

УДК 621.762.34

## Механохимический синтез карбидов металлов с использованием углерода из растительного сырья

Д. В. ОНИЩЕНКО, В. П. РЕВА

*Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)**E-mail: Ondivl@mail.ru*

(Поступила 11.04.12; после доработки 14.05.12)

### Аннотация

Разработан механохимический синтез карбидов титана и вольфрама с применением углеродных модификаций, полученных из отходов сельскохозяйственных культур. Исследованы условия, влияющие на прохождение механохимического синтеза карбидов вольфрама и титана.

**Ключевые слова:** возобновляемое растительное сырье, карбид титана, монокарбид вольфрама, механохимический синтез, механоактивация, полиметилметакрилат, степень ароматичности, структура углеродных модификаций, холодное изостатическое прессование, высокотемпературное спекание

### ВВЕДЕНИЕ

Для формирования инновационных сверхпрочных материалов необходима разработка ресурсосберегающих и экологически допустимых технологий их синтеза [1–4]. На сегодняшний день известны два ключевых подхода по созданию функциональных материалов из растительных ресурсов: селективное извлечение химических элементов с последующим получением веществ и материалов и комплексная переработка возобновляемого растительного сырья с максимальным использованием большинства входящих в него химических элементов. Показательным примером могут служить технологии пиролиза и механохимической обработки [4–12].

В современном материаловедении и порошковой металлургии особый интерес представляют тугоплавкие соединения, в частности карбиды вольфрама и титана, обладающие комплексом физико-химических, механических и технологических свойств. Благодаря этому они могут найти широкое применение для получения конструкционной и инструментальной керами-

ки, нанокompозитных систем, антикоррозионных и износостойких покрытий.

Актуальная задача при формировании карбидов вольфрама и титана – поиск эффективных модификаций углерода со специфическим комплексом свойств, от которых зависит химический состав синтезируемого тугоплавкого соединения с возможностью варьирования его стехиометрического состава и уменьшение продолжительности механохимического синтеза, а следовательно, и снижение энергетических затрат [6, 7, 13].

Среди эффективных модификаций углерода следует отметить продукты пиролиза, полученные из возобновляемого растительного сырья – отходов сельскохозяйственных культур. По сравнению с модификациями углерода, полученными из углеводородного сырья, данные продукты имеют специфический химический состав, хороший комплекс физико-химических, механических, технологических свойств [5, 6, 13] и, кроме того, экологичны.

В механохимической технологии получения карбидов вольфрама и титана в качестве углеродсодержащего компонента используют-

ся аморфные модификации углерода: сажа марки ПМ-15, активированный уголь медицинского назначения. Отмечено, что синтез карбида титана по взрывной кинетике при использовании графита в качестве углеродсодержащего компонента не реализуется при любых его концентрациях в реакционной смеси [7, 8, 13].

Целью данной работы было исследование технологии механохимического синтеза карбидов вольфрама и титана с применением модификаций углерода, полученных из возобновляемого растительного сырья – отходов сельскохозяйственных культур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение углеродных модификаций*

Получение углеродных модификаций с аморфной, аморфно-кристаллической и кристаллической структурой в качестве основного компонента для синтеза карбидов вольфрама и титана выполнялось с помощью пиролиза при температурах, °С: 900, 1150, 1300, 1500. В качестве исходных материалов использовали различные виды возобновляемого растительного сырья (отходы сельскохозяйственных культур): шелуха овса (сорт “Аллюр”), пшеницы (сорт “Добрыня”), лузга гречихи (сорт “Агидель”) [9–13].

### *Синтез карбида вольфрама*

Процесс высокотемпературного механохимического синтеза карбида вольфрама проводился в специально разработанной вибрационной установке [13, 14], обеспечивающей высокую энергонапряженность за счет большой амплитуды колебаний механореактора ( $A = 90$  мм).

Синтез порошков карбида вольфрама WC проводили с использованием оксида вольфрама  $WO_3$  квалификации “х. ч.”. В качестве металла-восстановителя использовали Mg (99.95 %), а в качестве углеродсодержащего материала – модификацию углерода из шелухи овса (сорт “Аллюр”), полученную при температуре 900 °С и близкую по структуре к саже марки ПМ-15 – классического углеродного агента для синтеза карбида вольфрама.

Для дополнительной подшихтовки углерода применяли полиметилметакрилат (ПММА) в количестве 1–3 % от массы исходных компонентов. Полиметилметакрилат выбран ввиду его способности легко подвергаться механодеструкции и в процессе механохимического синтеза образовывать значительное количество углеводородных соединений. Масса исходных компонентов составляла 30 г.

В качестве размалывающих тел в вибромельнице применяли шары из стали марки ШХ15 диаметром 12–14 мм. Реактор заполняли шарами не более чем на 40 % объема, так как при большем объеме заполнения эффективность работы вибромельницы снижается. О прохождении синтеза судили по скачкообразному повышению температуры в реакторе, которую измеряли с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1 с погрешностью 0.1 °С.

Кинетика процесса синтеза карбида вольфрама исследовалась по термограммам “температура механореактора – время механоактивации”. Протекание реакции синтеза контролировали по изменению температуры внешней стенки механореактора. В момент начала синтеза за счет экзотермического эффекта наблюдался резкий скачок температуры, и после достижения максимальной температуры размол прекращался. Затем механореактор снимали с мельницы, охлаждали, извлекали продукт реакции, который промывали в кипящем 20 % растворе HCl в течение 30 мин. Для удаления примесей порошки подвергались двукратной промывке дистиллированной водой, остаточная влага удалялась ацетоном.

### *Синтез карбида титана*

Применяли титановый порошок марки ПТЭС-2 с дисперсностью 150–200 мкм и чистотой 99.8 %. В качестве углеродсодержащих материалов использовали шелуху овса (сорт “Аллюр”), пшеницы (сорт “Добрыня”), лузгу гречихи (сорт “Агидель”). Растительное сырье предварительно просеивали для удаления инородных включений, промывали в дистиллированной воде, затем просушивали при температурах 100–110 °С и измельчали

на дезинтеграторе DESI-11 (Эстония) до дисперсности ~300 мкм. Модификации углерода с аморфной, аморфно-кристаллической, кристаллической структурой получали с помощью пиролиза при тех же температурах, что и в случае синтеза WC (900, 1150, 1300 и 1500 °C). Расчет компонентов осуществляли исходя из стехиометрии синтезируемого карбида титана TiC<sub>0,8</sub>. Механохимический синтез осуществляли на вариопланетарной мельнице Pulverisette-4 (Fritsch, Германия). Размалывающими телами служили шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 15 мм. Механореактор мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали со вставкой из твердого сплава ВК-6 с внутренним диаметром 75 мм и высотой 70 мм. При выполнении экспериментов по синтезу карбида титана на вариопланетарной мельнице применялся следующий режим: частота вращения главного диска 400 мин<sup>-1</sup>, сателлитов – 800 мин<sup>-1</sup>; атмосфера – воздух; интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1 : 27; степень заполнения механореактора составляла 30 % от его объема. В зависимости от вида используемого углеродсодержащего сырья длительность задержки механохимического синтеза (время от начала механохимической активации до момента скачкообразного повышения температуры) составляла от 22.5 до 135 мин. Контроль температуры и давления внутри механореактора во время механохимического синтеза осуществляли с помощью радиуправляемой крышки системы GTM, входящей в комплект вариопланетарной мельницы.

### *Компактирование и высокотемпературное спекание образцов из карбидов вольфрама и титана*

Компактирование образцов из синтезированных карбидов вольфрама и титана осуществляли с помощью технологии холодного изостатического прессования на лабораторном изостатическом прессе модели LCIP42260 (Avure Technologies Inc., США).

Спекание экспериментальных образцов из карбидов вольфрама и титана осуществляли на высокотемпературной печи (Nabertherm, Германия) серии RHTH 120-300/18 в атмосфере азота.

Фазовый состав синтезированных модификаций углерода и карбида титана определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK<sub>α</sub>-излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2.

Распределение размера частиц и гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия).

Морфологию углеродсодержащего сырья исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа MT 8530 (Meiji Techno, Япония), оснащенного программой Thixomet PRO (Россия).

Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбида титана определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 (LECO, США).

ТАБЛИЦА 1

Параметры механохимического синтеза карбида вольфрама

Содержание ПММА в шихте состава WO <sub>3</sub> + Mg + C, %	Время механоактивации исходной смеси, с	Температура внешней стенки механореактора, °C
0	260	135
1	332	141
2	353	147
3	431	159

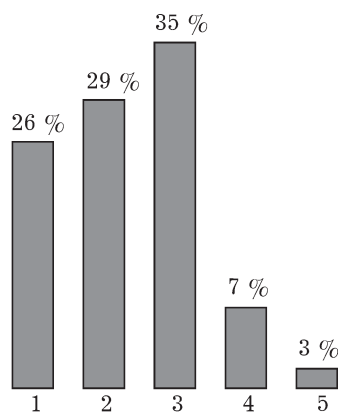


Рис. 1. Распределение частиц карбида вольфрама по размерам, мкм: 0.2–0.5 (1), 0.5–2 (2), 2–5 (3), 5–8 (4), 8–10 (5).

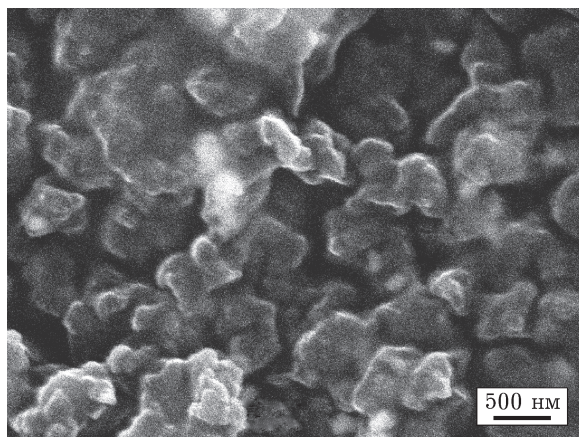


Рис. 2. Частицы карбида вольфрама, декорированные напыленным золотом.

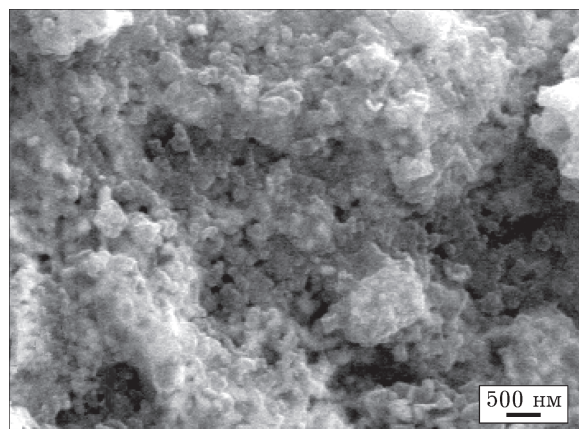


Рис. 3. Поверхность частицы карбида вольфрама, сформированная консолидацией частиц размерностью 200–300 нм.

Фрагментарный состав модификаций углерода выполняли с помощью ЯМР-спектрометра Mercury 300 plus (Varian, США). Разрешающая способность 0.5 Гц при использовании ампул диаметром 5 мм.

Извлечение и отбор проб синтезированных соединений осуществляли после охлаждения механореактора до комнатной температуры в боксе биологической безопасности третьего класса АС<sub>3</sub> (Esco, Сингапур), оборудованном вакуумной сушилкой и ультразвуковой ванной.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура внешней стенки механореактора в момент прохождения механохимического синтеза карбида вольфрама возрастает с увеличением массы загружаемого в механореактор ПММА (табл. 1). При этом также возрастает продолжительность процесса механоактивации смеси исходных компонентов, необходимая для инициирования реакции, т. е. время задержки механохимического синтеза.

При введении ПММА возрастают время, необходимое для инициирования механохимической реакции, и тепловой эффект. Однако увеличение содержания ПММА в исходной смеси компонентов свыше 3 % нецелесообразно, так как после осуществления механохимического синтеза и разгерметизации механореактора на его внутренних стенках и в продуктах реакции наблюдается наличие избыточного углерода, не участвовавшего в реакции синтеза карбида вольфрама. С увеличением содержания ПММА в загружаемой шихте время задержки механохимического синтеза значительно возрастает. Это связано с демпфированием полиметилметакрилатом и продуктами его механодеструкции механической энергии, подводимой к исходным компонентам шихты.

С увеличением количества ПММА, вводимого в смесь исходных компонентов для механохимического синтеза карбида вольфрама, наблюдается снижение содержания фазы W<sub>2</sub>C. Рентгенографический анализ полученных после отмывки порошков показал, что при введении в исходную шихту 3 % ПММА на выходе получается продукт, состоящий из монокарбида вольфрама WC. Наличие W<sub>2</sub>C и ос-

таточного оксида магния не выявлено. По мере увеличения содержания ПММА в смеси исходных компонентов количество регистрируемого углерода, не участвовавшего в механохимической реакции, снижается. Измерения фракционного состава порошка карбида вольфрама показали, что в нем содержатся частицы размером от 200 нм до 10 мкм (рис. 1–3).

Таким образом, механохимическая обработка смеси исходных компонентов, содержащей ПММА, позволяет синтезировать порошок карбида вольфрама без примеси фазы  $W_2C$ .

Модификации углерода, полученные в результате пиролиза растительного сырья, использовались в качестве углеродсодержащего компонента для проведения механохимического синтеза карбида титана. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 140 до 220 м<sup>2</sup>/г. Для выявления сравнительных характеристик применяли также сажу марки ПМ-15, рекомендуемую в качестве оптимального углеродосодержащего агента [5].

Установлено, что структура (аморфная, аморфно-кристаллическая, кристаллическая) модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза растительного сырья, влияет на длительность задержки механохимического синтеза (рис. 4).

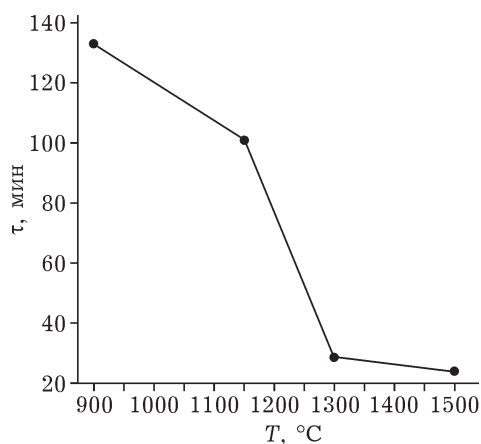


Рис. 4. Влияние температуры пиролиза растительного сырья (шелуха овса) на время задержки механохимического синтеза (τ).

Для выявления лимитирующих факторов, влияющих на протекание механохимического синтеза карбида титана, с помощью ЯМР-спектрометра исследован фрагментарный состав модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза. Установлено, что природа происхождения модификаций углерода в наибольшей мере влияет на степень ароматичности, которая изменяется от 59.4 (для модификации углерода из шелухи овса) до 85.1 (для модификации углерода из лузги гречихи).

Представлено влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от температуры пиролиза углерода, полученного из шелухи овса (рис. 5).

Видно, что увеличение температуры пиролиза растительного сырья приводит к снижению степени ароматичности и сокращению времени задержки механохимического синтеза карбида титана. Таким образом, минимальная степень ароматичности характерна для модификации углерода с кристаллической структурой, а максимальная – для модификации углерода с аморфной структурой.

Представлена морфология порошка карбида титана, синтезированного с использованием модификации углерода из шелухи овса при различных температурах пиролиза (рис. 6).

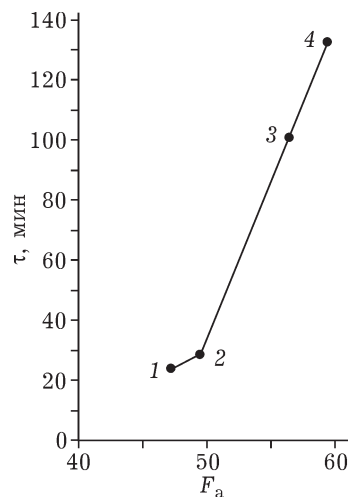


Рис. 5. Влияние степени ароматичности ( $F_a$ ) на время задержки механохимического синтеза карбида титана. Температура пиролиза углерода, полученного из шелухи овса, °C: 1500 (1), 1300 (2), 1150 (3), 900 (4).

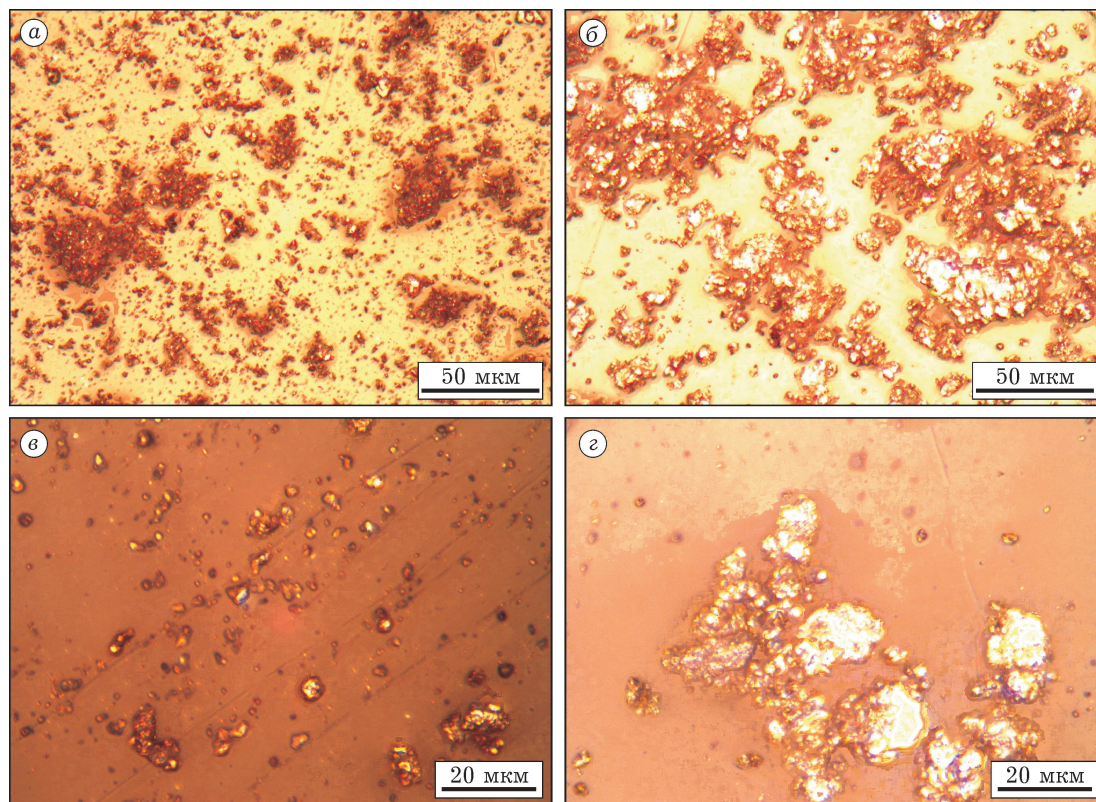


Рис. 6. Морфология порошка карбида титана. Температура пиролиза, °С: 900 (а), 1150 (б), 1300 (в), 1500 (г); увеличение:  $\times 500$  (а, б),  $\times 1000$  (в, г).

ТАБЛИЦА 2

Содержание серы в модификациях углерода из растительного сырья, %

Сажа	Т, °С	Модификации углерода		
		из шелухи овса	из шелухи пшеницы	из лузги гречихи
ПМ-15	1300	0.04	0.075	0.14
	1500	0.024	н. о.	н. о.

Примечания. 1. Здесь и в табл. 3: Т – температура пиролиза растительного сырья. 2. н. о. – не определяли.

Наибольшей дисперсностью обладает порошок, синтезированный с применением углерода с графитизированной структурой, которая была получена пиролизом органического сырья при температуре 1300 °С (см. рис. 6, в). Повышение температуры пиролиза до 1500 °С приводит к частичной агломерации и укрупнению синтезированного порошка (см. рис. 6, г).

Анализ порошков, проведенный на лазерном анализаторе, показал, что размер частиц

ТАБЛИЦА 3

Содержание свободного углерода ( $C_{св}$ ) и серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода из различных материалов

Материалы	Т, °С	Содержание, %	
		$C_{св}$	S
Шелуха овса	1500	0.23	0.009
« «	1300	0.35	0.012
Шелуха пшеницы	1300	0.47	0.075
Лузга гречихи	1300	0.58	0.085
Сажа ПМ-15	–	0.50	0.19

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

карбида титана составляет 0.5–40 мкм, причем 80 % частиц имеет размер менее 10 мкм.

В табл. 2 показано влияние режима пиролиза на содержание серы в модификациях углерода. Видно, что содержание серы в саже ПМ-15, полученной из углеводородного сырья, превышает ее содержание в модификациях углерода из растительного сырья от 4 до 25 раз. Наилучшие результа-

ты наблюдаются для модификации углерода, синтезированной при температуре 1500 °С из шелухи овса.

Представлено влияние предыстории модификаций углерода на содержание серы и свободного углерода  $C_{св}$  в карбиде титана (табл. 3).

Содержание серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода, которые были получены пиролизом растительного сырья, в 2–20 раз меньше, чем в карбиде титана, синтезированном с применением сажи ПМ-15.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия, влияющие на процесс механохимического синтеза карбидов вольфрама и титана.

2. Методом взрывного механохимического синтеза при вибрационной обработке исходной смеси (шихты), содержащей полиметилметакрилат, получен конечный продукт, в котором отсутствует фаза  $W_2C$ .

3. Установлено, что при механохимическом синтезе карбида титана с использованием углерода, полученного из растительного сырья, важную роль играет структура модификаций углерода и степень их ароматичности. Синтез протекает более легко с кристаллическим углеродом, чем с аморфным.

4. Карбиды вольфрама и титана, синтезированные с использованием модификаций углерода из растительного сырья, обладают при-

емлемым химическим составом для создания функциональных покрытий и твердых сплавов.

5. С помощью холодного изостатического прессования и дальнейшего высокотемпературного спекания получены компактные образцы из карбидов вольфрама и титана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жуков М. Ф., Черский И. Н., Черепанов А. Н., Коваленко Н. А., Сабуров В. П., Галевский Г. В., Андрианова О. А., Крушенко Г. Г. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрардисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука, 1999. С. 312.
- 2 Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н. // Порошк. металлургия. 1992. № 11. С. 22–24.
- 3 Онищенко Д. В., Рева В. П. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 71–77.
- 4 Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. С. 216.
- 5 Онищенко Д. В., Цветников А. К., Попович А. А., Курявый В. Г. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 5. С. 1050–1052.
- 6 Онищенко Д. В., Чаков В. В. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 9. С. 1562–1566.
- 7 Попович А. А. Механохимический синтез тугоплавких соединений. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003. С. 201.
- 8 Попович А. А., Василенко В. Н., Аввакумов Е. Г. Особенности механохимического синтеза карбида титана: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1991. С. 176–183.
- 9 Пат. 67777 РФ, 2007.
- 10 Пат. 72358 РФ, 2008.
- 11 Пат. 2327255 РФ, 2008.
- 12 Пат. 2340042 РФ, 2008.
- 13 Онищенко Д. В., Попович А. А. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 9–15.
- 14 Онищенко Д. В., Рева В. П. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 71–77.