

Абдыкеримова А.С.

## ФАЗОВЫЕ СОСТАВЫ ПРОДУКТОВ ЭНЕРГОНАСЫЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕ И ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ В СРЕДЕ ГЕПТАНА И ЭТАНОЛА

УДК: 547.212:547.995.17:543.5(575.2)(04)

*Проведен сравнительный анализ фазовых составов продуктов диспергирования вольфрама в импульсной плазме и искровом разряде в среде гептана и этанола.*

*A comparative analysis of dispersion of tungsten products in the pulse plasma and spark discharge in the heptane and ethanol.*

Постоянно растущий интерес к наноматериалам на основе тугоплавких переходных металлов с уникальными свойствами, основанными на размерном эффекте, проявляемом особенностями наноструктур, заставляет исследователей находиться в постоянном поиске новых технологий с низкой себестоимостью.

Синтез соединений металлов с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидкостях между токопроводящими электродами был предложен в 60-70 годы прошлого века Асановым У.А. [1]. Данное направление было успешно развито его учениками, которые синтезировали наноструктурные оксиды, карбиды, хлориды, металлические наночастицы и наноструктуры углерода [2, 3, 4, 5].

Авторы исследования [6] синтезировали наночастицы с помощью импульсной дуги, создаваемой в этаноле. Были использованы пары электродов из графита, Ni, W, или стали. Дуга создавалась в течение 5 минут при 100 В разрядного напряжения с длительностью единичного импульса 20 мкс и частотой импульсов 100 Гц. Продукты диспергирования были отфильтрованы от этанола. Анализ продуктов был проведен с использованием электронной сканирующей, просвечивающей микроскопии (HRTEM, HRSEM), рентгенофазового анализа (XRD), и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS). В пробах из верхних слоев этанолового спирта были обнаружены углеродные наночастицы с лукоподобными структурами состоящими из концентрических сферических слоев. Причем такие углеродные наноструктуры были выделены после диспергирования пар графитовых и никелевых электродов. Эти частицы, как правило, имели внешний диаметр 15-20 нм, а внутренний - 5-8 нм. В некоторых случаях, лукоподобные структуры были сгруппированы вместе, размер кластера при этом достигал 50-60 нм. При диспергировании никеля и вольфрама формировались карбиды данных металлов.

Для эффективности образования наночастиц карбидов вольфрама предлагается использовать

импульсный искровой разряд переменного тока между погруженными в этанол электродами, один из которых изготовлен из графита, а второй – из вольфрама в отличие от описанного выше эксперимента, где были использованы пары из вольфрамовых электродов. Применение искрового разряда обеспечивает более эффективное поступление энергии в сравнении с дуговым [7]. Наблюдается полное сходство электрической схемы установки для синтеза наноматериалов со схемой, опубликованной ранее нашей монографией в 2002 году [5].

Для создания разрядов авторы [7] использовали генератор ДГ-1 в режиме искры (сила тока 3,5 – 4,5 А, частота – 100 Гц). Разряд осуществляли 15 минут в циклическом режиме (5 мин. – разряд, 4 мин. – пауза) во избежание воспламенения этанола при нагревании его разрядом. Полученный коллоидный раствор отстаивали в течение 15 минут. Наиболее крупные частицы выпадали в осадок, который отделялся декантированием от этанола.

Из рентгенофазового анализа было установлено, что синтезированный в этаноле порошок содержит монокарбид вольфрама  $WC_{1-x}$  кубической структуры с периодом решетки  $a = 4.235 \text{ \AA}$  и  $W_2C$  гексагональной структуры с периодами решетки  $a = 5.1026 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.8168 \text{ \AA}$ . Обнаружены слабые линии  $\beta$ -W кубической структуры. В синтезированном образце присутствует также графит гексагональной структуры с периодами решетки  $a = 2.4612$  и  $c = 6.7798 \text{ \AA}$ .

Электронная микроскопия полученного коллоидного раствора нанесением его на медную сетку показала формирование наночастиц со средним размером 7 нм в свежеприготовленном растворе. За последующие 24 часа полученные частицы коагулируют, увеличиваются, достигая среднего размера 105 нм. Поэтому для предотвращения коагуляции необходимо использовать стабилизаторы.

Эффективность синтеза нанопорошка методом искрового разряда составляет 7 мг/мин, что превышает эффективность получения наноматериалов методом лазерной абляции в 2-14 раз (в зависимости от плотности мощности излучения лазера) [8].

В наших исследованиях вопросы карбидообразования тугоплавких переходных металлов были проведены диспергированием, например, вольфрамовых электродов с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в

жидких углеводородах. Электрическая схема установки для синтеза наноструктур вольфрама показана на рис. 1.

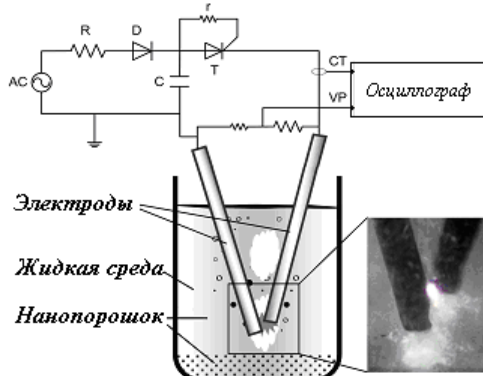


Рис.1. Электрическая схема установки для синтеза наноструктур.

Дифрактограмма продукта карбидизации вольфрама в гептане в импульсной плазме была снята на медном излучении (условия единичного импульса:  $I_{к.з.} - 1A$ ,  $U - 200V$ , емкость конденсаторов разрядного контура  $C - 5 \text{ мкФ}$ ; подведенная к поверхности электродов энергия  $E = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$ ).

Анализ дифрактограммы показал, что при диспергировании вольфрама при заданных условиях единичного импульса плазмы образуется гранецентрированный кубический  $WC_{1-x}$  с  $a = 4,235 \text{ \AA}$  с решеткой типа хлористого натрия. Образование  $W_2C$  и  $\beta-W$  не наблюдается. Вероятно, это связано с различием заданных характеристик импульсной плазмы у нас и искрового разряда у авторов [7].

Для полноты сравнения нами проведено диспергирование вольфрама при емкости конденсаторов разрядного контура –  $50 \text{ мкФ}$ , при том же напряжении и разрядном токе,  $E = 10 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$ .

Оказалось, что при повышении энергии единичного импульса от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $100 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$  при диспергировании вольфрама в гептане формируются кроме  $WC_{1-x}$ ,  $\beta-W_2C$  с гексагональной плотноупакованной структурой и периодами решетки  $a = 2.9830 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.7240 \text{ \AA}$  и металлические частицы вольфрама с периодом объемноцентрированной кубической решетки

$a = 3.161 \text{ \AA}$ .

Таким образом, повышение энергии единичного импульса приводит к образованию менее насыщенной углеродом карбидной фазы и металлического вольфрама высокотемпературной модификации, более плотной упаковки в сравнении с частицами вольфрама, полученными в искровом разряде в среде этанола.

Можно сделать вывод, что на фазовый состав наноматериалов влияют энергии, при которых они получены и природа жидкостей, в которых они получены.

Благодарю д.х.н. Сулайманкулову С.К. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, изложенных в данной статье.

#### Литература:

1. Асанов У.А. Физико-химические процессы в плазме искрового разряда, создаваемого в жидких диэлектриках. Бишкек, 2001. - 403 с.
2. Асанов У.А., Сакавов И.Е., Абдувалиев Д.А. Способ получения безводных хлоридов. Авторское свидетельство №298525. Приоритет 11.06.1968. Не подлежит публикации.
3. Асанов У.А., Сатыбалдиев А.С., Кудайбергенев Т., Сакавов И.Е. Электроэрозийный синтез карбидных соединения металлов подгруппы хрома. Фрунзе:Илим, 1989.
4. Асанов У.А., Сулайманкулова С.К., Петренко Б.Я., Сакавов И.Е. Способ получения сульфидов металлов. Авторское свидетельство № 860428. Приоритет от 16.04.80. Не подлежит публикации в открытой печати.
5. С.К.Сулайманкулова, У.А.Асанов. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Бишкек, 2002.-263 стр.
6. Parkansky N., Alterkop B., Boxman R.L., Goldsmith, S., Barkay Z., Lereah Y. [Pulsed discharge production of nano- and microparticles in ethanol and their characterization](#) //Powder Technology. 150, 36 (2005).
7. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Мисаков П.Я., Тарасенко Н.В. Получение наноразмерного порошка карбида вольфрама методом искрового разряда в этаноле. Сайт в Интернете: [iftt.bas-net.by/files/ftt2005/2\\_435.pdf](http://iftt.bas-net.by/files/ftt2005/2_435.pdf).
8. Lillich H., Wolfram J., Zumbach V., Aleandri L.E., Jones D.J., и др. // J. Chem.Phys. 99, 12413 (1995).