

*Работы выполнены при поддержке гранта № 15-03-06528 Российского фонда фундаментальных исследований.*

**Список литературы:**

1. Jutaek N., Nayoun W. Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2013. – № 65. – P.622-648.
2. K.S. Barick, P.A. Hassan. Glycine passivated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for thermal therapy // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – № 369. – P. 96-102.
3. Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т. 12. – Вып.4. – С.501-512.

**Исследование кубического карбида вольфрама термографическими методами**

Шатрова К.Н., Пак А.Я.  
kns2@tpu.ru

*Научный руководитель: д.т.н., профессор, Сивков А.А., ТПУ ЭНИИ*

Карбид вольфрама широко используется для производства конструкционных и инструментальных материалов, которые можно эксплуатировать при высоких температурах, в агрессивных средах и при тяжелых нагрузках, благодаря высокой твердости, прочности, износостойкости, коррозионной устойчивости и термической стабильности этих свойств [1-5]. Кроме того, в последние годы большое количество статей повествуют о том, что нанодисперсный карбид вольфрама при добавлении небольшого количества платины и (или) палладия обладает высокой каталитической активностью, что позволяет рассматривать его как альтернативу чисто платиновому катализатору, который используется для получения водорода и генерации электричества в топливных элементах [6-9]. В настоящий момент данное свойство нанокарбида вольфрама является очень актуальным в электроэнергетической отрасли, так как платина – это благородный и дорогой металл, в связи с чем стоимость производства водорода и эксплуатации топливных элементов при использовании платинового катализатора является очень высокой. Таким образом, благодаря своим особым свойствам карбид вольфрама в нанокристаллическом состоянии вызывает большой интерес у ученых и исследователей.

В настоящее время существует большое разнообразие методов получения карбида вольфрама в нанокристаллическом состоянии [10-14]. Одним из таких методов является синтез ультрадисперсных порошков карбида вольфрама с помощью сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [15-16]. Целью данной работы является исследование синтезированных таким способом порошков кубического карбида вольфрама термическими методами.

Синтезированный материал без какой-либо предварительной обработки исследовался методами рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK $\alpha$ -излучение). Идентификация фаз продукта синтеза была выполнена с помощью базы структурных данных PDF2. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения проводилась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100F.

Процесс окисления карбида вольфрама был изучен с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализов (ДТА-ТГ) на термоанализаторе SDTQ600 при нагревании на воздухе в интервале температур от 50 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Отжиг полученных порошков в воздухе проводили в печи при скорости нагрева 10 °С/мин и последующим естественным охлаждением.

Известно, что температура горения дугового разряда составляет более нескольких  $10^4$  К [17]. Скорость плазмы, достигающая до 2-4 км/с, создает ультрабыстрое охлаждение до  $10^8$  К/с, что необходимо для формирования кубической  $WC_{1-x}$  кристаллической структуры [15, 18]. Согласно фазовой диаграмме, эти условия [19] приводят к образованию карбидов вольфрама.

На рисунке 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения продукта. Анализ микроэлектронных снимков показывает, что полученный продукт состоит из двух типов объектов. Первый – округлые частицы размером до 100 нм, темные, не пробивающиеся электронным пучком, соответствующие фазам карбида вольфрама. Второй – менее плотные объекты, нанодисперсного графиту.

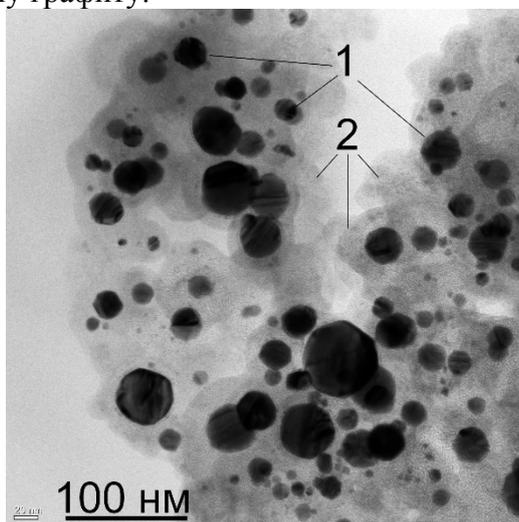


Рисунок 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Известно, что окисление карбидов вольфрама в воздухе начинается при  $\approx 450-500$  °С [20, 21] и зависит от среднего размера частиц [19]. Согласно гистограмме распределения частиц по размерам синтезированного кубического карбида вольфрама  $WC_{1-x}$  явно выраженный максимум распределения приходится на диапазон 20-40 нм [15].

Для определения термической стабильности синтезированного порошка  $WC_{1-x}$  были проведены термический анализ на воздухе. Результаты термографического анализа (ДТА-ТГ кривые) показаны на рисунке 2.

Согласно графику процесс окисления характеризуется сильным экзотермическим эффектом и увеличением массы образца. Температурный интервал до 400-450 °С соответствует сгоранию влаги и органических примесей [21], общей массой около 0,8%. Увеличение массы в диапазоне 500-800 °С, которая достигает 116%, обусловлено окислением  $WC_{1-x}$  до оксидов вольфрама. Результаты термического анализа соответствуют известным данным [19, 20], но температура процесса

окисления в данном исследовании оказалась выше. Увеличение стойкости к окислению может быть вызвано наличием углеродной матрицы в синтезированном порошке [22].

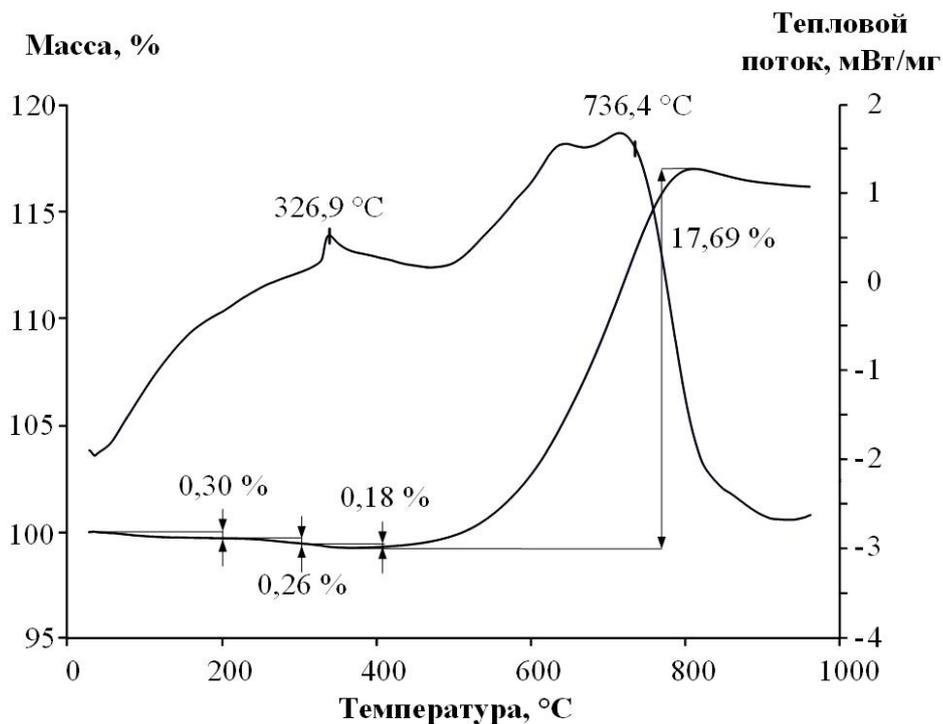


Рисунок 2. Результаты термогравиметрического анализа

Также был проведен отжиг порошка карбида вольфрама при температурах 500 °C и 780 °C для исследования фазового состава с помощью рентгеновской дифрактометрии (рисунок 2). После отжига при 500 °C никаких существенных изменений в цвете не было обнаружено, а после отжига при 780 °C цвет порошка из серого стал желтым. Рентгенограмма отжига порошка при 500 °C указывает на присутствие слабых максимумов, соответствующих оксидам вольфрама (рисунок 3), но при этом кубический карбид вольфрама остается главной фазой. Это можно объяснить тем, что в диапазоне 450-500 °C окисляется чистый вольфрам, что соответствует слабому увеличению массы на рисунке 3. При этом экзотермический эффект не обнаруживается из-за небольшого количества вольфрама (1-2%). Рентгенограмма образца, отожженного при 780 °C характеризуется наличием интенсивных максимумов оксидов вольфрама и исчезновением максимумов карбида вольфрама (рисунок 3). Этот результат хорошо согласуется с термогравиметрическим исследованием (рисунок 2). Также на рентгенограмме, соответствующей отжигу порошка при 780 °C присутствуют максимумы оксида алюминия  $Al_2O_3$ . Это объясняется использованием корундового тигеля для отжига образца.

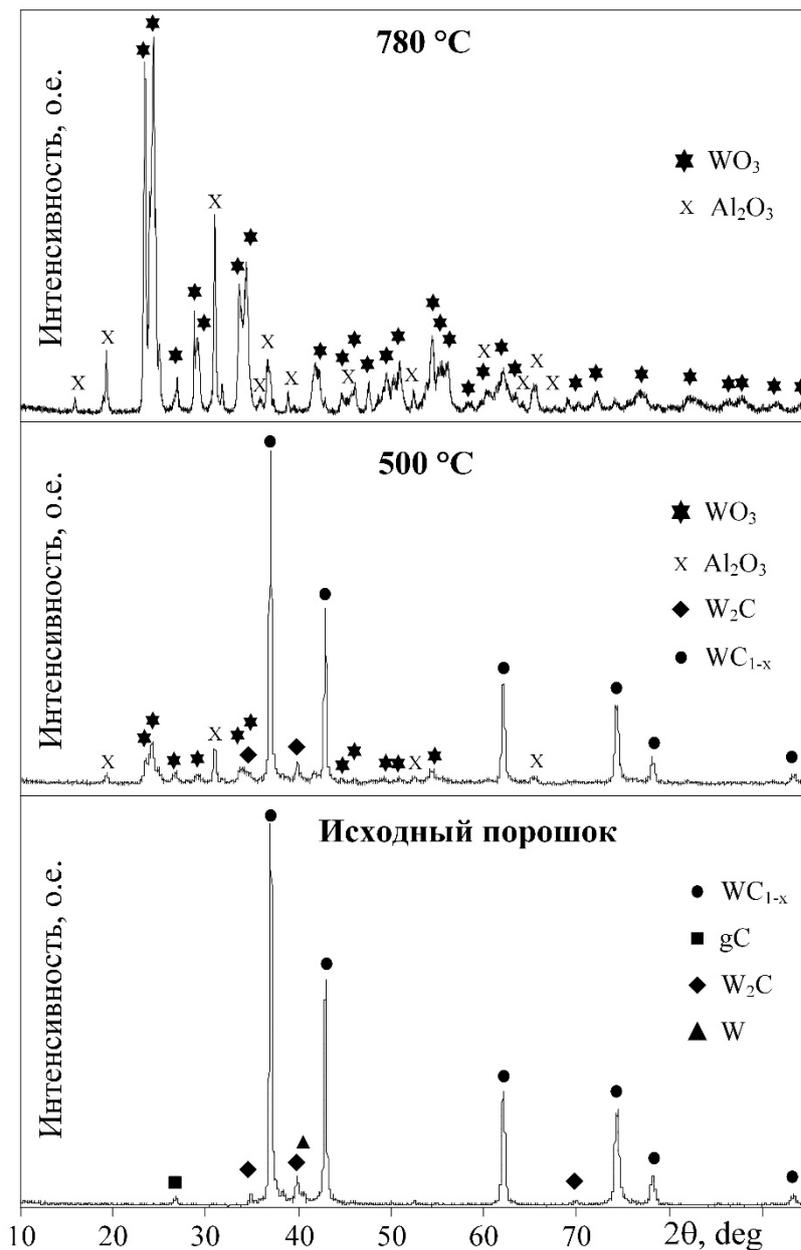


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного и отожженного в воздухе порошков

Таким образом, был получен порошок кубического карбида вольфрама с помощью импульсного коаксиального магнетоплазменного ускорителя. Полученный порошок является термически стабильным на воздухе до 500 °С и окисляется в температурном интервале 500-780 °С. Повышенная термическая стабильность синтезированного карбида вольфрама объясняется наличием углеродной матрицы и высокой скорости нагрева (100 °С/мин).

**Список литературы:**

1. Ren X., Miao H., Peng Zh. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. № 39. – P. 61-77.

2. Aravinth S., Sankar B., Kamaraj M., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Synthesis and characterization of hexagonal nano tungsten carbide powder using multi walled carbon nanotubes // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. № 33. – P. 53-57.
3. Meng H., Zhang Zh., Zhao F., Qiu T. Preparation of nanoparticles by twice ball milling // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. № 41. – P. 191-197.
4. Liu Y.Zh., Jiang Y.H., Zhou R., Feng J. Mechanical properties and chemical bonding characteristics of WC and W<sub>2</sub>C compounds // *Ceramics International*. 2014. № 40. – P. 2891-2899.
5. Hao Sh., Xu Y., Zhang Y., Zhao L. Improvement of surface microhardness and wear resistance of WC/Co hard alloy by high current pulsed electron beam irradiation // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. № 41. – P. 553-557.
6. Ma C., Kang L., Shi M., Lang X., Jiang Ye. Preparation of Pt-mesoporous tungsten carbide/carbon composites via a soft-template method for electrochemical methanol oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. № 588. – P. 481-487.
7. Nikolic V.M., Zugic D.L., Perovic I.M., Saponjic A.B., Babic B.M., Pasti I.A., Kaninski M.P.M. Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. № 38. – P. 11340-11345.
8. Ko A-R., Lee Y.-W., Moon J.-S., Han S.-B., Cao G., Park K.-W. Ordered mesoporous tungsten carbide nanoplates as non-Pt catalysts for oxygen reduction reaction // *Applied Catalysis A: General*. 2014. № 477. – P. 102-108.
9. Antolini E., Gonzalez E.R. Tungsten-based materials for fuel cell applications // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. № 96. – P. 245-266.
10. Singh H., Pandey O.P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore // *Ceramics International*. 2013. № 39. – P. 6703-6706.
11. Lin M.-H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining // *Ceramics International*. 2005. № 31. – P. 1109-1115.
12. Jin Y., Liu D., Li X., Yang R. Synthesis of WC nanopowders from novel precursors // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. № 29. – P. 372-375.
13. Tsai K.-M., Hsieh Ch.-Y., Lu H.-H. Sintering of binderless tungsten carbide // *Ceramics International*. 2010. № 36. – P. 689-692.
14. Ma J., Zhu S.G. Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010. № 28. – P. 623-627.
15. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. № 48. – P. 51-55.
16. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide // *Technical Physics Letters*. 2013. № 39. – P. 105-107.
17. Puric J., Dojcinovic I.P., Astashynski V.M., Kuraica M.M., Obradovic B.M. Electric and thermodynamic properties of plasma flows created by a magnetoplasma compressor // *Plasma Sources Science and Technology*. 2004. № 13. – P. 74-84.
18. 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 // *Surface and Coatings Technology*. 2012. № 206. – P. 4146-41455.

19. Kurlov A.S., Gusev A.I. Tungsten Carbides and W-C Phase Diagram // Inorganic Materials. 2006. № 42. – P. 121-127.
20. Jung W.-G. Recovery of tungsten carbide from hard material sludge by oxidation and carbothermal reduction process // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. № 20. – P. 2384-2388.
21. Luthin J., Linsmeier Ch. Influence of oxygen on the carbide formation on tungsten // Journal of Nuclear Materials. 2001. № 290-293. – P. 121-125.
22. Abad M.D., Muñoz-Márquez M.A., Mrabet S.E., Justo A., Sánchez-López J.C. Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2010. № 204. – P. 3490-3500.

### **Разработка технологии плазмодинамического синтеза ультрадисперсного монокристаллического порошка оксида цинка**

Водопьянов Е.М.  
*headfire94@gmail.com*

*Научный руководитель: к.т.н., доцент, Ивашиутенко А.С., кафедра ЭПП  
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет*

В последние десятилетия наблюдается большой интерес в исследовании оксида цинка (ZnO). Это уникальный функциональный материал с высокой подвижностью электронов, высокотемпературной проводимостью, большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ) и энергией связи экситонов (60мэВ), обладающий полупроводниковыми, пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами, которые позволяют использовать его для широкого спектра устройств. Оптические и электрические свойства находят применения в таких устройствах как солнечные батареи, фотодетекторы, лазерные диоды, светодиоды, датчики загазованности, биосенсоры, нелинейные ограничители перенапряжения, тонкопленочные транзисторы и др. Антибактериальные, и дезинфицирующие свойства, биосовместимость, а также способность к отражению ультрафиолетового излучения находят применение в текстильной и полимерной промышленности, парфюмерии, косметике, медицине [1-4].

С другой стороны, оксид цинка привлекает внимание своей способностью принимать различные формы наноструктур: нанопроволоки, наноленты, нанокольца, нанорешетки, наносферы, нановолокна, нано-тетраподы и гетероструктуры, которые представляют интерес для широкого круга применений [5].

Ультрадисперсный порошок оксида цинка был получен универсальным плазмодинамическим методом в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы. Струя генерируется импульсным (до  $10^{-4}$  с), сильноточным ( $10^5$  А), коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [6], конструкция которого представлена на рис.1.