

**ВЛИЯНИЕ МАССЫ ПРЕКУРСОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

К.Н. Шатрова, И.И. Шаненков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: shatrova.xiusha@yandex.ru

**MASS PRECURSORS EFFECT ON PHASE COMPOSITION OF PLASMA DYNAMIC
SYNTHESIS PRODUCT**

K.N. Shatrova, I.I. Shanenkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: shatrova.xiusha@yandex.ru

***Abstract.** In this paper, the precursor optimal amount to obtain the purest of cubic tungsten carbide WC_{1-x} by direct plasmodynamic synthesis were determined. The synthesized products were examined by X-ray diffractometry. According to the X-ray patterns cubic tungsten carbide powder with 92 % (wt) WC_{1-x} was obtained using tungsten mass of 0,6 g.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание уделяется электрокаталитическим свойствам карбидов вольфрама, т.к. они могут выступать в качестве подложки для платинового катализатора, что позволит снизить стоимость топливных элементов и повысить их эффективность [1, 2].

Известно, что гексагональный карбид вольфрама со стехиометрией WC является доминирующей фазой в системе углерод-вольфрам. Тем не менее, существуют еще две менее распространенные фазы W_2C и WC_{1-x} , причем кубическая фаза WC_{1-x} отличается узким диапазоном температурной стабильности, что делает ее наиболее трудной для получения в сравнении с гексагональными WC и W_2C [3].

Согласно недавнему теоретическому анализу [4], плотность состояний вблизи уровней Ферми фазы WC_{1-x} в 2 раза больше, чем у W_2C и в 6 раз больше, чем у WC. Это дает основания предполагать, что WC_{1-x} может быть наиболее активным катализатором среди указанных трех фаз карбида вольфрама. В связи с этим кубический карбид вольфрама WC_{1-x} в настоящее время является объектом активных исследований.

К настоящему моменту опубликован ряд статей [5–7], в которых удалось синтезировать кубическую модификацию карбида вольфрама, причем продукт плазмодинамического синтеза показывает наилучшие результаты с позиции выхода кубической фазы. В данной работе проведено исследование по определению оптимального количества исходного реагента с целью получения продукта с как можно большим содержанием кубического карбида вольфрама WC_{1-x} , путем прямого плазмодинамического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемый способ основан на использовании сильноточного (порядка 10^5 А), импульсного (порядка 10^{-4} с), коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами. Подробно методика проведения эксперимента описана в наших предыдущих работах [7, 8].

Была проведена серия из трех экспериментов. В качестве исходного реагента использовался микронный порошок вольфрама массой 1,0 г, 0,7 г и 0,6 г, который закладывался в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда. Синтезированные продукты без предварительной подготовки анализировались методом рентгеновской дифрактометрии при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54$ Å) с графитовым монохроматором Shimadzu CM-3121 при шаге 0,02 град и выдержке 1 с. Качественный рентгенофазовый анализ был проведен с использованием эталонов из базы структурных данных PDF2+.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при закладке исходного вольфрама массой 1,0 г (1), 0,7 г (2) и 0,6 г (3). Как видно из дифрактограмм, при массе вольфрама 1,0 г и 0,7 г в продукте синтеза присутствуют, помимо основной фазы - WC $_{1-x}$, гексагональные фазы – W и W $_2$ C, причем максимумы как W $_2$ C, так и W являются достаточно интенсивными. При уменьшении массы закладки вольфрама до 0,6 г отражения, соответствующие чистому W, исчезают, а также снижается интенсивность максимумов W $_2$ C, при этом процентное содержание фазы WC $_{1-x}$ составляет 92 % (масс).

Данные изменения можно объяснить, используя фазовую диаграмму системы W – C [3]. По всей видимости, при массах закладки 1,0 г и 0,7 г наблюдается избыток вольфрама. Поэтому в процессе охлаждения карбид-вольфрамовой плазмы до температуры ~ 3000 К первоначально образуется кубическая фаза WC $_{1-x}$, связывая основную часть присутствующего углерода, что приводит к снижению его атомного содержания в плазме. В связи с недостатком углерода при дальнейшем охлаждении образуется W $_2$ C, а также остается некоторое количество чистого вольфрама (область 1 на рис. 2). При закладке вольфрама 0,6 г. также сначала образуется WC $_{1-x}$, а затем при снижении температуры образуется гексагональный карбид вольфрама W $_2$ C (область 2 на рис. 2). Тем не менее, отсутствие следов чистого W свидетельствует о том, что такая масса закладки является наиболее оптимальной с позиции соотношения атомного содержания W и C, что позволяет сместить рабочую область в регион 2 и избавиться от присутствия других «лишних» фаз.

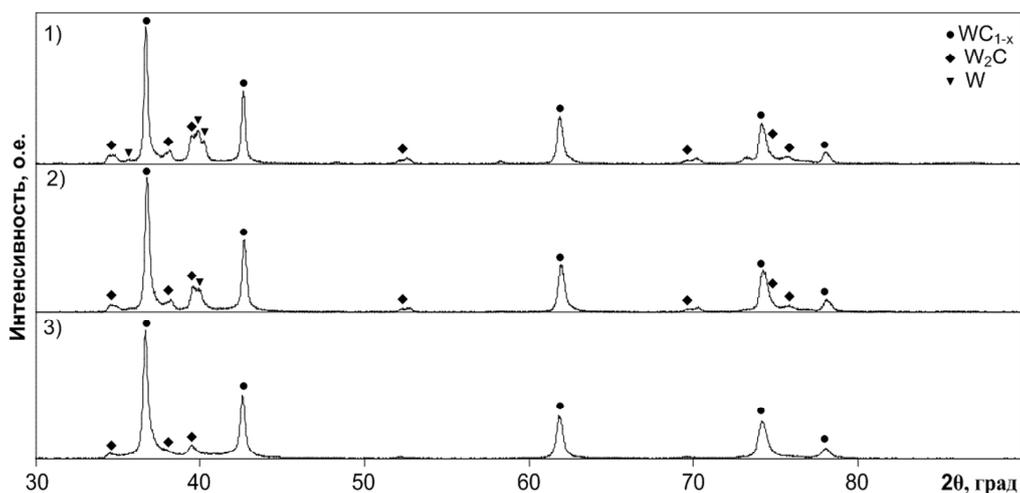


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза

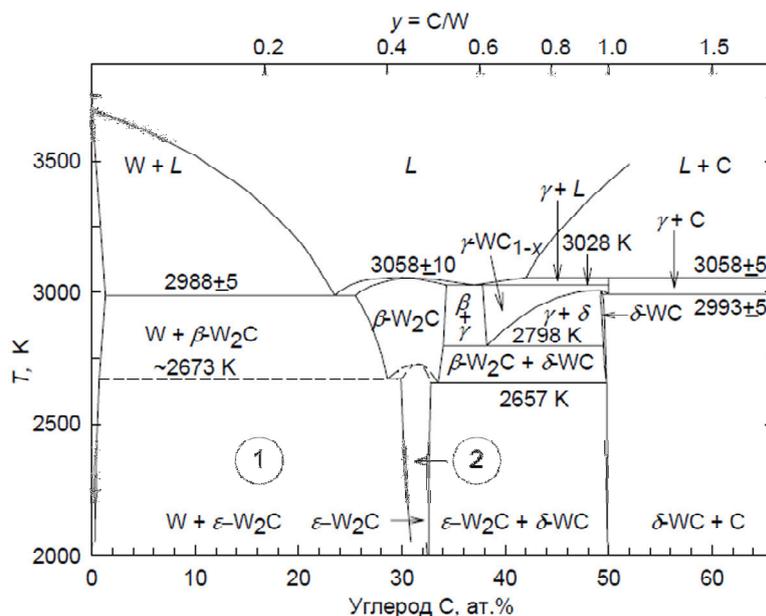


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы W – C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы было определена оптимальная масса закладки исходного реагента для получения наиболее чистого кубического карбида вольфрама WC_{1-x} путем прямого плазмодинамического синтеза. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, при массе закладываемого исходного вольфрама, равной 0,6 г, выход фазы кубического карбида вольфрама увеличивается до 92 % масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolic V.M., Perovic I.M., Gavrilov N.M., Pašti I.A., Saponjic A.B., Vulic P.J., Karic S.D., Babic B.M., Marceta Kaninski M.P. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages // *Int. Journal of Hydrogen energy*. – 2014. – № 39. – P. 11175–11185.
2. He C., Meng H., Yao X., Shen P.K. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // *Int. Journal of Hydrogen energy*. – 2012. – № 37. – P. 8154–8160.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. – 272 с.
4. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2009. – V. 70. – № 1. – P. 64–71.
5. Gao Y., Song X., Liu X., Wei C., Wang H., Guo G. On the formation of WC_{1-x} in nanocrystalline cemented carbides // *Scripta Materialia*. – 2013. – V. 68. – № 2. – P. 108–110.
6. Zheng H.J., Yu A.M., Ma C.A. Polyporous $C@WC_{1-x}$ composite and its electrocatalytic activity for p-nitrophenol reduction // *Chinese Chemical Letters*. – 2011. – V. 22. – № 4. – P. 497–500.
7. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2015. – № 48. – P. 51–55.
8. Sivkov A.A., Pak A.Y., Shanenkov I.I., Kolganova Y.L., Shatrova K.N. Synthesis of ultra dispersed graphite-like structures doped with nitrogen in supersonic carbon plasma flow // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – V. 66. – № 1. – 012001.