

05;06

## Безвакуумный метод получения кубического карбида титана в плазме низковольтного дугового разряда постоянного тока

© А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
E-mail: ayarak@tpu.ru

Поступило в Редакцию 29 августа 2018 г.

Представлены результаты исследований по получению кубического карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Особенностью изложенного метода является его реализация без применения газовых или жидких защитных сред, предотвращающих окисление продуктов и исходных реагентов кислородом воздуха. По данным рентгеновской дифрактометрии в составе порошкового продукта идентифицированы графит gC, гексагональный титан  $\alpha$ -Ti, кубический карбид титана TiC. Частицы TiC представлены объектами с правильной характерной огранкой и размерами от единиц до десятков микрометров.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.01.47146.17506

Карбид титана является широко известным сверхтвердым материалом с относительно невысокой плотностью, который также характеризуется отличной износостойкостью, высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии, хорошей электропроводностью, каталитической активностью [1–3]. В последние годы интерес к методам получения и свойствам карбида титана возрастает, в том числе ввиду его возможного применения для создания накопителей электрической энергии сверхвысокой удельной емкости ( $\sim 100\text{--}900\text{ F/cm}^3$ ) [4,5]. Для получения карбида титана используются различные техники: карботермическое восстановление, осаждение парогазовой смеси, генерация плазмы, лазерная абляция и т.д. [1,2,6]. Одним из современных методов получения порошкового карбида титана является электродуговой метод [7]. В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности получения порошкового карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в разрядном промежутке между графитовыми электродами, находящимися в открытой воздушной среде. Подобный метод активно используется для получения углеродных ультрадисперсных материалов [8], карбида бора [9]. При этом сообщений о применении подобной техники для синтеза карбида титана не обнаружено.

Экспериментальные исследования проводились на электродуговом плазмохимическом реакторе постоянного тока. Основу установки составляют графитовые анод в виде цилиндрического стержня и катод в форме тигля. На дно тигля помещается смесь титана и графита в соотношении 1:1 at.% в количестве  $0.60 \pm 0.05\text{ g}$ . Анод и смесь исходных реагентов на дне тигля образуют разрядный промежуток, в котором инициируется дуговой разряд. В серии экспериментов изменялась энергия разряда путем управления длительностью его горения (до 20 s) при силе постоянного тока  $\sim 170\text{ A}$ . Рабочие ток  $i(t)$  и напряжение на разряде  $u(t)$  в каждом экспе-

рименте регистрировались при помощи цифрового осциллографа Rigol DS1052E. Энергия  $w$  дугового разряда определялась путем интегрирования кривой мощности по времени; мощность  $p(t)$  вычислялась перемножением напряжения  $u(t)$  и тока  $i(t)$ .

Полученный порошковый материал анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU с энергодисперсионным анализатором Oxford X-Max-50; JEOL JSM 7500F).

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы смеси исходных реагентов и продукта синтеза. Согласно качественному анализу, в составе продукта можно выделить следующие кристаллические фазы: графит gC, гексагональный титан  $\alpha$ -Ti и кубическая модификация карбида титана TiC. Фазы gC и  $\alpha$ -Ti в составе продукта можно отнести к непрореагировавшим в процессе синтеза компонентам исходной смеси. Также явно заметно раздвоение основного гра-

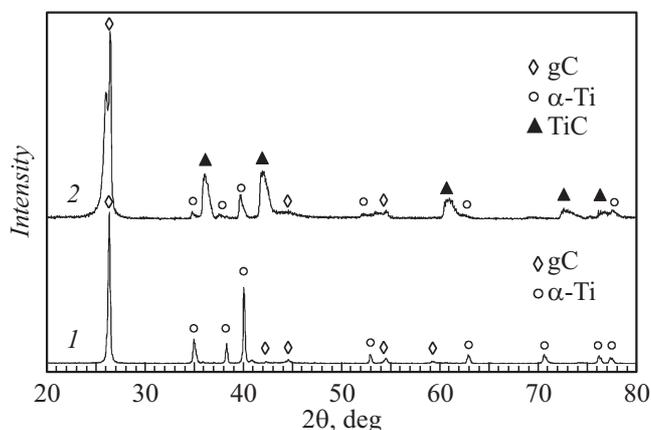
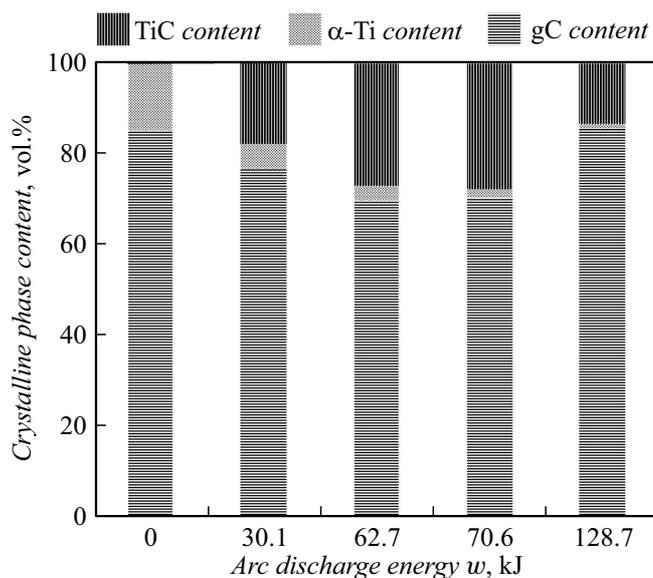


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы исходной смеси (1) и продукта синтеза (2).



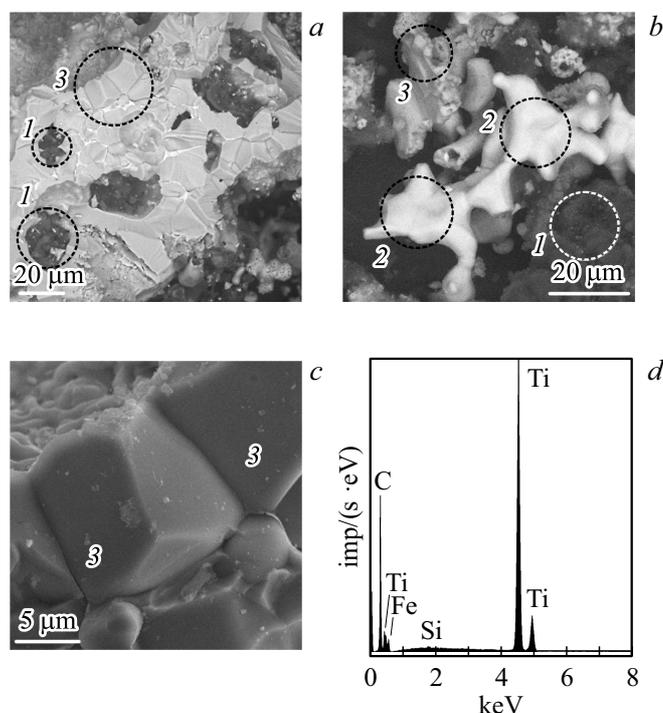
**Рис. 2.** Зависимость содержания кристаллических фаз в составе продукта синтеза от энергии дугового разряда.

фитового максимума, свидетельствующего о появлении в продукте графитоподобной углеродной фазы, отличной от исходного графита. Этот факт представляется естественным ввиду эффекта электрической эрозии и попадания материала электродов в продукт [10], что подтверждается увеличением массы продукта относительно массы смеси исходных реагентов на величину до  $\sim 0.5$  g. Полученная фаза кубического TiC характеризуется параметром элементарной ячейки  $a = 4.3208$  Å при отклонении  $\Delta = 0.0041$  Å (по данным семи экспериментов). Положения дифракционных максимумов и величина  $a = 4.3208$  Å наиболее соответствуют в пределах базы данных PDF4+ эталону N 04-003-6209 кубического TiC ( $a = 4.3200$  Å). В соответствии с представлениями о зависимости параметра элементарной ячейки кубического TiC ( $\text{TiC}_{1-x}$ ) от соотношения его компонентов [11] доля углерода в обсуждаемом карбиде титана составляет порядка 41 at.%. При этом форма дифракционных максимумов типичных дифрактограмм, а именно неявный характер положения вершин, позволяет предполагать наличие в продукте помимо обозначенной выше также фаз карбида титана с долей углерода от  $\sim 34$  до  $\sim 44$  at.% [11]. В целом результаты качественного рентгенофазового анализа согласуются с известными сведениями о диаграмме состояний системы Ti–C [12]. Следует отметить, что не обнаружены дифракционные максимумы, отвечающие различным фазам оксида титана.

По данным количественного рентгенофазового анализа продуктов серии экспериментов построена зависимость фазового состава полученных материалов от энергии дугового разряда  $w$  (рис. 2). Видно, что доля  $\alpha$ -Ti уменьшается с ростом  $w$  на всем исследуемом интервале от 0 (т. е. без воздействия разряда) до 128.7 kJ.

Доля кубического TiC возрастает (до  $\sim 28\%$ ) одновременно со снижением доли  $\alpha$ -Ti на интервале от 0 до 70.6 kJ; при уровне энергии выше 70.6 kJ доля TiC снижается. При этом доля графита уменьшается на интервале от 0 до 62.7 kJ и возрастает при большем уровне  $w$ . Такой характер зависимости можно объяснить следующим образом: при горении дугового разряда исходная смесь gC и  $\alpha$ -Ti расходуется, образуется TiC, при этом процесс сопровождается электроэрозией анода с переносом массы углерода на катод (в продукт).

По данным растровой электронной микроскопии во всех полученных продуктах синтеза можно выделить три типа объектов (рис. 3). Объекты первого типа — это скопления частиц с неразличимой по имеющимся снимкам морфологией и наименьшей плотностью (судя по изображениям в режиме фазового контраста). По всей видимости, объекты первого типа — это графит, который в рамках настоящей работы не представляет особого интереса. Объекты второго типа — это частицы неправильной формы с размерами несколько десятков микрометров; объекты второго типа характеризуются наибольшей плотностью среди рассматриваемых частиц, а также округлой формой, которая предположительно может быть сформирована в результате плавления титана в ходе работы установки. Энергодисперсионные спектры, полученные от скоплений частиц, где доминируют объекты второго типа, показали в рассматриваемых областях повышенное относительно других



**Рис. 3.** Данные растровой электронной микроскопии. *a–c* — снимки объектов первого (gC), второго ( $\alpha$ -Ti) и третьего (TiC) типов, цифры 1–3 соответствуют типам объектов; *d* — типичный энергодисперсионный спектр.

содержание титана. Таким образом, объекты второго типа можно с высокой вероятностью отнести к фазе  $\alpha$ -Ti. Объекты третьего типа — это частицы с размерами от единиц до десятков микрометров с естественной правильной огранкой. По данным энергодисперсионного анализа объекты третьего типа состоят из углерода и титана. При усреднении результатов 24 измерений получено следующее содержание химических элементов в областях, где доминируют объекты третьего типа: содержание титана — 50.5 wt.%, углерода — 45.5 wt.%, прочих элементов (железа, кремния, алюминия и других загрязнений в виде распространенных элементов) — 4.0 wt.%. Объекты третьего типа идентифицированы как карбид титана TiC. При этом широкое распределение частиц по размерам представляется нормальным для электродугового метода синтеза [13].

Полный химический анализ полученных материалов, проведенный на различных участках проб, свидетельствует о том, что усредненное содержание углерода в типичном образце составляет 48.7 wt.%, титана — 48.1 wt.%. Суммарное содержание прочих химических элементов составляет на различных участках от ~ 1 до 5–7 wt.%, в единичных случаях — до ~ 10–13 wt.%. Основными примесными элементами (загрязнениями) являются O, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Ni. Металлические загрязнения могут попадать в продукт ввиду их наличия в контактных элементах, подводящих электропитание к электродам. Следует отметить, что содержание кислорода свыше ~ 2–3 wt.% характерно лишь для трех проведенных анализов (из нескольких десятков). Таким образом, в продукте возможно нахождение небольшого содержания оксидных и/или оксикарбидных фаз (и/или адсорбированного кислорода), однако на этом этапе исследований не удалось выделить и идентифицировать кислородсодержащую составляющую.

По совокупности представленных выше данных следует считать возможным получение порошкового TiC в плазме низковольтного дугового разряда, инициированного в воздушной атмосфере. Изложенный метод основан на известных данных о генерации газовой атмосферы CO при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде. В настоящее время такой подход является одним из перспективных путей разработки новых безвакуумных электродуговых методов получения углеродных материалов [8,10], а именно углеродных нанотрубок. К недостаткам разрабатываемого метода следует отнести невысокое содержание искомой фазы TiC, значительное загрязнение продукта электроэрозийным графитом и остатками смеси исходных реагентов, широкое распределение частиц по размерам. Основной новизной и достоинством метода можно считать его реализацию без применения вакуумного и газового оборудования в составе экспериментальной установки.

Автор благодарит М.А. Рудмина за проведение съемки на растровом электронном микроскопе.

## Список литературы

- [1] *Rasaki S.A., Zhang B., Anbalgam K., Thomas T., Yang M.* // *Progr. Solid State Chem.* 2018. V. 50. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
- [2] *Cho D., Park J.H., Jeong Y., Joo Y.L.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10974–10979. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.041>
- [3] *Dong Q., Huang M., Guo C., Yu G., Wu M.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 3206–3214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.217>
- [4] *Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.-Q., Gogotsi Y., Barsoum M.W.* // *Nature.* 2014. V. 516. P. 78–89. DOI: 10.1038/nature13970
- [5] *Lin S.-Y., Zhang X.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 294. P. 354–359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.082>
- [6] *De Bonis A., Santagata A., Galasso A., Laurita A., Teghil R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 76–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.078>
- [7] *Yu J., Yu H., Gao J., Zhou L., Ding A., Gao X., Huang H., Gao S., Shah A., Dong X., Quan X.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 693. P. 500–509. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.232>
- [8] *Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y.* // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 23–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.013>
- [9] *Плак А.Я., Мамонтов Г.Я.* // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 14. С. 26–33. DOI: 10.21883/PJTF.2019.01.47146.17506
- [10] *Arora N., Sharma N.N.* // *Diamond Related Mater.* 2014. V. 50. P. 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- [11] *Predel B.* // *Landolt–Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology.* Berlin–Heidelberg: Springer, 1992. Group IV. V. 5b. P. 1–5. [https://doi.org/10.1007/10040476\\_671](https://doi.org/10.1007/10040476_671)
- [12] *Frisk K.* // *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2003. V. 27. P. 367–373. DOI: 10.1016/j.calphad.2004.01.004
- [13] *Ремпель А.А.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. В. 5. С. 474–500. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674>