

УДК 669

Е.С.Васильева, М.Б.Игнатьев*, Е.П.Ковалев*, Д.В.Ли**

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, katrinfr@inbox.ru*** Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН**** Корейский институт материаловедения*

The article is devoted to the problem of producing tungsten disulfide (WS₂) nanopowders by gas-phase synthesis from metal atoms of tungsten hexacarbonyl. Formation of particles of tungsten disulfide occurred because of the direct reaction between tungsten and sulphur in the gaseous phase. It is shown that the nanopowder obtained can be used as solid lubricant.

Ключевые слова: газофазный синтез, дисульфид вольфрама, наноразмерные порошки

Введение

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучению их свойств. Этот интерес обусловлен тем фактом, что измельчение структуры может позволить решить важную проблему материаловедения — получение материалов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми на этой основе механическими свойствами и долговечностью. Важнейшим применением нанодispersных материалов является использование их для создания композиционных материалов на основе полимерных и органических матриц, а также внедрение их в структуру металлических и керамических покрытий посредством пор.

Как известно, халькогенидные соединения переходных металлов (например, W, Mo, Nb, V и др.) в наноразмерном состоянии формируют слоистую структуру типа «графит». Впервые открытые в 1985 г., такие материалы впоследствии получили название *неорганические фуллереноподобные структуры* и *неорганические нанотрубки*. Уникальные трибологические свойства фуллереноподобных наночастиц WS₂ и MoS₂ были изучены в [1,2].

Основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются размер, форма, состояние поверхности и расстояние между слоями в случае фуллереноподобных структур, факторы, сильно зависящие от технологии их получения [3-5].

Метод парофазного разложения металлоорганических соединений является одним из наиболее многообещающих методов синтеза наночастиц, так как позволяет получать продукты практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, позволяя получать существенные количества материала. Кроме того, этот метод, реализованный в поточном реакторе, позволяет получить один непрерывный процесс, включающий ввод прекурсора и синтеза и сбор продуктов. Этот метод позволяет контролировать температуру, газовый состав и время реакции [6-8].

В данной работе поставлена задача изучения условий синтеза, всестороннего исследования структуры и свойств наночастиц дисульфида вольфрама для применения в качестве твердых смазок и создания композиционных полимерных материалов для трибологических применений.

Материалы и методика эксперимента

Наночастицы дисульфида вольфрама были синтезированы в проточном реакторе вертикального типа путем пиролиза гексакарбонила вольфрама (ГКВ) W(CO)₆ в атмосфере инертного газа (He и Ar) в присутствии паров серы. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Испарение твердого ГКВ 2 происходило в термостате 1 при температурах 95-110°C. Съёмный контейнер, содержащий кристаллы химически чистой серы, размещался в

нижней зоне реактора, нагретой до температуры испарения серы в интервале $325\div 400^\circ\text{C}$. Процесс заключается в следующем: пары пентакарбонила, захватываемые потоком несущего газа 4, поступают в двухзонную трубчатую печь (реактор) 6 диаметром 20 мм и общей длиной нагреваемой зоны 600 мм. В нижней зоне реактора поток инертного газа, содержащий пары ГКВ, перемешивается с парами кристаллической серы, затем получившаяся газовая смесь поступает в верхнюю зону печи 6, где при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит разложение гексакарбонила в газовой фазе по реакции пиролиза, ведущее к образованию металлических наночастиц. Полученные частицы в виде аэрозоли поступают в рабочую камеру 9, где после полного осаждения на холодную поверхность и получают экспериментальные образцы.

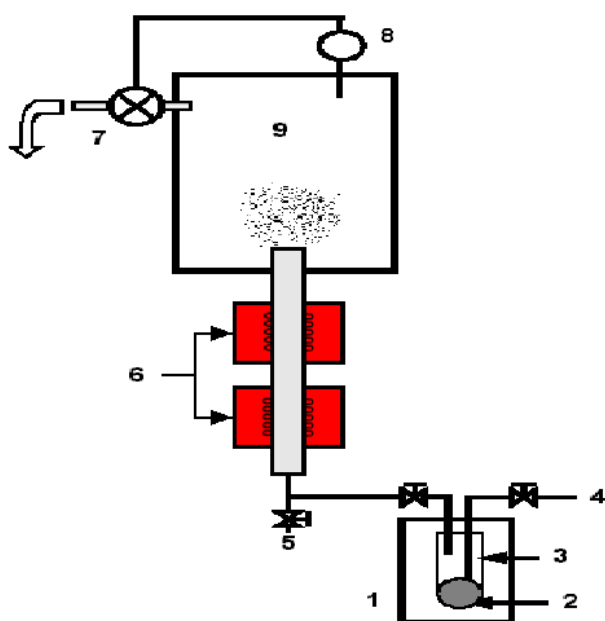


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 — термостат; 2 — исходное вещество; 3 — испаритель; 4 — несущий газ; 5 — ускоряющий газ; 6 — двухзонный реактор; 7 — форвакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — охлаждаемая камера

Расход несущего газа 4 поддерживался постоянным и равным 0,5 л/мин, а варьирование концентрации паров карбонила в реакторе достигалось за счет изменения температуры испарения карбонила и путем разбавления парогазовой смеси разгоняющим газом 5.

Исследование фазового состава наночастиц проводилось на дифрактометре ДРОН-2.0 в монокроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении. Морфология полученных частиц и их распределение по размерам были изучены методом просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения. Средний размер частиц определялся расчетным методом с применением уравнения Шеррера из данных рентгеноструктурного анализа и по результатам электронной микроскопии.

Результаты эксперимента

Предварительные термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе W-CO-O_2 показали, что при повышении температуры вероятность образования чистого вольфрама увеличивается. Для того, чтобы избежать образования оксидов вольфрама, парциальное давление кислорода в системе не должно превышать 10^{-15} Па при 1100 К и 10^{-9} Па при 1300 К, что необходимо учитывать при использовании для синтеза частиц аргона промышленной чистоты. Давление монооксида углерода, образующегося в результате пиролиза ГКВ по реакции $\text{W(CO)}_6 \rightarrow \text{W} + 6\text{CO}$, при этих температурах должно быть меньше 100 Па. Изучение реакции образования дисульфида вольфрама показало, что парциальное давление серы в газовой фазе должно быть не менее $2\cdot 4\cdot 10^{-9}$ Па в используемом интервале температур. Однако в условиях эксперимента создавалось избыточное фактическое давление паров серы.

Наночастицы дисульфида вольфрама были синтезированы при температурах реактора 6 от 500°C до 1100°C , при использовании аргона в качестве несущего газа. При одинаковой концентрации паров карбонила вольфрама в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора (определяет термодинамику процессов в реакторе) и расхода несущего газа (определяет кинетику).

Рентгенофазовый анализ показал наличие чистой серы в только что синтезированных порошках, поэтому они подвергались низкотемпературной обработке при температуре 250°C в течение 2 часов. Исследование состава и структуры наночастиц после отжига показало полное удаление чистой серы и отсутствие изменений среднего размера частиц относительно исходного размера.

Микрофотографии полученных частиц дисульфида вольфрама приведены на рис.2. Частицы имеют преимущественно сферическую форму среднего размера от 20 до 50 нм в зависимости от экспериментальных параметров, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. В процессе получения частиц наблюдается образование агломератов размером 20–150 нм. Наночастицы имеют структуру типа «графит», состоящую из чередующихся плоскостей вольфрама и серы с межслоевым расстоянием $0,6358 \pm 0,031$ нм. Кривизна наночастиц возникает, по всей видимости, из-за дефектов в гексагональных плоскостях. Это согласуется с тем, что наблюдаемые частицы практически всегда замкнуты. Дефекты имеют скорее треугольную и ромбическую форму, чем тетрагональную (как у классических органических фуллеренов) и возникают из-за одинарной вольфрамовой вакансии [9]. Это подтверждается микрофотографиями, на которых видно большое количество дефектов дислокационного типа в структуре частиц.

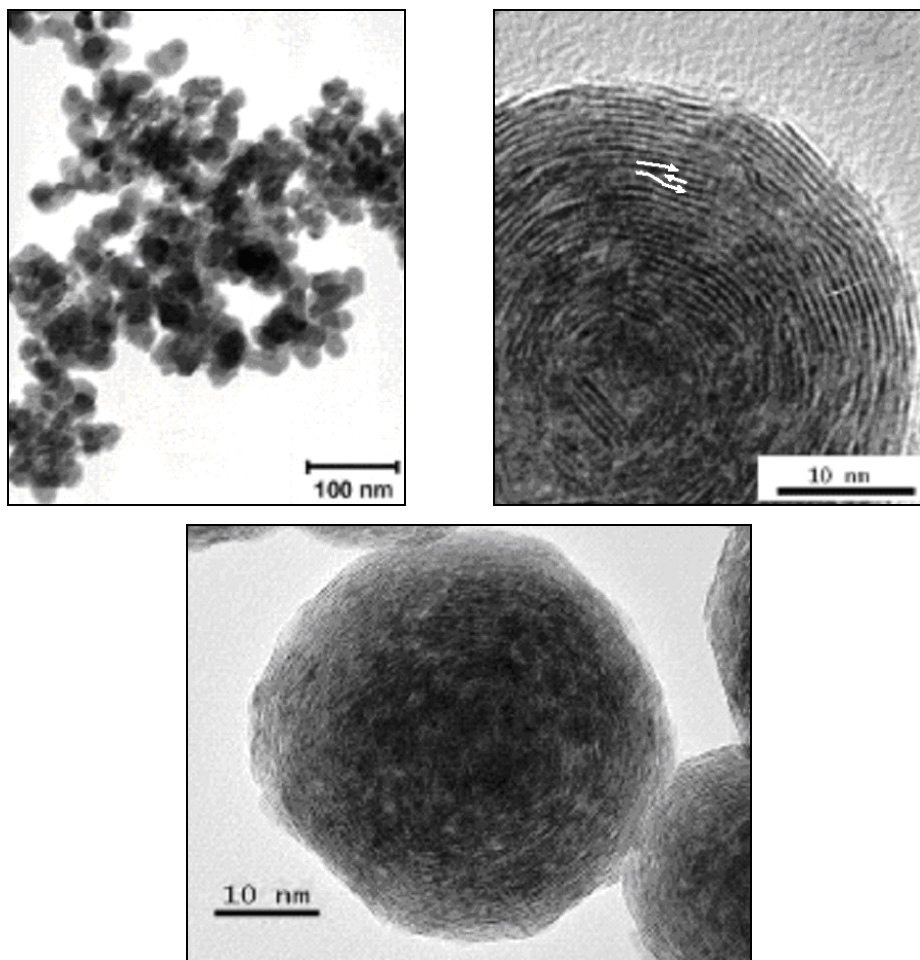


Рис.2. Микрофотографии наночастиц гексаборида вольфрама

Рентгенофазовый анализ, показал, что в зависимости от экспериментальных параметров полученные наночастицы могут быть однофазными: состоять из химического соединения WS_2 или твердого раствора на основе вольфрама — или двухфазными: $W+WS_2$.

Также в зависимости от температуры разложения карбонила были получены наночастицы дисуль-

фида вольфрама с гексагональной (2H) и октаэдрической (3R) модификацией. Характерные рентгенограммы образцов, полученных при разных режимах, представлены на рис.3.

На рис.4. показано влияние экспериментальных параметров на фазовый состав продуктов реакции, определенных по результатам рентгенофазового анализа. Рентгеноаморфные наночастицы были полу-

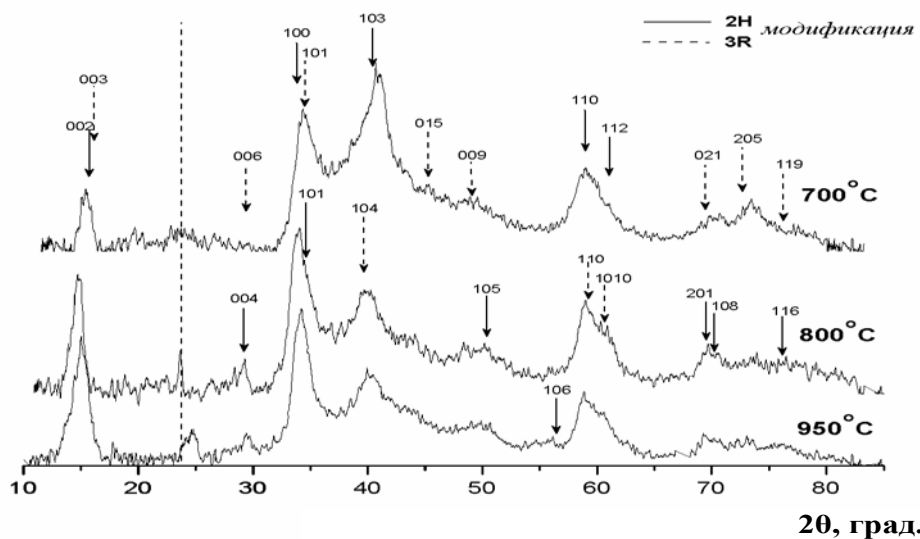


Рис.3. Результаты рентгенофазового анализа наночастиц дисульфида вольфрама, полученных при различных температурах

чены при наиболее низких температурах эксперимента и при относительно высоких расходах несущего газа. При температурах порядка 800°C реакция образования химического соединения WS_2 протекает из-за кинетических причин при условии минимальной скорости газа, ее вероятность значительно возрастает при температурах выше 850°C, а область существования чистого дисульфида вольфрама увеличивается. Существование области существования чистого вольфрама при условии избытка паров серы в газовом потоке объясняется недостатком времени для полного протекания реакции, что происходит при увеличении скорости газового потока. Однако энергия Гиббса реакции $W_{(тв)} + S_{2(г)} = WS_{2(тв)}$ увеличивается с увеличением температуры, что позволяет говорить об увеличении скорости реакции.

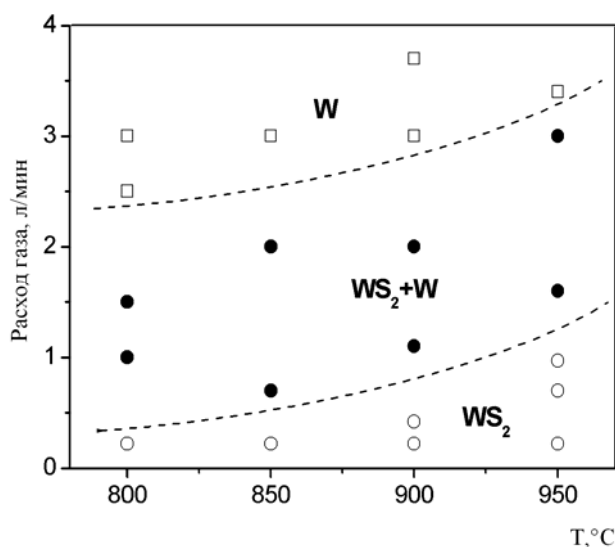


Рис.4. Фазовая диаграмма продуктов реакции при газозафазном синтезе

При увеличении температуры синтеза и при уменьшении расхода газа размер частиц увеличивается, что связывается с увеличением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи 6, т.е. с увеличением числа столкновений между частицами, процессом, приводящим к преимущественному росту больших частиц за счет присоединения более мелких [10].

Полученные наночастицы дисульфида вольфрама, как один из материалов в ряду дихалькогенидов переходных металлов, сфероидальной формы являются чрезвычайно полезными твердосмазочными материалами [2]. Предварительные испытания WS_2 наноча-

стиц проводили на специальном стенде по схеме «вал — кольцо» [11]. Кольца были изготовлены из порошкового материала $Ni_{80}Cr_{20}$ с пористостью поверхностных слоев около 14-16%. Средний размер частиц составлял 80 нм. Вал был изготовлен из стали 40X. Импрегнация наночастиц осуществлялась через масляную суспензию под действием ультразвука. Режим испытания: 100 Н, скорость скольжения — 0,2 м/с, температура окружающей среды — 270°C. Коэффициент трения, полученный в результате испытания, имел значения ниже 0,08. Таким образом, на наш взгляд, полученные наночастицы имеют огромный потенциал как смазочные материалы для узлов трения, работающих в экстремальных условиях.

Заключение

Методом парового разложения гексакарбонила вольфрама в потоке инертного газа, содержащего пары серы, синтезированы наночастицы на дисульфида вольфрама среднего размера 15-80 нм. Частицы имеют форму, приближенную к сферической, средний размер частиц увеличивается при увеличении температуры и уменьшении времени реакции. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от экспериментальных параметров.

Полученные частицы могут быть использованы в качестве твердых смазок, работающих при повышенных температурах и в условиях вакуума.

1. Tenne R. // *Endeavour*. 1996. Т.20. №3. Р.97.
2. Rapoport L., Bilik Yu., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen S.R., and Tenne R. // *Nature*. 1997. V.387. P.791.
3. Hu L., Chen M. // *Materials Chemistry and Physics*. 1996. V.43. P.212-219.
4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Б. // *Успехи химии*. 2005. Т.74. №6. С.539-574.
5. Nobory I., Yoshihary O., and Seiichiro K. *Superfine Particle Technology*. L.: Springer-Verlag, 1988. P.379.
6. Nasibulin A.G., Ahonen P.P., Richard O. et al. // *J. Nanoparticle Res.* 2001.Vol.3. Issue 5-6. P.383-398.
7. Choi C.J., Tolochko O., Kim B.K. // *Materials Letters*. 2002. V.56. P.289-294.
8. Ahonen P.P., Joutsensaari J., Richard O. et al. // *J. Aerosol Sci.* 2001. V.32 (5). P.615-630.
9. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. М.: Техносфера, 2003. С.336.
10. *Fine Particles — Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth* / Ed. by T.Sugimoto. N.Y.: Marcel Dekker, 1996. 530 p.
11. Wisniewska-Weinert H., Leshchinsky V., Kedzia L., Ozwoniarerek J., Kovalev E., Ignatiev M. // *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2006. V.11(3). P.529.