

И. В. Николаенко, Н. А. Кедин, Г. П. Швейкин

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРА-НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Ключевые слова: вольфрамовая кислота, осаждение, композит, сажа, термолиз, микроволновая обработка, оксид вольфрама, карбид вольфрама, наноразмер, удельная поверхность, рентгенография, микроструктура. *tungstic acid, precipitation, composite, carbon-black, thermolysis, microwave treatment, tungsten oxide, tungsten carbide, nanosize, specific surface, X-ray radiography, microstructure.*

Предложен способ получения порошкообразных карбида и оксида вольфрама путем жидкофазного осаждения и микроволнового обжига. Изучены кинетика термолиза вольфрамовой кислоты и формирование наночастиц оксида вольфрама различных модификаций. Проведена комплексная аттестация полученных образцов с использованием химических, рентгенографических, микроструктурных методов анализов и измерений удельной поверхности.

A new procedure of synthesis of tungsten carbide and oxide from freshly precipitates using a microwave field has been proposed. The kinetics of the thermolysis of tungsten hydroxides and the formation of nanoparticles of different modifications of tungsten oxide have been studied. Obtained samples have been studied using chemical methods, roentgenography, scanning electron microscopy and specific surface area measurements.

Технологические разработки в области вольфрамовых твердых сплавов продолжают совершенствоваться. Особое внимание уделяется разработкам твердых сплавов, созданных на ультрадисперсных и наночастичных материалах, которые могут быть получены при использовании традиционных методов жидкофазного осаждения и спекания при низких температурах. При этом необходимо использовать достаточно чистое исходное сырье, для того чтобы исключить влияние на рост крупных зерен и повышение пористости. Оба фактора снижают прочностные характеристики твердого сплава [1-3].

В последнее время появилось множество публикаций посвященных получению разнообразных нанодисперсных материалов с использованием микроволнового излучения. Использование СВЧ-частот в промышленности является экономически выгодным решением многих задач, особенно удается добиться существенного снижения временных и энергетических затрат по сравнению с обычными традиционными методами проведения химических процессов. Как известно, электромагнитное поле усиливает колебания атомов, что понижает энергию их активации и снижает температуру спекания веществ. Также микроволновое излучение позволяет при синтезе индивидуальных веществ получать порошки с частицами однородного гранулометрического состава и достигать снижения среднего размера частиц.

Влияние микроволнового воздействия на процессы спекания существенно зависят от химической природы обрабатываемого вещества. Например, синтез индивидуальных оксидов металлов путем разложения свежесажженных гидроксидов происходит гораздо быстрее, чем разложение их кристаллизационных солей. Это объясняется тем, что свежесажженные гидроксиды содержат гидроксильные группы и свободные молекулы воды, которые обладают значительным дипольным моментом и из-за своей электронейтральности жестко не закреплены в кристаллической структуре, поэтому способны к переориентации и вращению под действием микроволнового поля [4]. Следовательно, свежесажжен-

ные гидроксиды будут эффективно поглощать электромагнитную энергию и разогреваться от комнатной до максимальной температуры, характерной для данного вещества, с образованием соответствующих оксидов.

Ранее проводились работы по получению оксидов титана и циркония из свежесоздаденных гидроксидов с использованием электромагнитного поля [5-7]. Исследования по получению оксида и карбида вольфрама из его гидроксида с использованием микроволнового поля не известны. Поэтому целью данной работы было получение порошкообразных образцов оксида и карбида вольфрама из свежесоздаденной вольфрамовой кислоты с применением микроволновой обработки. Изучение протекающих химических процессов в СВЧ- поле позволит выявить возможности получения оксидов вольфрама различной модификации в зависимости от температуры и продолжительности выдержки, а также изучить структуру и размер частиц получаемых веществ.

В опытах использовали свежесоздаденную вольфрамовую кислоту, которую получали из водных растворов вольфрамата аммония концентрацией 38-40 г/л (в пересчете на WO_3) осаждением соляной кислотой концентрацией 18-19 % до pH 0-1. Осаждение проводили при постоянном перемешивании. Полученные суспензии отфильтровывали и осадки промывали от примесных солей. Осадок свежесоздаденной вольфрамовой кислоты был светло-желтого цвета и имел моноклинную микроструктуру (рис. 1 а) с удельной поверхностью 25-35 m^2/g .

Для осаждения вольфрамовой кислоты на углеродном носителе использовали ультрадисперсную ацетиленовую сажу с удельной поверхностью 20 m^2/g , которую вводили в концентрированный раствор соляной кислоты до проведения осаждения в соотношении $WO_3 \div C = 1 \div 1-8$. Полученные осадки имели моноклинную микроструктуру (рис. 1 а), однако удельная поверхность подобных образцов отличалась от образцов полученных при осаждении без углеродного носителя и в зависимости от содержания сажи колебалась в диапазоне от 30 до 65 m^2/g . Далее образцы погружали в кварцевые лодочки, помещали в муфель микроволновой печи и подвергали обработке электромагнитным полем частотой 2450 МГц и мощностью 700 -1200 Вт.

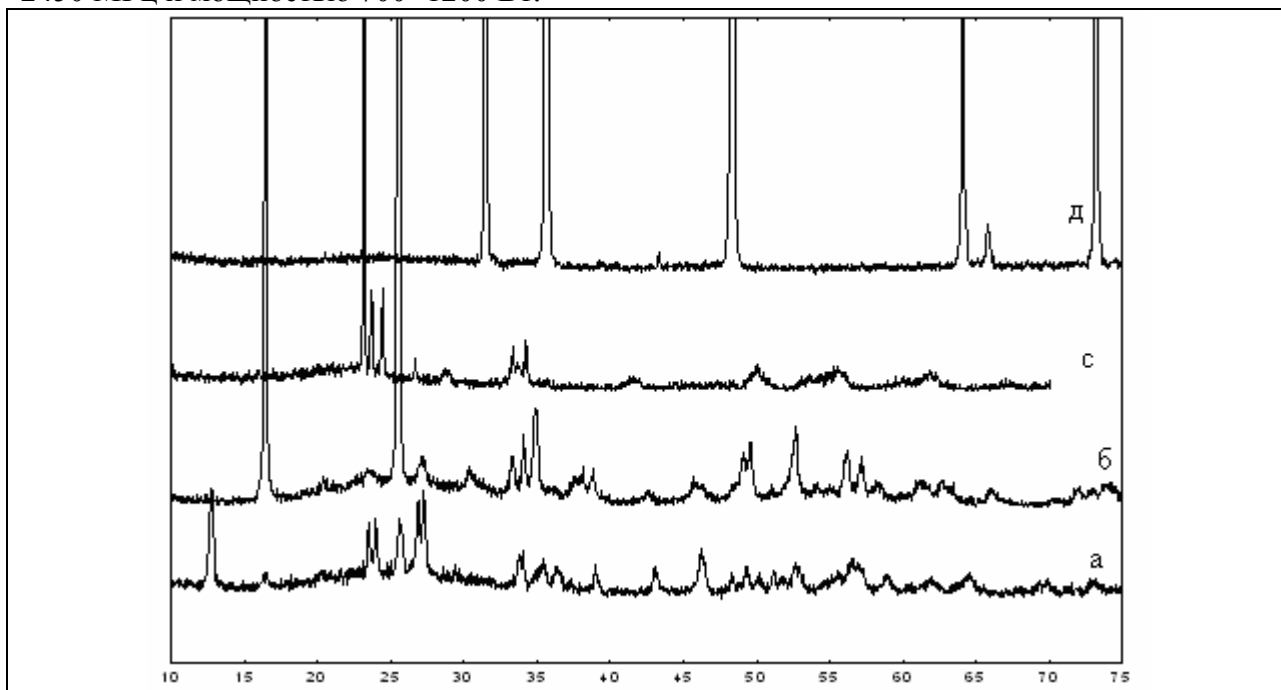


Рис. 1 - Дифрактограммы формирования оксида и карбида вольфрама

Размер частиц и микроструктуру полученных образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA.

В результате исследований было установлено, что при сушке образцов вольфрамовой кислоты в электромагнитном поле не выше 150°C происходит ее разрушение до гидрата вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ орторомбической структуры (рис. 1 б). Микроструктура частиц полученного композита представлена на электронных микроснимках (рис. 2 а, б). На общем виде образца видно что, композит состоит в основном из рыхлых агломератов различной формы размером менее 1 мкм. Наблюдается множественное срастание агломератов между собой, границы срастаний неровные извилистые. Совсем другая картина наблюдается при более детальном изучении образца (рис. 2 б), на котором четко просматривается, что композит представляет собой тесную смесь двух видов частиц – шарообразной и пластинчатой формы. Учитывая химический состав композита, можно предположить, что частицы шарообразной формы принадлежат саже, а пластинчатой формы относятся к гидрату вольфрама моноклинной модификации.

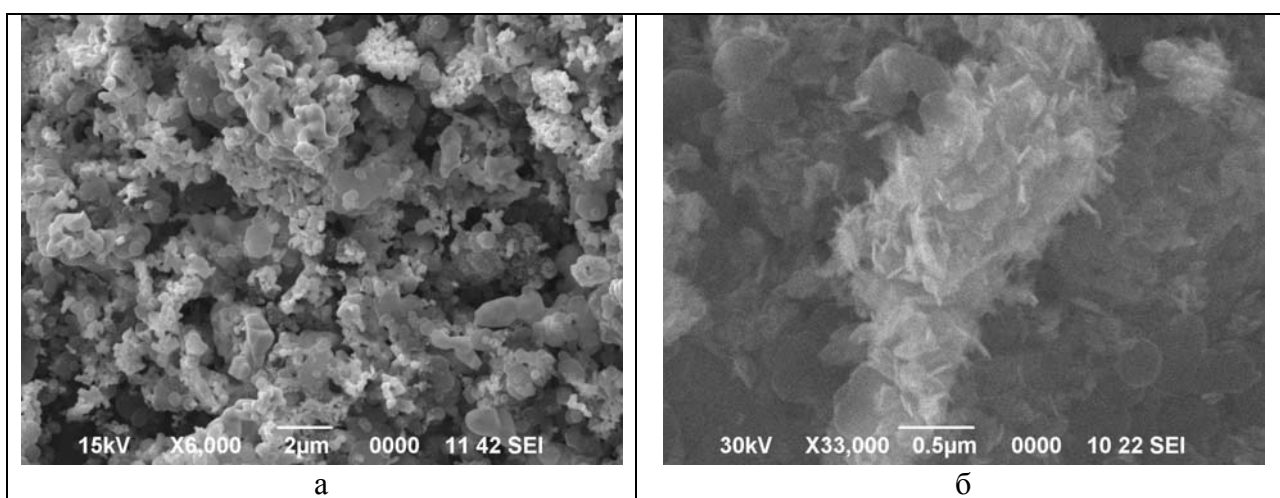


Рис. 2 - Электронные изображения частиц композита - $WO_3 \cdot H_2O/4C$ моноклинной структуры: (а) общий вид $\times 6000$, (б) $\times 33000$. Снимки JEOL JSM 6390LA

Как показали опыты при нагреве образцов выше 300°C начинает формироваться оксид вольфрама орторомбической структуры, а при достижении 800-900°C и выдержке 35-40 минут получается однофазный оксид вольфрама орторомбической модификации (рис. 1 с). Величина удельной поверхности синтезированных оксидных образцов в зависимости от содержания сажи колеблется в диапазоне от 20 до 65 m^2/g с размером частиц 50-200 нм агломерированных в более крупные агломераты до 1 мкм.

Необходимо отметить высокую скорость термоллиза вольфрамовой кислоты и ее гидратов в электромагнитном поле и практически во всех случаях с образованием однофазного конечного продукта – оксида вольфрама или смеси оксида с сажей. Высокую скорость получения оксидной фазы можно объяснить только специфичностью нагрева микроволнового поля, в результате которого происходит одновременное образование большего числа зародышей оксидной фазы по всему объему образца. Такие зародыши обладают высокой реакционной способностью, а их равномерное распределение в значительной мере снимает диффузионные затруднения в ходе термоллиза, что существенно сокращает время и снижает температуру получения оксидной фазы.

Полученные смеси оксида вольфрама с сажей использовали для синтеза ультрадисперсного карбида вольфрама. Синтез проводили в муфельной микроволновой печи Амана

RS511 при температуре 1000°C в течение 15 мин. В результате синтеза был получен карбид вольфрама гексагональной структуры (рис.1 д) с удельной поверхностью 5-15 м²/г. Микроструктура и размер частиц карбида вольфрама приведены на рис. 3 а, б.

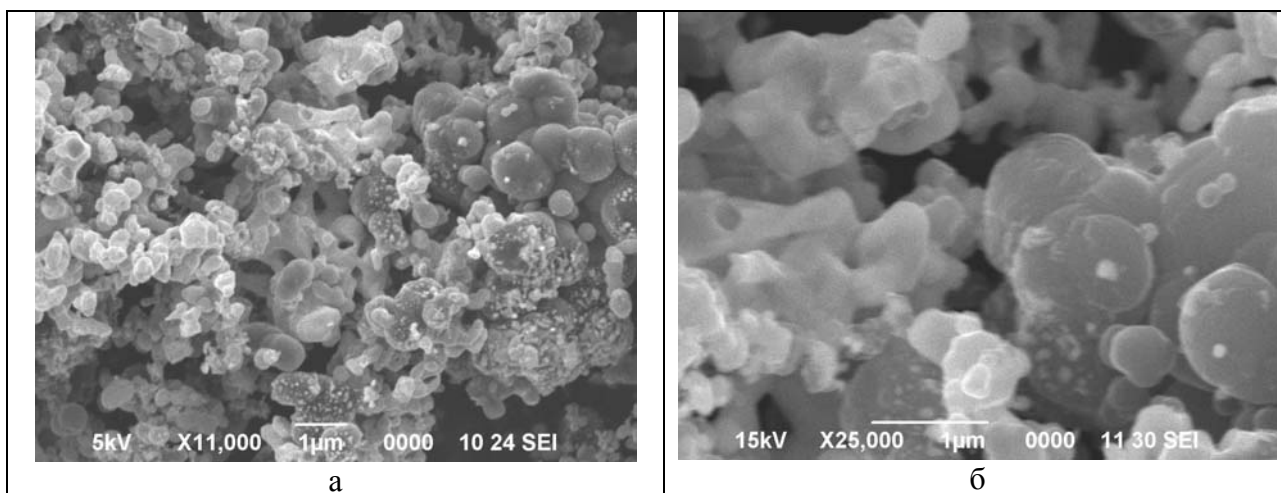
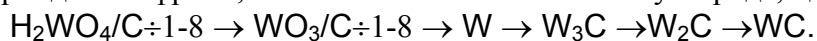


Рис. 3 - Электронные изображения частиц WC (а) общий вид ×11000, (б) ×25000. Снимки JEOL JSM 6390LA

Общий вид частиц карбида вольфрама подобен общему виду частиц исходного композита, только наблюдается рост агломератов, который сопровождается снижением удельной поверхности образцов. Более детальное изучение образцов карбида вольфрама показало, что агломераты в основном округлой формы и состоят из более мелких частиц шарообразной или овальной формы (рис. 3 б). Частицы пластинчатой структуры, которые находились в исходном композите, в образцах карбида вольфрама не наблюдались.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что свежесозаженная вольфрамовая кислота и гидраты вольфрама обладают эффективной способностью поглощения микроволнового излучения и нагреваются до характерных максимальных температур. Во время термолиза происходит удаление свободной и кристаллизационной воды с образованием оксидных фаз вольфрама различных модификаций. Формирование карбида вольфрама, в зависимости от количества углерода, идет через ряд соединений:



Использование инертной добавки в виде сажи, позволяет получать порошкообразные композиты на основе вольфрамовой кислоты или оксида вольфрама с частицами нанодисперсного размера - готовый материал (прекурсор) для синтеза карбида вольфрама. Введение сажи на стадии осаждения способствует получению однородных и однофазных образцов среднего гранулометрического состава. В зависимости от количества вводимой углеродистой сажи можно получать оксидные или карбидные фазы вольфрама различных модификаций, а также снижать размер частиц, увеличивать температуру саморазогрева образцов и удельную поверхность получаемых порошков.

Диэлектрический нагрев в микроволновой печи и объемное поглощение энергии образцами позволяет получать дисперсные порошкообразные материалы без спекания наружной поверхности.

Предложенным способом можно получать однофазные оксиды и карбиды вольфрама или их смеси с сажей с высокой поверхностной активностью.

Авторы благодарят сотрудницу ИХТТ УрО РАН Н.В. Таракину за помощь в работе на электронном микроскопе.

Литература

1. *Tumanov, V.I.* Plastic Deformation and Magnetic Properties of Solid Solutions of Tungsten Carbide in Cobalt / V.I. Tumanov [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 1969. - № 2. - Vol. 8: – P. 142-145.
2. *Popov, V.P.* Structure and Properties of Tungsten Carbide Obtained by Electronic-Discharge Sintering of a Disperse Powder / V.P. Popov [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 1996. - № 9-10. – Vol. 34: - P.505-507.
3. *Fry, P.R.* Fatigue Crack Growth Behaviour of Tungsten Carbide- Cobalt Hardmetals / P.R. Fry and G.G. Garrett. // Journal of Materials Science. - 1988. - № 7. - Vol. 23: -P. 2325-2338.
4. Microwave processing of materials / by Dale F. Stein // Washington: National Academy Press, 1994. - P. 150.
5. *Николаенко, И.В.* Получение оксидов титана и циркония путем взаимодействия СВЧ излучения с их гидроксидами / И.В. Николаенко, А.П. Штин, Г.П. Швейкин // Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 2007. – С. 87-89.
6. *Швейкин, Г.П.* Способ получения ультра-нанодисперсного порошка оксида переходного металла или смеси оксидов переходных металлов / Г.П. Швейкин, И.В. Николаенко // Патент № 2337791 от 10 ноября 2008.
7. *Швейкин Г.П.* Получение ультрадисперсных соединений титана карботермическим восстановлением диоксида титана / Г.П. Швейкин // Неорганические материалы. - 1999. - № 5. - Т. 35: - С. 587-590.

© **И. В. Николаенко** - ст. науч. сотр. лаб. физико-химических методов анализов ИХТТ УрО РАН, nikolaenko@ihim.uran.ru; **Н. А. Кедин** – студ. УГТУ-УПИ, инж. лаб. физико-химических методов анализов ИХТТ УрО РАН, nikolaenko@ihim.uran.ru; **Г. П. Швейкин** – академик, советник ИХТТ УрО РАН, shveikin@ihim.uran.ru.