

06

## Плазмодинамический синтез нанокристаллического $WC_{1-x}$ и влияние соотношения прекурсоров на структуру продукта

© А.А. Сивков,<sup>1,2</sup> И.И. Шаненков,<sup>1,2</sup> Ю.Л. Шаненкова,<sup>1,2</sup> И.А. Рахматуллин,<sup>2</sup> А.С. Ивашутенко,<sup>2</sup> Д.С. Никитин,<sup>2</sup> А.Р. Насырбаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Цзилиньский университет,

Чанчунь, Китайская Народная Республика

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050 Томск, Россия

e-mail: sivkova@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 5 мая 2020 г.

Принято к публикации 28 мая 2020 г.

Представлены результаты плазмодинамического синтеза нанокристаллического кубического карбида вольфрама, полученного с помощью системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Установлено, что для достижения максимального выхода уникальной кубической фазы карбида вольфрама  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  (до 95%) необходимо обеспечивать атомарное соотношение прекурсоров C/W около 2.5. Проведен анализ синтезированных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии для оценки особенностей формирования структуры нанокристаллических частиц в зависимости от степени закладки углерода и вольфрама. Установлено, что в системе формируются частицы со структурой „ядро–оболочка“, причем с увеличением количества углерода в смеси исходных компонентов растет толщина этих оболочек.

**Ключевые слова:** коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, кубический карбид вольфрама, структура „ядро–оболочка“.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50127.47-20

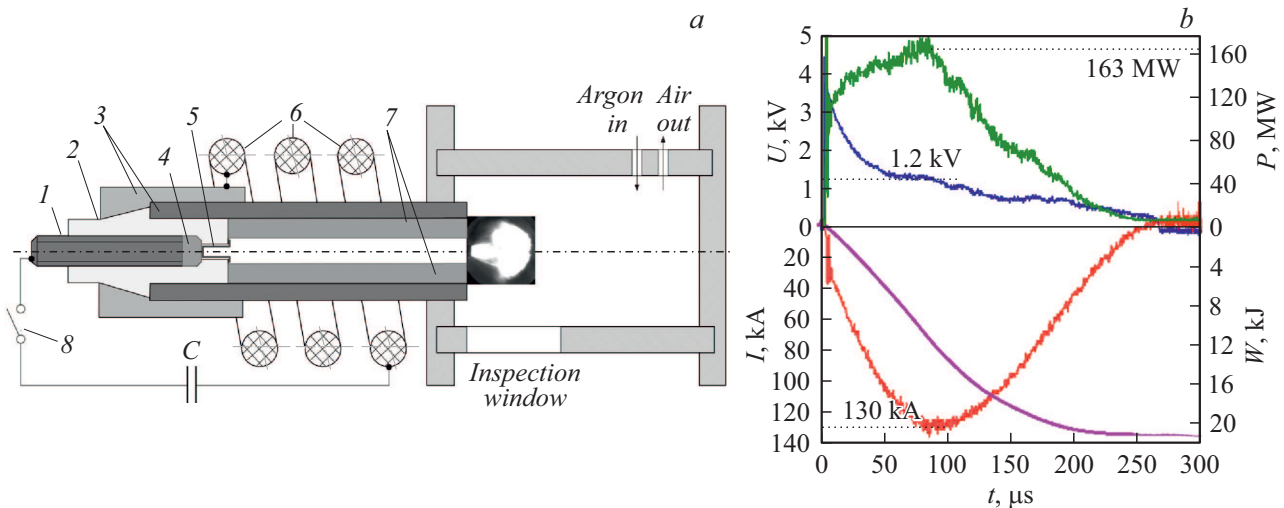
### Введение

Повсеместное применение твердосплавных материалов на основе карбида вольфрама при изготовлении абразивных и режущих инструментов обусловлено рядом особенностей данного соединения. Карбид вольфрама характеризуется высоким уровнем твердости, модуля упругости, трещиностойкости, хорошей износостойкостью в широком диапазоне температур, относительно высокой температурой плавления, высокой стабильностью в кислотных растворах, хорошей электрической проводимостью [1–10]. Согласно фазовой диаграмме системы вольфрам–углерод, существует три основных фазы карбида вольфрама: гексагональные WC и  $W_2C$ , а также метастабильная кубическая  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  (или  $\beta$ -WC или  $WC_{1-x}$ ) [11]. Интерес к последней обусловлен потенциально отличающимися от традиционных модификаций физическими и химическими свойствами [12]. На основании теоретических расчетов авторов работы [13] установлено, что плотность состояний вблизи уровня Ферми фазы  $WC_{1-x}$  вдвое больше, чем у  $W_2C$ , и в шесть раз больше, чем у WC. Это характеризует фазу  $WC_{1-x}$  как наиболее активный катализатор среди известных фаз карбида вольфрама [12,14]. Кроме того, обнаружено, что кубическая фаза обладает улучшенными физико-механическими характеристиками [15]. Однако одной из основных проблем получения кубической фазы карбида вольфрама является ограниченный диапазон ее температурной стабильности и фазовый переход

в гексагональные модификации в случае медленного охлаждения. Фактически стабилизировать данную фазу при комнатной температуре возможно только в случае высокоскоростного охлаждения ( $> 10^7$  K/s) из расплава [16], хотя в литературе встречаются и химические методы синтеза  $WC_{1-x}$  путем сложных многостадийных процессов [14,17–19]. При этом, согласно фазовой диаграмме, в процессе синтеза  $WC_{1-x}$  также необходимо выдерживать определенное атомарное соотношение вольфрама и углерода. Ранее в работах [16,20] однозначно была показана возможность прямого плазмодинамического синтеза карбида вольфрама кубической сингонии со стехиометрией  $WC_{1-x}$  при распылении электроразрядной плазмы в свободное пространство. Целью настоящей работы являлось исследование влияния атомарного соотношения углерода и вольфрама (C/W) на структуру, морфологию и фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза.

### 1. Экспериментальная часть

Плазмодинамический синтез кубического карбида вольфрама реализуется в сверхзвуковой импульсной струе углеродно-вольфрамовой электроразрядной плазмы, свободно истекающей в герметичный объем камеры-реактора, заполненной аргоном при нормальном давлении  $P_0 = 1$  atm. и комнатной температуре. Плазменная струя генерируется импульсным высокопоточным коак-



**Рис. 1.** Принципиальная схема коаксиального магнитоплазменного ускорителя, осциллограммы тока  $I(t)$ , напряжения  $U(t)$  и расчетные кривые мощности разряда  $P(t)$  и подведенной энергии  $W(t)$ ; 1 — центральный немагнитный металлический электрод (Central non-magnetic metal electrode), 2 — стеклопластиковый изолятор (Fiberglass insulator), 3 — составные части центрального электрода (Powerful elements), 4 — графитовая вставка (Graphite insert), 5 — канал формирования плазменной струи (Plasma formation zone), 6 — индуктор (External inductive system), 7 — графитовый электрод-ствол (Graphite barrel-electrode), 8 — силовые разрядники (Power switches).

сиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) с графитовыми электродами [21,22] (рис. 1, *a*) и ускоряется за счет сил индуктивной и кондуктивной электродинамики в ускорительном канале, объем которого ограничен внутренней поверхностью полого цилиндрического электрода-ствола. Длина и диаметр ускорительного канала составляют  $l_{AC} = 160$  mm,  $d_{AC} = 9.5$  mm соответственно. Используемая экспериментальная конструкция КМПУ обеспечивает возможность многократного использования ускорителя при величине подведенной энергии  $W \approx 20$  kJ без разрушения графитовых электродов [16,20].

Импульсное электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии при емкости  $C = 6$  mF и зарядном напряжении  $U_{char} = 3$  kV. Иницирование дугового разряда между графитовой вставкой центрального электрода и внутренней поверхностью цилиндрического графитового электрода-ствола обеспечивается за счет разрушения электропроводящей плавкой перемычки, закладываемой в канал формирования плазменной структуры. Выполнение электрически разрушаемой перемычки путем графитизации канала формирования плазменной структуры позволяет использовать в качестве исходного прекурсора плазгодинамического синтеза как порошкообразный вольфрам (технически чистый  $W = 99.68\%$  марки ПВТ со средним размером частиц  $\sim 5$   $\mu$ m, „ПКФ УралМет“), так и его смесь с техническим углеродом (сажа марки Т-900 с содержанием углерода 89–99% и средним размером частиц до 10  $\mu$ m, „Вита-реактив“). Это дает возможность контролировать атомарное соотношение C/W на этапе подготовки системы.

В процессе развития плазменной струи и ее ускорения вдоль ускорительного канала с его поверхности происходит электроэрозионная наработка углерода, который также участвует в плаздохимической реакции. Нарбатываемый углерод в ионизированном состоянии также способен вступать в реакцию с вольфрамом, поэтому его также следует считать прекурсором плазгодинамического синтеза. В связи с этим при определении массы и атомарных соотношений учитывались величины эродированного материала и углерода, закладываемого в канал формирования плазменной структуры. В указанных условиях масса эродированного углеродного материала, определенная экспериментально путем взвешивания стволы КМПУ, была постоянной и составляла 0.02 g. С целью определения оптимального соотношения прекурсоров проведена серия экспериментов по плазгодинамическому синтезу в одинаковых условиях при различных атомарных соотношениях прекурсоров углерода и вольфрама (C/W) (табл. 1).

Продукты плазгодинамического синтеза собирались после их полного осаждения из камеры-реактора и исследовались без дополнительной подготовки методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S ( $CuK_{\alpha}$ -излучение), сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа Hitachi TM 3000 и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на микроскопе Philips CM 12. Процентное содержание фаз в продуктах синтеза определялось методом внутренних стандартов, заключающимся в использовании независимых эталонов: WC + C и WC + W смеси с  $[WC]/[C] = 0.11; 0.33; 1; 3; 18.75$  и  $[WC]/[W] = 0.25; 2.33; 9; 19; 27.4$ . Смеси с

Таблица 1. Исходные соотношения закладываемых масс прекурсоров графита/вольфрама

№	–	1	2	3	4	5
Соотношение масс C : W	g	0.02 : 0.50	0.04 : 0.50	0.08 : 0.50	0.14 : 0.50	0.27 : 0.50
Атомарное соотношение C/W	–	0.6 : 1.0	1.2 : 1.0	2.5 : 1.0	4.4 : 1.0	8.3 : 1.0
$m_{C+W}$	g	0.52	0.54	0.58	0.64	0.77
$m_{pr}$	g	0.46	0.45	0.44	0.40	0.48

Примечание. C/W,  $m_{C+W}$  — масса прекурсоров,  $m_{pr}$  — масса синтезированного продукта.

указанными массовыми соотношениями были проанализированы на рентгеновском дифрактометре и в дальнейшем использованы для интерпретации дифракционных картин синтезированного продукта [22].

## 2. Результаты и обсуждение

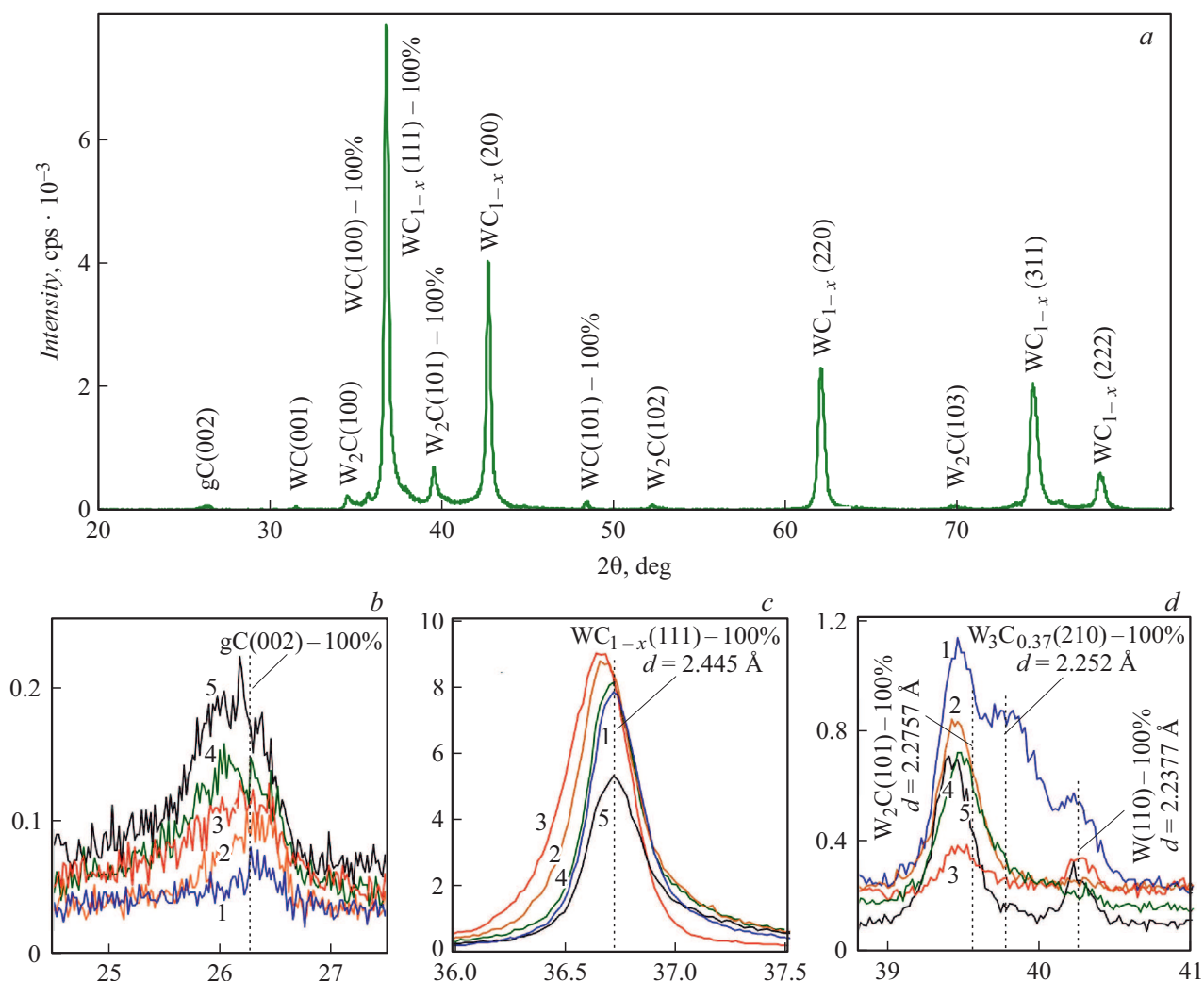
Энергетические характеристики и длительность процесса плазгодинамического синтеза представлены типичными осциллограммами импульса тока электропитания  $I(t)$ , напряжения на электродах  $U(t)$ , кривыми мощности разряда  $P(t)$  и подведенной энергии  $W(t)$ , приведенными на рис. 1, *b*. Высокотемпературный плазгодинамический синтез протекает в объеме ударно-волновой структуры сверхзвуковой пламенной струи, истекающей из ускорительного канала, а распыление синтезированного продукта в жидкой фазе происходит со свободной поверхности головной ударной волны с последующей кристаллизацией и формированием твердых частиц. Длительность рабочего цикла, включающего все отмеченные основные этапы, не превышает в рассматриваемой системе 1 ms.

На рис. 2, *a* приведена типичная рентгеновская дифрактограмма (XRD-картина) дисперсного продукта (эксперимент 2, табл. 1), полученного при атомарном соотношении C/W = 1.2. Сопоставление XRD-картин всех продуктов синтеза, снятых в одинаковых условиях, показало их незначительное внешнее различие, поэтому на рис. 2, *a* приведена полная XRD-картина лишь для одного эксперимента, на которой выделяются сильнейшие рефлексы других сопутствующих фаз, образующихся во всех условиях проведения плазгодинамического синтеза в системе W–C независимо от исходного соотношения прекурсоров.

Качественный фазовый анализ с использованием базы структурных данных PDF-4 показал, что основной доминирующей фазой продукта является кристаллическая фаза кубической сингонии, близкая к структурной модели WC<sub>1-x</sub> (ICDD 00-020-1316). Близкими структурными моделями сопутствующих кристаллических фаз являются: гексагональный графит gC (ICDD 00-075-1621);

гексагональный карбид вольфрама W<sub>2</sub>C (ICDD 00-035-0776); гексагональный карбид вольфрама WC (ICDD 00-051-0939); кубический вольфрам W (ICDD:00-04-0806); кубический карбид вольфрама W<sub>3</sub>C<sub>0.37</sub> (ICDD 04-004-5696). Процентное содержание фаз  $\omega_{phase}$  в продукте плазгодинамического синтеза сведено в табл. 2.

Согласно известной фазовой диаграмме системы W–C [11], оптимальный диапазон соотношения C/W для синтеза WC<sub>1-x</sub> составляет от 0.6 до 1.0, хотя существование данной фазы возможно и в большем диапазоне соотношений. С учетом этих данных первоначальные исследования по плазгодинамическому синтезу кубического карбида вольфрама были проведены при соотношении C/W = 0.6 путем создания электропроводящей перемычки из чистого металлического вольфрама, принимая во внимание дополнительную электроэрозию углерода с поверхности ускорительного канала (табл. 2, эксперимент 1). В рассматриваемых условиях выход кубической фазы в кристаллической составляющей продукта синтеза достигает ~ 85%, однако при избытке вольфрама в системе повышается вероятность плазмохимического синтеза карбидов с повышенным числом атомов вольфрама относительно стехиометрии монокарбида WC в силу большой ширины области гомогенности системы W–C. Становится очевидным, что сильно уширенный в направлении увеличения  $2\theta$  рефлекс с максимумом на  $2\theta = 39.5^\circ$ , близко соответствующий сильнейшему максимуму W<sub>2</sub>C, является суперпозицией сильнейших рефлексов сопутствующих фаз, указанных на рис. 2, *d*. В частности, на этом интервале  $2\theta$  имеются отражения карбидных фаз типа W<sub>3</sub>C<sub>0.37</sub>, сильнейший рефлекс которой имеет максимум на  $2\theta = 40.0^\circ$ . Хорошо различим и сильнейший рефлекс металлического вольфрама кубической сингонии с максимумом на  $2\theta = 40.2^\circ$ . По всей видимости, такие закономерности обусловлены характером импульсного процесса плазгодинамического синтеза и особенностями формирования и развития плазменной структуры в ускорителе. Электропроводящая вольфрамовая перемычка, закладываемая в канал формирования плазменной структуры, при образовании дугового разряда практически мгновенно переходит в плазменное состояние, ускоряется до сверхзвуковых



**Рис. 2.** Результаты рентгеновской дифрактометрии синтезированных продуктов: *a* — типичная XRD-картина, *b–d* — выделенные участки  $2\theta$ . Номера соответствуют номерам экспериментов в табл. 1.

**Таблица 2.** Результаты рентгеновской дифрактометрии

№			1	2	3	4	5
C/W		–	0.6 : 1.0	1.2 : 1.0	2.5 : 1.0	4.4 : 1.0	8.3 : 1.0
Кристалличность		%	54	55	58	56	65
$\omega_{phase}$	$WC_{1-x}$	%	<b>85.1</b>	<b>88.3</b>	<b>95.2</b>	<b>87.1</b>	<b>75.0</b>
	$W_2C$		10.5	7.4	1.0	1.6	2.8
	WC		1.3	1.4	1.5	1.3	1.3
	W		1.7	1.3	0.6	0.6	0.6
	C		1.4	1.6	1.7	9.4	20.3

скоростей и выносятся в пространство камеры-реактора вслед за фронтом головной ударной волны плазменной струи. По мере движения струи по ускорительному каналу происходит электроэрозионная наработка углерода. Однако основная его масса вовлекается в движение за

счет формирования токоплазменного жгута, вытягивающегося вдоль оси  $Z$  ускорителя вслед за головным скачком уплотнения плазменной струи и оказывающего основное тепловое воздействие на поверхность ускорительного канала. Таким образом, первоначально

распыление материала с поверхности фронта головной ударной волны и кристаллизация наночастиц происходят в условиях существенного избытка вольфрама, что и приводит к образованию отмеченных ранее фаз.

С учетом данного предположения было решено повысить содержание углерода за счет его введения в состав электропроводящей перемычки в виде порошкообразной смеси вольфрама и технического углерода (сажи). При изменении соотношения  $C/W$  проведена серия экспериментов в диапазоне от 0.6 до 8.3. Установлено, что в условиях плазмодинамического синтеза наиболее оптимальным соотношением с позиции максимального выхода фазы кубического карбида вольфрама является соотношение  $C/W = 2.5$ . Синтезированный при этом соотношении продукт характеризуется минимальным содержанием примесных карбидных фаз (рис. 2, *d*) и максимальной относительной интенсивностью отражений плоскостей (111) фазы  $WC_{1-x}$  (рис. 2, *c*) при незначительном повышении содержания графитоподобного углерода  $gC$  (рис. 2, *b*) вследствие его некоторого избытка. Дальнейшее повышение атомарной доли углерода в смеси вольфрама и сажи влияет только на рост содержания именно фазы  $gC$  в составе конечного продукта, т.е. основная масса вольфрама расходуется именно на синтез кубической фазы, что подтверждается минимальным содержанием других карбидных соединений ( $W_2C$ ,  $W_3C_{0.37}$  и т.п.), но за счет существенного избытка углерода в смеси прекурсоров процент выхода фазы  $gC$  возрастает до  $\sim 20\%$  (табл. 2 эксперимент 5) при общем увеличении степени кристалличности порошкообразного продукта до  $\sim 65\%$ .

Таким образом, установлено, что наиболее эффективным способом повышения массовой доли кубической фазы карбида вольфрама в продуктах плазмодинамического синтеза является одновременное введение в состав электропроводящей перемычки, размещаемой в канале формирования плазменной структуры, ультрадисперсных порошков вольфрама и углерода. Такое решение позволяет синтезировать преимущественно фазу  $WC_{1-x}$  с минимальным содержанием других карбидов вольфрама. Опытным путем установлено, что оптимальным является соотношение  $C/W = 2.5$ .

Данные о размерах, строении и кристаллической структуре частиц всех фаз в составе продукта плазмодинамического синтеза получены методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3 приведены характерные ТЕМ-снимки продуктов плазмодинамического синтеза в системе  $W-C$ , синтезированных при разных значениях атомарных отношений  $C/W$  в смеси прекурсоров. Полученные материалы содержат нанокристаллические частицы фаз карбидов вольфрама, окруженные аморфной графитовой оболочкой. ТЕМ-изображения иллюстрируют увеличение аморфной составляющей в виде оболочек вокруг высокоплотных частиц с увеличением избыточности углерода в смеси закладываемых прекурсоров  $C/W$ . В случае (рис. 3, *a*), когда  $C/W = 0.6$ , количество частиц из высокоплотного

материала (фазы карбида вольфрама) составляют большую часть на снимке, однако при этом вокруг частиц наблюдается оболочка из низкоплотного материала, по всей видимости, являющегося углеродом. В дальнейшем в случаях (рис. 3, *d, e*) ( $C/W = 4.4$  и  $C/W = 8.3$ , соответственно) количество высокоплотных частиц становится значительно меньше, а низкоплотной аморфной углеродной составляющей значительно больше.

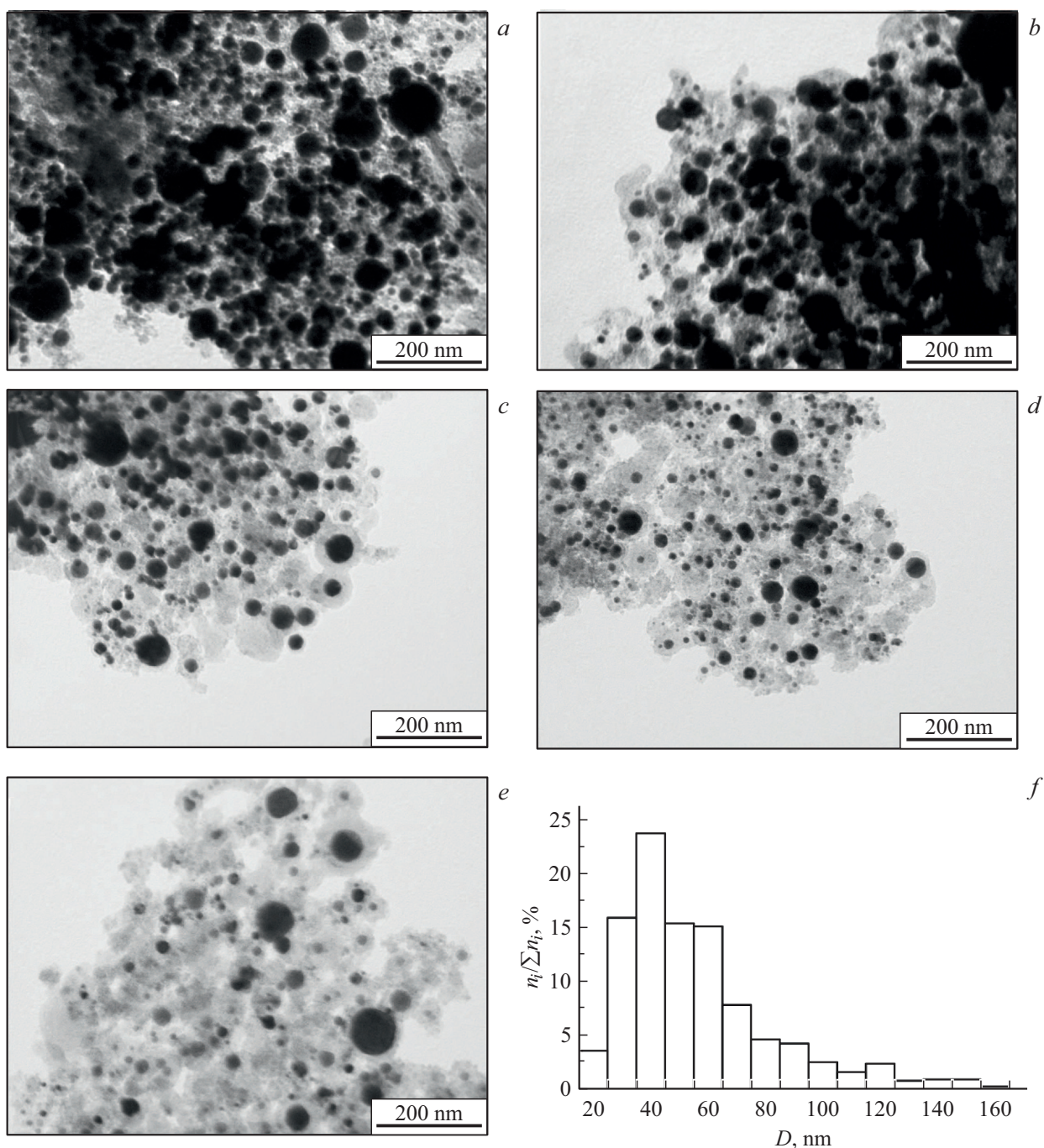
Статистический анализ гранулометрического состава содержащих вольфрам частиц (темных на ТЕМ-снимках), выполненный по нескольким подобным ТЕМ-снимкам с объемом выборок  $(2-3) \cdot 10^3$ , показал, что во всех случаях рассматриваемого диапазона атомарного отношения  $C/W$  около 85% частиц имеют размеры менее 100.0 nm (рис. 3, *f*). Наиболее вероятный размер 30–50% частиц составляет около 20.0–40.0 nm. Число частиц размерами более 100.0 nm не превышает 15%, среди которых имеются единицы частиц с размерами около 500.0 nm.

Картины электронной дифракции на выделенных областях (SAED) таких и подобных скоплений частиц порошкообразных продуктов плазмодинамического синтеза, синтезированных при разных  $C/W$ , имеют заметные различия, обусловленные различием соотношений масс, образующихся кристаллических и псевдоаморфных фаз, уже показанным методом рентгеноструктурного фазового анализа.

В полном соответствии с результатами XRD-анализа, на SAED-картине продукта, синтезированного при большом избытке вольфрама  $C/W = 0.6$  (рис. 4, *a*), появляется очень большое число точечных микроотражений различной интенсивности на кольцевом поясе между двумя явно выраженными кольцами рефлексов фазы семикарбида вольфрама  $W_2C$  (100) и фазы  $WC_{1-x}$  (200). Расположенные внутри пояса рефлексы могут отвечать фазам  $W_2C$  (002) и (100),  $WC_{1-x}$  (111),  $WC$  (100),  $W$  (110) и  $W_3C_{0.37}$ : (210). Как видно, в этот пояс попали сильнейшие отражения всех кристаллических фаз, возможных в системе  $W-C$ . Характерной особенностью темнопольных отражений в свете рефлексов внутри указанного пояса, показанных на рис. 4, *a*, является большое число экстинкционных контуров в телах очень мелких частиц, принадлежащих отмеченным фазам.

На рис. 4, *b* приведена SAED-картина продукта, синтезированного при оптимальном атомарном соотношении  $C/W = 2.5$  в смеси прекурсоров (табл. 2 эксперимент 3). Ее очевидной особенностью и отличием от рассмотренной выше SAED (рис. 4, *a*) является присутствие только точечных рефлексов, отвечающих сильнейшим отражениям на плоскостях (111) доминирующей фазы  $WC_{1-x}$  с межплоскостным расстоянием  $d_{(111)} = 2.44537 \text{ \AA}$ . Важно отметить, что возможные другие фазы в системе  $W-C$  для данного рефлекса не имеют систем плоскостей с близкими величинами межплоскостных расстояний. С учетом их небольшого суммарного содержания — по данным рентгеноструктурного фазового анализа не более 3% это дает воз-



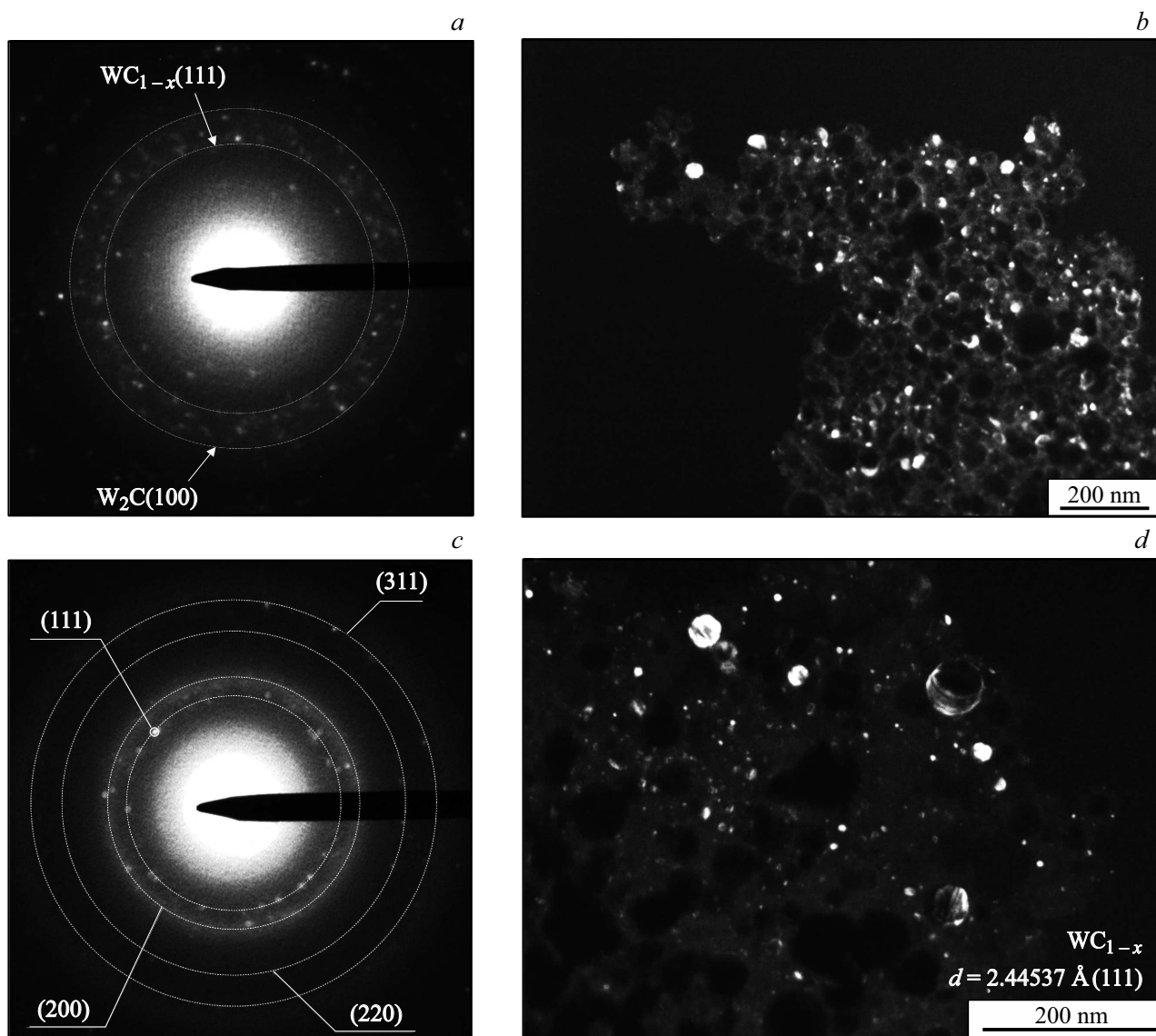


**Рис. 3.** Светлопольные TEM-изображения характерных скоплений частиц в продуктах синтеза при разных атомарных отношениях C/W в смеси прекурсоров: *a* — C/W = 0.6; *b* — 1.2; *c* — 2.5; *d* — 4.4; *e* — 8.3; *f* — типичное распределение частиц по размерам.

возможность достаточно точной идентификации частиц доминирующей фазы  $WC_{1-x}$  кубической сингонии. Анализ этих частиц показывает, что светящиеся на соответствующем темнопольном изображении объекты фазы  $WC_{1-x}$  имеют естественную огранку и размеры в основном от  $\sim 10.0$  до  $\sim 65.0$  nm и менее.

На рис. 5, *a* показана типичная SAED-картина порошка (со светлопольного TEM-снимка на рис. 3, *e*), синтезированного при существенном избытке углерода

C/W = 8.3. Характерной особенностью этой дифракции является наличие трех явно выраженных диффузионных гало (1–3), кольцевых размытых совокупностей нанотражений на большом количестве псевдоаморфного материала, в среднем соответствующих наиболее сильным отражениям на кристаллографических плоскостях с межплоскостными расстояниями  $d_{(002)} = 3.3950 \text{ \AA}$ ,  $d_{(101)} = 2.1391 \text{ \AA}$ ,  $d_{(112)} = 1.5546 \text{ \AA}$  выбранной структурной модели графита. На этом гало также присутствуют



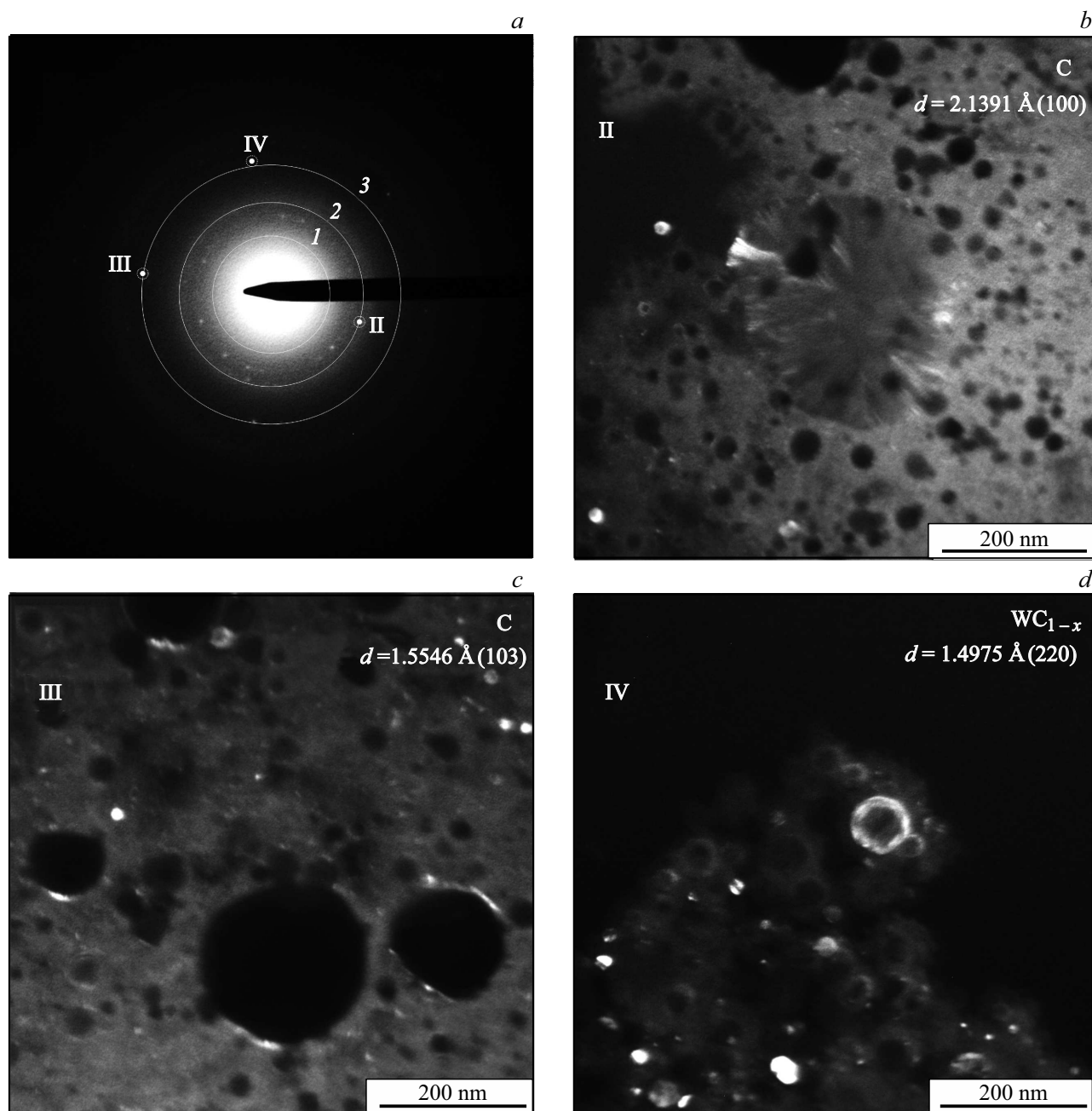
**Рис. 4.** Результаты просвечивающей электронной микроскопии скопления частиц в продукте синтеза при: *a* —  $C/W = 0.6$ ; *b* —  $C/W = 2.5$ .

отдельные когерентные рефлексы, особенно хорошо заметные на кольце II.

Упомянутые отдельные когерентные рефлексы графита являются, по-видимому, отражениями на плоскостях, образовавшихся упорядоченных графитоподобных наноструктур. Подтверждение этого следует из анализа темнопольных ТЕМ-снимков на рис. 5, *b, c*, полученных в области диффузионного гало II с выделенным точечным рефлексом, а также в области отдельного рефлекса на кольце III. В обоих случаях наблюдается свечение массы углеродного псевдоаморфного материала и отдельных наночастиц, размеры которых достигают  $\sim 20.0$  нм. Кроме того, в свете дифрагированного пучка рефлекса на кольце III отчетливо видно свечение отражающих плоскостей кристаллических углеродных оболочек вокруг многих частиц с темным контрастом, размерами

порядка 100 нм, состоящих из высокоплотного, содержащего вольфрам, материала. В свете II рефлекса ярко определяются клиновидные контуры пакетов плоскостей углеродных многогранных частиц размерами порядка 100 нм, аналогичных частицам, описанным в работах [21]. Такого типа квазидвумерные мультислойные графитоподобные частицы, малочисленные в рассматриваемых образцах, составляют основу продукта, синтезированного в плазмодинамической системе с графитовыми электродами в отсутствие вольфрама в азотной атмосфере [21].

На всех представленных снимках видно, что высокоплотные частицы, идентифицированные как кубический карбид вольфрама, окружены менее плотной оболочкой из псевдоаморфного углеродного материала. В основном этот материал составляет массу избыточного углеро-



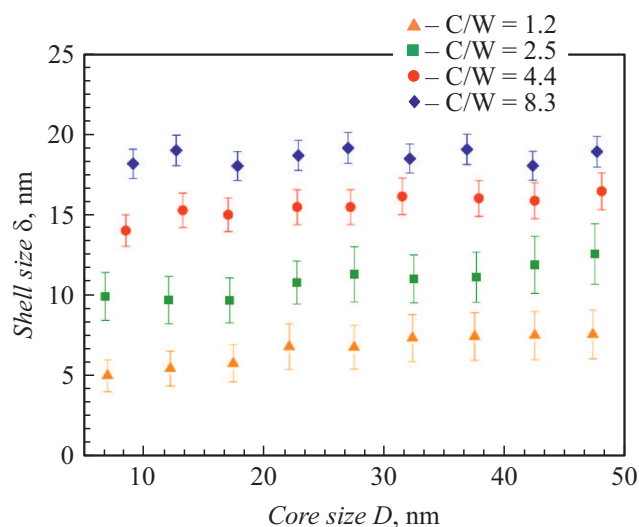
**Рис. 5.** Результаты просвечивающей электронной микроскопии продукта синтеза, полученного при  $C/W = 8.3$ : *a* — характерная картина SAED; *b, c* — темнопольные снимки псевдоаморфной массы углеродного материала, клиновидных контуров в теле квазидвумерной частицы и частицы со светящимися контурами в оболочке из графита; *d* — темнопольные снимки со светящимися наночастицами WC и кубического  $WC_{1-x}$ .

да в синтезированном продукте и придает частицам порошка сфероподобную форму. Это дает основание утверждать, что при реализации плазмодинамического синтеза возможно формирование композитных материалов типа  $WC_{1-x}C$  со структурой „ядро–оболочка“. На рис. 6 представлены результаты статистической обработки ТЕМ-снимков продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в диапазоне соотношений  $C/W$  от 1.2 до 8.3. Стоит отметить, что для продукта, полу-

ченного в условиях избытка вольфрама ( $C/W = 0.6$ ), имеющаяся углеродная оболочка вокруг характерных высокоплотных частиц карбидов вольфрама трудноразличима и не поддается оценке.

Подробный анализ синтезированных структур показал, что увеличение диаметра высокоплотных частиц кубического карбида вольфрама (D) в составе каждого из продуктов практически не влияет на толщину их аморфных графитоподобных оболочек ( $\delta$ ). С другой стороны,





**Рис. 6.** Зависимость толщины пленки  $\delta$  от размера вольфрамокарбидного ядра  $D$  при разных атомарных соотношениях углерод/вольфрам.

постепенное увеличение содержания углерода в составе исходной смеси прекурсоров (соотношение C/W) приводит к увеличению толщины оболочек в целом. Очевидно, что это связано с присутствием избыточного количества углерода, который при распылении и кристаллизации ввиду отсутствия свободного вольфрама синтезируется в виде отдельных псевдоаморфных структур и участвует в формировании сфероподобных оболочек. Материалы такого типа („ядро–оболочка“), согласно имеющимся сообщениям [12,23], являются весьма перспективными катализаторами в реакциях получения водорода. Обнаруженная особенность строения синтезируемых частиц свидетельствует о возможности регулирования структуры композитов  $WC_{1-x}C$  и управления в дальнейшем их каталитической активностью.

## Заключение

В работе были продемонстрированы результаты по исследованию влияния атомарного соотношения углерода/вольфрама в смеси прекурсоров на фазовый, гранулометрический состав и структуру частиц продуктов плазгодинамического синтеза системы вольфрам–углерод. Установлено, что наиболее оптимальным с позиции получения уникальной кубической фазы карбида вольфрама является соотношение C/W = 2.5, при котором обеспечивается ее выход до 95% в синтезируемом продукте. Главной особенностью получаемых частиц является формирование частиц со структурой „ядро–оболочка“, где в качестве оболочки выступает псевдоаморфный углерод. Обнаружено, что увеличение количества углерода в исходной смеси прекурсоров напрямую влияет на толщину этих оболочек. В дальнейшем такие структуры могут быть использованы для

создания электродов реакции получения водорода электрохимической ячейки.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00120) и в рамках Программы конкурентоспособности Томского политехнического университета.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H.J. Zheng, A.M. Yu, C.A. Ma. *Polyporous. Chin. Chem. Lett.*, **22** (4), 497 (2011). DOI: 10.1016/j.ccl.2010.10.051
- [2] L.H. Bennett, J.R. Cuthill, A.J. McAlister, N.E. Erickson, R.E. Watson. *Science*, **184** (4136), 563 (1974).
- [3] H. Chhina, S. Campbell, O.J. Kesler. *Power Sources*, **164** (2), 431 (2007). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.003
- [4] M.H. Lin. *Ceram. Int.*, **31** (8), 1109 (2005). DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.12.004
- [5] P. Schwartzkopf, R. Kieffer. *Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides and silicides*. (The Mac Millan Company, NY, 1953).
- [6] T.Y. Kosolapova. *Carbides: properties, production, and applications*. (Springer Science & Business Media, 2012).
- [7] L.E. Toth. *Refract. Mater. Ser.*, (Academic Press, NY and London, 1971), Issue 7, p. 91.
- [8] H.O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.* (William Andrew, 1996).
- [9] H.J. Scussel. *ASM Handbook*. (ASM International, 1992), v. 18, p. 795.
- [10] E.M. Garcia-Ayala, S. Tarancon, Z. Gonzalez, B. Ferrari, J.Y. Pastor, A.J. Sanchez-Herencia. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **84**, 105026 (2019). DOI: 10.1016/j.jrmhm.2019.105026
- [11] А.С. Курлов, А.И. Гусев. *Успехи химии*, **75** (7), 687 (2006). [A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Russ. Chem. Rev.*, **75** (7), 617 (2006). DOI: 10.1070/RC2006v075n07ABEH003606]
- [12] S. Tanaka, I. Bataev, H. Oda, K. Hokamoto. *Adv. Powder Technol.*, **29** (10), 2447 (2018). DOI: 10.1016/j.apt.2018.06.025
- [13] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *J. Phys. Chem. Solids*, **70** (1), 64 (2009). DOI: 10.1016/j.jpcs.2008.09.004
- [14] J. Kim, J.H. Jang, Y.H. Lee, Y.U. Kwon. *J. Power Sources*, **193** (2), 441 (2009). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.070
- [15] V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin. *Mater. Lett.*, **228**, 164 (2018). DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.003
- [16] A. Pak, A. Sivkov, I. Shanenkov, I. Rahmatullin, K. Shatrova. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **48**, 51 (2015). DOI: 10.1016/j.jrmhm.2014.07.025
- [17] H. Park, M.H. Kim, Y.K. Hwang, J.S. Chang, Y.U. Kwon. *Chem. Lett.*, **34** (2), 222 (2005). DOI: 10.1246/cl.2005.222
- [18] J.D. Oxley, M.M. Mdleleni, K.S. Suslick. *Catal. Today*, **88** (3–4), 139 (2004). DOI: 10.1016/j.cattod.2003.11.010

- [19] Z. Chen, M. Qin, P. Chen, B. Jia, Q. He, X. Qu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (30), 13005 (2016).  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.063
- [20] А.А. Сивков, А.Я. Пак, И.А. Рахматуллин, К.Н. Шатрова. *Российские нанотехнологии*, **9** (11–12), 63 (2014).
- [21] А.А. Сивков, А.Я. Пак. *ЖТФ*, **83** (4), 85 (2013).  
[A.A. Sivkov, A.Y. Pak. *Tech. Phys.*, **58** (4), 550 (2013)]
- [22] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электрооптический анализ*. (Металлургия, М., 1970).
- [23] C. Liu, Y. Wen, L. Lin, H. Zhang, X. Li, S. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (33), 15650 (2018).  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.087