

УДК 621.762

СИНТЕЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В РЕЖИМЕ МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА СИСТЕМЫ WO_3 —Mg—C

В. П. Рева, Д. В. Онищенко

Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, festurvp@mail.ru

Установлено, что основными факторами, определяющими параметры синтеза карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва, являются структура углеродных модификаций и степень их ароматичности. Отмечены перспективы использования углеродных модификаций, полученных из растительного сырья, для синтеза карбида вольфрама с низким содержанием серы.

Ключевые слова: карбид вольфрама, синтез в режиме механически стимулированного теплового взрыва, пиролиз, возобновляемое растительное сырье, углеродные модификации, степень ароматичности.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время карбид вольфрама служит основой для формирования конструкционной керамики, инструментальных материалов, композитных систем, антикоррозионных и износостойких покрытий. Это обусловлено тем, что карбид вольфрама обладает уникальными физико-химическими свойствами: высокие твердость, температура плавления, износостойчивость, теплопроводность, устойчивость к окислению, хорошая сопротивляемость термическому удару.

Карбид вольфрама образован наиболее тугоплавким металлом — вольфрамом и наиболее тугоплавким неметаллом — углеродом, и это выделяет его среди других металлоподобных карбидов [1].

Традиционным способом получения карбида вольфрама является твердофазная реакция. Ее отличают простота осуществления, возможность проведения в отсутствие растворителей. При термической активации скорость твердофазной реакции низкая, так как определяется скоростью диффузионных процессов [2]. Довольно широкое распространение получили также технологии, основанные на методе СВС [3, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, по постановлению П 218, договор № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013 г. между ОАО «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки Российской Федерации.

© Рева В. П., Онищенко Д. В., 2014.

Применение механической активации существенно ускоряет химическое взаимодействие между твердыми реагентами [5]. В большей степени это относится к высокотемпературному механохимическому синтезу, когда твердофазная реакция протекает во время механической обработки [6–10], и к синтезу различных соединений, основанному на механическом стимулировании теплового взрыва [11–15].

В последние десятилетия механохимическим синтезом создан широкий ряд химических соединений [16, 17], однако механизм образования карбидов при синтезе в режиме механически стимулированного теплового взрыва остается малоизученным. Недостаточно подробно исследовано влияние внешних факторов на инициирование механохимических реакций, не определены лимитирующие факторы образования WC [7, 11, 18]. Поиск эффективных и недорогих углеродных модификаций со специфическим комплексом характеристик и свойств, от которых зависит химический состав синтезируемого соединения, также представляет несомненный интерес для синтеза тугоплавких соединений.

Цель настоящей работы — исследование лимитирующих факторов синтеза карбида вольфрама, реализуемого в режиме механически стимулированного теплового взрыва с применением различных углеродных компонентов: сажи ПМ-15, активированного угля, природного графита, а также углеродных модификаций из растительного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез карбида вольфрама осуществляли в соответствии с реакцией



Применялся оксид вольфрама марки ХЧ, магний чистотой 99.95 %, а в качестве углеродсодержащего материала — сажа марки ПМ-15, природный графит зольностью не более 1 % со степенью ароматичности $f_a = 60.2$, а также активированный уголь медицинского назначения производства ОАО «Медисорб» (г. Пермь), ОАО «Фармстандарт — лексредства» (г. Курск), ОАО «Уралбиофарм» (г. Екатеринбург) и ОАО «Химикофармацевтический завод» (г. Ирбит). Графит и сажу ПМ-15 предварительно просушивали при температуре 150 °С в течение 3 ч, активированный уголь использовали в состоянии поставки. Степень ароматичности активированного угля составляла от 58.9 («Медисорб») до 63.5 («Химико-фармацевтический завод»).

Исходным материалом для получения углеродных модификаций служило возобновляемое растительное сырье: отходы сельскохозяйственных культур — шелуха овса (сорт «Аллюр») и пшеницы (сорт «Добрыня»); мох бурый (*Sphagnum fuscum*). Были синтезированы углеродные модификации с аморфной, аморфно-кристаллической и кристаллической структурой при температурах пиролиза 950, 1150, 1300 и 1500 °С. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) этих модификаций углерода составляла 140 ÷ 220 м²/г.

Активацию исходных компонентов общей массой 30 г и синтез карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [19], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм. В качестве размалывающих тел применялись шары из стали ШХ15 диаметром 14 мм. Интенсивность измельчения составляла 1 : 20.

О прохождении синтеза судили по скачкообразному повышению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1, после чего виброобработку прекращали. Полученный продукт подвергали отмывке в растворе соляной кислоты плотностью 1.15 г/см³. Кинетику процесса синтеза карбида вольфрама исследовали по термограммам

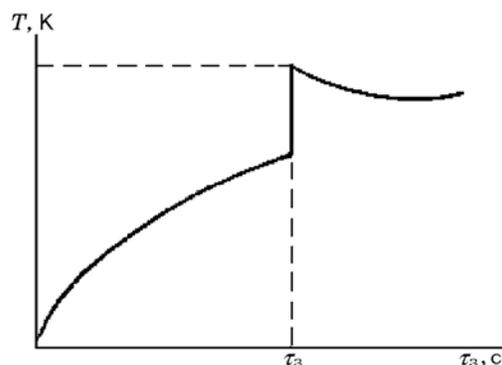


Рис. 1. Термограмма синтеза карбида вольфрама

«температура механореактора T — время задержки синтеза τ_3 » (рис. 1).

Синтез карбида вольфрама сопровождался скачкообразным повышением температуры, что обусловлено экзотермическими эффектами реализуемых химических реакций. Температура внешних стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного пирометра, непосредственно после завершения синтеза карбида вольфрама составляла 90 ÷ 110 °С.

Фазовый состав синтезированных модификаций углерода и карбидов вольфрама определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в медном K_α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав образцов, выполнялась в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2. Распределение частиц по размерам, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MicroTec/XT фирмы «Fritsch» (Германия).

Морфологию углеродсодержащего сырья и порошка карбида вольфрама исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа МТ 8530 фирмы «Meiji Techno» (Япония), оснащенного программой Thixomet PRO (Россия).

Фрагментарный состав модификаций углерода определяли с помощью ЯМР-спектрометра Mercury 300 plus фирмы «Varian» (США).

Структуру поверхности, форму и размер частиц модификаций углерода изучали на электронно-сканирующем микроскопе

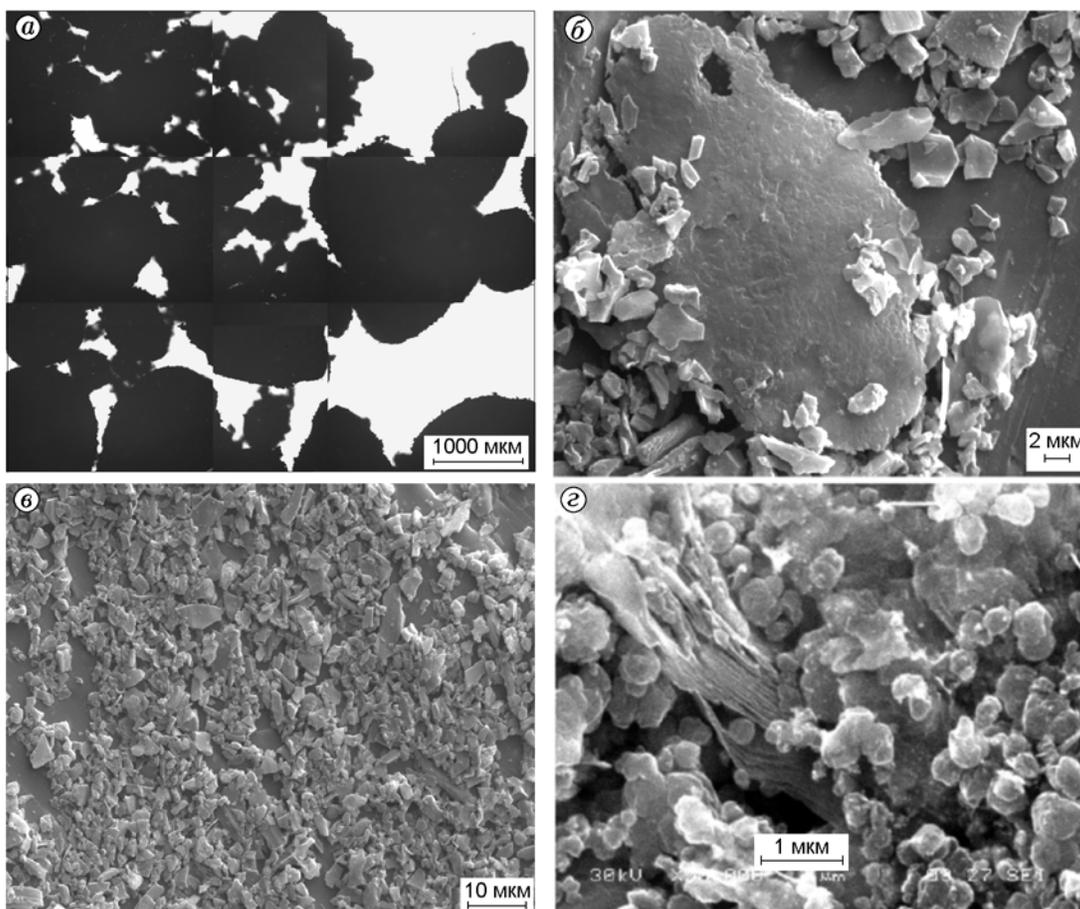


Рис. 2. Морфология продуктов пиролиза растительного сырья (шелуха овса): температура пиролиза: *a* — 950 °С, *б* — 1150 °С, *в* — 1300 °С, *г* — 1500 °С

EVO-50XVP фирмы «Carl Zeiss» (Германия).

Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбида вольфрама определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы «LECO» (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродные модификации, сформированные при пиролизе растительного сырья (отходов сельскохозяйственных культур) при температуре 950 °С, имеют аморфное строение, не идентифицируются в ходе рентгенофазового анализа и представлены в виде спеков и грубодисперсных порошков (рис. 2, *a*).

При температуре пиролиза 1150 °С углеродные модификации формируются в виде легко разрушающихся порошковых агломератов (рис. 2, *б*) с аморфно-кристаллическим строением, при температуре пиролиза 1300 и 1500 °С — в виде порошка с дисперсностью

частиц менее 50 мкм (рис. 2, *в, г*) и кристаллическим строением.

При пиролизе сфагнома бурого образуется аморфная модификация углерода (рис. 3), имеющая глобулярное и фрактальное строение с размером частиц от 70 нм до 1 мкм, наследуемое от исходного природного сырья.

Углеродные модификации, синтезированные в результате пиролиза растительного сырья, применяли для проведения синтеза карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва. Для сравнения выполнены эксперименты с добавлением сажи марки ПМ-15, рекомендуемой как оптимальный углеродосодержащий агент [6, 11], а также с добавлением активированного угля и природного графита.

Исследования показали, что структура модификации углерода из растительного сырья оказывает значительное влияние на время за-

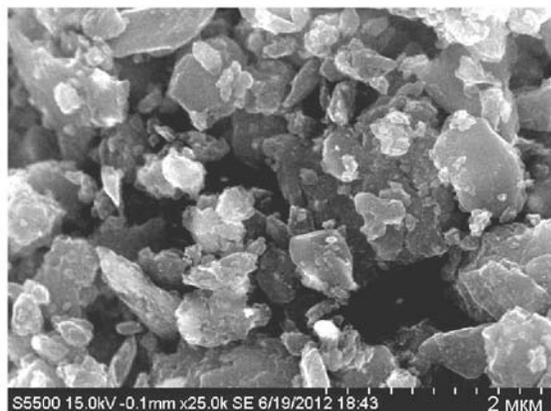


Рис. 3. Морфология углеродной модификации, полученной из сфагнома бурого при температуре пиролиза 950 °С

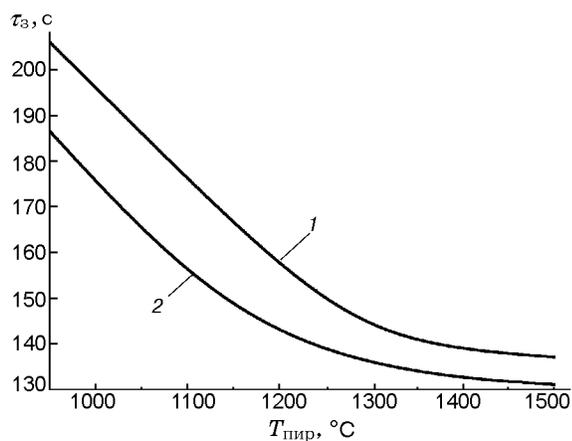


Рис. 4. Влияние температуры пиролиза растительного сырья на время задержки синтеза карбида вольфрама:

1 — шелуха овса, 2 — мох бурый

держки синтеза карбида вольфрама. Как видно на рис. 4, использование углерода с кристаллической структурой способствует снижению на 30 % времени механоактивации исходных компонентов по сравнению с углеродом аморфной структуры.

Степень ароматичности используемых углеродных компонентов также влияет на время задержки синтеза карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва. Из рис. 5 следует, что чем выше степень ароматичности, тем больше время задержки, причем для модификаций углерода из растительного сырья зависимость менее выражена, чем для углерода, полученного из мине-

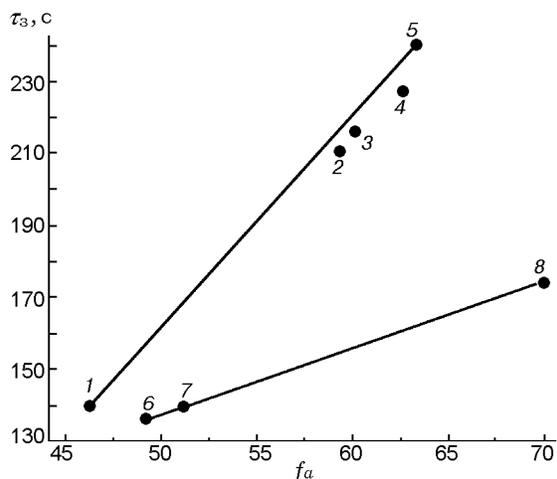


Рис. 5. Влияние степени ароматичности углеродных агентов на время задержки синтеза карбида вольфрама:

1 — сажа ПМ-15; 2, 4, 5 — активированный уголь, 3 — природный графит, 6 — мох бурый, 7 — шелуха овса, 8 — шелуха пшеницы (температура пиролиза растительного сырья 1300 °С)

ральных ресурсов, а также для активированного угля.

Углеродные модификации из мха бурого и шелухи овса, обладающие большей по сравнению с сажей ПМ-15 степенью ароматичности, сопоставимы с сажей и даже превосходят ее по времени реализации синтеза карбида вольфрама.

Рис. 6 иллюстрирует влияние содержания углерода (продукт пиролиза сфагнового мха при температуре 1500 °С) в исходной шихте на технологические параметры синтеза карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва. Повышение содержания углерода приводит к увеличению времени задержки синтеза и теплового эффекта реакции.

Максимальная температура процесса регистрируется при содержании углерода 5.2 %, что на 30 % превышает его расчетное значение. Дальнейший рост содержания углерода приводит к стабилизации теплового эффекта реакции. Как показали результаты рентгенофазового анализа, максимальное количество монокарбида вольфрама WC в конечном продукте достигается при концентрации углерода в исходной шихте 6.4 %, что на 60 % превышает расчетное содержание углерода, необходимое для

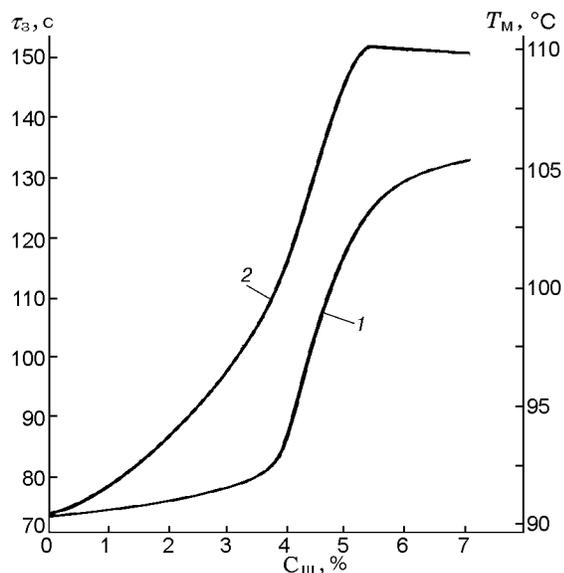


Рис. 6. Влияние содержания углерода в исходной шихте на время задержки синтеза (1) и температуру стенок механореактора в момент реализации синтеза (2)

получения в конечном продукте 100 % монокарбида вольфрама.

Также было установлено, что независимо от вида используемого углеродного сырья при синтезе в режиме механически стимулированного теплового взрыва системы WO_3-Mg-C с последующей кислотной обработкой порошкового материала конечный продукт всегда состоит из карбидной композиции $WC + W_2C$. Следует отметить, что непрореагировавший углерод большей частью удаляется на стадии кислотной обработки, так как всплывает на поверхность реакционного объема и сливается вместе с отработанной кислотой либо с водой

при последующей промывке продукта.

Наиболее высокое содержание монокарбида вольфрама наблюдается при проведении синтеза с участием углеродных модификаций, сформированных из растительного сырья при температуре пиролиза $950^\circ C$. В таблице приведен фазовый состав продуктов синтеза после кислотной обработки, а также содержание углерода и серы в композиции $WC + W_2C$. При использовании модификаций углерода из растительного сырья содержание серы и свободного углерода в композициях соответственно в 3 и 1.5 раза меньше, чем при использовании традиционного углеродного агента — сажи.

На рис. 7 представлена морфология композиции $WC + W_2C$, полученной с применением различных углеродных агентов, после кислотной обработки. Видно, что наибольшей дисперсностью обладает порошок, синтезированный с применением углерода с аморфной структурой, полученной в результате пиролиза сфагнового мха при температуре $950^\circ C$. Анализ синтезированного порошка, проведенный на лазерном анализаторе, показал, что размер частиц карбидной композиции составляет $0.2 \div 20$ мкм, причем 90 % частиц имеют размер меньше 10 мкм.

Дополнительное введение в исходную шихту деструктируемого полимера — полиметилметакрилата в количестве 3 % (по массе) позволило после синтеза в режиме механически стимулированного теплового взрыва и последующей кислотной отмывки получить продукт, содержащий только монокарбид WC [18, 19]. Выбор полиметилметакрилата обусловлен тем, что он легко подвергается механодеструкции [20], а при термодеструкции в процессе синтеза образует значительное количество углево-

Химический и фазовый составы композиции $WC + W_2C$

Углеродный агент	Содержание химических элементов, % (по массе)			Фазовый состав композиции, % (по массе)	
	$C_{общ}$	$C_{своб}$	S	WC	W_2C
Из мха бурого	5.62	0.12	0.0062	78.92	20.95
Из шелухи овса	5.56	0.10	0.0070	77.55	22.35
Активированный уголь	5.57	0.16	0.0086	76.09	23.74
Сажа ПМ-15	5.56	0.15	0.023	75.91	23.93
Графит	5.43	0.13	0.025	72.36	27.51

Примечание. Температура пиролиза растительного сырья $950^\circ C$.

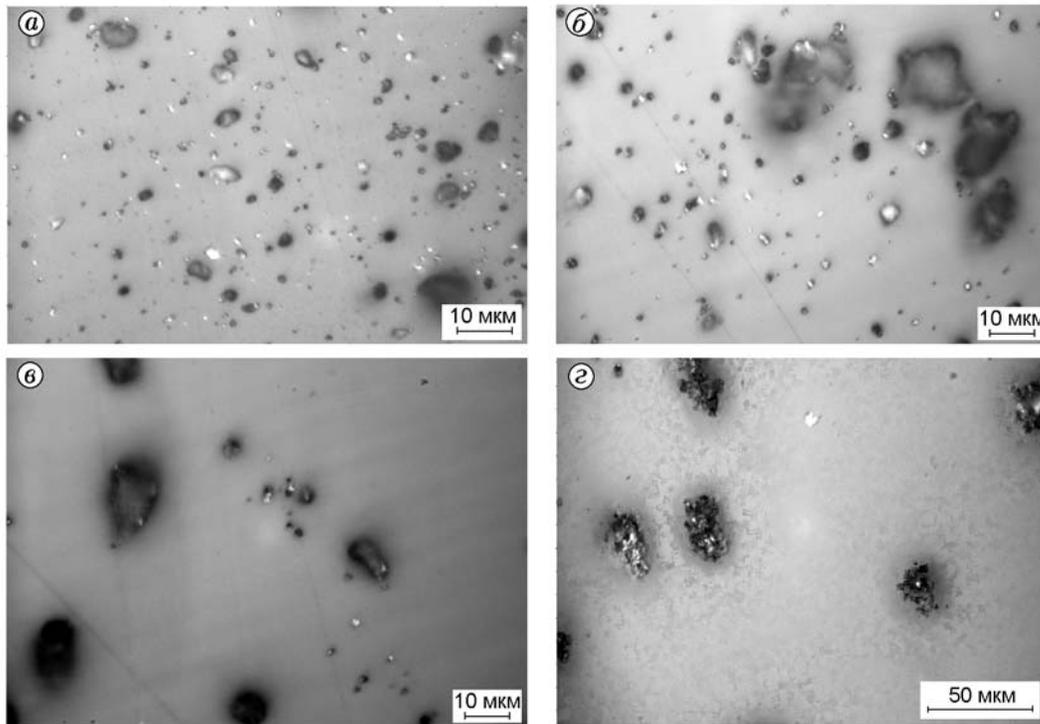


Рис. 7. Морфология порошка WC + W₂C. Синтез с использованием различных углеродных агентов:

a — из мха бурого ($T_{\text{пир}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$), *б* — активированный уголь, *в* — графит, *г* — сажа ПМ-15; увеличение: *a*, *б*, *в* — $\times 1000$, *г* — $\times 500$

дородных соединений, способствующих карбидизации вольфрама из газовой фазы [6, 11]. При использовании в качестве углеродного агента природного графита (минимальное содержание полукарбида W₂C в карбидной композиции составило 12 %) не удалось за счет дополнительной подшихтовки полиметилметакрилата получить конечный продукт, содержащий только фазу WC.

ВЫВОДЫ

1. Основными лимитирующими факторами при проведении синтеза карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва являются структура углеродных модификаций и степень их ароматичности.

2. Максимальное содержание монокарбида вольфрама в синтезируемом продукте образуется при проведении синтеза с участием аморфной модификации углерода, полученной из сфагнового мха при температуре пиролиза 950 °C.

3. Карбид вольфрама, синтезированный с применением углеродных модификаций из растительного сырья, обладает приемлемым химическим составом для дальнейшего использования в технологиях порошковой металлургии, при формировании износостойких покрытий и композитных материалов, а также для легирования сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Витрянюк В. К., Чаплыгин Ф. И. Карбиды вольфрама. — Киев: Наук. думка, 1974.
2. Косолапова Т. Я. Карбиды. — М.: Металлургия, 1968.
3. Боровинская И. П., Игнатьева Т. И., Вершинников В. И., Емельянова О. М., Семенова В. Н. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных порошков тугоплавких соединений // Рос. нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 3-4. — С. 114-119.
4. Пат. РФ № 2200128. Способ получения карбида вольфрама и карбид вольфрама, полученный

- этим способом / Вершинников В. В., Игнатьева Т. И., Гозиян А. В.
5. **Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
 6. **Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н., Попович Т. А., Белоус О. А.** Взрывной механохимический синтез тугоплавких соединений // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 6. — С. 136–138.
 7. **Попович А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений. — Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003.
 8. **Шелимов К. Б., Бутягин П. Ю.** О взрывном механохимическом синтезе тугоплавких соединений // Докл. АН СССР. — 1991. — Т. 316, № 6. — С. 1439–1443.
 9. **Гольдберг Е. Л., Жанаев И. Д.** Зависимость времени индукции взрывного механохимического синтеза TiC от интенсивности механического воздействия // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 138–139.
 10. **Пат. РФ № 2388689.** Способ получения карбида вольфрама W₂C / Молчанов В. В., Гойдин В. В.
 11. **Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н.** Физико-химические закономерности механохимического восстановления металлов и неметаллов из их оксидов // Изв. вузов. Чер. металлургия. — 1992. — № 5. — С. 6–9.
 12. **Уракаев Ф. Х., Шевченко В. С.** Механохимический синтез в системе В/С—Mg/Al/Ca // Докл. АН. — 2003. — Т. 389, № 4. — С. 486–489.
 13. **Уракаев Ф. Х., Шевченко В. С., Чупахин А. П., Юсупов Т. С., Болдырев В. В.** Применение механически стимулированных реакций горения для переработки геологических материалов // Физ.-техн. пробл. разработки полезн. ископаемых. — 2001. — № 6. — С. 78–88.
 14. **Уракаев Ф. Х., Шевченко В. С., Нартиков В. Д., Рипинен О. И., Толстых О. Н., Чупахин А. П., Юсупов Т. С., Болдырев В. В.** Механотермитное вскрытие минерального сырья // Химия в интересах устойчив. развития. — 2002. — Т. 10, № 3. — С. 365–373.
 15. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
 16. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
 17. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий** / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
 18. **Онищенко Д. В., Попович А. А., Ван Син Шен.** Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама для создания функциональных нанокomпозиционных материалов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 9–15.
 19. **Онищенко Д. В., Рева В. П.** Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации // Физика и химия обработки материалов. — 2011. — № 2. — С. 71–77.
 20. **Гороховский Г. А., Чернышев В. Г., Рева В. П. и др.** Получение металлических порошков методом измельчения стружкоотходов // Порошковая металлургия. — 1988. — № 12. — С. 1–8.

*Поступила в редакцию 4/X 2012 г.,
в окончательном варианте — 1/IV 2013 г.*