Список литературы: 1. Меерович Л.А. Магнитные генераторы импульсов / Л.А. Меерович, И.М. Ватин, Э.Ф.Зайцев, В.М. Кандыкин. – М.: Советское радио, 1968. – 475 с. 2. Гарбер И.С. Магнитные импульсные модуляторы / И.С. Гарбер. - М.: Советское радио, 1964. – 159 с. 3. Сторм Г.Ф. Магнитные усилители / Г.Ф. Сторм. – М.: ИЛ, 1957. - 568 с. 4. Волков И.В. Магнитно-полупроводниковые генераторы с разнофункциональными узлами магнитной компрессии импульсов / И.В. Волков, В.И., Зозулев, Д.А. Шолох // Пр. Інституту електродинаміки НАН України: Зб. наук. пр. К.: ІЕД НАН України. – 2010. – Вип. 26. – С. 79–89. 5. Nakhe S.V. Energy deposition studies in a copper vapor laser under different pulse excitation schemes / S.V. Nakhe, B.S. Rajanikanth, R. Bratnagar // Measurement Science and Technology. - 2003. - № 14. - P. 608. 6. Pokryvailo A. A Compact Source of Sub-Gigawatt, Subnanosecond Pulses / A. Pokryvailo, Y. Yankelevich, M. Shapira // IEEE Transactions on Plasma Science. - October 2004. - Vol. 32, No. 5. - Р. 1909-1918. 7. Демидович Б.П. Численные методы анализа / Б.П. Демидович, И.А. Марон, Э.З. Шувалова. - М.: Наука, 1967. - 368 с. 8. Христо А.И. Численное моделирование электромагнитных процессов в схеме магнитного генератора импульсов / А.И. Христо, В.И. Зозулев, Д.А. Шолох // Технічна електродинаміка. – 2014. – № 2. – С. 22–28. 9. Христо А.И. Магнитно-транзисторный генератор для формирования высоковольтных импульсов субмикросекундной длительности / А.И. Христо // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – 2012. – № 52. – С. 190–202. 10. Choi J. Introduction of the magnetic pulse compressor (mpc) - fundamental review and practical application / J. Choi // Journal of electrical engineering & technology. -2010. - Vol. 5, № 3. - P. 484-492.

Bibliography (transliterated): 1. Meerovich L.A. Magnitnye generatory impul'sov. L.A. Meerovich, I.M. Vatin, Je.F.Zajcev, V.M. Kandykin. – Moscow: Sovetskoe radio, 1968. 475. Print. 2. Garber I.S. Mag-nitnye impul'snye moduljatory. I.S. Garber. Moscow: Sovetskoe radio, 1964. 159. Print. 3. Storm G.F. Magnitnye usiliteli. G.F. Storm. Moscow: IL, 1957. 568. Print. 4. Volkov I.V. Magnitno-poluprovodnikovye generatory s raznofunkcional'nymi uzlami magnitnoj kompressii impul'sov. I.V. Volkov, V.I., Zozulev, D.A. Sholoh. Pr. Institutu elektrodinamiki NAN Ukraïni: Zb. nauk. pr. K.: IED NAN Ukraïni. 2010. Vol. 26. 79-89. Print. 5. Nakhe S.V. Energy deposition studies in a copper vapor laser under different pulse excitation schemes. S.V. Nakhe, B.S. Rajanikanth, R. Bratnagar. Measurement Science and Technology. 2003. No 14. 608. Print. 6. Pokryvailo A. A Compact Source of Sub-Gigawatt, Subnanosecond Pulses. A. Pokryvailo, Y. Yankelevich, M. Shapira. IEEE Transactions on Plasma Science. Vol. 32, No. 5. 1909-1918, October 2004. Print. 7. Demidovich B.P. Chislennye metody analiza. B.P. Demidovich, I.A. Maron, Je.Z. Shuvalova. Moscow: Nauka, 1967. 368. Print. 8. Khristo A.I. Chislennoe modelirovanie jelektromagnitnyh processov v sheme magnitnogo generatora impul'sov. A.I. Khristo, V.I. Zozulev, D.A. Sholoh. Tehnichna elektrodinamika. 2014. No 2. 22-28. Print. 9. Khristo A.I. Magnitno-tranzistornyj generator dlja formirovanija vysokovol'tnyh impul'sov submikrosekundnoj dlitel'nosti. A.I. Khristo. Visnik Nacional'nogo tehnichnogo universitetu «KhPI». Zbirnik naukovih prac'. Serija: Tehnika ta elektrofizika visokih naprug. 2012. No 52. 190-202. Print. 10. Choi J. Introduction of the magnetic pulse compressor (mpc) - fundamental review and practical application. J. Choi. Journal of electrical engineering & technology. 2010. Vol 5. No 3. 484-492 Print

Поступила (received) 08.10.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Христо Александр Иванович, Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, младший научный сотрудник; тел.:+38(068) 116-11-94; e-mail: alexander.khristo@ukr.net.

Khristo Aleksander Ivanovich, Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Research Assistant; tel.:+38(068) 116-11-94; e-mail: alexander.khristo@ukr.net.

УДК 537.529:620.3:621.762

П. Л. ЦОЛИН, А. Ю. ТЕРЕХОВ

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Проведены экспериментальные исследования возможности синтеза карбидов металлов электровзрывным методом (в качестве проводника использовали вольфрам и молибден). Установлено, что основным фактором, влияющим на фазовый и дисперсный составы синтезированных наноразмерных порошков карбидов, является отношение выделившейся энергии к энергии сублимации проводника. Показано, что выход насыщенных углеродом фаз и дисперсность карбидов возрастает, а содержание остаточного металла в продуктах взрыва уменьшается с ростом величины энергии.

Ключевые слова: электровзрыв проводников; карбиды металла; наноразмерные порошки карбидов; паста, содержащая углеродный наноматериал; рентгенофазовый анализ.

Введение. Карбиды относятся к широкому классу соединений, обладающих рядом ценных свойств, делающих их перспективными материалами для использования в различных областях новой техники. Карбиды металлов, особенно переходных, обладают высокими температурами плавления и твердостью, высокой химической стойкостью, металлическим характером электропроводности и теплопроводности, а также рядом специальных свойств – способностью переходить в сверхпроводящее состояние при относительно высоких температурах, высокими эмиссионными свойствами и др.

В настоящее время все большее применение в различных областях науки, промышленности и техники находят нанопорошки карбидов металлов. Нанопорошки используются в полупроводниковой промышленности, порошковой металлургии, для производства композиционных и керамических материалов с уникальными свойствами [1], для создания сплавов с улучшенными механическими свойствами, для горно-

© П. Л. Цолин, А. Ю. Терехов, 2015

добывающей и металлообрабатывающей промышленности. При переходе в нанообласть за счет снижения размера зерна повышается твердость и износостойкость изделий, их термостойкость и коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Анализ предварительных исследований и литературы. Традиционные методы получения тугоплавких карбидов основаны на прямой реакции порошков металла или оксида металла с углеродом при нагревании в течение нескольких часов. Эти процессы являются энергоемкими, а высокие температуры синтеза (до 1800 °C) затрудняют получение наноразмерных порошков карбидов металлов [2-5].

Одним из способов получения нанопорошков карбидов металлов является метод электрического взрыва проводников (ЭВП) в разреженной углеводородной среде с добавлением инертных газов в герметичной разрядной камере (Российская Федерация, г. Томск) [6]. Недостатком этого подхода является неравномерность реакции карбонизации металла в объеме разрядной камеры. Продукты электрического взрыва (ЭВ) содержат только часть карбидов, а полученные карбиды имеют дефицит углерода.

Анализ диаграммы состояния системы Mo-C показал, что при температурах до 1900 К стабильным является только субкарбид Mo_2C , а ниже 1453 К – гексагональный монокарбид MoC. В карбиде Mo_2C при температурах до 1700 К углеродная часть решетки упорядочена. В качестве высокотемпературных фаз, которые лишь с трудом могут быть зафиксированы резким охлаждением, присутствуют гексагональный монокарбид ζ - MoC_{l-x} и гранецентрированный кубический (ГЦК) монокарбид α - MoC_{l-x} .

Из анализа диаграммы состояния системы W-C следует, что существует несколько кристаллических модификаций карбида вольфрама, отличающихся параметрами решетки: низкотемпературная *а-WC*, высокотемпературная β -*WC* и ряд модификаций W_2C . Фаза *W*₂*C* имеет гексагональную решетку. В зависимости от температуры, карбид вольфрама W₂C может иметь несколько кристаллических форм (α-, β-, γ-, ε-фазы), отличающихся степенью упорядоченности атомов углерода в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки из атомов вольфрама или типом кристаллической решетки. Низкотемпературная модификация монокарбида вольфрама α-WC имеет простую гексагональную кристаллическую решетку. Высокотемпературная молификация *В-WC* кристаллизуется в виде плотнейшей ГЦК решетки и в отсутствие кислорода устойчива при температурах выше 2800 К. Фазу *β-WC* можно рассматривать как нестехиометрический ГЦКкарбид WC_{l-x} , где $0 \le x \le 0,41$. Нестехиометрический карбид *WC*_{1-х} переходит через температуру упорядочения и стремится в упорядоченное состояние при охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры. Превращения порядок-беспорядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода со скачкообразным изменением объема. Высокие температуры синтеза карбидов вольфрама в процессе ЭВП и быстрое охлаждение образующихся порошков могут приводить к стабилизации метастабильного карбида

 WC_{1-x} [7,8].

Актуальным для развития технологии получения нанопорошков карбидов металлов ЭВ методом является решение задач, связанных с осуществлением равномерности реакции карбонизации металлов в углеродной среде и повышением содержания карбидов в продуктах электровзрыва до 100 %.

Для насыщения углеродом продуктов диспергирования в процессе ЭВП предложено повысить плотность окружающей проводник углеродсодержащей среды и активность углерода за счет использования углеродных наноматериалов (УНМ), полученных методом электроразрядной обработки (ЭРО) жидких углеводородов [9, 10]. Для получения углеродной пасты – кашицеобразного материала, содержащего УНМ и частично органическую жидкость, проводили ЭРО керосина и циклогексана.

Цель работы – установить зависимости между электрическими параметрами, фазовым составом и дисперсностью порошков, образующихся в процессах электровзрыва вольфрамовых и молибденовых проводников в пастах, содержащих УНМ.

Методика исследований. В качестве сырья для синтеза ЭРО были выбраны органические жидкости с разной степенью гибридизации электронов в атомах углерода - циклогексан (sp^3 – гибридизация) и керосин (sp^2 – гибридизация).

В основу методики получения электроразрядным методом углеродной пасты – кашицеобразного материала, содержащего УНМ и органическую жидкость, положен разряд генератора импульсных токов с запасенной энергией 0,5 кДж и частотой следования импульсов до 10 Гц на межэлектродный промежуток, заполненный органической жидкостью.

Для оптимизации процесса получения углеродной пасты был использован метод прессфильтрации, который позволил в разы увеличить скорость выделения УНМ из обрабатываемой жидкости и тем самым повысил технологичность и эффективность получения пасты.

После электроразрядной обработки углеводородов при оптимальных режимах пикнометрическим методом определены плотности полученных паст, приведенные в (табл. 1).

Образец пасты	Обрабатываемая жидкость	ρ_n , г/см ³					
T-02	циклогексан	1,420					
T-03	керосин	1,304					

ЭВ молибденовых и вольфрамовых проводников проводили при различных режимах ввода электроэнергии, используя два вида пасты. Пасту либо наносили на поверхность проводника (толщина слоя 0,2 мм), либо проводник вводили в капсулу диаметром 2 мм, которую заполняли пастой.

Для реализации ЭВП сначала выбирали согласованный режим электровзрыва [12], при котором вся энергия, накопленная в конденсаторной батарее, выделяется в первый полупериод тока и обеспечивает однородное испарение металла. Затем запасаемую энергию увеличивали, изменяя зарядное напряжение или емкость конденсаторной батареи.

ЭВ молибденовых и вольфрамовых проводников в воздушной среде (с пастой и без пасты) осуществлялся на экспериментальном стенде в разрядной камере (см. рис. 1).



Рисунок 1 – Разрядная камера и электродная система с заданным межэлектродным промежутком для ЭВ металлических проводников

На экспериментальной установке была проведена серия работ, посвященная определению эффективных для синтеза карбидов режимов электровзрыва молибденовых и вольфрамовых проводников с использованием паст, полученных в процессе ЭРО органических жидкостей (циклогексан и керосин).

Продукты ЭВ представляли собой порошки. Рентгенофазовый анализ полученных порошков проводился на дифрактометре ДРОН-3 в Национальном университете кораблестроения имени адмирала Макарова.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанокристаллов синтезированных карбидных фаз определяли по формуле Шеррера [13]

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta/2)},\tag{1}$$

где d – диаметр наночастицы, нм; β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте, рад.; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; k – константа Шеррера.

Синтез нанодисперсных карбидов металла методом ЭВ молибденовых проводников в пасте, содержащей УНМ. Удельная энергия сублимации W_s для молибдена известна, расчет энергетических параметров контура для реализации оптимального режима электровзрыва сводится, главным образом, к определению значения запасаемой энергии $W_0 = W_s$, которая, например, для молибденового проводника радиусом a = 0,3 мм и длиной l = 50 мм составляет $W_s = 253$ Дж. Из выражения $W_0 = 0,5$ CU_0^2 находим начальные параметры контура – емкость конденсаторной батареи C = 3 мкФ, зарядное напряжение $U_0 = 12$ кВ.

В процессе работы были получены временные зависимости тока и напряжения в процессе электровзрыва проводников без пасты и с нанесенным слоем пасты. По временным зависимостям тока и напряжения для разных режимов электровзрыва были рассчитаны энергии, введенные в проводник до момента взрыва (W_a).

Получены временные зависимости тока и напря-

жения в процессе электровзрыва проводников без пасты и с нанесенным слоем пасты толщиной 0,2 мм, полученной ЭРО керосина, которые представлены на рис. 2. Введенные за первый полупериод энергии $W_{\rm s} = 185$ Дж – для проводника без пасты и $W_{\rm s} = 191$ Дж – для проводника с нанесенной пастой.



Рисунок 2 – Временные зависимости тока и напряжения ЭВ молибденового проводника $U_0 = 13$ кВ; C = 3 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; $W_e/W_s = 0,7$: a – без пасты, δ – с пастой, полученной ЭРО керосина

В дальнейшем запасаемую энергию увеличили в 1,5 раза. Временные зависимости тока и напряжения для ЭВ с пастой и без представлены на рис 3.



Рисунок 3 – Временные зависимости тока и напряжения ЭВ молибденового проводника $U_0 = 16$ кВ; C = 3 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; $W_e/W_s = 0,8$: a – без пасты, δ – в пасте, полученной ЭРО циклогексана

Из временных зависимостей тока и напряжения, полученных при увеличении запасаемой энергии до 432 Дж (см. рис. 4) следует, что реализован согласованный режим электровзрыва.



Рисунок 4 – Временные зависимости тока и напряжения ЭВ молибденового проводника в пасте, полученной ЭРО циклогексана (толщина слоя 0,2 мм) $U_0 = 12$ кВ; C = 6 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; $W_{e'}W_{s} = 1$

При увеличении запасаемой энергии до 1,4 кДж реализуется режим ЭВП с повторным пробоем. Временные зависимости тока и напряжения в процессе ЭВ проводника представлены на рис. 5 и 6.



Рисунок 5 – Временные зависимости тока и напряжения ЭВ молибденового проводникав пасте $U_0 = 19,5$ кВ; C = 6 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; $W_{e}/W_{s} = 1,7$: a – паста получена ЭРО циклогексана, $W_{e} = 516$ Дж; δ – паста получена ЭРО керосина (толщина слоя 2 мм), W = 439 Дж

Исследованы продукты электровзрыва молибденовых проводников диаметром 0,3 мм, полученные при разных величинах запасаемой энергии – от 0,25 до 1,2 кДж (режим с повторным пробоем без паузы тока), дифрактограммы которых представлены на рис. 7.

Как следует из сравнения дифрактограмм (см. рис. 7, e и 7, ∂ ; 7, e и 7, \mathcal{M}), влияния вида используемых паст на фазовый состав синтезированных карбидов не обнаружено.

Химический состав примесей, обнаруженных в продуктах электровзрыва, аналогичен составу примесей, содержащихся в пастах.

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты электровзрыва молибденовых проводников в пастах представляют собой карбиды молибдена гексагональной (Mo_2C) и кубической (αMo_2C) модификаций с примесью остаточного молибдена. По ширине рентгеновских максимумов (см. рис. 7, a- ∞) определены размеры ОКР (см. ф-лу (1)), по которым



Рисунок 6 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ молибденового проводника в пасте U₀ = 22 кВ; C = 6 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; W_e/W_s = 3: a – паста получена ЭРО циклогексана, W_e = 700 Дж; б – паста получена ЭРО керосина (толщина слоя 2 мм), W_e = 875 Дж

Max M	J,on a	гн.ед. 🤋 %	$\left\{\begin{array}{c} Mo_2 C_{i\alpha 2} \\ Mo_{200} \\ Mo_2 C_{110} \end{array}\right\}$	$\left\{\begin{array}{c} Mo_2C_{its}\\ Mo_2C_{2it}\\ Mo_2C_{20i} \end{array}\right.$	M0220	Mo ₂ C ₂₀₃ Mo ₃₁₀		
B Moc. Construction Moc. Construction B Moc. Construction Moc. Construction Moc. Construction Moc. Co	б	Mo,Cms Mo,Coms Mo,Mo,Coms	Mo ₂ C ₁₀₂	Mo ₂ C ₁₀₀	Mo ₂₂₀ *	Mo ₃₁₆ Mo ₂ C ₂₁₀	Mo ₂ C ₂₄	Mo ₂₂₁ [₩]
I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I I </th <th>в</th> <th>Mo₂C_{on}</th> <th>Mo₂C₁₀₂ %</th> <th>NO 75 80 W</th> <th>Mo₂₂₀ 8 Mo₂C₁₀₄ 8 8</th> <th>Mo.C. Mo.C. 310 310</th> <th>113 120 125</th> <th>130</th>	в	Mo ₂ C _{on}	Mo ₂ C ₁₀₂ %	NO 75 80 W	Mo ₂₂₀ 8 Mo₂C ₁₀₄ 8 8	Mo.C. Mo.C. 310 310	113 120 125	130
<i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i>	Г	Mo,Coo s Mo,Coo s Mo,Coo s aMo,Co		¹⁷ Wo ¹⁷	Mo ₂ C _{iet} s		*** 113*** 128*** 123***	136
e ************************************	д	Mo C I Wo C Wo B		Mo ₂₁₁	Mo ₂ C ₁₀₄ %	Mo_{310}	113 126 125	130
ж ж ж ж ж ж ж ж ж ж к к к к к к к к к к	е	Mo,C. w	Mo,C ₁₁₀	70 75 80	85 90 95	100 103 110	115 120 125	130
10 15 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 ZV.	ж	$\left.\begin{array}{c} M_{0,C} \\ M_{0,C} \\ M_{0,C} \\ m_{0,C} \\ m_{0,C} \end{array}\right\}$	Mo,C _{in}		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	*******************	······································	<u>1111 - 1111 - 1111 - 1111 - 1111 - 1111</u>

Рисунок 7 – Дифрактограммы порошковых образцов, полученных в процессе ЭВ молибденовых проводников в пастах при разных энергиях:

а – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 0,2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 0,7; \delta$ – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 0,2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 0,8; \epsilon$ – паста получена ЭРО циклогексана толщина слоя 0,2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 1; \epsilon$ – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 1,7;$ δ – паста получена ЭРО циклогексана, толщина слоя 2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 2; \epsilon$ – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 2 мм, $W_{e'}/W_{s} = 3,4; \kappa$ – паста получена ЭРО циклогексана, толщина слоя 2 мм, $W_{e'}/W_{s} \approx 3$

условно можно судить об уменьшении размеров наночастиц карбидов молибдена при увеличении энергии от 10,8 до 5,5 нм. Исследованно влияние введенной в проводник энергии на фазовый состав продуктов ЭВП в пасте, полученной ЭРО керосина. На рис. 8 показано относительное содержание фаз остаточного металла и карбидов в зависимости от величины W_{e}/W_{s} .



Рисунок 8 – Зависимость относительного содержания *Mo*, *аMo*₂*C* и *Mo*₂*C* в продуктах электрического взрыва молибденовых проводников от введенной в проводник энергии

Так как при максимальной запасаемой энергии 1,4 кДж основной фазой являются карбид Mo_2C , то эффективным режимом для его синтеза в результате ЭВ проводников радиусом a = 0,3 мм и длиной l = 50 мм в пасте, полученной ЭРО циклогексана, является режим $U_0 = 22$ кВ, C = 6 мкФ ($W_{\theta}/W_s \approx 3$).

Синтез нанодисперсных карбидов металла методом ЭВ вольфрамовых проводников в пасте, содержащей УНМ. Удельная энергия сублимации вольфрама $W_s = 315$ Дж. ЭВ вольфрамового проводника диаметром 0,2 мм (без нанесения пасты и с нанесением на его поверхность тонкого слоя пасты, полученной в результате ЭРО циклогексана) осуществляли в воздушной среде при запасаемой энергии конденсаторной батареи $W_0 = 432$ Дж. Временные зависимости взрыва проводников с нанесенным слоем пасты толщиной 0,2 мм и без пасты не имеют заметных отличий (см. рис. 9).

Увеличение толщины слоя пасты изменяет картину взрыва. Временные зависимости тока и напряжения ЭВ вольфрамового проводника, находящегося в капсуле с пастой (толщина слоя 2 мм) при тех же параметрах зарядного контура представлены на рис. 10. Из рис 10 видно, что увеличивается продолжительность формирования повторного пробоя.

Для дальнейшего исследования режимов электровзрыва энергию, запасаемую конденсаторной батареей, увеличили в 2,5 раза. Осциллограмма ЭВ вольфрамового проводника в воздушной среде представлена на рис. 11.

Для такого же режима и с увеличенной запасаемой энергией, получены осциллограммы ЭВ вольфрамового проводника, находящегося в капсуле с пастой с неизменной толщиной слоя 2 мм, полученной путем ЭРО циклогексана и керосина. Характерные временные зависимости тока и напряжения представлены на рис. 12, 13.

Исследованы продукты электровзрыва вольфрамовых проводников диаметром 0,3 мм, полученные при разных величинах запасаемой энергии – от 315 Дж до 1,58 кДж (режим с повторным пробоем без паузы тока), дифрактограммы которых представлены на рис. 14.



Рисунок 9 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ вольфрамового проводника

 $U_0 = 12 \text{ кB}; C = 6 \text{ мк} \Phi; a = 0,2 \text{ мм}; l = 50 \text{ мм}; W_g/W_s = 0,3:$ a – без пасты, $W_g = 93 \text{ Дж}, \delta$ – в пасте, полученной ЭРО циклогексана, $W_g = 97 \text{ Дж}$



Рисунок 10 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ проводника в пасте (толщина слоя 2 мм) $U_0 = 12 \text{ kB}$; $C = 6 \text{ мк}\Phi$; a = 0,2 мм; l = 50 мм; $W_e = 180 \text{ Дж}$; $W_e/W_s = 0,5$



Рисунок 11 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ вольфрамового проводника в воздушной среде $U_0 = 19,5$ кВ; C = 6 мкФ; a = 0,3 мм; l = 50 мм; $W_e = 586$ Дж; $W_e/W_s = 1,8$

Как следует из сравнения дифрактограмм (см. рис. 14, *г* и 14, *е*), сильного влияния вида используемых паст на фазовый состав синтезированных карбидов не обнаружено.

Химический состав продуктов электровзрыва – вольфрам 77 %, углерод 18 %, железо 5 % (эрозия фиксирующих электродов). На основании уширения рентгеновских максимумов (см. рис. 14, a - e), по формуле Шеррера (1) определены размеры ОКР нанокристаллов карбида вольфрама, синтезированно-го при использовании пасты, полученной ЭРО цикло-гексана. Показано, что при увеличении запасаемой энергии ОКР нанокристаллов уменьшаются от 18,8 до 5,4 нм.



Рисунок 12 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ вольфрамового проводника

 $U_0 = 19,5 \text{ кB}; C = 6 \text{ мк} \Phi; a = 0,3 \text{ мм}; l = 50 \text{ мм}; W_e/W_s = 3:$ a – паста получена ЭРО циклогексана, $W_e = 946 \text{ Дж};$ δ – паста получена ЭРО керосина, $W_e = 881 \text{ Дж}$



Рисунок 13 – Характерные временные зависимости тока и напряжения ЭВ вольфрамового проводника, находящегося в капсуле с углеродной пастой полученной ЭРО $U_0 = 23 \text{ kB}; C = 6 \text{ мк} \Phi; a = 0,3 \text{ мм}; l = 50 \text{ мм}; W_e/W_s = 2,5: a - паста получена ЭРО циклогексана, <math>W_e = 885 \text{ Дж}; \delta$ – паста получена ЭРО керосина, $W_e = 810 \text{ Дж}$

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты электровзрыва вольфрамовых проводников в пастах представляют собой смесь карбидов WC_{1-x} и W_2C с примесью остаточного вольфрама, содержание

которого уменьшается с ростом введенной энергии от 40 % практически до 0 (см. рис. 15).



Рисунок 14 – Дифрактограммы порошковых образцов, полученных в процессе ЭВ вольфрамовых проводников в пастах при разных энергиях:

а – паста получена ЭРО циклогексана, толщина слоя 0,2 мм, $W_e/W_s = 0,3; \delta$ – паста получена ЭРО циклогексана, толщина слоя 0,2 мм, $W_e/W_s = 1,2; \epsilon$ – паста получена ЭРО циклогексана, толщина слоя 2 мм, $W_e/W_s = 1,8;$ ϵ – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 2 мм, $W_e/W_s = 3; \delta$ – паста получена ЭРО керосина, толщина слоя 2 мм, $W_e/W_s = 2,5; \epsilon$ – паста получена ЭРО циклогексана толщина слоя 2 мм, $W_e/W_s \approx 3$



Рисунок 15 – Зависимость относительного содержания *W*, *WC*_{1-х} и *W*₂*C* в продуктах электрического взрыва вольфрамовых проводников углеводородных пастах от введенной в проводник энергии

Так как при максимальной введенной в проводник энергии 1,58 кДж основной фазой являются карбиды вольфрама, то эффективным режимом для их синтеза в результате электровзрыва проводников радиусом a = 0,3 мм и длиной l = 50 мм в пасте, полученной электроразрядной обработкой циклогексана, является режим $U_0 = 23$ кВ, C = 6 мкФ ($W_6/W_s = 3$). Выводы. Предложен метод синтеза нанодисперсных порошков карбидов в процессе ЭВ металлических проводников в пасте [11]. Отличительной чертой данного метода является идея использования повышенной реагентоспособности УНМ, которые содержатся в пасте, а также высокой химической активности электровзрывных наночастиц металла. Основным фактором, влияющим на фазовый и дисперсный состав синтезированных порошков карбидов, является отношение введенной энергии к энергии сублимации проводника.

Выход насыщенных углеродом фаз и дисперсность карбидов возрастает, а содержание остаточного металла в продуктах взрыва уменьшается с ростом величины энергии.

Показано, что эффективными для синтеза карбидов молибдена и вольфрама методом ЭВ проводников диаметром 0,3 мм и длиной 50 мм в пастах, содержащих УНМ, является режим с повторным пробоем без паузы тока, реализуемый при $U_0 = 23$ кВ, C = 6 мкФ (введенная энергия превышает энергию сублимации проводника более, чем в 2,5 раза).

Список литературы: 1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. - М.:Физматлит, 2009. - 416 с. 2. Ma X. M. Preparation and structure of bulk nanostructured WC-Co alloy by high energy ball milling / X. M. Ma, Z. Ling, J. Gang, Y. D. Dong // J. Mater. Sci. Lett. - 1997. - 16(12). - P. 968-970. 3. Uribe R. Sub-micron sized Al₂TiO₅ powders prepared by high-energy ball milling / R. Uribe, C. Baudin, L. Mazerolles, D. Michel // J. Mater. Sci. - 2001. 36(21). - P. 5105-5113. 4. Zhang F. L. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling / F. L. Zhang, C. Y. Wang, M. Zhu // Scripta Mater. - 2003. - 49 (11). - P. 1123-1128. 5. Hua-Min W. Synthesis of bulk and supported molybdenum carbide by a single-step Thermal carburization method / W. Hua-Min, W. Xiao-Hui, Z. Ming-Hui, D. Xiao-Yong, L. Wei, T. Ke-Yi // Chem. Mater. - 2007. -19 (7). – Р. 1801-1807. 6. Назаренко О. Б. Влияние условий синтеза на свойства электровзрывных нанопорошков карбидов металлов / О. Б. Назаренко // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306, № 6. – С. 62-66. 7. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. -Новосибирск: Наука, 1988. – 297 с. 8. Механохимический синтез в неорганической химии: Сборник научных трудов / под редакцией Аввакумова Е. Г. – Новосибирск: Наука, 1991. – 224 с. 9. Kuskova N. I. Production of carbonic nanomaterials in the course of electrodischarge treatment of organic liquids / N. I. Kuskova, A. N. Yush-A. P. Malyushevskaya, P. L. Tsolin, L. A. Petrichenko, chishina, A. A. Smal'ko // Surface Engineering and Applied ElectrochemistryApril. - 2010. - Vol. 46, Iss. 2. - P. 149-153. 10. Kuskova N. I. Dependence of the vield of carbon nanomaterials on the molecular structure of organic liquids in the process of electrodischarge treatment / N. I. Kuskova, S. V. Petrichenko, P. L. Tsolin, V. Yu. Baklar' // Surface Engineering and Applied Electrochemistry February. - 2013.- Vol. 49, Issue 1.- P. 13-18.

11. Пат. 95781 Україна, МПК(2015.01) С01В 31/30(2006.01), В82В3/00. Спосіб одержання нанопорошків карбідів тутоплавких металів / Терехов А. Ю., Цолін П. Л., Кускова Н. І., Баклар В. Ю., Зубенко О. О. (Україна).; заявник і патентовласник Ін-т імпульсних процесів і технологій НАН України. – № U 201407028; заявл. 23.06.14; опубл. 12.01.2015, Бюл. №1. – 4 с. 12. Булгаков А. В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А. В. Булгаков, Н.М.Булгакова, И.М. Бураков. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с. 13. Альмяшева О. В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, Б. А. Федорова, А. В. Смирнов, В. В. Гусаров // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 26–36.

Bibliography (transliterated): 1. Gusev A. I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii. A. I. Gusev. Moscow: Fizmatlit, 2009. 416 Print. 2. Ma X. M., Ling Z., Gang J., Dong Y. D. Preparation and structure of bulk nanostructured WC-Co alloy by high energy ball milling. J. Mater Sci Lett 1997; 16(12): 968-970 Print. 3. Uribe R., Baudin C., Mazerolles L., Michel D. Sub-micron sized Al₂TiO₅ powders prepared by high-energy ball milling. J Mater Sci 2001; 36(21) : 5105-5113 Print. 4. Zhang F. L., Wang C. Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. Scripta Mater 2003; 49 (11): 1123-1128 Print. 5. Hua-Min W., Xiao-Hui W., Ming-Hui Z., Xiao-Yong D., Wei L., Ke-Yi T. Synthesis of bulk and supported molybdenum carbide by a single-step Thermal carburization method. Chem. Mater., 2007, 19 (7), 1801-1807 Print. 6. Nazarenko O. B. Vlijanie uslovij sinteza na svojstva elektrovzryvnyh nanoporoshkov karbidov metallov. O. B. Nazarenko. Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2003. Vol. 306, No 6. 62-66 Print. 7. Avvakumov E. G. Mehanicheskie metody aktivacii himicheskih processov. Novosibirsk: Nauka, 1988. 297 Print. 8. Mehanohimicheskij sintez v neorganicheskoj himii: Sbornik nauchnyh trudov. pod redakciej Avvakumova E.G. Novosibirsk: Nauka, 1991. 224 Print. 9. Kuskova N. I. Production of carbonic nanomaterials in the course of electrodischarge treatment of organic liquids. N. I. Kuskova, A. N. Yushchishina, A. P. Malyushevskaya, P. L. Tsolin, L. A. Petrichenko, A. A. Smal'ko. Surface Engineering and Applied Electrochemistry April 2010, Vol. 46, Iss. 2. 149-153 Print. 10. Kuskova N. I. Dependence of the yield of carbon nanomaterials on the molecular structure of organic liquids in the process of electrodischarge treatment. N. I. Kuskova, S. V. Petrichenko, P. L. Tsolin, V. Yu. Baklar'. Surface Engineering and Applied Electrochemistry February 2013, Vol. 49, Iss. 1. 13-18 Print. 11. Pat. 95781 Ukrayina, MPK(2015.01) S01V 31/30(2006.01), V82V3/00. Sposib oderzhannya nanoporoshkiv karbidiv tuhoplavkykh metaliv. Terekhov A. Yu., Tsolin P. L., Kuskova N. I., Baklar V. Yu., Zubenko O. O. (Ukrayina).; zayavnyk i patentovlasnyk In-t impul'snykh protsesiv i tekhnolohiy NAN Ukrayiny.- No u 201407028; zayavl. 23.06.14; opubl. 12.01.2015, Byul. No 1. 12. Bulgakov A. V. Sintez nanorazmernyh materialov pri vozdejstvii moshhnyh potokov energii na veshhestvo. A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova, I. M. Burakov. Novosibirsk: Institut teplofiziki SO RAN, 2009. 462 Print. 13. Al'mjasheva O. V. Razmer, morfologija i struktura chastic nanoporoshka dioksida cirkonija, poluchennogo v gidrotermal'nyh uslovijah. O. V. Al'mjasheva, B. A. Fedorova, A. V. Smirnov, V. V. Gusarov. Nanosistemy: Fizika, Himija, Matematika. 2010. Vol. 1, No 1. 26 - 36 Print.

Поступила (received) 26.06.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Цолин Павел Леонидович, Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, младший научный сотрудник; тел.: (093) 375–05–44; email: tsolinpasha@gmail.com.

Tsolin Pavel Leonidovich, Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, postgraduate student; tel.: (067) 514-77-78; email: tsolinpasha@gmail.com.

Терехов Анатолий Юрьевич, Институт импульсных процессов и технологий Национальной Академии Наук Украины, младший научный сотрудник; тел.: (093) 764–74–06; email: iiptnan@gmail.com.

Terekhov Anatoliy Yur evich, Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, postgraduate student; tel.: (093) 764–74–06; email: iiptnan@gmail.com.