

06

## Получение карбида титана в атмосферной электроразрядной плазме

© А.Я. Пак, Т.Ю. Якич, Г.Я. Мамонтов, М.А. Рудмин, Ю.З. Васильева

Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: ayarak@tpu.ru

Поступило в Редакцию 15 января 2019 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2019 г.

Принято к публикации 3 декабря 2019 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по разработке научно-технических основ метода получения кубического карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде. По данным рентгеновской дифрактометрии порошковых материалов, полученных в серии экспериментов, определены зависимости фазового состава продукта от длительности синтеза. По данным растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа выявлен ряд морфологических типов частиц карбида титана, которые формируются в результате неравномерности распределения энергии в реакционном объеме.

**Ключевые слова:** атмосферная плазма, дуговой разряд, безвакуумный метод, карбид титана, кубическая фаза.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49182.8-19

### Введение

Карбид титана TiC является широко распространенным тугоплавким, сверхтвердым, износостойким материалом с высокой электропроводностью и стойкостью к коррозии [1–3]. Кроме того, интерес к данному материалу возрастает активно в современном мире ввиду возможности его применения в накопителях электрической энергии на базе конденсаторов сверхвысокой емкости [4,5]. Методы получения карбида титана широко известны: карботермическое восстановление, CVD, абляционные лазерные техники, методы, основанные на плазмотронной технике и других генераторах плазмы [1–7]. Все применяемые методы синтеза карбида титана, как правило, предусматривают в технологической цепочке операции по созданию инертной газовой или жидкой среды, предотвращающей окисление кислородом воздуха продуктов синтеза и исходных реагентов. Такие системы обычно состоят из герметичного реактора, вакуумного насоса, баллонов с различными инертными газами, соединительных линий и арматуры. При этом в последние годы активно развивается группа электроразрядных методов, основанных на генерации защитной газовой атмосферы на основе CO в процессе горения дугового разряда постоянного тока в промежутке между графитовыми электродами. Подобный подход позволяет реализовать синтез углеродных наноструктур [8–11], карбидов кремния и бора [12,13] без применения вакуумного оборудования и без расхода на процесс синтеза защитных инертных газов (Ar, He и др.). Этот подход позволяет существенно улучшить массово-габаритные и технико-экономические показатели плазменного реактора [8] за счет снижения энергопотребления, уменьшения времени рабочего цикла, отказа от ряда узлов в

составе установки: баллоны с газом, герметичный корпус реактора, запорная арматура, газовые коллекторы, контроллеры расхода газа. В этой связи данный подход активно применяется рядом научных коллективов для реализации синтеза углеродных наноструктур [8–14]. Принципиальная возможность получения порошкового карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде между графитовыми электродами, доказана ранее [15]. В настоящей работе приведены результаты серии экспериментов по получению порошкового продукта системы Ti–C при различном количестве подведенной энергии, а также анализу фазового состава, структуры, морфологии получаемого карбида титана.

### Методы исследования

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном стенде, предназначенном для генерации дугового разряда постоянного тока. Основными компонентами установки являются графитовые анод и катод, которые подключаются к источнику постоянного тока. Рабочий ток источника питания варьируется от 20 до 200 А, в данном случае блок питания настраивался встроенным регулятором на рабочую силу тока 165 А. Анод был выполнен в виде сплошного стержня с круглым сечением, катод — в форме тигля, на дно которого помещалась смесь исходных реагентов: порошка металлического титана и углерода (графита) в массовом соотношении Ti : C = 4 : 1 (с суммарной массой  $0.6 \pm 0.05$  г). Дно катода—тигля и анод образовывали разрядный промежуток, в котором поджигался дуговой разряд. Горение разряда поддерживалось в течение заданного времени, за счет чего в серии экспериментов

изменялось количество подведенной к системе энергии. Обработанная электродуговой плазмой смесь титана и углерода после остывания электродов собиралась с их поверхности. Полученный материал размалывался в агатовой ступке для измельчения спекшихся агломерированных объектов. Анод и катод взвешивались перед проведением эксперимента и после него, в результате определялось изменение их массы. В ходе работы установки регистрировались ток и напряжение дугового разряда при помощи цифрового осциллографа Rigol DS1052E; по полученным зависимостям определялись фактические рабочие характеристики: ток, напряжение, электрическая мощность, количество энергии, а также фактическая длительность горения разряда.

Полученный материал анализировался на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000s (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор CM 3121, максимальная мощность трубки 2 kW, рабочие режимы трубки 40 kV, 30 mA). Непосредственно перед съемкой дифрактометр калибровался при помощи стандартного порошкового кремниевый эталон (Shimadzu), погрешность положения дифракционных максимумов по итогам калибровки составила не более  $2\theta = 0.02^\circ$ . Качественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы структурных данных PDF4+, количественный — при помощи программного пакета Powder Cell 2.4 согласно общеизвестной методике, основанной на интегральной интенсивности дифракционных максимумов. Морфология и элементный состав полученных образцов анализировались на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с приставкой в виде энергодисперсионного анализатора (EDS) Oxford X-Max-50 с Si/Li кристаллическим детектором. Образцы порошков исследовались в исходном состоянии, перед проведением микроскопии не напылялись проводящим слоем, что связано с двумя причинами: во-первых, полученные материалы являются токопроводящими, во-вторых, для обеспечения наибольшей точности проводимого анализа (при напылении углеродом могла значительно возрасти погрешность энергодисперсионного анализа). При этом для снижения вероятности накопления заряда на образце съемка проводилась в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 kV с использованием BSE- и LVSTD-детекторов (LVSTD-детектор, разработанный фирмой Tescan, является детектором вторичных электронов для режима низкого вакуума; состоит из стандартного детектора вторичных электронов типа Эверхарта—Торнли, отделенного от камеры микроскопа диафрагмой, и турбомолекулярного насоса для откачки рабочего объема).

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена картина рентгеновской дифракции одного из продуктов синтеза 1 и смеси исходных реагентов 2. В смеси исходных реагентов однознач-

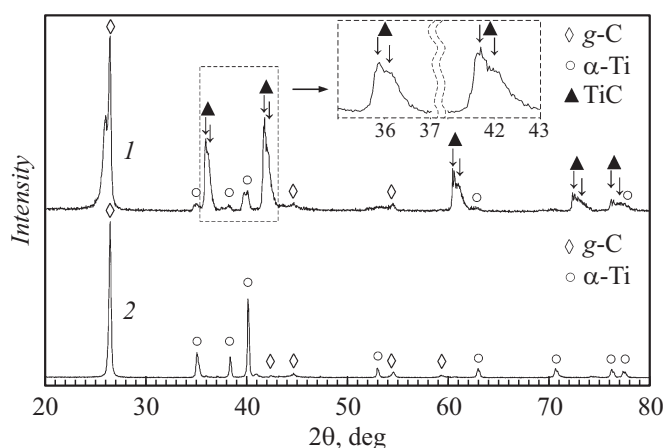


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы продукта синтеза (1) и исходной смеси углерода и титана (2).

но идентифицируются две кристаллические фазы: графит gC и гексагональный титан  $\alpha$ Ti. В продукте синтеза идентифицируется, помимо исходных реагентов, еще одна фаза графита gC с большим параметром решетки, о чем свидетельствует появление второго дифракционного максимума в области  $2\theta = 26^\circ$ . Появление второй графитовой фазы представляется естественным в силу известных представлений о переносе массы с графитового анода на катод и попаданию этой массы в продукт в процессе работы подобных систем [14,15]. На картине рентгеновской дифракции продукта синтеза однозначно идентифицируются пять дифракционных максимумов, которые соответствуют кубическому карбиду титана. При этом каждый максимум является суперпозицией нескольких, как это видно на увеличенной вставке рис. 1, что может быть связано с наличием кубической фазы карбида титана переменного состава. Форма дифракционных максимумов позволяет выделить преобладающую кристаллическую структуру, параметр решетки которой был вычислен по данным серии из семи экспериментов и составил  $a = 0.432$  nm. Согласно известным сведениям о системе „титан–углерод“ [16,17], параметр решетки  $a$  кубической модификации возрастает с ростом доли углерода в соединении. В пределах базы данных PDF4+ выделенная кубическая фаза карбида титана TiC наиболее близка к эталону TiC ICDD № 04-003-6209 с параметром решетки  $a_{theor} = 0.432$  nm. Так же следует отметить, что плавный спад интенсивности дифракционных максимумов в сторону больших углов  $2\theta$  соответствует кристаллическим структурам кубического карбида титана с меньшими параметрами решетки. Таким образом, в продукте преобладает карбид титана, по составу близкий к TiC, и в то же время присутствуют кристаллические структуры с меньшим содержанием углерода  $TiC_y$ ,  $y < 1$ .

Следует отметить, что в пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии не обнаружены оксидные фазы, и в целом иные фазы, кроме обо-

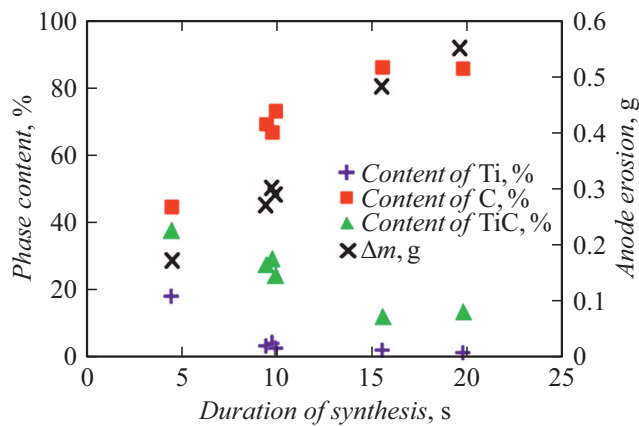


Рис. 2. Зависимости фазового состава продукта, а также зависимость эрозии анода от продолжительности синтеза.

значенных на типичных картинах дифракции (рис. 1). Однако можно отметить наличие нескольких не идентифицированных следов кристаллических фаз, например, в области  $37.5^\circ$ ,  $43.7^\circ$ ,  $52.0$ – $54.0^\circ$ .

На рис. 2 представлена зависимость фазового состава продукта от длительности процесса синтеза. При поддержании постоянной величины тока в разрядном контуре и напряжения на дуговом разряде увеличение продолжительности синтеза, т.е. времени поддержания горения дугового разряда, означает увеличение подведенного к системе количества энергии. Обозначенный диапазон продолжительности поддержания дугового разряда от 5 до 20 с соответствует диапазону подведенного количества энергии от  $\sim 30$  до  $\sim 120$  кДж. По данным количественного анализа рентгеновской дифрактометрии образцов, полученных при длительности синтеза от 5 до 20 с, на всем исследуемом интервале снижается доля исходного титана; содержание карбида титана также снижается, при этом содержание графита значительно растёт. Такой характер зависимости определяет процесс электрической эрозии анода с переносом массы графита на катод и соответственно ее попадание в продукт. Масса эродируемого материала становится соизмеримой с массой исходных реагентов при длительности синтеза более  $\sim 10$  с.

Для проверки достоверности получаемых сведений о фазовом составе синтезированных продуктов было проведено три эксперимента с одинаковой запланированной длительностью процесса  $\sim 10$  с. Фактическая продолжительность процесса составила примерно от 9.8 до 10.2 с. При этом усредненная доля карбида титана в продукте составила  $\sim 27\%$  при отклонении не более  $\pm 5\%$ , что можно считать с учетом возможных погрешностей и отсутствия систем автоматизированного контроля рабочих параметров в составе установки высоким уровнем повторяемости экспериментов.

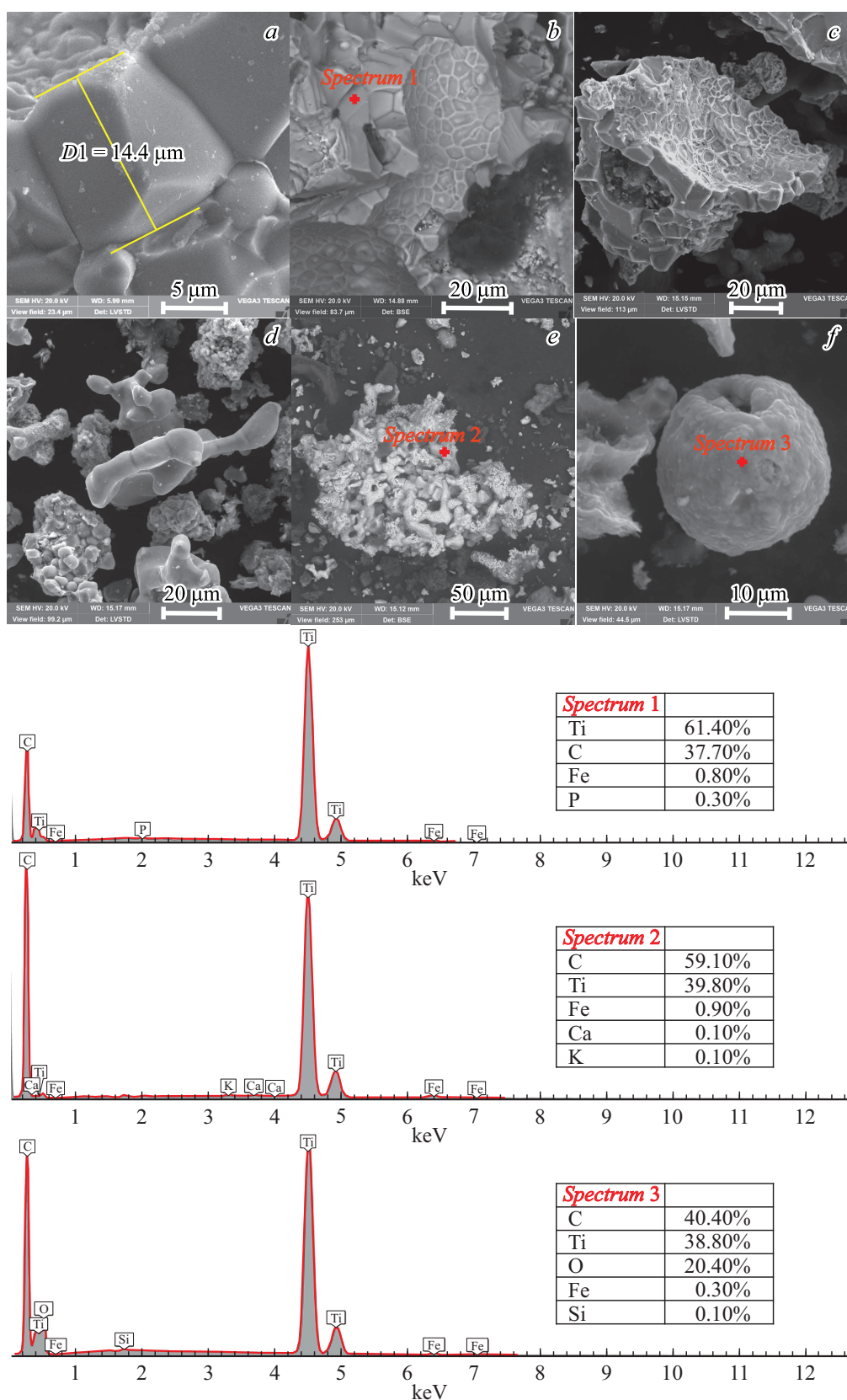
На рис. 3 представлены результаты растровой электронной микроскопии. Основное внимание при проведении микроскопии уделено частицам, предположительно содержащим фазы карбида титана. Сканирующая электронная микроскопия фиксирует большое разнообразие морфологических типов карбида титана, образовавшихся в процессе синтеза.

Частицы первого морфологического типа характеризуются наиболее высоким (из рассмотренных объектов) содержанием Ti (до 62 weight %) (рис. 3, а, спектр 1). Форма кристаллов этого морфологического типа характеризуется изометричным габитусом отдельных индивидов (рис. 3, а), которые срastaются в агрегаты плотных сливных масс зернистого строения. Статистически частицы первого морфологического типа встречаются чаще в образцах, полученных при наименьшем количестве подведенной к системе энергии (длительность синтеза 5 с, количество подведенной энергии  $\sim 30$  кДж).

В процессе синтеза с более высоким количеством подведенной энергии под воздействием интегрального повышения температуры (судя по температуре электродов, вероятно до  $\sim 950^\circ\text{C}$ ) происходит резкая активизация действия зернограничного проскальзывания. По этой причине на поверхности агрегатов первого морфологического типа формируется структура по типу „микродулексной“ (рис. 3, б, в). Подобный морфологический тип карбида титана описан в некоторых работах, например, [18]; он формируется, согласно литературным данным, при деформации карбида титана в условиях сверхпластичности путем внутриверного дислокационного скольжения и зернограничного проскальзывания по межфазным границам. Феноменология хрупко-вязкого перехода и высокотемпературной деформации карбида титана переменного состава описывается и подробно исследована авторами работ [18,19].

Примерно такое же содержание титана (55–62 weight %), как и в первом морфологическом типе, с незначительным снижением отмечается в плотных, частично оплавленных кристаллах карбида титана размером  $\sim 30$ – $40 \mu\text{m}$  (рис. 3, д), представляющих собой второй морфологический тип.

Последующее интегральное повышение температуры, вызванное увеличением количества подведенной энергии до  $\sim 120$  кДж, может приводить к спеканию и регенерации полученных частиц карбида титана с формированием агрегатов, характеризующихся высокопористой структурой, что, согласно известным данным [19,20], происходит при температурах  $\sim 1250$ – $1450^\circ\text{C}$ . Такого рода агрегаты, найденные в продукте, классифицированы как третий морфологический тип. Размеры агрегатов достигают  $200 \mu\text{m}$  и более. Содержание титана в третьем морфологическом типе значительно меньше ( $\sim 39$ – $45$  weight %) (рис. 3, спектр 2), при этом и содержание углерода возрастает до  $\sim 60$  weight %. Поверхность спеченных агрегатов третьего морфологического типа рыхлая и неоднородная, отмечаются полости и трещины (рис. 3, е). Статистически частота появления



**Рис. 3.** Изометричные идиоморфные кристаллы TiC (первый морфологический тип) (a); „микроdupлексная“ структура сверхпластичной деформации карбида титана на поверхности плотных сливных агрегатов первого морфологического типа (b, c); оплавленные кристаллы TiC второго морфологического типа (d); пористые спекшиеся агрегаты TiC третьего морфологического типа (e); сфера TiC четвертого морфологического типа (f), а также соответствующие энергодисперсионные спектры.

в кадрах полученных микроэлектронных снимков этого морфологического типа в среднем колеблется в пределах  $\sim 30\%$  для экспериментов с наименьшей длительностью синтеза и пропорционально растет до  $\sim 50\%$  по мере увеличения времени воздействия электродуговой плазмы на исходные реагенты до максимального значения в серии экспериментов.

Следует отметить, что при увеличении продолжительности синтеза (и количества подведенной энергии), помимо роста численности объектов с пористой структурой фиксируется заметное загрязнение пробы — до 5 weight % — никель-железистыми сплавами. Эти металлы входят в состав металлических клемм, которыми подключаются графитовые электроды в составе силового контура; не исключено взаимодействие плазменного образования с материалом контактных клемм, что может объяснять наличие металлических никель-железистыми загрязнений в продукте и рост их содержания с увеличением продолжительности синтеза.

Специфичным четвертым морфологическим типом, содержащим в своем составе титан и углерод, являются сферулы, причем в их составе с помощью EDS определяется также и содержание кислорода (рис. 3, спектр 3). Размер сферул  $\sim 15\text{--}17\ \mu\text{m}$ . В пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии в составе продукта не обнаружены фазы оксидов титана или других металлов и неметаллов. Однако, как указано выше, на полученных картинах рентгеновской дифракции имеются не идентифицированные следы, которые, вероятно, могут быть отнесены к каким-либо кислородсодержащим фазам. Особенности применяемого подхода к синтезу карбида титана, а именно использование атмосферного воздуха в качестве рабочей газовой среды, логично наводят на предположение о наличии в составе продукта в том или ином виде кислорода. Вероятно, сферулы, содержащие в своем составе кислород, образуются на поверхности электродов, наиболее близкой к верхнему краю графитового тигля-катода, в полости которого происходит синтез; видимо, частицы формируются на границе раздела между кислородсодержащей и изолированной средами. Эта область реакционного объема в силу конструкции экспериментальной установки наиболее подвержена воздействию атмосферного воздуха в ходе работы системы.

По совокупности данных рентгеновской дифрактометрии и растровой электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным анализом, можно однозначно утверждать, что в рассматриваемой системе формируется карбид титана. Однако ввиду известных возможных погрешностей количественного энергодисперсионного анализа (в том числе по причине присутствия в продукте графита), а также наличия в продукте синтеза карбида титана переменного состава не удается однозначно соотнести морфологические типы кристаллов карбида титана с конкретными кристаллическими фазами заданного стехиометрического состава. Наличие в продукте синтеза кубической

модификации карбида титана переменного состава, а также нескольких морфологических типов кристаллов согласуется с литературными данными о температурных режимах синтеза и энтальпии образования карбида титана [20,21]. Энтальпия образования  $\text{TiC}_y$  оценена в ряде работ [20] различными методами. Известно, что, несмотря на некоторые неоднозначности и возможные погрешности, требуемое количество энергии на синтез возрастает от  $\sim 108$  до  $\sim 184\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  при изменении стехиометрии карбида титана от  $\text{TiC}_{0.6}$  до  $\text{TiC}_{0.91}$ . Таким образом, приведенные выше экспериментальные свидетельства получения кубического карбида титана заявленным методом с различной долей углерода при изменении подведенного количества энергии процесса синтеза вписываются в известные представления о получении карбида титана. Аналогично на морфологию частиц карбида титана может влиять распределение температурного поля в рабочем объеме и количество подведенной энергии. В рассматриваемой системе наличие высокого градиента температуры и скорости ее изменения в зоне формирования дугового разряда постоянного тока не вызывает сомнения, при этом температура плазменного столба дугового разряда снижается при удалении от зоны привязки разряда к электродам [22]. Этот факт может определять формирование нескольких морфологических типов частиц карбида титана.

Приведенные результаты экспериментальных исследований открывают серию новых вопросов для развития группы безвакуумных электродуговых методов. В частности, в будущем следует рассмотреть вопрос возможности осуществления синтеза при режиме работы разрядного контура на переменном токе с различным химическим составом электродов, в том числе с применением нерасходуемых электродов. Отдельно следует рассмотреть возможность работоспособности безвакуумных методов при применении схемы дугового реактора раздельного типа, т.е. плазмотронной конструкции.

## Заключение

По совокупности представленных данных можно заявить о возможности получения кубического карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде в разрядном промежутке между графитовыми электродами, и о возможности влияния количества подведенной энергии на фазовый состав продукта и морфологию частиц. Наличие в продукте кубического карбида титана переменного состава и его нескольких морфологических типов может объясняться высоким градиентом температур и неравномерностью распределения энергии в реакционном объеме. Увеличение количества подведенной энергии позволяет свести содержание фазы металлического титана до величины, близкой к нулю, что открывает возможность получения в будущем чистого карбида титана после нахождения методики удаления из порошкового продукта графита.



## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета (ВИУ-НРИИ-346/2019).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Rasakia S.A., Zhanga B., Anbalgamb K., Thomas T., Yang M.* // Prog. Solid State Chem. 2018. Vol. 50. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001
- [2] *Cho D., Park J.H., Jeong Y., Loo Y.L.* // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 10974–10979. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.041
- [3] *Dong Q., Huang M., Guo C., Yu G., Wu M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 3206–3214. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.217
- [4] *Ghidiu I M., Lukatskaya I M.R., Zhao I M.Q., Gogotsi Y., Barsoum M.W.* // Nature. 2014. Vol. 516. P. 78–89. DOI: 10.1038/nature13970
- [5] *Lin S., Zhang X.* // J. Power Sources. 2015. Vol. 294. P. 354–359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.082
- [6] *Bonis A., Santagata A., Galasso A., Laurite A., Teghil R.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 489. P. 76–84. DOI: 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. Vol. 693. P. 500–509. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.232
- [8] *Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y.* // Mater. Res. Bull. 2014. Vol. 50. P. 23–25. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.10.013
- [9] *Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y.* // Carbon. 2013. Vol. 58. P. 92–98. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.036
- [10] *Joshi R., Engstler J., Kesavan Nair P., Haridoss P., Schneider J.J.* // Diamond Relat. Mater. 2008. Vol. 17. P. 13–19. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.01.004
- [11] *Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y.* // Physica E. 2012. Vol. 44. P. 1639–1643. DOI: 10.1016/j.physe.2012.04.010
- [12] *Пак А.Я., Мамонтов Г.Я.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 14. С. 26–33.
- [13] *Pak A.Y., Rudmin M.A., Mamontov, G.Y., Bolotnikova O.A.* // J. Superhard Mater. 2018. Vol. 40. N 3. P. 157–163.
- [14] *Arora N., Sharma N.* // Diamond Relat. Mater. 2014. Vol. 50. P. 135–150. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.10.001
- [15] *Пак А.Я.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 1. С. 5–7.
- [16] *Predel B.* // Numer. Data Functional Rel. Sci. Tech. 2018. Vol. 5b. P. 1–5. DOI: 10.1007/10040476\_671
- [17] *Frisk K.* // Calphad. 2003. Vol. 27. P. 367–373. DOI: 10.1016/j.calphad.2004.01.004
- [18] Автореф. канд. дис. Петрова Л.В. Структура и свойства карбида титана переменного состава. Уфа, 1996. 19 с.
- [19] *Альмов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А.* // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 84–89.
- [20] *Гусев А.И.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 6. С. 507–532.
- [21] *Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И.* // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1332–1340.
- [22] *Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarev A.D.* // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1322–1329. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.01.017