

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Статья посвящена получению наноразмерных порошков на основе вольфрама методом газофазного синтеза при использовании в качестве исходного вещества гексакарбонила вольфрама. Полученный порошок был использован в качестве активатора процесса спекания микронного порошка вольфрама.

Введение

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучению их свойств, поскольку, решив проблему измельчения структуры, можно решить одну из основных проблем материаловедения – получение материалов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми механическими свойствами и долговечностью. Развитие методов получения наноразмерных порошков определяется расширением областей применения таких материалов.

Основные характеристики частиц порошка, определяющие их свойства при одинаковом химическом составе – размер, форма и состояние поверхности в значительной степени зависят от технологии их получения [1–3]. Метод парофазного разложения металлоорганических соединений – один из наиболее перспективных для синтеза наночастиц – позволяет получать продукты (в существенных количествах) практически любого химического состава, в широком диапазоне варьирования размеров частиц и концентрации легирующих элементов. Этот метод, реализованный в проточном реакторе, представляет собой один непрерывный процесс, включающий ввод прекурсора, синтез и сбор продуктов. Он позволяет легко контролировать температуру, газовый состав и время реакции (например, [4–7]).

Цель настоящей работы – изучение условий синтеза, всестороннее исследование структуры и свойств наночастиц на основе вольфрама, а также определение возможностей их применения для активации процесса спекания микроразмерных порошков вольфрама.

Материалы и методика эксперимента

Наночастицы на основе вольфрама были синтезированы в проточном реакторе вертикального типа путем пиролиза гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ (ГКВ) в атмосфере инертного газа (He и Ar). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Эксперименты проводили при атмосферном давлении. Испарение твердого гексакарбонила вольфрама 2 происходило в термостате 1 при температурах 100–110°C. Затем процесс протекал следующим образом: пары гексакарбонила, захватываемые потоком несущего газа 4, поступали в двухзонную трубчатую печь (реактор) 6 диаметром 20 мм и длиной зоны 600 мм. В печи 6 при температурах 500–1000°C происходило разложение гексакарбонила вольфрама в газовой фазе и образовывались вольфрамсодержащие частицы. Полученные наночастицы в виде аэрозоля поступали в рабочую камеру 9, в которой после полного осаждения на холодную поверхность приготавливались экспериментальные образцы.

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

** Санкт-Петербургский Государственный технологический университет (Технологический институт).

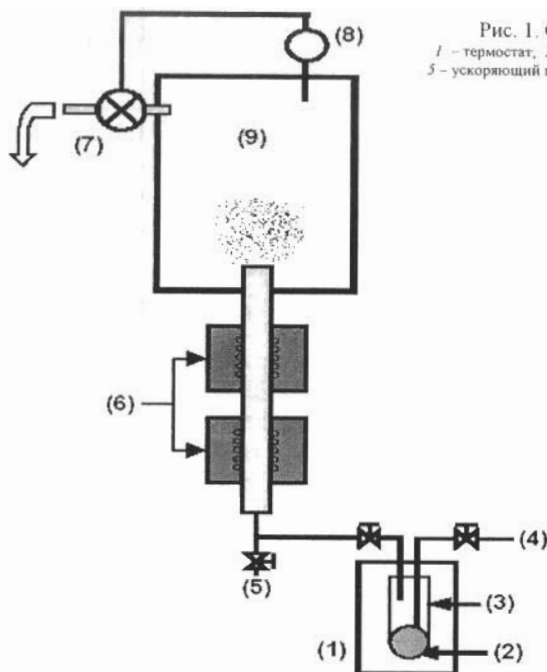


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
 1 – термостат, 2 – исходное вещество; 3 – испаритель; 4 – несущий газ;
 5 – ускоряющий газ, 6 – двухзонный реактор; 7 – форвакуумный насос, 8 –
 вакуумметр, 9 – охлаждаемая камера

Расход несущего газа 4 поддерживался постоянным равным 0,5 л/мин, варьирование концентрации паров карбонила в реакторе достигалось за счет изменения температуры испарения карбонила и путем разбавления парогазовой смеси разгоняющим газом 5.

Исследование фазового состава наночастиц проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном CuK_α -излучении. Параметр кристаллической решетки a определяли с использованием экстраполяционной функции Нельсона–Тейлора

$$a = f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right].$$

В этом случае значение и погрешность определения параметра a могут быть получены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ($\theta = 90^\circ$).

Морфология полученных частиц и их распределение по размерам изучали методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения. Средний размер частиц определяли расчетным методом с применением уравнения Шеррера по данным рентгеноструктурного анализа и по результатам измерения диаметров 300–500 частиц по микрофотографиям и статистической обработки полученных данных.

Компактирование порошков осуществляли путем одноосного прессования при давлении в цилиндрической пресс-форме диаметром 8 мм при давлениях от 50 до 1000 МПа. Спекание проводили в вакууме в dilatометрической установке по режиму: нагревание до 1850°C со скоростью 400°C/ч, выдержка при 1850°C в течение 15 мин, охлаждение до 900°C со скоростью 400°C/ч, затем неконтролируемое охлаждение в вакууме до температур, не превышающих 200°C. Смешивание микро- и наноразмерного порошков проводилось в изопропиловом спирте в течение 1 ч.

Результаты эксперимента

Предварительные термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе W-CO-O₂ показали, что вероятность образования чистого вольфрама при повышении температуры увеличивается. Для того чтобы избежать образования оксидов вольфрама, парциальное давление кислорода в системе не должно превышать 10⁻¹⁵ Па при 1100 К и 10⁻⁹ Па при 1300 К. Это необходимо учитывать при использовании для синтеза частиц аргона промышленной чистоты. Давление монооксида углерода, образующегося в результате пиролиза гексакарбонила вольфрама по реакции W(CO)₆ → W + 6CO, при таких температурах должно быть меньше 100 Па.

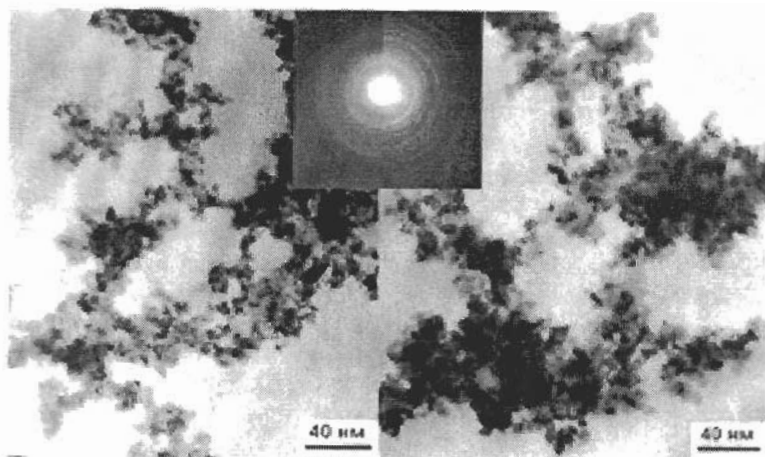
Наночастицы на основе вольфрама были синтезированы при температурах реактора от 500 до 1100°C при использовании аргона в качестве несущего газа. В таблице показано влияние экспериментальных параметров на фазовый состав и размер полученных наночастиц, определенных по результатам рентгенофазового анализа. При температуре реактора ниже 470°C наночастицы не образовывались. При одинаковой концентрации паров карбонила вольфрама в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора (определяет термодинамику процессов в реакторе) и расхода монооксида углерода (определяет кинетику).

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕРЫ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКТОРА, СОСТАВА И РАСХОДА НЕСУЩЕГО
ГАЗА**

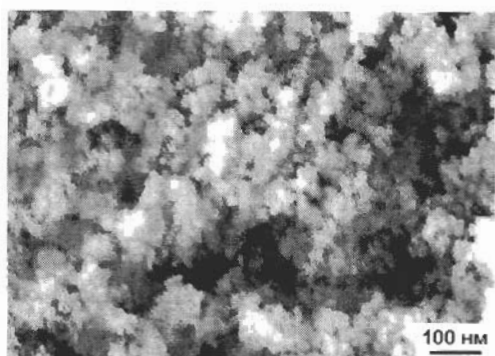
| Номер образца | Параметры эксперимента | | | | Фазовый состав |
|---------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------|
| | температура испарения, °С | температура реактора, °С | расход газа (Ar), л/мин | размер частиц, нм | |
| 1 | 110 | 420 | 2,0 | — | Порошка получить не удалось |
| 2 | 110 | 450 | 3,5 | — | Порошка получить не удалось |
| 3 | 110 | 500 | 2,0 | — | Кубический WC _{1-x} |
| 4 | 110 | 500 | 2,5 | 7–11 | То же |
| 5 | 110 | 550 | 2,5 | 7–11 | “ “ |
| 6 | 107 | 700 | 3,5 | 8–12 | ОЦК W |
| 7 | 110 | 800 | 3,5 | 8–15 | То же |
| 8 | 105 | 1000 | 3,5 | 12–20 | “ “ |
| 9 | 105 | 500 | 4,0 | 5–6 | Рентгеноаморфный |
| 10 | 100 | 600 | 4,0 | 6–7 | “ |
| 11 | 100 | 700 | 4,0 | 7–10 | “ |
| 12 | 80 | 900 | 2,5 | 8–10 | ОЦК W |

Рентгенофазовый анализ показал, что в зависимости от параметров эксперимента полученные наночастицы могут быть однофазными (твердый раствор на основе вольфрама или химического соединения WC_{1-x} – кубическая модификация) или двухфазными: W+WC_{1-x}. Рентгеноаморфные наночастицы были получены при наиболее низких температурах эксперимента и при относительно высоких расходах несущего газа.

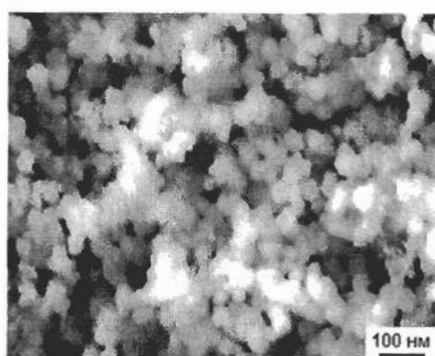
На микрофотографиях частиц вольфрама и частиц, имеющих аморфную структуру (рис. 2) видно, что частицы независимо от фазового состава имеют сферическую форму среднего размера от 10 до 30 нм в зависимости от параметров эксперимента, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. После приготовления частицы объединяются в агломераты размером 20–150 нм.



a



б



в

Рис. 2. Микрофотографии наночастиц на основе вольфрама:

a – просвечивающая электронная микроскопия, *б* – растровая электронная микроскопия высокого разрешения

На микрофотографиях, полученных при электронной дифракции наночастиц вольфрама, видны размытые кольцевые рефлексы, а при увеличении размера частиц наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК-фазы вольфрама. При среднем размере менее 7 нм, по результатам рентгеновского анализа и дифракции электронов, частицы имеют аморфную структуру: на дифрактограммах не наблюдается рефлексов от кристаллических фаз, только характерное для аморфного состояния «гало».

Характерные зависимости среднего размера наночастиц от условий эксперимента представлены на рис. 3. При повышении температуры синтеза и при уменьшении расхода газа размер частиц увеличивается, что можно связать с увеличением продолжительности пребывания частиц при повышенных температурах в печи, т. е. с увеличением числа столкновений между частицами – процессом, приводящим к преимущественному росту больших частиц за счет присоединения более мелких [8].

На рис. 4, *a* показана фазовая диаграмма продуктов реакции. При рассмотрении условий образования продуктов реакции необходимо учитывать кинетику реакции диспропорционирования монооксида углерода $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ [9]. Эта реакция не происходит в газовой фазе, для ее протекания необходимо присутствие каталитической поверхности, которой может служить поверхность образовавшихся

наночастиц. При температурах ниже 300°C реакция не протекает из-за кинетических причин, при температурах 400–800°C ее скорость максимальна, а при температурах выше 900°C монооксид углерода термодинамически стабилен и практически не разлагается (равновесие реакции сдвигается влево).

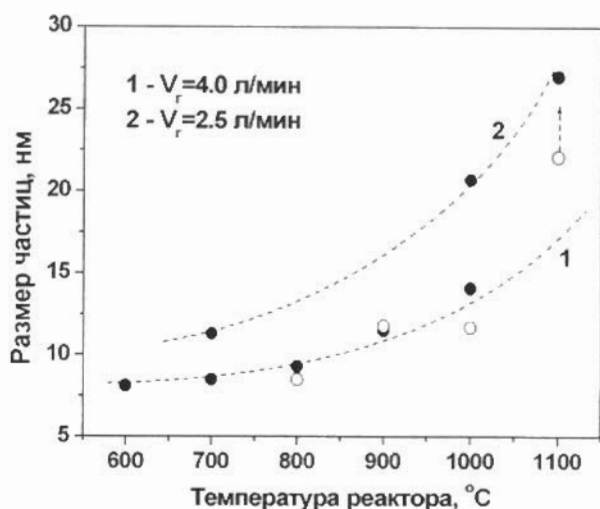


Рис. 3. Зависимость размера частиц на основе вольфрама от температуры реактора (V_r – расход газа, проходящего через реактор)

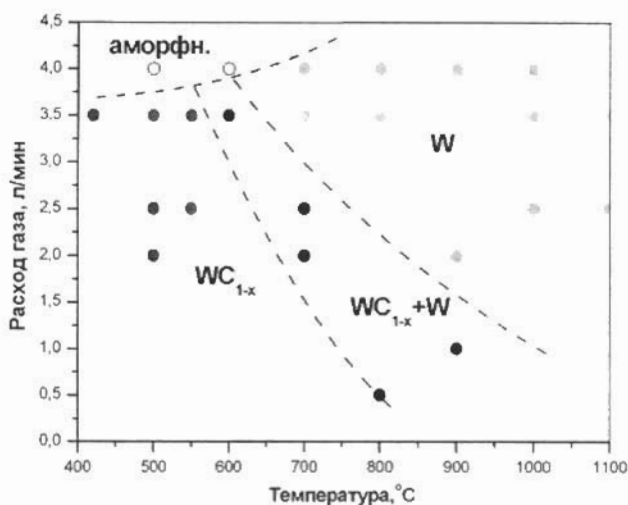


Рис. 4. Фазовая диаграмма продуктов реакции при газофазном синтезе

При низких расходах газа и при температурах ниже 900°C в структуре появляется существенное количество карбида WC_{1-x} . При увеличении расхода разгоняющего газа размер частиц уменьшается и уменьшается доля карбида. При повышении температуры размеры частиц увеличиваются и в структуре появляется существенное количество твердого раствора на основе вольфрама. По результатам рентгеновского анализа, при повышении температуры выше 900°C частицы состоят це-

ликом из вольфрама. Это может объясняться уменьшением как времени реакции, так и концентрации монооксида углерода при увеличении расхода разгоняющего газа, а также уменьшением количества свободного углерода, образующегося при диспропорционировании СО при повышении температуры.

Размер полученных наночастиц вольфрама изменялся в пределах 12–25 нм в зависимости от параметров процесса приготовления порошка. Химический анализ показал, что содержание углерода в таких частицах не превышает 0,1 масс.%. Можно отметить также уменьшение параметра кристаллической решетки вольфрама при уменьшении размеров частиц: для наночастиц (вероятно, из-за сжимающих напряжений, вызываемых поверхностным натяжением) он на 0,2–0,3% (в зависимости от размера) меньше, чем параметр кристаллической решетки эталонного образца вольфрамового микроразмерного порошка, который (в пределах погрешности эксперимента) равен табличному значению параметра решетки чистого вольфрама ($a_{\text{оцк-в}} = 3,164 \text{ \AA}$).

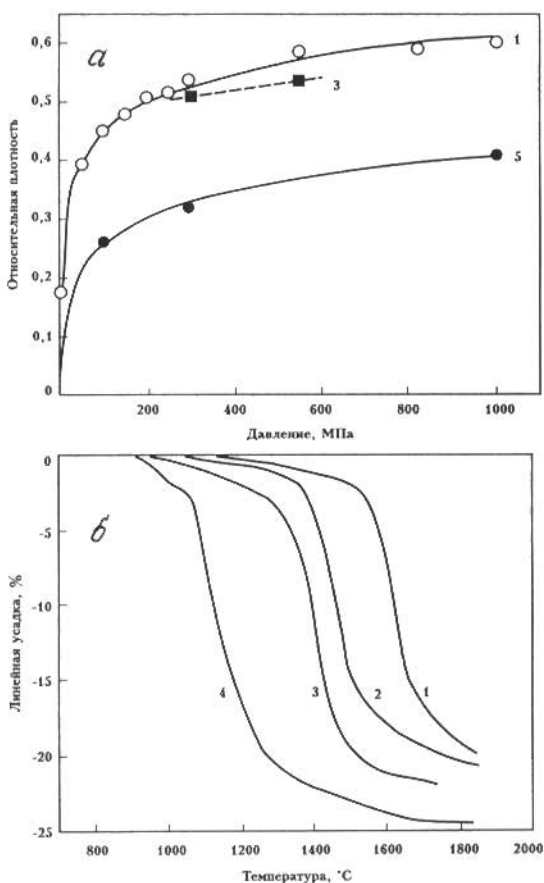


Рис. 5. Влияние добавок наночастиц вольфрама (средний размер частиц 20 нм) на уплотнение микроразмерного порошка вольфрама при одноосном прессовании (а) и на усадку при спекании прессовок (б)
 1 – коммерческий порошок вольфрама (средний размер частиц 3 мкм) после вибропомола в течение 40 ч; 2, 3, 4 – тот же порошок с добавками 10, 20 и 30 масс. % наночастиц вольфрама соответственно, 5 – наноразмерный порошок вольфрама

В рамках данного исследования была изучена возможность использования полученных наночастиц в качестве активаторов процесса спекания вольфрамовых микроразмерных порошков. Были проведены исследования при введении добавок

10–30% наноразмерного порошка в коммерческий восстановленный порошок вольфрама дисперсностью 1–10 мкм с преимущественной фракцией 2–3 мкм после помола в вибромельнице в течение 40 ч. После помола частицы вольфрама имеют пластинчатую форму (толщина пластин 1–2 мкм), а также наблюдается достаточно обширная фракция мелких частиц размером 200–500 нм. Примеры основных кривых прессования для порошков вольфрама представлены на рис. 5, а.

Следует отметить низкую насыпную плотность изученных нанопорошков. При среднем размере частиц порошка ниже 40 нм ее значение изменяется в интервале 0,5–0,7% от плотности компактного материала, при прессовании наноразмерного порошка плотность получаемого материала не превышает 40–45% от теоретической и слабо изменяется при увеличении давления прессования. Однако при смешении микро- и наноразмерного порошков плотность его меняется незначительно – от 0,53 для исходного порошка до 0,47% при введении 30% нанопорошка.

Дилатометрические кривые, характеризующие усадку прессовок при спекании, приведены на рис. 5, б. При введении наноразмерного порошка вольфрама наблюдается существенное снижение температур спекания. Так, максимальная скорость спекания вольфрамового микроразмерного порошка после механоактивного помола достигается при температурах 1550–1700°C, а при максимальной температуре нагрева 1850°C процессы спекания интенсивно продолжаются (кривая 1 на рис. 5, б). При добавлении 30% наночастиц вольфрама температурный интервал снижается до 1100–1200°C, т. е. более чем на 450°C. При температуре 1850°C дальнейшей усадки образцов практически не происходит (кривые 3, 4 на рис. 5, б). Существенное увеличение линейной усадки при добавлении наноразмерных порошков не может быть объяснено только увеличением исходной пористости прессовок.

Плотность образцов микроразмерного порошка вольфрама после спекания не превышает 90% от теоретической. Максимальная плотность достигается на образцах с добавкой 20% наноразмерного порошка (до 96,5% от теоретической плотности), тогда как при увеличении содержания в смеси наночастиц до 30% плотность спеченной заготовки несколько уменьшается. Химический анализ показал, что общее содержание примесей не превышает 0,4 масс. %, что соответствует чистоте исходного порошка вольфрама, максимальное содержание углерода 0,02%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом парофазного разложения гексакарбонила вольфрама в потоке инертного газа синтезированы наночастицы на основе вольфрама среднего размера 8–25 нм. Частицы имеют форму, приближенную к сферической, средний размер частиц увеличивается при повышении температуры и сокращении продолжительности реакции.

В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах: могут быть получены рентгеноаморфные наночастицы, а также наночастицы на базе вольфрама, кубического карбида вольфрама (WC_{1-x}) или смеси этих фаз в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от параметров эксперимента.

Полученные частицы могут быть использованы для активации процесса спекания вольфрамовых микроразмерных порошков. При добавке в такой порошок до 30% наноразмерного порошка наблюдается снижение температуры спекания более чем на 400°C при увеличении плотности спеченных заготовок.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Hu L., Chen M. Preparation of Ultrafine Powder: the Frontier of Chemical Engineering (review) // *Materials Chemistry and Physics*. – 1996. – V. 43. – P. 212–219.
- 2 Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства/С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Б. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. № 6. – С. 539–574.
- 3 Nobory I., Yoshihary O., and Seiichiro K. *Superfine Particle Technology*. – London: Springer-Verlag, 1988. – P. 379.
- 4 Copper and Copper Oxide Nanoparticle Formation by Chemical Vapor Nucleation from Copper (II) Acetylacetonate/ A. G. Nasibulin, P. P. Ahonen, O. Richard et al. // *J. Nanoparticle Res.* – 2001. – V. 3, issue 5–6. – P. 383–398.
- 5 Choi C. J., Tolochko O., Kim B. K. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation // *Materials Letters*. – 2002. – V. 56. – P. 289–294.
- 6 Mobility Size Development and the Crystallization Path during Aerosol Decomposition Synthesis of TiO₂ Particles/ P. P. Ahonen, J. Joutsensaari, O. Richard et al. // *J. Aerosol Sci.* – 2001. – V. 32 (5). – P. 615–630.
- 7 Backman U., Tapper U., Jokiniemi J. K. An aerosol method to synthesize supported metal catalyst nanoparticles // *Synthetic Metals*. – 2004. – V. 142. – P. 169–176.
- 8 *Fine Particles-Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth*/Ed. by T. Sugimoto. – New York: Marcel Dekker, 1996. – 530 p.
- 9 Синтез наночастиц на основе железа методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода / Е. С. Васильева, А. Г. Насибулин, О. В. Толочко, Еско I. Каурринен // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2006. – том 4. 9 с. p://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-07-18-001.pdf.