

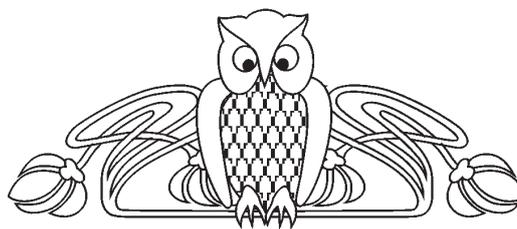


УДК 721.762, 542.06

## ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНЫ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРА

А. В. Смирнов, В. С. Аткин, А. И. Гребенников,  
Е. М. Ревзина, О. Ю. Кондратьева, И. В. Синёв

Саратовский государственный университет  
E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru



Экспериментально показана возможность формирования сферических микрочастиц вольфрама в среде активатора при воздействии ультразвука. Процесс получения состоит из двух этапов. На первом этапе с помощью центрифугирования суспензии порошка вольфрама со средним размером частиц 0.5 мкм в активаторе-травителе из водного раствора гидроксида калия и гексоцианоферрата калия получались тонкие пластинки вольфрама произвольной формы толщиной 1–3 мкм. На втором этапе, в среде активатора на частицы со средним размером 20 мкм под действием ультразвука наслаивались плоские частицы, полученные на первом этапе. Благодаря обработке в ультразвуке форма получаемых частиц была близка к сферической. Средний размер частиц полученного порошка составил 42.9 мкм.

**Ключевые слова:** порошковая металлургия, сферические микрочастицы вольфрама.

### Production of Tungsten Spherical Microparticles in Ultrasonic Field at Presence an Activator

A. V. Smirnov, V. S. Atkin, A. I. Grebennikov,  
E. M. Revzina, O. Yu. Kondrateva, I. V. Sinev

It has been shown by experiments, that spherical tungsten microparticle in etching solution under the ultrasonic exposure is possible. The process of obtaining consists of two stages. At the first stage, by centrifuging a suspension of tungsten powder with an average particle size of 0.5 microns in the activator – etching from a water solution of potassium hydroxide and potassium ferricyanide, obtained tungsten thin plate of any shape, thickness 1–3 micrometers. In the second phase, in the environment of activator on a particle with an average size of 20 micron by the ultrasound laminated flat particles obtained at the first stage. Due to the ultrasound treatment in a form produced particles is close to spherical. The average particle size of the resulting powder was 42.9 micron.

**Key words:** powder metallurgy, spherical tungsten microparticles.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-13-17

### Введение

Микрогабаритные порошки металлов находят широкое применение при создании традиционных, а также при разработке новых материалов методами порошковой металлургии [1]. Другим перспективным способом исполь-

зования микронных и субмикронных порошков металлов является создание на их основе металл-полимерных композиционных материалов. Граница раздела частица металла-полимер, гранулометрический состав исходного порошка металла, а также форма частиц металла имеет сильное влияние на акустические и механические свойства композиционного материала [2, 3]. Возможность управления в широких пределах скоростью звука, а также коэффициентом поглощения делает такие материалы востребованными для применения их в качестве демпфирующих покрытий и согласующих слоёв в пьезоэлектрических преобразователях [4–6].

Целью данной работы была разработка технологии получения сферических микрочастиц вольфрама для дальнейшего использования в качестве наполнителя в металлполимерных композиционных материалах.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался порошок вольфрама производства Кировоградского завода твердых сплавов марки 20.0 (СТО00196144-0713-2004) со средним размером частиц 20 мкм (рис. 1, а), который подвергался механической обработке шарами из карбида вольфрама с помощью планетарной микромельницы типа Pulverisette-7 (Fritsch, Германия) в течение 12 часов. Средний размер частиц полученного порошка составил 0.5 мкм (рис. 1, б). Морфологический, гранулометрический и энергодисперсионный анализ проводился с использованием электронного растрового микроскопа высокого разрешения MiraII (Tescan, Чехия). Статистические данные по размеру частиц получались с помощью программы Gwyddion и обрабатывались с помощью модуля, созданного на базе программы LabView 8.5.

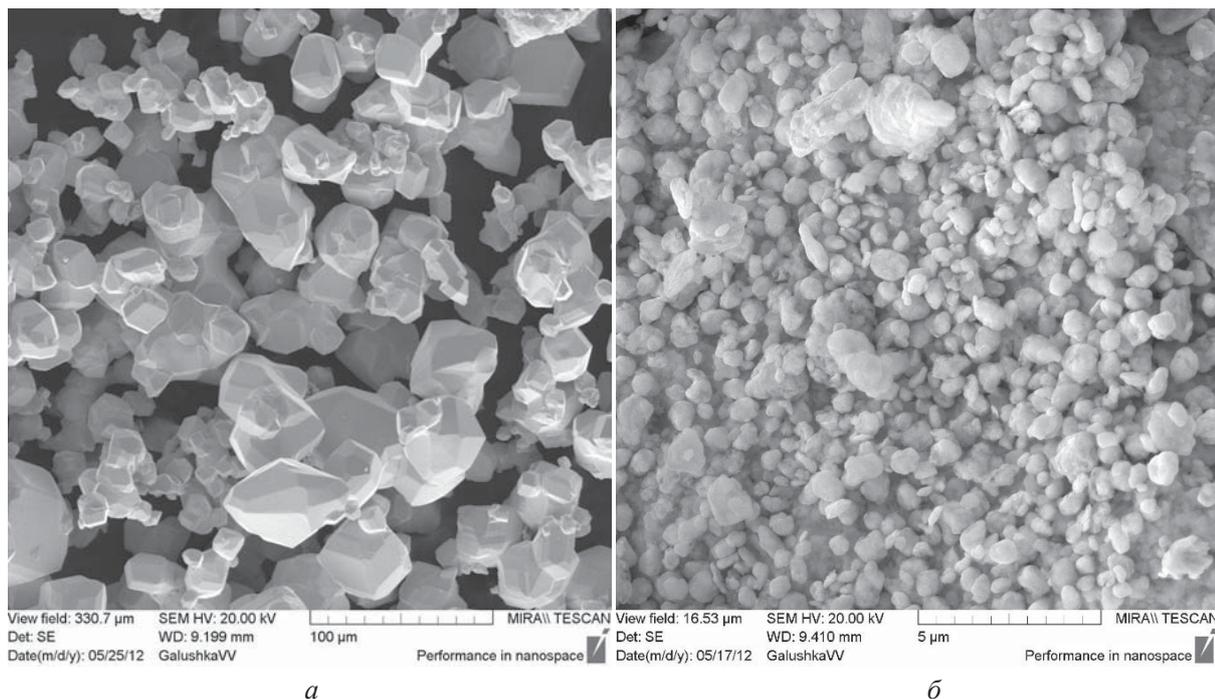


Рис. 1. СЭМ изображение порошков вольфрама до (а) и после (б) механической обработки в планетарной микромельнице

Технологический цикл получения сферических частиц проводился в два этапа. На первом этапе из полученного в результате измельчения порошка вольфрама получали плоские микрочастицы произвольной формы, толщиной 1–3 мкм. Для этого порошок помещался в среду активатора и обрабатывался в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 2 минут. В качестве активатора был выбран травитель, как правило, используемый для выявления границ зёрен вольфрама – водный раствор гексоцианоферрата (III) калия –  $\text{KOH}:\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{H}_2\text{O}$  [7]. Стандартное соотношение компонентов травителя было изменено для уменьшения скорости травления путём увеличения доли  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе и составило 1:1:40. Задача травителя в данном исследовании заключалась в активации нарушенного слоя, а не в его травлении. Обработка в УЗ ванне позволила разбить агломераты микрочастиц, образующиеся из-за активной поверхности микрочастиц, представленной нарушенным слоем. После этого обработанная ультразвуком суспензия помещалась в центрифугу Sigma (Германия) и с ускорением  $10^4\text{g}$  в течение 15 минут активированные частицы вольфрама осаждались на дно пробирки. Под действием центробежных сил травитель вытеснялся из слоя осаждаемых частиц, активированные частицы сцеплялись друг с другом, и на дне пробирки формировался сплошной слой металла.

После центрифугирования старый травитель заменялся на дистиллированную воду (чтобы остановить процесс травления) и содержимое пробирки вновь обрабатывалось в УЗ ванне в течение 1 минуты. В результате сплошной слой (состоящий из прессованного порошка вольфрама) разрушался в виде плоских микрочастиц произвольной формы, толщиной 1–3 мкм.

На втором этапе частицы исходного порошка в течение 5 минут подвергались обработке в УЗ ванне в присутствии активатора, после чего к ним добавлялся порошок, предварительно высушенных плоских микрочастиц, полученных на первом этапе. Под действием ультразвука микрочастицы большого размера совершали колебательные движения и на их активированную поверхность прилипали пластинки металла, после чего происходило их наслаивание. Благодаря проведению процесса под действием ультразвука форма частиц получилась близкой к сферической. Отделение сферических частиц от общей массы осуществлялось с помощью наждачной бумаги марки М10 (зернистость 7–10 мкм), которая закреплялась на наклонном столике под углом 30 градусов к поверхности, при этом круглые частицы скатывались в заранее подготовленный короб, а плоские под действием силы трения задерживались на поверхности бумаги.



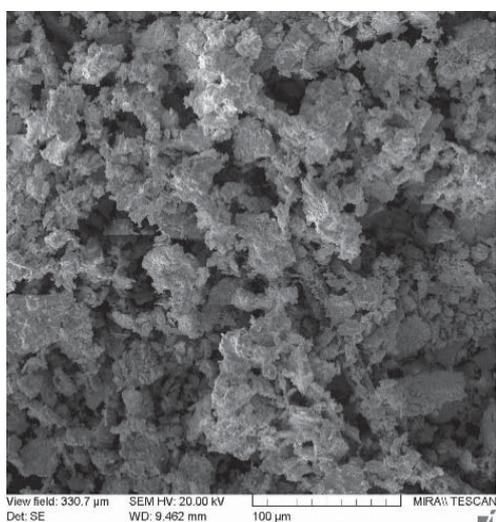
Для анализа строения сферические частицы подвергались сухому травлению в аргоновой плазме. Частицы закреплялись с помощью углеродного скотча, используемого в электронной микроскопии на тонкой медной пластине, и помещались в вакуумную камеру установки VTC, PVD-600 (Южная Корея) в зону эрозии мишени магнетрона. Время травления составило 60 минут. Мощность разряда 250 Вт, давление в камере в процессе травления –  $3 \times 10^{-3}$  мбар.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

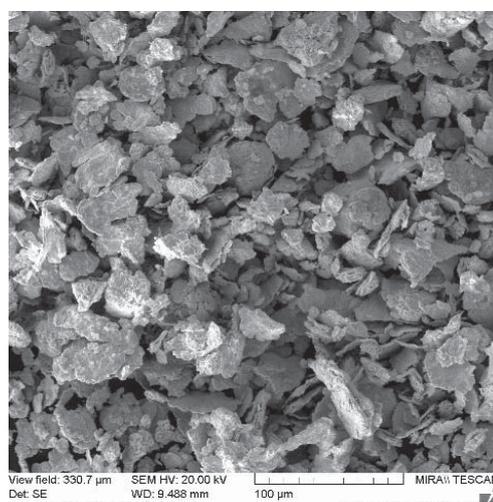
На рис. 2 показаны микрофотографии порошков, соответствующие различным этапам изготовления: первый этап (рис. 2, а) – после

активации поверхности частиц в травителе, до обработки в центрифуге.

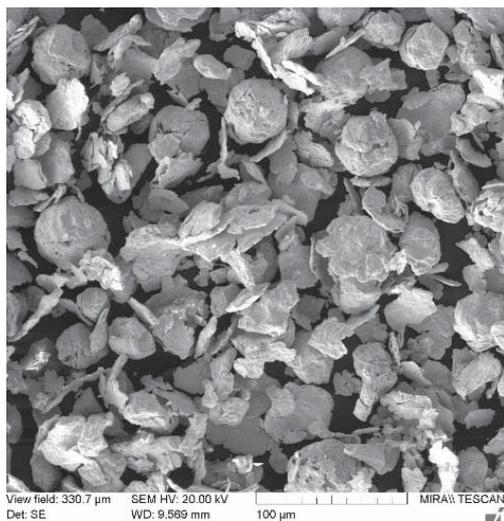
Второй этап (рис. 2, б) – после центрифугирования и обработки в УЗ ванне совместно с микрочастицами большого размера в течение 10 минут – присутствуют как пластинки металла, так и небольшое количество сферических частиц, которое составляло примерно 6 шт. на  $1 \text{ мм}^2$ . На рис. 2, в показана микрофотография порошка, полученного после 160 минут обработки, как видно, количество сферических частиц существенно выше и составляет примерно 90 шт. на  $1 \text{ мм}^2$ . Микрофотография сферических частиц после разделения представлена на рис. 2, г. Средний размер частиц составлял порядка 42,9 мкм.



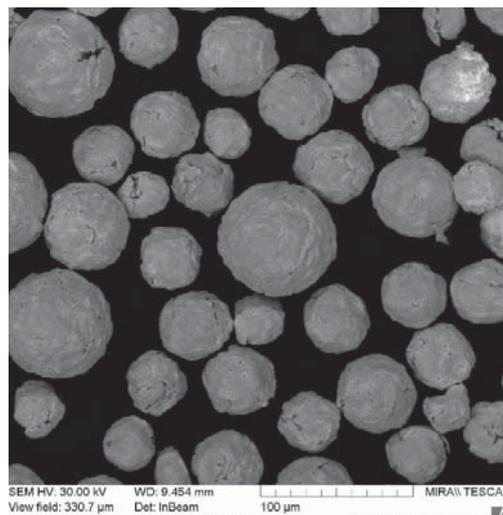
а



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии, полученные на разных этапах формирования: а – после активации поверхности порошка, но до центрифугирования, б – после центрифугирования и совместной обработки в УЗ ванне в течение 10 минут, в – в течение 160 минут, г – порошок вольфрама после отделения сферических частиц



Энергодисперсионный анализ состава микро-частиц показал отсутствие остатков травителя.

На рис. 3 представлены частицы до (слева) и после (справа) травления. Слева на частице

до травления хорошо видно наличие налипших чешуек вольфрама. Справа после травления видно, что в центре микросферы находится частица вольфрама большого размера.

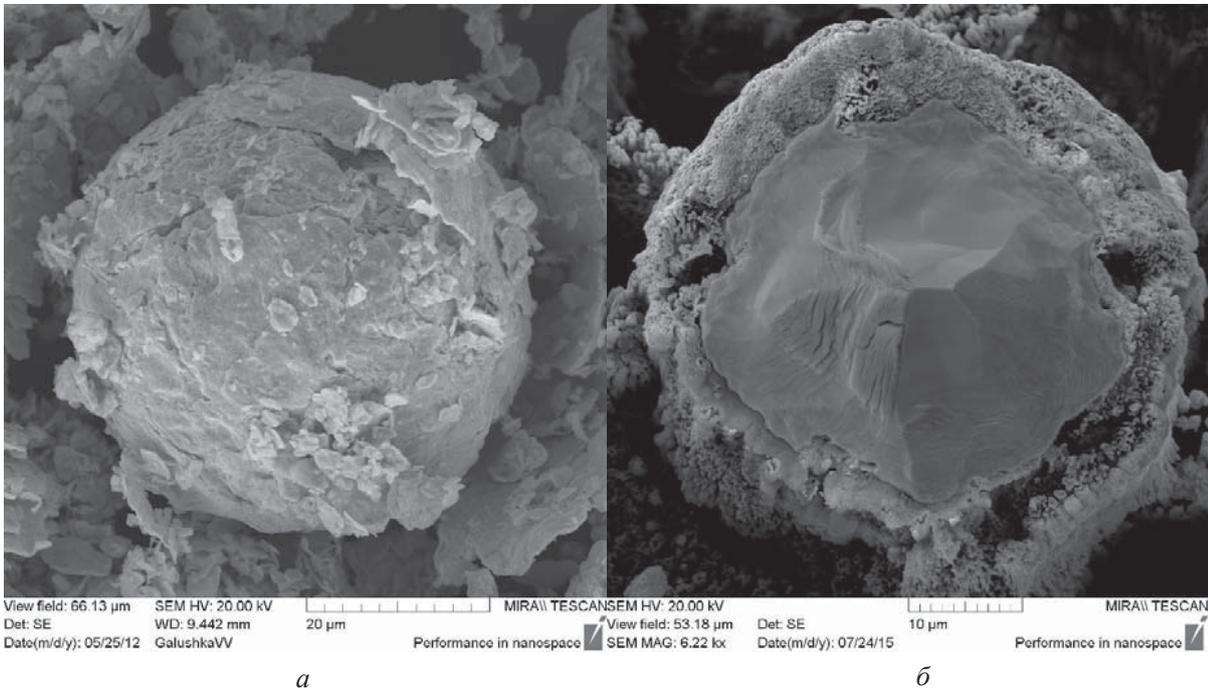


Рис. 3. Микрофотография сферической частицы до (а) и после (б) травления

Толщина оболочек сферических частиц варьируется в диапазоне от 3 до 9 мкм и, вероятно, зависит от времени образования частицы. Т.е. толщина оболочки частиц прямо пропорциональна

времени обработки. На рис. 4 (для наглядности) представлены микрофотографии частиц, подвергнутых сухому травлению со средней толщиной оболочки (слева направо) 3, 5.3 и 9 мкм.

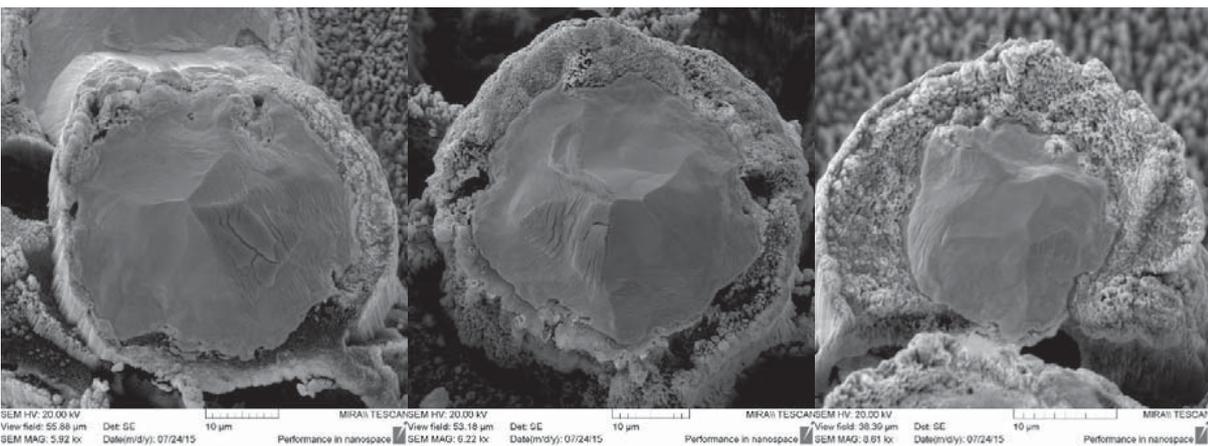


Рис. 4. Различные микрочастицы вольфрама после травления. Толщина оболочки (слева направо) 3, 5.3 и 9 мкм

Таким образом, в работе предложен и проверен метод формирования сферических микро-частиц вольфрама. Микрочастицы, полученные

подобным методом, имеют широкие перспективы применения не только в качестве наполнителя в композиционных материалах, но также в порош-



ковой металлургии. Например, формирование на поверхности частиц вольфрама кобальтовой оболочки может улучшить свойства сплавов типа ВК за счет более однородного распределения связующего компонента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00678-а).*

#### Список литературы

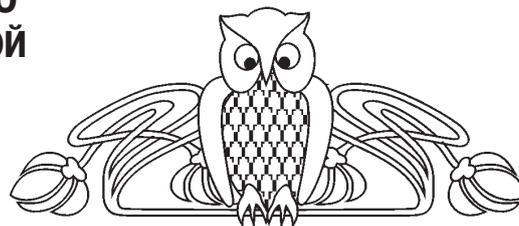
1. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применения наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 5, № 76. С. 474–500.
2. Полимерные композиционные материалы : структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб. : ЦОП Профессия, 2011. 560 с.
3. Lyukshin B. A., Panin S. V., Bochkareva S. A., Lyukshin P. A., Reutov A. I. A multilevel analysis of deformation and fracture of filled polymeric coatings for tribotechnical application // Engineering Fracture Mechanics. 2014. Vol. 130. P. 75–82.
4. Смирнов А. В., Синёв И. В., Шихабудинов А. М. Акустические свойства композита 0-3 на основе вольфрама и полистирола // Журнал радиоэлектроники. 2012. № 12. С. 1–16.
5. Смирнов А. В., Синёв И. В. Капсулирование микро-частиц вольфрама в полистирол : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Гомель : ИММС НАНБ, 2015. С. 172.
6. Kuznetsova I. E., Zaitsev B. D., Shikhabudinov A. M. Characterization of mechanical and electrical properties of nanocomposites // Polymer Composites / ed. by S. Thomas et al. 2013. Vol. 2, № 7. P. 163–184.
7. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления : справочник. М. : Металлургия, 1988. 400 с.

УДК 539.23, 539.25, 681.586

## МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ, БЛИЗКОЙ К КОМНАТНОЙ

С. Б. Вениг, О. С. Махди, И. В. Маляр,  
И. В. Синёв, А. В. Смирнов, В. В. Кисин

Саратовский государственный университет  
E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru



Методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления были нанесены на кремниевые подложки тонкие плёнки диоксида олова, обладающие чувствительностью к парам этанола при температуре, близкой к комнатной (38°C). Измерения микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа показали, что полученные образцы состоят из зёрен, имеющих форму стержней с нанометровым поперечным размером, ориентированных по нормали к поверхности подложки. Между зёрнами располагаются поры, пронизывающие плёнку на всю толщину.

**Ключевые слова:** тонкопленочный сенсор, оксид олова, морфология, газочувствительность при комнатной температуре.

#### Morphology of Gas Sensitive Tin Dioxide Thin Films Operating at Room Temperature

S. B. Venig, O. S. Mahdi, I. V. Malyar,  
I. V. Sinev, A. V. Smirnov, V. V. Kisin

Tin dioxide thin films sensing ethanol vapors above the room temperature (38° C) were deposited by RF magnetron sputtering onto silicon substrates. Microstructure measurements using scanning electron

microscopy and atomic force microscopy demonstrate that samples consist of grains shaped rods with nanometer diameters which are oriented normally to the substrate surface. There are pores between the grains penetrating the entire thickness of the films.

**Key words:** thin film sensor, tin dioxide, morphology, room temperature gas sensitivity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-17-21

#### Введение

Оксиды металлов в целом и диоксид олова в частности являются одними из наиболее распространенных и наиболее изученных материалов для полупроводниковых датчиков газа [1]. Их применение в виде тонких плёнок открывает перспективы интеграции датчиков газа и устройств обработки сигналов на одной подложке с целью создания миниатюрных газоанализаторов и устройств распознавания запахов широкого применения [2].