

УДК 539.26:537.525:621.762

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВАКУУМНЫМ ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2022 г. И. Х. Худайкулов^а, Ж. Р. Равшанов^{а, б}, Х. Б. Ашуров^а,
В. Н. Арустамов^а, Д. Т. Усманов^{а, *}

^аИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова,
Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Республика Узбекистан

^бНавоийский государственный горный институт, Навои, 210100 Республика Узбекистан

*e-mail: usmanov@iplt.uz

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследованы наночастицы карбида вольфрама, синтезированные из оксида вольфрама с различным прекурсорами в низкотемпературной плазме методом вакуумного дугового разряда. Фазовый состав, структурные особенности и размеры наночастиц карбида вольфрама были исследованы методами порошковой дифрактометрии, рамановской спектроскопии и с использованием лазерного анализатора. Рентгенограмма нанопорошков показывает, что в основном формируется фаза монокарбида вольфрама WC наряду с фазами графита C, вольфрама W и оксида вольфрама WO₃. Полукарбид вольфрама W₂C и кубический карбид вольфрама WC_{1-x} не были обнаружены, что объясняются параметрами электродугового разряда и распределением прекурсоров. Для получения нанопорошков карбида вольфрама были использованы технический углерод и глюкоза как восстановители и карбидизаторы. Анализ результатов показывает, что использование глюкозы при синтезе нанопорошков карбида вольфрама в несколько раз увеличивает производительность получаемых нанопорошков чем использование только графита.

Ключевые слова: наночастицы карбида вольфрама, нанопорошки оксида вольфрама, глюкоза, технический углерод, вакуумный электродуговой разряд, рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602208009X

ВВЕДЕНИЕ

Карбид вольфрама на протяжении десятилетий широко используется в различных областях благодаря своим уникальным физико-механическим характеристикам. К настоящему времени накоплен значительный опыт получения, анализа свойств (особенно физико-механических) и применения материалов на основе карбидов вольфрама [1–5]. Тем не менее определяющим фактором использования наноразмерных материалов является их химический и фазовый состав. Твердость карбида вольфрама достаточно стабильна и относительно мало снижается, по сравнению с другими карбидами, при повышении температуры. Кроме того, карбид вольфрама имеет в 1.5–2 раза более высокий модуль упругости и в 1.5–2 раза меньший коэффициент теплового расширения в сравнении с карбидами других переходных металлов. Несмотря на это, резкое повышение физико-механических характеристик материалов ожидается только при использовании

кристаллических порошков с зёрнами размером менее 100 нм [6].

Один из развивающихся подходов к получению металлических и неметаллических карбидов, в частности карбидов вольфрама, является электродуговой синтез в плазме дугового разряда постоянного тока [7–10]. Обычно процесс осуществляют в вакууме или в инертном газе для предотвращения окисления продуктов синтеза атмосферным кислородом. В зависимости от градиента температурного поля, скорости изменения температуры и отношения начальных прекурсоров, в результате электродугового процесса получают продукты, содержащие различные кристаллические фазы карбида вольфрама: WC (гексагональная), W₂C (ромбическая и гексагональная), WC_{1-x} (кубическая) [9]. Более того, в конечном продукте часто встречаются одновременно несколько фаз карбида вольфрама из-за большого температурного градиента в зоне реакции и неравномерного распределения исходных прекур-

соров в объеме зоны реакции. Как правило, для получаемых частиц характерно широкое распределение по размерам (от нм до мкм), и они часто бывают встроенными в углеродную матрицу или находятся в углеродных оболочках. Это связано с избытком углерода, присутствующего как в материале электродов, так и в прекурсоре.

Развитие методов на основе дугового разряда очень важно, поскольку они позволяют не только получать наноразмерные частицы карбида вольфрама, но также являются актуальными при масштабировании самого процесса синтеза и его эффективном управлении. В работе [11] сообщают о применимости метода вакуумного электродугового разряда для синтеза карбидов металлов ZrC, TiC, WC при распылении в ацетилене, разбавленном аргоном или водородом. Найдено, что наиболее эффективным углеводородным реагентом является ацетилен, так как он имеет чрезвычайно высокую запасенную химическую энергию (226.8 кДж/моль), зависящую от формирования тройной связи, за счет которой усиливается экзотермический эффект при создании карбидов в реакции ацетилена и металла. В работе [12] был получен карбид вольфрама WC_{1-x} с кубической структурой в сверхзвуковой струе углерод-вольфрамовой электроразрядной плазмы, сгенерированной коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с графитовыми электродами. Определено что, кристаллическая фаза WC_{1-x} с массовым содержанием в конечном продукте до 90% формируется в виде нанодисперсных частиц средних размеров до ~20 нм. Установлены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды камеры-реактора, а также показана возможность управления фазовым и гранулометрическим составом продукта плазмодинамического синтеза в системе W–C. В другой работе [13] были приведены результаты эксперименты по синтезу WC_{1-x} с использованием взрыва вольфрамовых проволок разного диаметра в жидко-парафиновой среде пропусканием через них сильноточных электрических импульсов. Синтезированные таким образом нанопорошки были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа. Было обнаружено, что независимо от условий эксперимента фаза WC_{1-x} содержала примерно 42.5 ат. % углерода. Выявлено что, если энергия была недостаточна для полного испарения вольфрама, крупные частицы, состоящие из фаз WC, W_2C и W, образовывались по механизму диффузии в жидком состоянии.

В настоящей статье представлены результаты исследования структуры нанопорошков карбида вольфрама, полученных методом в плазме электродугового разряда низкого давления из оксида

вольфрама WO_3 с использованием различных прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошков карбида вольфрама был осуществлен в специальной разработанной экспериментальной установке низкотемпературной плазмы вакуумного электродугового разряда. Для реализации процесса синтеза была разработана электродная система коаксиального типа. Схема камеры вакуумного дугового разряда представлена на рис. 1. В этой системе зажигание электрической дуги с током разряда 80–200 А и напряжением разряда 20–30 В, происходит между графитовым (катод) и составным (анод) электродами. Генерация электродугового разряда с поверхности составного катода осуществляется во внутреннем пространстве цилиндрического водоохлаждаемого экрана. Составной электрод представляет собой графитовый стержень с просверленной продольной полостью по центру, наполненной кислородсодержащим соединением вольфрама, выбранным из групп с WO_3 , $W(CO)_6$ в составе. Массовое содержание графита и соединений вольфрама было выбрано в соотношении от 2 : 1 до 1 : 2. Поддержание условий постоянства электрической дуги осуществляют варьированием межэлектродного распыления композитного электрода. Образованные в процессе такого взаимодействия частицы осаждаются на охлаждаемую внутреннюю поверхность специального цилиндрического электрода 1, в котором коаксиально размещена электродная система, состоящая из катода 2 и составного анода 3 [14]. Относительное давление в камере поддерживали в пределах 10^{-3} Торр. Продолжительность эксперимента составляла 2–4 мин. Температура плазмы электродугового разряда была около 3400°C.

На основе технического углерода и глюкозы были изготовлены два типа таблеток, содержащих порошок WO_3 . Первый тип таблеток был сделан из технического углерода и оксида вольфрама в соотношении 1 : 3 соответственно. Второй тип таблеток состоял из технического углерода (5%), глюкозы (5%) и оксида вольфрама (90%). Таблетки были сделаны методом прямого прессования под давлением 150–200 кг/см². Выяснено что, таблетки, содержащие глюкозу, показали более высокие механические характеристики.

Рентгенофазовый анализ синтезированных нанопорошков был проведен с применением порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Japan). Для получения дифрактограмм было использовано излучение CuK_{α} ($\lambda = 1.540600 \text{ \AA}$) с постоянной скоростью вращения детектора 4 град./мин в интервале углов 2θ от 10 до 80 град. с шагом 0.05 град. Программа Match!

была использована для интерпретации полученных рентгенограмм нанопорошков карбида вольфрама методом Ритвельда [15].

Спектр комбинационного рассеяния света нанопорошков карбида вольфрама был получен с помощью спектрометра InVia Raman (Renishaw, Great Britain). Источником возбуждения служил лазер Cobolt CW DPSS с длиной волны излучения $\lambda = 532$ нм. Для точного определения размеров частиц синтезированных нанопорошков карбида вольфрама и их распределения по размерам была использована методика, основанная на создании водной наносуспензии с последующим ее просвечиванием лазерным анализатором Nano-SightLM10 (Malvern Panalytical, Great Britain). Поскольку высокодисперсным частицам свойственно слипаться друг с другом и образовывать агломераты, перед анализом нанопорошки карбида вольфрама, полученных из таблеток, содержащих глюкозу, были погружены в деионизированную воду и перемешаны магнитной мешалкой. Потом растворы были оставлены до полного оседания. В первом коллоиде были образованы три фазы: поверхностная фаза (пленка), суспензионная часть и осадок. Во втором коллоиде, где была использована глюкоза, были образованы в основном осадок и незначительная поверхностная фаза, суспензионная часть полностью отсутствовала. Полученные поверхностная фаза технического углерода и осадки были проанализированы методами порошковой дифрактометрии, рамановской спектроскопии и с помощью лазерного анализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом электродугового разряда низкого давления нанопорошки карбида вольфрама из оксида вольфрама WO_3 , с использованием различных прекурсоров были исследованы на порошковом рентгеновском дифрактометре. Сначала была исследована поверхностная фаза нанопорошков, синтезированных из таблетки, содержащей только технический углерод. На рис. 2 приведена рентгенограмма этого образца. Видно, что исследуемый объект состоит из нескольких фаз, каждой из которой соответствовала своя собственная дифракционная картина. Интенсивность рефлексов зависела от количества каждой фазы в исследуемом образце и степени кристаллизации. Наблюдаемые дифракционные рефлексы соответствуют монокарбиду вольфрама WC, вольфраму W, графиту и оксиду вольфрама WO_3 . Максимальный по интенсивности рефлекс на рентгенограмме (при $2\theta = 26.6^\circ$) соответствовал графиту [16]. Другие интенсивные рефлексы на рентгенограмме соответствовали WO_3 [17]. Методом Ритвельда определены межплоскостные расстояния d_{hkl} и соответствующие индексы Миллера hkl для WC и C, а также параметры элементарной

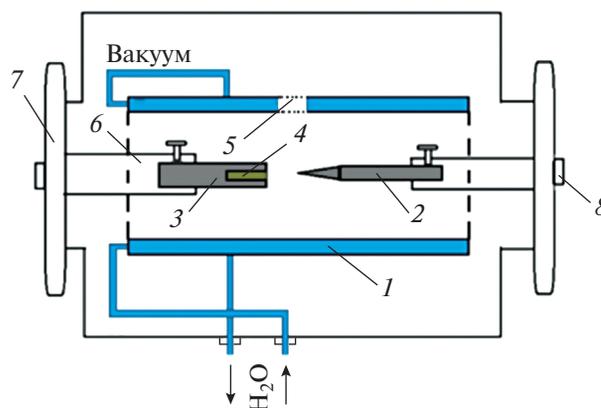


Рис. 1. Электродная система отработки процесса получения нанопорошков вакуумно-электродуговым методом [14]: 1 – охлаждаемый экран; 2 – составной электрод-анод; 3 – графитовый катод; 4 – образец; 5 – технологическое отверстие для иницирования вакуумной дуги; 6 – держатель; 7 – фланец; 8 – ввод.

ячейки монокарбида вольфрама WC. Кристаллическая решетка наночастиц монокарбида вольфрама WC являлась гексагональной, и кристаллографическая группа соответствует $P-6m2$, что вполне соответствует литературным данным [9]. Анализ рентгенограммы показывает, что аморфная часть порошка составляет 68.63%, (соответственно, кристалличность – 31.37%), что можно определить по отношению объема дифракционных рефлексов к фоновому сигналу от образца.

На рис. 3 приведена рентгенограмма нанопорошков карбида вольфрама, полученных из таблетки, сделанной с использованием только технического углерода, и выпавших в виде осадка после создания коллоидного раствора. Видно, что исследуемый образец также состоит из нескольких фаз. Наблюдаемые дифракционные рефлексы также соответствуют монокарбиду вольфрама WC, вольфраму W, графиту и оксиду вольфрама WO_3 . Однако, выходы монокарбида вольфрама WC, вольфраму W, и оксида вольфрама WO_3 были увеличены в несколько раз в осадочной части нанопорошков. Были определены межплоскостное расстояние d_{hkl} и соответствующие индексы Миллера hkl . Элементный состав кристаллической части нанопорошка был следующим: W – 95.16 мас. %, C – 4.84 мас. %. На рентгенограмме не обнаружены значительные фоновые сигналы аморфной фазы, что свидетельствует о том, что нанопорошок в основном состоит из кристаллической фазы.

На рис. 4 показана рентгенограмма нанопорошков карбида вольфрама, полученных из таблеток с использованием глюкозы, и выпавших в виде осадка после создания коллоидного раствора. Идентифицированные пики на рентгенограмме указывают также на присутствие только одной

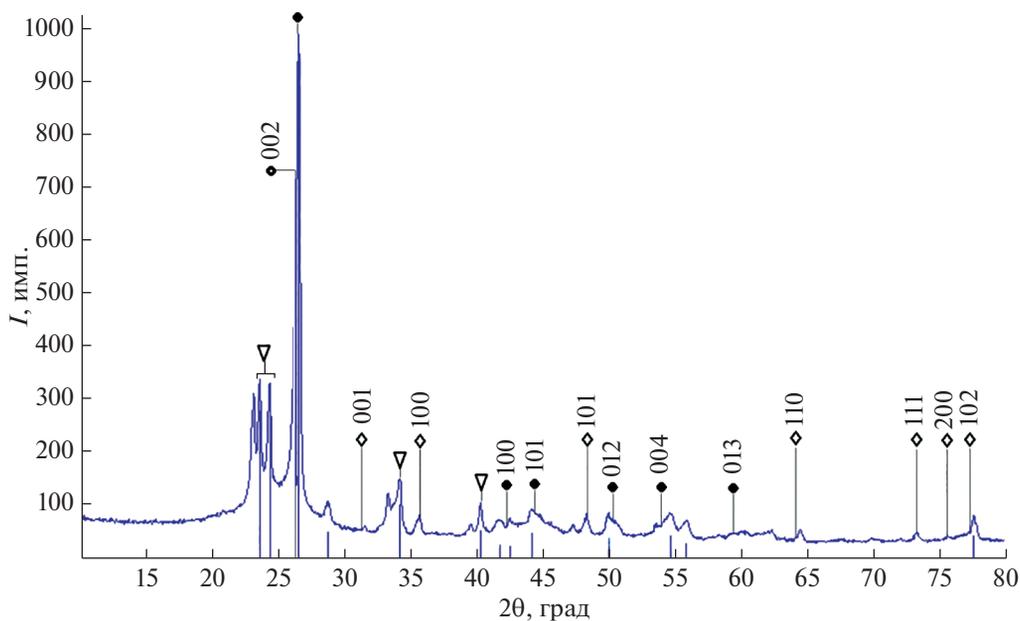


Рис. 2. Рентгенограмма поверхностной фазы нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием технического углерода: \diamond – WC, \square – W, ∇ – WO_3 и \bullet – C.

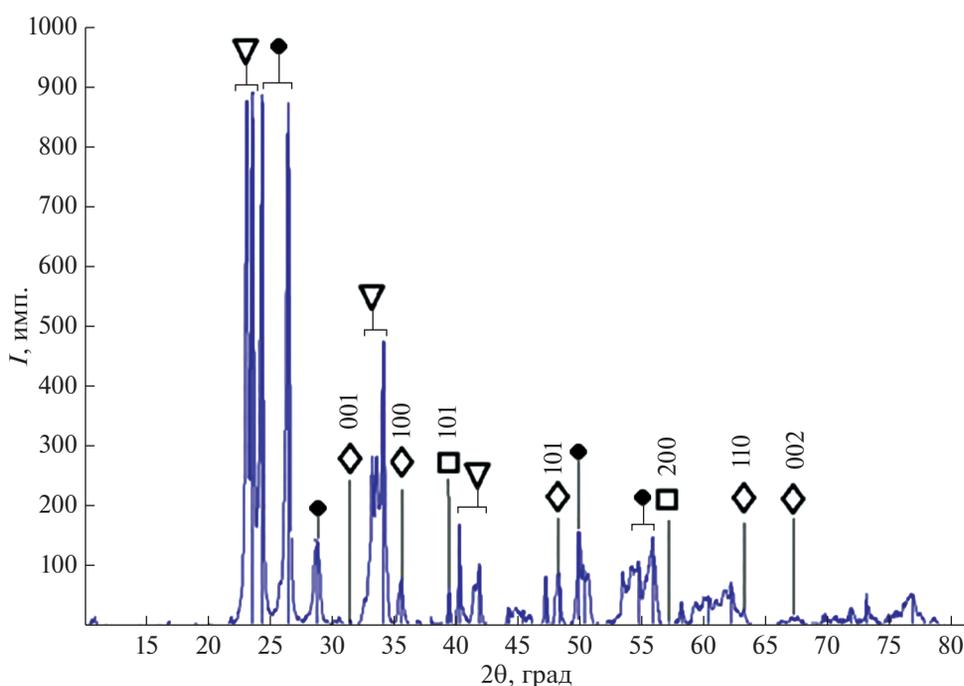


Рис. 3. Рентгенограмма осадка нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием технического углерода: \diamond – WC, \square – W, ∇ – WO_3 и \bullet – C.

фазы карбида вольфрама – WC. Согласно нашим результатам, наночастицы монокарбида вольфрама имеют гексагональную структуру с параметрами решетки, $a = 2.8960 \text{ \AA}$ и $c = 2.8389 \text{ \AA}$. Атомы углерода находятся в центральном положении

в тригонально-призматических пустотах подсистемы атомов вольфрама [18]. Отсутствие фоновых сигналов образца в рентгенограмме тоже свидетельствует о том, что нанопорошок состоит только из кристаллической фазы. При использо-

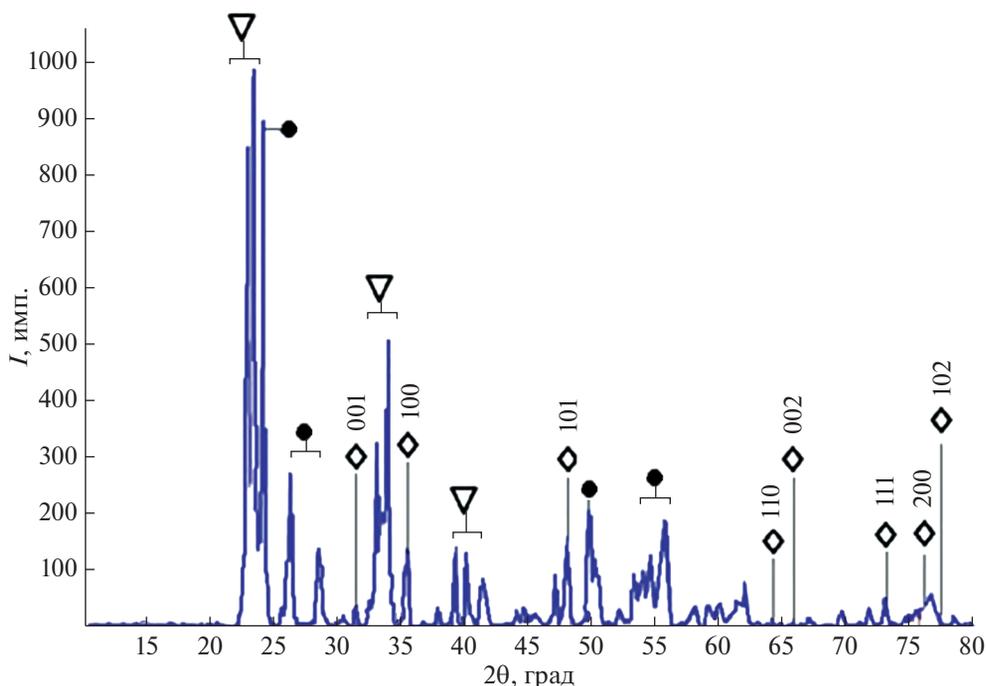


Рис. 4. Рентгенограмма осадка нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием глюкозы: \diamond – WC, \square – W, ∇ – WO_3 и \bullet – C.

вании глюкозы в качестве прекурсора выход монокарбида вольфрама WC несколько раз увеличился.

Присутствие C и WO_3 во всех рентгенограммах исследованных нанопорошков показывает, что некоторые части образцов не успевают вступать в реакцию формирования нанопорошков карбида вольфрама в процессе синтеза. Причиной этого, вероятно, является неравномерное распределение низкотемпературной плазмы электродугового разряда. Ни на одной рентгенограмме образцов нет фаз W_2C и WC_{1-x} , что указывает на невысокие температурные градиенты электродугового разряда.

Для выяснения структурных особенностей, синтезированных нанопорошков был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рис. 5 приведен такой спектр, полученный для продукта одного синтеза с использованием глюкозы. Как известно по литературным данным [19], чистый карбид вольфрама не дает сигнала при комбинационном рассеянии света из-за жесткой структуры кристаллической решетки. В полученном же спектре присутствуют широкие линии (при значениях волнового числа 694, 805 и 254 см^{-1}), вызванные колебаниями длин связей O–W–O. Сигнал низкой интенсивности при $k = 1561\text{ см}^{-1}$ относят к углероду. В литературе известно, что величина этого пика при рассеянии на поликристаллических образцах может быть больше, чем от монокристалла, из-за на-

личия множества дефектов на границах кристаллитов [20]. Отсутствие пиков, соответствующих карбиду вольфрама хорошо согласуются с металлическим характером этого вещества.

На рис. 6а приведено трехмерное распределение по размерам частиц нанопорошка карбида вольфрама, полученного с использованием глюкозы. Диапазон размеров синтезированных ча-

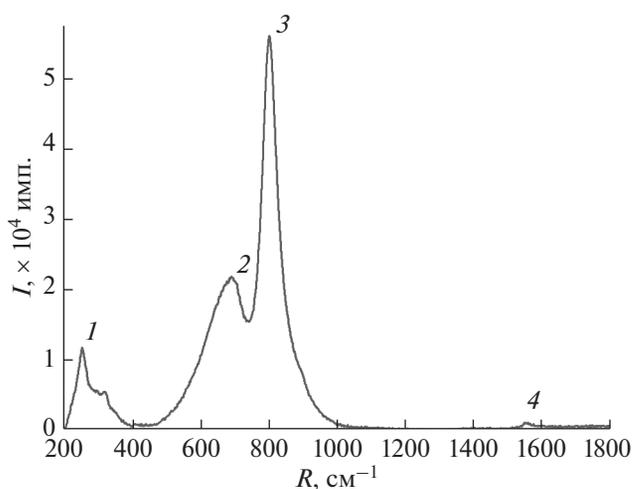


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния нанопорошка карбида вольфрама, полученного из таблетки с глюкозой. Цифрами отмечены значимые пики с волновым числом 254 (1); 694 (2); 805 (3) и 1561 см^{-1} (4).

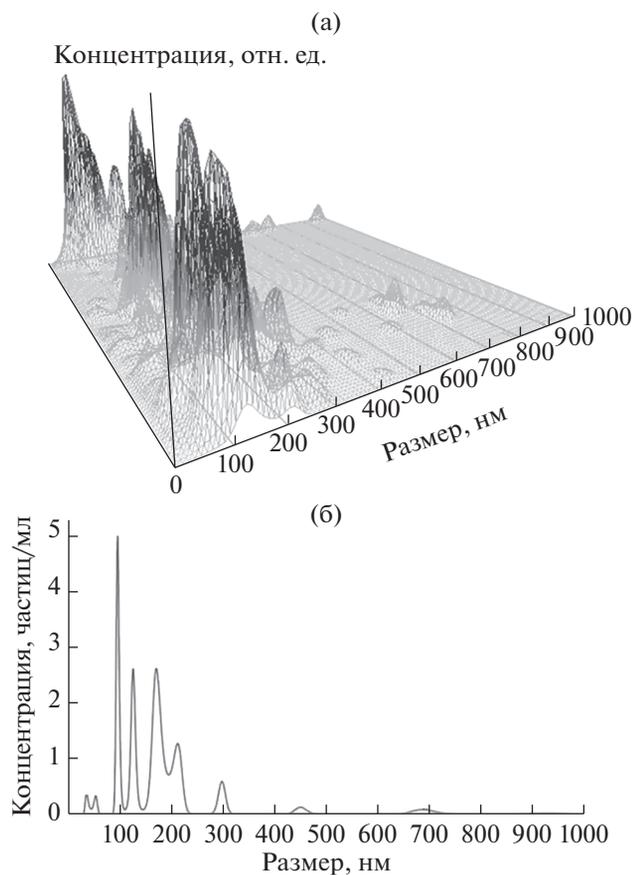


Рис. 6. Трехмерное распределение частиц нанопорошка карбида вольфрама, полученного из таблетки с глюкозой, по размерам (а) и спектр средних размеров частиц (б).

стиц довольно широкий. Кривая распределения (рис. 6б) демонстрирует довольно резкий подъем и спад, наибольшая наблюдаемая концентрация получена для частиц размерами в диапазоне 100–200 нм, основная масса частиц имеет размеры 37–299 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования качества нанопорошков карбида вольфрама, полученных из прекурсоров, содержащих технический углерод и глюкозу, показали, что их можно синтезировать из оксида вольфрама методом вакуумного электродугового разряда. Рентгенофазовый анализ показал, что в синтезированных таким методом образцах образуется только монокарбид вольфрама WC с гексагональной кристаллической решеткой, хотя его доля в мас. % в итоговой смеси кристаллитов не очень высока. Ожидаемые фазы W_2C и WC_{1-x} не были обнаружены, что можно объяснить недостаточно высоким температурным градиентом и равномерным распределением прекурсоров в объеме

зоны реакции в процессе электродугового разряда при низком вакууме. Таблетки, содержащие глюкозу, показали наилучший результат в сравнении с содержащими только технический углерод: выход монокарбида вольфрама WC при синтезе увеличился примерно в два раза. Средний размер частиц нанопорошка карбида вольфрама находился в диапазоне 100–200 нм. Уширенные линии комбинационного рассеяния на образцах также указывают на наноразмерные характеристики синтезированных порошков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта № ФЗ-201907092 Министерства Инновационного Развития Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma J., Zhu S.G. // Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. 2010. V. 28. № 5. P. 623. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.06.004>
2. Yan Z., Cai M., Shen P.K. // Sci. Rep. 2013. V. 3. № 1646. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep01646>
3. Burakov V.S., Butsen A.V., Bruser V., Harnisch F., Misakov P.Y., Nevar E.A., Rosenbaum M., Savastenko N.A., Tarasenko N.V. // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. № 5. P. 881. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9314-7>
4. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Kornev S.A., Sinaiskii M.A., Blagoveschenskiy Yu.V., Kolesnikov A.V. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2013. V. 33. № 3. P. 605. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9445-9>
5. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Шайхадиев А.А. // Вестник СибГАУ. 2015. Т. 16. № 2. С. 491. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>
6. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Астахов А.Г. // Извещ. ВУЗов. ПМиФП. 2013. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
7. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 4. С. 93. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
8. Zhao S.Q., Jin S.W., Wang Y.X. // Mod. Phys. Lett. B. 2013. V. 27. № 19. P. 1341003. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
9. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 172. №1–2. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00709-9)
10. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. // Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. 2020. V. 93. № 12. P. 105343. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105343>
11. Лепешев А.А., Ушаков А.В., Карпов И.В. Плазмохимический синтез порошков и полимерных наноконструкций. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012. 328 с.
12. Сивков А.А., Шаненков И.И., Шаненкова Ю.Л., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Циммерман А.И.,

- Шаненкова Н.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 4. С. 59. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040142>
13. Tanaka Sh. Bataev I. Oda H. Hokamoto K. // Adv. Powd. Techn. 2018. V. 29. № 10. P. 2447. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.06.025>
14. Ашууров Х.Б., Арустамов В.Н., Худайкулов И.Х., Равшанов Ж.Р., Усманов Д.Т. // Узб. физ. журн. 2021. Т. 23. № 3. С. 1.
15. Rietveld H.M. // Z. Kristallogr. 2010. V. 225. P. 545. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1356>
16. Кютт Р.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К. // Физ. техн. полупров. 2003. Т. 37. № 7. С. 811. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5313>
17. Шадрин В.С., Попова Т.А., Дедова Е.С. Изучение фазовых переходов при синтезе вольфрамата циркония гидротермальным методом // XIX Международная научно-практическая конференция “Современные техника и технологии” Секция 12: Наноматериалы, нанотехнологии и новая энергетика. Томск, 2013. С. 465.
18. Курлов А.С., Гусев А.И. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 7. С. 687. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n07ABEH003606>
19. Kromka A., Janik J., Satka A., Pavlov J. // Acta Physica Slovaca. 2001. V. 51. № 6. P. 359.
20. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

X-ray Structural Analysis of Tungsten Carbide Nanoparticles Synthesized by the Vacuum Arc Method

I. Kh. Khudaykulov¹, J. R. Ravshanov^{1, 2}, Kh. B. Asurov¹, V. N. Arustamov¹, D. T. Usmanov^{1, *}

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon Yoli street, 33, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Navoi State Mining Institute, Tarobiy street, 72, Navoi, 210100 Uzbekistan*

**e-mail: usmanov@iplt.uz*

Tungsten carbide nanoparticles synthesized from tungsten oxide in low-temperature plasma by the method of vacuum arc discharge have been investigated. The phase composition, structural properties, and sizes of tungsten carbide nanoparticles were investigated by powder diffractometry, Raman spectroscopy, and with a laser analyzer. The X-ray diffraction pattern of the studied nanopowders shows that the phase of tungsten monocarbide WC is mainly formed along with the phases of graphite C, tungsten W, and tungsten oxide WO₃. Tungsten semicarbide W₂C and cubic tungsten carbide WC_{1-x} was not detected in the X-ray diffraction patterns of the samples, which is explained by the parameters of the electric arc discharge and the distribution of precursors. To obtain tungsten carbide nanopowders, carbon black and glucose were used as reducing agents and carbidizers. Analysis of the results shows that the use of glucose in the synthesis of tungsten carbide nanopowders increases the productivity of nanopowders several times as compared to the use of graphite.

Keywords: tungsten carbide nanoparticles, tungsten oxide nanopowders, glucose, carbon black, vacuum electric arc discharge, X-ray spectral analysis, Raman spectroscopy.