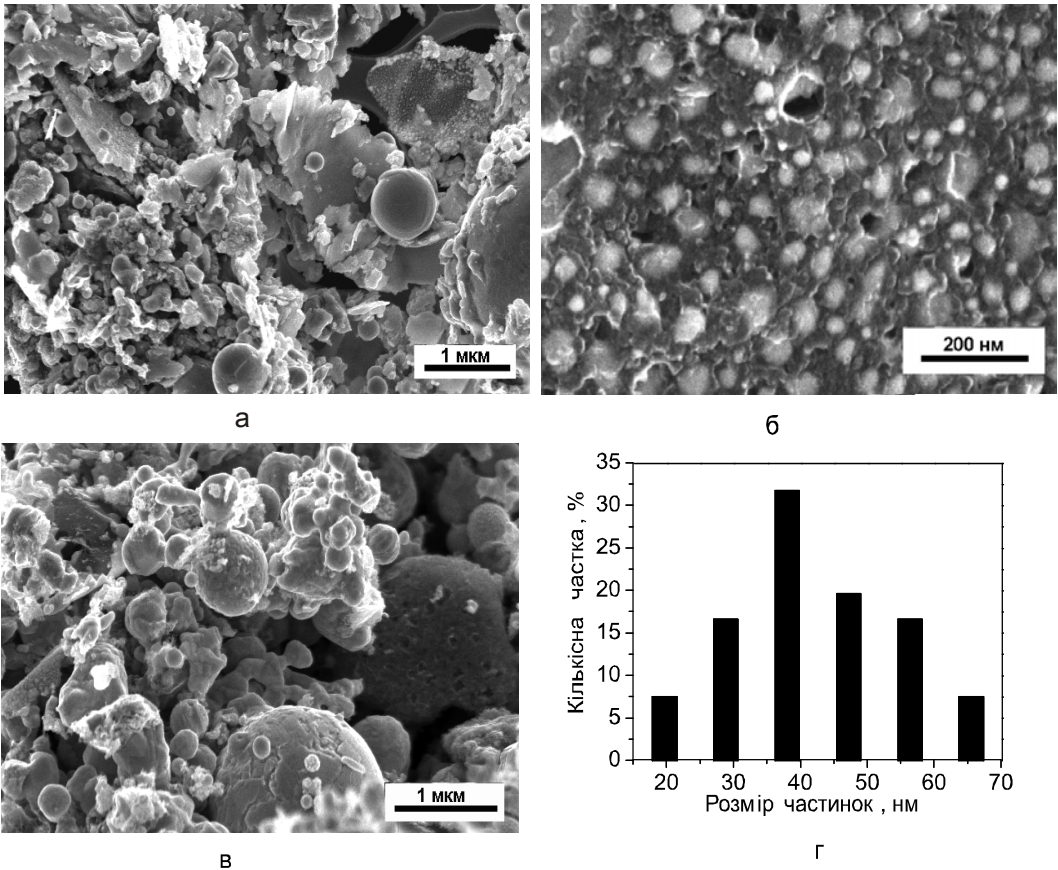


Рис. 3. Мікроструктура отриманих порошків (суміш наночастинок карбідів вольфраму з графітовими частинками). а, б – вихідний стан, в – після відпалювання за температури 1173 К в атмосфері аргону, г – розподіл за розмірами наночастинок, які представлено на рис. б. а –  $\times 20000$ , б –  $\times 130000$ , в –  $\times 25000$ .

Відпалювання за температури 1173 К в атмосфері аргону інтенсифікує процес графітизації і призводить до зміни структури карбідів вольфраму. Деякі вуглецеві нанокapsули діаметром понад 230 нм після відпалювання були покриті графітовими оболонками товщиною до 40 нм (рис. 5 а, б). Маленькі агломеровані ядра карбідів вольфраму розміром менше 15 нм були ізольовані між собою графітовими шарами (рис. 5 в). Карбідні ядра слугували каталізатором при графітизації. Міжплощинні відстані кристалічних ґраток ( $2,5\text{\AA}$ ,  $2,05\text{\AA}$ ,  $1,45\text{\AA}$ ,  $1,25\text{\AA}$ ), які було розраховано з дифракційних кілець (рис. 5 г), а також велика кількість дифракційних плям між кільцями  $2,5\text{\AA}$  і  $2,05\text{\AA}$ , свідчать про те, що відпалений зразок складається з наночастинок, які мають різну структуру ( $WC$ ,  $W_2C$ ,  $WC_{1-x}$ ,  $W$ ). Виявлено, що число покривних шарів суттєво залежить від розміру частинок. Так, частинки діаметром більше 50 нм мають товщину графітових оболонок до 10 нм (рис. 4 г) і більше (рис. 5 а), а діаметром менше 15 нм вкриті оболонками товщиною менше 2 нм (рис. 5 в).

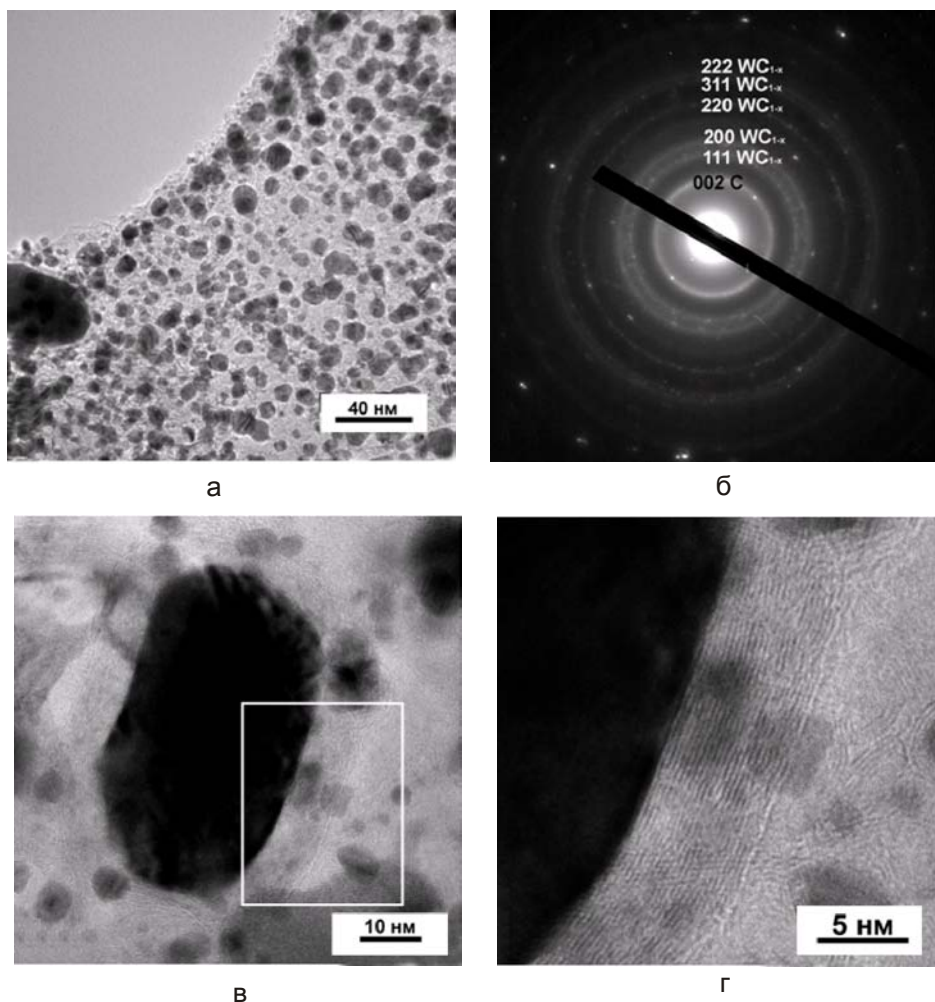


Рис. 4. Зображення наночастинок карбідів вольфраму та вуглецевої нанокapsули з графітовою оболонкою. а –  $\times 300000$ , б – електронна дифрактограма наночастинок, які представлено на рис. а, в –  $\times 800000$ , г –  $\times 1000000$  (край нанокapsули, виділений прямокутником на рис. в).

Таким чином, виходячи з результатів досліджень структури синтезованих наночастинок карбиду вольфраму в графітових оболонках можна передбачити, що композиційні матеріали, які армовані такого типу частинками будуть мати високу зносостійкість та мінімальний коефіцієнт тертя. При цьому графітові елементи, які покривають карбідні наночастинок, будуть виступати твердим мастилом, а ядра вуглецевих нанокapsул високотвердою армуючою фазою. В роботах [15, 16] показано, що застосування добавок нанорозмірного вуглецю в якості твердого мастила дає можливість поліпшити властивості металевих антифрикційних матеріалів.

Вважається, що карбіди перехідних металів повинні бути найкращими модифікаторами для алюмінієвих сплавів, тому що параметри їх ґраток найбільш близькі до параметрів ґраток твердого розчину алюмінію [17]. Досліджено, що гексагональний карбід вольфраму WC як модифікатор

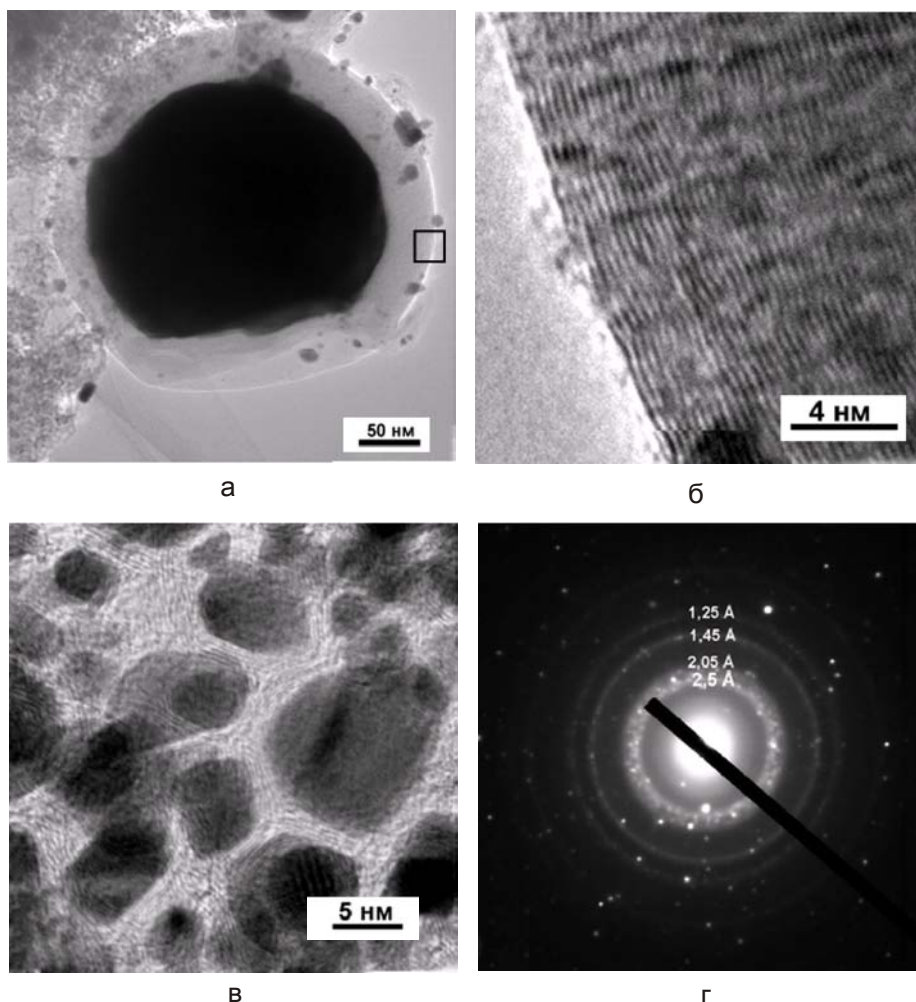


Рис. 5. Зображення наночастинок карбідів вольфраму з графітовими оболонками (відпалено за температури 1173 К). а –  $\times 200000$ , б –  $\times 600000$  (край оболонки нанокapsули, виділений прямокутником на рис. а), в –  $\times 800000$ , г – електронна дифрактограма наночастинок.

малоефективний. Висотемпературний же карбід вольфраму  $WC_{1-x}$  з кубичною структурою не використовується в якості модифікатора [18]. Параметр ґратки  $WC_{1-x}$  ( $a = 4,235 \text{ \AA}$ ) близький до параметра ґратки алюмінію ( $a = 4,049 \text{ \AA}$ ), крім того просторова група однакова ( $Fm\bar{3}m$ , гранецентрована ґратка), тому можна припустити, що карбід  $WC_{1-x}$  повинен ефективно подрібнювати зерно алюмінієвих сплавів. До того ж синтезовані наночастинок карбиду вольфраму можна розглядати і запропонувати в якості дисперсійної зміцнюючої фази в сталях. Графітові оболонки вуглецевих нанокapsул повинні легко розчинятися в залізній матриці, а ядра карбідів вольфраму можуть слугувати центрами кристалізації. Виграш у поверхневій площі наночастинок дозволить суттєво зменшити їх кількість, а це означає зменшення кількості дорогого вольфраму.

Таким чином, розроблено технологічні режими отримання високотемпературних карбідів вольфраму з кубичною  $WC_{1-x}$  та гексагональною

$W_2C$  структурами методом плазмового розряду в ультразвуковому кавітаційному полі органічної рідини. Низьковольтний плазмовий розряд між електродами ініціювали в етиловому спирті завдяки збільшенню електричної провідності рідини в ультразвуковому полі. Методом просвічуючої електронної мікроскопії було показано, що наночастинки карбідів вольфраму покриті графітовими оболонками. Встановлено, що вихідні вуглецеві нанокapsули мають широкий діапазон розмірів. Показано, що відпалювання інтенсифікує процес графітизації і призводить до зміни структури карбідів вольфраму. При температурі відпалювання 1173 K в атмосфері аргону протягом години карбіди  $WC_{1-x}$  і  $W_2C$  трансформуються в гексагональний карбід вольфраму WC. Новий наноматеріал рекомендований в якості перспективного модифікатора.

### Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений развития / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – С. 190.
2. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds // Tungsten and Carbon. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – P. 139 – 143.
3. Dvornik M.I. Nanostructured WC-Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2010. – 28. – P. 523 – 528.
4. Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2009. – 27. – P. 288 – 299.
5. Günther B., König T., Meisel R. L. Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis. – Oberursel, Germany: DGM Informationsges, 1995. – Band 11. – P. 41 – 58.
6. Gao L., Kear B.H. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process // Nanostruct. Mater. – 1997. – 9. – P. 205 – 208.
7. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds // Tungsten Carbide Powder. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – P. 324 – 331.
8. Miyake M., Hara A. On the carbothermic reduction of  $WO_3$  powder in nitrogen atmosphere // J. Jpn. Soc. Powder Metall. – 1979. – 26, 1 – P. 16 – 21.
9. Brookes K. J. A. World Directory and Handbook of Hard Metals and Hard Materials. – Hertfordshire, UK: International Carbide Data, 1992. – P. 198.
10. El-Eskandarany M.S., Mahday A.A., Ahmed H.A. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations // J. Alloys Compd. – 2000. – 312. – P. 315 – 325.
11. Kwon Y.S., Andreev V.M., Lomovsky O.I. Synthesis of tungsten carbide nanoparticles encapsulated with graphite shell // J. Alloys Compd. – 2005. – 386. – P. 115 – 118.
12. Lin M.H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining // Ceram. Int. – 2005. – 31. – P. 1109 – 1115.
13. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // J. Cryst. Growth. – 1997. – 172. – P. 163 – 170.

14. Li Z.Q., Zhang H.F., Zhang X.B. Nanocrystalline tungsten carbide encapsulated in carbon shells // Nanostruct. Mater. – 1998. – 10. – P. 179 – 184.
15. Худoley А.Л., Никитин В. А. Перспективы применения нанокomпозиционных добавок для металлических антифрикционных материалов // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Сб. матер. III Междунар. симп. – Минск: ИТМО НАНБ, 2004. – С.198 – 201.
16. Ковтун В. А., Пасовец В. Н. Наноструктуры углерода: свойства и перспективы применения в порошковых композиционных материалах триботехнического назначения // Трение и износ. – 2006. – 27, 2. – С. 206 – 215.
17. Бондарев Б. И., Напалков В. И., Тарарышкин В. И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – С. 63 – 65.
18. Yoshinobu N. Influence of carbides on the properties of aluminum and its alloys. Effects of TiC, TiC-WC, TaC-WC and WC on refining of the grain size of pure aluminum // J. Jap. Inst. Light Metals. – 1967. – 17, 2. – P. 65 – 75.

Одержано 27.11.13

**Р. А. Сергиенко, А. М. Верховлюк**

**Наночастицы карбидов вольфрама – перспективный материал для модифицирования и армирования**

**Резюме**

Разработаны технологические режимы получения наночастиц карбидов вольфрама, инкапсулированных в графитовые оболочки, методом плазменного разряда в органической жидкости. С помощью рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии изучена структура исходных и отожженных наночастиц карбидов вольфрама. Установлено, что отжиг при температуре 1173 К в атмосфере аргона приводит к трансформации высокотемпературных карбидов  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  в гексагональный карбид WC, стабильный при комнатной температуре. Углеродные нанокapsулы с карбидными рядами можно использовать в качестве модифицирующих добавок и высокотвердых армирующих фаз в композиционных материалах.

**R. A. Sergiienko, A. M. Verkhovliuk**

**Tungsten carbides nanoparticles – a promising material for modification and reinforcement**

**Summary**

The were developed the operating conditions for obtaining tungsten carbide nanoparticles encapsulated in graphite shells (tungsten carbide filled carbon nanocapsules) using plasma discharge in ultrasonic cavitation field of organic liquid. The structure of as-prepared and annealed tungsten carbide nanoparticles was studied using transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis. It was established that high-temperature carbides composed of  $WC_{1-x}$ ,  $W_2C$  were transformed at 1173 K under an argon atmosphere to hexagonal structure carbide of WC. The tungsten carbide of WC modification is stable at room temperature. The tungsten carbides nanoparticles encapsulated in graphite shells could be used as modifying agents and highly rigid reinforcing phases in composite materials.