

06

Получение образцов карбидов в плазме дугового разряда

© В.И. Подгорный,¹ Б.З. Белашев,² Р.Н. Осауленко,¹ А.Н. Терновой²

¹Петрозаводский государственный университет,
185910 Петрозаводск, Россия

²Институт геологии Карельского научного центра РАН,
185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: podgvlad@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 22 июня 2012 г. В окончательной редакции 8 ноября 2012 г.)

Разработана методика получения карбидов железа, кремния, титана и вольфрама в условиях аргонового дугового разряда с графитовыми электродами. Обнаружено, что введение в межэлектродный зазор атомов железа, кремния и титана приводит к уменьшению падения напряжения на зазоре, а добавление атомов вольфрама — к его увеличению. Рентгеноструктурное исследование синтезированных порошкообразных веществ показало наличие в них микрокристаллов карбидов и графита. Произведена оценка их относительного содержания по соотношению интенсивностей рефлексов. Исследования морфологии синтезированных порошков показали, что наиболее крупные частицы свойственны карбиду титана и наиболее мелкие — карбиду железа. Измеренные спектры комбинационного рассеяния синтезированных порошков подтвердили наличие в них микрокристаллов графита и карбидов.

Введение

Карбиды находят широкое применение во многих областях промышленности. К настоящему времени разработаны многочисленные методы их получения, отличающиеся структурой и размерами кристаллов конечного продукта, сортом и количеством примесей [1]. В этом отношении синтез карбидов из химических элементов при высоких температурах в вакууме является одним из самых чистых. Одной из разновидностей этого метода является их получение в условиях дугового разряда с графитовыми электродами [2].

Целью настоящей работы является исследование особенностей метода, состава образцов, структуры и морфологии различных карбидов, синтезированных в одинаковых условиях дугового разряда с графитовыми электродами в среде аргона.

Экспериментальная установка и методика исследований

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной камеры цилиндрической формы диаметром 80 мм, системы напуска газа и источника выпрямленного напряжения 60 В [3]. Катодом служила графитовая пластинка размером 30 × 15 × 5 мм. В качестве распыляемого анода использовались графитовые стержни диаметром 6 мм, в центре которых высверливалась цилиндрическая полость диаметром 2,5 мм и высотой 50 мм. Эта полость заполнялась одним из элементов синтезируемого карбида либо в виде порошка (в случае Si), либо в виде набора отрезков проволоки (в случае W и Fe), либо фольги (в случае Ti). Электроды размещались в горизонтальном положении с торцов разрядной камеры. Анод имел возможность перемещения вдоль своей оси. Камера размещалась

внутри вакуумного колпака. Через смотровые окна, имеющиеся на колпаке, можно было визуально контролировать процессы поджога и горения дуги. С помощью форвакуумного насоса колпак откачивался до давления остаточных газов $p \cong 1$ Па. После этого рабочий объем заполнялся аргоном марки ВЧ.

Поджог дуги осуществлялся путем разогрева электродов при их кратковременном замыкании. Межэлектродный зазор в рабочем режиме регулировался в пределах 0,1–1 мм. Ток дуги варьировал в диапазоне от 60 до 75 А, а давление аргона — от $1 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ Па. Время горения дугового разряда составляло 20–30 мин.

Объектами исследования служили продукты распыления, образующиеся на стенках разрядной камеры и на катоде. Морфология этих веществ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200 и оптических микроскопов. Элементный анализ производился с помощью электронного растрового микроанализатора Vega-Teskan. Рентгеноструктурные исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исследовались с помощью спектрометра Nicolet Almega XP Dispersive Raman с использованием лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 15–500 мВт.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Особенностью плазмы аргонно-дугового разряда в режиме синтеза карбидов является наличие в ней ионов и атомов не двух разновидностей (аргона и углерода), как в случае формирования фуллеренов в аргоновой дуге [4], а трех сортов: аргона, углерода и металла (или кремния). В данном случае аргон выполняет, очевидно, ту же роль буферного газа, что и при формировании

Напряжение горения U_b и ток разряда I_d дуг с различными электродами

Электроды	C–C	C–C(Fe)	C–C(Ti)	C–C(Si)	C–C(W)
U_b, V	22	18–20	18	20–21	23–24
I_d, F	75	60	75	60	75

фуллеренов, а именно аргон обеспечивает стабильность горения дуги и осуществляет отбор избытка теплоты (энергии) от кластеров, молекул и атомов и перенос этого избытка на водоохлаждаемые стенки разрядной камеры. При этом давление аргона в разрядной камере практически совпадает с соответствующим значением в режиме получения фуллеренов, а параметры дуги в режиме синтеза карбидов несколько отличаются от соответствующих значений при получении фуллеренов. Кроме того, в отличие от режима дуги с термокатодом в [4] в нашем случае практически при всех использованных анодах дуга преимущественно горела в режиме с катодным пятном, что визуально фиксировалось по перемещению светящегося пятна по поверхности катода или катодного депозита.

В таблице производится сравнение значений напряжения горения дуги U_b и тока разряда I_d дуг в режиме получения фуллеренов (C–C) с их значениями в режимах синтеза карбидов.

Как видно, введение атомов железа, титана и кремния в межэлектродный зазор приводит к некоторому уменьшению напряжения горения дуги, т.е. в этих условиях электропроводность плазмы увеличивается, а введение малоподвижных атомов вольфрама, наоборот, увеличивает U_b . Мощность дуги также достаточно сильно зависит от сорта добавки. Отсюда следует, что температуры и концентрации электронов, ионов и атомов аргона и углерода в дуге в режиме синтеза карбидов могут несколько отличаться от их значений в режиме получения фуллеренов. В этих условиях концентрации атомов и ионов металла в дуге, как и степень их ионизации, в значительной мере будут зависеть от сорта этих частиц. Так, в случае синтеза карбида железа в плазме могут существовать, по-видимому, ионы Fe^{+1} , Fe^{+2} и даже Fe^{+3} .

Во всех случаях синтеза после прекращения горения дуги на стенках камеры визуально наблюдался порошок черного цвета, а в случае анода с Si образовывался порошок желто-зеленого цвета. При этом на катоде всегда формировался достаточно хрупкий квазицилиндрической формы осадок (депозит) из испаряемого вещества анода.

На рис. 1 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм этих порошков. На всех дифрактограммах 1–4 наблюдаются достаточно четкие и узкие рефлексы. На кривой 1 эти рефлексы идентифицируются с линиями Fe_3C ромбической сингонии (пространственная группа (п.г.) $Pbnm$) (пики $b, c, d, e, f, g, i, k, m, n, o, q$) и линиями α -Fe объемноцентрированной кубической

(ОЦК) структуры (пики h, p) [5]. Рефлексы a, r на этой дифрактограмме соответствуют гексагональному графиту. Тот факт, что графит представлен на кривой 1 только двумя отражениями, связан со значительным перекрытием остальных его линий с максимумами рефлексов карбида железа и железа. На кривой 2 рефлексы b, d, i, j, k соотносятся с линиями гранцентрированной кубической решетки карбида кремния SiC (п.г. $F-43m$) и рефлексы a, e, f, g, h, l — с линиями гексагонального графита [5]. На кривой 3 рефлексы b, c, g, j, k совпадают с линиями, соответствующими карбиду вольфрама WC (п.г. $P-6m2$), и рефлексы a, e, f, h, i, l — с линиями графита. На дифрактограмме 4 рефлексы b, c, h, i, j относятся к линиям карбида TiC кубической структуры (п.г. $Fm3n$) и рефлексы a, d, e, f, g, k — к линиям графита.

По соотношению интенсивностей рефлексов на дифрактограммах 1–4, соответствующих максимумам интенсивностей ($I = 100\%$) каждой фазы, можно оценить примерную концентрацию фаз в исследуемых порошках. Такая оценка дает для Fe_3C концентрацию $c = 23\%$, для карбида кремния — 75% , карбида вольфрама — 3% и карбида титана — 40% .

Как видно из приведенной оценки (и, вообще говоря, из соотношения интенсивностей на дифрактограмме 3), выход карбида вольфрама в дуге был наименьшим из всех используемых добавок в аноде. Этот факт можно связать с достаточно низкой концентрацией атомов и ионов вольфрама в дуге, обусловленной его достаточно высокой температурой плавления ($\approx 3400^\circ C$). С этих же позиций можно объяснить тот факт, что второй наибольшей составляющей продукта синтеза были частицы гексагонального графита (свыше 90%).

В случае анодов с титаном и кремнием второй компонентой формируемого в дуге порошкообразного веще-

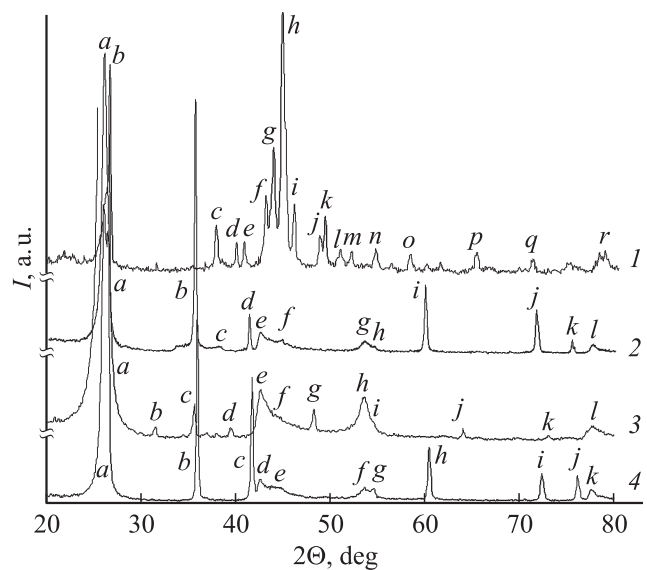


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков, полученных в дуговом разряде с различными веществами в аноде: 1 — железо, 2 — титан, 3 — вольфрам, 4 — кремний.

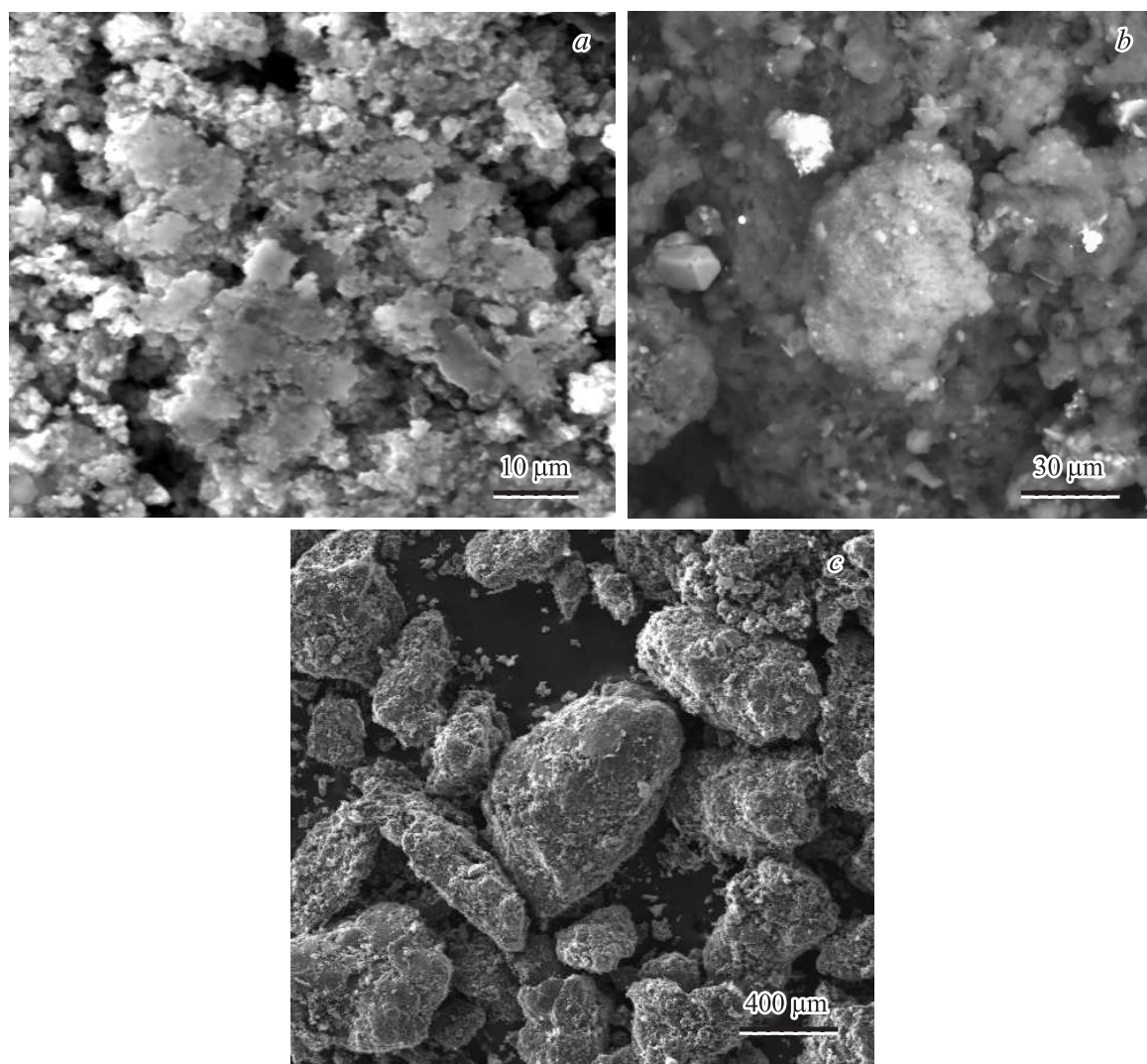


Рис. 2. Микрофотографии порошков, синтезированных в дугах с анодами: *a* — (C–Fe), *b* — (C–Si), *c* — (C–Ti).

ства также были частички гексагонального графита (соответственно 60 и 25%). Однако в дуге с анодом (C–Fe) кроме 22% частиц графита присутствовало большое количество чистого железа (около 55%). Этот результат не вписывается в предполагаемую картину синтеза и требует дополнительных исследований, в частности, он может быть связан с формированием в дуге микро- и наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой [6].

Заметим, что в обычных условиях аргоно-дугового разряда с графитовыми электродами (например, при получении фуллеренов [4]) в тех же условиях графитоподобные частицы составляют едва ли не 95% состава продуктов испарения. Этот факт позволяет нам предположить, что образование молекул карбида железа в наших условиях лимитируется, по меньшей мере частично, поступлением в плазму дуги атомов углерода из графита, имеющего намного более высокую температуру плавления (3700°C) по сравнению с железом (1500°C).

В случае анода с железом в процессе горения дуги на катоде выросла депозит высотой до 30 мм.

Исследование его структуры и состава показало, что он состоит из микрокристалликов α -Fe и графита и вовсе не содержит карбида железа Fe_3C . Возможно, что в условиях высоких температур, существующих на поверхности катода, молекулы карбида либо вовсе не образуются, либо распадаются на исходные компоненты.

Таким образом, в условиях аргонового дугового разряда синтез молекул карбида железа может происходить только на периферии плазмы дуги, имеющей существенно более низкую температуру по сравнению с ее центральной областью.

После образования отдельных молекул карбидов в плазме в процессе их движения к водоохлаждаемой стенке происходит объединение их в конденсированную фазу — микрокристаллы. Исходя из формулы Шерера, связывающего полуширину рефлексов веществ на дифрактограмме с их размерами, можно оценить примерный размер образовавшихся кристалликов. Такая оценка для всех полученных карбидов дает нижний предел их размеров на уровне нескольких микрон.

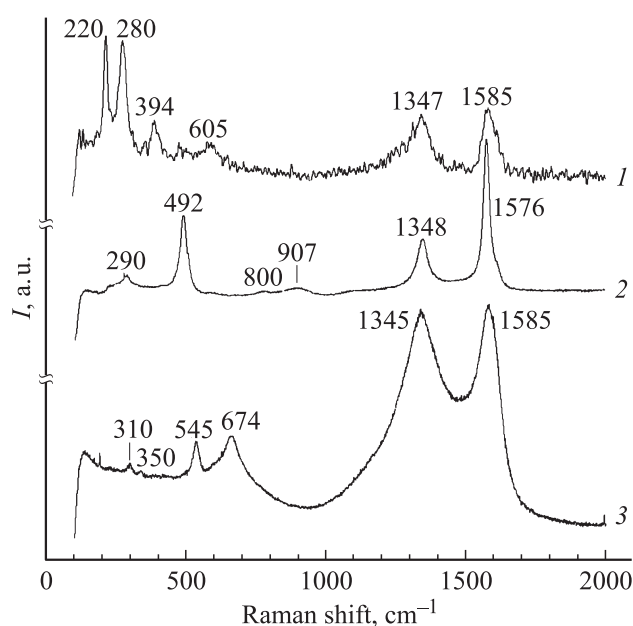


Рис. 3. Спектры КР синтезированных порошкообразных веществ в дуге с анодами: 1 — (C–Fe), 2 — (C–Si), 3 — (C–Ti).

В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены микротографии некоторых синтезированных порошков. Из них видно, что морфология образцов самая разнообразная. Наиболее крупные частицы наблюдаются в случае карбида TiC (что, в частности, подтверждается сравнительно малой полушириной рефлексов карбида на дифрактограмме 4 рис. 1) и самые мелкие — в случае Fe₃C.

Исследование элементного состава в локальных областях синтезированных порошков с помощью рентгеновского микроанализатора показало, что соотношение атомов углерода и металла (или кремния) значительно (в пределах 30 at.%) изменяется от одной точки съемки к другой. Этот факт свидетельствует, очевидно, о неравномерном распределении микрокристаллов карбидов и графита по объему образцов. При этом более темные области на микротографиях рис. 2 соответствуют более высокому содержанию атомов углерода.

Основной примесью исследованных образцов является кислород в количестве от 1 до 6 at.%, который появляется в составе образцов, по-видимому, в результате адсорбции после хранения синтезированных материалов в условиях атмосферного воздуха.

На рис. 3 представлены результаты исследований некоторых синтезированных порошков методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На всех спектрах хорошо заметны две полосы в высокочастотной области: вблизи 1345 и 1585 см⁻¹. Эти полосы соответствуют D- и G-линиям графита [6,7]. G-полоса соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода на графитовой плоскости, а D-полоса характеризует наличие дефектов в графитовых плоскостях. Полуширина этих полос и отношение интенсивностей I_G/I_D (I_G —

максимум интенсивности G-линии, I_D — максимум интенсивности D-линии) характеризуют степень графитизации микрочастиц углерода. С этих позиций малая полуширина этих линий на кривой 2 рис. 3 и высокое отношение $I_G/I_D = 4$ указывают на то, что образующиеся в дуге с анодом (C–Si) микрокристаллы графита обладают наиболее совершенной кристаллической структурой. С другой стороны, широкие полосы G, D на кривой 3 и отношение $I_G/I_D = 1$ свидетельствуют о значительном искажении кристаллической структуры микрокристаллов графита, образующихся в дуге с анодом (C–Ti). Асимметричная D-полоса и $I_G/I_D = 1$ на кривой 1 также указывают на наличие искажений структуры микрокристалликов графита, образующихся в дуге с анодом (C–Fe).

Колебанием решеток α -Fe и карбида Fe₃C на кривой 1 рис. 3 соответствуют узкие полосы 220, 280 см⁻¹ и намного более слабые и широкие полосы 394 и 605 см⁻¹. На кривой 2 колебаниям решетки карбида SiC следует приписать узкую полосу 492 см⁻¹ и слабо заметные полосы 290, 800 и 907 см⁻¹. Две последние полосы, как правило, связывают с поперечной (TO) и продольной (LO) оптическими модами колебаний SiC [8]. И, наконец, к колебаниям решетки карбида TiC можно отнести слабые полосы 545 и 674 см⁻¹ на кривой 3. Таким образом, измеренные спектры КР подтверждают наличие графита в синтезированных веществах и дают информацию, по меньшей мере частично, о фоновом спектре синтезированных веществ.

Следует заметить, что все исследованные порошкообразные вещества с целью экстрагирования возможных фуллеренов выдерживались в *o*-ксилоле по обычной процедуре [4]. Однако никакой заметной окраски этого растворителя не было обнаружено. Таким образом, можно утверждать, что синтез фуллеренов (C₆₀, C₇₀ по меньшей мере) в наших условиях дугового разряда не происходит.

Заключение

С помощью разработанной методики дугового разряда с графитовыми электродами можно синтезировать карбиды таких разных по свойствам элементов, как железо, кремний, титан и вольфрам. Причем данный элемент может быть использован как в форме изделия, так и в порошкообразном виде. Исследованный способ синтеза, по-видимому, легко масштабируется и может быть применен в производстве. Анализ показывает, что наибольший выход продукта в дуге может быть получен для элементов с температурой плавления, близкой к температуре плавления железа. С целью эффективного применения методики синтеза для более тугоплавких веществ необходимы дальнейшие усовершенствования.

Список литературы

- [1] *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970. 340 с.
- [2] *Li J., Lio C., Zhao B.* et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 195. N 3. P. 470–475.
- [3] *Алешина Л.А., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б.* и др. // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 43–46.
- [4] *Подгорный В.И., Куц С.Д., Яковлев А.Н.* и др. // *ЖОХ.* 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 201–206.
- [5] X-ray Diffraction Date Cards. ASTM. Philadelphia.
- [6] *Осипова И.В., Глуценко Г.А., Исакова В.Г.* и др. // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2010. Vol. 3. N 4. P. 294–300.
- [7] *Nemanish R.J., Solin S.A.* // *Phys. Rev. B.* 1979. Vol. 20. N 2. P. 392–396.
- [8] *Аксянов И.Г., Компак М.Е., Кулькова И.В.* // *ФТТ.* 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1724–1728.