



На правах рукописи

ПАК АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ КАРБИДОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ
АТМОСФЕРНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Научный консультант:

Мамонтов Геннадий Яковлевич,

доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор отделения автоматизации и робототехники инженерной школы информационных технологий и робототехники

Официальные оппоненты:

Прибытков Геннадий Андреевич

доктор технических наук, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН (г. Томск), главный научный сотрудник

Логачёва Алла Игоревна

доктор технических наук, АО «Композит» (г. Королев), начальник отделения металлических материалов и металлургических технологий

Старенченко Владимир Александрович

доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), профессор

Защита состоится «26» октября 2022 г., в 15.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



Гынгазов С.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Согласно известным прогнозам, в 21 веке произойдет «четвертый энергопереход», связанный с поиском путей снижения «углеродного следа». Вместе с новой парадигмой энергетики, основанной на минимизации потребления энергии и замкнутых сырьевых циклах, необходима и смена подхода к процессам получения и использования различных материалов, особенно применяемых в перспективных технологиях альтернативной энергетики. Карбиды металлов и неметаллов на протяжении практически всего 20 века являлись сырьевой основой для создания твердосплавного инструмента различного назначения. Исследования последних лет показывают широкие возможности использования карбидов в развивающихся технологиях как альтернативной и возобновляемой, так и традиционной энергетики. Согласно современным литературным данным, можно выделить тренды, связанные с процессами получения карбидов: синтез порошков карбидов с использованием низкосортного, возобновляемого сырья как источника углерода, в частности, биологического происхождения, а также различных видов отходов; синтез новых материалов на основе многокомпонентных (высокоэнтропийных) карбидов (ВЭК); снижение энергоемкости процессов, времени, необходимых для реализации синтеза. Особое место в современных технологиях получения материалов занимают исследования в области синтеза, анализа структуры ВЭК, поскольку они демонстрируют высокие прочностные свойства при температурах около 1000 °С и выше. Использование традиционных подходов к реализации процессов карбидообразования затруднено в связи с неоднородностью состава и физико-химических характеристик сырья, многообразием морфологических типов объектов органического происхождения. Наибольшие сложности связаны с множественностью теоретически предсказанных фаз ВЭК, содержащих 4-5 переходных металлов в различных сочетаниях, и проблемами получения ВЭК заданного состава в условиях повышающихся требований энергоэффективности процесса синтеза. В большинстве случаев затруднения связаны с длительным воздействием высоких температур на коммерческие исходные компоненты материала в печах и высокотемпературных реакторах различной конструкции в инертной газовой среде или вакууме. Таким образом, для дальнейшего развития данного направления требуется создание простых и эффективных методов и устройств для быстрого тестирования условий и режимов синтеза, оценки свойств того или иного материала, полученного из компонентов различного происхождения и состава.

Наиболее перспективной в обозначенной области является группа плазменных методов, которая занимает важное место в методологии синтеза карбидов металлов и неметаллов (и других материалов) ввиду возможности достижения необходимых высоких температур и высоких скоростей протекания реакций. Прогресс в этой области ограничивается относительной сложностью конструкции плазменных реакторов и методов работы с ними (в сравнении с серийно выпускаемыми резистивными печами, и

другими типовыми приборами), значительной ценой комплектующих (в частности, систем вакууммирования, ненормированных узлов разрядного контура), их массово-габаритными показателями. Таким образом, разработка новых методов и оборудования для получения карбидов металлов и неметаллов, является актуальной задачей современного материаловедения.

Степень разработанности темы.

Значительный рост интереса к электродуговым методам синтеза порошковых материалов наблюдается еще с 80-х годов 20 века ввиду получения ряда углеродных наноструктур (в частности, углеродных нанотрубок) с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока. Значительный вклад в развитие технологий получения нанотрубок и самих электродуговых методов внесли группы авторов из Франции, США, Японии: C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Sumjo Jijima.

Повышенный интерес к углеродным наноструктурам приводит к новым разработкам и усовершенствованиям методов их получения, в том числе и с помощью использования плазмы дугового разряда постоянного тока, который инициируется и существует как в условиях герметичного реактора, заполненного атмосферным или синтетическим воздухом, так и в условиях открытой воздушной среды. В этой области известны несколько исследователей из Китая: Jiang Zhao, Yanjie Su, Yafei Zhang, Nan Li, Shukun Xu; группы авторов из Германии и Индии: Ravi Joshi, Jörg Engstler, P. Prathap Haridoss, Jörg J. Schneider, Joseph Berkman A, Jagannatham M, Rohit Reddy D, Prathap Haridoss. Коллективы перечисленных выше авторов по сути сформулировали базовый принцип безвакуумного электродугового метода синтеза углеродных наноструктур, который заключается в том, что углерод при окислении образует углекислый газ и/или угарный газ, связывая кислород, что позволяет получать углеродные наноструктуры без подвода в зону реакции инертных газов. Количество работ, в которых реализован синтез углеродных наноструктур с использованием воздуха в качестве рабочей газовой среды, составляет около 2% (согласно базе данных Scopus) от общего числа публикаций, посвященных реализации электродугового синтеза различных материалов; практически отсутствуют сведения об экспериментальных исследованиях динамики изменения состава газовой среды в процессе синтеза углеродных наноструктур в результате горения дугового разряда постоянного тока в воздушной среде.

В области синтеза карбидов металлов и неметаллов в плазме дугового разряда постоянного тока, реализуемом в инертных газовых средах следует отметить работы группы авторов из Японии под руководством Yahachi Saito. В области получения карбидов без применения специальных средств вакууммирования и подвода инертных газов известны работы российских ученых: д.х.н. В.Е. Еремяшева, к.х.н. А.С. Лебедева, которые провели исследование, посвященное карботермическому синтезу карбида кремния, реализованному в атмосферных печах. В области синтеза карбидов металлов, в частности высокоэнтропийных, методом механосинтеза в воздушной среде известны

работы группы российских авторов: Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов, И.И. Чуев. Близким по физико-химическим принципам является синтез карбидов, в частности, карбида кремния, в электротермическом реакторе с псевдооживленным слоем. В этой области известны разработки В.А. Бородули. Однако этот метод также сложен в технической реализации, требует инертной атмосферы и специальных источников питания.

Важным является тот факт, что несмотря на значительные достижения по использованию плазменных методов синтеза карбидов металлов и других материалов, исследования физико-химических процессов синтеза этих материалов в условиях горения дугового разряда в открытой воздушной среде без применения специальных средств создания инертной атмосферы ранее не рассматривался.

Объекты исследования. Материалы на основе карбидов металлов и неметаллов, полученные в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде; газовые смеси, формирующиеся при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде; регулируемые параметры горения дугового разряда, обеспечивающие процессы карбидообразования в рассматриваемой системе.

Предмет исследования. Карбиды металлов и неметаллов, особенности их структуры и морфологии частиц, а также параметры процесса синтеза под действием теплового поля дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде.

Целью работы является разработка научных основ безвакуумного метода и оборудования для получения материалов на основе карбидов различного химического состава и установление закономерностей процессов карбидообразования, происходящих при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать подход к плазменной электродуговой обработке исходных смесей различного химического состава, морфологии и происхождения, отличающийся от известных реализацией в открытой воздушной (окислительной) среде с подавлением окислительных реакций.
2. Выполнить экспериментальное исследование процессов, протекающих при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде для оценки условий и возможностей карбидообразования при воздействии высоких температур.
3. Разработать конструкции экспериментальных реакторов и методики исследования процессов, в том числе карбидообразования, под действием плазмы дугового разряда постоянного тока в воздушной среде.
4. Определить химический и фазовый состав, морфологические особенности продуктов синтеза, полученных при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде.
5. Исследовать влияние группы значимых факторов (геометрических параметров электродов, режимных параметров разрядного контура, химических составов исходных смесей и соотношений их компонентов) на фазовый состав и другие характеристики

получаемых в атмосферной плазме материалов на основе карбидов металлов и неметаллов; определить пути и условия обеспечения требуемого фазового состава продуктов синтеза.

6. Разработать методику и оборудование для реализации электродугового процесса получения высокоэнтропийных (многокомпонентных) карбидов.

7. Разработать физические основы технологии получения керамических материалов на основе карбидов металлов и неметаллов в процессе переработки низкосортного органического (углеродсодержащего) и минерального сырья, а также промышленных отходов.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые предложен и экспериментально реализован подход к безвакуумному синтезу карбидов металлов и неметаллов, основанный на генерации плазмы дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде. Разработанный подход лег в основу нового научного направления: синтеза бескислородной керамики воздействием плазмы дугового разряда в воздушной (окислительной) среде. По работе сформулированы следующие пункты научной новизны:

1. Экспериментально установлено, что при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде между графитовыми электродами формируется автономная газовая среда, состоящая из газов CO и CO₂, обеспечивающая эффект самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха, время существования которой достаточно для формирования карбидов и снижения температуры продуктов синтеза ниже температуры воспламенения в атмосфере воздуха.
2. Определены параметры конструкции дугового реактора, процесса синтеза, а также их пороговые значения (высота стенок полого графитового катода не менее 30 мм при диаметре до 22 мм; сила тока разрядного контура от 50 А до 220 А, продолжительность горения дуги от 10 секунд до 45 секунд), обеспечивающие формирование карбидов при горении дугового разряда постоянного тока в окислительной (воздушной) среде с подавлением окислительных процессов.
3. Установлено, что предложенный метод и дуговой реактор для его осуществления позволяют реализовать синтез карбидов кремния, титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, молибдена, вольфрама без использования вакуумных систем, что обеспечивает снижение потребления электрической энергии на порядок в сравнении с прямыми электродуговыми аналогами.
4. Установлены зависимости фазового, химического состава, морфологических особенностей продуктов синтеза от продолжительности электродуговой обработки (до 45 секунд), силы тока разрядного контура (до 220 А), от состава компонентов и их соотношений в исходных смесях, позволяющие обеспечивать управление фазовым составом продуктов синтеза при его реализации в атмосферной плазме.
5. Впервые экспериментально показана возможность синтеза высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 под действием дугового разряда постоянного тока,

инициированного в открытой воздушной среде; установлены необходимые параметры синтеза и подготовки исходных компонентов (время помола эквимоллярных смесей порошков оксидов металлов или порошков металлов и углерода – не менее 6 часов, плотность потока энергии не менее 29 Вт/мм^2 , количество подведенной энергии не менее 318 кДж), обеспечивающие формирование высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 .

6. Установлено, что в качестве исходных компонентов для реализации предложенного безвакуумного электродугового метода синтеза карбидов металлов и неметаллов пригодно низкосортное сырье в виде золошлаковых отходов, рудных концентратов, древесного угля.

Теоретическая значимость работы.

Настоящая работа открывает новые возможности реализации физико-химических превращений при электродуговой плазменной обработке сырья различного генезиса, итогом которых является синтез бескислородной керамики в окислительной (воздушной) среде, что возможно благодаря формированию квазистационарной автономной газовой среды, в которой отсутствует несвязанный кислород. Поиск и разработка новых более эффективных методов синтеза карбидов металлов, в том числе высокоэнтропийных соединений, является крайне важной проблемой. Проведенные исследования позволили получить новые знания о физико-химических процессах синтеза карбидов металлов и неметаллов под действием плазмы дугового разряда постоянного тока. Предложенный подход основан на эффекте самоэкранирования реакционного объема от кислорода окружающего воздуха, что позволило сместить направление движения реакций в сторону карбидообразования. Эти знания послужили основанием для исследований в области получения карбидов металлов и неметаллов и на следующем этапе боридов металлов с использованием атмосферного дугового реактора. Полученные результаты могут быть использованы другими научными коллективами, занимающимися исследованиями в данном направлении.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в:

1. Создании лабораторного стенда для проведения экспериментальных исследований в области электродугового синтеза материалов на основе карбидов металлов и неметаллов, для работы которого не требуется использование вакуумного и газового оборудования, что позволяет снизить энергоемкость процесса электродуговой обработки в 10 раз, а также уменьшить сырьевую емкость конструкции плазменного реактора в 2-3 раза.
2. Определении режимных параметров электродуговой обработки сырья различного фазового и химического состава для получения карбидов кремния, титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, молибдена и вольфрама.
3. Разработке методики, конструкций элементов и режимов работы дугового реактора, позволяющих реализовать синтез многокомпонентных (высокоэнтропийных) карбидов под действием атмосферной плазмы.

4. Получении объемной керамики на основе карбида кремния путем переработки золы природного угля, карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата, порошков карбида кремния и карбида титана с использованием в качестве сырья древесного угля, являющегося продуктом переработки древесных отходов.
5. Реализации результатов экспериментальных исследований в учебном процессе бакалавров и магистров, обучающихся в инженерных школах ТПУ.

Созданные результаты интеллектуальной деятельности оформлены в виде патентов на способы, устройства, свидетельств регистрации программ ЭВМ: патент № 2731094 «Способ получения порошка, содержащего карбид кремния и нитрид алюминия из золы природного угля»; патент № 2731094 «Способ получения порошка, содержащего однофазный высокоэнтропийный карбид состава Ti-Nb-Zr-Hf-Ta-C»; патент № 2687423 «Способ получения порошка на основе карбида титана», патент № 2686897 «Устройство для получения порошка на основе карбида титана»; патент № 2716694 «Устройство для получения порошка, содержащего карбид молибдена»; патент № 2700596 «Устройство для получения порошка на основе карбида бора»; патент № 191334 «Устройство для получения порошка на основе карбида вольфрама»; свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018664326 «Управление системой позиционирования электродов дугового плазмохимического реактора постоянного тока»; свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018665589 «Управление и мониторинг режимов работы дугового плазмохимического реактора постоянного тока»; свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2021662706 «Управление и мониторинг параметров рабочего цикла двухосевого электродугового реактора в автоматическом и ручном режимах». Приведенные данные подтверждают практическую значимость полученных результатов.

Результаты диссертационного исследования внедрены в ООО «Сибирский Биоуголь» (г. Калуга) и в Томском политехническом университете (г. Томск).

Работа выполнена при поддержке ряда государственных фондов и программ: Российский научный фонд (проекты №21-79-10030, №19-79-00086), Совет по грантам Президента РФ (проект №МК-633.2019.8), Благотворительный фонд поддержки научных идей компании British Petroleum, программа Государственного задания ВУЗам (проекты № FSWW-2020-0022, № FZES-2021-0008 (075-03-2021-138/3), № 075-00268-20-02 (0718-2020-0040)).

Методология диссертационной работы.

В ходе разработки метода было выдвинуто предположение о возможности достижения эффекта самопроизвольного экранирования реакционного объема от кислорода воздуха и создания локальной области, в которой отсутствует несвязанный кислород в условиях генерации угарного и углекислого газов при инициировании и горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде между графитовыми электродами. Предполагалось, что при определенных геометрических параметрах электродов, а именно при организации горения дугового разряда в объеме

полого графитового катода, можно сместить направление движения реакции в сторону карбидообразования, несмотря на отсутствие стационарной инертной газовой среды в реакционной зоне. Планирование, проведение серий экспериментов, а также обработка первичных данных проводились с использованием методов математической статистики. Повторяемость режимов работы дуговых реакторов обеспечивалась использованием программно-аппаратных комплексов для управления лабораторным стендом. В работе приняты в качестве основных следующие методы анализа исходных и синтезированных материалов: рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ химического состава, рентгенофлуоресцентный анализ химического состава, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, твердометрия (метод Виккерса).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При горении дугового разряда постоянного тока между графитовыми электродами в открытой воздушной среде происходит окисление углерода с образованием газов CO и CO₂, формируя автономную газовую среду в локальной окрестности дугового разряда, что в совокупности с параметрами распределения теплового поля дугового разряда обеспечивает условия синтеза карбидов металлов и неметаллов.
2. Специальная конфигурация экспериментального электродугового реактора, где катод имеет форму графитового стакана с заданным соотношением высоты и диаметра, анод используется в виде сплошного цилиндрического стержня, и режимные параметры разрядного контура (сила тока от 50 А до 220 А, продолжительность поддержания дугового разряда от 10 секунд до 45 секунд) – позволяют достигать температур (в диапазоне 1000 °С – 2700 °С) в автономной защитной газовой среде, состоящей из газов CO и CO₂, что соответствует условиям формирования карбидов металлов и неметаллов.
3. Совокупность параметров исходных смесей (состав и соотношение компонентов: металлы, неметаллы, их оксиды, морфология: порошки различной дисперсности, углеродные волокна), а также регулируемых параметров процесса электродуговой обработки (сила тока до 220 А, продолжительность поддержания дуги до 45 секунд, плотность потока энергии до ~29 Вт/мм²) позволяют влиять на фазовый и химический составы продуктов синтеза, и обеспечивают синтез карбидов металлов и неметаллов в виде порошков, содержащих микронную и наноразмерную фракции, что показано на примере синтеза карбидов кремния, титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, молибдена и вольфрама.
4. Предложенный экспериментальный безвакуумный электродуговой метод и устройства для его реализации позволяют обеспечивать условия для формирования однофазного многокомпонентного (высокоэнтропийного) твердого раствора с кубической гранецентрированной решеткой состава TiZrNbHfTaC₅.
5. Предложенные метод и оборудование для синтеза карбидов металлов и неметаллов, позволяют использовать низкосортное исходное сырье для получения карбида

вольфрама из рудного концентрата, карбидов кремния и титана из пиролизированных древесных опилок с реализацией исходного сырья на 100 %, а также на примере получения материала на основе карбида кремния из золошлаковых отходов природного угля, с содержанием искомой фазы до 75 % (об.).

Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается отсутствием противоречий с известными литературными и экспериментальными данными, использованием в работе стандартных общеизвестных методов регистрации параметров процесса синтеза и методов анализа полученных продуктов синтеза, использованием метрологически аттестованной контрольно-измерительной аппаратуры, повторяемостью экспериментов, использованием элементов методов статистического анализа результатов, оценкой погрешностей, совпадениями отдельных результатов с данными, полученными другими исследователями.

Апробация результатов работы. Результаты работы, включенные в диссертацию, доложены автором и обсуждены на ряде конференций: 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nanosmat 2018), 11-14 September 2018 Gdansk, Poland; 14th International Conference Gas discharge plasmas and their applications (GDP 2019), 15-21 September 2019, Tomsk, Russia; 21st International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB - 2019), 25 - 30 August 2019, Tomsk, Russia; International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2019 (ICMTMTE 2019), 9-13 September 2019, Sevastopol, Russia; Young Professional Forum – 2019 (YPF – 2019), Seoul, Republic of Korea; 14th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2019), 14-17 of October, Tomsk; XXXVI Сибирский теплофизический семинар, посвящённый 70-летию академика РАН Алексеенко С.В., 19-21 августа 2020, Новосибирск, Россия; 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020), 14-26 September, 2020, Томск, Россия; XX юбилейная международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ, 19-21 октября 2020, Москва, Россия; International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020 (ICMTMTE - 2020), 7-11 September 2020, Sevastopol, Russia; Association des Scientifiques Coréens en France (ASCoF) General Assembly and Fall Conference – 2020, 30 October – 1 November 2020, France (on-line event); International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2021 (ICMTMTE - 2021), 6-10 September 2021, Sevastopol, Russia; II-ая Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», 25-27 октября 2021 года.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии, в рамках ряда проектов в сотрудничестве с коллективами образовательных и научных подразделений Томского политехнического университета. Автор лично сформулировал научную проблему как тему диссертационной работы, поставил цель, задачи исследования, проводил серии экспериментов, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализы полученных результатов,

формулировал значимые научные положения и выводы, принимал непосредственное участие в написании всех публикаций; лично сформулировал основные принципы безвакуумного электродугового метода, лично подготовил основные части заявок на изобретения, в частности выполненные без соавторов. В ходе апробации результатов исследований доклады на научных конференциях были представлены лично автором. В ходе выполнения исследования автором были сформированы две молодежные научные группы, ведущие исследования в области созданного в рамках данной работы безвакуумного электродугового синтеза (на базе НИЦ «Экоэнергетика» и на базе НИЛ «Цифровой дизайн инженерно-физических систем»).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 70 работ, из них 10 патентов и авторских свидетельств (3 патента на способы получения карбидов, 4 патента на устройства для получения карбидов), 5 рецензируемых публикаций, рекомендованных ВАК, 20 публикаций, индексируемых базами данных Scopus или Web of Science (в том числе 18 статей уровня первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus), 35 публикации в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 340 страницах основного текста, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, заключения, списка используемой литературы, 2 приложений; работа содержит 128 рисунков, 13 таблиц; список литературы состоит из 440 наименований.

Благодарности.

Автор выражает признательность и благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., проф. Мамонтову Г. Я., а также коллективу научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0», Инженерной школе энергетики Томского политехнического университета, Центру коллективного пользования научным оборудованием Томского политехнического университета за оказанную помощь, рекомендации, допуск к дорогостоящему аналитическому оборудованию.

Содержание диссертации

Во введении представлены сведения об актуальности проводимого исследования в области разработки электродуговых методов синтеза карбидов металлов и неметаллов, о степени проработанности тематики синтеза и использования карбидов, сформулированы цель и задачи работы, описана методология проводимых экспериментальных исследований, описана теоретическая и практическая значимость работы, сформулирована научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены результаты анализа литературных источников в области известных методов синтеза материалов, в частности, рассмотрены основные методологические основы электродуговых методов синтеза и устройства плазменных реакторов. Обоснованы возможности и целесообразность упрощения методов и устройств для реализации синтеза карбидов металлов и неметаллов, повышения энергоэффективности процессов. Проведенный анализ литературных источников позволил выявить перечень основных кристаллических фаз, синтез которых был успешно

осуществлен под действием плазмы дугового разряда постоянного тока. Установлено, что среди статей, описывающих электродуговые методы синтеза, 70 % опубликованных работ посвящены синтезу углеродных наноструктур, 11 % посвящены получению порошков металлов и неметаллов, 9 % посвящены синтезу карбидов металлов и неметаллов; на долю прочих материалов (оксидов, силицидов, боридов, нитридов, карбонитридов) приходится 10 %. Представлена классификация известных конструкций электродуговых плазменных реакторов и их рабочих параметров. Выявлена малочисленная группа научных статей (~2,6 % от объема проанализированных работ), в которых представлены результаты, свидетельствующие о возможности синтеза углеродных наноструктур в процессе горения дугового разряда постоянного тока в воздушной среде.

По результатам анализа литературных источников можно сформулировать несколько выводов: (1) электродуговые методы синтеза наиболее развиты в области синтеза углеродных наноструктур; (2) последние 5-8 лет формируется научное направление, связанное с синтезом углеродных наноструктур с использованием атмосферного или синтетического воздуха в качестве рабочей газовой среды, что существенно повышает характеристики плазменного реактора, упрощает его конструкцию и методику работы; (3) отсутствуют систематические исследования процессов формирования газовой среды, как и возможностей синтеза каких-либо материалов, кроме углеродных наноструктур, при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде.

Во второй главе представлены методология реализации синтеза, результаты экспериментальных исследований физико-химических процессов, протекающих при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде для оценки возможностей, условий карбидообразования и определения основных значимых характеристик разрабатываемого метода и устройств его реализации.

Типичные результаты анализа состава газовой среды в области горения дугового разряда в воздушной среде с использованием графитовых электродов представлены на рис. 1. Видно, что концентрация кислорода в процессе горения дуги снижается с нормальной атмосферной до ~7-8 % (об.) (рис. 1а), аналогично, в это же время происходит выделение газов СО и СО₂, концентрационные максимумы которых достигают величин до ~2,5 % (об.) и до ~5,0 % (об.) соответственно. Данные величины значительно превышают нормальные атмосферные концентрации этих газов. Очевидно, что газозаборник частично захватывает вместе с газовой средой рабочего объема и воздух, кроме того, внутри газового тракта газ движется с заданной скоростью и смешивается при этом с атмосферным воздухом, поэтому следует считать, что полученные данные характеризуются инерционностью, а также занижением содержания газов СО и СО₂, а также завышением содержания кислорода в реакционном объеме. Тем не менее, наблюдается снижение концентрации кислорода и повышение содержания газов СО и СО₂ в процессе горения дугового разряда. Таким образом, определен состав газовой

среды экспериментально подтверждает, что в реакционной зоне происходит процесс окисления углерода с образованием газов CO и CO₂:

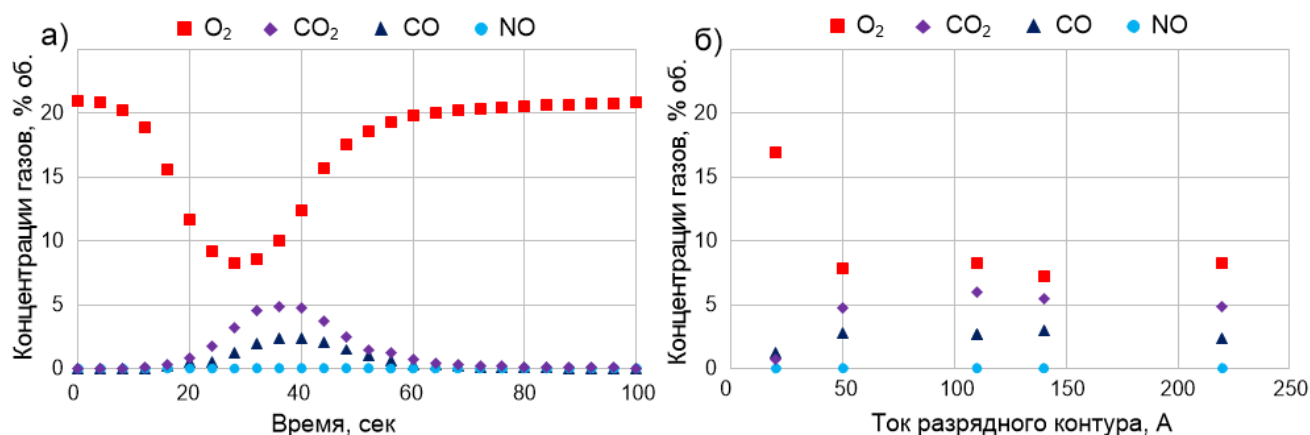
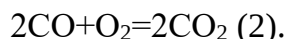
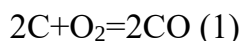


Рис. 1. Результаты анализа газовой среды в полости графитового катода: а) зависимость концентраций газов O₂, CO₂, CO, NO от времени (при силе тока 220 А); б) зависимость концентраций газов O₂, CO₂, CO, NO от силы тока (при продолжительности поддержания дугового разряда в течение 10 сек).

На рис. 1б видно, что качественно состав газовой среды практически не отличается при различной силе тока разрядного контура на интервале от 50 А до 220 А. Следует отметить, что при силе тока ~20 А концентрация кислорода снижается несущественно относительно нормальной атмосферной, а содержание газов CO и CO₂ близко к нулю. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что эффект экранирования реакционного объема от кислорода воздуха возможен при достижении определенной интенсивности процесса, зависящей от силы тока. В данном случае процесс синтеза порошковых неоксидных материалов реализуется в открытой воздушной среде при силе тока не менее ~50 А. Представленные данные свидетельствуют о возможности создания безвакуумного электродугового метода синтеза карбидов.

Произведена оценка параметров теплового поля дугового разряда постоянного тока решением тепловой задачи методом конечных разностей. В результате установлены диапазоны рабочих температур, достигаемых на поверхности электродов, необходимые для реализации синтеза большинства известных карбидов металлов и неметаллов (1500 °С - 2700 °С) в зависимости от параметров функционирования разрядного контура (сила тока от 50 А до 220 А, продолжительность поддержания дугового разряда от 10 до 45 секунд), а также от радиальной координаты в цилиндрической системе. Результаты расчетов, верифицированные пирометрическими измерениями, свидетельствуют о соответствии достигаемых параметров процесса условиям карбидообразования.

Полученные теоретические и экспериментальные данные позволили произвести первичную оценку диапазонов рабочих параметров и создать лабораторный атмосферный плазменный реактор, упрощенная схема которого изображена на рис. 2. В качестве

источника питания использовался выпрямительно-инверторный преобразователь с паспортной силой тока до 220 А. К источнику питания подключались графитовые электроды: анод был выполнен в виде цилиндрического графитового стержня, а катод – в виде вертикально расположенного графитового стакана (тигля), в полости которого располагалось исходное сырье, и поджигался дуговой разряд. В ходе проведения нескольких серий поисковых экспериментов была отработана схема позиционирования электродов разрядного контура, созданы средства автоматизации, управляемые программным обеспечением.

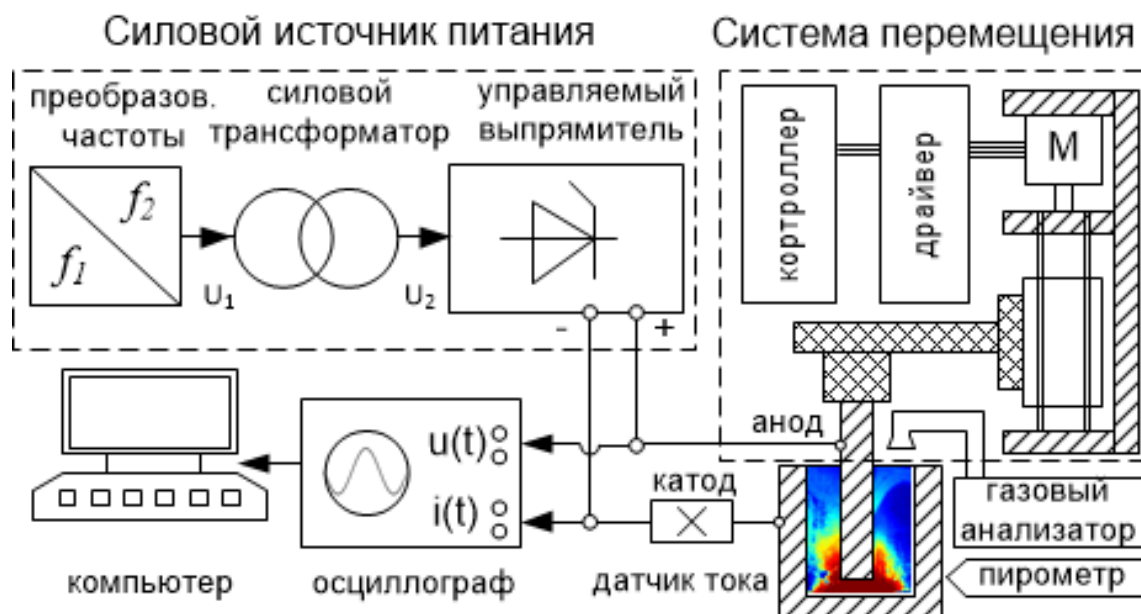


Рис. 2. Упрощенная принципиальная схема лабораторного стенда

Проведена оценка максимального количества подведенной энергии при различной электрической мощности дугового разряда. Определены предельные рабочие параметры, такие как продолжительность поддержания дугового разряда 45–60 секунд при силе тока до 220 А, плотности потока энергии до $\sim 29\text{--}30\text{ Вт/мм}^2$. При таких параметрах в системе выделяется до $\sim 340\text{ кДж}$ энергии, а температура внешней стенки графитового катода достигает $1600\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$. С одной стороны, такая температура является индикатором гарантированного достижения более высоких температур в реакционной зоне, то есть температур, подходящих для синтеза карбидов металлов и неметаллов, а с другой стороны такие режимы работы приводят к повреждению токоведущих клемм электродов разрядного контура. В ходе кадровой съемки, в том числе с установкой прозрачной вставки в стенке тигля – катода оценены геометрические параметры области высоких температур, в которой в последующих экспериментах располагалось исходное сырье. В серии экспериментов оценена скорость расхода анода, определяемая в электроэрозионными процессами, что позволило оценить долговечность электродов разрядного контура. По совокупности теоретических данных, результатов моделирования, а также экспериментальных данных серии экспериментов было установлено, что условия формирования карбидов металлов и неметаллов в рассматриваемой системе могут быть достигнуты.

При реализации и планировании серий экспериментов, посвященных синтезу карбидов металлов и неметаллов, некоторые характеристики процесса воздействия электродуговой плазмы на исходное сырье определены как управляющие параметры (геометрические параметры электродов, сила тока разрядного контура, величина разрядного промежутка, масса, состав и соотношение компонентов исходных смесей, продолжительность процесса синтеза). Эти параметры являются определяющими для ряда других значимых факторов, таких как плотность тока, плотность потока энергии, количество подведенной энергии, напряжение и мощность дуги, параметры распределения температурного поля, скорость расхода анода, вероятность существования дугового разряда в течение заданного времени и др.). При реализации серий экспериментов решались задачи по оптимизации обозначенных выше параметров. В настоящей работе использовались три основных критерия оптимизации с соответствующими управляющими параметрами, которые должны обеспечивать (1) работоспособность безвакуумного электродугового метода; (2) повторяемость результата, выраженную в повторяемости режимов разрядного контура, а также безаварийную работу лабораторного стенда, выраженную в допустимых температурах электродов и конструктивных элементов разрядного контура; (3) требуемый фазовый состав продукта синтеза.

Синтезированные порошковые образцы и исходное сырье исследовались комплексом современных аналитических методик: рентгеновская дифрактометрия (Shimadzu XRD 7000s (CuK α -излучение)), растровая электронная микроскопия (Hitachi TM3000, JEOL JSM 7500 FA, Tescan Vega3SBU с приставкой EDS Oxford X-Max-50), просвечивающая электронная микроскопия (JEOL JEM 2100F), дифференциальный термический анализ (Netzsch STA 449 F3 Jupiter). Порошки консолидировались методом искрового плазменного спекания (Advanced Technologies SPS 10-4); для реализации термических воздействий на исходное сырье и продукты синтеза использовалась атмосферная печь (ЭКСП-10 СНОЛ 0,4). В ходе подготовки исходных компонентов к плазменной обработке, а также для подготовки продуктов синтеза к проведению анализов использовалась шаровая мельница (Sample Spec Mixer Mill 8000M), для взвешивания исходного сырья и продуктов использовались аналитические весы (ВЛ-124И - С, ГОСМЕТР).

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований физико-химических процессов электродугового синтеза карбидов металлов VI группы (W, Mo). Выбор карбидов вольфрама и молибдена для реализации синтеза обусловлен активным обсуждением материалов на их основе в ряде современных энергетических технологий, в частности, в процессах углекислотной конверсии метана, а также обширным объемом знаний об их структуре и условиях синтеза, что позволяет однозначно идентифицировать особенности фазового состава продуктов синтеза.

В ходе исследования возможности синтеза карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде, проведено

несколько серий экспериментов, и построены зависимости фазового состава продуктов синтеза от каждого из регулируемых значимых параметров (высота стенок полости катода, диаметр полости катода, соотношение масс вольфрама и углерода в исходной смеси, сила тока разрядного контура, время поддержания дугового разряда). В результате установлено, что высота стенки катода определяет фазовый состав продукта синтеза при изменении этой величины от 5 до 50 мм, см. рис. 3а. Можно выделить два типа дифрактограмм продуктов синтеза. Дифрактограмма с пометкой «зона 1» (рис. 3б) типична для экспериментов, в которых происходило активное окисление продуктов синтеза кислородом воздуха.

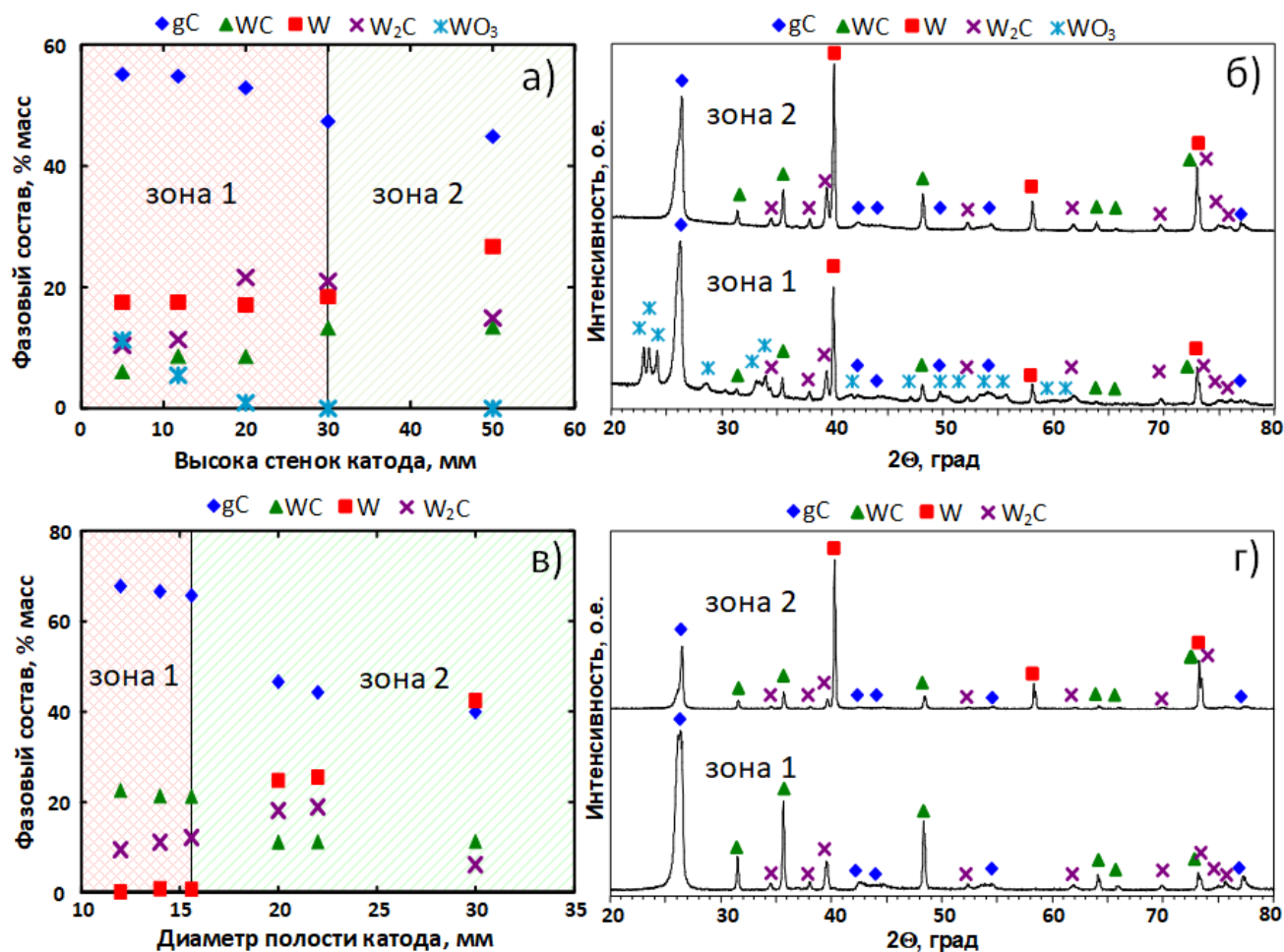


Рис. 3. Содержание кристаллических фаз в продуктах синтеза в системе «вольфрам – углерод» и типичные дифрактограммы в зависимости от высоты стенок катода (а, б) и диаметра полости катода (в, г).

В результате окислительных процессов, в продуктах реакции наблюдалось значительное содержание оксида вольфрама WO₃. Для всех подобных продуктов характерно содержание пяти кристаллических фаз: графит gC, кубический вольфрам W, гексагональные карбиды вольфрама WC и W₂C, моноклинный оксид вольфрама WO₃. Наличие фазы кубического вольфрама может быть следствием неполной переработки исходных материалов в электродуговой плазме. Присутствие графита может объясняться

как его кристаллизацией из объема исходных материалов, так и в следствие попадания в продукт эродированного углерода. Образование фаз карбидов вольфрама WC и W_2C представляется нормальным явлением, основываясь на диаграмме состояний системы «вольфрам – углерод», ранее опубликованных работ по электродуговому синтезу карбидов вольфрама. При высоте стенки катода более 30 мм реализуются условия формирования автономной газовой среды, в результате чего в продукте синтеза отсутствует фаза оксида вольфрама WO_3 . Типичная дифрактограмма «зоны 2» представлена на рис. 3б. Идентифицируются фазы графита gC , кубического вольфрама W , гексагональных карбидов вольфрама WC и W_2C . Образование оксида вольфрама невозможно в рассматриваемой системе при высоте стенок катода более 30 мм (внутренний диаметр катода в этой серии экспериментов был 22 мм) благодаря эффекту экранирования реакционного объема от кислорода воздуха монооксидом и диоксидом углерода, которые формируются при горении дугового разряда в воздухе.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью оптимизации процессов синтеза для повышения выхода искоемых фаз карбида вольфрама. Основной объем экспериментов был направлен на изменение плотности потока энергии и количества подведенной энергии, а также изменения соотношения масс исходных компонентов. В результате удалось реализовать процесс, в котором происходит полная переработка исходного вольфрама в карбид вольфрама, см. рис. 3 в,г. В качестве примера можно представить данные рентгеновской дифрактометрии (рис. 3 в,г), на которых видно, что при неизменных параметрах разрядного контура (сила тока 200 А, высота стенок катода 30 мм, массовое соотношение $W:C=4:1$, длительность процесса 11 секунд) можно определить такой диаметр полости катода, при котором плотность потока энергии достаточна для перехода всего исходного вольфрама в карбид.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, в продуктах синтеза, содержащих большое количество карбида вольфрама можно выделить 3 основных типа объектов (рис. 4). По данным растровой электронной микроскопии (в совокупности с данными рентгеновской дифрактометрии) можно идентифицировать в составе продуктов синтеза микроразмерные кристаллы карбида вольфрама (объекты 1), а также субмикронные кристаллы (объекты 2), внедренные в углеродную матрицу (объекты 3), как это видно на рис. 4а-в. В объектах, где согласно данным рентгеновской дифрактометрии идентифицируется в составе полученных порошковых продуктов оксид вольфрама, встречаются частицы типа 4 (рис. 4 г-е), обычно агломерированные. В местах скопления таких частиц образец содержит вольфрам, углерод и кислород, причем соотношение масс вольфрама и кислорода W/O составляет $\sim 3,78$, что соответствует оксиду вольфрама WO_3 . Таким образом, по данным растровой электронной микроскопии можно выделить в составе продуктов синтеза микронную и субмикронную фракции карбида вольфрама, что характерно для дуговых методов синтеза. При этом в образцах, полученных с достижением условий формирования автономной газовой среды, частицы оксида вольфрама не обнаружены.

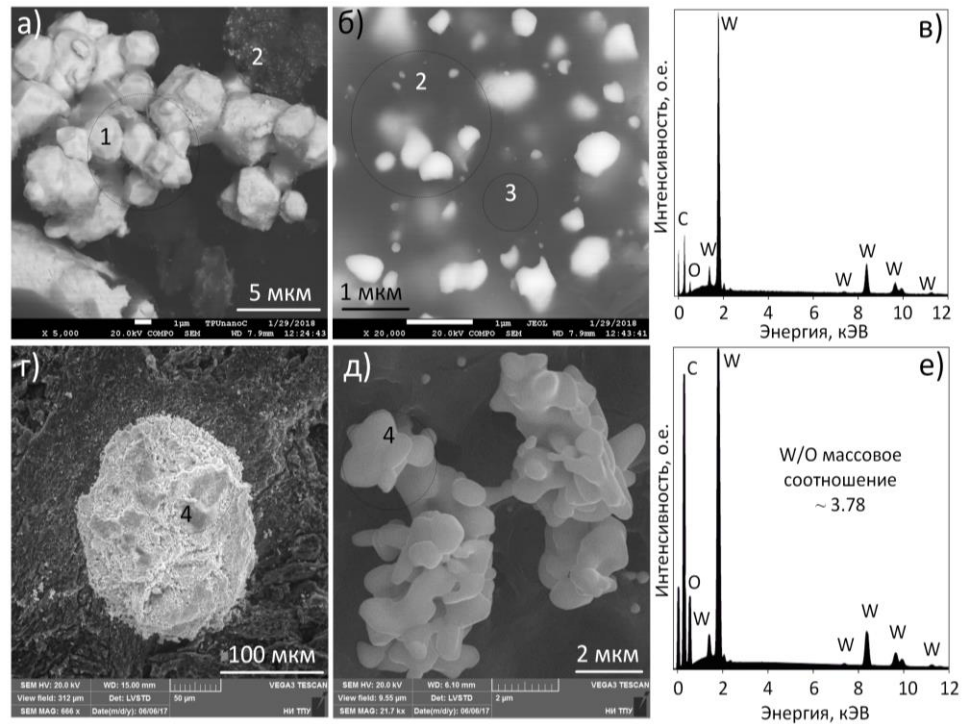


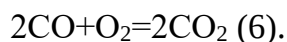
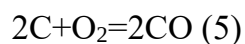
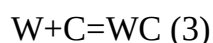
Рис. 4. Морфология частиц продуктов электродугового синтеза и соответствующие энергодисперсионные спектры полученных в условиях (а, б, в) достижения эффекта самоэкранирования плазмы газообразными СО и СО₂ и подавлением оксидообразования и (г, д, е) полученные в составе продуктов, содержащих значительное количество оксидов вольфрама.

Согласно данным картин электронной дифракции (SAED) полученных образцов, структура частиц характеризуется межплоскостными расстояниями $\sim 2,53 \pm 0,02$ Å, $\sim 1,26 \pm 0,02$ Å, а по снимкам в режиме прямого разрешения идентифицируются межплоскостные расстояния $\sim 2,53 \pm 0,03$ Å. Такой набор межплоскостных расстояний соответствует гексагональной фазе карбида вольфрама WC. В структуре углеродной матрицы просматриваются межплоскостные расстояния с размером $\sim 3,76 \pm 0,05$ Å, что примерно на 0,2-0,3 Å больше типичного межплоскостного расстояния углеродных графитоподобных фаз. Подобные результаты в виде измеренных межплоскостных расстояний до $\sim 3,8$ Å получены авторами работ, в которых прослеживается тенденция к увеличению межплоскостных расстояний относительно типичных графитовых идентификаций «2D» структуры углеродной фазы. Аналогично идентифицированы также наноразмерные частицы карбида вольфрама W₂C. Таким образом, согласно представленным выше данным можно сделать вывод о возможности синтеза микроразмерного и наноразмерного карбида вольфрама разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом.

Аналогичные серии экспериментов с изменением количества подведенной энергии и других рабочих параметров проведены с использованием в качестве исходного сырья коммерческого оксида вольфрама (и углерода). Проведены серии экспериментов, в которых в качестве источника вольфрама использовался оксид вольфрама, полученный при сжигании отходов твердосплавного инструмента на основе карбида вольфрама, также

в серии экспериментов использовался вольфрамовый рудный концентрат. Таким образом показана возможность переработки различного вольфрама содержащего материала от руды и коммерческого вольфрама до отходов твердосплавного инструмента с получением порошка, содержащего карбид вольфрама. В результате проведенных серий экспериментов удалось определить оптимальные с точки зрения максимального выхода фазы карбида вольфрама и массы продукта и синтезировать материал, содержащий до ~90 % (об.) карбида вольфрама WC. Полученный материал апробирован качестве носителя никелевого катализатора для процессов углекислотной конверсии метана.

Таким образом в рамках первой части третьей главы доказано, что в ходе дугового воздействия в открытой воздушной среде без использования специальных средств вакууммирования и/или подвода в реакционную зону инертных газов из внешних источников на содержащее вольфрам и углерод сырье различного происхождения формируются кристаллические фазы карбидов вольфрама, что возможно при достижении эффекта экранирования реакционного объема:



Во второй части третьей главы представлены результаты экспериментальных исследований, в которых показана возможность синтеза карбида молибдена безвакуумным электродуговым методом. Было проведено несколько серий экспериментов, в которых изменялось соотношение масс молибдена и углерода в составе исходной смеси, изменялись параметры разрядного контура и его рабочие режимы (сила тока, продолжительность горения дугового разряда). При этом в качестве исходного сырья использовался порошок молибдена двух типов: микроразмерной фракции и наноразмерный (полученный методом электровзрыва проводников), а в качестве источника углерода наряду с порошком графита также использовались и углеродные волокна (с продольными размерами порядка 100 мкм).

На дифрактограммах продуктов, полученных в системе с молибденом и углеродом, идентифицируется множество максимумов, соответствующих синтезированным кристаллическим фазам (см. рис. 5).

Судя по положениям дифракционных максимумов соотношениям их интенсивностей, можно идентифицировать в составе продукта две фазы карбида молибдена: ромбическая фаза Mo_2C и гексагональная $Mo_{1.2}C_{0.8}$. Данным фазам в пределах возможных погрешностей соответствуют эталоны ICDD №04-016-3695 ($a = 4.7572 \text{ \AA}$, $b = 6.0169 \text{ \AA}$, $c = 5.2127 \text{ \AA}$), и ICDD №04-006-2272 ($a = 3.0160 \text{ \AA}$, $c = 14.6400 \text{ \AA}$). Эталоны данных кристаллических фаз позволяют идентифицировать все основные дифракционные максимумы. На дифрактограммах продуктов синтеза, полученных при энергии до 40 кДж (регулируемой продолжительностью горения дугового разряда) явно выражены высокоинтенсивные дифракционные максимумы исходного молибдена и

графита. В случае использования микроразмерного порошка молибдена в составе исходной смеси, относительная интенсивность главного дифракционного максимума молибдена снижается до своего минимума (около 15-20%) при количестве подведенной энергии ~ 80 кДж. При использовании наноразмерного порошка исходного молибдена достаточно подвести в систему 55 – 60 кДж энергии для практически полной переработки исходного молибдена в его карбиды (при плотности потока энергии $\sim 10,9$ Вт/мм², соотношении масс углерода и молибдена 1:3 в исходной смеси). Аналогично, количество подведенной энергии, регулируемое силой тока разрядного контура (от 90 А до 220 А), влияет на фазовый состав продуктов синтеза. Таким образом, с увеличением количества подведенной энергии можно добиться полной переработки исходного молибдена в его карбиды, при этом эрозия анода является причиной доминирования в продуктах синтеза фазы графита.

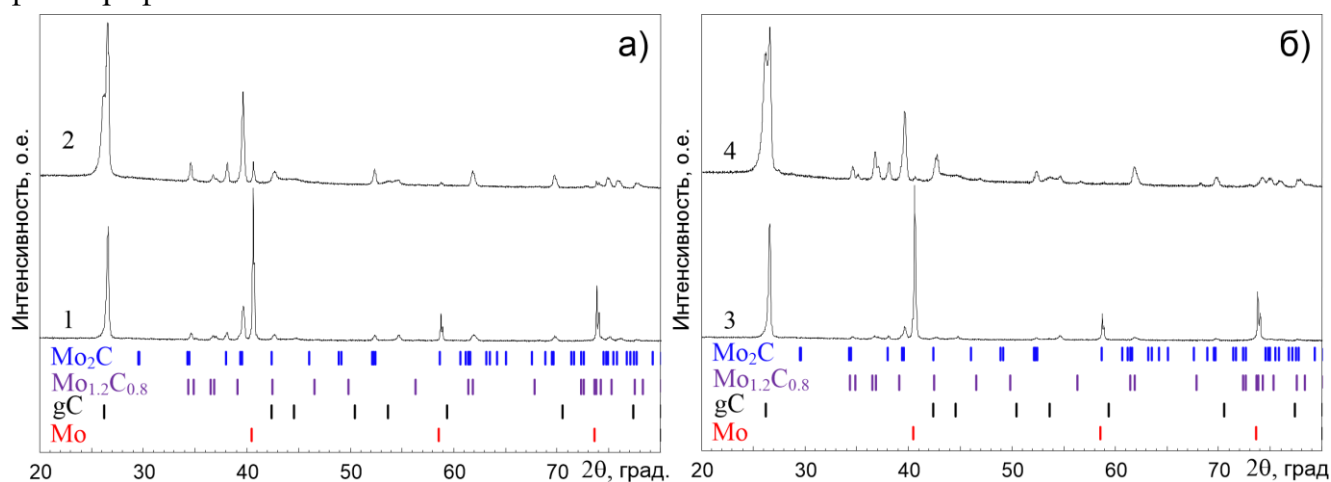


Рис. 5. Типичные дифрактограммы продуктов синтеза, полученных из (а) микроразмерного молибдена и (б) наноразмерного молибдена, с минимальной энергией синтеза (1, 3) и наибольшей энергией синтеза (2, 4) в серии экспериментов.

В рамках данной работы было получено несколько морфологических типов, представляющих различные фазы. В частности, интересный результат получен при использовании в качестве исходного сырья углеродных волокон (см. рис. 6). В этом случае в продукте синтеза помимо исходных волокон (1), идентифицированы агломераты частиц карбидов молибдена или чистого молибдена (2), углеродные волокна, поверхность которых модифицирована включениями карбида молибдена (3).

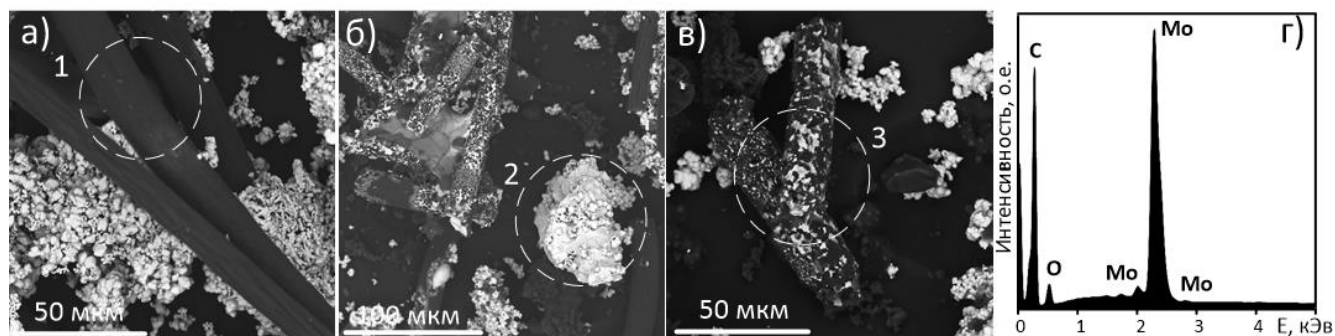


Рис. 6. SEM-снимки продуктов синтеза (а, б, в), и энергодисперсионный спектр (г).

При использовании в качестве исходного сырья ультрадисперсного рентгеноаморфного углерода во всех образцах присутствует углеродная матрица, идентифицированная и ранее в других образцах проводимых серий экспериментов (1), которая на многих снимках содержит субмикронные и микронные частички карбида молибдена (2) (рис. 7). Можно заметить скопления кристаллов с размером порядка нескольких микрометров, идентифицированных ранее как скопления частиц фаз карбидов молибдена (3). Специфичным типом частиц, ранее не идентифицированных, являются скопления (4), содержащие железо. Этот тип частиц обнаружен только в образцах, собранных со стенок катода. Вероятно, в ходе горения разряда плазма дуги взаимодействует с токоведущими металлическими держателями анода, расположенного непосредственно над катодом, в результате чего, в области горловины тигля могут быть обнаружены соединения железа. Ранее не идентифицированными объектами являются частицы (5), состоящие практически полностью из молибдена, судя по данным энергодисперсионного анализа. Эти частицы характеризуются оплавленными формами (5), в некоторых случаях близкими к сферическим (6). Размеры полученных частиц достигают 100 мкм. Вероятно, это частицы молибдена, образовавшиеся из расплава, их присутствие характерно для образцов, собранных со дна тигля, как в области катодного пятна, так и за ее пределами.

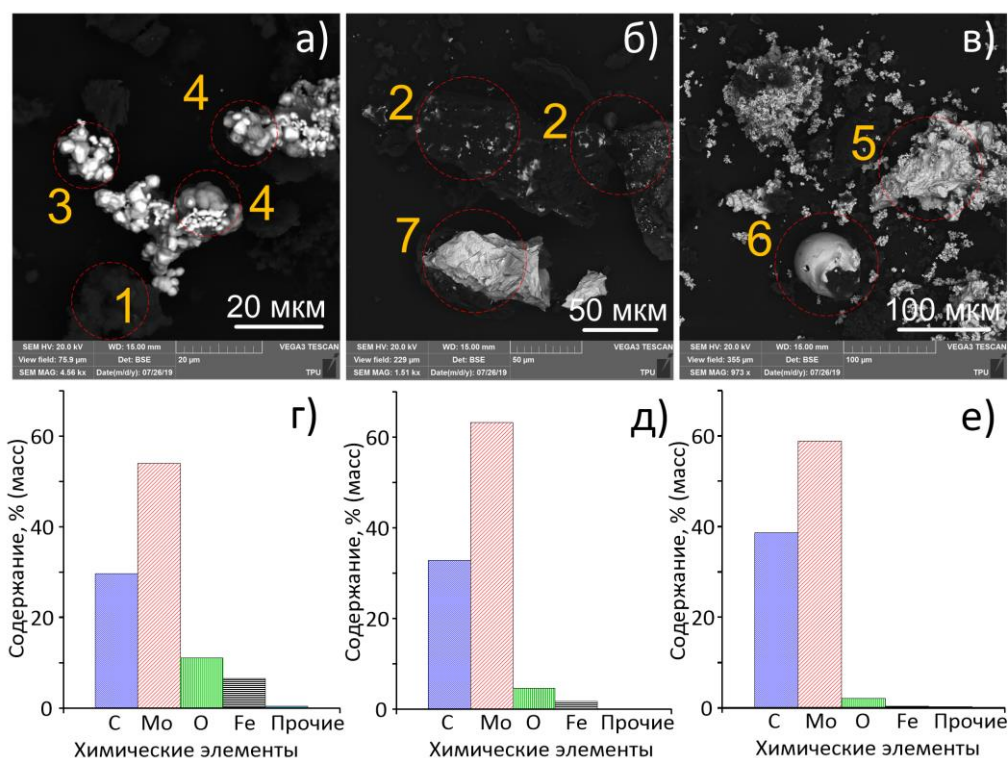


Рис. 7. Типичные SEM-снимки продуктов синтеза (а, б, в), и результаты энергодисперсионного анализа продуктов, собранных с различных участков тигля – катода: г) с верхней части, д) с середины, е) со дна полости катода.

Характерными объектами, состоящими из углерода и молибдена и содержащимися преимущественно в продуктах, собранных с области катодного пятна являются частицы

(7) с размерами до 100 мкм, обладающие плоскими ровными гранями и признаками сколов. Согласно усредненным данным (по 18-20 измерениям на каждом образце), продукты содержат молибден, углерод, кислород, железо (в некоторые другие элементы: алюминий, кремний, кальций, сера). При этом доля железа и кислорода в образцах, собранных со стенок катода, значительна: содержание железа достигает 6 % (масс), а кислорода – 11 % (масс). В образцах, собранных со дна катода за пределами зоны катодного пятна, содержание железа интегрально снижается до 1,7 % (масс), кислорода – до 4,7 % (масс). Для образцов, собранных с зоны катодного пятна, характерно содержание кислорода не более 2 % (масс) и близкого к нулю содержания железа (в пределах погрешностей метода измерения химического состава). Наличие кислорода с одной стороны характерно для всех порошковых материалов ввиду возможного содержания адсорбированного кислорода воздуха, а с другой стороны – в совокупности с данными рентгеновской дифрактометрии, и идентификацией значительного содержания железа в продуктах, собранных со стенок катода, можно сделать вывод о влиянии внешней, в том числе воздушной среды, на продукт в области горловины полости тигля – катода. Таким образом экспериментально определены геометрические параметры зоны в объеме полости графитового катода, в которой формируется автономная газовая среда, предотвращающая окисление продуктов.

Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения представлены на рис. 8.

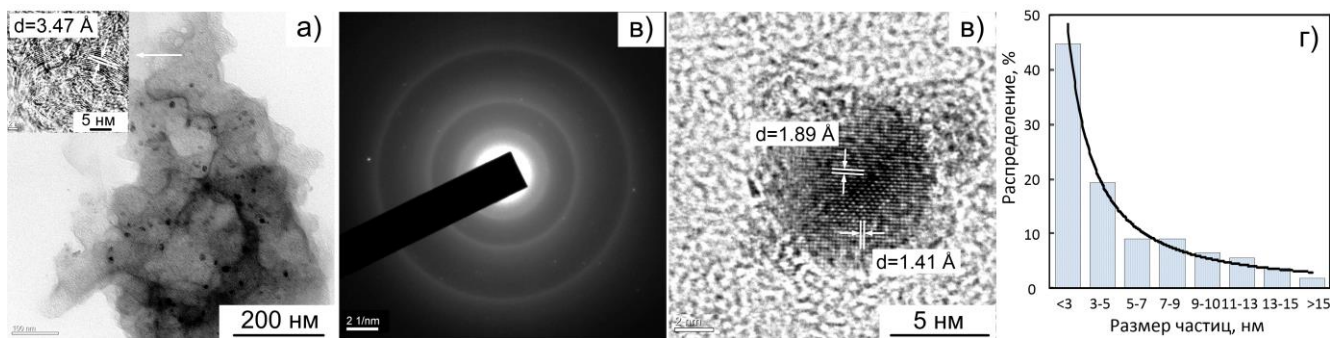


Рис. 8. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: а) HRTEM-снимок углеродной матрицы с вкрапленными в нее частицами карбидов молибдена; б) SAED, в) снимок отдельной частицы карбида молибдена в режиме прямого разрешения, г) распределение частиц карбида молибдена по размерам.

Судя по данным электронной дифракции, углеродная матрица представляет собой графитоподобную структуру, которой соответствуют три явно выраженных размытых кольца (межплоскостные расстояния $\sim 3,42$, $\sim 2,48$ и $\sim 2,14$ Å). В режиме прямого разрешения установлено, что углеродная матрица характеризуется межплоскостными расстояниями $\sim 3,47$ Å. Эти данные позволяют практически однозначно идентифицировать углеродную матрицу как графитоподобную структуру. Также по данным электронной дифракции идентифицировано множество отдельных максимумов. Видно, что множество идентифицированных межплоскостных расстояний могут быть

отнесены к фазам карбидов молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. Согласно типичному снимку в режиме прямого разрешения, в частицах карбидов молибдена можно идентифицировать межплоскостные расстояния равные 1,89 и 1,41 Å, которые также в пределах возможных погрешностей могут соответствовать как фазе Mo_2C , так и фазе $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. Согласно построенному распределению частиц по размерам, основная масса частиц карбидов молибдена характеризуется размерами до 10 нм. Таким образом, согласно представленным данным можно сделать вывод о возможности синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз карбида молибдена безвакуумным методом с использованием порошков молибдена и углерода в качестве исходного сырья.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных получению кубических карбидов металлов IV и V групп, а также высокоэнтропийных карбидов (HEC, High Entropy Carbide), т.е. карбидов, в состав которых входит одновременно несколько (4-5) металлов. Процесс синтеза можно описать серией реакций (7-14), представленных ниже, в которых оксиды металлов восстанавливаются до соответствующих карбидов под действием высоких температур. Кислород, выделяющийся при разложении оксидов, и кислород воздуха соединяется с углеродом и образует газ CO. Газ CO затем доокисляется с образованием CO_2 . Таким образом синтез проходит в атмосфере смеси газов CO и CO_2 в независимости от состава исходной газовой среды, в которой инициировался дуговой разряд. Это явление позволяет реализовать синтез карбидов металлов, в том числе и высокоэнтропийных карбидов, при инициировании и горении дугового разряда в открытой воздушной среде. В случае использования в качестве исходного сырья чистых металлов, серия химических реакций примет вид (15-22). При этом источником кислорода для образования газов CO и CO_2 является только атмосферный воздух.



Проведение нескольких серий экспериментов по оптимизации параметров процесса синтеза позволили найти условия образования однофазного высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 . Отработка режимов работы дугового реактора для синтеза высокоэнтропийного карбида проводилась на примере синтеза кубической фазы карбида титана. Синтез проводился с использованием различного исходного сырья (порошок титана, порошок диоксида титана, технический углерод, древесный уголь, полученный методом пиролиза из отходов деревообрабатывающего предприятия). Были установлены основные зависимости фазового состава от рабочих параметров, таких как плотность потока энергии и количество подведенной энергии,

необходимые для реализации синтеза. В результате была показана возможность синтеза кубической фазы карбида титана из порошков титана, диоксида титана, в том числе так называемого биоморфного карбида титана, т.е. материала на основе карбида титана с морфологическими признаками, характерными для биологических объектов, данном случае – древесины. С учетом отработанных на примере карбида титана регулируемых параметров процесса синтеза было проведено несколько серий экспериментов, посвященных получению отдельных карбидов металлов и высокоэнтропийного карбида с использованием безвакуумного метода. Оптимизированные параметры эксперимента затем были использованы для синтеза карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала и высокоэнтропийного карбида. По данным рентгеновской дифрактометрии установлены параметры структуры синтезированных кристаллических фаз, которые соответствуют известным представлениям о соответствующих карбидах переходных металлов. По данным просвечивающей электронной микроскопии установлены особенности морфологии синтезированной наноразмерной фракции, заключающиеся в наличии структуры типа «оболочка-ядро» (ядро состоит из карбида металла, оболочка из графита).

Определенные параметры эксперимента позволили осуществить синтез многокомпонентных (высокоэнтропийных) карбидов (НЕС). Наиболее известным НЕС (на момент написания работы) является кубический многокомпонентный карбид TiZrNbHfTaC_5 . В целях его синтеза проведены серии экспериментов, в рамках которых электродуговой плазмой обрабатывались смеси оксидов металлов и углерода, а также чистых металлов и углерода. В сериях экспериментов изменялось количество плазменных воздействий на каждый образец, соотношение масс оксидов металлов и углерода, массы исходного сырья. Подробные данные приведены в Таблице 1. На рис. 9 представлены в качестве примера типичные рентгеновские дифрактограммы полученных продуктов, содержащих кристаллические фазы НЕС. Во всех образцах главной фазой является графит, однако также можно однозначно идентифицировать фазы карбидов. На рисунке 9 видно, что для образца НЕС00 характерно наличие одновременно множества кубических фаз карбидов, что говорит об отсутствии однофазного НЕС. Это связано с недостаточной гомогенностью исходного сырья, смешиваемого в агатовой ступке; в этой связи в дальнейшие эксперименты проводились с предварительно помолотым в шаровой мельнице сырьем (6 часов, посуда и шары из диоксида циркония). Образцы НЕС01, НЕС02, НЕС03 обработаны по 1, по 2 и по 3 раза соответственно. Видно, что после второй и третьей обработки максимумы фазы НЕС более симметричны, что может быть свидетельством образования однофазного твердого раствора TiZrNbHfTaC_5 . Остальные картины рентгеновской дифракции качественно не отличаются от характерных для образца НЕС03, при этом с увеличением доли оксидов металлов и общей массы исходной смеси удалось повысить относительную интенсивность дифракционных максимумов НЕС, при этом все же главной фазой остается графит.

Таблица 1. Основные параметры серий экспериментов по получению НЕС: номер эксперимента, шифр образца, сила тока (I), время дуговой обработки (t), количество дуговых воздействий (N), суммарная подведенная энергия (W), соотношение масс углерода и оксидов металлов ($m_c / m_{\text{оксида}}$), масса исходного сырья ($m_{\text{исх}}$)

№	Шифр	I, А	t, с	N, раз	ΣW ,	Исходный состав	$m_c / m_{\text{оксида}}$	$m_{\text{исх}}$, Г
1	HEC00	200	25	1	160	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
1	HEC01	200	25	1	160	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
2	HEC02	200	25	1	160	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
3	HEC03	200	25	2	320	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
4	HEC04	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
5	HEC05	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
6	HEC06	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/3	0,5
7	HEC07	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	0,5
8	HEC08	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, O	0	0,5
9	HEC09	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, O	0	1,0
10	HEC10	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	0,5
11	HEC11	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	1,0
12	HEC12	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	2,0

По данным растровой электронной микроскопии в составе продуктов синтеза можно идентифицировать многочисленные объекты с размерами порядка десятков микрон, представляющих собой отдельные кристаллы или их агломераты. По данным энергодисперсионного анализа данные объекты содержат одновременно Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C. Кроме того, видно, что элементы (металлы) равномерно распределены в объеме кристаллов, что свидетельствует о формировании высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 (рис. 10).

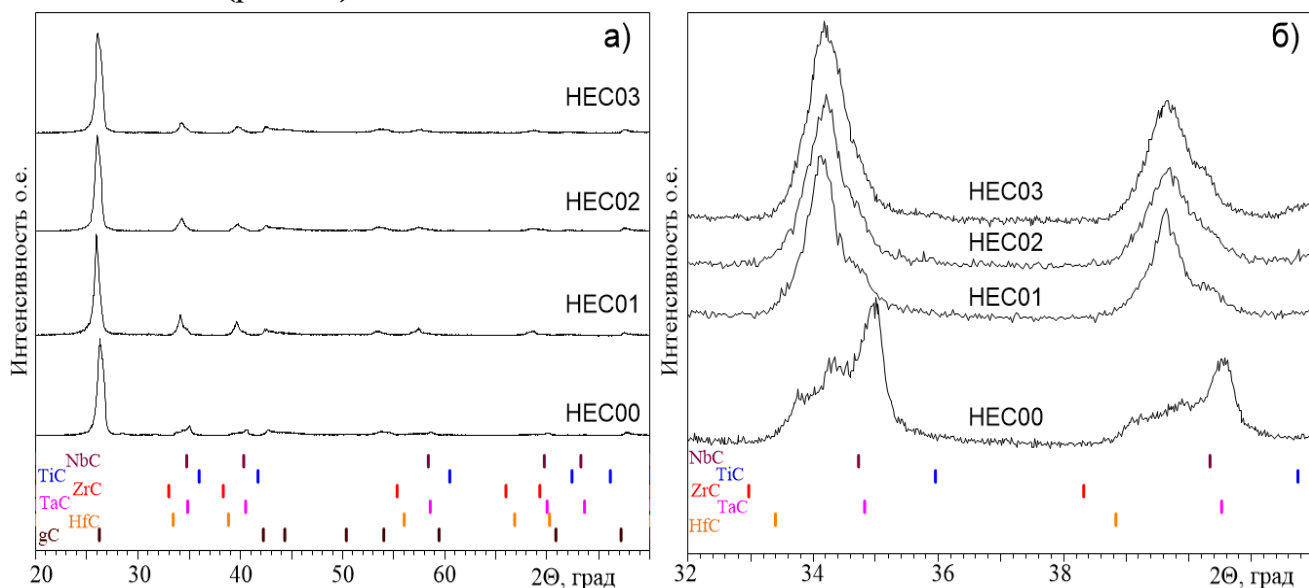


Рис. 9. Типичные дифрактограммы продуктов синтеза, полученных в системе химических элементов Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C-O. Представлены дифрактограммы в диапазоне а) 20 – 80 градусов и б) 32 – 42 градусов.

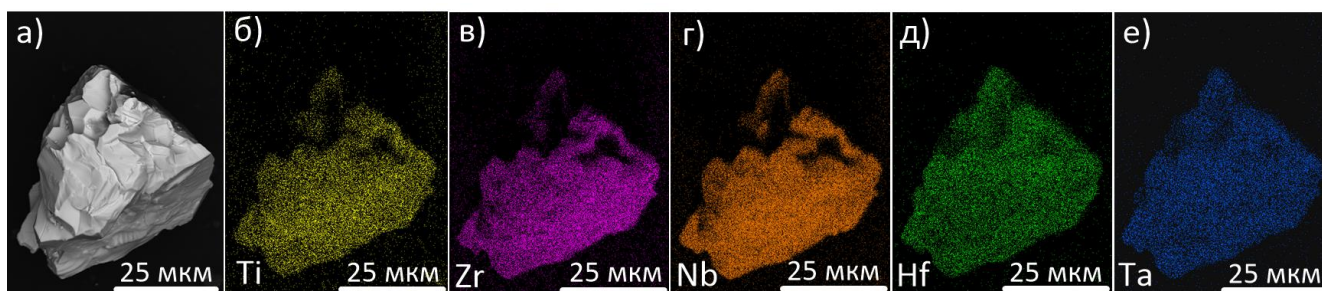


Рис. 10. а) Фотография отдельной частицы синтезированного НЕС. Карты распределения химических элементов в составе микронных кристаллов и их агломератов в продуктах синтеза б) Ti, в) Zr, г) Nb, д) Hf, е) Ta.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии о наличии в продукте синтеза кристаллов с кубической структурой, содержащих одновременно Ti, Zr, Nb, Hf, Ta. На рис. 11а-и представлены типичный темнопольный STEM-снимок и карты распределения химических элементов, по которым видно, что в продукте присутствуют относительно плотные ограниченные объекты с размерами менее 100 нм.

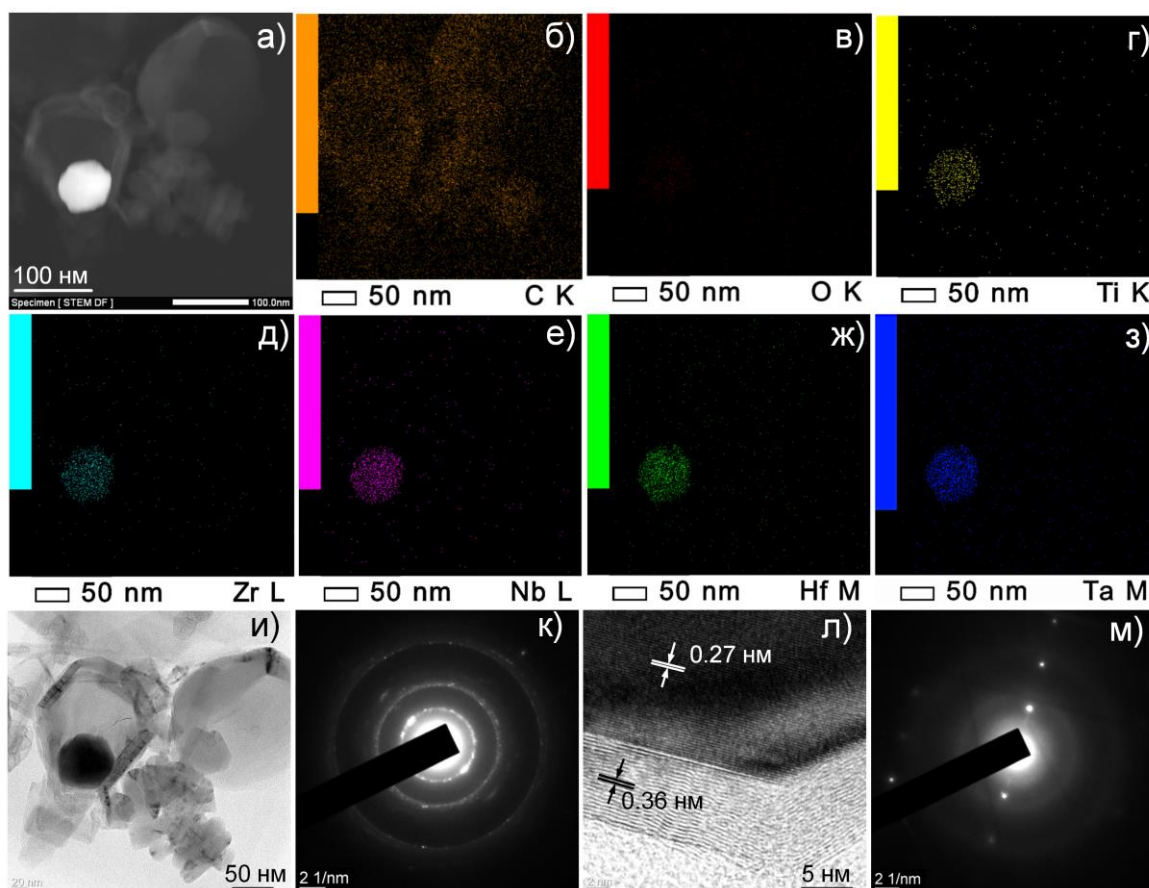


Рис. 11. Темнопольный STEM-снимок (а) и карты распределения химических элементов в составе наноразмерных кристаллов в продуктах синтеза: (б) С, (в) О, (г) Ti, (д) Zr, (е) Nb, (ж) Hf, (з) Ta; светлопольный ТЕМ-снимок и картина дифракции электронов графитовой матрицы (и, к), HRTEM-снимок частицы НЕС и соответствующая картина дифракции электронов (л, м).

Контуры объекта повторяют карты распределения химических элементов Ti, Zr, Nb, Hf, Ta. При этом по карте распределения кислорода видно, что он не контрастирует ни с какими объектами на снимках. Рассматриваемые кристаллы, как правило, находятся в области повышенной концентрации углеродных частиц или в теле углеродной матрицы, имеющих графитоподобную структуру (рис. 11к-л).

По данным электронной дифракции, снятым непосредственно с кристалла, были идентифицированы межплоскостные расстояния $d \approx 2.64 \text{ \AA}$, $d \approx 1.34 \text{ \AA}$, $d \approx 1.08 \text{ \AA}$, а рассчитанный параметр решетки вдоль направления $\langle 111 \rangle$ фазы НЕС составляет $4,57 \text{ \AA}$. Такой параметр решетки с учетом возможных погрешностей соответствует результатам рентгеновской дифрактометрии и известным данным о высокоэнтропийных карбидах TiZrNbHfTaC_5 . Важным результатом следует считать, что в получаемых частичках не обнаружено структур, соответствующих карбидам отдельных металлов, т.е. рассматриваемые объекты не являются поликристаллами, состоящими из отдельных карбидов переходных металлов. Данные кристаллы характеризуются однородной структурой, равномерным распределением всех входящих в их состав химических элементов.

Основным недостатком в реализации разработанной методики является присутствие графита в продуктах синтеза в качестве главной фазы, т.е. материала электродов. Главными источниками избыточного углерода является эродированная с анода масса, а также избыточное количество углерода в составе исходных смесей. Для ликвидации данного недостатка проведены серии экспериментов, при которых исходное сырье отделялось от анода графитовой мишенью, находящейся под отрицательным потенциалом. Данная мишень удалялась из продукта синтеза как объемное тело вместе с катодным депозитом. При этом исходная смесь готовилась в соответствии с желаемым стехиометрическим составом. В ходе проведения исследований удалось получить серию образцов, в которых доминируют искомые кубические гранецентрированные фазы тугоплавких карбидов: TiC, ZrC, NbC, HfC, TaC, TiZrNbHfTaC_5 (образец НЕС), что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 12).

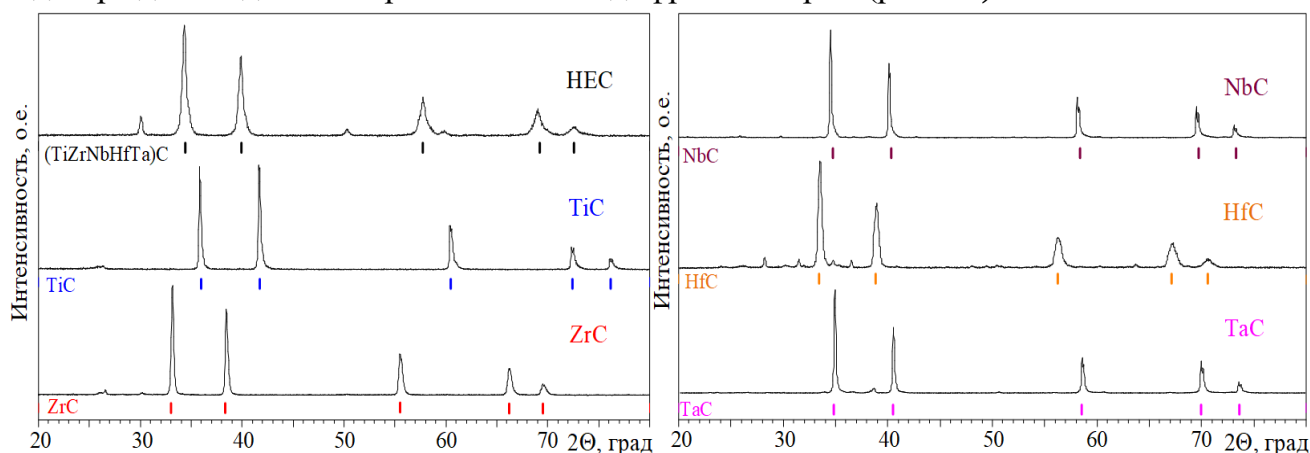
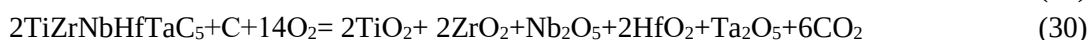


Рис. 12. Типичные результаты рентгеновской дифрактометрии порошков, в которых доминируют искомые фазы карбидов металлов и высокоэнтропийного карбида

Данные образцы получены с использованием в качестве исходного сырья переходных металлов (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) и рентгеноаморфного углерода. Смеси обрабатывались электродуговой плазмой в течение 45 секунд (для чего была проведена модернизация тоководущих частей с подключением к ним контура водяного охлаждения для предотвращения расплавления металлических контактных элементов), в течение которых подведено ~318 кДж энергии при однократном воздействии.

Для материалов на основе обозначенных выше карбидов одним из важных аспектов, определяющим их возможности применения, являются параметры процесса их горения (окисления). В этой связи для полученных материалов проведен дифференциальный термический анализ. В серии экспериментов регистрировались кривые изменения массы (ТГ-кривые), кривые, характеризующие тепловые потоки, возникающие в процессе съемки образцов (ДСК-кривые), а также кривые ионных токов, соответствующих выделению газа CO_2 . На ТГ-кривых при движении вдоль оси абсцисс в сторону увеличения температуры первым явлением идентифицируется резкое увеличение массы, которое сопровождается экзотермическим эффектом, а также ростом концентрации газа CO_2 . Этот процесс следует считать окислением карбидов с образованием оксидов. Процесс может быть описан общеизвестными уравнениями экзотермических реакций:



Также следует отметить, что при дальнейшем движении в сторону увеличения температуры можно идентифицировать экзотермический эффект, характеризующийся спадом массы образцов и повышением концентрации CO_2 . Этот эффект можно характеризовать как горение графита в составе продуктов синтеза. Несмотря на доминирование в исследуемых продуктах синтеза карбидных фаз, все же некоторое количество несвязанного углерода может присутствовать в образцах, горение которого и наблюдается в интервале температур 600 – 700 °С.

Основные характеристики процесса горения в сравнении с соответствующими литературными данными представлены в таблице 2. Видно, что все образцы набирают массу в процессе окисления, причем, изменение массы для полученных образцов близко в пределах возможных погрешностей к литературным данным. Этот факт дополнительно подтверждает, что полученные материалы являются карбидами переходных металлов. При этом видно, что температура начала процесса окисления полученных в данной работе материалов в среднем ниже, а температура окончания процесса выше в работе (Таблица 2) по сравнению с полученными данными. Известно, что на процессы окисления

существенно оказывают влияние дисперсность порошка, состав, примесей и др. Кроме того, на результаты дифференциального термического анализа могут влиять параметры съемки, в частности скорость нагрева и состав окислительной среды. Все это может быть причиной отличий, полученных экспериментальных данных от литературных. Кроме того, ввиду отсутствия данных о параметрах процесса окисления высокоэнтропийных карбидов состава $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$, в таблице 2 представлены данные для высокоэнтропийного карбида состава $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$, отличающегося от экспериментально полученного отсутствием в структуре титана.

Таблица 2. Основные параметры процесса окисления карбидов металлов, $t_{\text{н}}$ – температура начала процесса окисления, $t_{\text{м}}$ – температура, при которой наблюдается максимальная скорость набора массы, $t_{\text{о}}$ – температура окончания процесса окисления (карбидов), $q_{\text{м}}$ – максимальный тепловой поток

Обр.	$t_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{м}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{о}}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$		$q_{\text{м}}, \text{мВт/мг}$
	эксп	[*]	эксп..	[*]	эксп	[*]	эксп.	[*]	
TiC	474	-	817	-	1010	-	27	-	9,62
ZrC	519	660	609	700	937	750	18,5	18,4	14,24
NbC	510	540	591	610	772	700	28,0	25,9	14,42
HfC	490	732	718	800	973	960	6,9	9,6	4,55
TaC	684	742	774	790	843	900	12,0	13,9	3,51
HEC	386	785*	629	850*	835	1000*	21,0	15,5*	7,79

*Y. Wang, M. J. Michael // Scripta Materialia. – 2021. – V. 193. – P. 86-90

Таким образом, можно сделать вывод о реализации синтеза известных тугоплавких карбидов TiC, ZrC, NbC, HfC, TaC, а также представителя нового класса ультратугоплавких материалов в виде однофазного твердого раствора высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 безвакуумным электродуговым методом с доминированием в продуктах синтеза искомым кубическим фаз. Полученные материалы характеризуются параметрами процесса окисления, соответствующими в пределах возможных погрешностей литературным данным, что является одним из доказательств состоятельности синтеза, обозначенных выше карбидов предложенным методом.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований, в ходе которых был реализован синтез кубической фазы карбида кремния в виде множества микро- и наноразмерных кристаллических объектов с различной морфологией. При этом в качестве исходного сырья использовались как коммерческие порошки (рентгеноаморфный порошок углерода, углеродные волокна, порошки кремния, диоксида кремния), так и отходы различного происхождения (зола природного угля, древесный уголь, являющийся продуктом пиролиза отходов деревоперерабатывающего производства). Проведены серии экспериментов, в которых изменялись параметры процесса синтеза и исходного сырья: сила тока, продолжительность воздействия, диаметр катода (обрабатываемой плазмой площади), количество повторений плазменного воздействия на исходное сырье, соотношение масс компонентов исходного сырья, его количество, обрабатываемое за один рабочий цикл работы дуговой установки.

Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, изображенным на рис. 13, в продуктах можно идентифицировать кубическую фазу карбида кремния, графит, а также остатки исходных кремния или диоксида кремния. Согласно определенным зависимостям фазового состава от силы тока, соотношения масс исходного сырья, продолжительности горения дугового разряда можно обеспечить такие параметры процесса синтеза, при которых в продукте синтеза методом рентгеновской дифрактометрии не идентифицируются следы исходного сырья, которое по всей видимости, переходит в карбид кремния. При этом количество подведенной через анод электрической энергии обеспечивает такую массу эродированного углерода, что фаза графита доминирует в продуктах синтеза.

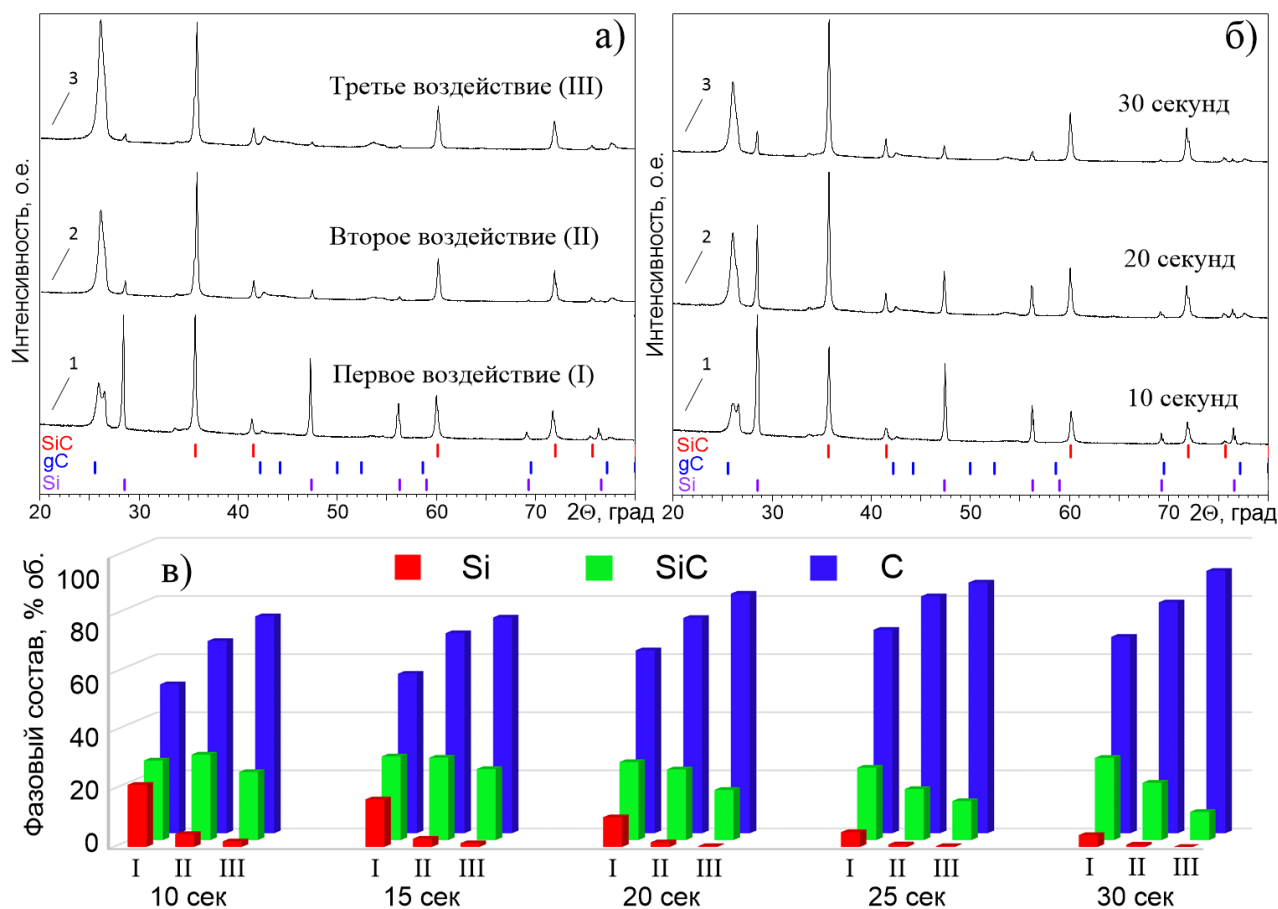


Рис. 13. Результаты рентгеновской дифрактометрии полученных образцов при использовании в качестве исходных реагентов порошка кубической фазы кремния и биоугля древесных опилок (сила тока 220 А, соотношение C/Si=1/2): а) обработанных однократно (1), двукратно (2) и трехкратно (3) при времени воздействия 15 секунд; б) обработанных при различной длительности поддержания дугового разряда постоянного тока 1 – 10 сек, 2 – 20 сек, 3 – 30 сек; в) зависимости фазового состава продуктов синтеза от продолжительности процесса, а также от количества электродуговых воздействий.

В ходе проведенных серий экспериментов реализован синтез множества различных морфологических типов микро и наноразмерных кристаллических объектов, представляющих или содержащих фазу кубического карбида кремния. По данным растровой электронной микроскопии в продуктах синтеза обнаружены микроразмерные

кристаллические объекты с типичной для карбида кремния морфологией, данные объекты не требуют детального обсуждения, по этой причине не описаны в данном разделе. В случае использования в качестве исходного сырья углеродных волокон (1) в процессе синтеза их поверхность обрастает микронными кристаллами (2) карбида кремния (см. рис. 14).

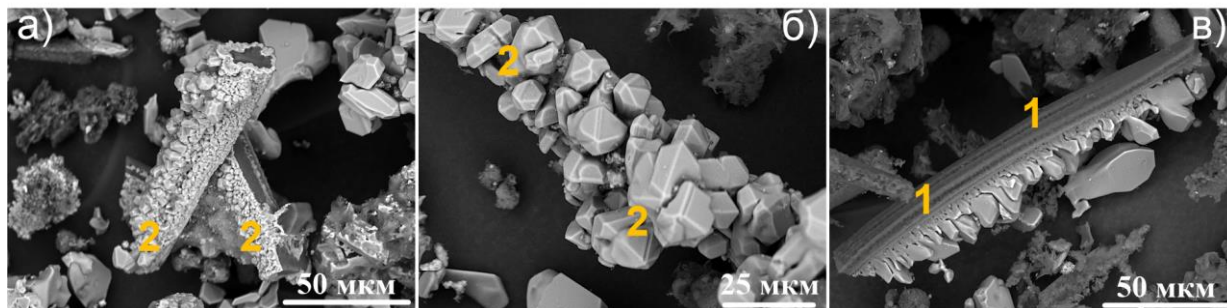


Рис. 14. Результаты растровой электронной микроскопии продуктов синтеза, полученных с использованием углеродных рентгеноаморфных волокон и порошка кубической фазы кремния в качестве исходного сырья: 1. углеродные волокна; 2. кристаллы карбида кремния.

Другой интересный морфологический тип частиц в составе продуктов синтеза идентифицируется при использовании в качестве исходного сырья древесных опилок, предварительно подвергнутых операции пиролиза. В этом случае в продуктах синтеза идентифицируются объекты с характерной структурой живого объекта, в данном случае дерева (сосны), где хорошо видны капилляры и поры с размерами порядка микрон и десятков микрон. Можно обнаружить частицы, поверхность которых покрыта карбидом кремния, то есть такого рода объекты представляют собой углеродную (графитовую после плазменного воздействия) матрицу, поверхность которой покрыта слоем карбида кремния (объекты 2 на рис. 15). Таким образом, можно утверждать, что в рамках разрабатываемого безвакуумного электродугового метода возможен синтез так называемой экокерамики или биоморфного карбида кремния (карбида кремния с признаками структуры биологического объекта).

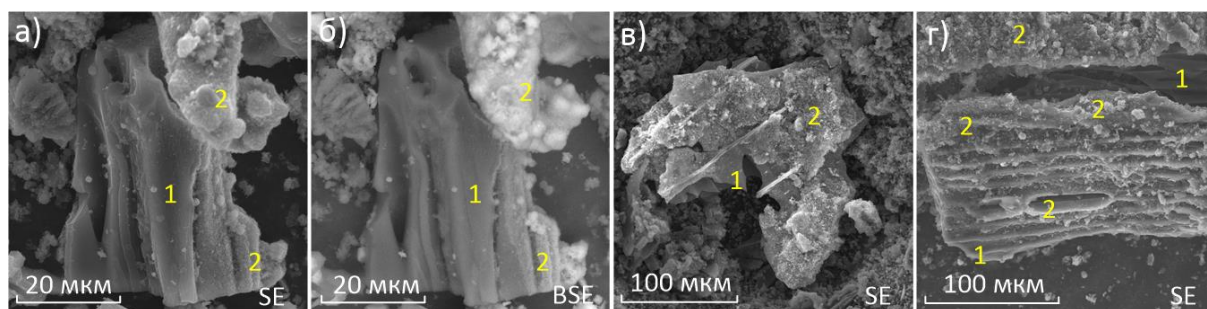


Рис. 15. Результаты растровой электронной микроскопии продукта синтеза, полученного из порошка кремния и древесного угля (сосна). 1. Структура исходного биоугля; 2. Агломераты карбида кремния: округлые агломераты карбида кремния, формирующиеся на исходном древесном угле а) во вторичных и б) в обратно-отраженных электронах; в-г) плоские агломераты карбида кремния, повторяющие исходную структуру древесного угля в детекторе SE.

По данным просвечивающей электронной микроскопии в продуктах синтеза идентифицированы различные типы объектов. Особого внимания заслуживают наностержни карбида кремния, полученные в ряде экспериментов (рис. 16). Для синтезированных наностержней характерно двойникование структуры, причем судя по изображению электронной дифракции отражения двойников всегда перпендикулярны продольной оси наностержня, что может свидетельствовать о преимущественном направлении роста вдоль продольной оси стержня (направление $\langle 111 \rangle$). Согласно HRTEM – снимкам в режиме прямого разрешения, межплоскостное расстояние составляет $2.52 \text{ \AA}$, что близко к $d_{\langle 111 \rangle} = 2.520 \text{ \AA}$ кубической фазы карбида кремния [ICDD card № 00-029-1129]. Особенностью синтезируемых наностержней является их структура типа «оболочка – ядро». Диаметр наностержней изменяется от $\sim 20 \text{ нм}$ до $\sim 100 \text{ нм}$, длина может достигать нескольких микрон. Толщина оболочки оценивается от $2\text{-}5 \text{ нм}$ до $10\text{-}20 \text{ нм}$. Электронная дифрактограмма указывает на двойниковое строение ядра. Темнопольные TEM-снимки, снятые в диафрагмированном режиме, иллюстрируют двойникование ядра стержня (рис.16). Оболочка стержня характеризуется аморфной структурой, что видно по дифракционной картине. Помимо единичных рефлексов карбида кремния и соответствующих следов двойникования можно выделить сильно размытые кольца, вероятно соответствующее аморфной структуре оболочки стержня (рис. 16б). Подобная структура (типа «оболочка SiC – ядро SiO_x») может формироваться в процессе охлаждения продукта ввиду более высокой температуры плавления карбида кремния и более быстрой кристаллизации карбида кремния в присутствии оксида кремния. Подобная структура, как и механизмы ее формирования (VLS – Vapor-Liquid-Solid), изучены в некоторых работах, опубликованных ранее. При этом следует отметить, что наличие оксидной оболочки и некоторого количества (нескольких процентов) кислорода в образцах является характерной особенностью наностержней карбида кремния, полученного различными способами с применением защитной инертной атмосферы.

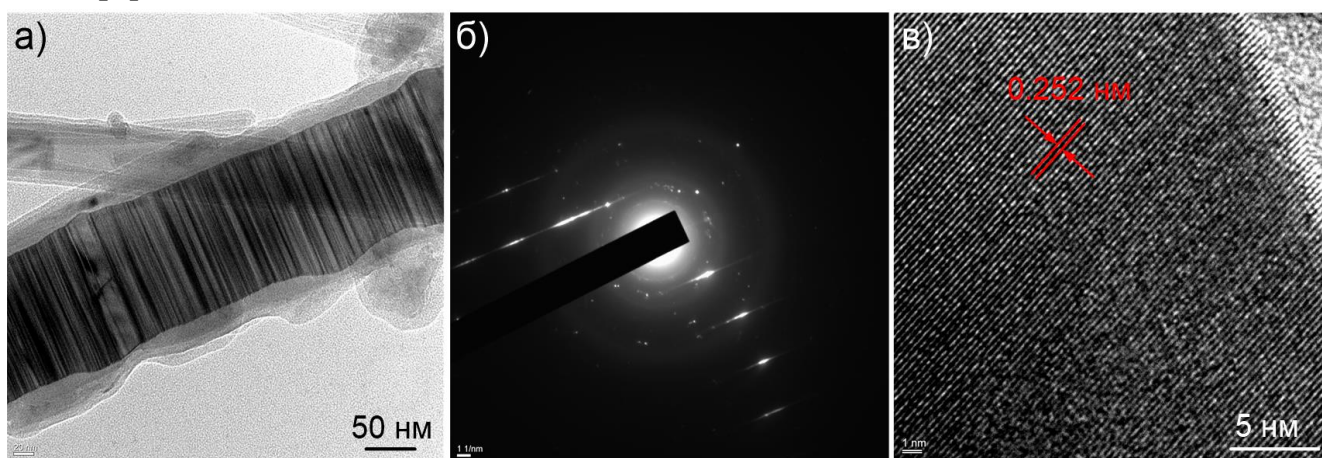


Рис. 16. ТЕМ-снимки высокого разрешения наностержней карбида кремния со структурой «оболочка – ядро» (а, в), и картина дифракции электронов (б)

Основным недостатком используемого метода и проведенных серий экспериментов, посвященных получению карбида кремния, является существенное загрязнение материала фазой графита. С учетом известных сведений о температуре возгорания графита и карбида кремния в воздушной среде было выдвинуто предположение о возможности очистки продукта от избытка углерода его сжиганием. Для этого проведен дифференциальный термический анализ ряда образцов в целях установления характерных температур тепловых эффектов, которыми сопровождается процесс нагрева продуктов синтеза в окислительной среде. В результате установлена температура, необходимая для сжигания избытка углерода в продуктах синтеза равная 750°C – 800°C . По полученным дифрактограммам (рис. 17) видно, что термическим воздействием на продукт синтеза в воздушной среде можно выделить фазу карбида кремния. При этом в ряде случаев удается сохранить признаки исходной морфологии продукта синтеза после термического воздействия, например, на рис. 17 видны сформировавшиеся в определенном порядке поры, а также агломераты частиц карбида кремния с нетипичной макроструктурой для карбида кремния; т.е. в обсуждаемом случае на лицо признаки биоморфной структуры, наличие которой обусловлено физической природой исходного сырья (древесных опилок).

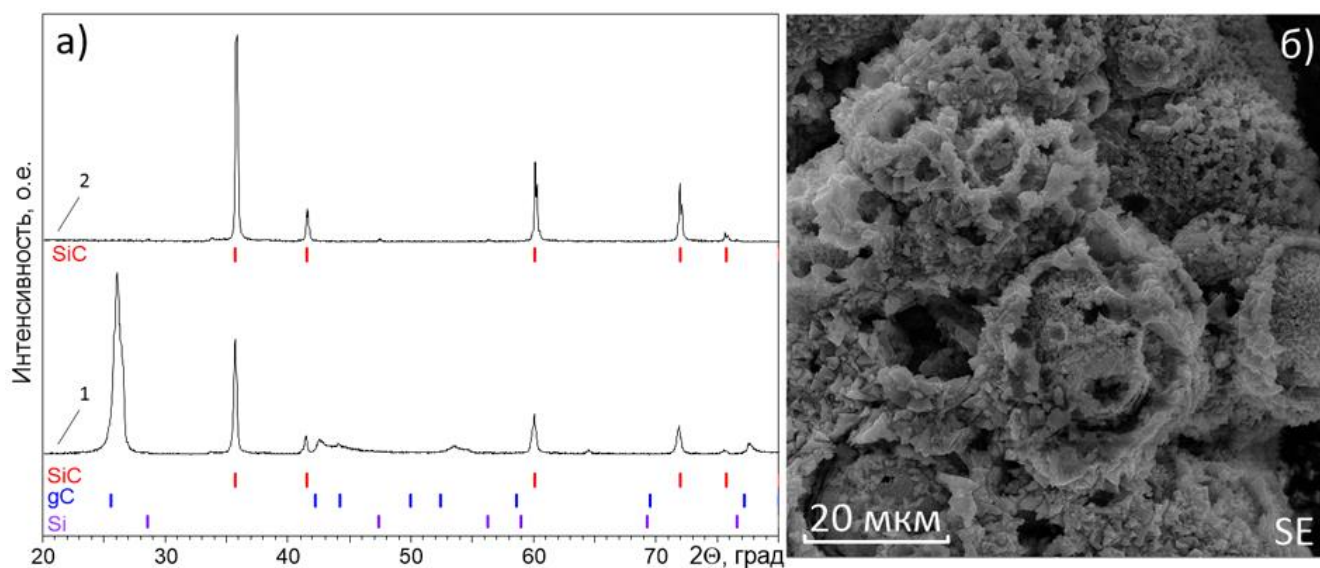


Рис. 17. Рентгеновские дифрактограммы (а) продуктов синтеза (1) и очищенного от избытка углерода карбида кремния (2), снимок карбида кремния, характеризующийся признаками биоморфной структуры (б).

Полученные образцы карбида кремния с максимальной концентрацией искомой фазы использовались для спекания объемных керамических материалов и металломатричных композитов (ММК) на основе алюминия методом искрового плазменного спекания (SPS). Полученные объемные керамические образцы характеризуются дефектностью структуры, наличием пор, а также твердостью до 1800 HV в отдельных областях. Полученные металломатричные композиты Al/SiC, спеченные с различной долей карбида кремния (от 12 об. % до 50 об. %, см. рис. 18) характеризуются

теплофизическими характеристиками ниже теоретических, но близкими к экспериментально определенным в работах.

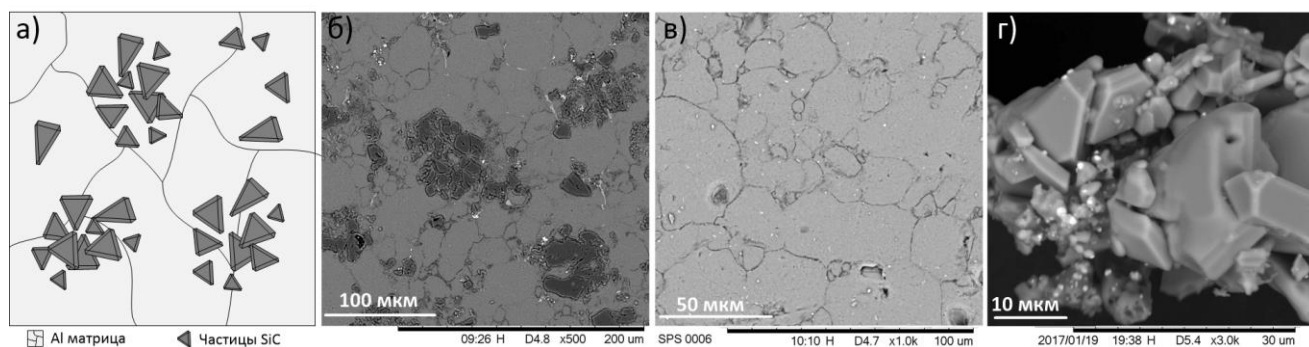


Рис. 18. Модельная карта расположения частиц карбида кремния в алюминиевой матрице (а), типичный SEM-снимок поверхности полученного MMK Al/SiC (б), SEM-снимок поверхности алюминиевой матрицы (в), SEM-снимок кристаллов использованного для формирования MMK Al/SiC карбида кремния (г).

Следует отметить, что несовершенство полученных образцов керамических и металломатричных композитов обусловлена необходимостью исследования режимов спекания, подбора спекающих добавок, определения метода предварительной подготовки исходного сырья, что выходит за рамки данной работы. Таким образом, можно сделать вывод о возможности синтеза карбида кремния безвакуумным электродуговым методом с различной морфологией и использования получаемых продуктов после предварительной очистки при спекании объемных керамических материалов и металломатричных композитов.

Разработанный метод характеризуется практической ценностью ввиду простоты его реализации и используемого оборудования, однако, несмотря на проведенные работы в области оптимизации процесса синтеза и проведенных мероприятий по очистке продуктов синтеза, качество продуктов синтеза так или иначе ограничено ввиду невозможности полного контроля процесса и достижения чистоты карбида кремния 99.9999 %, необходимого для современного производства электронных компонентов и другой наукоемкой продукции. В этой связи логичным выходом видится применение разработанной технологии в области получения керамических материалов, требования к чистоте которых не являются определяющими (например, абразивы) в совокупности с использованием некондиционного низкачественного сырья. В этой связи было принято решение провести серию экспериментов по использованию в качестве исходного сырья золы природного угля. Зола относится к классу сложноутилизируемых отходов, наносящих значительный урон окружающей среде и здоровью человека, требует специальных технических мероприятий для ее хранения. В отношении процессов утилизации зольных отходов можно считать, что использование относительно новых и достаточно сложных плазменных методов оправдано, особенно разработанной в рамках данной работы «упрощенной» безвакуумной методики, характеризующейся также пониженной энергоемкостью процесса.

На рис. 19 представлены данные растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исходной золы и переработанной в отработанном в серии экспериментов режиме (ток разрядного контура 200 А, продолжительность обработки не менее 20 секунд, очистка от углерода методом сжигания при температуре 750 °С). Исходная зола характеризуется типичным для зольных отходов химическим составом и состоит из кислорода, кремния, алюминия, железа и др. Основной морфологический тип частиц – это микросферы. В результате плазменной обработки с последующим сжиганием продукта синтеза видно, что основную массу продукта составляют микроразмерные кристаллы в составе агломератов с размерами до десятков микрометров. В результате такого процесса переработки можно проследить существенное изменение количественного химического состава (несмотря на значительную неоднородность образцов и возможные значительные погрешности метода энергодисперсионного анализа): в несколько раз возрастает содержание углерода, в заметных количествах появляется азот, практически в два раза снижается интегрально содержание кислорода.

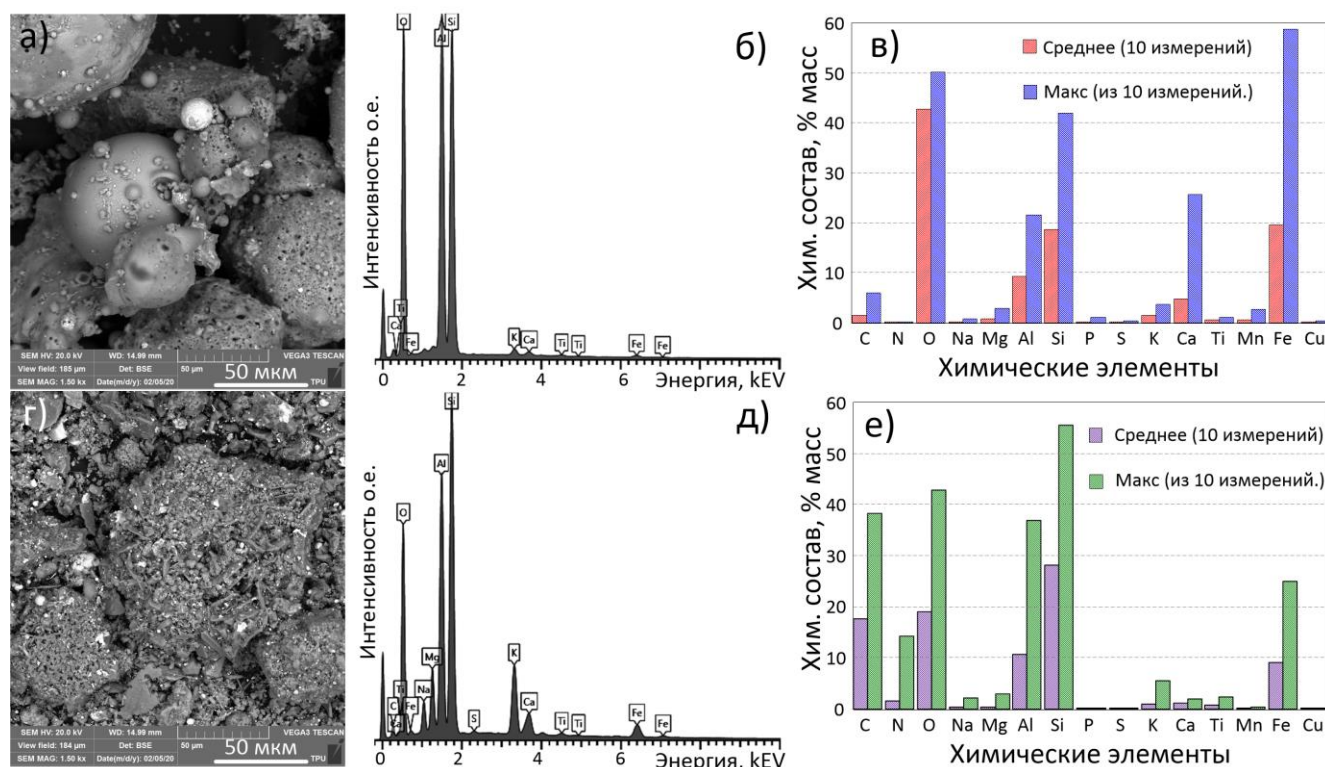


Рис. 19. Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исходной золы (а, б, в) и порошкового материала, полученного при энергии разряда 105 кДж (продолжительность обработки 20 секунд) и озаленного (очищенного) в печи при температуре 750 °С (г, д, е).

По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 20) можно проследить эволюцию фазового состава. Исходные золошлаковые отходы преимущественно состоят из оксидных фаз на основе алюминия и кремния с некоторой долей рентгеноаморфной компоненты, в результате плазменной обработки главной фазой становится графит, что ожидаемого для разработанного метода. Кроме того, можно идентифицировать

максимумы кубического карбида кремния и гексагонального нитрида алюминия, которые становятся главными после очистки продукта (сжигания в атмосферной печи). Полученный материал спекался методом SPS (1800 °С, 5 минут, 60 МПа) шлифовался, полировался. На рис. 20 показаны снимки исходной золы и поверхности спеченного объемного образца на основе карбида кремния. Согласно серии измерений, среднее значение микротвердости полученных образцов составляет 15,8 ГПа, а максимальное зафиксированное значение составило 19,9 ГПа. Такого уровня твердость характерна для материалов на основе коммерческих порошков SiC с добавками гексагонального AlN.

Изложенные научные основы безвакуумного электродугового метода открывают возможности для реализации процессов плазменной переработки отходов различного химического состава и происхождения, что позволяет частично возвращать в производственный цикл отработанное сырье и решать тем самым задачи обеспечения устойчивого развития энергетической отрасли. Отработанные технические решения позволили на лабораторной стадии реализовать переработку угольной золы, древесного угля, полученного из опилок, являющихся отходами лесоперерабатывающего предприятия. При этом продуктом синтеза являются материалы на основе карбида кремния в виде порошка, а также в виде твердых объемных керамических образцов, консолидированных методом искрового плазменного спекания.

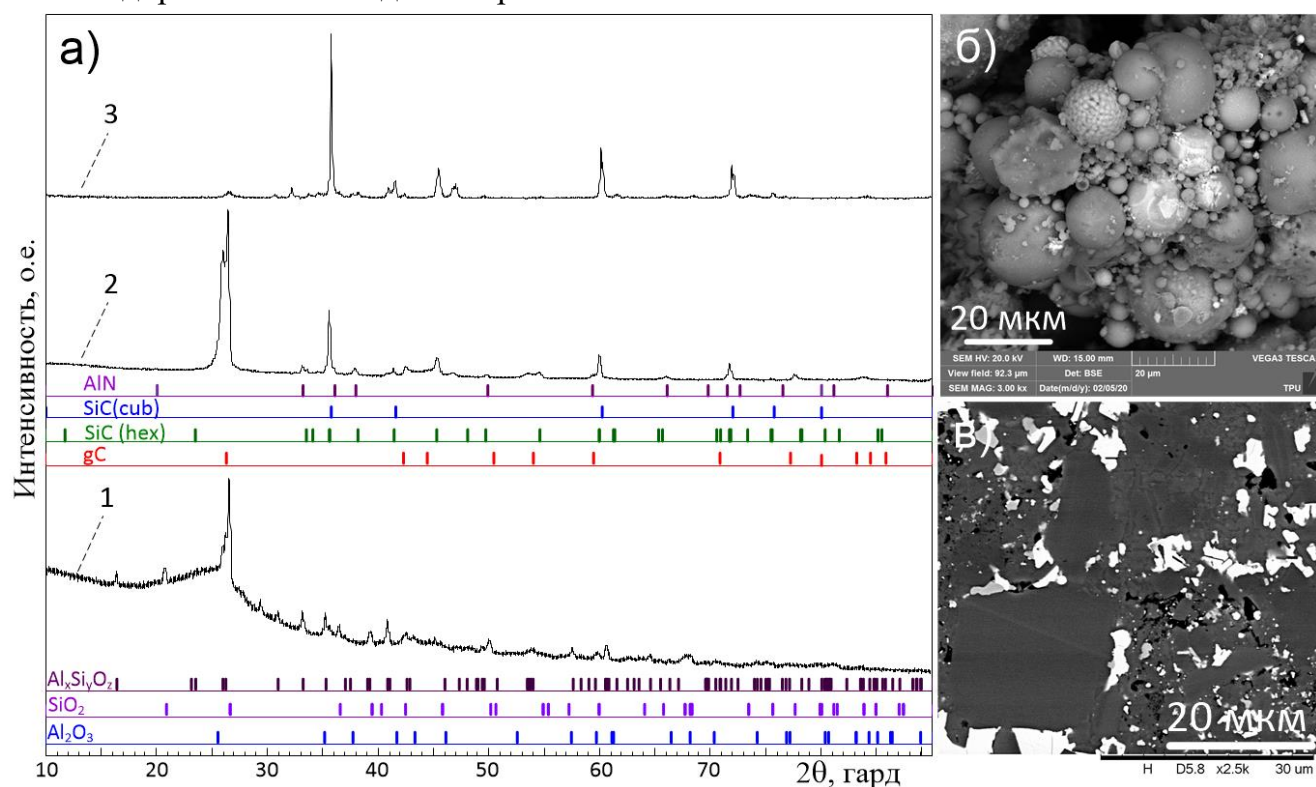


Рис. 20. а) Дифрактограммы (1) – исходной золы, (2) – продукта переработки золы при наибольшей энергии процесса (после 20 секундного плазменного воздействия), (3) – очищенного и спеченного методом SPS образца; б) SEM-снимок исходной золы, в) SEM-снимок спеченного методом SPS объемного керамического материала на основе карбида кремния.

Также следует отметить, что полученные результаты в дальнейшем используются при проведении исследований в области переработки и других видов отходов, таких как несортированное битое стекло различного происхождения, угольный шлак, изношенные автомобильные покрышки, тяжелые фракции нефти, отходы пиролизного производства. В настоящее время еще не решен вопрос масштабирования для выхода на полупромышленные объемы переработки отходов и синтеза различных материалов. Однако при этом практическая ценность проведенного исследования представляется достаточно высокой ввиду простоты предлагаемых решений и широкого спектра возможного исходного сырья, повышенных показателей энергоэффективности.

В заключении сформулированы основные результаты исследований, основ безвакуумного электродугового метода синтеза порошков карбидов металлов и неметаллов.

В приложениях представлены копии полученных патентов и авторских свидетельств, актов использования результатов работы.

Основные выводы по работе

1. Разработан подход к плазменной электродуговой обработке сырья различного химического состава и происхождения (в том числе отходов), отличающийся от известных реализацией в открытой воздушной среде с достижением условий подавления окислительных реакций, который лег в основу нового научного направления: синтеза бескислородной керамики воздействием плазмы дугового разряда в воздушной (окислительной) среде.
2. Установлено, что при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде с использованием графитовых электродов формируется автономная газовая среда, состоящая из газов CO и CO₂, которая обеспечивает самоэкранирование реакционного объема от кислорода воздуха, что в свою очередь позволяет подавить окислительные процессы и сдвинуть направление движения реакций в сторону карбидообразования.
3. Установлено, что эффект самоэкранирования реакционного объема достигается совокупностью геометрических параметров графитовых электродов разрядного контура (высота стенок полого катода, выполненного в форме тигля, - не менее 30 мм при диаметре до 22 мм) и его режимов (сила тока от 50 А до 220 А, продолжительность горения дуги от 10 секунд до 45 секунд), которые послужили основой создания безвакуумного электродугового метода и группы плазменных реакторов для синтеза карбидов металлов и неметаллов.
4. Реализованы метод и группа устройств, которые обеспечивают повышенную энергоэффективность процессов синтеза порошковых керамических материалов, снижая энергоемкость процесса на порядок за счет отказа от вакуумно-газовой системы, а также снижая массовые и габаритные показатели плазменного реактора в 2-3 раза.

5. Исследованы физико-химические процессы, протекающие при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде. В результате реализован синтез известных карбидов, а именно, кремния, титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, молибдена, вольфрама, а также представителя класса новых материалов – высокоэнтропийного (многокомпонентного) карбида TiZrNbHfTaC_5 . Установлены зависимости фазового состава от параметров процесса синтеза (плотность потока энергии до 29 Вт/мм^2 , количество подведенной энергии до $\sim 340 \text{ кДж}$ при силе тока до 220 А), качественного и долевого состава исходного сырья, его морфологии (порошки металлов и неметаллов, их оксидов, углерод в виде порошка, углеродных волокон), которые позволяют управлять параметрами продуктов синтеза, в частности, фазовым составом.
6. Установлено, что в продуктах синтеза присутствуют частицы как микронного размера, так и наноразмерные; наноразмерные частицы характеризуются структурой типа «оболочка-ядро», в которых ядро состоит из соответствующего карбида металла, а оболочка - из графита. В случае синтеза карбида кремния оболочка также может содержать аморфный оксид кремния.
7. Экспериментально показана возможность синтеза карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата, минуя стадии его обогащения и восстановления до металлического вольфрама, что позволяет несмотря на наличие примесных фаз, реализовать высокоэффективный синтез порошка на основе карбида вольфрама предложенным безвакуумным электродуговым методом с использованием разработанного оборудования. Предложенный подход позволяет ликвидировать ряд технологических этапов получения карбида вольфрама.
8. Экспериментально показана возможность использования пиролизированных отходов деревообрабатывающего производства для синтеза карбидов титана и кремния, вовлекая в технологический цикл возобновляемый источник углерода; причем, совокупность процедур подготовки исходного сырья и режимных параметров позволяют добиться присутствия в продуктах синтеза частиц с биоморфной структурой.
9. Установлено, что в ходе процесса горения дугового разряда постоянного тока в воздушной среде обеспечиваются условия для карботермического восстановления оксидных фаз в составе золошлаковых отходов, что позволило реализовать процесс получения материала на основе карбида кремния, совмещенного с утилизацией промышленных отходов; экспериментально показано, что твердость спеченного керамического объемного материала сравнима с твердостью материалов близкого фазового состава, полученного с использованием коммерческого сырья ($15,8\text{--}19,9 \text{ ГПа}$). Представленные результаты позволяют считать, что разработанные метод и устройства могут послужить в качестве физической основы технологии получения керамических материалов с использованием отдельных видов низкосортного сырья и отходов.

10. Предложенные метод и группа электродуговых устройств позволяют вести синтез карбидов металлов и неметаллов, в том числе смесевых высокоэнтропийных карбидов и биоморфных карбидов в кратковременном рабочем цикле (до 45 секунд) при относительно невысокой мощности (плотность потока энергии до 29 Вт/мм²), обеспечиваемой силой тока до 220 А, в процессе горения дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде, то есть без применения специализированных вакуумно-газовых систем; таким образом, предложенный метод и разработанные плазменные реакторы позволяют вести отработку режимов электродугового синтеза как известных так и гипотетических (предсказанных) материалов с использованием широкого спектра исходных смесей различного происхождения.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus или Web of Science

1. A.Ya. Pak. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma / A.Ya. Pak, P.S. Grinchuk, A.A. Gumovskaya, Yu.Z. Vassilyeva // *Ceramics International*. – 2022. V. 48 (3). – P. 3818–3825.
2. Pak A.Y. Production of HfTaTiNbZrC₅ High-Entropy Carbide Micropowder in the Plasma of an Atmospheric Pressure Arc Discharge / A.Y. Pak, P.S. Grinchuk, G.Y. Mamontov, T.Y. Yakich, A.A. Gumovskaya // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2021. – V. 94. - P. 88–94.
3. A.Ya. Pak. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma / A.Ya. Pak, K.B. Larionov, E.N. Kolobova, K.V. Slyusarskiy, J. Bolatova, S.A. Yankovsky, V.O. Stoyanovskii, Yu.Z. Vassilyeva, V.E. Gubin // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – V. 227. - No. 107111.
4. Pak A.Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // Y.Z. Vassilyeva, D.S. Butenko, S. Li, W. Han, A.Y. Pak // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 254. – No. 123509.
5. Pak A.Y. Advanced Arc Plasma Synthesis of Biomorphic Silicon Carbide Using Charcoal and Silicon Dioxide in Air / A.Y. Pak, K.B. Larionov, A.P. Korchagina, T.Yu. Yakich, S.A. Yankovsky, V.E. Gubin, K.V. Slyusarskiy, A.A. Gromov // *Waste Biomass Valorization*. – 2021. – V. 49. – № 3. – P. 320–324.
6. Pak A.Y. Ash Waste Utilization via Direct Current Arc Plasma with Production of SiC and AlN / A.Y. Pak, G.V. Mamontov, K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, S.A. Yankovsky, D.V. Gvozdyakov, V.E. Gubin, R.S. Martynov // *Waste and Biomass Valorization*. – 2021. – V. 61. – No. 12. – P. 1862–1865.
7. Pak A.Y. Effect of Energy on the Phase Composition of the Product of Arc Discharge Synthesis in the Tungsten–Carbon System Obtained in a Self-Shielding Autonomous Gas

- Environment / A.Y. Pak, A.I. Kokorina // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V.12. - No. 2. – P. 544–550.
8. Pak A.Ya. Electric arc synthesis of tungsten carbide from ore concentrates / A.Ya. Pak, T.Yu. Yakich, A.I. Kokorina // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. – 2021. – V. 332. – No. 5. – P. 170–178.
 9. Pak A.Y. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – V. 93. – No. 105343. – P. 1-7.
 10. Pak A.Y. Obtaining Silicon-Carbide-Based Ceramics from Ash and Slag Wastes / A.Y. Pak, V.E. Gubin, G.Y. Mamontov // *Technical Physics Letters*. – 2020. – V. 46. – No. 7. – P. 695–698.
 11. Pak A. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions / A. Pak, A. Ivashutenko, A. Zakharova, Y. Vassilyeva // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 387. – No. 125554.
 12. Pak A.Y. Obtaining Titanium Carbide in an Atmospheric Electric Discharge Plasma / A.Y. Pak, T.Y. Yakich, G.Y. Mamontov, M.A. Rudmin, Y.Z. Vasil'eva // *Technical Physics*. – 2020. – V. 65. – No. 5. – P. 771–776.
 13. Pak A.Y. Influence of energy on the phase composition of the ultra-dispersed product of the molybdenum–carbon system obtained by the vacuumless arc discharge method / A.Y. Pak, P.N. Kononenko // *High Temperature Material Processes*. – 2020. – V. 24. – No. 1. – P. 61–64.
 14. Pak A.Ya. Synthesis of Crystalline Tungsten Carbide Phases under the Influence of Atmospheric Electrical Arc Plasma on Tungsten Oxide / A.Ya. Pak, T.Yu. Yakich, A.I. Kokorina, E.B. Akimova // *Journal of Superhard Materials*. – 2021. – Vol. 43. – No. 3. – P. 191–197.
 15. Pak A.Y. Arc discharge synthesis of material based on graphite and molybdenum carbide / A.Y. Pak, P.N. Kononenko // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14. – No. 11-12. – P. 551–556.
 16. Pak A.Y. Synthesis of tungsten carbide-filled multiwalled carbon nanotubes by dc arc discharge plasma in ambient air / A.Y. Pak, Y.Z. Vassilyeva // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14. – No. 11-12. – P. 531–535.
 17. Pak A.Y. Obtaining a Material Based on β -SiC and Carbon Fibers Using an Electric Arc Technique / A.Y. Pak, A.S. Ivashutenko, A.A. Zakharova, O.A. Bolotnikova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – V. 10. – No. 4. – P. 836–840.
 18. Pak A.Y. The Possibility of Synthesizing Nanosize Molybdenum Carbide in Atmospheric Electrodischarge Plasma // *Technical Physics Letters*. – 2019. – V. 45. – No. 9. – P. 866-869.
 19. Pak A.Y. Boron Carbide Synthesis in Low-Voltage DC Electric Arc Initiated in Open Air / A.Y. Pak, G.Y. Mamontov // *Technical Physics Letters*. – 2018. – V. 44. – No. 7. – P. 615-617.
 20. Pak A.Y. Electroarc Synthesis and Cleaning from Carbon Impurities of Cubic Silicon Carbide in the Air Atmosphere / A.Y. Pak, M.A. Rudmin, G.Y. Mamontov, O.A. Bolotnikova // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – V. 40. – No. 3. – P. 157-163.

В российских изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

21. Пак А.Я. О распределении фазового состава продукта электродугового синтеза системы "кремний-углерод" по поверхности катода / А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов, О.А. Болотникова // Вестник современных технологий. – 2019. – V. 4. – № 16. – С. 31-35.
22. Пак А.Я. Получение металломатричного композита Al/SiC на основе кубического карбида кремния, синтезированного в атмосферной электроразрядной плазме / А.Я. Пак, М.С. Тулеева, А.А. Цуприянчик, О.А. Болотникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. - № 8-2 (728). – С. 113-117.
23. Пак А.Я. Визуально-когнитивный анализ многомерных данных для характеристики металломатричных композитов AL/SiC / А.Я. Пак, А.А. Захарова, А.В. Шкляр, Т.А. Пак // Светотехника. – 2018. – № 6. – С. 58-65.
24. Пак А.Я. Влияние энергии на фазовый состав продукта безвакуумного электродугового синтеза кубического карбида кремния / А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов, О.А. Болотникова // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2018. – Т. 19. – № 2. – С. 165-176.
25. Пак А.Я. Синтез карбида молибдена в самоэкранирующейся электродуговой плазме / А.Я. Пак, Ю.З. Васильева // Материаловедение. Энергетика. – 2021. – Т. 27. – № 2. – С. 62-72.

Патенты и свидетельства регистрации программ ЭВМ

26. Патент РФ № 2731094. Способ получения порошка, содержащего однофазный высокоэнтропийный карбид состава Ti-Nb-Zr-Hf-Ta-C: заявл. 09.10.2020, опубл. 19.04.2021 / А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов, П.С. Гринчук. - 13 с.
27. Патент РФ № 2731094. Способ получения порошка, содержащего карбид кремния и нитрид алюминия из золы природного угля: заявл. 20.03.2020, опубл. 28.08.2020 / А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов, В.Е. Губин, Ю.З. Васильева. - 4 с.
28. Патент РФ № 2687423. Способ получения порошка на основе карбида титана: заявл. 26.09.2018, опубл. 13.05.2019 / А.Я. Пак. - 9 с.
29. Патент РФ № 2686897. Устройство для получения порошка на основе карбида титана: заявл. 24.08.2018, опубл. 06.05.2019/ А.Я. Пак. – 7 с.
30. Патент РФ № 2716694. Устройство для получения порошка, содержащего карбид молибдена: заявл. 24.05.2019, опубл. 13.03. 2020/ А.Я. Пак. – 9 с.
31. Патент РФ № 2700596. Устройство для получения порошка на основе карбида бора: заявл. 19.04.2019, опубл. 18.09.2019/ Р.С Мартынов., А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов. – 9 с.
32. Патент РФ № 191334. Устройство для получения порошка на основе карбида вольфрама: заявл. 19.04.2019, опубл. 01.08.2019/ А.Я. Пак, Ю.З. Васильева. - 9 с.
33. Управление системой позиционирования электродов дугового плазмохимического реактора постоянного тока / А.Я. Пак, Р.Д. Герасимов // Номер регистрации (свидетельства) 2018664326, дата регистрации 14.11.2018.

34. Управление и мониторинг режимов работы дугового плазмохимического реактора постоянного тока / А.Я. Пак, Р.Д. Герасимов, О.А. Болотникова // Номер регистрации (свидетельства) 2018663270, дата регистрации 16.12.2018.
35. Управление и мониторинг параметров рабочего цикла двухосевого электродугового реактора в автоматическом и ручном режимах / Р.Д. Герасимов, Ю.З. Васильева, А.Я. Пак // Номер регистрации (свидетельства) 2021661866, дата заявления 29.07.2021.

Основные тезисы докладов, опубликованные по итогам международных конференций

36. Pak A.Y. Novel DC arc plasma method for super dispersed metal carbides synthesis / A.Y. Pak, G.Y. Mamontov, Yu.Z. Vassilyeva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. - Vol. 1019. – № 1. – P. 1-6.
37. Pak A. Polyhedral graphite particles ambient air direct current arc plasma synthesis supported by molybdenum catalyst / A. Pak, P. Kononenko, A. Kokorina, R. Gerasimov // 2020, 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia.
38. Пак А.Я. Просвечивающая электронная микроскопия продукта, полученного электродуговым методом в системе с молибденом, углеродом и азотом / Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак // 2020, 63 Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, С. 394-396.
39. Pak A.Ya. Hard Metal Waste Recycling by the Atmospheric Direct Current Arc Plasma / A.Ya. Pak, A.I. Kokorina // 2020, 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Tomsk, Russia, P. 510-513.
40. Пак А.Я. Электродуговой синтез материалов в системе с молибденом, углеродом и азотом: повторяемость экспериментов / А.Я. Пак, Ю.З. Васильева // 2020, XX Юбилейная Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ, Москва, С. 87-90.
41. Pak A.Y. Morphology features of molybdenum carbide synthesized by DC arc discharge plasma in air / Y.Z. Vassilyeva, A.Y. Pak, T.Y. Yakich, G.Y. Mamontov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 971 – № 3. – P. 1-4.
42. Pak A.Y. Synthesis of ultra dispersed graphite-like materials in DC arc discharge plasma / A.Y. Pak, Y.Z. Vasiljeva // 2019, XI International Conference on Chemistry for Young Scientists, St Petersburg, Russia, P. 146.
43. Pak A.Y. Synthesis of C-N powder materials by arc discharge plasma/ Y. Z. Vassilyeva, A.Y. Pak // 2019, 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" GDP-2019, Tomsk, Russia, P. 172.
44. Пак А.Я. Синтез микроразмерных волокон состава МО-С в электродуговой плазме постоянного тока / А.Я. Пак, П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева // 2019, Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири, Томск, С. 21.

45. Pak A.Y. Molybdenum Carbide Embedded into Carbon Matrix Synthesized by DC Arc Plasma // 2019, 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" GDP, P. 228.
46. Пак А.Я. О влиянии средней мощности дугового разряда постоянного тока на фазовый продукт синтеза в системе «молибден – углерод» / А.Я. Пак, П.Н. Кононенко // 2019, Молодежная научная конференция АНТОК, Москва, С. 39-40.
47. Pak A. Direct current arc plasma synthesis of superdispersed powder materials in «Tungsten – Carbon» / A. Pak, Y. Vassilyeva // 2019, 21th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, Tomsk, Russia.