

06.1

Одностадийный синтез смеси наночастиц WC_{1-x} и гибридного наноматериала на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанопокрытиями WC_{1-x}

© И.В. Вилков¹, А.М. Объедков¹, С.Ю. Кетков¹, Н.М. Семенов¹, Б.С. Каверин¹,
Р.С. Ковылин¹, А.В. Аборкин², К.Е. Сметанина³

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

² Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

³ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: mr.vilkof@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2023 г.

Принято к публикации 2 мая 2023 г.

Методом осаждения из газовой фазы гексакарбонила вольфрама при атмосферном давлении в потоке аргона получены перспективные наполнители алюмоматричных композиционных материалов в виде смеси наночастиц нестехиометрического кубического карбида вольфрама (WC_{1-x}) и гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок с покрытием нестехиометрического кубического карбида вольфрама. Изучено влияние параметров химического осаждения из газовой фазы (CVD) на морфологию образцов и подобраны оптимальные условия синтеза. Структура и состав синтезированных материалов исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, карбид вольфрама, покрытия, наночастицы.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55574.19534

Разработка новых алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) на основе алюминия и его сплавов, обладающих повышенной прочностью и улучшенными эксплуатационными характеристиками, является актуальной задачей. Известно, что при дисперсном упрочнении алюминия различными керамическими наполнителями происходит рост твердости, прочности и износостойкости АКМ. В качестве наполнителей при получении АКМ ранее были опробованы различные наночастицы (НЧ), например SiC [1], V_4C_3 [2] и Al_2O_3 [3]. Введение и диспергирование НЧ в объеме материала при получении АКМ производили методами порошковой металлургии. При этом авторы фиксировали улучшение физико-механических свойств АКМ. В последнее время были достигнуты значительные успехи при получении АКМ, армированных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Это стало возможным благодаря исследованиям процессов взаимодействия алюминия и МУНТ, методов обработки МУНТ для улучшения их дисперсии, процессов повреждения МУНТ во время обработки, химических реакций на поверхности МУНТ с алюминиевой матрицей и других процессов [4]. При повышенных температурах МУНТ вступают в химическую реакцию с алюминием, в результате реакции образуется карбид алюминия (Al_4C_3) [5] и физико-химические свойства АКМ ухудшаются [6]. Однако авторы указывают на то, что нанодисперсный Al_4C_3 практически не изменяет механические свойства композита, в то время как увеличение зерен до микронных размеров существенно их

ухудшает. Для преодоления нежелательного взаимодействия поверхности МУНТ с алюминием было предложено наносить на их поверхность металлические или керамические покрытия, которые хорошо смачиваются алюминием. В работе [7] авторы показали, что НЧ меди на поверхности МУНТ могут выступать в роли защитного интерфейса и ингибировать реакции роста карбида алюминия, стабилизируя его размеры в нанодиапазоне. В качестве армирующих добавок также предлагались гибридные наноматериалы на основе МУНТ с покрытиями SiC [8] и TiC [9,10]. Ранее нами была разработана методика синтеза гибридного материала на основе МУНТ с покрытием нестехиометрического карбида вольфрама WC_{1-x} /МУНТ [11]. Процесс проводили в условиях форвакуума с использованием в качестве прекурсора гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ (ГКВ). Гибридный материал был апробирован в качестве армирующего наполнителя в АКМ [12,13]. Было установлено, что после высокотемпературного отжига при температуре выше $525^\circ C$ покрытие WC_{1-x} на поверхности МУНТ вступает в реакцию с алюминиевой матрицей с образованием интерметаллидной фазы WAl_{12} . Увеличение температуры отжига до $600^\circ C$ приводило к снижению микротвердости композитов с 176 HV до 141 HV, а модуля Юнга от 110 до 80 GPa. Но все же они оставались достаточно высокими по сравнению с аналогичными параметрами для исходных АКМ. Также в работе [14] было отмечено, что формирование WAl_{12} может приводить к естественному приросту микротвердости и модуля

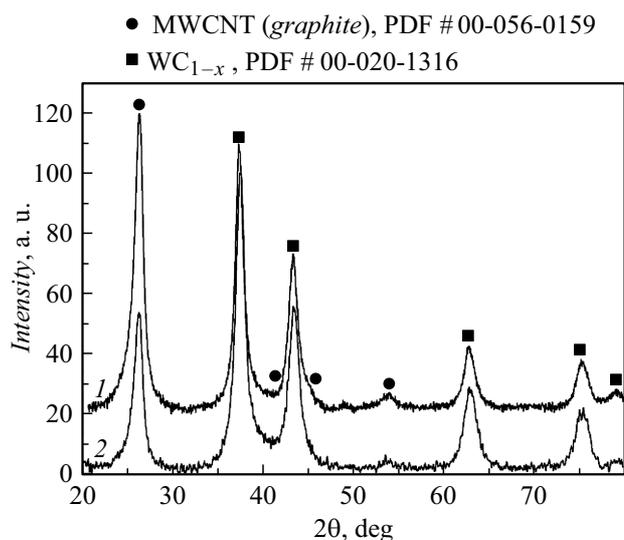


Рис. 1. Дифрактограммы образцов № 1 и 2, полученных соответственно при соотношении МУНТ и ГКВ 1:7 (1) и 1:10 (2).

Юнга за счет сжатия Al. Новый подход для улучшения свойств АКМ был продемонстрирован в работе [15]. Он заключается во введении в АКМ смеси углеродных волокон и НЧ SiC. В результате прочность на растяжение и твердость композитов увеличились на 71 и 88% соответственно, что свидетельствует о синергетическом эффекте использования волокон и НЧ в одном композите. Аналогичные эффекты наблюдались при введении в матрицу АКМ МУНТ и НЧ SiC, МУНТ и НЧ TiC [16]. Работы по получению новых армирующих наполнителей для АКМ на основе МУНТ и керамических НЧ проводят различные группы исследователей, поэтому, по нашему мнению, создание нового армирующего наполнителя на основе смеси WC_{1-x} /МУНТ и НЧ WC_{1-x} является актуальной задачей. Таким образом, цель настоящей работы заключается в разработке одностадийного метода синтеза армирующего наполнителя для АКМ в виде смеси гибридного наноматериала WC_{1-x} /МУНТ и НЧ WC_{1-x} и его исследовании.

Синтез МУНТ проводился с использованием технологии осаждения из газовой фазы металлоорганического соединения (MOCVD) согласно методике, описанной в работе [9]. Для синтеза армирующего наполнителя для АКМ в виде смеси гибридного материала WC_{1-x} /МУНТ и НЧ WC_{1-x} была разработана лабораторная установка, состоящая из трубчатого кварцевого реактора с двухступенчатой системой нагревательных печей. Навеска МУНТ массой 0.1 g помещалась в кварцевый цилиндрической вкладыш длиной 5 см, закрытый с обоих торцов мелкаячейстой сеточкой из нержавеющей стали. Вкладыш размещали по центру печи зоны пиролиза и нагревали до температуры 300°C. Одновременно печь испарителя нагревали до температуры 140°C. Затем в зону печи испарителя вдвигали кварцевую лодочку с

навеской ГКВ массой от 0.5 до 1.0 g. Далее торцы реактора плотно закрывались тефлоновыми пробками с каналами для подачи и выпуска аргона из реактора. Скорость потока аргона 500 cm³/min устанавливали с помощью регулятора расхода аргона марки AALBORG GFS17. Пары ГКВ потоком аргона переносились в горячую зону реакционной печи, где на поверхности МУНТ происходил их пиролиз с образованием в зависимости от условий осаждения покрытия или покрытия и порошка НЧ карбида вольфрама. Газообразные продукты пиролиза удалялись из реактора через водяной затвор. Время осаждения покрытия составляло от 60 до 90 min в зависимости от навески ГКВ. После охлаждения до комнатной температуры в реактор напускали атмосферный воздух и извлекали полученный материал.

Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов с начальным соотношением МУНТ и ГКВ 1:7 (образец № 1) и 1:10 (образец № 2). Установлено, что полученные образцы содержат фазу углеродных нанотрубок и нестехиометрическую фазу карбида вольфрама WC_{1-x} . Покрытие на поверхности МУНТ можно идентифицировать как ультрадисперсную фазу карбида вольфрама WC_{1-x} *Fm3m* (PDF # 00-020-1316) с параметром решетки $a = 4.205 \text{ \AA}$ а гибридный материал следует описывать как материал на основе МУНТ, поверхность которых декорирована НЧ нестехиометрического карбида вольфрама WC_{1-x} /МУНТ. Согласно закону Вегарда, при данном параметре кристаллической решетки формула карбида вольфрама приобретает вид $WC_{0.47}$. Средний размер кристаллитов WC_{1-x} , рассчитанный по пику (311) ($2\theta = 75^\circ$) в приближении сферической формы частиц согласно формуле Дебая–Шеррера

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

составляет $\sim 8 \text{ nm}$ для образца № 1 и $\sim 6 \text{ nm}$ для образца № 2. В формуле (1) d — средний размер кристаллитов, K — постоянная Шеррера, λ — длина волны рентгеновского излучения, β — полная ширина на полувывоте рефлекса, выраженная в радианах, θ — угол дифракции.

Исследование морфологии образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводилось на микроскопе Hitachi Regulus SU8100. Исследование образца № 1 (рис. 2) показало, что покрытие WC_{1-x} на поверхности МУНТ имеет шероховатую поверхность с зернистой структурой, размеры зерен от 3.5 до 31 nm (рис. 2, c).

При исследовании различных локальных участков образцов, полученных при соотношении МУНТ:ГКВ не более 1:7, было отмечено наличие двух принципиально различных типов покрытий. Первый тип — дистанционно разделенные каплевидные НЧ WC_{1-x} размером от 3 до 30 nm (рис. 2, b), второй тип — сплошные нанопокрывтия толщиной более 30 nm (рис. 2, a и c). Сплошное

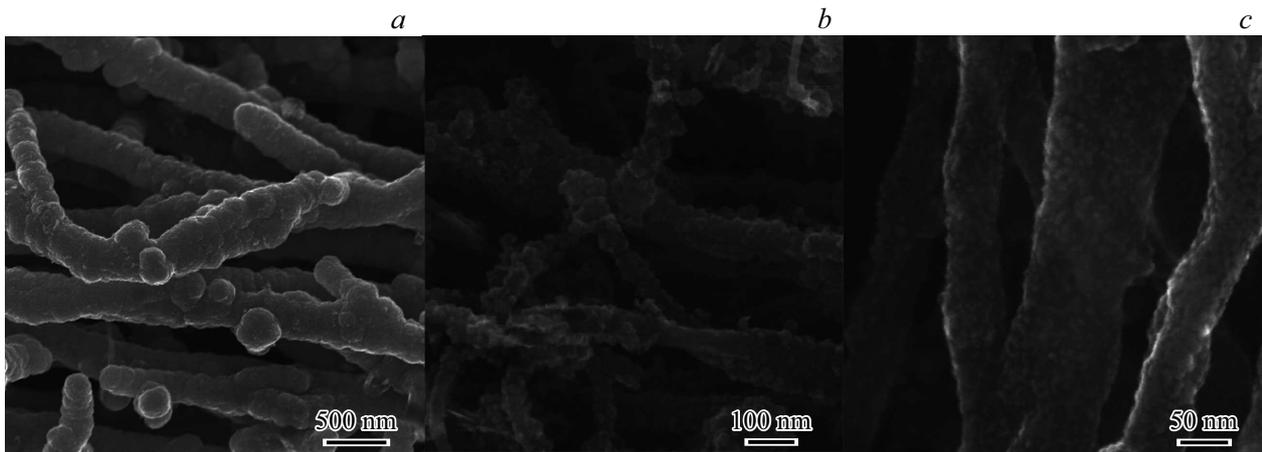


Рис. 2. СЭМ-изображения образца гибридного материала $WC_{1-x}/МУНТ$ (образец № 1).

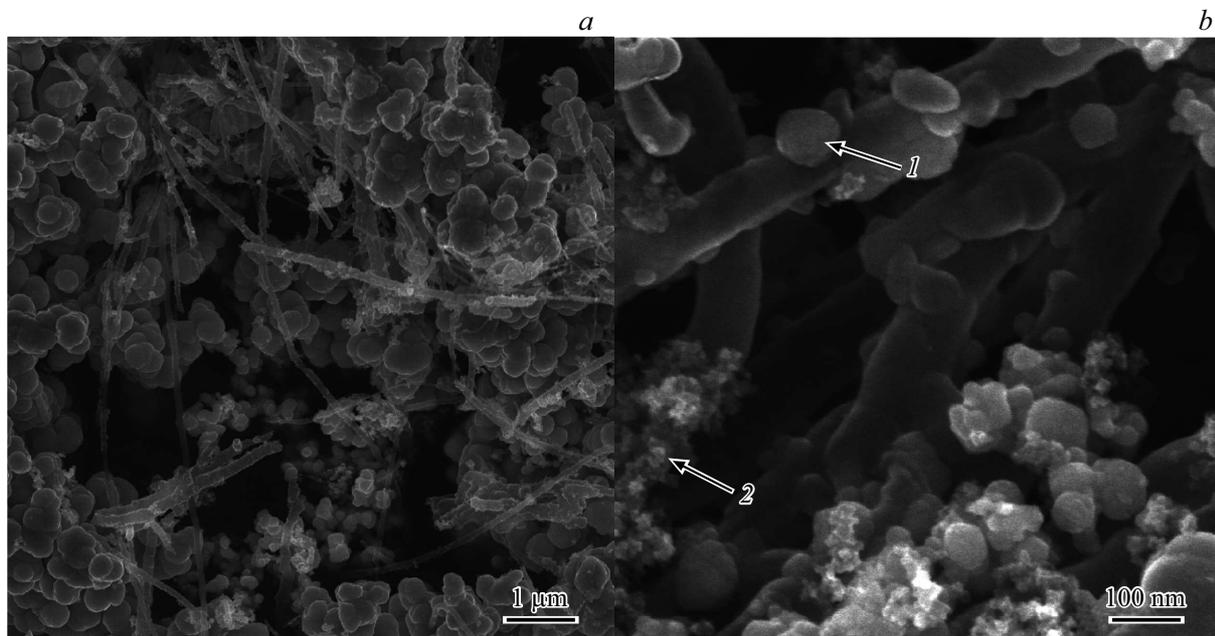


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов смеси $WC_{1-x}/МУНТ$ и НЧ WC_{1-x} (образец № 2).

нанопокрывание имеет поликристаллическую структуру и состоит из сегментированных зерен, которые с высокой точностью описываются, как и в случае дистанционно разделенных НЧ. В границах одного пучка МУНТ, размеры которых могут достигать более 1 мм, а также в соседних пучках, как правило, наблюдаются нанопокрывания одного типа, толщина покрытия или размер НЧ также имеют высокую равномерность. Все это указывает на высокую гомогенность и однородность возникающих условий в процессе осаждения, которые сохраняются в областях, объемы которых много больше типичных размеров изучаемых объектов. При увеличении соотношения МУНТ:ГКВ от 1:7 до 1:10 (образец № 2) было обнаружено, что наряду с увеличением толщины нанопокрывания WC_{1-x} на поверхности МУНТ наблюдается

рост НЧ WC_{1-x} в виде отдельных кристаллитов (отмечено цифрой 1 на рис. 3, b) и дендритных сборок НЧ (отмечено цифрой 2 на рис. 3, b), а также формирование порошка WC_{1-x} в виде сферических зерен размером от нескольких десятков нанометров до $0.5 \mu m$ (рис. 3, a).

Таким образом, исследования показали, что, варьируя условия синтеза гибридного наноматериала $WC_{1-x}/МУНТ$ при атмосферном давлении в потоке аргона с использованием в качестве прекурсора ГКВ, можно получить гибридные материалы с различной морфологией покрытия карбида вольфрама: от хаотично распределенных по поверхности МУНТ НЧ и сплошных зернистых покрытий WC_{1-x} до смеси гибридного материала $WC_{1-x}/МУНТ$ и микропорошка WC_{1-x} . Полученные смеси являются перспективными армирующими

наполнителями для алюмоматричных композиционных материалов.

Финансирование работы

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования „Аналитический центр ИМХ РАН“ при поддержке гранта „Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием“ (уникальный идентификатор RF---2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 18-79-10227. Исследования микроструктуры наноматериалов частично выполнены в рамках госзадания ИМХ РАН тема № 5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.K.Q. Mu, Z. Zhang, Y.H. Xie, J.M. Liang, J. Wang, D.L. Zhang, *Mater. Charact.*, **175**, 111090 (2021). DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111090
- [2] Y. Wang, Q. Liu, B. Zhang, H. Zhang, Y. Jin, Z. Zhong, J. Ye, Y. Ren, F. Ye, W. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **819**, 141469 (2021). DOI: 10.1016/j.msea.2021.141469
- [3] Z. Zhang, G. Fan, Z. Tan, H. Zhao, Y. Xu, D. Xiong, Z. Li, *Composites B*, **224**, 109251 (2021). DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109251
- [4] M. Jagannatham, P. Chandran, S. Sankaran, P. Haridoss, N. Nayan, S.R. Bakshi, *Carbon*, **160**, 14 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.01.007
- [5] Z. Yu, Z. Tan, R. Xu, G. Ji, G. Fan, D.-B. Xiong, Q. Guo, Z. Li, D. Zhang, *Carbon*, **146**, 155 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.108
- [6] B. Guo, B. Chen, X. Zhang, X. Cen, X. Wang, M. Song, S. Ni, J. Yi, T. Shen, Y. Du, *Carbon*, **135**, 224 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.048
- [7] B. Guo, S. Luo, Y. Wu, M. Song, B. Chen, Z. Yu, W. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **820**, 141576 (2021). DOI: 10.1016/j.msea.2021.141576
- [8] K.P. So, J.C. Jeong, J.G. Park, H.K. Park, Y.H. Choi, D.H. Noh, D.H. Keum, H.Y. Jeong, C. Biswas, C.H. Hong, Y.H. Lee, *Compos. Sci. Technol.*, **74**, 6 (2013). DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.09.014
- [9] A. Aborkin, K. Khorkov, E. Prusov, A. Ob'edkov, K. Kremlev, I. Perezhogin, M. Alymov, *Nanomaterials*, **9**, 1596 (2019). DOI: 10.3390/nano9111596
- [10] A.V. Aborkin, A.I. Elkin, V.V. Reshetniak, A.M. Ob'edkov, A.E. Sytshev, V.G. Leontiev, D.D. Titov, M.I. Alymov, *J. Alloys. Compd.*, **872**, 159593 (2021). DOI: 10.1016/J.jallcom.2021.159593
- [11] К.В. Кремлев, А.М. Объедков, Н.М. Семенов, Б.С. Каверин, С.Ю. Кетков, И.В. Вилков, П.В. Андреев, С.А. Гусев, А.В. Аборкин, *Письма в ЖТФ*, **45** (7), 41 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47537.17644 [K.V. Kremlev, A.M. Ob'edkov, N.M. Semenov, B.S. Kaverin, S.Yu. Ketkov, I.V. Vilkov, P.A. Andreev, S.A. Gusev, A.V. Aborkin, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (4), 348 (2019). DOI: 10.1134/S106378501940060].
- [12] A. Aborkin, D. Babin, A. Zalesnov, E. Prusov, A. Ob'edkov, M. Alymov, *Ceram. Int.*, **46**, 19256 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.264
- [13] A. Aborkin, D. Bokaryov, D. Babin, A. Zalesnov, K. Khorkov, E. Prusov, A. Elkin, A. Ob'edkov, I. Vilkov, I. Perezhogin, M. Alymov, *Ceram. Int.*, **49**, 4785 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.368
- [14] Д.А. Индейцев, Е.В. Осипова, *Письма в ЖТФ*, **47** (4), 15 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.04.50638.18562 [D.A. Indeitsev, E.V. Osipova, *Tech. Phys. Lett.*, **47** (2), 170 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021020231].
- [15] J.J. Sha, Z.Z. Lv, G.Z. Lin, J.X. Dai, Y.F. Zu, Y.Q. Xian, W. Zhang, D. Cui, C.L. Yan, *Mater. Lett.*, **262**, 127024 (2020). DOI: 10.1016/j.materlet.2019.127024
- [16] P. Samal, P.R. Vundavilli, A. Meher, M.M. Mahapatra, *Ceram. Int.*, **48**, 8245 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.029