

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н.,

_____ Г.М. Рысс
_____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
проф.

_____ В.В. Авдин
_____ 2018 г.

Особенности взаимодействия различных модификаций графита с
вольфрамом

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.04.01.2018.111.03.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.

_____ Т.В. Варламова
_____ 2018 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-243

_____ А.Н. Жанахова
_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова
_____ 2018 г.

Челябинск 2018

АННОТАЦИЯ

Жанахова А.Н. Особенности взаимодействия различных модификаций графита с вольфрамом. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2018. – 47 с., 19 ил., 6 табл., библиогр. список – 31 наим.

Ключевые слова: терморасширенный графит, ультразвуковое диспергирование, вольфрамат натрия, карбид вольфрама.

Объект исследования: терморасширенный графит, диспергированный терморасширенный графит, образцы композиционного материала на основе графита и вольфрама.

Цель работы: изучить особенности взаимодействия тугоплавкого металла вольфрама с мелкодисперсным графитом.

Задачи: получить терморасширенный графит из природного графита Тайгинского месторождения; разработать методику ультразвукового диспергирования терморасширенного графита и получить диспергированный терморасширенный графит; исследовать свойства, величину и морфологию поверхности исходного природного графита и полученных образцов терморасширенного графита и диспергированного терморасширенного графита; разработать методику и получить образцы композиционного материала на основе диспергированного терморасширенного графита и соединения вольфрама.

В результате проведенных исследований сделано заключение о возможности получения карбидной фазы.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	7
1.1 Графит	7
1.1.1 Общие представления о графите	7
1.1.2 Терморасширенный графит	8
1.2 Вольфрам	11
1.2.1 Общая характеристика вольфрама	11
1.2.2 Переработка вольфрамового сырья.....	11
1.2.3 Свойства вольфрама и его соединений.....	13
1.2.4 Применение вольфрама	15
1.2.5 Методы получения карбида вольфрама.....	16
1.3 Ультразвуковое диспергирование	19
1.3.1 Механизм ультразвукового диспергирования.....	20
1.3.2 Влияние физико-химических свойств жидкости	22
1.3.3 Ультразвуковое диспергирование терморасширенного графита.....	23
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1 Объекты исследования	25
2.2 Методики экспериментов	26
2.2.1 Метод электронной микроскопии	26
2.2.2 Рентгенофазовый анализ	27
2.2.3 Методика определения удельной поверхности.....	28
2.2.4 Определение рН водной вытяжки	29
2.2.5 Получение терморасширенного графита.....	29
2.2.6 Методика ультразвукового диспергирования	29
2.2.7 Методика приготовления раствора пека в тетрагидрофуране.....	30
2.2.8 Получение образцов композиционного материала.....	31
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	32
3.1 Результаты микроскопического исследования структуры графита	32
3.2 Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры графита ...	35
3.3 Результаты исследования величины удельной поверхности графита	37

3.4 Результаты определения рН водной вытяжки.....	39
3.5 Изготовление образцов композиционного материала.....	40
3.6 Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры образцов композиционного материала.....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	45
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	46

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование техники на каждом этапе исторического развития предъявляло новые, непрерывно усложнявшиеся требования к материалам (например, температурная стойкость, износостойкость, электрическая проводимость и др.).

Перспективы повышения свойств различных материалов связаны с синтезированием их из элементов, имеющих предельные значения свойств, например, предельно прочных, предельно тугоплавких, термостабильных. Такие материалы составляют новый класс композиционных конструкционных материалов. В них используются высокопрочные элементы (волокна, нити, проволока, нитевидные кристаллы, гранулы, дисперсные высокотвёрдые и тугоплавкие соединения или элементы), связанные матрицей из пластичного и прочного материала (металлических сплавов или неметаллических).

Одним из перспективных на сегодняшний день материалов является карбид вольфрама. Он обладает тугоплавкостью, химической, абразивной и эрозионной стойкостью, высокой механической прочностью и эмиссионной способностью. Карбид вольфрама широко применяется в производстве режущих и износостойких материалов, используемых в металлообработке, в нефтяной, газовой и горнодобывающей промышленности, в строительной индустрии, в электронике и в электротехнике [1].

Однако большинство способов получения карбида вольфрама энергозатратны и малопродуктивны, либо вообще нерентабельны для промышленного освоения [2 – 3].

Актуальностью работы являлось исследование взаимодействия наиболее распространенных соединений вольфрама с углеродом для разработки производительного способа получения карбида вольфрама.

Цель работы: изучить особенности взаимодействия тугоплавкого металла вольфрама с мелкодисперсным графитом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Получить терморасширенный графит из природного графита Тайгинского месторождения.

2. Разработать методику ультразвукового диспергирования терморасширенного графита и получить диспергированный терморасширенный графит.

3. Исследовать свойства, величину и морфологию поверхности исходного природного графита и полученных образцов терморасширенного графита и диспергированного терморасширенного графита.

4. Разработать методику и получить образцы композиционного материала на основе диспергированного терморасширенного графита и соединения вольфрама.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Графит

1.1.1 Общие представления о графите

Графит – распространенный в природе минерал. Графит является аллотропной модификацией углерода (наряду с алмазом, лонсдейлитом, карбином и аморфным углеродом) с определенной структурой кристаллов, наиболее устойчивой при обычных условиях. Встречается обычно в виде отдельных чешуек, пластинок и скоплений, разных по величине и содержанию графита. Различают месторождения кристаллического графита, связанного с магматическими горными породами или кристаллическими сланцами, и скрытокристаллического графита, образовавшегося при метаморфизме углей [4].

Если рассматривать идеализированную структуру графита, то он представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и состоящих из гексагонально-связанных друг с другом атомов углерода (рис. 1). По взаимному смещению этих слоев в плоскости различают гексагональную и ромбоэдрическую формы. В гексагональной форме слои чередуются по схеме А-В-А-В, а в ромбоэдрической – по схеме А-В-С-А-В-С.

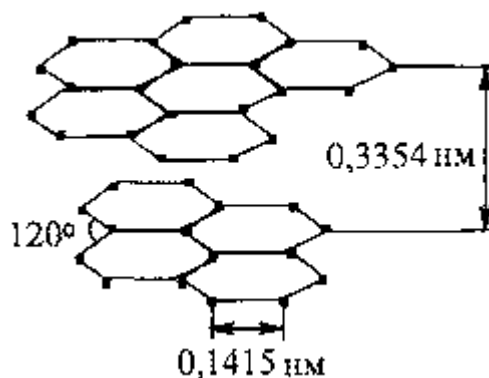


Рисунок 1 – Структура графита

Расстояние между любыми соседними атомами углерода в плоскости слоя равно 0,1415 нм, между соседними слоями 0,3354 нм. Каждый атом в слое связан с тремя соседними, и углы между связями составляют 120°. В связях участвуют три валентных электрона из четырех, оставшиеся электроны образуют общее

электронное облако. Такое строение приводит к анизотропии физических свойств графита в направлениях параллельном и перпендикулярном слоям.

Описанная структура характерна для монокристалла графита. Реальные тела состоят из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных образцов углеродистых тел графитовой или графитоподобной структуры. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений как внутри слоев, так и за счет неправильностей их чередования. Такие области упорядоченности называются кристаллитами и имеют собственные геометрические характеристики: L_a -средний диаметр, L_c -средняя высота кристаллита и d_{002} - среднее расстояние между слоями в кристаллите. Эти величины определяются с помощью рентгенографического анализа. Кроме того, в реальных графитовых телах имеется некоторое количество неупорядоченных атомов (аморфный углерод), занимающих пространство между кристаллитами или внедренных между слоями. Эти атомы могут находиться в sp , sp^2 или sp^3 -гибридном состоянии [5].

1.1.2 Терморасширенный графит

Одним из современных материалов, применяемых в промышленности и технике, является пенографит или терморасширенный графит.

Методов получения пенографита множество. Один из них заключается в образовании терморасширенного графита из большинства видов интеркалированных графитов при быстром нагреве до высоких температур.

Интеркалированный графит – соединение внедрения графита, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов определенных веществ (интеркалатов), иногда в присутствии активаторов (как правило, окислителей).

В зависимости от назначения конечного продукта в качестве агентов для интеркалирования графита могут быть использованы: щелочные металлы, хлориды и фториды некоторых металлов, фтор, серная кислота, азотная кислота, смесь серной и азотной кислот, смесь серной и уксусной кислот, фосфорная кислота, хлорная кислота и др. вещества.

Процесс интеркалирования сводится к внедрению молекул и ионов интеркалята в присутствии окислителя (обычно – перекиси водорода, бихромата

калия, перманганата калия, азотной кислоты) между слоями кристаллической решетки графита.

При внедрении атомов или молекул в межплоскостное пространство расстояние между монослоями увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной неорганической матрицей, и образуется новая периодическая структура в направлении тригональной оси – ступень (номер ступени n равен количеству монослоев между ближайшими моноатомными или мономолекулярными слоями интеркалата) (рис.2).

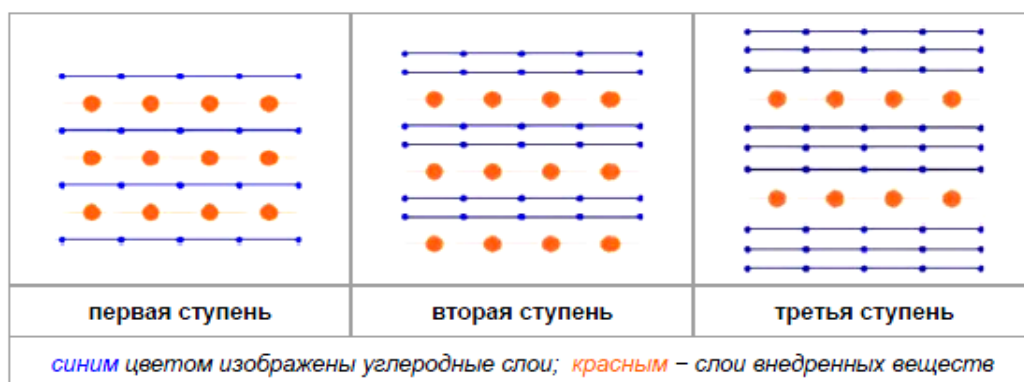


Рисунок 2 – Схема расположения слоев в ИГ разных ступеней внедрения

При первой ступени внедрения, когда достигается максимальная концентрация внедренного вещества, углеродные слои последовательно чередуются со слоями внедренного вещества. При второй ступени слои внедренного вещества чередуются с двумя углеродными слоями, при третьей – с тремя углеродными слоями и т.д. Всего ступеней внедрения может быть до 10 – 11 [12].

При получении терморасширенного графита применяют крупночешуйчатый природный графит, интеркалированный подходящим реагентом в присутствии окислителя, отмытый от остатков интеркалята и просушенный. Готовый интеркалированный подвергают кратковременной термообработке (ударному нагреву) при температуре 900 – 1500 °С. На рисунке 3 представлена фотография частиц терморасширенного графита.

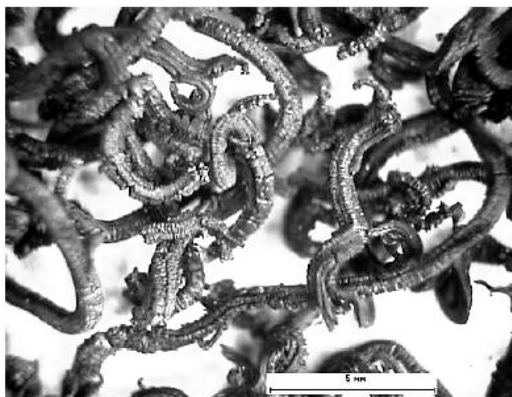


Рисунок 3 – Частицы терморасширенного графита

В процессе термического расширения интеркалированного графита внедренные молекулы или ионы приводят к увеличению размеров кристаллитов графита в 300 – 500 раз и образованию червеобразных частиц терморасширенного графита.

Механизм термического расширения. В результате термообработки интеркалированного графита за счет образования газообразных продуктов между графитовыми слоями возникает внутрислойное давление и газопаровая фаза выходит из графитовой матрицы, как вдоль графитового слоя, так и перпендикулярно к нему. По достижении температур 400 – 600°C частицы приобретают форму «раскрытые с поверхности лепестки», которая способствует максимальному удалению летучих продуктов деструкции с поверхности и незначительному – из более глубоких слоев по открывшимся порам. С ростом температуры процесс перемещается с поверхности частиц в объем, при этом происходит изменение формы частиц вплоть до червеобразной (с сотовой микроструктурой).

Удалению образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц интеркалированного графита предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к следующим деформациям графитовых слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках (клиновидным дефектам) и скручиванию слоев [13].

Червеобразная форма частиц пенографита объясняется разворотом плоских углеродных сеток, расклиниваемых по торцевой поверхности кристаллита поверхностными группами [14].

1.2 Вольфрам

1.2.1 Общая характеристика вольфрама

Вольфрам – довольно редкий элемент, его кларк (процентное содержание в земной коре) составляет $1,3 \cdot 10^{-4}$ % (57-е место среди химических элементов).

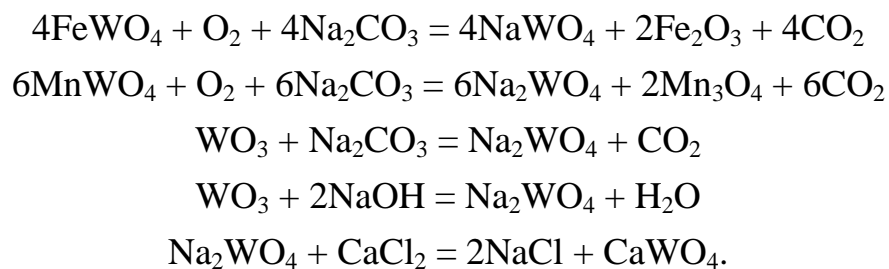
Вольфрам встречается, главным образом, в виде вольфраматов железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов.

Наиболее распространенный минерал вольфрамит представляет собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Это тяжелые твердые кристаллы цвета от коричневого до черного, в зависимости от того, какой элемент преобладает в их составе. Если больше марганца ($\text{Mn}:\text{Fe} > 4:1$), то кристаллы черные, если же преобладает железо ($\text{Fe}:\text{Mn} > 4:1$) – коричневые. Первый минерал называют гюбнеритом, второй – ферберит. Вольфрамит парамагнитен и хорошо проводит электрический ток.

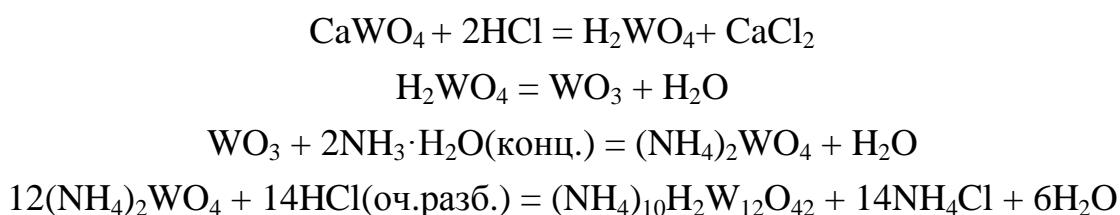
Как правило месторождения вольфрамовых руд связаны с областями распространения гранитов. Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита – большая редкость. Обычно минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы. Средняя концентрация вольфрама в них всего 1 – 2%, поэтому извлекать его довольно трудно. Всего известно около 15 собственных минералов вольфрама. Среди них расоит и штольцит, представляющие собой две различные кристаллические модификации вольфрамата свинца PbWO_4 . Другие минералы являются продуктами разложения или вторичными формами обычных минералов – вольфрамита и шеелита, например, вольфрамовая охра и гидротунгстит, являющийся гидратированным оксидом вольфрама, образовавшимся из вольфрамита; русселит – минерал, содержащий оксиды висмута и вольфрама. Единственный неоксидный минерал вольфрама – тунгстенит WS_2 , основные запасы которого сосредоточены в США. Обычно содержание вольфрама в разрабатываемых месторождениях лежит в пределах от 0,3 до 1,0% WO_3 .

1.2.2 Переработка вольфрамового сырья

Первичная руда содержит около 0,5% оксида вольфрама. После флотации и отделения немагнитных компонентов остается порода, содержащая порядка 70% WO_3 . Затем обогащенная руда (и окисленный лом вольфрама) выщелачивается с помощью карбоната или гидроксида натрия:



Полученный раствор освобождается от механических примесей, а затем подвергается переработке. Первоначально осаждается вольфрамат кальция с последующим его разложением соляной кислотой и растворением образовавшегося WO_3 в водном аммиаке. Иногда очистку первичного вольфрамата натрия осуществляют с помощью ионообменных смол. Конечный продукт процесса – паравольфрамат аммония:



Другим способом выделения вольфрама из обогащенной руды является обработка хлором или хлороводородом. Этот метод основан на относительно низкой температуре кипения хлоридов и оксохлоридов вольфрама (300°C). Способ применяется для получения особо чистого вольфрама.

Вольфрамитовый концентрат может быть сплавлен непосредственно с углем или коксом в камере с электрической дугой. При этом получают ферровольфрам, который используется при изготовлении сплавов в сталелитейной промышленности. Чистый концентрат шеелита также может быть добавлен в расплав стали.

Около 30% мирового потребления вольфрама обеспечивается за счет переработки вторичного сырья. Загрязненный лом карбида вольфрама, стружки, опилки и остатки порошкового вольфрама окисляются и переводятся в паравольфрамат аммония. Лом быстрорежущих сталей утилизируют в производстве этих же сталей (до 60–70% всего расплава). Лом вольфрама из ламп

накаливания, электродов и химических реактивов практически не перерабатывается.

Основным промежуточным продуктом в производстве вольфрама является паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Он является и основным транспортируемым соединением вольфрама. Прокаливая паравольфрамат аммония, получают оксид вольфрама(VI), который затем обрабатывают водородом при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ и получают порошок металлического вольфрама. Спеканием его с углеродным порошком при $900\text{--}2200^\circ\text{C}$ (процесс цементации) получают карбид вольфрама.

В России вольфрамовые продукты производят: Скопинский гидрометаллургический завод «Металлург» (Рязанская область, вольфрамовый концентрат и ангидрид), Владикавказский Завод «Победит» (Северная Осетия, вольфрамовый порошок и слитки), Нальчикский Гидрометаллургический завод (Кабардино-Балкария, металлический вольфрам, карбид вольфрама), Кировградский завод твердых сплавов (Свердловская область, карбид вольфрама, вольфрамовый порошок), Электросталь (Московская область, паравольфрамат аммония, карбид вольфрама), Челябинский Электрометаллургический завод (ферровольфрам).

1.2.3 Свойства вольфрама и его соединений

Металлический вольфрам имеет светло-серый цвет. После углерода у него самая высокая температура плавления среди всех простых веществ. Ее значение определено в пределах $3387\text{--}3422^\circ\text{C}$. У вольфрама – превосходные механические качества при высоких температурах и наименьший коэффициент расширения среди всех металлов. Температура кипения $5400\text{--}5700^\circ\text{C}$. Вольфрам – один из наиболее тяжелых металлов с плотностью 19250 кг/м^3 . Электропроводность вольфрама при 0°C – величина порядка 28% от электропроводности серебра, являющегося наиболее электропроводящим металлом. Чистый вольфрам довольно легко поддается обработке, однако обычно он содержит примеси углерода и кислорода, что и придает металлу известную всем твердость.

Вольфрам обладает очень высоким модулем растяжения и сжатия, очень высоким сопротивлением температурной ползучести, высокой тепло- и электропроводностью, высоким коэффициентом электронной эмиссии, который

может быть еще улучшен сплавлением вольфрама с некоторыми оксидами металлов.

Вольфрам химически стоек. Соляная, серная, азотная, фтороводородная кислоты, царская водка, водный раствор гидроксида натрия, аммиак (до 700° С), ртуть и пары ртути, воздух и кислород (до 400° С), вода, водород, азот, угарный газ (до 800° С), хлороводород (до 600° С) на вольфрам не действуют. С вольфрамом реагируют аммиак в смеси с пероксидом водорода, жидкая и кипящая сера, хлор (свыше 250° С), сероводород в условиях температуры красного каления, горячая царская водка, смесь фтористоводородной и азотной кислот, расплавы нитрата, нитрита, хлората калия, диоксида свинца, нитрита натрия, горячая азотная кислота, фтор, бром, йод. Карбид вольфрама образуется при взаимодействии углерода с вольфрамом при температуре выше 1400° С, оксид – при взаимодействии с водяным паром и диоксидом серы (при температуре красного каления), углекислым газом (выше 1200° С), оксидами алюминия, магния и тория.

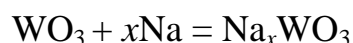
Среди важнейших соединений вольфрама – его оксид, хлорид, карбид и паравольфрамат аммония.

Оксид вольфрама(VI) WO₃ – кристаллическое вещество светло-желтого цвета, при нагревании становящееся оранжевым, температура плавления 1473° С, кипения – 1800° С. Соответствующая ему вольфрамовая кислота неустойчива, в водном растворе в осадок выпадает дигидрат, теряющий одну молекулу воду при 70–100° С, а вторую – при 180–350° С. При реакции WO₃ со щелочами образуются вольфраматы.

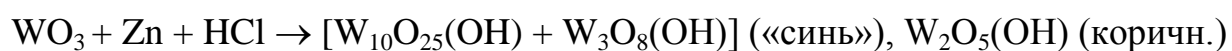
Анионы вольфрамовых кислот склонны к образованию полисоединений. При реакции с концентрированными кислотами образуются смешанные ангидриды:



При взаимодействии оксида вольфрама с металлическим натрием образуется нестехиометрический вольфрамат натрия, носящий название «вольфрамовая бронза»:



При восстановлении оксида вольфрама водородом в момент выделения образуются гидратированные оксиды со смешанной степенью окисления – «вольфрамовые сини» $WO_{3-n}(OH)_n$, $n = 0,5-0,1$.



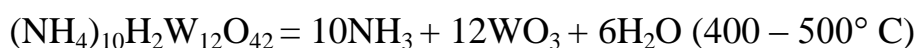
Оксид вольфрама(VI) полупродукт в производстве вольфрама и его соединений. Является компонентом некоторых промышленно важных катализаторов гидрирования и пигментов для керамики.

Высший *хлорид вольфрама* WCl_6 образуется при взаимодействии оксида вольфрама (или металлического вольфрама) с хлором (так же как и с фтором) или тетрахлоридом углерода. Он отличается от других соединений вольфрама низкой температурой кипения ($347^\circ C$). По своей химической природе хлорид является хлорангидридом вольфрамовой кислоты, поэтому при взаимодействии с водой образуются неполные хлорангидриды, при взаимодействии со щелочами – соли. В результате восстановления хлорида вольфрама алюминием в присутствии монооксида углерода образуется карбонил вольфрама:



Карбид вольфрама WC получается при взаимодействии порошкового вольфрама с углем в восстановительной атмосфере. Твердость, сравнимая с алмазом, определяет сферу его применения.

Вольфрамат аммония $(NH_4)_2WO_4$ устойчив только в аммиачном растворе. В разбавленной соляной кислоте в осадок выпадает паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}$, являющийся основным полупродуктом вольфрама на мировом рынке. Паравольфрамат аммония легко разлагается при нагревании:



1.2.4 Применение вольфрама

Применение чистого металла и вольфрамсодержащих сплавов основано, главным образом, на их тугоплавкости, твердости и химической стойкости. Чистый вольфрам используется для изготовления нитей электрических ламп

накаливания и электронно-лучевых трубок, в производстве тиглей для испарения металлов, в контактах автомобильных распределителей зажигания, в мишенях рентгеновских трубок; в качестве обмоток и нагревательных элементов электрических печей и как конструкционный материал для космических и других аппаратов, эксплуатируемых при высоких температурах. Быстрорежущие стали (17,5 – 18,5% вольфрама), стеллит (на основе кобальта с добавлением Cr, W, C), хасталлой (нержавеющая сталь на основе Ni) и многие другие сплавы содержат вольфрам. Основой при производстве инструментальных и жаропрочных сплавов является ферровольфрам (68 – 86% W, до 7% Mo и железо), легко получающийся прямым восстановлением вольфрамитового или шеелитового концентратов. «Победит» – очень твердый сплав, содержащий 80 – 87% вольфрама, 6 – 15% кобальта, 5 – 7% углерода, незаменим в обработке металлов, в горной и нефтедобывающей промышленности.

1.2.5 Методы получения карбида вольфрама

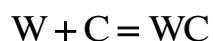
Карбид вольфрама активно применяется в технике для изготовления инструментов, требующих высокой твёрдости и коррозионной стойкости, а также для износостойкой наплавки деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания с умеренными ударными нагрузками. Этот материал находит применение в изготовлении различных резцов, абразивных дисков, свёрл, фрез, долот для бурения и другого режущего инструмента.

Так как данный материал очень востребован, существует много способов его получения.

Основные способы получения карбида вольфрама:

1. Непосредственным насыщением вольфрама углеродом (порошковый метод):

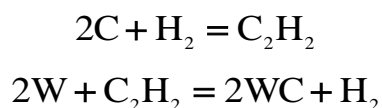
В основе процесса получения карбида вольфрама лежит реакция:



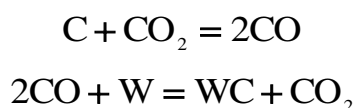
Образование WC происходит с образованием на поверхности частиц вольфрама монокарбида вольфрама, из которого внутрь частицы диффундирует углерод и образует ниже лежащий слой составом W_2C .

При получении WC используют порошок вольфрама, восстановленный из его оксида, и сажу. Взятые в необходимом количестве порошки смешивают затем брикетируют или насыпают с утрамбовкой в графитовые контейнеры и помещают

в печь. Для защиты порошка от окисления процесс синтеза ведут в среде водорода, который взаимодействуя с углеродом при температуре от 1300 °С образует ацетилен. Образование карбида вольфрама идет в основном через газовую фазу за счет углерода содержащегося в газах. Реакции карбидизации имеют следующий вид:



При наличии в среде окиси углерода процесс идет по реакции:



Обычно процесс получения карбида вольфрама ведут при температуре 1300–1350 °С для мелкозернистых порошков вольфрама и 1600 °С для крупнозернистых, а время выдержки составляет от 1 до 2 часов. Полученные слегка спёкшиеся блоки карбида вольфрама измельчают и просеивают через сита.

Наиболее чистый гексагональный карбид WC синтезируют твердофазным вакуумным спеканием порошков металлического вольфрама и углерода (газовой сажи) при температуре не ниже 1400 К. Низший гексагональный карбид W₂C образуется при твердофазном вакуумном спекании порошков W и C при температуре 850 – 900 К. Однако такие низкие температуры твердофазной карбидизации вольфрама углеродом возможны только в присутствии водорода или газообразного углеводорода, причем в конечном продукте достаточно высоко содержание свободного углерода.

2. Восстановлением оксида вольфрама углеродом с последующей карбидизацией:

Этот метод совмещает процесс восстановления и карбидизации вольфрама, при этом в шихту добавляют недостающее количество сажи для образования карбида. Восстановление оксида вольфрама WO₃ происходит через газовую фазу в среде CO и водорода [21] .

3. Восстановлением соединений вольфрама с последующей карбидизацией:

Гексагональный карбид вольфрама получают нагреванием вольфрамовой кислоты H_2WO_4 , вольфрамового ангидрида (WO_3) или паравольфрамата аммония $(NH_4)_2WO_4$ в смеси водорода и метана при температуре 1020 – 1270 К. При использовании вольфрамовой кислоты металл полностью восстанавливается еще до начала карбидизации. Аналогично протекает карботермическое восстановление оксида WO_3 углеродом. Полученный карботермическим восстановлением карбид вольфрама обычно содержит примесный кислород и оксикарбиды, поэтому для синтеза чистого карбида вольфрама необходимо проводить дополнительный вакуумный отжиг продукта карботермического восстановления при температуре не ниже 1800 К.

4. Осаждением из газовой фазы:

Получение карбида вольфрама из газовой фазы основано на разложении карбонила вольфрама при температуре 1000 °С.

5. Электролизом расплавленных солей:

Электролиз смеси расплавленных бората натрия, карбоната натрия, фторида лития и вольфрамового ангидрида позволяет получить карбид вольфрама [22] .

6. Монокристаллы карбида вольфрама:

Монокристаллы WC могут быть получены выращиванием из расплава. Для этого смесь составом Co–40%WC плавят в тигле из оксида алюминия при температуре 1600 °С и после гомогенизации расплава температуру снижают до 1500 °С со скоростью 1–3 °С/мин. и выдерживают при этой температуре в течение 12 часов. После чего образец охлаждают и растворяют кобальтовую матрицу в кипящей соляной кислоте.

7. Другие методы

Также используются метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механохимический синтез.

Механохимический синтез. Карбид вольфрама WC получают механохимической активацией смесей металлического вольфрама с углеродным материалом и последующим прокаливанием в среде инертного газа. В качестве углеродного материала используют графит, или антрацит, или активированный уголь, или сажу, или углеродные ксерогели, или нановолокнистый углерод, или углеродные волокна из полиакрилонитрила, или их любые смеси. Углеродный материал и вольфрам берут в количестве, обеспечивающем отношение, превышающее необходимое для образования карбида вольфрама WC на 10 – 50%.

Температуру прокаливания выбирают из интервала 650 – 800 °С. Технический результат – получение чистого карбида вольфрама с высокой дисперсностью, снижение потребления энергии, уменьшение времени синтеза.

Для синтеза карбидов вольфрама в работе [23] был предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) карбида титана в смеси «вольфрам-титан-сажа». СВС карбида титана разогревает смесь и инициирует синтез карбидов вольфрама. Для проведения синтеза использовали порошки титана ПТОМ-2, вольфрама ПВТ и сажи ПМ-15. Смесь готовили совместной механохимической обработкой в планетарном центробежном активаторе АГО-2 при 60 г. Механическую обработку проводили в течение 1– 5 мин. Смесь сжигали в виде порошка. Инертную атмосферу обеспечивали продувкой аргона.

В результате подобраны экспериментальные условия получения методом СВС смеси с максимальным содержанием карбида вольфрама WC в системе W-Ti-C, соответствующей составу: «6» 80 % WC ÷ 20 % TiC (5 мин механической обработки), если время предварительной мех.обработки составляет 1 мин, то максимальное содержание карбида вольфрама для прохождения СВС снижается до 75 % (состав «5», 75 % WC ÷ 25 % TiC). Размер частиц смеси карбидов титана и вольфрама, полученных методом СВС, на основании данных сканирующей электронной микроскопии составил менее 100 нм.

В работе [24] представлен новый метод синтеза карбидов, в том числе карбида вольфрама. Синтез карбидов проводится в условиях дугового разряда с графитовыми электродами в среде аргона. Однако при таком методе выход карбида вольфрама очень низкий и составляет всего 3 %.

1.3 Ультразвуковое диспергирование

Ультразвуковые (УЗ) колебания, имея большую частоту, в сравнении со звуковыми колебаниями при одинаковой скорости распространения, характеризуются значительно более короткими длинами волн. Ультразвуковые колебания в различных средах с длиной волны, не превышающей 1...10 мм, по своим свойствам аналогичны световым лучам. Это позволяет не только фокусировать колебания, но и формировать направленное излучение, то есть

направлять энергию в нужном направлении и сосредотачивать ее в нужном объеме.

УЗ колебания могут распространяться в любых материальных средах (в прозрачных и непрозрачных средах, проводниках и диэлектриках и т.п.), что позволяет использовать их для исследования и воздействия на полимеры, металлы, жидкости, газы и др.

Мощность ультразвуковых колебаний, распространяемых в средах, пропорциональна квадрату частоты, и поэтому, в отличие от мощности звуковых колебаний очень велика. Мощность ультразвуковых колебаний может достигать сотен киловатт, а интенсивность (энергия, распространяемая через единицу площади в единицу времени) – $1...1000 \text{ Вт/см}^2$. При таких интенсивностях ультразвукового воздействия внутри материальных тел может распространяться очень большая энергия механических колебаний. В ходе распространения волны (в колебательном процессе) возникают перепады звукового давления, превышающие десятки МПа.

Кроме того, это давление меняет свой знак, переходя в разрежение с частотой, большей 20 тысяч раз в секунду.

Возможность ввода огромных энергий позволяет повышать эффективность множества различных технологических процессов [28], создавать новые материалы, получать новые вещества, решать многие вопросы технологического контроля и измерений. Эти свойства положены в основу применения УЗ.

1.3.1 Механизм ультразвукового диспергирования

Разрушение частиц порошка происходит за счет энергии, освобождающейся при захлопывании кавитационных пузырьков, а также вследствие взаимодействия частиц, перемещаемых акустическими потоками различной масштабности (гидроабразивное разрушение).

Несмотря на большой теоретический и экспериментальный материал по ультразвуковой кавитации и акустическим потокам отдельные аспекты процесса ультразвукового разрушения частиц порошков до сих пор недостаточно изучены.

А) Кавитационное разрушение

При помещении в жидкость твердой частицы на ее поверхности, в местах с повышенной концентрацией напряжений (микротрещины, неровности поверхности и т.п.) образуются зародыши кавитационных пузырьков. Под

действием интенсивных микропотоков, возникающих при пульсации кавитационных пузырьков, поверхностные поры, углубления и микротрещины заполняются жидкостью. На следующей стадии происходит захлопывание кавитационных пузырьков. При этом согласно одной модели рассматриваемого явления образуются ударные волны, согласно другой – микроструи жидкости. Преобладание того или иного механизма воздействия обуславливается соотношением размеров кавитационного пузырька и твердой частицы. Если кавитационный пузырек меньше частицы, он захлопывается с образованием микроструи, в противном случае – с образованием ударной волны.

Разрушение твердых тел, в частности измельчение порошков, определяется как величиной приложенного напряжения, так и физико-механическими характеристиками материала, структурными особенностями частиц.

Эффективность процесса разрушения во многом определяется прочностными характеристиками разрушаемого тела.

Однако прочность реальных материалов значительно ниже их теоретической прочности из-за наличия дефектов, которые подразделяются на два вида. К первому относятся макро- и микродефекты типа трещин, а также дислокации; ко второму – геометрические дефекты, образующиеся в результате скоростных процессов тепловых колебаний атомов или молекул.

В процессе изготовления частицы получаемых порошков обладают высокой степенью дефектности структуры. Дефектность структуры частиц порошка обусловлена величиной зерна, пористостью, химическим составом, состоянием поверхности, характером напряженного состояния. Одним из факторов, снижающих прочность сложных соединений, в частности тугоплавких материалов, является отклонение от стехиометрического состава.

Таким образом, энергии захлопывающихся кавитационных пузырьков недостаточно для разрушения частиц, обладающих низкой степенью дефектности структуры. Однако этой энергии может оказаться вполне достаточно для разрушения поверхностных слоев частиц, где уровень дефектности материала значительно выше, а прочность ниже вследствие адсорбционных эффектов, имеющих место на границе фаз.

Б) Гидроабразивное разрушение

Согласно принятой терминологии разрушение частиц в процессе их взаимодействия назовем гидроабразивным разрушением.

Движение частиц в жидкости происходит под действием акустических потоков, образующихся в объеме жидкости, и микропотоков, возникающих в стадии захлопывания кавитационного пузырька в его окрестностях. В процессе движения частицы соударяются. Если диаметры частиц отличаются друг от друга на 2 – 3 порядка, то можно говорить о гидроабразивной обработке поверхности крупных частиц мелкими. Разрушение может быть следствием как прямого удара о поверхность, так и скольжения, сопровождающегося ударами о микронеровности.

1.3.2 Влияние физико-химических свойств жидкости

Эффективность процесса диспергирования в значительной степени определяется эрозионной активностью жидкости. Коэффициент эрозионной активности существенно зависит от физико-химических свойств жидкости.

Наибольшее влияние оказывает упругость насыщенного пара жидкости, так как при высокой упругости пара внутри кавитационной полости микроударное действие кавитации резко снижается. Поэтому рекомендуется измельчать материалы в водных растворах, где эрозионная активность значительно выше, чем в органических растворителях, так как упругость насыщенного пара органических растворителей больше, чем у воды. В тех случаях, когда по технологическим соображениям нежелателен контакт измельченного материала с водой или требуется более медленное протекание процесса диспергирования, применяют органические растворители.

На процесс диспергирования влияет также поверхностное натяжение жидкости, ухудшая смачивание частиц, препятствуя проникновению раствора в трещины, зазоры и неровности на поверхности частиц. Кавитационное действие при этом снижается. Для уменьшения коэффициента поверхностного натяжения используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые создают на поверхности твердой фазы тончайшие адсорбционные слои, способствующие процессу кавитации.

Вязкость жидкости, как правило, снижает эрозионную активность вследствие потерь акустической энергии. Однако при больших интенсивностях ультразвука в высоковязких жидкостях (50 – 100 Па*с) эрозионная активность повышается, так как силы вязкого трения, играя роль избыточного статического давления ускоряют захлопывание кавитационной полости и возникновение ударной волны.

Температура рабочей жидкости при ультразвуковой обработке влияет на интенсивность кавитационного воздействия, а следовательно, и на измельчение материалов. Повышение температуры приводит к снижению растворимости газов в жидкости и увеличению числа зародышей кавитации. Однако с повышением температуры возрастает упругость пара в образовавшейся кавитационной полости, что снижает кинетическую энергию при захлопывании. Поэтому для каждой жидкости существует определенный температурный интервал, в котором интенсивность кавитационного воздействия максимальна: для воды и водных растворов он составляет 35 – 50 °С; для большинства органических жидкостей с высоким значением упругости пара 15 – 20°С; для органических жидкостей с низкой упругостью пара 80 – 85 °С.

1.3.3 Ультразвуковое диспергирование терморасширенного графита

В настоящее время исследователи активно применяют метод ультразвукового диспергирования для разрушения крупных частиц терморасширенного графита.

Графитоподобные материалы все больше привлекают внимание исследователей благодаря своим анизотропным свойствам. Области применения таких материалов весьма разнообразны, например, от больших графитированных электродов при получении алюминия до графита микронного размера в литиевых аккумуляторах. Ранее на многих химических объектах было показано, что переход от макрообъектов к наноразмерным частицам качественным образом меняет физико-химические свойства объекта. Это связано с тем, что при переходе к наночастицам меняется соотношение между числом объемных и поверхностных атомов объекта [29]. По этой причине наноразмерный графит представляется весьма перспективным объектом исследования.

Целью работы [30] было исследование процесса синтеза графитовых нанопластин. Графитовые нанопластины были получены ультразвуковым диспергированием терморасширенного графита в растворителе (пропанол-2, диметилсульфоксид).

В результате было установлено следующее:

1) более заметное влияние ультразвуковая обработка оказывает на степень графитации. Данный показатель уменьшается на 26 % за первые 5 минут. При более длительной обработке степень графитации уменьшается незначительно и после 2 часов снижается еще на 13%;

2) насыпная плотность после ультразвуковой обработки становится в $\sim 1,5$ раза меньше в сравнении с исходным терморасширенным графитом;

3) ультразвуковые колебания вносят серьезный вклад в образование графитовых нанопластин, увеличивая межслоевое расстояние между пакетами терморасширенного графита и расслаивая их.

Факторами, влияющими на форму, размер, число графеновых слоев в пакете и удельную поверхность могут быть: температура растворителя, частота ультразвуковых колебаний, время обработки, мощность ультразвукового излучателя. Управляя этими параметрами можно получать графитовые нанопластины с необходимыми характеристиками для дальнейшего их применения в различных областях, например, в технологии наполненных пластиков и для создания суперконденсаторов.

Жидкость, применяемая для диспергирования, или по-другому – кавитирующая среда, должна отвечать ряду требований: обладать высокими кавитационными свойствами для обеспечения максимальной производительности диспергирования, легко отделяться от твердого остатка по окончании обработки и сохранять чистоту обрабатываемого материала.

Выводы по разделу один

1. Карбид вольфрама обладает уникальными свойствами и является очень востребованным в различных областях. Однако методики его получения связаны с очень высокими энерго- и ресурсозатратами.

2. Терморасширенный графит обладает высокой удельной поверхностью, что представляет интерес для изучения топохимических взаимодействий.

3. Метод ультразвукового диспергирования позволяет измельчить червеобразные частицы терморасширенного графита до наноразмерных графитоподобных структур.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись природный графит Тайгинского месторождения, терморасширенный графит (ТРГ), диспергированный графит, оксид вольфрама и вольфрамат натрия, образцы композиционного материала на основе углеродной матрицы.

А) В качестве исходного графита использовался природный графит Тайгинского месторождения. Общий вид поверхности частицы графита представлен на рисунке 4А.

Б) Терморасширенный графит (рис.4Б) был получен из природного графита путем обработки олеумом в присутствии окислителя перманганата калия.

Характеристика терморасширенного графита представлена в таблице 1.

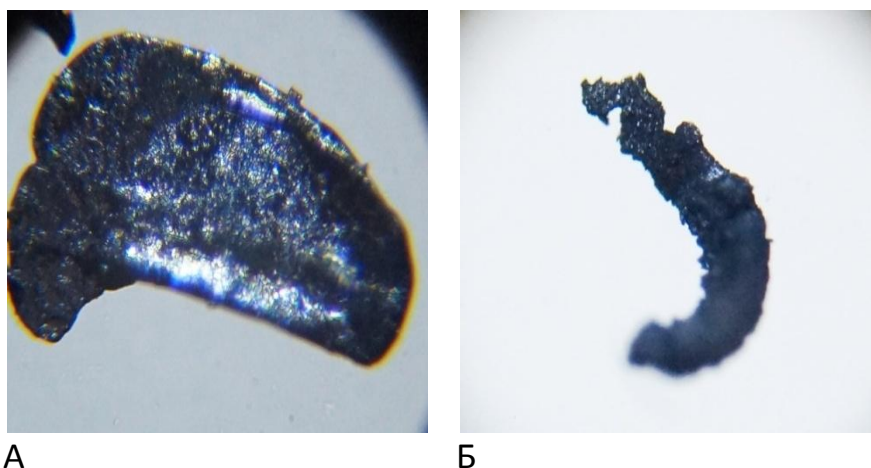


Рисунок 4 – Изображения, полученные с оптического микроскопа:
А – природный графит Тайгинского месторождения; Б – терморасширенный графит

Таблица 1 – Свойства терморасширенного графита

рН водной вытяжки	Содержание кислотных групп, 10^{-7} моль/см ²	Содержание карбонильных групп, 10^{-8} моль/см ²	Удельная поверхность, м ² /г
5,9±0,4	(4±2)	1,91	18

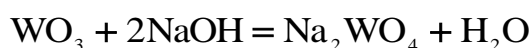
В) Диспергированный графит был получен путем ультразвуковой обработки терморасширенного графита. Для диспергирования применялись различные

среды. Основные характеристики жидких сред, применяемых для ультразвукового расщепления ТРГ, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные характеристики жидких сред

Жидкая среда	Дипольный момент μ , D	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Вода	1,8	72,75
Ацетон	2,85	23,70
Толуол	0,37	28,53
Бензол	0,0	28,88

Г) Вольфрамат натрия был получен растворением оксида вольфрама (VI) в растворе гидроксида натрия:



Завершение реакции контролировали по растворению порошка оксида вольфрама (VI) и изменению щелочной среды на нейтральную.

Д) Полученный терморасширенный графит применяли в качестве матрицы для получения образцов композиционного материала. Наполнителем данного композита был вольфрамат натрия. В качестве связующего выступали пек и жидкое стекло.

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Метод электронной микроскопии

Для исследования использовался растровый сканирующий электронный микроскоп «JEOL» JSM – 700 1F в комплекте с рентгеноспектральным микрохимическим анализатором с дисперсией по энергии Oxford.Inc.X – MAX 80, позволяющим выполнить элементный анализ в сканирующей области образца.

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острогофокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ...50 кэВ) на поверхности образца. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый или которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут

быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно.

РЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобрать и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Реактивы и оборудование:

- Измельченный порошок не более 0,1 г;
- Кювета;
- Ultima IV - рентгеновский дифрактометр (XRD).

Рентгеновская порошковая дифрактометрия позволяет качественно и количественно определять различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, создаваемой при облучении исследуемого образца рентгеновскими лучами.

Рентгеновское излучение получают при помощи рентгеновской трубки, в которой откачан воздух до вакуума порядка 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. Катод трубки – вольфрамовая нить накала, расположенная на расстоянии 5 – 10 мм от анода рисунок 5.

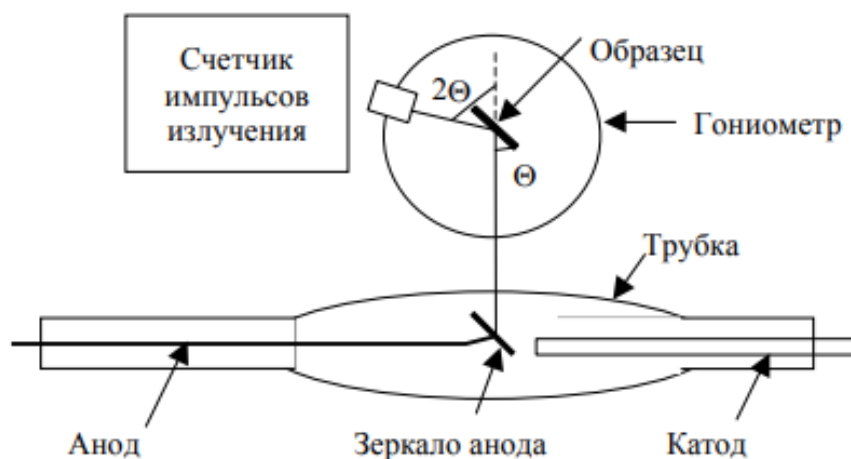


Рисунок 5 – Схема рентгеновского дифрактометра общего назначения

Рентгеновское излучение зеркалом анода, представляющим собой металлическую пластинку, направляется на порошок исследуемого вещества, запрессованный в специальную кювету, расположенную на круге гониометра. Вращение образца вокруг оси приводит к тому, что различные плоскости поликристалла последовательно попадают в положения, удовлетворяющие условию дифракции Вульфа-Брэгга.

Интенсивность рентгеновских лучей, испытавших дифракцию и попавших в счетчик, определяет «высоту» пика дифракционной линии. Усиленный и преобразованный импульс рентгеновского излучения регистрируется специальными устройствами (самописец, компьютер) в виде зависимости интенсивности дифракционных линий от угла отражения 2θ [31].

2.2.3 Методика определения удельной поверхности

Удельную поверхность исследуемых образцов определяли методом БЭТ с помощью прибора Сорби М.

Оборудование состоит из прибора СОРБИ-MS, станции пробоподготовки SORBIPREP, персонального компьютера, баллонов с газом-носителем (гелий) и газом-адсорбтивом (азот) с редукторами.

Исследуемый образец загружается в ампулу, которая закрепляется в держателе ампулы и помещается в адсорбер, снабженный встроенным нагревателем с датчиком температуры. Его конструкция, основанная на принципе сообщающихся сосудов, позволяет многократно в автоматическом режиме охлаждать ампулу с образцом до температуры жидкого азота, а затем нагревать до температуры десорбции. В режиме десорбции специальный клапан закрывает сообщение адсорбера с атмосферой, вследствие чего в нем увеличивается давление паров азота (из-за испарения жидкого азота) и происходит выталкивание жидкого азота из адсорбера, в котором давление продолжает оставаться атмосферным.

В режиме адсорбции клапан, наоборот, открывается, давление в адсорбере и вне его уравнивается (и становится равным атмосферному), уровень азота повышается, ампула с исследуемым образцом погружается в жидкий азот.

Уровень жидкого азота в адсорбере контролируется датчиком уровня, а температура – термопарой.

Состав газовой смеси, прошедшей через ампулу с образцом, регистрируется детектором, снабженным схемой управления и термостабилизации. В качестве детектора состава газовой смеси используется датчик по теплопроводности. Схема управления и термостабилизации обеспечивает постоянную температуру нити датчика и формирует сигнал, пропорциональный концентрации газа-адсорбтива в газовой смеси. Прибор автоматизирован, подключается к ПК и имеет специальное программное обеспечение [26].

2.2.4 Определение рН водной вытяжки

Точную навеску углеродистого материала (~0,01г) помещали в колбу, заливали 20мл дистиллированной воды, выдерживали 1 час. Затем пробу отфильтровывали и определяли рН фильтрата с помощью потенциометра.

2.2.5 Получение терморасширенного графита

Навеску (10 г) графита обрабатывали олеумом в присутствии окислителя перманганата калия, при этом степень внедрения контролировалась его концентрацией и временем проведения реакции.

После окислительной обработки графитовые порошки отмывали дистиллированной водой в емкости с большим разбавлением. Отмытый порошок сушили 1 ч при 100°C. Термическое расширение высушенного порошка производили в муфельной печи при 900°C в атмосфере воздуха и выделяющихся газов путем нагрева в течение 30 секунд. Критерием завершения процесса термической обработки являлось прекращение увеличения объема порошка [25].

В ходе работы были разработаны следующие методики:

2.2.6 Методика ультразвукового диспергирования

Суть метода заключается в измельчении крупных частиц графита за счет кавитации (образования и схлопывания микро полостей в среде, в результате прохождения через нее ультразвуковых колебаний).

Реактивы и оборудование:

- терморасширенный графит;
- ультразвуковая ванна ПСБ-Галс (с пьезокерамическим преобразователем);
- химический стакан емкостью 50 мл;

Растворители:

- ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79;
- бензол, ч.д.а., ГОСТ 5955-75;
- толуол, ч.д.а., ГОСТ 5789-78
- дистиллированная вода;

Порядок выполнения:

Навеску терморасширенного графита массой 1 г помещали в стакан емкостью 50 мл и заливали 20 мл растворителя. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке при частоте 50 кГц, акустической мощности 200 Вт в течение заданного времени (5 – 30 мин) для диспергирования частиц графита (рис. 6).

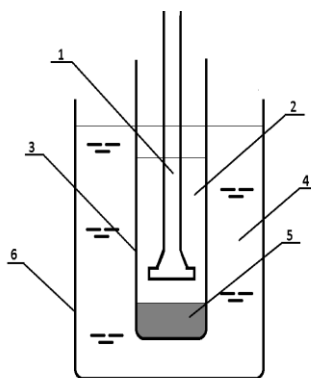


Рисунок 6 – Схема ультразвука:

- 1 – Излучатель диспергатора, 2 – растворитель, 3 – стакан, 4 – охлаждающая жидкость, 5 – обрабатываемое вещество, 6 – рубашка охлаждения.

2.2.7 Методика приготовления раствора пека в тетрагидрофуране

Реактивы и облрудование:

- стакан на 50 мл;
- каменноугольный пек (пек);
- тетрагидрофуран;
- ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т;
- весы аналитические.

В стакане взвешивают 2 г пека и добавляют 30 мл тетрагидрофурана. Полученный раствор подвергают ультразвуковой обработке в течение 15 минут. После отфильтровывают β – фракцию твердого пека и получают раствор пека в тетрагидрофуране.

2.2.8 Получение образцов композиционного материала

Реактивы и оборудование:

- оксид вольфрама (VI), х.ч.;
- гидроксид натрия, х.ч.;
- ТРГ;
- пек, полученный по методике 2.2.7;
- жидкое стекло;
- диспергатор ультразвуковой УЗДН-2Т;
- колбы с коническим дном, емкостью 100 мл;
- весы аналитические.

Навеску (12 г) оксида вольфрама помещали в колбу и приливали 20 мл гидроксида натрия. Полученную смесь нагревали до полного растворения исходных реагентов. Затем к полученному раствору добавляли навеску (0,6 г) терморасширенного графита и связующее (пек или жидкое стекло). Колбу устанавливали в диспергатор и оставляли на 30 минут. Полученную смесь отфильтровывали, сушили. Высушенную массу помещали в пресс-форму, прессовали при давления 50 кгс/см^2 . Спрессованные таблетки предварительно нагревали в муфельной печи до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в коксовой пересыпке. Затем образцы нагревали в пламени кислородно-ацетиленовой горелки при температуре $\sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 минут.

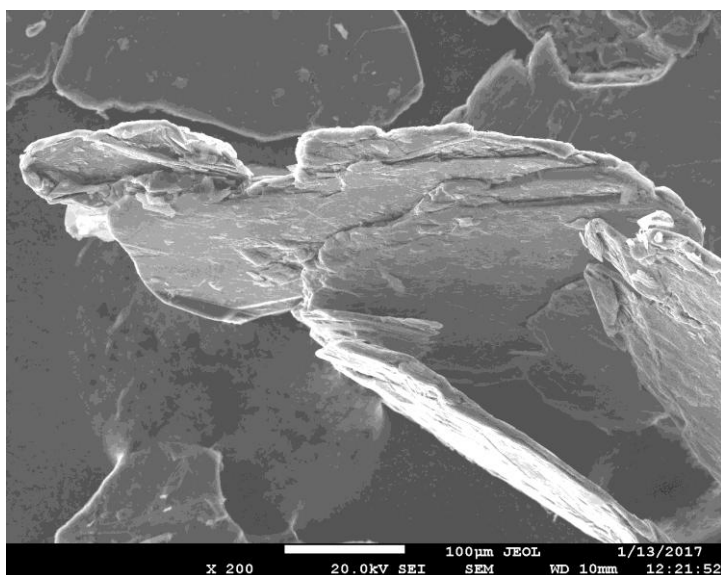
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для того чтобы определить характер взаимодействия матрицы и наполнителя (в нашем случае графита и вольфрама), необходимо выяснить морфологию поверхности матрицы.

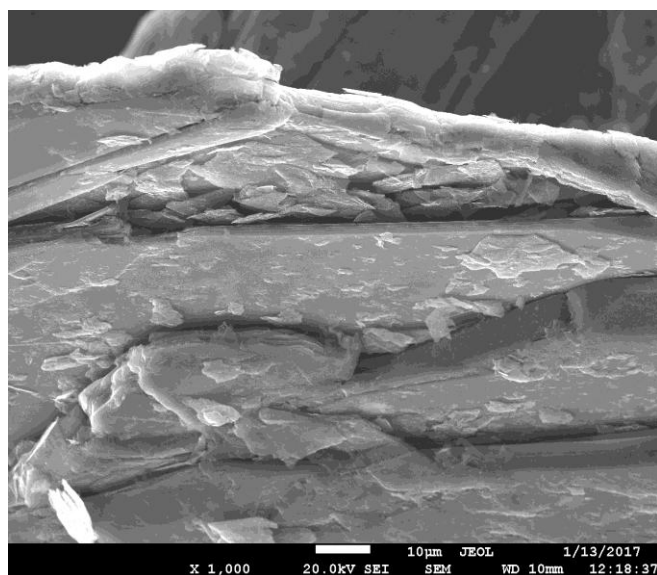
3.1 Результаты микроскопического исследования структуры графита

С помощью электронного микроскопа были получены SEM-изображения поверхностей природного, терморасширенного и диспергированного графита. Полученные изображения позволяют оценить размеры частиц и сделать выводы о влиянии термического расширения на исходный графит и ультразвукового диспергирования на ТРГ.

Частица природного графита (рис.7) представляет собой наложенные друг на друга пластины разной толщины (от 2 до 10 и более мкм). В целом поверхность исходного графита имеет множество дефектов, которые при дальнейшей обработке и позволяют диспергировать графит до мельчайших пластинок.



А



Б

Рисунок 7 – SEM-изображение поверхности частицы природного графита при разных увеличениях:
А – 200х; Б – 1000х

В процессе термического расширения происходит увеличение поперечных размеров кристаллитов графита в несколько раз и как вследствие образуются червеобразные частицы ТРГ (рис.8). Эффективный диаметр исследуемых частиц

ТРГ составляет около 240 μm (0,24 мм). На рис. видно, что сквозь одну графитовую пластинку видна расположенная ниже другая графитовая пластинка. Это связано с тем, что некоторые графитовые пластинки являются «прозрачными» для электронов, что обусловлено их малой толщиной.

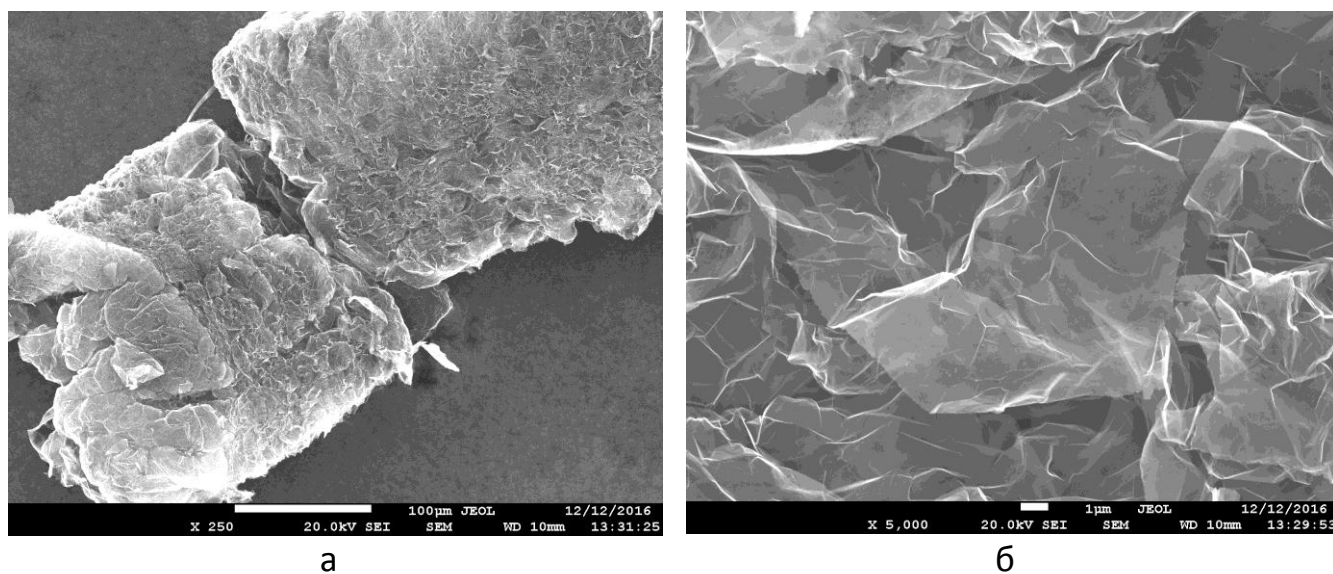
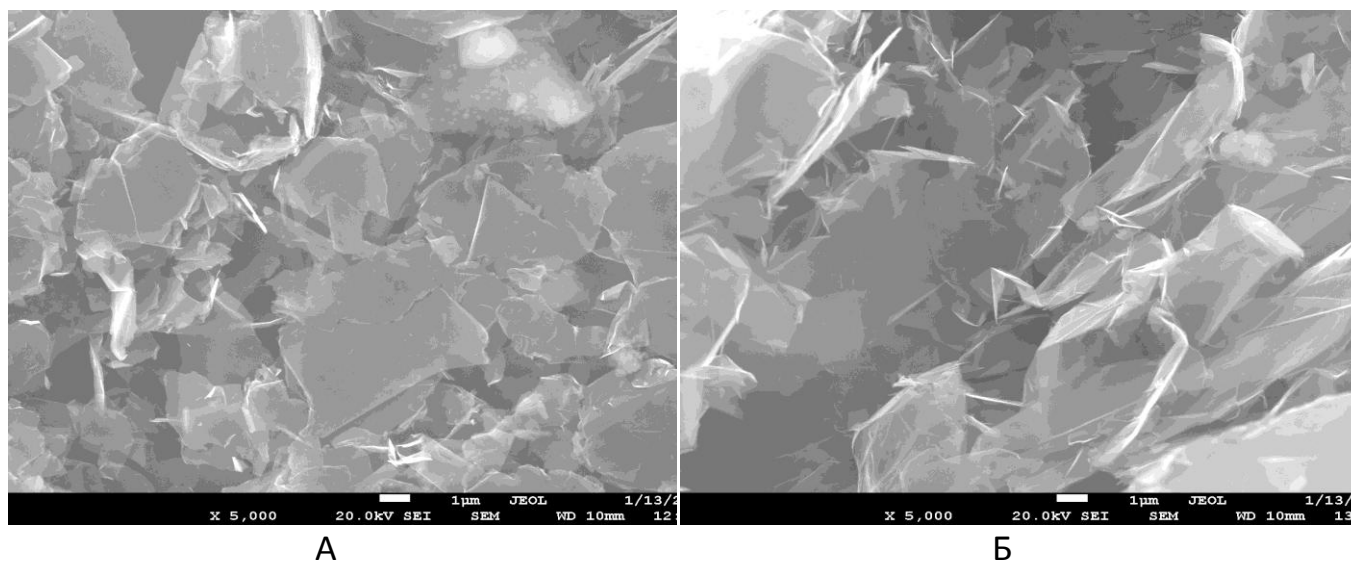
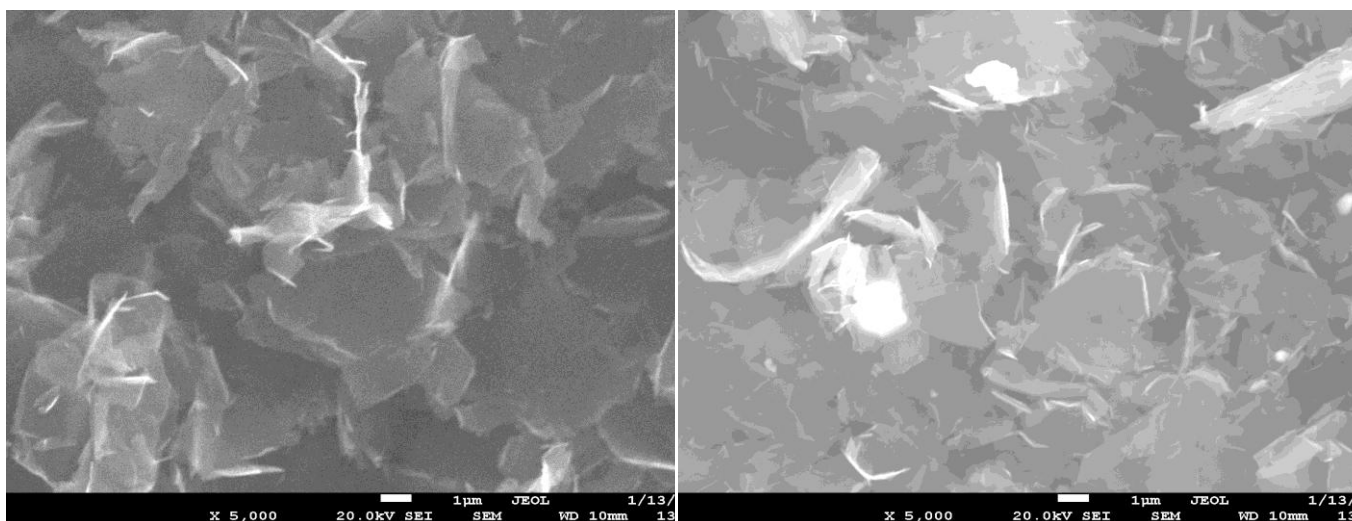


Рисунок 8 – SEM-изображение частицы (а) и поверхности (б) терморасширенного графита

Терморасширенный графит был подвергнут ультразвуковому диспергированию в разных средах (вода, толуол, ацетон и бензол). Полученные образцы представлены на рисунке 9.





В

Г

Рисунок 9 – SEM-изображения частиц диспергированного графита:
 А – в толуоле; Б – в ацетоне; В – в бензоле; Г – в воде.

Анализ изображений, полученных с помощью РЭМ, показал, что в результате обработки ультразвуком диспергированный и высушенный ТРГ представляет собой хаотические скопления множества не связанных друг с другом пластинок графита различной толщины. Большинство пластинок графита прозрачны для электронов. Толщина пластинок составляет от нескольких десятков до сотен нанометров. Края у пластинок преимущественно неровные. Боковые поверхности пластинок, с большой протяженностью линии периметра, на которой расположены атомы углерода со свободными связями могут играть важную роль в химических процессах и при адсорбции веществ на поверхности частиц расщепленного графита.

Вместе с тем, расщепление исходного терморасширенного графита в ультразвуке не всегда проходит до конца. Не наблюдается полного разделения всех частиц ТРГ на отдельные, тонкие пластинки, подобные графитовым пластинкам. Образец, диспергированный в среде толуола, содержит замкнутые объемы в виде «пузырей» на тех участках, в которых, предположительно, разделение атомных слоев завершилось не полностью. Появление таких замкнутых объемов, возможно, связано с тем, что условия синтеза ТРГ и его УЗД недостаточны для полного разделения частиц на отдельные более тонкие графитовые пластинки.

Некоторые частицы расщепленного в ультразвуке графита имеют заметные отклонения от идеальной плоской формы и образуют сложные пространственные

фигуры. На поверхностях отдельных пластинок графита наблюдаются невысокие складки. Наблюдаемые дефекты формы и микростроения предполагают наличие дефектов и остаточных напряжений, а также неустойчивость состояния полученных пластинок графита с малым числом слоев и незавершенность процесса диспергирования частиц графита.

3.2 Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры графита

С помощью рентгенофазового анализа определяли параметры кристаллической решетки для диспергированного в разных средах графита. Полученные результаты представлены на рисунках 10 – 13.

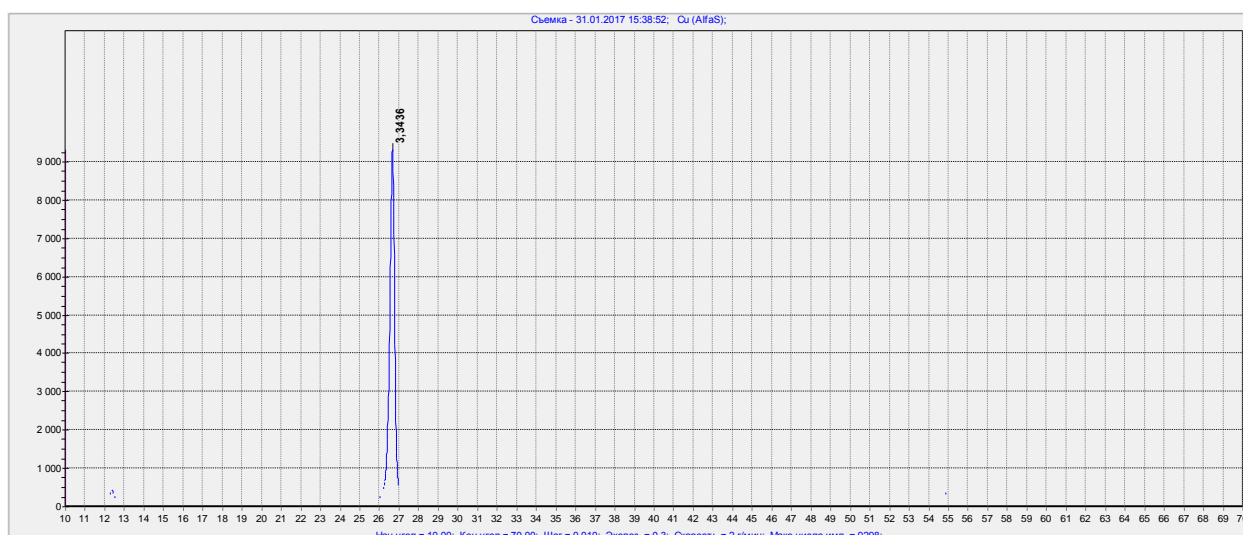


Рисунок 10 – Рентгенограмма графита, диспергированного в УЗ в среде толуола

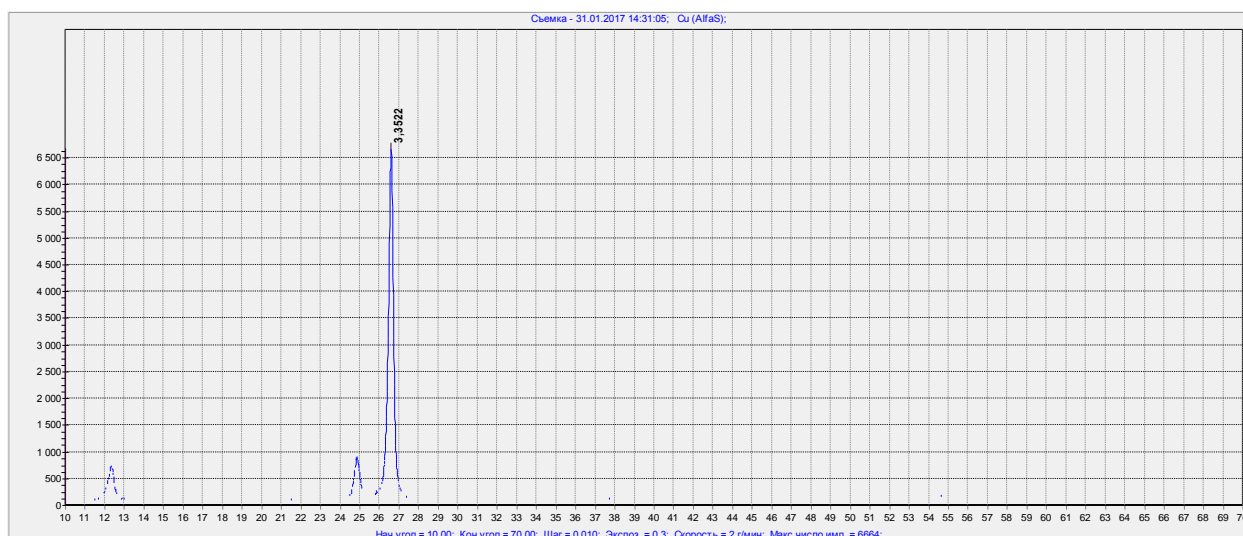


Рисунок 11 – Рентгенограмма графита, диспергированного в УЗ в среде ацетона

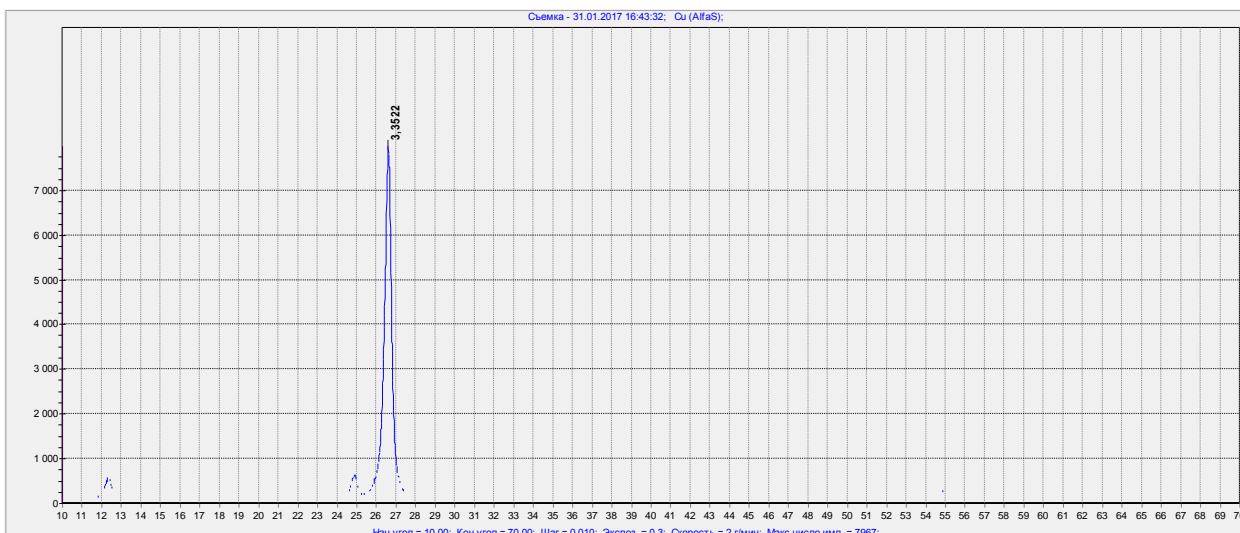


Рисунок 12 – Рентгенограмма графита, диспергированного в УЗ в среде бензола

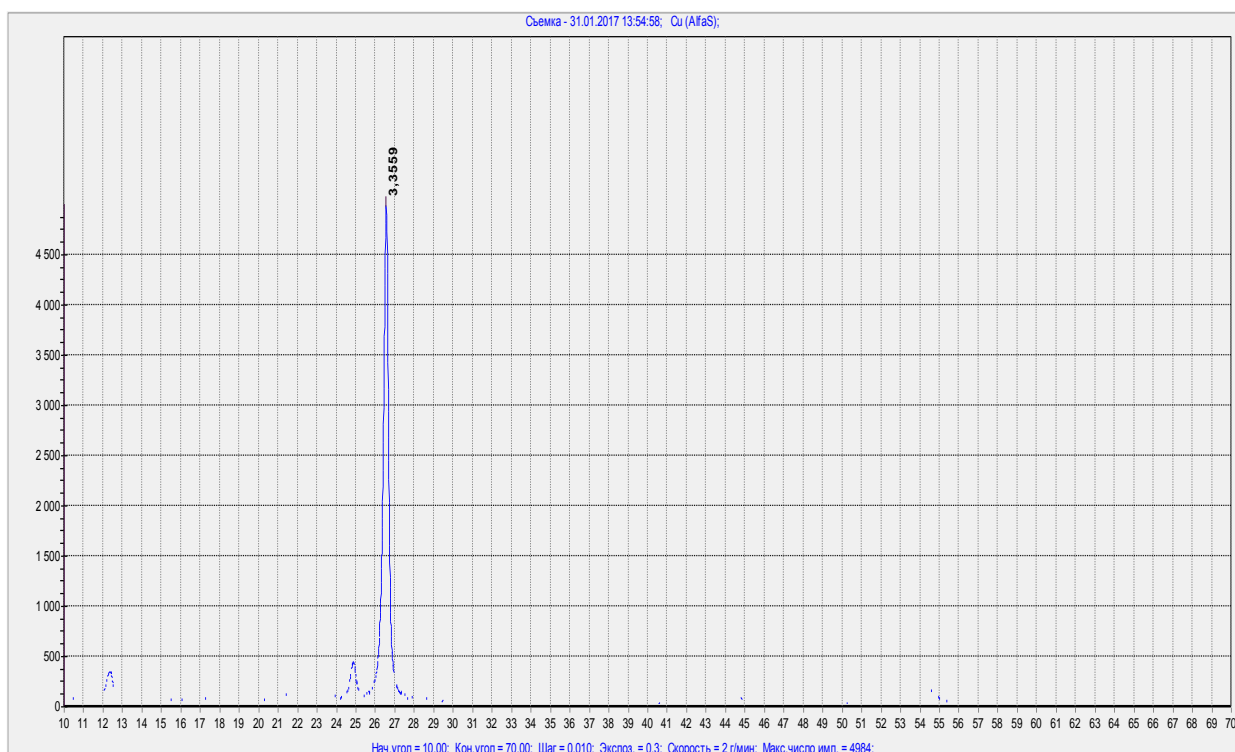


Рисунок 13 – Рентгенограмма графита, диспергированного в УЗ в среде воды

Для всех образцов рентгенограммы схожи. На спектрах присутствуют два характерных дифракционных пика, расположенных при 2θ , равных $26,6^\circ$ и $54,8^\circ$, что соответствует плоскостям кристалла (002) и (004) соответственно. Образцы диспергированного терморасширенного графита частично сохраняют кристаллическую структуру природного графита [32].

Параметры рентгенограмм и величина межплоскостного расстояния d_{002} в кристаллической решетке диспергированных образцов, рассчитанная по рентгенограммам, приведены в табл. 3. Интенсивность пиков при переходе от воды к бензолу увеличивается в 2,1 раз (табл.3), но площадь пика только в 1,6 раз. Наблюдается сжатие пиков, которое может быть обусловлено как уменьшением дефектности кристаллической структуры графита, так и увеличением планарности пластинок в целом, а также их лучшей укладкой относительно друг друга в образце.

Таблица 3 – Параметры рентгенограмм и кристаллической структуры графита

Параметр/среда	Вода	Ацетон	Толуол	Бензол
Площадь пика, у.е.	16093,33	22043,33	30843,33	26363,33
Интенсивность, у.е.	5092	6551	8765	10892
Межплоскостное расстояние, Å	3,3559	3,3554	3,3544	3,3548

3.3 Результаты исследования величины удельной поверхности графита

Согласно наблюдаемой микрокартине изменений формы и размеров частиц ТРГ, основной прирост $S_{уд}$ частиц при УЗД создается за счет увеличения площади вновь образуемых поверхностей при межплоскостном расщеплении пластинок графита. По величине удельной поверхности можно судить об изменении степени дисперсности в ходе обработки графита. Основные изменения величины удельной поверхности графита происходят при термохимической обработке в процессе получения ТРГ: рост от 0,2 м²/г до 18 м²/г. В таблице 4 сведены значения удельной поверхности образцов графита, включая исходный терморасширенный графит. Наименьшее увеличение удельной поверхности имеет образец графита, подвергнутый УЗД в воде, а наибольший – образец графита, диспергированного в бензоле. Увеличение $S_{уд}$ в бензоле по отношению к удельной поверхности ТРГ составляет 25 %.

Влияние жидкой среды на процессы диспергирования графита при помощи ультразвука можно объяснить исходя из природы кавитации. Разрушение частиц при ультразвуковом диспергировании происходит вследствие процессов, происходящих при захлопывании кавитационных пузырьков, а также вследствие

соударения частиц, перемещаемых акустическими потоками. Наиболее эффективным механизмом разрушения пористых тел являются кавитационные процессы, происходящие в порах. А значит, эффективность этих процессов находится в тесной связи со способностью акустической жидкости проникать в поры и определяется способностью жидкости смачивать поверхность пор.

Таблица 4 – Удельная поверхность образцов графита

Образец	м ² /г	Δ*
ТРГ исходный	18,1	-
ТРГ УЗД в воде	23,7	1,32
ТРГ УЗД в ацетоне	27,6	1,52
ТРГ УЗД в толуоле	28,5	1,57
ТРГ УЗД в бензоле	29,6	1,64

*Δ равна отношению $S_{уд}$ диспергированного графита отнесенная к $S_{уд}$ ТРГ.

Эффективность процесса УЗД определяется эрозионной активностью жидкости. Чем выше значение критерия эрозионной активности, тем сильнее воздействие акустического поля на вещество. Критерий эрозионной активности – величина, определяемая экспериментально [7]. На эрозионную активность оказывает влияние поверхностное натяжение жидкости. Зависимость критерия эрозионной активности жидкости от поверхностного натяжения представлена на рисунке 11.

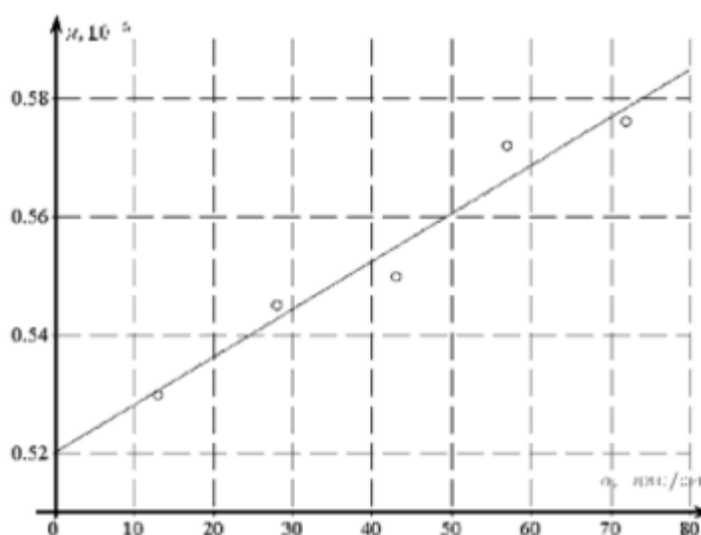


Рисунок 14 – Зависимость критерия эрозионной активности от поверхностного натяжения [27]

Эрозионная активность примененных органических жидкостей незначительно повышается с ростом поверхностного натяжения. Однако применение жидкостей с высоким значением поверхностного натяжения (вода) для диспергирования графита нецелесообразно, так как плохое смачивание ограничивает проникновение жидкости в поры и уменьшает эффективность кавитационных процессов в объеме частицы, а, следовательно, степень измельчения.

Низкие значения поверхностного натяжения имеют бензол, толуол и ацетон (табл. 2), которые смачивают поверхность графита и легко проникают в поры материала. Несмотря на относительно низкую эрозионную способность, эти жидкости, проникая по порам на большую глубину в объем частицы графита, способны вызвать заметное разрушающее действие. Этими эффектами определяются наиболее высокие значения удельной поверхности, достигнутые при УЗД в бензоле. Конечный результат УЗД в неполярных органических жидкостях является следствием действия двух противоположных факторов: хорошего объемного заполнения пор и слабой эрозионной способности бензола.

Эрозионная активность воды более высокая. Но полярные молекулы воды могут закрепляться на поверхности пор неполярного графита только в узлах, содержащих полярные сульфогруппы, не удаленные после получения ТРГ. Благодаря этим группам вода может ограниченно смачивать поверхность и проникать в поры графита. Однако количество молекул воды в порах графита значительно меньше, чем молекул органических жидкостей. Суммарный кавитационный эффект незначительный и прирост удельной поверхности при диспергировании в воде ниже, чем для органических жидкостей.

3.4 Результаты определения рН водной вытяжки

Наиболее заметным результатом изменения химического состояния поверхности частиц графита, подвергнутых УЗД, может являться их окисление. Разрушение молекул воды под действием ультразвука должно вызывать окислительные процессы на поверхности графита. Значения рН водной вытяжки, характеризующие присутствие кислородсодержащих групп на поверхности графита представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения рН водной вытяжки образцов графита

Образец	Значение рН
Природный графит	5,5±0,4
Терморасширенный графит	5,9±0,4
Расщепленный в толуоле	5,2±0,4
Расщепленный в ацетоне	5,3±0,4
Расщепленный в воде	5,4±0,4
Расщепленный в бензоле	5,7±0,4

Значения рН для всех образцов графита находятся в диапазоне слабокислой среды. На основании этого можно сделать вывод, что данные образцы графита не содержат на поверхности значительного количества кислотных остатков.

В результате подготовки графита (матрицы) получили химически чистую поверхность. Это значит, что взаимодействие между углеродом и вольфрамом будет топохимическим.

Таким образом, ультразвуковое диспергирование позволяет разрушить объемные частицы терморасширенного графита до тонких пластин, имеющих минимальную толщину в десятки нанометров. При ультразвуковом диспергировании сохраняется кристаллическая структура исходного природного графита. Пластинки практически не имеют дефектов кристаллического строения и близки по структуре к совершенным кристаллам графита.

Наиболее оптимальной жидкой средой для диспергирования графита являются неполярные жидкости, такие как бензол и толуол.

Диспергирование в воде также способствует расщеплению терморасширенного графита. По-видимому, увеличение полярности поверхности графита будет способствовать лучшему проникновению воды в поры и расщеплению частиц графита.

3.5 Изготовление образцов композиционного материала

Для определения характера взаимодействия тугоплавкого вольфрама с графитом были изготовлены образцы композиционного материала. В качестве матрицы выступал терморасширенный графит, подвергнутый ультразвуковому диспергированию совместно с остальными составляющими композита. Наполнителем выступал вольфрамат натрия, полученный растворением оксида вольфрама (VI) в растворе гидроксидов натрия. Соотношение терморасширенного графита к вольфрамату натрия составило 1:1. Связующим

выступали пек, подготовленный по методике 2.2.7, и жидкое стекло. Соотношение компонентов представлено в таблице 6.

Таблица 6 – Количество и соотношение компонентов в образцах композита

Компонент	Содержание			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Оксид вольфрама (VI)	12 г	12 г	12 г	12 г
Гидроксид натрия	20 мл	20 мл	20 мл	-
ТРГ	0,6 г	0,6 г	0,6 г	0,6 г
Раствор пека	20 мл	20 мл	-	-
Жидкое стекло	-	-	20 мл	20 мл

Для того, чтобы образцы не рассыпались и не разлетелись при термической обработке в пламени кислородно-ацетиленовой горелки, было проведено предварительное коксование в муфельной печи в течение 10 ч.

В результате всех операций были получены образцы композиционного материала, способные сохранять свою форму даже после термообработки в пламени горелки. Это говорит о повышенной термостойкости и прочности полученного материала.



А

Б

Рисунок 15 – А – образцы до термообработки; Б – образцы после коксования и термообработки

3.6 Результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры образцов композиционного материала

Для всех полученных образцов после термообработки провели рентгенофазовый анализ на рентгеновском аппарате Ultima IV (X-ray diffractometer).

Для всех образцов композиционного материала, вне зависимости от состава и связующего, рентгенограммы схожи. Рентгенограммы образцов приведены на рисунка 13 – 16.

Основные пики принадлежат вольфрамовой бронзе состава $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ и чистому графиту. Однако в небольшом количестве во всех образцах присутствует и карбидная фаза (WC).

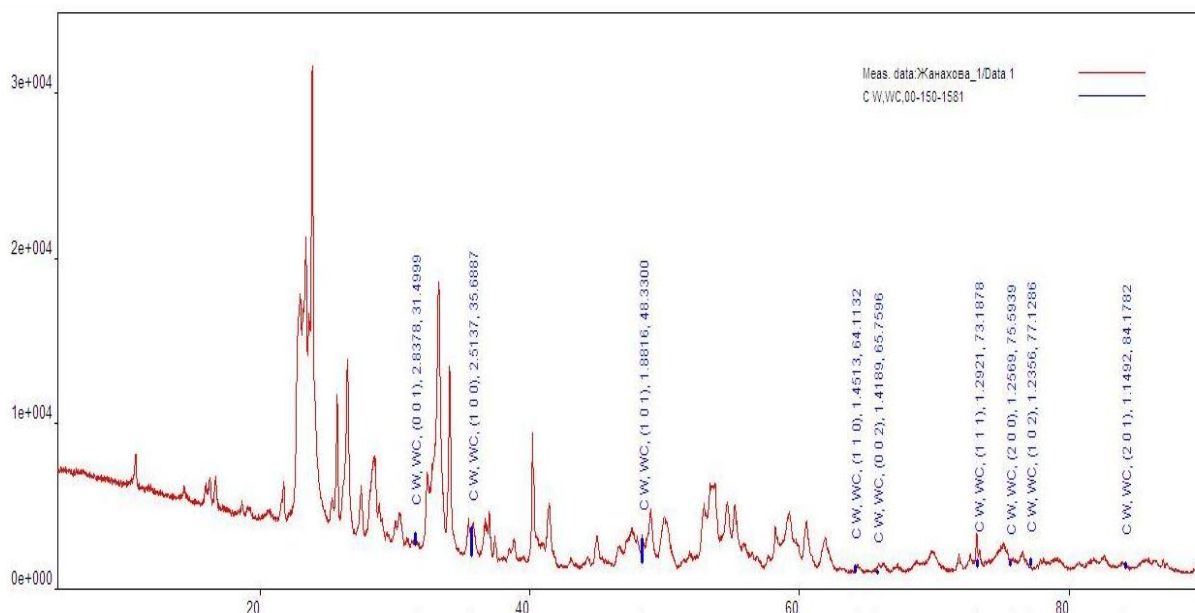


Рисунок 16 – Рентгенограмма образца 1 композиционного материала

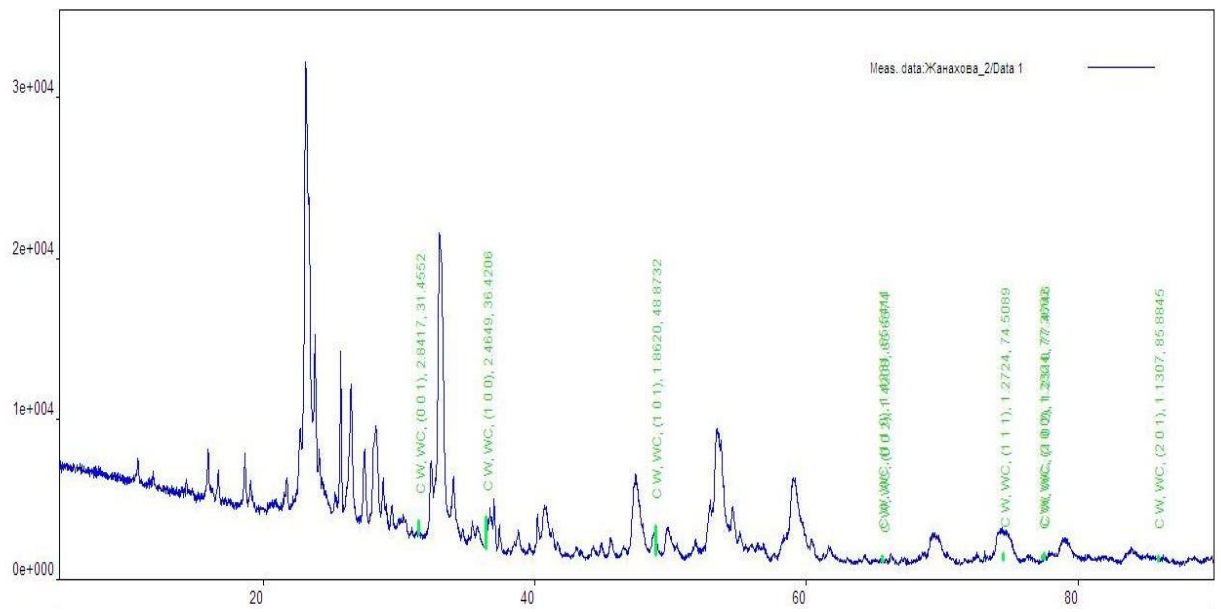


Рисунок 17 – Рентгенограмма образца 2 композиционного материала

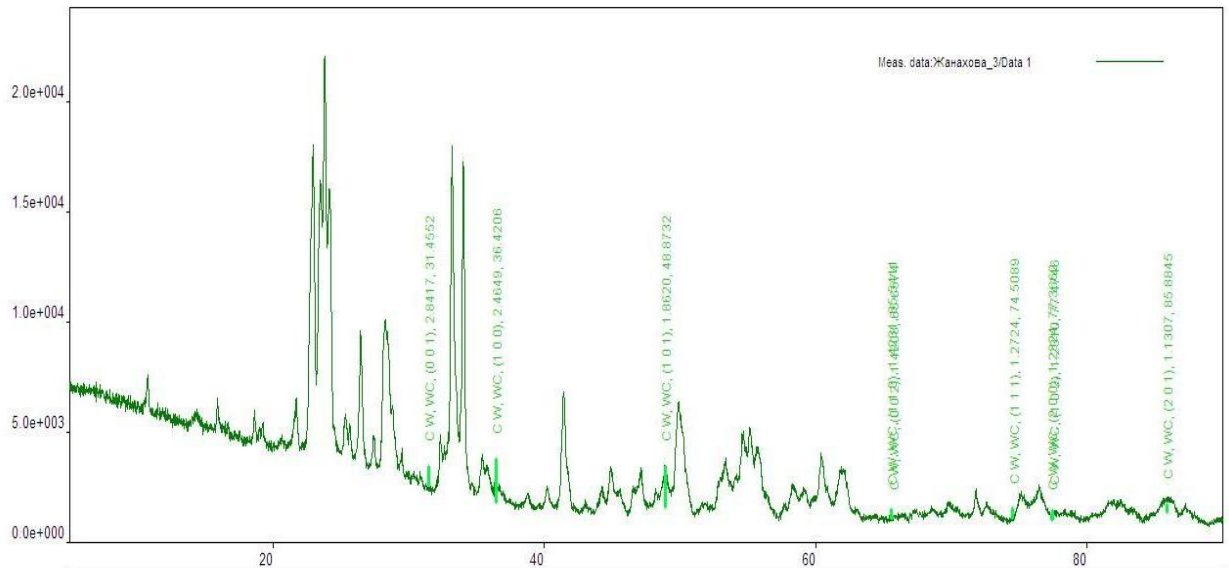


Рисунок 18 – Рентгенограмма образца 3

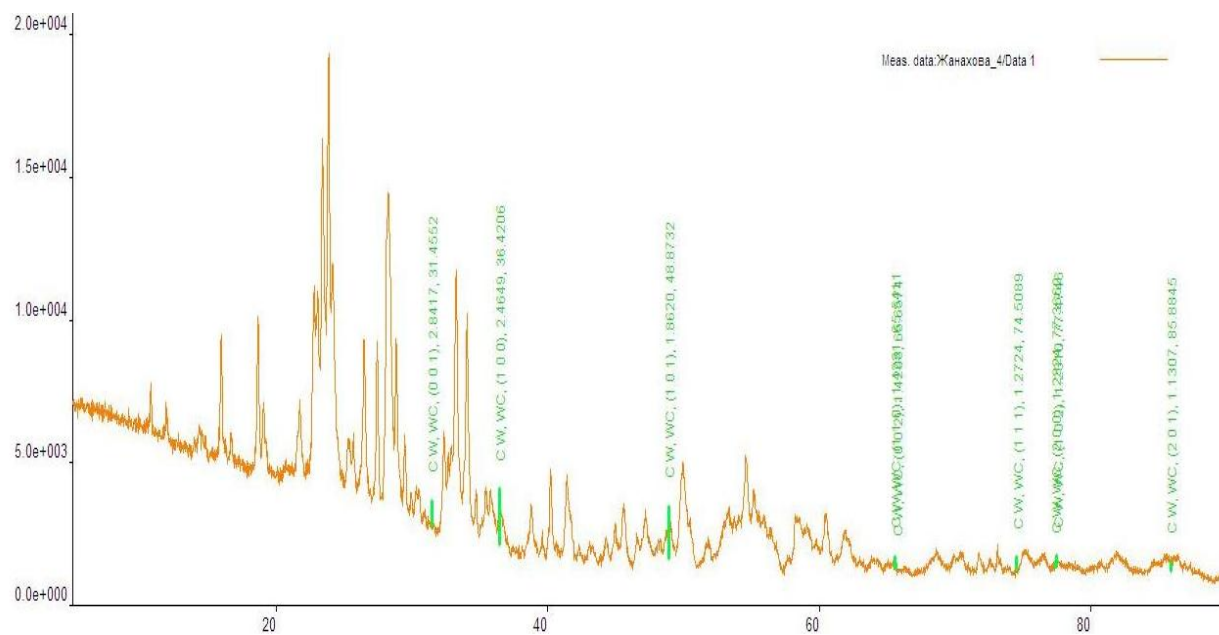


Рисунок 19 – Рентгенограмма образца 4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В результате работы получен терморасширенный графит с большой удельной поверхностью ($18 \text{ м}^2/\text{г}$) и рН близким к слабокислой среде (5,9). Эффективный диаметр полученных вытянутых червеобразных частиц ТРГ составил около 240 мкм ($0,24 \text{ мм}$).

2) Ультразвуковое диспергирование позволило разделить частицы ТРГ на тонкие пластинки, имеющие минимальную толщину в десятки нанометров. По сравнению с исходным природным графитом получены частицы графита минимальных размеров.

3) Изучено влияние продолжительности диспергирования ТРГ и показано, что оптимальное время диспергирования составило 30 минут. Увеличение продолжительности привело к коагуляции образующихся частиц.

4) Изучено влияние растворителя на процесс диспергирования и показано, что оптимальной жидкой средой для диспергирования графита являются жидкости с низким поверхностным натяжением, такие как бензол и толуол. Это объясняется особенностями механизма кавитации и коагуляции частиц в разных жидких средах.

5) Полученная диспергированием углеродная матрица обладает большой удельной поверхностью, а также химически чистой поверхностью. Такая поверхность позволяет получать прочный, плотный композиционный материал, содержащий соединения вольфрама.

6) Исследование различных наполнителей, содержащих вольфрам, показало, что вольфрам активнее вступает во взаимодействие с углеродной матрицей, если находится в растворе соли вольфрамовой кислоты – вольфрамата натрия.

7) Полученные образцы композиционного материала на основе диспергированного ТРГ и вольфрамата натрия, подвергались термической обработке при температурах до $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Термообработанный материал на основе вольфрамата натрия содержит карбидную фазу вольфрама. Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность получения карбида вольфрама на основе матрицы диспергированного терморасширенного графита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кучменова, М.К. Карбид вольфрама и нанореволюция / М.К. Кучменова. М.: Креативная экономика, 2010. С. 90 – 94.
- 2 Пат. RU № 2200128 С2. Способ получения карбида вольфрама и карбид вольфрама, полученный этим способом / В.И. Вершинников, Т.И. Игнатьева.
- 3 Агеев, С.В. Способ получения порошка карбида вольфрама, устройство для реализации способа и порошок карбида вольфрама, полученный этим способом
- 4 Графит. – www.xumuk.ru/encyklopedia/1145.html.
- 5 Бухаркина, Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров // РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 195с.
- 6 Веселовский, В. С. Углерод, алмазы, графиты и угли и методы их исследования: учебное пособие / В. С. Веселовский, Н. М. Федоровский. – Москва : ОНТИ, 1936. – 175 с.
- 7 Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1965. – 256с.
- 8 Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Metallurgia, 1990. – 336с.
- 9 Вяткин, С.Е. Ядерный графит / С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный. – Автомиздат, 1967. – 280с.
- 10 Веселовский, В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы / В.С. Веселовский. – М.: Наука, 1966. 228с.
- 11 Костиков, В.И. Гидродинамика пористых графитов /В.И. Костиков, Г.В. Белов. – М.: Metallurgia, 1988. – 208с.
- 12 Белова, М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ / М.Ю. Белова // Арматуростроение, 2008. – № 1 (52). С. 36 – 43.
- 13 Махорин, К.Е. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Химическая технология, 1985. – №2. С. 3–6.
- 14 Области применения и получение терморасширенного графита / А.И.Финаенов, А.И.Трифонов, А.М.Журавлев, А.В.Яковлев // Вестник СГТУ, 2004. – № 1(2). С. 75–85.

- 15 Сорокина, Н.Е. Композиционные материалы на основе интеркалированного графита: Учебное пособие / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров и др. // М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 50 с.
- 16 Бондаренко, Б.И. Новые возможности и перспективы использования графита / Б.И. Бондаренко, А.П. Кожан, А.А. Сергиенко, Н.И. Семенюк // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2004. – №1. – С. 24–29.
- 17 Колин, Дж. С. Вольфрам / Дж.С. Колин. – М.:Металлургиздат, 1958.
- 18 Агте, К. Вольфрам и молибден / К. Агте, И. Вацек. – М.: Энергия, 1964.
- 19 Фигуровский, Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий / Н.А. Фигуровский. – М.: Наука, 1970.
- 20 Львов, Н.П. Вольфрамсодержащие ферменты / Н.П. Львов, А.Н. Носиков, А.Н. Антипов // Биохимия, 2002. – Т. 6, 7.
- 21 Третьяков, В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В.И. Третьяков. — Металлургия, 1976. — 568 с.
- 22 Косолапова, Т. Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. М.: Металлургия, 1968. – С. 300.
- 23 Полубояров, В.А. Исследование процесса СВС в системе W-Ti-C для получения карбидов вольфрама. Применение смеси карбидов для модифицирования чугуна / В.А. Полубояров, А.А. Жданок, З.А. Коротаева // Издательство: Сибирский федеральный университет (Красноярск), 2014. – Т. 7, № 5. – С. 579-586.
- 24 Подгорный, В.И. Синтез карбидов в плазме дугового разряда и их идентификация / В.И. Подгорный, В.З. Белашев // Ученые записки Петрозаводского государственного университета, 2013.
- 25 Борисова, Ю.В. Адсорбция фенола из водных растворов на углеродной поверхности: Дипломная работа/ Челяб. гос. ун-т. Челябинск, 2008. 50с.
- 26 Ткаченко, С.И. Определение удельной поверхности пористых материалов методами БЭТ и Арановича. Лаб.работы / С.И. Ткаченко, А.Ю. Хоменко. – М.:МФТИ, 2014. – 47 с.
- 27 Агранат, Б.А. Ультразвук в порошковой металлургии / Б.А. Агранат, А.П. Гудович, Л.Б. Нежевенко. М.: Металлургия, 1986. 168 с.
- 28 Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Б.Г. Новицкий. – М.: Химия, 1983. – 192 с.

29 Зиатдинов, А.М. Структура и свойства нанографитов и их соединений / А.М. Зиатдинов // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 47, № 5. – С. 5 – 11.

30 Шиббаев, А.А. Исследование воздействия ультразвуковых колебаний на терморасширенный графит / А.А. Шиббаев, А.А. Тимофеева, С.И. Юсин. // XX Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». С. 349 – 350.

31 Изучение структуры песка методом рентгеновской дифрактомерии / П.Г. Кужир, Г.К. Савчук, Н.П. Юркевич // Методические указания к лабораторной работе . – Минск, 2005. – 23 с.

32 Изготовление и сорбционная способность модифицированных терморасширенных графитовых наноматериалов – <http://masters.donntu.org/2017/feht/voitash/library/article10.htm>