

УДК 661.878

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДЫ

© 2021 г. А. А. Сивков^{a, b}, И. И. Шаненков^{a, b}, Ю. Л. Шаненкова^{a, b}, Д. С. Никитин^{b, *},
И. А. Рахматуллин^b, А. И. Циммерман^b, Н. С. Шаненкова^b

^aCollege of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 PR China

^bИнженерная школа энергетики, Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Кубический карбид вольфрама WC_{1-x} получен в сверхзвуковой струе углерод-вольфрамовой электроразрядной плазмы, генерированной коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с графитовыми электродами. Кристаллическая фаза WC_{1-x} с массовым содержанием в продукте до 90% формируется в виде нанодисперсных частиц средними размерами до ~20 нм. В работе проанализировано влияние параметров газообразной среды (давление, тип) на процесс развития ударно-волновой структуры плазменной струи, истекающей в свободное пространство камеры-реактора, и на формирование частиц продукта синтеза. Определены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды камеры-реактора, а также показана возможность управления фазовым и гранулометрическим составом продукта плазмодинамического синтеза в системе W–C.

Ключевые слова: кубический карбид вольфрама, коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, плазмодинамический синтез, плазменная струя, нанодисперсные частицы, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, ударно-волновая структура.

DOI: 10.31857/S1028096021040142

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды вольфрама находят широкое применение при изготовлении металлообрабатывающих инструментов, изделий, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости, высокопрочных и износостойких сплавов [1–3]. Авторами работы [4, 5] была показана принципиальная возможность существования кубической фазы карбида вольфрама со стехиометрией WC_{1-x} , где $X = 0.6–1.0$, синтез которой осуществляется в достаточно узком интервале температур и соотношений атомарных масс углерода и вольфрама. Такие особенности затрудняют синтез данной кубической модификации карбида вольфрама большинством известных способов и крайне редко удается достичь высокой чистоты его выхода. Одним из путей, позволяющих синтезировать WC_{1-x} с высокой чистотой, является метод прямого плазмодинамического синтеза, осуществляемый при распылении электроразрядной вольфрам- и углеродсодержащей плазменной струи в свободное пространство рабочей камеры-реактора, заполненной инертной газовой атмосферой

(аргон). В данной работе проведены исследования по оценке влияния параметров газообразной среды (давления и типа) на характеристики синтезируемых материалов системы “вольфрам–углерод” и определены наиболее оптимальные параметры с позиции получения максимальной чистоты выхода кубического карбида вольфрама при минимальном среднем размере частиц [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмодинамический синтез кубического карбида вольфрама осуществлялся в системе, принципиально состоящей из емкостного накопителя энергии, коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) и рабочей камеры-реактора. Емкостной накопитель энергии предназначен для импульсного электропитания КМПУ, который представляет собой устройство для генерации и ускорения электроразрядной плазмы. Основные принципы формирования дугового разряда, его ускорения в коаксиальной системе и синтеза наночастиц подробно рассмотрены ранее

в работах [8, 9]. В рамках данного исследования было изучено влияние величины давления газообразного аргона, наполняющего рабочую камеру-реактор (форвакуум, 5×10^4 Па, 1×10^5 Па, 2×10^5 Па), и типа газообразной среды (аргон, азот) на фазовый и гранулометрический состав синтезируемых материалов системы “вольфрам–углерод”.

Для этого проведена серия экспериментов, основные энергетические параметры которой оставались неизменными: емкость накопителя энергии $C = 6/0$ мФ, зарядное напряжение $U_{зар} = 3/0$ кВ, величина накопленной энергии $W_c = 27.0$ кДж. В качестве исходного прекурсора плазмодинамической реакции использовалась смесь порошков вольфрама, полученного методом электровзрыва проводников, и ультрадисперсного углерода (сажа). Соотношение атомарных масс вольфрама и углерода в исходной смеси также оставалось неизменным и составляло $[C]/[W] = 1.0$. Камера-реактор предварительно вакуумировалась, после чего наполнялась необходимой газообразной средой при требуемом уровне давления, что контролировалось высокопрецизионным манометром.

В процессе истечения гиперзвуковой струи электроразрядной плазмы осуществлялась фоторегистрация с использованием высокоскоростной камеры Photron Fast CAM 1.1, после чего производилась обработка полученных данных с построением зависимостей скорости фронта головной ударной волны от расстояния, пройденного от среза ускорительного канала КМПУ. Фазовый состав и кристаллическая структура порошкообразных продуктов плазмодинамического синтеза исследовались методом рентгеновской дифрактометрии XRD (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, оснащенный монохроматором, CuK_{α} -излучение) с последующей обработкой в программной среде PowderCell 2.4 с использованием базы данных PDF4+. Анализ гранулометрического состава проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), при этом использовали электронный микроскоп Philips CM12, с последующим построением гистограмм распределения частиц по размерам на основании данных серии светлопольных изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования позволили установить принципиальную возможность получения кубического карбида вольфрама в системе плазмодинамического синтеза при проведении процесса в условиях распыления плазменной струи в атмосферу рабочей камеры-реактора, заполненной аргоном при нормальных условиях [10–12]. Известно, что в рассматриваемой систе-

ме давление газа существенно влияет на параметры плазменной струи, распыление дисперсного материала с границы головной ударной волны и, соответственно, гранулометрический и фазовый состав частиц [13, 14]. В этой связи проведена серия экспериментов по определению наиболее оптимальных параметров давления газовой среды с позиции получения максимального выхода фазы кубического карбида вольфрама. В качестве исследуемого газа был выбран аргон для предотвращения загрязнения конечного продукта примесями фазами, формирование которых возможно в условиях распыления материала в химически активную среду.

На рис. 1 приведены фотограммы процессов формирования и развития ударно-волновой структуры плазменной струи во времени в процессе ее истечения в газовую среду при различном давлении. Известные геометрические размеры ускорителя позволяют провести оценку скорости плазменной структуры при ее вылете из ускорительного канала и дальнейшем развитии для построения кривой закона движения ударного фронта – зависимости удлинения струи в осевом направлении от времени $l(t)$. Аппроксимации полученной аналитической функции и ее дифференцирование дают функцию затухания скорости во времени $v(t)$ или от расстояния от среза ускорительного канала $v(l)$. Ее экстраполяция к срезу ускорительного канала на интервале времени менее $5/0$ мкс дает оценочное значение скорости ударного фронта на срезе ускорительного канала v_c .

Характерной особенностью процесса развития ударно-волновой структуры струи является очень быстрое увеличение площади фронтальной поверхности головной ударной волны, испытывающей газодинамическое сопротивление покоящейся газообразной среды. На этапе формирования первой “бочки” ударно-волновой структуры (рис. 2) форма фронта головной ударной волны близка к сферической. С ее свободной поверхности, как это видно из рис. 2, происходит “смывание” и распыление в газообразной среде материала струи, накапливаемого в скачке уплотнения.

Распыленный в жидкой фазе материал кристаллизуется с образованием высокодисперсных частиц, размеры которых обусловлены скоростью распыления и параметрами состояния газообразной среды в камере-реакторе. В соответствии с классическими закономерностями газовой динамики сверхзвуковых течений, в свободном пространстве скорость фронта головной ударной волны быстро затухает за счет сопротивления покоящейся среды в условиях очень быстрого увеличения площади фронта головной ударной волны. По самым общим представлениям [4, 5] за-

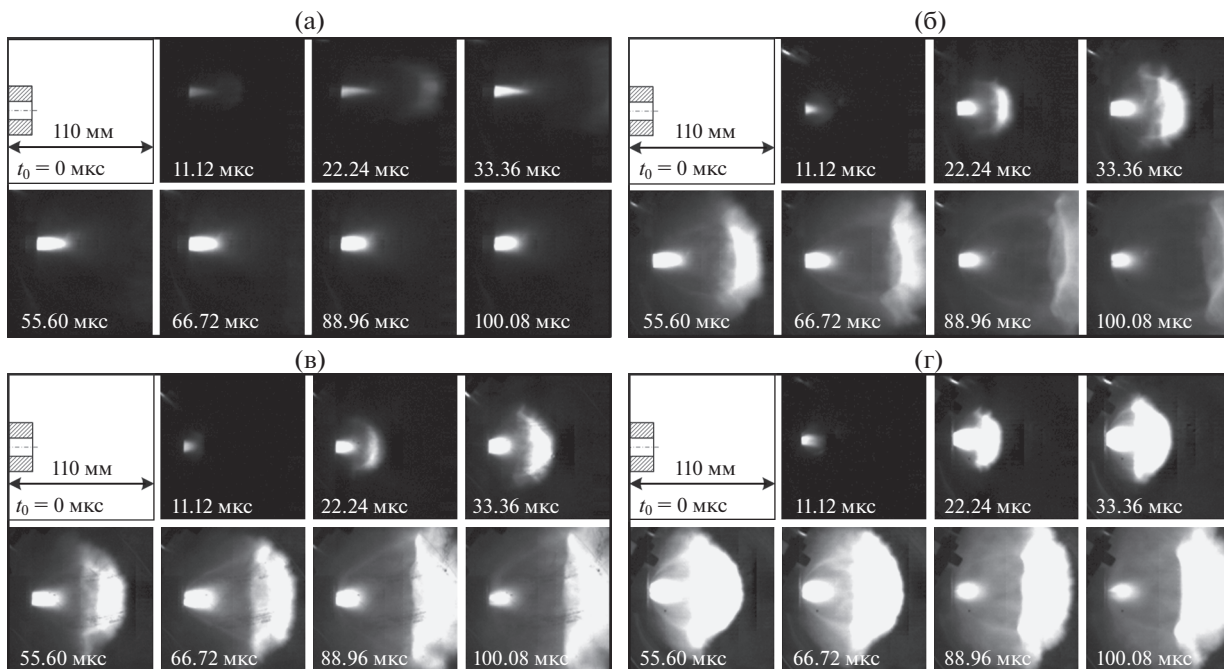


Рис. 1. Фотограммы вылета плазмы из ствола при разных давлениях в камере, а – 1×10^4 Па, б – 5×10^4 Па, в – 1×10^5 Па, г – 2×10^5 Па.

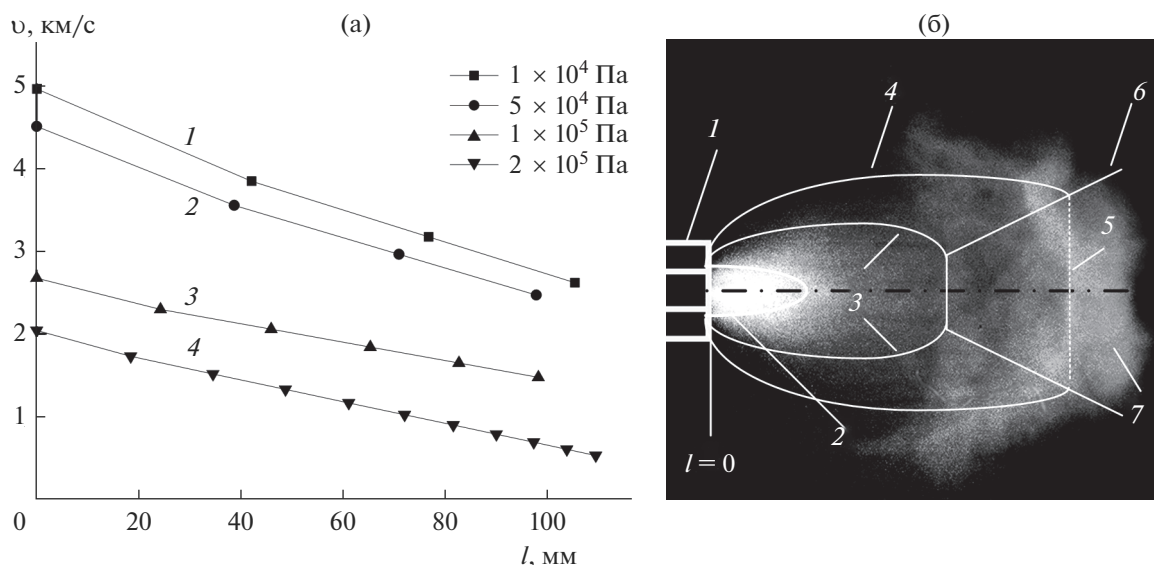


Рис. 2. Кривые затухания скорости v и кадр прямого скачка уплотнения ударно-волновой структуры плазменной струи: 1 – срез ускорительного канала; 2 – косой скачок уплотнения; 3 – висячий скачок; 4 – граница первой “бочки”; 5 – диск Маха; 6 – граница второй “бочки”; 7 – головная ударная волна.

медление A прямо пропорционально квадрату скорости v и параметру замедления k :

$$A = kv^2. \quad (1)$$

Это выражение качественно показывает, что замедление сильно возрастает с увеличением начальной скорости.

Фотограммы (рис. 2) демонстрируют формирование “бочкообразной” ударно-волновой структуры, границей первой “бочки” которой является диск Маха – скачок уплотнения в виде яркосветящегося диска в плоскости, перпендикулярной продольной оси течения. По мере нарастания мощности разряда и скорости течения он смеща-

ется вправо. Его положение в пространстве стабилизируется после прекращения роста мощности разряда на расстоянии около 120 мм от среза ускорительного канала (рис. 2). Визуально наблюдаемый интервал стабильного положения скачка уплотнения Маха является этапом квазистационарного течения. В этом скачке уплотнения накапливается материал струи, скорость массопереноса снижается до дозвуковой, возрастают давление и температура, о чем свидетельствует яркое свечение этой области.

За диском Маха формируется вторая “бочка” за счет возобновления сверхзвукового течения материала, накопленного в области уплотнения. Далее по мере снижения мощности разряда и скорости течения в ускорительном канале бочкообразная структура постепенно сжимается, диск Маха смещается в обратном направлении, и течение переходит в дозвуковой режим. В дозвуковом режиме происходит “ненужная” эрозия электрода-ствола, и из ускорительного канала выносятся эродированный углерод (миллиметрового и микронного размеров), который является примесным и который уже имеет возможность вступить в плазмохимическую реакцию с вольфрамом, ранее вылетевшим из канала в камеру-реактор. Это эффект является основным недостатком плазмодинамического метода, так как не только загрязняется материал, но и снижается эффективность использования как электромагнитной энергии, так и расходного материала ствола коаксиального ускорителя.

Представленные на рис. 2 скорости затухания электроразрядной плазменной струи по мере прохождения ударно-волновой структуры в свободном пространстве камеры-реактора демонстрируют значительное влияние давления в камере на начальную скорость струи v_c , а также на замедление сформированной плазменной струи в целом. Отмеченные ранее параметры, влияющие на характеристики скорости и замедления плазменной струи подтверждают, что плотность газобразной среды ρ оказывает непосредственное влияние на формирование и протекание ударно-волновой плазменной электроэрозионной структуры. При давлении в камере-реакторе p равном 1×10^4 Па (форвакуум) скорость плазменной струи на срезе ускорительного канала достигает $v_c \approx 5$ км/с. Увеличение давления от 1×10^4 до 2×10^5 Па сопровождается уменьшением v_c (с ~ 5.0 до ~ 2.0 км/с). Такое уменьшение скорости потока и ее переход из гиперзвуковой в сверхзвуковую несомненно должен сказываться на распылении материала и формировании частиц различного гранулометрического и фазового состава.

На рис. 3 представлены результаты XRD-анализа продуктов, синтезированных при форвакууме (давление 1×10^4 Па, рис. 3а) и при давлении

5×10^4 Па (рис. 3б), а также участки главных максимумов основных фаз системы W–C (рис. 3в–3е). В табл. 1 приведены количественные значения массы эродированного с поверхности ускорительного канала графитового материала m_1 , массы порошкообразных продуктов m_2 , а также результаты полнопрофильного рентгеноструктурного анализа полученных дифрактограмм: процентное содержание каждой из фаз ω , средний размер областей когерентного рассеивания (ОКР), уровень микроскажений решетки $\Delta d/d \times 10^{-3}$ и ее параметры (a , b , c). Кроме того, для всех материалов определялась степень кристалличности ξ с использованием специального программного обеспечения.

Анализ фазового состава показал, что продукт, полученный при форвакууме (рис. 1а и табл. 1), преимущественно состоит из металлического вольфрама W (№ 00-04-806, кубический, пространственная группа (SG): $Im-3m$ (no. 164), $a = 3.1648 \text{ \AA}$) и оксидов вольфрама WO_3 (№ 00-46-1096, кубический, SG: $P4/n2-1/c 2/c$ (no. 130), $a = 5.2759 \text{ \AA}$, $b = 5.2759 \text{ \AA}$, $c = 7.8462 \text{ \AA}$) и WO_2 (№ 00-86-134, моноклинная структура, SG: $P21/c$ (no. 14), $a = 5.57690 \text{ \AA}$, $b = 4.89860 \text{ \AA}$, $c = 5.66440 \text{ \AA}$), содержание которых составляет около 45 и до 40% соответственно. Кроме того, в незначительных количествах обнаружены карбиды вольфрама (α - W_2C (№ 00-035-0776, гексагональный, SG: $P-3m1$ (no. 164), $a = 2.997049 \text{ \AA}$, $c = 4.72793 \text{ \AA}$), WC (№ 00-051-0939, гексагональный, SG: $P-6m2$ (no.187), $a = 2.906319 \text{ \AA}$, $c = 2.837548 \text{ \AA}$)) и кубический WC_{1-x} (№ 00-020-1316, кубический, SG: $Fm-3m$ (no. 225), $a = 4.2355 \text{ \AA}$), суммарное содержание которых не превышает 15%.

Доминирование в продукте оксидных фаз и металлического вольфрама объясняется только тем, что в данном режиме в разреженной атмосфере остаются следы воздушной атмосферы ввиду несовершенства системы вакуумирования. Присутствие окислителя (кислорода) приводит к сгоранию большей части эродированного углерода и углерода, входящего в состав прекурсора. Это обуславливает формирование чистого металлического карбида вольфрама из-за недостатка углерода. Кроме того, часть распыляемого вольфрама также реагирует с кислородом с образованием оксидов WO_2 и WO_3 . Таким образом, несмотря на высокие скорости распыления (что должно приводить к получению более дисперсного продукта), данный режим является неудовлетворительным с позиции получения продукта с высоким содержанием кубического карбида вольфрама (согласно результатам XRD-анализа, приведенным в табл. 1, $WC_{1-x} = 4.00\%$).

Основной доминирующей фазой продуктов, полученных при более высоких давлениях ($5 \times$

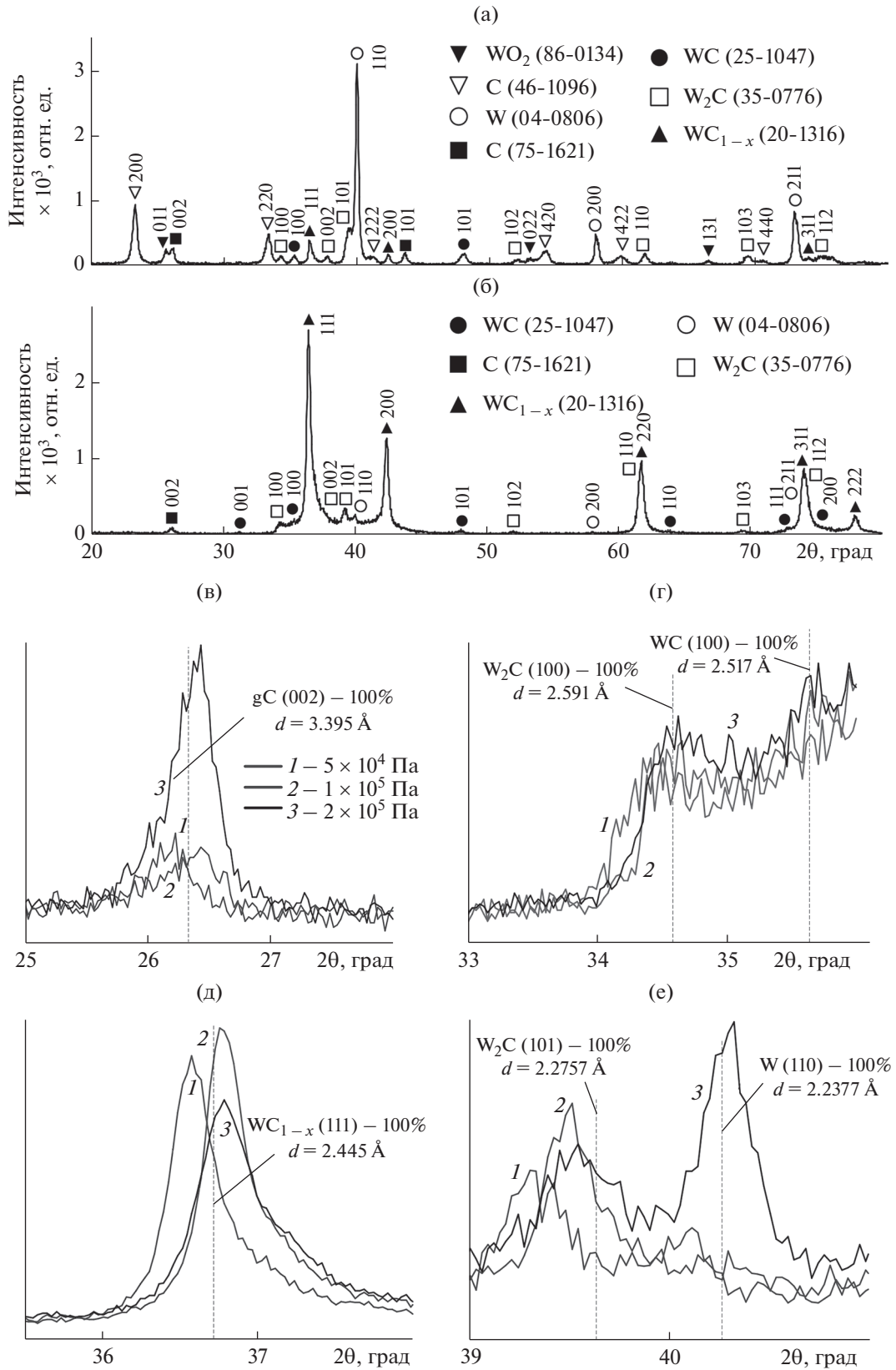


Рис. 3. Данные XRD-анализа продуктов, полученных при разных величинах давления в камере-реакторе: а – XRD-картина продукта, синтезированного при $P = 1 \times 10^4$ Па; б – типичная XRD-картина, характерная для продуктов, полученных при $P = 0.5\text{--}3.0$ атм.; в–е – выделенные участки 2θ с основными максимумами фаз системы W–C-продуктов, синтезированных при давлениях 5×10^4 Па, 1×10^5 Па, 2×10^5 Па.

Таблица 1. Результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа продуктов, полученных при давлениях 1×10^4 , 5×10^4 , 1×10^5 , 2×10^5 Па

<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %					
					WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC	WO ₂	WO ₃
0.1	0.20	0.12	86.0	ω , %	4.00	9.95	45.83	0.89	14.53	24.81
				ОКР, нм	14.74	25.98	43.66	23.17	15.50	17.22
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	3.62	0.50	1.01	1.46	1.87	0.93
				<i>a</i>	4.251	2.987	3.161	2.896	5.649	7.433
				<i>b</i>	—	—	—	—	4.820	7.507
				<i>c</i>	—	4.717	—	2.843	5.503	7.640
<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %					
					WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC	C	
0.5	0.20	0.33	57.4	ω , %	88.37	3.94	1.62	3.94	2.75	
				ОКР, нм	32.82	11.13	27.26	136.81	9.29	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	5.28	1.63	3.07	3.30	7.10	
				<i>a</i>	4.250	3.000	3.178	2.925	2.570	
				<i>c</i>	—	4.770	—	2.855	6.839	
				<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %	
WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC						C	
1.0	0.40	0.28	56.7	ω , %	90.06	3.49	1.24	3.21	2.00	
				ОКР, нм	37.56	14.14	19.00	18.16	44.54	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.15	2.81	3.06	1.81	4.33	
				<i>a</i>	4.234	3.000	3.164	2.915	2.370	
				<i>c</i>	—	4.780	—	2.847	6.890	
				<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %	
WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC						C	
2.0	0.15	0.35	49.5	ω , %	71.37	9.77	5.56	5.85	7.45	
				ОКР, нм	23.46	8.31	30.86	155.00	37.09	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.00	6.15	0.87	0.72	3.90	
				<i>a</i>	4.242	2.995	3.172	2.917	2.480	
				<i>c</i>	—	4.802	—	2.846	6.789	

$\times 10^4$ Па и выше), является кристаллическая фаза кубической сингонии WC_{1-x} (№ 00-020-1316, SG: *Fm-3m* (no. 225), параметры решетки $a = 4.2355 \text{ \AA}$) (рис. 4б–4е). В продукте обнаружено присутствие в небольших количествах исходных реагентов (C_{графит} и W), а также гексагональных фаз карбида вольфрама WC и W₂C. Как было отмечено ранее, в полном объеме представлена только XRD-кар-

тина продукта, синтезированного при давлении 5×10^4 Па. Однако, рассматривая более детально рефлексы основных фаз на выделенных областях 2θ (рис. 4в–4е), можно увидеть небольшие различия в составе продуктов плазмодинамического синтеза. При давлениях 5×10^4 и 1×10^5 Па дифрактограммы продукта отличаются минимальной интенсивностью максимума, соответствующего основному кристаллографическому на-

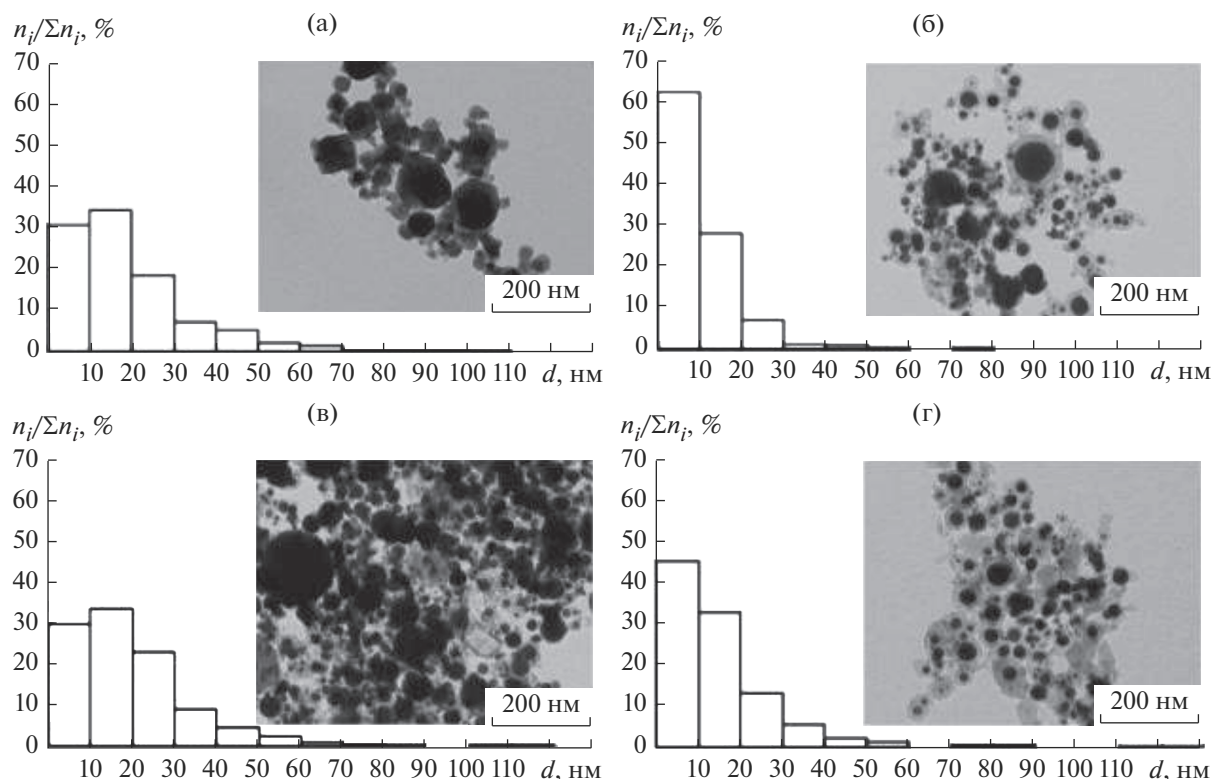


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам, ПЭМ-изображения продукта, полученного при: а – 1×10^4 Па, б – 5×10^4 Па, в – 1×10^5 Па, г – 2×10^5 Па.

правлению плоскостей (002) графитоподобного углерода (рис. 4в), что (в конечном счете) отражается на его минимальном массовом содержании в составе этих порошков (на уровне 2%). При этом дальнейшее увеличение давления приводит к росту содержания углерода.

Это может объясняться только тем, что скорость плазменного потока в таком режиме существенно ниже (рис. 2). Происходит торможение фронта головной ударной волны и интенсивный разогрев углеродного электрода-ствола вблизи среза ускорительного канала. Это приводит к его чрезмерной электроэрозии и попаданию в плазменный поток избыточного углерода, который кристаллизуется в чистом виде без образования карбидов.

Анализ положения на оси 2θ рефлексов основной фазы WC_{1-x} (рис. 3д) показал его практическое постоянство, лишь в случае эксперимента, полученного при давлении 5×10^4 Па, наблюдается его некоторое смещение в область больших межплоскостных расстояний. Это может определяться изменением параметра решетки и, соответственно, стехиометрией соединения. При этом интенсивности находятся практически на одинаковом уровне (за исключением эксперимента с $P = 2 \times 10^5$ Па). Выделенные участки для

других вольфрамсодержащих фаз (рис. 3г, 3е) дают основание утверждать, что во всех представленных экспериментах уровни отражений фаз W_2C и WC постоянны, однако за счет снижения интенсивности WC_{1-x} и роста содержания углерода суммарное их содержание в режиме работы с давлением 2×10^5 Па несколько возрастает. Таким образом, анализ фазового состава продуктов синтеза позволил выявить наиболее оптимальный диапазон давлений: 5×10^4 – 1×10^5 Па, позволяющий получать фазу кубического карбида вольфрама с чистотой до ~ 90 мас. %.

Полученные при разных давлениях продукты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии. По сериям светловольновых ПЭМ-снимков определялись средние размеры частиц и строились гистограммы их распределения (рис. 4). Практическое отсутствие углерода и наличие оксидных фаз обуславливает явно видимое отличие частиц порошка, синтезированного при давлении 1×10^4 Па. Данный продукт характеризуется отсутствием углеродной матрицы, которая присуща продуктам плазмодинамического синтеза системы $W-C$, полученным в обычных условиях, и состоит (в основном) из кристаллитов неправильной формы с естественной огранкой.

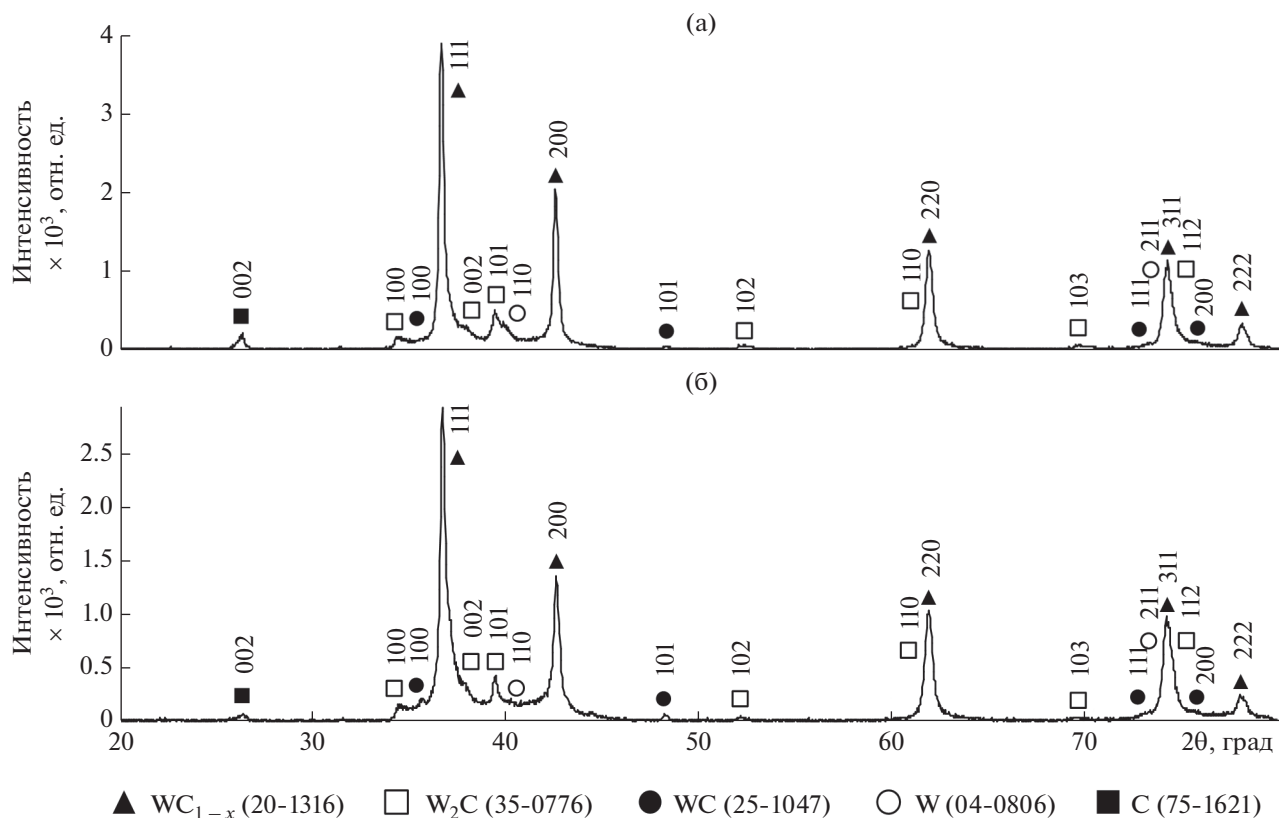


Рис. 5. Данные XRD-анализа продуктов, полученных при разных типах газообразной среды при давлении 1×10^5 Па: а – азот, б – аргон.

Анализ ПЭМ-снимков продуктов, полученных при давлениях $P = 5 \times 10^4$ – 2×10^5 Па, показывает незначительные отличия синтезированных частиц друг от друга. Все они имеют ядро округлой формы из плотного материала с ореолом из аморфного углерода. Гистограммы распределения частиц по размерам показывают, что для всех проведенных экспериментов их основная масса лежит в диапазоне размеров от нескольких нанометров до 30 нм. Однако наличие наиболее мелких частиц (1–10 нм) характерно для продукта, полученного при давлении 5×10^4 Па. Изменение размеров частиц напрямую связано с давлением в камере-реакторе в импульсном плазменно-динамическом процессе, а именно с развиваемыми скоростями плазменной структуры, которые задают скорость кристаллизации частиц. При уменьшении давления возрастает скорость ударно-волновой плазменной структуры как на срезе ускорительного канала, так и на всем рассматриваемом диапазоне расстояний в целом. Это обуславливает более высокую скорость распыления частиц и, соответственно, скорость охлаждения и кристаллизации частиц, которые также при этом возрастают. В таких условиях происходит форми-

рование наиболее мелких частиц практически одинакового размера. Таким образом, установлено, что изменением давления в рабочей камере-реакторе можно управлять не только фазовым составом синтезируемых материалов, но и дисперсностью частиц, добиваясь преимущественного их содержания в диапазоне до 20 нм.

В качестве альтернативы изменению давления в рабочей камере-реакторе была исследована возможность управления фазовым и гранулометрическим составом за счет использования другого типа газовой атмосферы. Для этого проведены сравнительные эксперименты в азоте и аргоне при одинаковом давлении 1×10^5 Па. XRD-картины синтезированных при этом материалов приведены на рис. 5, а результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа сведены в табл. 2.

Выбор азота в качестве альтернативной среды обусловлен его широким распространением, высокой энергией связи молекул и, соответственно, инертностью по отношению к вольфраму и углероду. Сравнение полученных дифрактограмм свидетельствует о практической идентичности полученных результатов и подтверждает отсут-

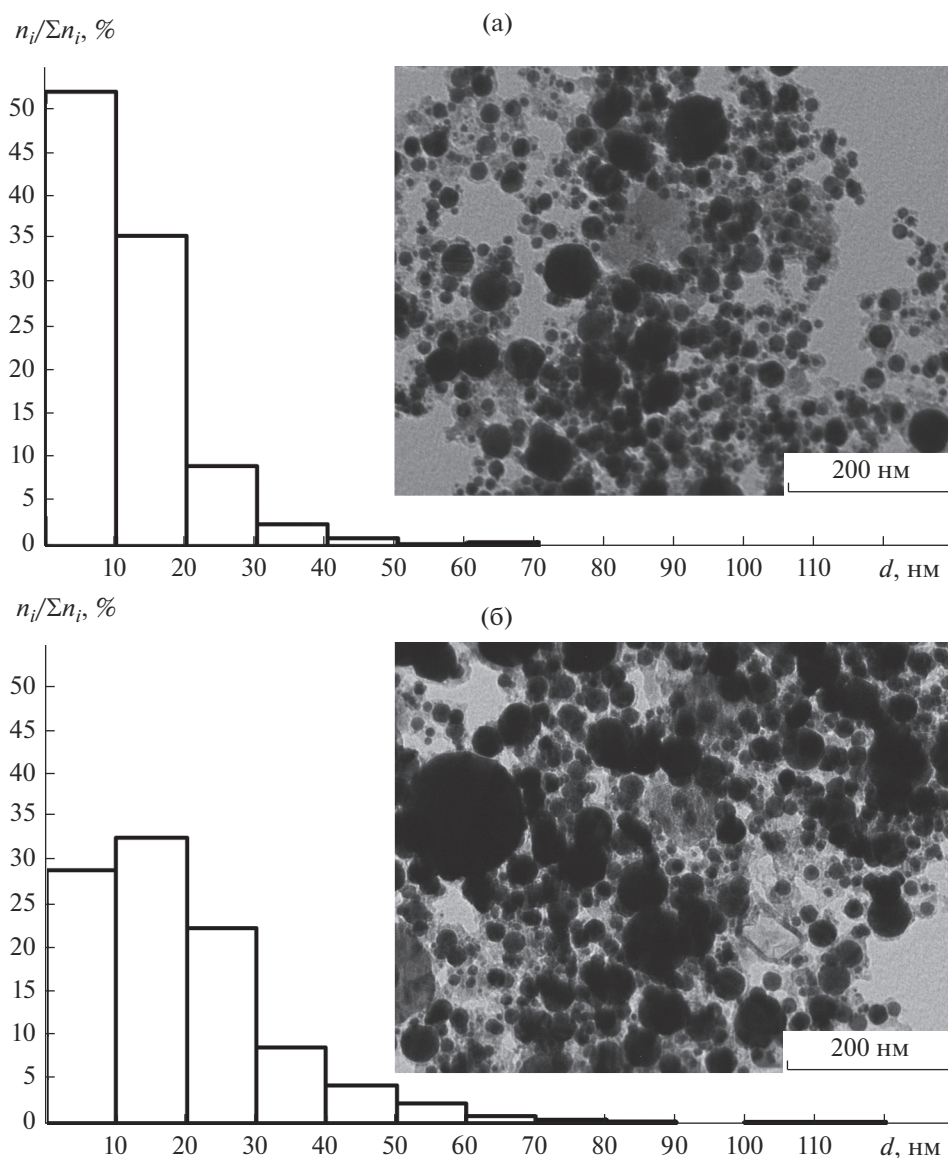


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам, ПЭМ-изображения продукта, полученного в различных средах: а – азот, б – аргон.

ствии нитридных фаз в продуктах, полученных в атмосфере азота (рис. 5а). При этом чистота выхода кубической фазы карбида вольфрама даже несколько выше, чем в экспериментах с аргоном (табл. 2).

По всей видимости, это также связано с особенностями распыления вольфрам-углеродной плазмы. При реализации процесса синтеза в азотной атмосфере скорость плазменного потока должна быть выше из-за меньшего сопротивления среды. Это будет приводить к увеличению скорости распыления, получению более мелких частиц и созданию благоприятных условий для

формирования именно кубической фазы карбида вольфрама. Данные предположения подтверждаются результатами просвечивающей электронной микроскопии и гистограммами распределения частиц по размерам, согласно которым наблюдается уменьшение их среднего размера при распылении плазменного потока в азотсодержащую атмосферу, наполняющую камеру-реактор (рис. 6). Это является положительным результатом проведенных исследований, поскольку подтверждает возможность реализации плазмодинамического синтеза кубического карбида вольфрама высокой чистоты при использовании более дешевого и распространенного газа (N_2).

Таблица 2. Результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа продуктов, полученных в газообразной среде азота и аргона (при давлении 1×10^5 Па)

№	m_1 , г	m_2 , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %				
					WC_{1-x}	W_2C	W	WC	C
N ₂	0.28	0.41	64.0	ω , %	91.10	3.43	0.95	1.53	2.99
				ОКР, нм	28.37	12.58	17.80	45.81	39.19
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	3.50	2.66	3.15	1.06	4.46
				a	4.237	2.991	3.173	2.908	2.515
				c	—	4.779	—	2.836	6.762
№	m_1 , г	m_2 , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %				
					WC_{1-x}	W_2C	W	WC	C
Ar	0.40	0.28	56.7	ω , %	90.06	3.49	1.24	3.21	2.00
				ОКР, нм	37.56	14.14	19.00	18.16	44.54
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.15	2.80	3.06	1.81	4.33
				a	4.234	3.002	3.161	2.915	2.370
				c	—	4.779	—	2.847	6.889

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты по плазмодинамическому синтезу материалов с преимущественным содержанием кубического карбида вольфрама в системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Исследовано влияние параметров газообразной среды (давление, тип) на процесс формирования и развития ударно-волновой структуры плазменной струи электроразрядной плазмы, истекающей в свободное пространство, а также на фазовый и гранулометрический состав синтезируемых при этом материалов. Определены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды, позволяющие не только синтезировать кубический карбид вольфрама с чистотой до ~90 мас. %, но и управлять средним размером получаемых частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka S., Bataev I., Oda H. et al. // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 10. P. 2447.
2. Zheng H.J., Yu A.M., Ma C.A. // Chin. Chem. Lett. 2011. V. 22. № 4. P. 497.
3. Chen Z., Qin M., Chen P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 30. P. 13005.
4. Курлов А.С., Гусев А.И. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 156.
5. Kurlov A.S., Gusev A.I. // Springer Ser. Mater. Sci. 2013. V. 184. P. 34.
6. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 51.
7. Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 11–12. С. 63.
8. Герасимов Д.Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2005. 190 с.
9. Шаненкова Ю.Л. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности плазмодинамическим методом: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2019. 157 с.
10. Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эпилон фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12, 05.09.02. Томск: ТПУ, 2018. 156 с.
11. Никитин Д.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния. Дис. ... канд. техн. наук. Томск, ТПУ, 2019.
12. Рахматуллин И.А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2015. 156 с.
13. Лебедев А.Д., Урюков Б.А. Импульсные ускорители плазмы высокого давления. Монография. АН СССР. Сиб. отделение. Ин-т теплофизики, 1990. 292 с.
14. Златин Н.А., Красильщиков А.П., Мишин Г.И. и др. Баллистические установки и их применение в экспериментальных исследованиях. М.: Наука, 1974. 344 с.

Plasma Dynamic Synthesis of Cubic Tungsten Carbide and the Influence of Gas Atmosphere Parameters

A. A. Sivkov^{1,2}, I. I. Shanenkov^{1,2}, Yu. L. Shanenkova^{1,2}, D. S. Nikitin^{2,*}, I. A. Rakhmatullin²,
A. I. Tsimmerman², N. S. Shanenkova²

¹College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 PR China

²School of Energy and Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russian Federation

*e-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Cubic tungsten carbide WC_{1-x} was obtained in a supersonic jet of carbon-tungsten electrical discharge plasma generated by a coaxial magnetoplasma accelerator with graphite electrodes. The WC_{1-x} crystalline phase with a mass content of up to 90% in the product is formed in the form of nanodispersed particles with average sizes up to ~20 nm. The paper analyzes the influence of the parameters of the gas atmosphere (pressure, type) on the development of the shock-wave structure of the plasma jet flowing into the free space of the reactor chamber and on the formation of product particles. The most optimal pressure ranges and the type of gaseous medium in the reactor chamber were determined. The possibility of controlling the phase and particle size distribution of the plasmadynamic synthesis product in the W–C system was also shown.

Keywords: cubic tungsten carbide, coaxial magnetoplasma accelerator, plasma dynamic synthesis, plasma jet, nanodispersed particles, transmission electron microscopy, shock wave structure.