

# Структурные аспекты механохимического синтеза карбида вольфрама с использованием углеродных агентов из растительного сырья

**Д. В. Онищенко**

*Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия, e-mail: [ondivl@mail.ru](mailto:ondivl@mail.ru)*

Установлено, что основными условиями прохождения механохимического синтеза карбида вольфрама являются структура модификаций углерода и степень их ароматичности. Отмечена актуальность применения модификаций углерода, синтезированных в результате пиролиза растительного сырья, для синтеза карбида вольфрама с низким содержанием серы.

*Ключевые слова: карбид вольфрама, механохимический синтез, пиролиз, возобновляемое растительное сырье, углеродные модификации, степень ароматичности.*

УДК 621.762

## ВВЕДЕНИЕ

Создание тугоплавких соединений с высоким комплексом эксплуатационных характеристик – одно из ключевых направлений в современном материаловедении и порошковой металлургии.

Одним из приоритетных видов тугоплавких соединений является карбид вольфрама, обладающий уникальными свойствами, которые включают высокую температуру плавления, сопротивление износу, хорошую сопротивляемость термическому удару, теплопроводность и хорошую устойчивость к окислению [1].

Перспективным способом формирования карбида вольфрама считается метод твердофазной реакции. Его выделяют простота реализации, возможность проведения реакции при отсутствии растворителей. При термической активации твердофазной реакции скорость последней низка, так как определяется скоростью диффузионных процессов. Применение механической активации существенно ускоряет процессы химического взаимодействия между твердыми реагентами [2]. В большей мере это относится к высокотемпературному механохимическому синтезу, когда твердофазная реакция происходит во время механической обработки.

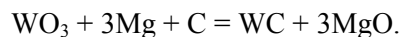
В последние годы высокотемпературным механохимическим синтезом создан широкий ряд тугоплавких соединений. Но при этом механизм образования карбидов при высокотемпературном механохимическом синтезе остается малоизученным. Недостаточно широко исследовано влияние внешних факторов на инициирование механохимических реакций, не определены лимитирующие факторы образования WC [3–5]. Поиск эффективных и недорогих углеродных модификаций со специфическим комплексом характеристик и свойств, от которых зависит химический

состав синтезируемого соединения, представляет интерес при синтезе тугоплавких соединений.

Исходя из вышесказанного, цель данной работы – исследование лимитирующих факторов механохимического синтеза карбида вольфрама, реализуемого с использованием различных углеродных компонентов: сажи ПМ-15, активированного угля, природного графита, а также углеродных модификаций из растительного сырья.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез карбида вольфрама осуществляли по реакции:



Применялись оксид вольфрама марки «ХЧ», магний чистотой 99,95%, а в качестве углеродсодержащего материала – сажа марки ПМ-15, природный графит с зольностью не более 1% и 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 «Химико-фармацевтический завод», г. Ирбит. Графит и сажа ПМ-15 предварительно просушивались при температуре 150°C в течение трех часов, активированный уголь использовался в состоянии поставки. Степень ароматичности активированного угля составляла от 58,9 (ОАО «Медисорб») до 63,5 (ОАО «Химико-фармацевтический завод»).

Исходными материалами для получения углеродных модификаций служили возобновляемое растительное сырье (отходы с/х культур): шелуха овса (сорт «Аллюр») и пшеницы (сорт «Добрыня»), а также мох бурый (*Sphagnum fuscum*). Были синтезированы углеродные модификации с аморфной, аморфно-кристаллической и кристал-

лической структурами при температурах пиролиза 950, 1150, 1300 и 1500°C. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 140 до 220 м<sup>2</sup>/г.

Активацию исходных компонентов суммарной массой 30 г и механохимический синтез карбида вольфрама осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [6], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин<sup>-1</sup> 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 того как виброобработка прекращалась, полученный продукт подвергался отмывке в растворе соляной кислоты плотностью 1,15 г/см<sup>3</sup>. Кинетика синтеза карбида вольфрама исследовалась по термограммам «температура механореактора – время задержки синтеза» (рис. 1).

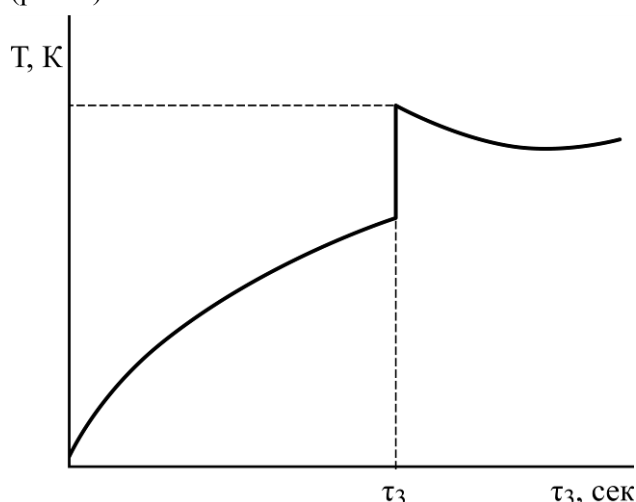


Рис. 1. Термограмма механохимического синтеза.

Протекание механохимического синтеза сопровождалось скачкообразным повышением температуры, что обусловлено экзотермическими эффектами реализуемых химических реакций. Температура внешних стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного пирометра, непосредственно после прохождения механохимического синтеза карбида вольфрама составляла 90–110°C.

Фазовый состав синтезированных модификаций углерода и карбидов вольфрама определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в медном K<sub>α</sub>-излучении по стандартной методике. Соединения, входящие в состав исследуемых образцов, идентифицировались в автоматическом режиме

поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2.

Распределение размера частиц, гранулометрический состав устанавливали посредством лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» NanoТес/MikroТес/ХТ 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 выполняли ЯМР-спектрометром Mercury 300 plus фирмы «Varian» (США).

Структуру поверхности, форму и размер частиц модификаций углерода исследовали электронно-сканирующим микроскопом EVO-50XVP фирмы «Carl Zeiss» (Германия).

Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбида вольфрама определяли, используя анализатор серы и углерода CS 600 фирмы «LECO» (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

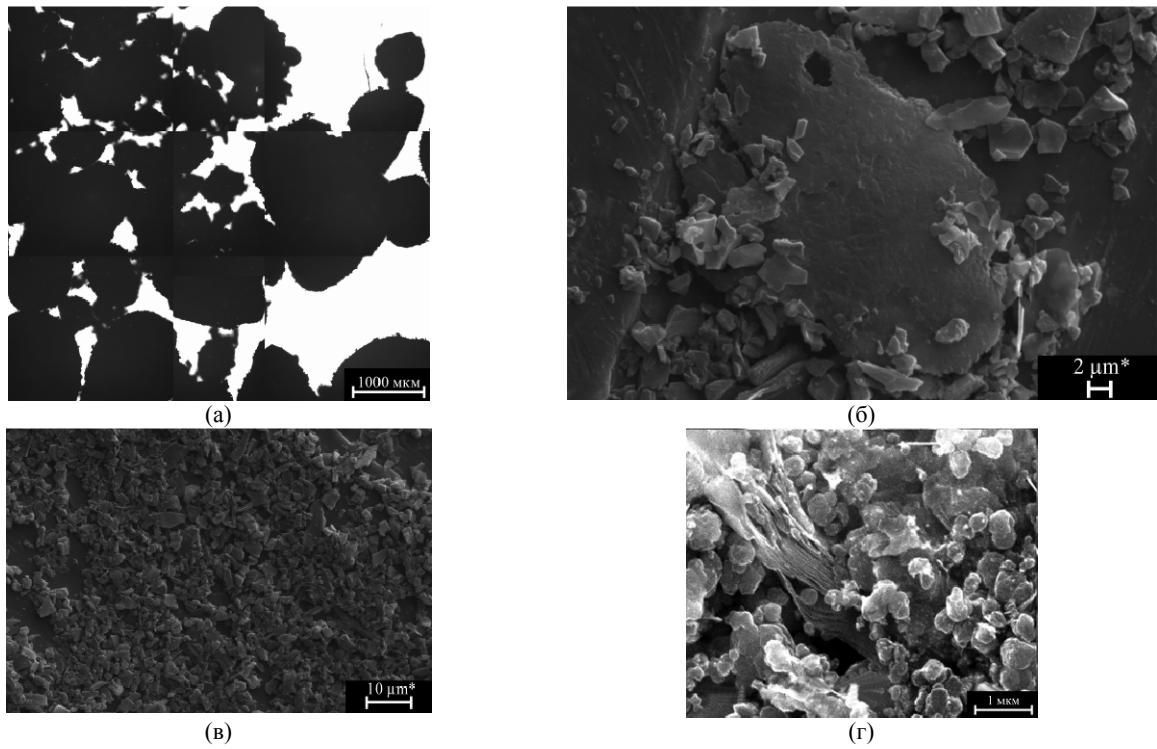
Углеродные модификации, сформированные пиролизом растительного сырья (отходов с/х культур) при температуре 950°C, имеют аморфное строение, не идентифицируются с помощью РФА и представлены в виде спёков и грубодисперсных порошков (рис. 2а).

При температуре обработки 1150°C углеродные модификации сформированы в виде легко разрушаемых порошковых агломератов (рис. 2б) и имеют аморфно-кристаллическое строение. При температурах пиролиза 1300 и 1500°C углеродные модификации представлены в виде порошка с дисперсностью менее 50 мкм (рис. 2в,г) и имеют кристаллическое строение.

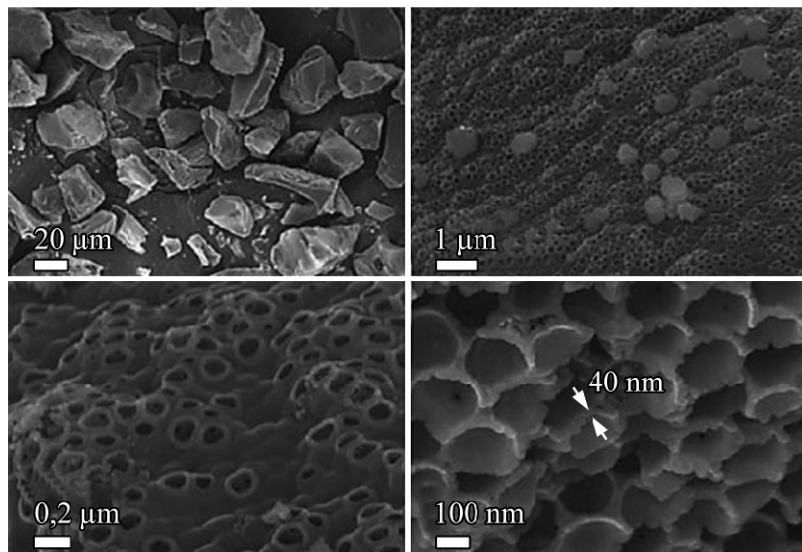
Продукту пиролиза сфагнового мха свойственны специфические особенности морфологии (рис. 3). У аморфной модификации углерода губчатое и фрактальное строение, наследуемое от исходного природного сырья, причем размер пор не превышает 200 нм, а толщина межпоровых перегородок составляет 40 нм.

Углеродные модификации, синтезированные в результате пиролиза растительного сырья, служили углеродсодержащим компонентом для проведения механохимического синтеза карбида вольфрама.

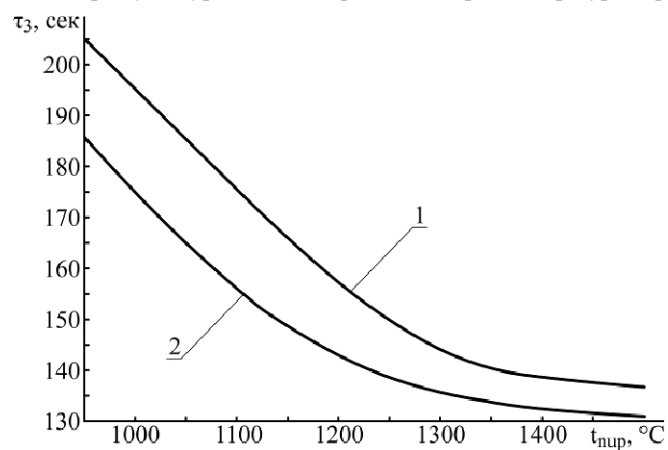
Для выявления сравнительных характеристик применяли сажу марки ПМ-15, рекомендуемую как оптимальный углеродсодержащий агент [3, 4, 8], а также активированный уголь и природный графит.



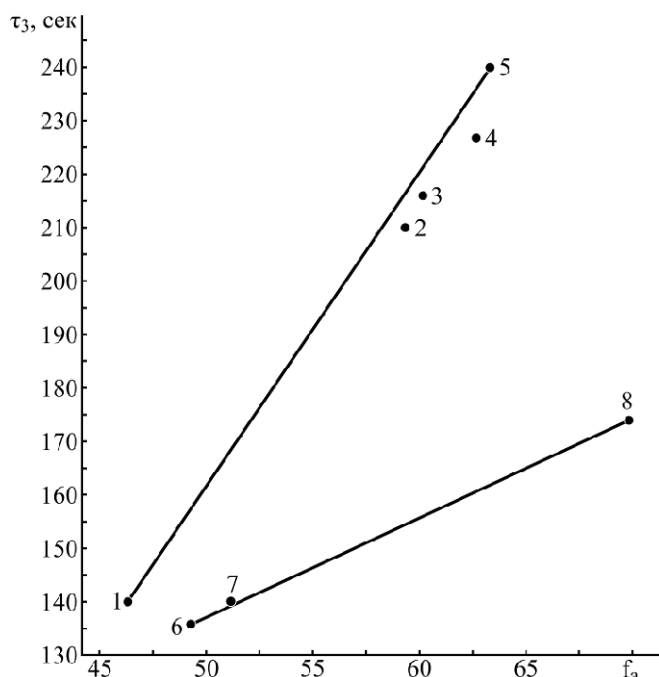
**Рис. 2.** Морфология продуктов пиролиза растительного сырья (шелуха овса). Температура пиролиза, °C: (а) – 950; (б) – 1150; (в) – 1300; (г) – 1500.



**Рис. 3.** Морфология сфагнома бурого, синтезированного при температуре пиролиза – 950°C.



**Рис. 4.** Влияние температуры пиролиза растительного сырья на время задержки механохимического синтеза карбида вольфрама: 1 – шелуха овса; 2 – мох бурый.



**Рис. 5.** Влияние степени ароматичности углеродных агентов на время задержки механохимического 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°C).

**Таблица 1.** Химический и фазовый составы композиции WC+W<sub>2</sub>C

Синтез с использованием углеродного агента	Содержание химических элементов, мас. %			Фазовый состав композиции, мас. %	
	C <sub>общ</sub>	C <sub>своб</sub>	S	WC	W <sub>2</sub> C
Мох бурый*	5,62	0,12	0,0062	78,92	20,95
Шелуха 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

\*Температура пиролиза растительного сырья – 950°C.

**Таблица 2.** Фрагментарный состав природного графита

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q <sub>х</sub> , % отн.	Диапазон химических сдвигов δ, м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,4	220–187	Атомы углерода карбомильных групп
CO <sub>хин</sub>	9,8	187–180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,1	180–164	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C <sub>ар</sub> – O	17,3	164–142	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C <sub>ар</sub> C, H	38,8	142–102	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C <sub>1</sub> углеводов	5,2	102–93	Аномерные атомы углерода углеводов
C <sub>α,β</sub> - O-4	3,79	92–80	Атомы углерода в α-O-4 и β-O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH <sub>2</sub> O	5,5	80–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH <sub>3</sub> O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C <sub>алк</sub>	0,11	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности f <sub>a</sub>	60,2	160–102	f <sub>a</sub> = I <sub>ар</sub> /I <sub>общ</sub>

Исследования показали – структура используемой модификации углерода из растительного сырья значительно влияет на время задержки механохимического синтеза карбида вольфрама (рис. 4).

Из графика (рисунка) видно, что модификации углерода с кристаллической структурой способствуют снижению (на 40%) времени механоактивации исходных компонентов по сравнению с модификациями углерода, имеющими аморф-

**Таблица 3.** Фрагментарный состав углерода из отходов овса сорта «Аллюр» (температура пиролиза 1300°C)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах $q_x$ , % отн.	Диапазон химических сдвигов $\delta$ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,4	220–186	Атомы углерода карбомильных групп
CO <sub>хин</sub>	9,8	186–180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,2	180–164	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C <sub>ар</sub> – O	17,3	164–141	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C <sub>ар</sub> C, H	38,8	141–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C <sub>1</sub> углеводов	5,1	103–93	Аномерные атомы углерода углеводов
C <sub><math>\alpha,\beta</math></sub> - O-4	3,79	93–81	Атомы углерода в $\alpha$ -O-4 и $\beta$ -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH <sub>2</sub> O	5,5	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH <sub>3</sub> O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C <sub>алк</sub>	0,11	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности $f_a$	49,5	163–102	$f_a = I_{ар}/I_{общ}$

**Таблица 4.** Фрагментарный состав сажи ПМ-15

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах $q_x$ , % отн.	Диапазон химических сдвигов $\delta$ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	4,8	221–185	Атомы углерода карбомильных групп
CO <sub>хин</sub>	8,3	185–182	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	17,3	182–168	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C <sub>ар</sub> – O	17,39	168–140	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C <sub>ар</sub> C, H	39,4	140–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C <sub>1</sub> углеводов	5,1	103–92	Аномерные атомы углерода углеводов
C <sub><math>\alpha,\beta</math></sub> - O-4	3,45	92–81	Атомы углерода в $\alpha$ -O-4 и $\beta$ -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH <sub>2</sub> O	5,5	81–52	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH <sub>3</sub> O	0	52–55	Атомы углерода метоксильных групп
C <sub>алк</sub>	0,11	55–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности $f_a$	46,3	161–101	$f_a = I_{ар}/I_{общ}$

ную структуру.

На время задержки механохимического синтеза карбида вольфрама значительное влияние и степень ароматичности используемых углеродных компонентов (рис. 5).

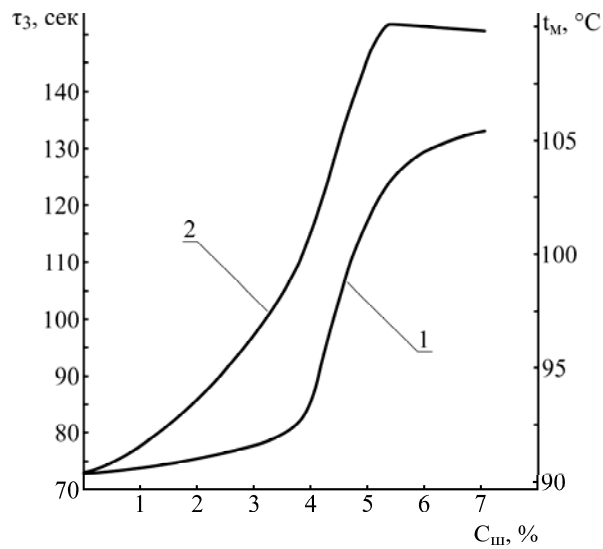
Из графика рис. 5 и табл. 2–4 видно, что чем выше степень ароматичности углеродсодержащего сырья, тем больше время задержки механохимического синтеза карбида вольфрама, причем для модификаций углерода из растительного сырья зависимость менее выражена, чем для углерода, полученного из минеральных ресурсов, а также активированного угля.

Углеродные модификации из мха бурого и шелухи овса, обладая большей по сравнению с

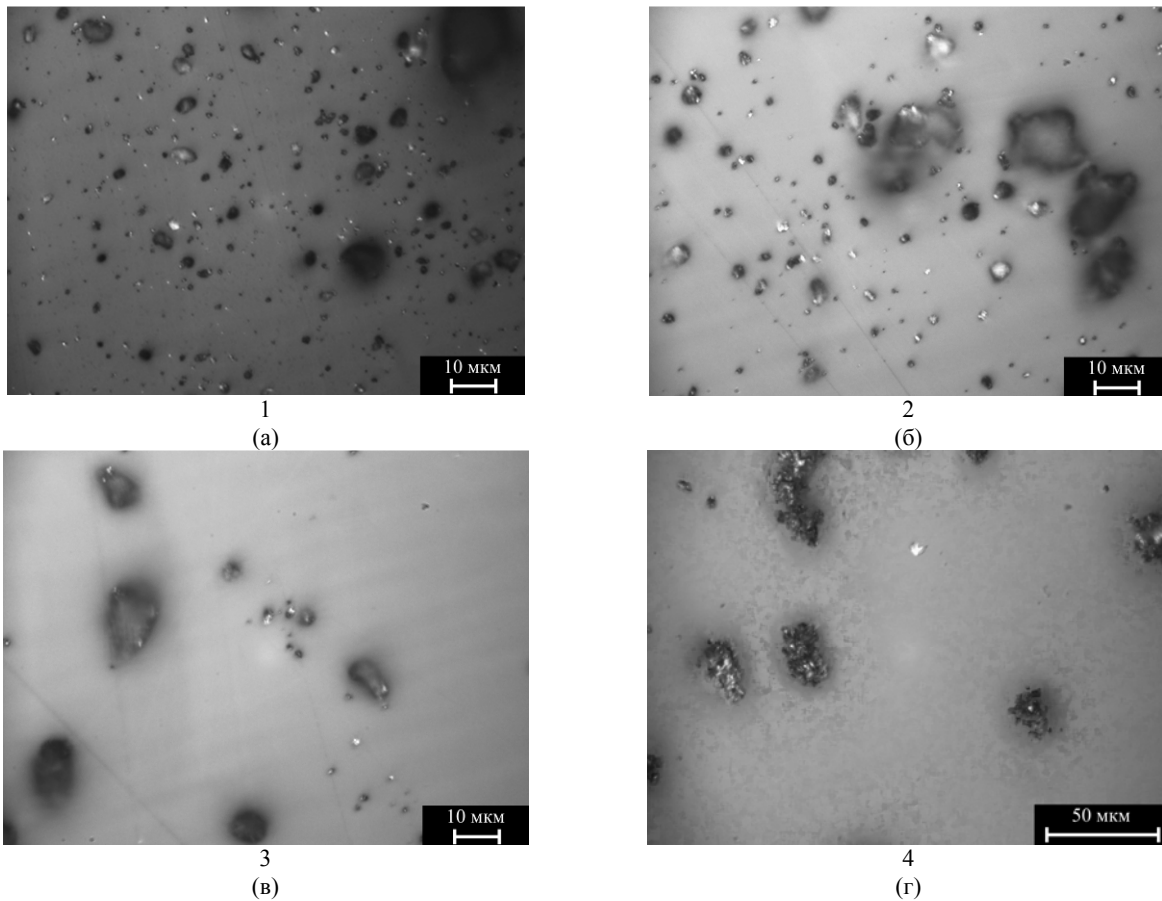
сажей ПМ-15 степенью ароматичности, показывают сопоставимые с ней и даже лучшие результаты по времени реализации механохимического синтеза.

На рис. 6 представлено влияние содержания углерода (продукт пиролиза сфагнового мха при температуре 1500°C) в исходной шихте на технологические параметры механохимического синтеза карбида вольфрама.

Увеличение содержания углерода приводит к увеличению времени задержки синтеза и теплового эффекта механохимической реакции. Максимальная температура процесса регистрируется при содержании углерода 5,2%, что на 30% превышает его расчетное значение.



**Рис. 6.** Влияние содержания углерода в исходной шихте на время задержки синтеза-1, температуру стенок механореактора в момент реализации механохимического синтеза-2.



**Рис. 7.** Морфология порошка композиции WC+W<sub>2</sub>C. Синтез с использованием углеродного агента: 1 – мох бурый ( $T_{нур} = 950^{\circ}\text{C}$ ); 2 – активированный уголь; 3 – графит; 4 – сажа ПМ-15. Увеличение: (а), (б), (в)  $\times 1000$ ; (г)  $\times 500$ .

Дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к стабилизации теплового эффекта механохимической реакции. Как показали результаты рентгенофазового анализа, максимальное содержание монокарбида вольфрама WC в конечном продукте достигается при содержании углерода в исходной шихте, равном 6,4%, что на 60% превышает расчетное содержание углерода, необходимое для получения в конечном продукте 100% монокарбида вольфрама.

Также установлено, что, независимо от вида используемого углеродного сырья, в результате проведения механохимического синтеза с использованием системы WO<sub>3</sub>-Mg-C с последующей кислотной обработкой порошкового материала конечный продукт всегда состоит из карбидной композиции WC+W<sub>2</sub>C.

Наиболее высокое содержание монокарбида вольфрама наблюдается при проведении механохимического синтеза с участием углеродных мо-

дификаций, синтезированных из растительного сырья при температуре пиролиза 950°C.

Представлены фазовый состав продуктов механохимического синтеза после кислотной обработки, а также содержание углерода и серы в композиции WC+W<sub>2</sub>C (табл. 1). Как видно, содержание серы и свободного углерода в композициях, полученных при модификации углерода из растительного сырья, соответственно в 3 и 1,5 раза меньше, чем при использовании традиционного углеродного агента – сажи.

Представлена морфология композиции WC+W<sub>2</sub>C, полученной с применением различных углеродных агентов, после кислотной обработки (рис. 7).

Дополнительное введение в исходную шихту для проведения механохимического синтеза карбида вольфрама механически деструктурируемого полимера–полиметилметакрилата (ПММА) – в количестве 3 вес.% позволило получить после синтеза и кислотной отмытки продукт, содержащий только монокарбид WC [6]. Выбор ПММА обусловлен тем, что он легко подвергается механодеструкции [7], а при его термодеструкции в процессе механохимического синтеза образуется значительное количество углеводородных соединений, способствующих процессу карбидизации вольфрама из газовой фазы [3, 4, 8]. Получить конечный продукт, содержащий только фазу WC, за счет дополнительной подшихтовки ПММА в случае применения в качестве углеродного агента природного графита не удалось (минимальное содержание полукарбида W<sub>2</sub>C в карбидной композиции составило 12%).

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что основными лимитирующими факторами при проведении механохимического синтеза карбида вольфрама являются структура углеродных модификаций и их степень 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 использованием модификаций углерода из растительного сырья, обладает приемлемым химиче-

ским составом для дальнейшего применения в технологии порошковой металлургии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. *Карбиды вольфрама*. Киев: Наукова думка, 1974. 176 с.
2. Аввакумов Е.Г. *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1986. 303 с.
3. Попович А.А. *Механохимический синтез тугоплавких соединений*. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003. 201 с.
4. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н. Физико-химические закономерности механохимического восстановления металлов и неметаллов из их оксидов. *Известия вузов. Чёрная металлургия*. 1992, (5), 6–9.
5. 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), 9–15.
6. Онищенко Д. В., Рева В.П. Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации. *Физика и химия обработки материалов*. 2011, (2), 71–77.
7. Гороховский Г.А., Чернышев В.Г., Рева В.П. и др. Получение металлических порошков методом измельчения стружкоотходов. *Порошковая металлургия*. 1988, (12), 1–8.
8. Онищенко Д.В., Рева В.П. Углеродные модификации из растительного сырья для формирования функциональных материалов. *Кокс и химия*. 2012, (5), 39–44.

Поступила 29.11.12

После доработки 19.12.12

### Summary

It is found that the main conditions for the running of a mechanochemical synthesis of tungsten carbide is the structure of carbon modifications and their degree of aromaticity. The relevance of carbon modifications synthesized by the pyrolysis of vegetable raw materials for the synthesis of tungsten carbide with low sulfur content.

*Keywords: tungsten carbide, mechanochemical synthesis, pyrolysis, renewable vegetable raw materials, carbon modifications, degree of aromaticity.*