УЛК 544.022.4661.665

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С ИЗМЕНЯЕМОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

© 2021 г. А. А. Сивков^{1, 2}, А. Насырбаев², Д. С. Никитин^{2, *}, И. И. Шаненков^{1, 2}, И. А. Рахматуллин²

¹Цзилиньский университет, Nanhu Road, 5372, Чанчунь, 130012 Китай

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия *e-mail: nikitindmsr@vandex.ru

Поступила в релакцию 06.10.2020 г. После доработки 20.11.2020 г. Принята к публикации 24.11.2020 г.

Приводятся результаты плазмодинамического синтеза нанокристаллического кубического карбида вольфрама. С использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами был реализован экспериментальный процесс, позволяющий получать до 95% кристаллической фазы WC_{1-x} . Показана возможность управления параметром 1-x (стехиометрическим соотношением) в данном соединении за счет изменения энергетики процесса и состава смеси исходных реагентов. Установлено, что изменение выделившейся энергии от 8 до 23 кДж и атомного соотношения исходных реагентов v(C)/v(W) от 0.6 до 2.5 позволяет управлять составом кубического карбида вольфрама в диапазоне от $WC_{0.64}$ до $WC_{0.78}$.

Ключевые слова: кубический карбид вольфрама, плазмодинамический синтез, стехиометрия, нестехиометрические соединения, рентгеновская дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0002337X2104014X

ВВЕДЕНИЕ

Сложным химическим соединениям свойственно возникновение нестехиометрии, когда химический состав не соответствует концентрации узлов кристаллических подрешеток. При этом нестехиметрические соединения могут иметь вполне устойчивую кристаллическую структуру, несмотря на недостаток или избыток каких-либо компонентов. Примером такого соединения является кубический карбид вольфрама WC_{1-x}, отличающийся "плавающей" стехиометрией.

Явления нестехиометрии в веществах всегда сопровождаются нарушением периодичности кристаллической решетки и возникновением дефектов, что напрямую влияет на важнейшие физические свойства материалов. в том числе электрофизические, оптические, магнитные, механические и др., и позволяет использовать нестехиометрические дефектные кристаллы в различных областях науки и техники. Указанные утверждения справедливы и для кубической фазы WC_{1-x}: общепринято, что ее свойства, в том числе каталитические, и параметры элементарной ячейки зависят от отношения C : W, т.е. от стехиометрии соединения [1, 2]. Изначально предполагалось, что система W-C аналогична более изученной системе Мо-С, поэтому обнаруженную в последней системе нестехиометрическую кубическую фазу β-МоС_{1-х} с узкой областью гомогенности (Мо₃С₂, или МоС_{0.67}) отождествляли с кубическим карбидом вольфрама WC_{1-x} ($WC_{0.67}$) [3]. Позднее удалось показать, что область гомогенности WC_{1-x} значительно шире: от $WC_{0.58}$ вплоть до достижения стехиометрического состава WC₁₀.

Таким образом, кубический карбид вольфрама WC_{1-х} имеет значительную область гомогенности, т.е. концентрационную область существования [4]. Существенная область гомогенности обуславливает принципиальную возможность управления стехиометрическим соотношением элементов в составе соединения, что, однако, до сих пор не было убедительно продемонстрировано.

Для синтеза WC_{1-x} обычно используют электроразрядные, электровзрывные и плазменные установки [5-7]. Ранее была показана высокая эффективность метода прямого плазмодинамического метода для синтеза нанодисперсного кубического карбида вольфрама [8].

Цель настоящей работы – показать, что посредством реализации метода прямого плазмодинамического синтеза можно управлять значением 1 - x в кубическом карбиде вольфрама WC_{1-x} за счет изменения энергетических параметров процесса и варьирования массового соотношения исходных реагентов m(C)/m(W).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет стехиометрического соотношения v(C)/v(W) в составе продукта возможен на основе нескольких известных эмпирических зависимостей, которые показывают взаимосвязь между величиной 1 - x и параметром кубической элементарной ячейки *a*, который определяется по положению основного максимума на дифрактограмме и межплоскостному расстоянию *d* в соответствии с выражением для кубической структуры

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d_{hkl}^2}$$

Для каждого рефлекса (*hkl*) и соответствующего межплоскостного расстояния d_{hkl} определялось значение параметра элементарной решетки a_{hkl} . По совокупности пяти рефлексов (111, 200, 220, 311, 222) кубической фазы WC_{1 – x} определялось среднее значение параметра элементарной решетки *a*, которое затем использовалось в 1 – *x*. Впервые эмпирическую зависимость 1 – x = f(a)получили А.С. Курлов и А.И. Гусев на основе анализа литературных данных и их аппроксимации [9]. Данная зависимость была использована для расчета значения 1 – *x* в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность управления составом кубического карбида вольфрама исследовалась с использованием метода прямого плазмодинамического синтеза, основные принципы которого подробно описаны в работе [8]. Принципиально система плазмодинамического синтеза состоит из трех основных элементов: емкостного накопителя энергии с возможностью управления зарядными параметрами; коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами; рабочей камеры-реактора, заполненной аргоном при нормальных условиях, в которой непосредственно происходит процесс синтеза. Возможность изменения накопленной энергии W_C (от 18.8 до 37.8 кДж) позволила варьировать значение выделившейся в процессе синтеза энергии W (от ~8 до ~23 кДж). Регистрация энергетических параметров ($U(\tau)$, $I(\tau)$) осуществлялась с использованием осциллографов Tektronix TDS2012, к которым подключались выводы от омического делителя напряжения и трансформатора Роговского соответственно. Кривые затухания скорости плазменного потока $(v(\tau))$ определялись на основе данных фоторегистрации (высокоскоростная камера Photron Fast-CAM 2.1).

В качестве исходных реагентов синтеза использовались технический углерод С (К-354, аморфный порошок) и вольфрам W (Plasma-Therm, чистота >99.7%, средний размер ~75 нм). Смесь исходных реагентов закладывалась в канал формирования плазменной структуры, располагающийся между графитовыми электродами магнитоплазменного ускорителя. Изменение массового соотношения m(C)/m(W) в диапазоне от ~0.04 до ~0.16 при одинаковом уровне выделившейся энергии (~23 кДж) позволило осуществлять управление стехиометрическим соотношением в соединении WC_{1-x}.

Синтезированный материал исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Си K_{α} -излучение). Для расчета стехиометрического соотношения проводили прецизионную съемку в диапазоне углов $2\theta = 30^{\circ}-50^{\circ}$ со скоростью 0.2 град/мин. С использованием данных рентгеновской дифрактометрии считали параметр элементарной решетки *a* и величину 1 – *x* (см. выше). Микроструктуру синтезированных дисперсных материалов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Phillips CM12).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших параметров плазмодинамического синтеза является величина вылелившейся энергии *W*, которая определяет величину скорости плазменного потока $v(\tau)$, а также давление и температуру в головном скачке уплотнения плазменной структуры. В углеродных системах, включая W-C и смежные системы Si-C и B-C, было показано влияние W на фазовый и гранулометрический составы продукта плазмодинамического синтеза [10, 11]. Однако выделившаяся энергия в силу влияния на динамику процесса оказывается одним из основных факторов, от которого зависит состав соединения WC_{1-x} в процессе осуществления синтеза. Кроме того, известно, что энергия воздействия наряду с мощностью являются известными факторами, управляющими соотношением элементов в нестехиометрических соединениях, в том числе карбидных [12, 13].

На рис. 1а приведены временны́е зависимости мощности разряда P и выделившейся энергии W при различной зарядной энергии накопителя W_C и массовом соотношении исходных реагентов m(C)/m(W) = 0.065. Выделившаяся энергия влияла на скорость плазменной струи, истекающей из графитового ускорительного канала (рис. 1б). Увеличение скорости плазменного потока вызывает повышение лобового сопротивления среды при взаимодействии с аргоновой атмосферой камеры-реактора и рост давления и температуры в головном скачке уплотнения. Изменение динамики неравновесного плазменного процесса объ-

СИВКОВ и др.



Рис. 1. Временны́е зависимости мощности разряда *P* и выделившейся энергии W(a); соответствующие кривые затухания скорости плазменного потока *v* после вылета из ускорительного канала (б): $W_C = 36.8$ (*I*), 27.0 (*2*), 18.8 кДж/моль (*3*).



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разной величине зарядной энергии накопителя $W_C(a)$; дифрактограммы в области главного максимума WC_{1-x}(111) (6): $W_C = 18.8$ (1), 27.0 (2), 36.8 кДж/моль (3).

ясняет возможность изменения состава соединения WC_{1-x} .

Рентгеновские дифрактограммы продуктов, синтезированных при разных значениях зарядной энергии накопителя, представлены на рис. 2а. При использовании $W_{\rm C} = 36.8$ кДж удалось получить наиболее чистый продукт, включающий ~95% фазы кубического WC_{1-x}. Понижение уровней зарядной и выделившейся энергий приводит к загрязнению продукта синтеза гексагональными модификациями карбида вольфрама WC и W₂C, а также вольфрамом W. Это объясняется снижением скорости плазменного потока, температуры в головном скачке уплотнения и, как следствие, скорости кристаллизации, которая является наиболее важным фактором, определяющим возможность формирования метастабильной модификации WC_{1-x} (более 10⁸ K/c) [14].

Данные рентгенофазового анализа (**РФА**) в диапазоне $2\theta = 36^{\circ} - 38^{\circ}$ (рис. 26) позволили установить факт постепенного смещения расчетных рентгеновских максимумов на примере WC_{1-x} (111), что свидетельствует об изменении параметра элементарной ячейки *а* синтезированного соединения.

С использованием методики оценки стехиометрического состава соединения WC_{1-x} на основе данных РФА была определена зависимость значения параметра 1-x от величины выделившейся в процессе синтеза энергии W (рис. 3). Установлено, что с ростом энергии до 23 кДж наблюдается суще-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 4 2021



Рис. 3. Зависимости параметра элементарной ячейки a и параметра 1 - x от величины выделившейся энергии W.

ственное снижение параметра 1 - x до значения ~0.64, что указывает на повышение степени модифицирования синтезированного материала. Причина такого влияния состоит в том, что величина выделившейся энергии является ключевым фактором формирования и закалки частиц синтезируемого материала, вследствие чего создание более динамичных условий синтеза приводит к получению более модифицированной структуры. При уменьшении выделившейся энергии до 8 кДж наблюдается формирование кубического карбида вольфрама WC_{0.78}, т.е. происходит смещение стехиометрического соотношения в сторону образования более стабильного соединения WC_{1.0}, поскольку кубический WC_{1-x} является структурной модификацией высшего гексагонального карбида вольфрама WC [4].

Другим фактором, который, очевидно, должен влиять на стехиометрию соединения WC_{1-x} , является изменение массового соотношения исходных реагентов m(C)/m(W) на этапе их закладки. Соотношение m(C)/m(W) изменяли в диапазоне от ~0.04 до ~0.16, что дало возможность оценить влияние вклада каждого химического элемента при его недостатке или избытке в протекающей плазмохимической реакции формирования фазы WC_{1-x} . В дальнейшем вместо m(C)/m(W) используется атомное соотношение исходных реагентов v(C)/v(W) для удобства интерпретации результатов в соответствии с известной фазовой диаграммой [9].

На рис. 4а приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разном соотношении v(C)/v(W). Наблюдаемые тенденции в изменении фазового состава при варьировании v(C)/v(W) объясняются особенностями фазовой диаграммы. Присутствие в зоне химической реакции излишнего углерода ведет к образованию высшего гексагонального карбида вольфрама WC, а также различных форм графита. На рис. 5а приведен микроснимок продукта, полученного при избытке углерода. Продукт представляет собой совокупность типичных монокристаллических частиц кубического WC1- x В кристаллических графитовых оболочках, расположенных в аморфной графитоподобной матрице, образование которой связано с избытком исходного углерода.

Судя по результатам РФА, рост содержания исходного вольфрама ведет к образованию низшего гексагонального карбида вольфрама W₂C. При этом продукт ожидаемо характеризуется отсутствием уг-



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разном соотношении прекурсоров (a); дифрактограммы в области главного максимума $WC_{1-x}(111)$ (6): v(C)/v(W) = 0.75 (*1*), 1.50 (*2*), 2.50 (*3*).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 4 2021



Рис. 5. Результаты просвечивающей электронной микроскопии для продуктов, синтезированных при v(C)/v(W) = 2.50 (a) и 0.75 (б).

леродной матрицы и преимущественно состоит из ограненных нанокристаллических частиц WC_{1-x} и W_2C (рис. 5б). Для получения относительно чистого кубического карбида вольфрама с минимальным содержанием гексагональных фаз в условиях плазмодинамического синтеза следует придерживаться использования соотношения v(C)/v(W), близкого к 1.

Проведенный в области $2\theta = 36^{\circ} - 38^{\circ}$ анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 46) показал смещение расчетных рентгеновских максимумов WC_{1-x} (111), что связано с изменением параметра элементарной ячейки *а* синтезируемого кубического карбида вольфрама. На рис. 6 приведена зависимость величины параметра элементарной решетки *а* и параметра 1 – *x* от атомного соотношения исходных реагентов v(C)/v(W). При увеличении со-



Рис. 6. Зависимости параметра элементарной ячейки *a* и параметра 1 - x от атомного соотношения прекурсоров v(C)/v(W).

держания закладываемого в канал формирования плазменной структуры технического углерода до соотношения v(C)/v(W) = 2.5 наблюдается ожидаемое повышение параметра 1 – x, что объясняется увеличением свободного углерода в зоне химической реакции и формированием кубического карбида вольфрама с большей концентрацией атомов углерода v(C)/v(W). При повышенной концентрации вольфрама v(C)/v(W) = 0.75 в исходном материале обеспечивается избыток вольфрама в зоне химической реакции и осуществляется плазмодинамический синтез $WC_{1-x} c 1 - x \approx 0.66$.

Таким образом, в настоящем исследовании впервые показана возможность управления стехиометрическим соотношением v(C)/v(W) в составе кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} . Продемонстрировано, что изменение выделившейся энергии от 8 до 23 кДж и атомного соотношения исходных реагентов v(C)/v(W) от 0.6 до 2.5 позволяет управлять стехиометрическим соотношением в диапазоне от $WC_{0.64}$ до $WC_{0.78}$. Данный результат может быть использован при создании электрокаталитических материалов с повышенной активностью, применяемых в реакциях для генерации водорода [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность изменения состава WC_{1-x} в пределах $1-x \approx 0.64-0.78$ за счет варьирования массового соотношения исходных реагентов m(C)/m(W) и величины выделившейся энергии.

Формирование кубического карбида вольфрама с параметром $1 - x \approx 0.64$, наиболее далеким от стехиометрического гексагонального карбида вольфрама WC, метастабильной структурной модификацией которого является WC_{1-x}, происходит при наибольшей величине выделившейся энергии и недостатке углерода в зоне химической реакции.

В целом в основном обеспечивается близость полученных значений параметра 1 - x (0.64–0.68) к теоретически наиболее вероятной величине для кубической фазы карбида вольфрама – WC_{0.67}, что еще раз доказывает формирование такой модификации в процессе плазмодинамического синтеза и правильность выбранной методики расчета значения параметра 1 - x.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Keller G., Erz R., Barzen I., Weiler M., Jung K., Ehrhardt H.* Mechanical Properties, Structure and Composition of Ion-Plated Tungsten Carbide Films // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 1294–1296.
- Abdelouahdi K., Sant C., Legrand-Buscema C., Aubert P., Perrière J., Renou G., Houdy P. Microstructural and Mechanical Investigations of Tungsten Carbide Films Deposited by Reactive RF Sputtering // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. № 22–23. P. 6469–6473.
- Rudy E., Windisch S. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Part I. Related Binary Systems. Ohio Air Force Materials Laboratory, 1967. P. 731.
- 4. *Курлов А.С., Гусев А.И*. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2014. С. 272.
- Lin M. H. Synthesis of Nanophase Tungsten Carbide by Electrical Discharge Machining // Ceram. Int. 2005. V. 31. № 8. P. 1109–1115.

- 6. *Tanaka S., Bataev I., Oda H., Hokamoto K.* Synthesis of Metastable Cubic Tungsten Carbides by Electrical Explosion of Tungsten Wire in Liquid Paraffin // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 10. P. 2447–2455.
- Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder // J. Alloys Comp. 2009. V. 481. № 1–2. P. 274–277.
- Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of Ultrafine Cubic Tungsten Carbide in a Discharge Plasma Jet // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 51–55.
- 9. *Курлов А.С., Гусев А.И*. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы WC // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 156–163.
- Рахматуллин И.А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.14.12. 2015. С. 156.
- Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Влияние энергетики плазмодинамического синтеза в системе Si-C на фазовый состав и дисперсность продукта // Рос. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 34-39.
- Majid A. A Perspective on Non-Stoichiometry in Silicon Carbide // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1277– 1283.
- Nishizawa J. Stoichiometry Control and Point Defects in Compound Semiconductors // Mater. Chem. Phys. 2000. V. 64. № 2. P. 93–115.
- 14. *Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K.* Microstructural Evolution and its Correlation with Hardening of WC–Ni Cemented Carbides Irradiated by High-Intensity Pulsed Ion Beam // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. № 19–20. P. 4146–4155.
- Shanenkov I., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Nikitin D., Zhu Y., Li J., Han W., Sivkov A. Composite Material WC_{1-x}@C as a Noble-Metal-Economic Material for Hydrogen Evolution Reaction // J. Alloys Comp. V. 834. 2020. P. 155116.