

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНО- И МАКРОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Халеев Д.Е.<sup>1</sup>, Кругляков М.А.<sup>1</sup>, Жданов А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет «ТПУ», Томск, e-mail: elena27712@mail.ru

---

Целью данной статьи является сравнение параметров карбида вольфрама при переходе от микроструктуры к наноструктуре. В данной статье рассмотрены свойства карбида вольфрама в зависимости от размерных характеристик. Приведены прямая и обратная кристаллические решетки для макроматериала. Показаны характерные для макроматериала поверхность Ферми и первая зона Бриллюэна, которые определяют такие свойства как: блеск, ковкость, теплопроводность и электропроводность. Приведена сравнительная таблица физических характеристик карбида вольфрама в макро- и нано диапазонах таких как: электрическое сопротивление, удельная теплоемкость, теплопроводность, прочность, температура плавления. Параметры изменились следующим образом: электрическое сопротивление увеличилось, удельная теплоемкость увеличилась, теплопроводность изменилась, твердость увеличилась, температура плавления не изменилась. С помощью рентгенофазового анализа представлены смеси из которых состоят нанопорошки из карбида вольфрама, какие фазы преобладают и установлен основной параметр, который определяет содержание углерода в получаемых порошках. Указаны физические причины изменения характеристик при переходе от микроструктуры к наноструктуре: Влияние классических, квантовых размерных эффектов и приповерхностного слоя. В заключении приведены технологии получения и области применения нанопорошков из карбида вольфрама.

---

Ключевые слова: Карбид вольфрама, наноматериал, поверхность Ферми, наноструктура

## COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF NANO-AND MACRO-MATERIALS BASED ON TUNGSTEN CARBIDE

Khaleev D. E.<sup>1</sup>, Kruglyakov M. A.<sup>1</sup>, Zhdanov A. E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National research Tomsk Polytechnic University "TPU", Tomsk, e-mail: elena27712@mail.ru

---

The purpose of this article is to compare the parameters of tungsten carbide at transition from microstructure to nanostructure. This article describes the properties of tungsten carbide depending on its dimensional characteristics. The forward and backward crystal lattices for the macro material are given. The Fermi surface and the first Brillouin zone characteristic of the macro material are shown, which determine such properties as: luster, ductility, thermal conductivity and electrical conductivity. A comparative table of tungsten carbide physical properties in the macro- and nano ranges such as electrical resistance, specific heat capacity, thermal conductivity, strength, and melting temperature is given. The parameters have changed as follows: electrical resistance has increased, specific heat capacity has increased, heat conductivity has changed, hardness has increased, melting temperature has not changed. With the help of X-ray phase analysis, the mixtures consisting of tungsten carbide nanopowders are presented, which phases prevail and the main parameter that determines the carbon content in the resulting powders is set. The physical reasons for the change in characteristics during the transition from microstructure to nanostructure are given: The influence of classical, quantum dimensional effects and the surface layer. In conclusion, the technologies of obtaining and application of nanopowders from tungsten carbide are given.

---

Keywords: Tungsten Carbide, nanomaterial, Fermi surface, nanostructure

## Введение

В последние годы широкий спектр наноструктурированных материалов, применяемых в различных областях, таких как металлургия, биология, фотоника, оптика и катализ, привел к большим усилиям по синтезу наноструктурированных или нанопорошков. Синтез инновационных наноматериалов является важным аспектом исследований во всем мире. Наночастицы, благодаря небольшому размеру и большому соотношению поверхности к объему, обладают выдающимися химическими, физическими, электронными, магнитными, каталитическими и поверхностными свойствами. Мы рассмотрим карбид вольфрама. Впервые карбид вольфрама синтезирован в 1893 г. Практический интерес к карбиду вольфрама вызван физико-химическими свойствами, а также теоретическими исследованиями кристаллической и электронной структуры.

В последние 20 лет особенно активно ведутся исследования, связанные с получением и применением карбида вольфрама в микрокристаллическом состоянии. Однако существенное изменение физико-механических, электрических и оптических свойств карбида вольфрама появляется только при использовании наноструктур.

## Цель исследования

Целью данной статьи является сравнение параметров карбида вольфрама при переходе от макроструктуры к наноструктуре.

## Материал и методы исследования

Макроструктура карбида вольфрама представляет собой порошок серого цвета. Содержание углерода в соединении 8%. Имеет две кристаллографические модификации:  $\alpha$ -WC с гексагональной решёткой (периоды решетки  $a = 0,2906$  нм,  $c = 0,2839$  нм), пространственная группа  $P\bar{6}m2$ . Существует  $\beta$ -WC структура с кубической гранецентрированной решеткой ( $a = 0,4220$  нм), пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , которая устойчива свыше  $2525$  °C [1]. (без учета этого куса, заимствования на 3% падают)

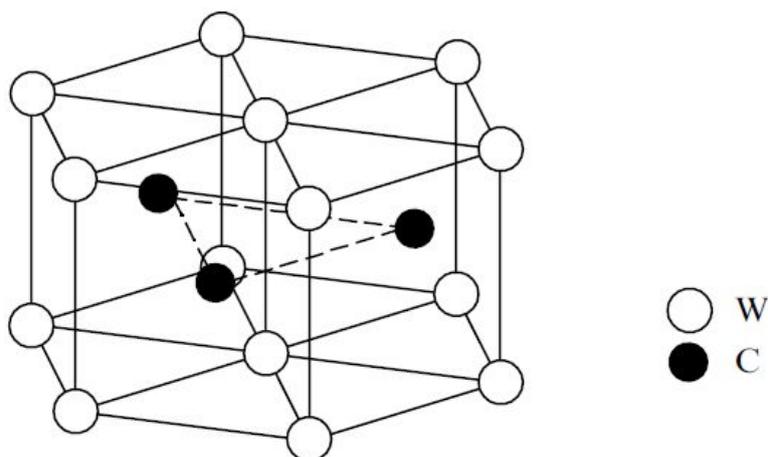


Рисунок 1 Гексагональная структура карбида вольфрама (WC) [2]

Карбид вольфрама существует в виде особомелкозернистых твердых сплавов, которые имеют более высокие эксплуатационные свойства.

Обратная решетка посчитана следующим образом.

$$a^* = 2\pi \cdot \frac{bc}{a(b \times c)} = 8.3 \text{ нм}^{-1}$$

$$b^* = 2\pi \cdot \frac{ac}{b(a \times c)} = 8.3 \text{ нм}^{-1}$$

$$c^* = 2\pi \cdot \frac{bc}{c(a \times b)} = 8.5 \text{ нм}^{-1}$$

Используя программу Fermiuser [3] была построена поверхность Ферми  $\alpha$ -WC фазы. Поверхность представляет собой спинорбитальную связь в первой зоне Бриллюэна. В панелях (a) и (b) изображены (Рисунок 2) распределения четырёх связей, ограничивающих уровень Ферми. Цветом обозначена скорость, соответствующая энергии Ферми. Наибольшая скорость обнаружена в центральной поверхности.

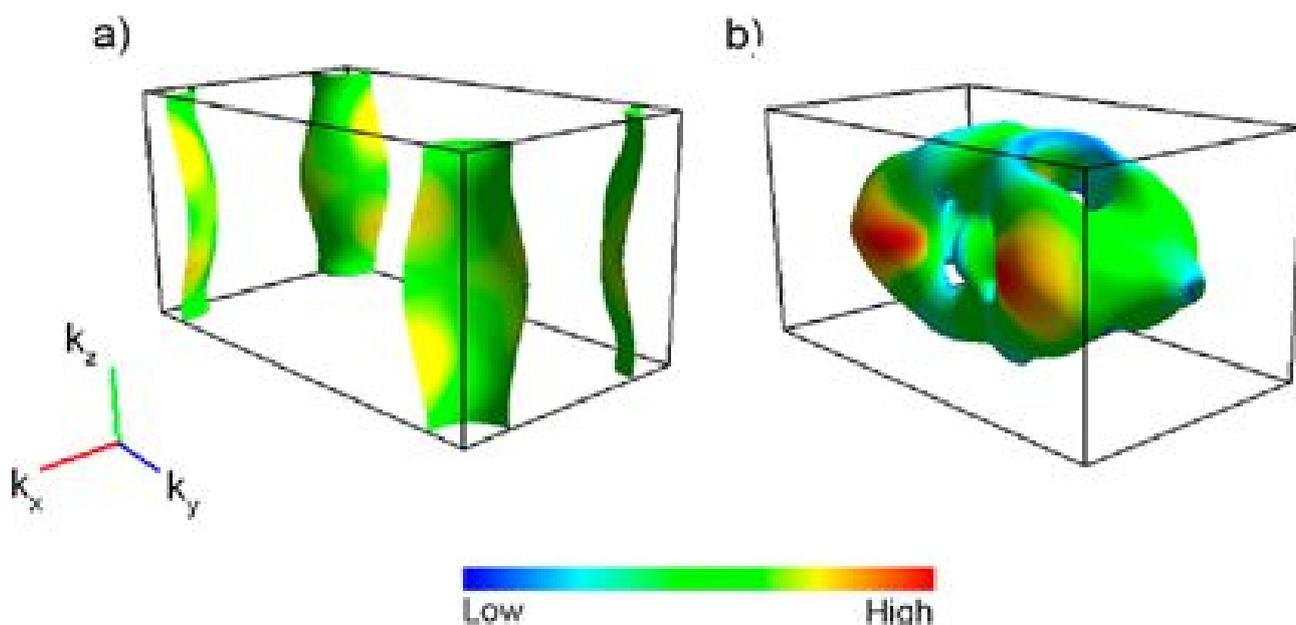


Рисунок 2 Поверхность Ферми и первая зона Бриллюэна WC

### Получение и применение порошков карбида вольфрама

Преобладающим в производстве металлургическим методом синтеза поликристаллического карбида вольфрама является присоединение углерода к структуре исходного металлического элемента. Кроме того, в качестве внедряемых элементов могут выступать металлосодержащие соединения, например, гидроксиды, хлориды и соединения с содержанием углеродных модификаций, таких как, углеводород или монооксид углерода.

В таблице 1 приведен список наиболее распространенных способов синтеза порошкового WC с размером частиц менее 100 нм.

Таблица 1. Способы получения наноразмерных порошков карбида вольфрама

| Метод получения   | Размер порошка |
|---|----------------|
| В процессе плазмохимического восстановительного синтеза | 40-80 нм       |
| Разлом в планетарной мельнице                           | ~10 нм         |
| Метод прессования с последующим спеканием               | 50 нм          |

Получение WC гексагональной структуры с повышенным уровнем чистоты от примесей осуществляется методом твердофазного вакуумного спекания порошков вольфрама и углерода (газовой сажи) при температуре не ниже 1127<sup>0</sup>C.

По данным (Рентгенофазового анализа) РФА установлено, что наноструктурные частицы системы W-C состоят из смеси W<sub>2</sub>C, β-WC (WC<sub>1-x</sub>), W, WC, C с преобладанием фаз W, W<sub>2</sub>C, β-WC при содержании общего углерода 5–8 мас.%. Удельная поверхность полученных образцов изменялась в диапазоне S<sub>уд</sub> = 15÷50 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, следует отметить, что главным параметром, отвечающим за содержание углерода в производимых в плазме порошках, является соотношение элементов C/W в исходных реагентах (Рисунок 3) [5].

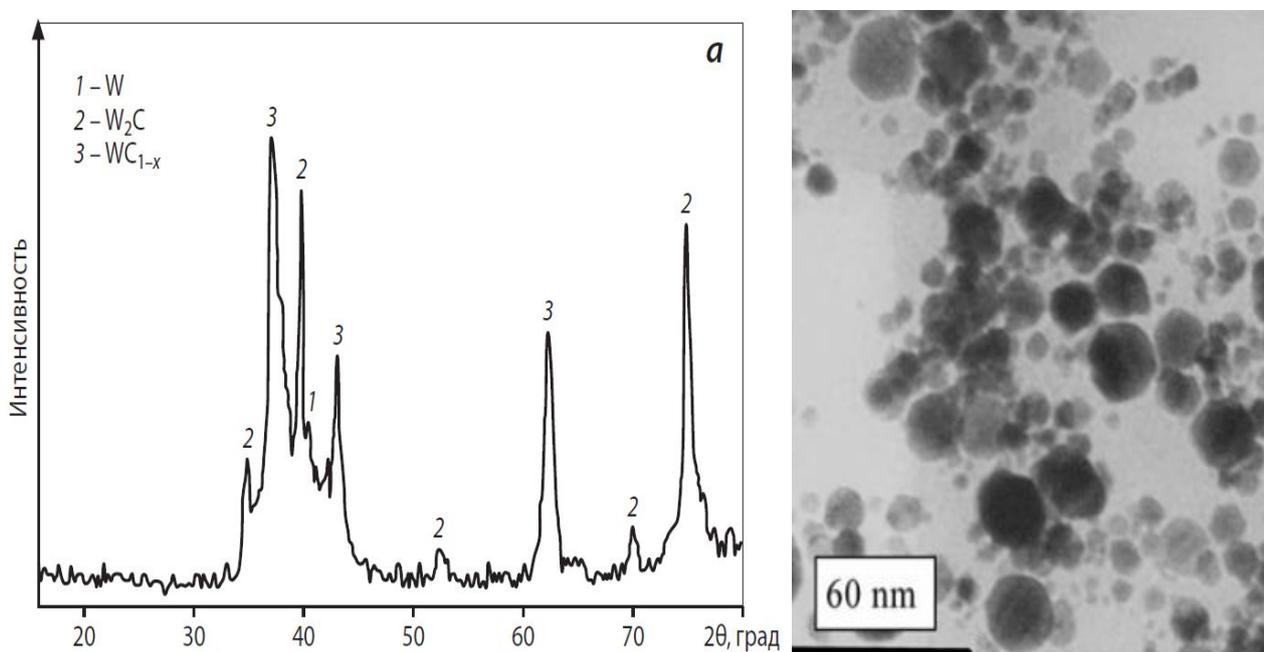


Рисунок 3 Рентгенограмма и микрофотография порошков карбида вольфрама после плазмохимического восстановительного синтеза

Широкое применение получило исследование наноструктурных частиц методами электронной микроскопии. Например, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет расширить спектр решения минералогических задач различной степени сложности

благодаря постоянному развитию и совершенствованию метода. Высокоэнергетический электронный пучок просвечивает тонкий образец (толщина образца лежит в диапазоне 20-200 нм), в результате чего осуществляется взаимодействие между высокоэнергетическими падающими электронами и атомами исследуемого вещества. Именно поэтому метод ПЭМ широко используется для наблюдения кристаллической структуры, дислокаций и границ зерен. Высокое разрешение позволяет использовать просвечивающую электронную микроскопию для анализа качества, формы, размера и плотности квантовых ям и квантовых точек, что делает данный метод крайне эффективным при работе с наноструктурными объектами.

Улучшенные свойства порошкового карбида вольфрама используются в процессе создания твердых сплавов. Спеченные твердые сплавы являются продуктом синтеза монокарбида вольфрама WC с цементирующей металл-связкой, в качестве которой зачастую выступают кобальт (Co) и никель (Ni). Помимо высокой твердости и износостойчивости данные сплавы обладают хорошей прочностью. Полученные методом спекания твердые сплавы характеризуются повышенной производительностью и эффективностью при обработке металлов резанием, они широко используются в изготовлении современных инструментальных материалов. Кроме того, они получили применение при изготовлении волок, штампов, бурового инструмента. Среди твердых сплавов, для производства которых используется карбид вольфрама, стоит выделить сплавы группы ВК - вольфрамкобальтовые твердые сплавы (Рисунок 4). Широкое распространение в промышленности получили сплавы ВК8 и ВК6, используемые при изготовлении различных типов режущих и буровых инструментов, таких как резцы, сверла, фрезы, и др. [5].

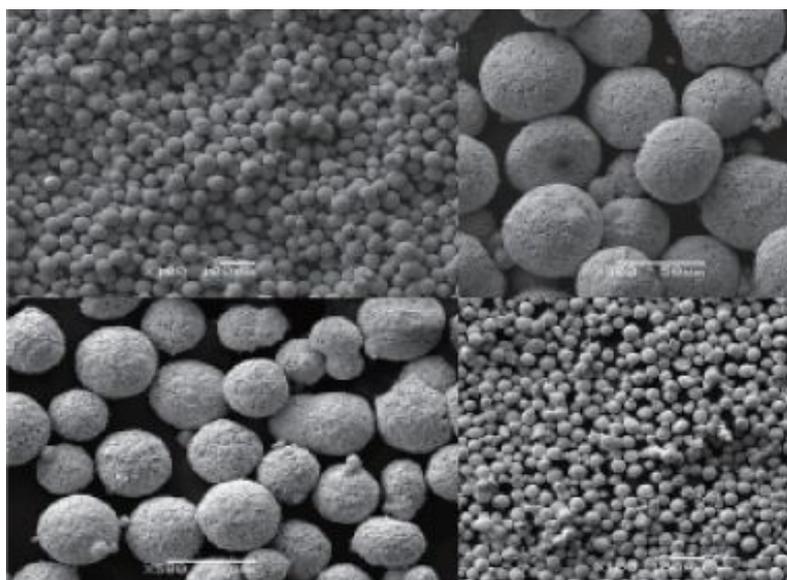


Рисунок 4 Порошок спеченного твёрдого сплава

## Результаты исследования и их обсуждение

Важно понимать, что при проектировании, создании и применении изделий на основе карбида вольфрама необходимо учитывать изменение свойств материала в зависимости от его состояния. Наиболее существенный вклад в изменение особенностей поведения наноразмерных частиц карбида вольфрама при переходе от макроструктуры к нано играют классические размерные эффекты. Исследуемый материал является переходным металлом, а свойства порошка карбида вольфрама, особенно его размер частиц, в первую очередь, зависят от размера частиц необработанного порошка вольфрама. Поскольку значение длины волны де Бройля для металлов находится в интервале 0.1 нм – 1 нм, а размеры наночастиц порошка WC лежат в диапазоне 10 нм – 80 нм, можно прийти к выводу о несущественном влиянии квантовых размерных эффектов.

Впрочем, поскольку карбид вольфрама имеет порошковую консистенцию, то в данной структуре могут присутствовать частицы, имеющие размеры квантовой точки (1-10 нм). Из чего можно сделать вывод о том, что в некоторой степени возможно влияние квантовых размерных эффектов. Также частичное влияние может оказывать приповерхностная зона.

Размеры исследуемых наночастиц являются сопоставимыми с ориентировочным значением длины свободного пробега электронов проводимости в металлах, которое лежит в интервале от 50 до 100 нм, что позволяет сделать вывод о влиянии классических размерных эффектов на характеристики и механические свойства материала. В таблице 2 представлены свойства карбида вольфрама в макро- и наноструктурах.

При уменьшении размера макрочастицы возникают существенные изменения свойств частиц.

Таблица 2. Сравнительный анализ свойств карбида вольфрама (WC)

| Свойства                          | Макроструктура [6]  | Нано 10-80 нм    |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|
| Электрическое сопротивление, Ом*м | $1.9 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10$ [5] |
| Удельная теплоемкость, Дж/кг*К    | 44                  | 280 [5]          |
| Теплопроводность, Вт/(м*С)        | 100                 | 0.85 [5]         |
| Твердость, HV                     | 3100                | 9300 [5]         |
| Температура плавления, °С         | 2870                | 2870 [5]         |

При переходе к наноструктуре в металлах наблюдается увеличение электрического сопротивления, что в свою очередь связано с уменьшением длины свободного пробега электронов посредством рассеяния на дефектах, примесях или фононах.

Также к классическим размерным эффектам можно отнести повышение удельной теплоёмкости, которая обусловлена вкладом зернограничной приповерхностной фазы, имеющей уменьшенную температуру Дебая, а также большую удельную теплоемкость по сравнению с макроструктурой. Наблюдается уменьшение теплопроводности – это классический размерный эффект.

Неизменность температуры плавления можно объяснить, исходя из того, что WC не является чистым металлом. В ходе исследования литературы был сделан вывод о том, что на неизменность температуры плавления повлияло содержание углерода в соединении. [12]

Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера характерно практически для всех кристаллов. Это обусловлено тем, что при уменьшении размера зерна дислокации требуется преодолеть большее количество препятствий, в результате чего происходит нарастание напряжений в местах дислокационной активности внутри кристалла.

## **Выводы**

Из литературных данных получен сравнительный анализ свойств карбида вольфрама в зависимости от размерных характеристик. Исследованы закономерности изменения свойств карбида вольфрама, и приведена их сравнительная характеристика при переходе материала от макроструктуры к наноструктуре. Сделаны выводы о существенном влиянии классических размерных свойств на свойства исследуемого материала, а также о возможности частичного влияния квантовых размерных эффектов и приповерхностной зоны. При уменьшении размера микрочастиц наблюдается существенное увеличение электрического сопротивления с  $1,9 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10$  Ом• м. Кроме того, в результате уменьшения размера частиц до наноструктурных размеров наблюдается увеличение твердости с 3100 до 9300 по Виккерсу и удельной теплоемкости карбида вольфрама с 44 до 280 Дж/(кг• К) при уменьшении теплопроводности материала с 100 до 0,85 Вт/(м• С).

Широкий спектр методов синтеза порошков карбида вольфрама стал возможен благодаря использованию новых, как правило, комбинированных технологий – таких, как соосаждение вольфрама из коллоидных растворов, термическое разложение, плазмохимическое восстановление и др.

Карбид вольфрама в виде наноматериала целесообразно использовать при изготовлении изделий, которые эксплуатируются в условиях, где необходима повышенная твердость и

износостойкость под приложенными постоянными или периодическими нагрузками, например, при изготовлении буровых и режущих инструментов.

## Список литературы

1. Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 420—421. — 623 с.
2. Курлов, Г. (2006). Фазовые Равновесия В Системе W-C И Карбиды Вольфрама. *Успехи Химии*, 75(7), 687–708.
3. FermiSurfer URL <http://fermisurfer.osdn.jp/>
4. Zavodinsky, V. G. (2010). Tungsten carbide on the subnanoscale level: Atomic structure, electronic states, and mechanical properties. *Nanotechnologies in Russia*, 5(11), 837–843. <https://doi.org/10.1134/F>
5. Cleveland, J. R., & Stanford, J. L. (1971). Radio-frequency size effect and the fermi surface of molybdenum. *Physical Review B*, 4(2), 311–319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.311>
6. Порошковая, А. М. И., Рыжонков, Д. И., Лёвина, В. В., Наноматери, Д. Э. Л., Бином, М., Мельник, Ю. И., Самохин, А. В., Алексеев, Н. В., Асташов, А. Г., Байкова, А. А., & Ран, И. (2013). С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ. 7–14.
7. Tungsten Carbide Nanoparticles URL: <https://www.americanelements.com/tungsten-carbide-nanoparticles-12070-12-1>
8. Ishizawa, Y., & Tanaka, T. (1995). Fermi surface of hexagonal tungsten carbide. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 121–133. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1565-7\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1565-7_6)
9. Liao, M., Koide, Y., & Alvarez, J. (2006). Crystallographic and electrical characterization of tungsten carbide thin films for Schottky contact of diamond photodiode. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(1), 185. <https://doi.org/10.1116/1.2151909>
10. Technische Universität München, L.-M.-U. M. (2018). No Title No Title. *E-Conversion - Proposal for a Cluster of Excellence*.
11. Mattheiss, L. F. (1965). Fermi surface in tungsten. *Physical Review*, 139(6A). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A1893>
12. Nanopowder, T. C. (1988). Specification sheet. *Schmierungstechnik*, 19(2, 1988), 61–63.
13. Yadav, H. N. S., Bishwakarma, H., Kumar, N., Kumar, S., Singh, P. K., Mohanty, S., & Das, A. K. (2019). Production of tungsten carbide nanoparticles through Micro-EDM and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1192–1197. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.580>
14. Zaidi, B., Khechba, M., Shekhar, C., Saouane, I., & Li, R. (2017). Effect of heat treatment on the structural properties of tungsten carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 89(5–8), 1837–1840. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9171-6>